PRESENTACIÓN

- Salvo en condiciones especiales, las sustancias químicas están constituidas por uniones de átomos que forman moléculas o cristales. Dichas uniones reciben el nombre de enlace químico. Las propiedades de las sustancias son consecuencia de la naturaleza del enlace entre los átomos constitutivos; y además, las reacciones químicas consisten en la desaparición de los enlaces de las sustancias reaccionantes y la formación de otros distintos en los productos. La naturaleza del enlace depende de la estructura electrónica de los átomos que intervienen en él, y esta parte es la más familiar para los alumnos porque ya la han estudiado, aunque no con tanto detalle.
- Los alumnos encuentran dificultades en el estudio del ciclo de Born-Haber y la variación de la energía reticular en determinadas situaciones. También a la hora de entender el concepto de banda de energía para el enlace metálico. Dentro del enlace covalente la dificultad estriba en la aplicación del concepto de resonancia, la comprensión del concepto de orbitales híbridos y la diferenciación entre polaridad de enlace y polaridad de molécula.

OBJETIVOS

- Comprender el concepto de formación del enlace y su relación con alcanzar una configuración electrónica estable.
- Saber predecir el tipo de enlace de un compuesto a partir de la estructura electrónica de los elementos que lo forman.
- Conocer las características del enlace iónico.
- Calcular energías reticulares utilizando ciclos de Born-Haber.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias iónicas.
- Saber cuáles son las características del enlace covalente.
- Recordar cómo se forman las estructuras moleculares según Lewis y el concepto de resonancia.
- Conocer diferentes características de las moléculas covalentes: energías, ángulos, distancias internucleares y polaridad.
- Justificar la geometría molecular utilizando el modelo RPECV y la hibridación de orbitales.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias covalentes moleculares y atómicas.
- Justificar las características del enlace metálico utilizando la teoría de bandas.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias metálicas.
- Conocer las fuerzas intermoleculares. Fuerzas de Van der Waals y enlace de hidrógeno.

CONTENIDOS

Conceptos

- ¿Por qué se unen los átomos? Predicción del tipo de enlace a través de la configuración electrónica.
- Enlace iónico. Energía en las redes iónicas. Ciclo de Born-Haber.
 Ecuación de Born-Landé. Propiedades de los compuestos iónicos.
- Enlace covalente. Parámetros de enlace. Teoría de Lewis. Enlaces sencillos y múltiples. Excepciones al octete. Enlace covalente coordinado o dativo. Estructuras resonantes. Geometría molecular. RPECV. Teoría del enlace de valencia. Hibridación de orbitales. Polaridad de enlace y de molécula. Moléculas y redes covalentes. Propiedades de las sustancias covalentes.
- Enlace metálico. Teoría de la nube electrónica. Teoría de bandas. Propiedades de los metales.
- Enlace entre moléculas. Fuerzas de Van der Waals y London. Enlace de hidrógeno.
- Comparación de las propiedades físicas de las sustancias en función del tipo de enlace.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Predicción del tipo de enlace y de la fórmula química a partir de la estructura electrónica de los átomos.
- Discusión cualitativa de la variación de las energías de red en diferentes compuestos.
- Construcción de ciclos energéticos tipo Born-Haber para el cálculo de la energía de red.
- Predicción del tipo de enlace y de la fórmula química a partir de las configuraciones electrónicas.
- Realización de estructuras de Lewis.
- Aplicación del concepto de resonancia utilizando estructuras de Lewis.
- Explicación de la geometría de moléculas a partir de la teoría de orbitales híbridos o RPECV.
- Razonamiento de la polaridad o apolaridad de un enlace y de una molécula.
- Deducción del tipo de sustancia según sus propiedades físico-químicas.

Actitudes

- Toma de conciencia de que el principio básico de la disminución energética en un sistema es la causa de su evolución.
- Valoración de la utilización de los conceptos estudiados para explicar la formación de las sustancias, así como de sus características básicas y aplicaciones.
- Valoración de la importancia de las teorías y modelos para justificar los distintos enlaces teniendo en cuenta sus limitaciones.
- Valoración de la importancia del agua como bien necesario para la supervivencia del ser humano.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

Insistir en la cantidad de metales pesados (Pb, Hg...) que son contaminantes del aire, el suelo y el agua, lo que provoca muchos problemas de contaminación de aguas potables debido a los vertidos industriales descontrolados o a nuestra propia dejadez.

2. Educación del consumidor

Aprovechar el estudio del enlace de hidrógeno en el agua para inculcar en los alumnos su consumo responsable, ya que es un elemento imprescindible de nuestra vida y un bien escaso.

3. Educación para la paz

Recalcar la importancia de Linus Pauling, científico que desarrolló toda la teoría del enlace de valencia, como luchador incansable contra la desigualdad provocada por los conflictos bélicos, lo que le llevó a ganar incluso el premio Nobel de la Paz.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

- 1. Describir el proceso de formación del enlace utilizando curvas de estabilidad.
- 2. Describir las características básicas del enlace iónico.
- Conocer diversos conceptos: redes cristalinas, índice de coordinación, tamaño y carga de los iones y energía de red.
- 4. Discutir cualitativamente la variación de las energías de red en diferentes compuestos.
- Construir ciclos energéticos de tipo Born-Haber para el cálculo de la energía de red.
- 6. Conocer las propiedades de las sustancias iónicas.
- 7. Describir las características básicas del enlace covalente.
- 8. Escribir estructuras de Lewis de moléculas, utilizando si es necesario el concepto de resonancia.
- 9. Conocer diversos conceptos: energía, distancia y ángulo de enlace, polaridad de enlace y de molécula.
- Predecir la geometría de diversas moléculas a través del modelo RPECV y con orbitales híbridos.
- 11. Diferenciar entre sustancias covalentes moleculares y atómicas, y describir sus propiedades.
- 12. Describir las características básicas del enlace metálico.
- 13. Aplicar la teoría de bandas para explicar el enlace metálico.
- 14. Conocer las propiedades de las sustancias metálicas.
- 15. Justificar las propiedades de diversas sustancias en función de las fuerzas intermoleculares presentes en ellas.

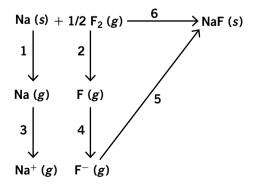
- 1. Dados los elementos A (Z = 20) y B (Z = 35). Responder a las siguientes cuestiones:
 - a) Indicar las configuraciones electrónicas de dichos elementos.
 - b) Indicar a qué grupo y periodo pertenecen.
 - c) ¿Cuál de ellos tendrá mayor potencial de ionización?
 Razonar la respuesta.
 - d) Razonar qué tipo de enlace se podrá formar entre A y B y cuál será la fórmula del compuesto resultante.

(Canarias, 2008)

- a) La configuración electrónica para A (Z = 20), el Ca, un alcalinotérreo, es: [Ar] 4s²; y para B (Z = 35), el Br, un halógeno, es: [Ar] 4s²3d¹⁰4p⁵.
- b) Para ver a qué grupo y periodo pertenecen, estudiamos los números cuánticos del último electrón. Como son elementos de los grupos representativos, n coincide con el periodo en el que se encuentran. Para determinar el grupo, examinamos el tipo de orbital en el que se encuentra el último electrón (I) y la orientación del mismo (m_1). Para el Ca (Z = 20), el periodo es el cuarto (n = 4) y el grupo es el 2-alcalinotérreos (orbital s, I = 0, m_1 = 0); y para el Br (Z = 35), el periodo es también el cuarto (n = 4) y el grupo es el 17-halógenos (orbital p, I = 1 y bloque p⁵, I = -1).
- c) Es evidente que, al tratarse de un alcalinotérreo y un halógeno del mismo periodo, la energía de ionización del halógeno, B (Z=35), será mayor que la del alcalinotérreo, A (Z=20), ya que costará menos arrancar un electrón de la última capa del Ca que del Br.
- d) Entre A y B se formará un enlace de tipo iónico, en el que A cederá dos electrones a dos átomos de B, para que ambos consigan una configuración n^2np^6 , estabilizándose. Su fórmula, por tanto, será AB₂, y será una red iónica.
- 2. Los números atómicos de tres elementos A, B y C son, respectivamente, Z-1, Z y Z+1. Sabiendo que el elemento B es el gas noble que se encuentra en el tercer periodo (argón), responda razonadamente a las cuestiones:
 - a) ¿Cuál es el estado de oxidación más probable de los elementos A y C? ¿Qué tipo de enlace se establecerá cuando reaccionen entre sí estos dos elementos?
 - b) ¿Qué tipo de enlace se establece entre los compuestos que se forman cuando los elementos A y C reaccionan (por separado) con el oxígeno (Z=8)?

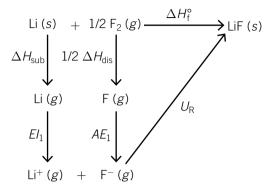
(Cataluña, 2008)

- a) Como B es un gas noble y corresponde a Z, A (Z 1) será un elemento del grupo 17-halógenos y C (Z+1) será un elemento del grupo 1-alcalinos. Como B es el Ar (argón), A será el Cl (cloro) y C será el K (potasio). Con esta información podemos saber que el estado de oxidación más probable para C (K), que es un alcalino, con configuración electrónica ns¹, será +1, ya que tiende a perder un electrón para quedarse con configuración de gas noble. El A (Cl), que es un halógeno, tendrá como configuración de última capa ns²np⁵ y su estado de oxidación más probable será –1, ya que de esa manera gana un electrón para alcanzar configuración de capa completa. Cuando ambos reaccionen entre sí, el C (K) cederá un electrón al A (Cl) y formarán una red iónica de fórmula CA (KCl), estableciéndose un enlace iónico.
- b) Su reacción con el oxígeno será distinta, ya que el A (no metal) reaccionará con el oxígeno (no metal) para conseguir el octete electrónico mediante la compartición de pares de electrones (enlace covalente), y llegando a tener un estado de oxidación entre +1 y +7. Por su parte, el C (metal) reaccionará con el oxígeno (no metal), dando lugar de nuevo a una red iónica en la que el enlace se forma por cesión de electrones del metal al no metal. En este caso concreto, dos átomos de C ceden cada uno un electrón al O, consiguiendo todos una configuración estable.
- 3. A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio:
 - a) Nombre las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3.
 - b) Nombre las energías implicadas en los procesos 4, 5 y 6.
 - c) Justifique si son positivas o negativas las energías implicadas en los procesos 1, 2, 3, 4 y 5.
 - d) En función del tamaño de los iones justifique si la energía reticular del fluoruro de sodio será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio. Justifique la respuesta.



(C. Madrid, 2005)

- a) En el proceso 1 se necesita energía para sublimar el sodio desde su estado sólido hasta el estado gaseoso: ΔH_{sub} . En el proceso 2 necesitamos energía para disociar el flúor, que en estado natural es diatómico: ΔH_{dis} . En el proceso 3, de nuevo necesitamos más energía para arrancar un electrón de la última capa al sodio que ya se encuentra en estado gaseoso; es la primera energía de ionización del elemento: EI_1 .
- b) En el proceso 4, el flúor gana un electrón para formar el anión fluoruro, desprendiéndose energía; es la primera electroafinidad del flúor: AE₁. En el proceso 5 se establece la red iónica a partir de los iones en estado gaseoso, liberándose la energía de red: U_R. El proceso 6 hace referencia a la energía que también se desprende en la reacción de formación de la red a partir de sus elementos en estado natural ΔH².
- c) Siguiendo el criterio de signos egoísta, en el que se considera que las energías positivas ceden energía del sistema y las negativas absorben energía del entorno, se puede decir que las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3 son positivas, ya que el aporte de energía se hace sobre el sistema. El sistema absorbe energía para sublimar el sodio y posteriormente arrancar un electrón de su última capa y para disociar la molécula de flúor gas. Mientras que las energías implicadas en los procesos 4 y 5 son negativas, ya que en dichos procesos es el sistema el que libera energía en forma de calor. El sistema cede energía al incorporar un electrón a la última capa del átomo de flúor y también en la formación de la red iónica.
- d) La energía reticular es inversamente proporcional al tamaño de los iones, ya que cuanto mayor sea su radio, mayor será la distancia interiónica. Como el ion fluoruro es menor que el ion cloruro, al encontrarse en un periodo menor, la energía reticular del NaF será mayor que la del NaCl.
- 4. Calcular la energía de red del fluoruro de litio, a partir de los siguientes datos y construir un ciclo de Born-Haber para dicha red:
 - $\Delta H_{\rm f}^{\circ}$ (LiF) = -594,1 kJ/mol
 - ΔH_{sub} (Li) = 155,2 kJ/mol
 - AE(F(g)) = -333 kJ/mol
 - *EI* (Li) = 520 kJ/mol
 - ΔH_{dis} (F₂ (g)) = 150,6 kJ/mol



Aplicando la ley de Hess al cálculo de la energía de red:

$$\Delta H_{\rm f}^{\circ} = \Delta H_{\rm sub} + E I_1 + \frac{1}{2} \Delta H_{\rm dis} + A E_1 + U_{\rm R}$$

Despejando la energía de red y calculando matemáticamente:

$$U_{R} = \Delta H_{f}^{\circ} - \Delta H_{sub} - EI_{1} + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + AE_{1}$$

$$U_{R} = -594, 1 \frac{kJ}{mol} - 155, 2 \frac{kJ}{mol} - 520 \frac{kJ}{mol} - \frac{1}{2} 150, 6 \frac{kJ}{mol} - \left(-333 \frac{kJ}{mol}\right) = -1011, 6 \frac{kJ}{mol}$$

- 5. Para las moléculas: agua, catión amonio y fosfina (trihidruro de fósforo):
 - a) Escribe las estructuras de Lewis.
 - b) Razona cuál de estas moléculas tiene un mayor ángulo H—X—H (X se refiere al heteroátomo).

(Islas Baleares, 2006)

 a) Para escribir las estructuras se siguen los pasos indicados en el libro.

b) Para razonar cuál de las tres tendrá mayor ángulo H–X–H tenemos que hacer referencia a su geometría.

En el agua, el ángulo H-O-H es menor de 107,9°, ya que aunque tiene una geometría de enlace tetraédrica, los dos pares de electrones libres se expanden, cerrando el ángulo de los dos pares de enlace.

En el caso de la fosfina, el ángulo H–P–H también es menor de 107,9° porque aunque su geometría de enlace también es tetraédrica, el par de electrones libre del fósforo hace que el ángulo del resto de enlaces esté ligeramente cerrado. Por tanto, como el catión amonio tiene una geometría también tetraédrica, pero no posee ningún par de electrones libres, su ángulo H–N–H será el teórico de 107,9° y el mayor de los tres.

6. A la luz de las teorías de enlace de valencia y Lewis, razone por qué dos átomos de cloro tienden a juntarse para formar una molécula. Indique además dos ejemplos de moléculas que no cumplen la regla del octeto. Datos: número atómico cloro = 17.

(C. F. Navarra, 2008)

Según la teoría de Lewis, dos átomos de cloro compartirán un par de electrones para completar el octete electrónico y conseguir la estabilidad. Con la teoría de enlace de valencia, el razonamiento pasa por ver la configuración electrónica de cada átomo de cloro ([Ne] 3s²3p⁵) y darse cuenta de que para completar su capa de valencia y conseguir una configuración de gas noble necesita un electrón, que puede compartir con otro átomo de cloro. Es evidente que en la naturaleza existe el cloro gas en forma diatómica, porque en forma monoatómica sería inestable. Se podrían citar una molécula con octete incompleto como el BCl₃, en la que el átomo central de boro tiene tan solo seis electrones.

en la que el átomo central de boro tiene tan solo seis electrones, y una molécula con octete expandido como el PBr₅, en la que el átomo central de fósforo tiene 10 electrones alrededor.

 Dibuje las estructuras de Lewis de las moléculas de nitrógeno y de oxígeno e indique cuál de estas dos moléculas será más reactiva.
 Razone su respuesta.

(La Rioja, 2007)

Las estructuras de Lewis para las dos moléculas son:

$$: \ddot{0} : \ddot{0} : \ddot{0} = \overline{0}$$
 $: N : : N : \rightarrow |\overline{N} \equiv N|$ Oxígeno (O_2) Nitrógeno (N_2)

Se puede deducir que la molécula de oxígeno será más reactiva que la de nitrógeno, porque el triple enlace que une a los dos átomos de nitrógeno necesita más energía para romperse que el doble enlace del oxígeno.

- Dadas las siguientes moléculas: F₂, CS₂, C₂H₄, C₂H₂, H₂O y NH₃.
 Indique en cuál o cuáles:
 - Todos los enlaces son simples.
 - Existe algún doble enlace.
 - Existe algún triple enlace.

(Andalucía, 2007)

- a) Todos los enlaces son simples en moléculas en las que entre dos átomos solo se comparte un par de electrones; en este caso serían: F₂, H₂O y NH₃.
- b) Un doble enlace existe en las moléculas en las que dos átomos comparten dos pares de electrones de enlace: CS₂ y C₂H₄ (S=C=S y H₂C=CH₂).
- c) El triple enlace se produce cuando se comparten tres pares de electrones entre dos átomos de una determinada molécula, como en el acetileno o etino: C₂H₂ (HC≡CH).
- 9. Indica razonadamente la geometría del tricloruro de boro y del tricloruro de nitrógeno. Justifica las diferencias entre ambos compuestos.

(Islas Baleares, 2005)

El tricloruro de boro (BCl₃) tiene geometría triangular plana. El átomo central, el boro, B: [He] $2s^22p^1$, solo necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones de enlace que comparte con los tres átomos de cloro, debido a que en su configuración electrónica tiene disponibles tres electrones para formar enlace, y al formar los tres enlaces con el cloro no le sobra ninguno.

Sin embargo, el tricloruro de nitrógeno (NCl₃) tiene una geometría molecular piramidal. El átomo de nitrógeno, N: [He] 2s²2p³, necesita cuatro direcciones de enlace para poder alojar los tres pares de electrones de enlace y el par de electrones libre, por lo que su geometría de enlace es tetraédrica. Pero como uno de los tres pares es un par libre, su geometría molecular es piramidal.

- 10. La molécula de amoniaco N (Z = 7); H (Z = 1): (V o F)
 - a) Tiene una geometría plana triangular.
 - b) Tiene una geometría piramidal con unos ángulos de enlace próximos a 109°.
 - Tiene una geometría tetraédrica en la que los átomos ocupan los vértices del tetraedro.
 - d) Presenta tres formas resonantes.

(Cataluña, 2008)

- a) Esta afirmación es falsa. La molécula de amoniaco (NH₃) tiene geometría de enlace tetraédrica y geometría molecular piramidal, ya que tiene cuatro direcciones de enlace para alojar el par de electrones libre y los tres pares de enlace con cada átomo de hidrógeno.
- b) Esta afirmación es verdadera. Como su geometría de enlace es tetraédrica, los ángulos se aproximan a los 109°, aunque son un poco menores debido a que el par de electrones libres empuja a los pares de enlace, cerrando ligeramente el ángulo.
- c) Esta afirmación es falsa. Su geometría molecular no puede ser tetraédrica, ya que no tiene cuatro átomos rodeando al átomo central para ocupar las cuatro posiciones de un tetraedro.
 El átomo central se sitúa en el centro y los átomos de hidrógeno, en tres vértices, configurando una geometría piramidal.
- d) Esta afirmación es falsa. No tiene formas resonantes, ya que no hay electrones p que formen parte de un doble enlace y que resuenen por la estructura.
- 11. Indique la estructura electrónica tipo Lewis para la molécula de etino.

 Describa también la estructura de dicha molécula en tres dimensiones, indicando la hibridación más probable de sus átomos y el valor aproximado del ángulo de enlace H-C-C.

(C. F. Navarra, 2006)

La molécula de etino contiene un enlace triple entre los dos átomos de carbono. Cada átomo de carbono comparte tres pares de electrones con el otro átomo de carbono y un par de electrones con el hidrógeno. Su estructura de Lewis será:

$$H \times C : : C \times H \rightarrow C = C - H$$

Para describir la estructura de la molécula en tres dimensiones, utilizamos la teoría del enlace de valencia con hibridación de orbitales:

$\begin{array}{c} \text{Hibridaci\'on sp} + 2 \text{ solapamientos laterales } p_z \\ \text{y } p_y \text{ (enlaces triples)} \end{array}$		CH≡CH (etino o acetileno)
C: 1s ² 2s ² 2p ²	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C ✓ Átomo central con 4 e ⁻ de valencia. ✓ Necesita formar un enlace triple C≡C y un enlace sencillo C-H. ✓ 2 orbitales híbridos sp con 1 e ⁻ por lóbulo. ✓ 1 orbital p _z con 1 e ⁻ y 1 orbital p _y con 1 e ⁻ .

$\begin{array}{c} \text{Hibridación sp} + 2 \text{solapamientos laterales} p_z \\ \text{y} p_y (\text{enlaces triples}) \end{array}$		CH≡CH (etino o acetileno)	
H: 1s ¹	\$ 	H ✓ Utiliza un orbital s con 1 e ⁻ para formar enlace.	
$\begin{array}{c c} & \pi & \downarrow \\ \hline \uparrow & \pi & \downarrow \\ \hline & \pi & \sigma \\ \hline & \pi & \sigma \\ \hline \end{array}$			
$\left. egin{aligned} 1 & ext{enlace } \sigma \; (ext{C}- ext{C}) \\ 2 & ext{enlaces } \pi \; (ext{C}- ext{C}) \end{aligned} ight\} = 1 \; ext{enlace triple C} \equiv ext{C}$			
H-C \equiv C-H Geometría de hibridación: lineal Geometría molecular: lineal $\alpha (\text{H-C-C}) = 180^\circ$			

12. ¿Qué tipo de hibridación tiene el átomo central en la molécula de fosgeno (Cl₂CO)? Justifica tu respuesta.

El átomo central en esta molécula (C) necesita formar un enlace sencillo con cada átomo de cloro y un enlace doble con el átomo de carbono, como se deduce de su estructura de Lewis:

$$: \stackrel{:C:}{\overset{:}{\circ}}: \stackrel{:C:}{\overset{:}{\circ}}: \rightarrow |\stackrel{|C|}{\overset{|}{\circ}} = \stackrel{|}{\overset{|}{\circ}} - |\stackrel{|}{\overline{\circ}}||$$

Por tanto, necesitaría una hibridación sp², con tres lóbulos en geometría triangular plana y un orbital p perpendicular a esta estructura para formar el enlace doble con otro orbital p del oxígeno.

13. Si la molécula de agua es polar, ¿podría tener una estructura lineal en vez de angular como la tiene realmente? ¿Por qué?

(Cantabria, 2006)

Para que una molécula sea polar su momento dipolar total debe ser distinto de 0 ($\mu^{-}\neq 0$), y esto no podría ocurrir nunca en una molécula lineal con dos enlaces polares iguales (H-0) a ambos lados del átomo central, ya que se anularían los momentos dipolares de cada uno y el momento dipolar total sería 0: H-0-H ($\mu^{-}=0$). Por eso la molécula de agua es angular, con un momento dipolar que apunta hacia el átomo de oxígeno. (Ver dibujo en la página 104 del libro.)

- 14. Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 - a) El Ca y el O forman un enlace covalente polar.
 - El cloruro de rubidio presenta un mayor carácter iónico que el óxido de magnesio.
 - c) El cloro y el hidrógeno forman un enlace covalente apolar.
 - d) El K y el F forman un enlace iónico.

(Castilla-La Mancha, 2005)

- a) Esta afirmación es falsa. El Ca (metal alcalinotérreo) y el O (no metal del grupo 16) forman un enlace iónico en el que el Ca cede dos electrones al O. Por tanto, no se trata de un enlace covalente polar, sino de un enlace iónico que es polar por su propia naturaleza.
- b) Esta afirmación es verdadera. El carácter iónico de un enlace entre dos átomos viene determinado por la diferencia de electronegatividad entre ellos. Como el oxígeno y el cloro presentan electronegatividades parecidas, debemos fijarnos en este caso en los metales rubidio (Rb, alcalino) y magnesio (Mg, alcalinotérreo). Como el Rb está situado en un periodo mayor que el Mg y en un grupo inferior, será menos electronegativo que el Mg. Por tanto, la diferencia de electronegatividad en el RbCl será mayor que en el MgO, presentando mayor carácter iónico. (Se puede hacer referencia a la tabla de la página 65 del libro, donde está el valor numérico de la electronegatividad de cada átomo.)
- c) Esta afirmación es falsa, ya que el cloro y el hidrógeno, al unirse para formar enlace, sí que comparten un par de electrones (enlace covalente) que se encuentra desplazado hacia el átomo más electronegativo (CI), haciendo que el enlace y la molécula sean polares (H \rightarrow CI, $\overrightarrow{\mu}$ \neq 0).
- d) Esta afirmación es verdadera. El K (potasio, alcalino) y el F (flúor, halógeno) forman un enlace en el que el potasio cede un electrón al átomo de F, quedando ambos con configuración electrónica de gas noble y alcanzando la estabilidad. Se unen mediante enlace iónico.
- 15. Dadas las moléculas HCl, KF y CH₂Cl₂:
 - a) Razone el tipo de enlace presente en cada una de ellas utilizando los datos de electronegatividad.
 - b) Escriba la estructura de Lewis y justifique la geometría de las moléculas que tienen enlaces covalentes.

Valores de *EN*: K = 0.81; H = 2.1; C = 2.5; CI = 3.0; F = 4.0.

(C. Madrid, 2004)

- a) Cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, mayor es su carácter polar. Tomamos la referencia de que cuando $\Delta EN > 1,7$ el enlace es iónico. La molécula de HCl es covalente (comparten un par de electrones) y polar ($\Delta EN = 0,9$). Al calcular la diferencia de electronegatividad del KF ($\Delta EN = 3,2$), nos damos cuenta de que no se trata de una molécula, sino de una red formada por iones (el K cede un electrón al F). Por último, la molécula de diclorometano tiene dos enlaces covalentes sencillos C-H ($\Delta EN = 0,3$) y dos enlaces covalentes sencillos C-Cl ($\Delta EN = 0,5$).
- b) Las estructuras de Lewis son:
 - Molécula de HCI: $H \times \ddot{C}I : \rightarrow H \overline{C}II$

Para justificar la geometría utilizaremos, por ejemplo, la TRPECV:

- HCl. Se trata de una molécula con una dirección de enlace, luego su geometría de enlace y molecular será lineal.
- CH₂Cl₂. En este caso, el átomo central necesita cuatro direcciones de enlace. Dos direcciones para formar dos enlaces C-H y otras dos para formar dos enlaces C-Cl. Por tanto, la geometría de enlace y molecular será tetraédrica.
- 16. Escribir la estructura de Lewis, predecir la geometría y razonar la polaridad de la molécula CH_3CI . Electronegatividades: $C=2,5;\ H=2,1;\ CI=3,0.$ (Extremadura, 2008)

La estructura de Lewis para la molécula de CH₃Cl es:

$$\begin{array}{ccc} : \ddot{C} | : & | \overline{C} | | \\ H \cdot \overset{\star}{C} \times H \to H - C - H \\ \dot{H} & H \end{array}$$

La geometría molecular será tetraédrica, ya que el átomo central (C) necesita cuatro direcciones de enlace para formar tres enlaces C–H y un enlace C–Cl. Dada la geometría de la molécula y la gran polaridad del enlace (C–Cl), el momento dipolar total de la misma no será 0 y, por tanto, la molécula será polar $(\overrightarrow{\mu} \neq 0)$.

$$\begin{array}{c|c} CI & \delta^- \\ C & \uparrow \\ C & H \\ H & \delta^+ \end{array} \mu$$

17. Para las moléculas SiF₄ y CH₃Cl:

- a) Escriba las estructuras de Lewis.
- b) Determine la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- c) Indique, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- d) Indique, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando en su caso, cuál.

(Aragón, 2007)

a) La estructura de Lewis del CH₃Cl está en el ejercicio anterior. La del SiF₄ se incluye a continuación:

- b) Para determinar la geometría molecular con la TRPECV averiguamos el número de direcciones de enlace:
 - SiF₄. El átomo central (Si) necesita cuatro direcciones de enlace para formar cuatro enlaces Si—F; por tanto, su geometría de enlace es tetraédrica y su geometría molecular también lo será.
 - CH₃CI. El átomo central (C) necesita también cuatro direcciones de enlace para formar tres enlaces (C-H) y un enlace (C-CI). Su geometría de enlace y molecular es tetraédrica.

(Dibujos de las geometrías según la TRPECV en el libro, página 93.)

- c) La molécula de SiF $_4$ tiene cuatro enlaces (Si-F) polares, pero como su geometría es tetraédrica, se anulan espacialmente, resultando un momento dipolar total igual a 0, y la molécula es apolar ($\overline{\mu}=0$). Sin embargo, en la molécula de CH $_3$ Cl, aunque los enlaces son también polares, especialmente el C-Cl, no se anulan, resultando un momento dipolar positivo en la dirección del enlace C-Cl ($\overline{\mu}\neq 0$), por lo que la molécula es polar. (Ver ejercicio anterior.)
- d) Para que la geometría sea tetraédrica, los átomos centrales de ambas moléculas, en este caso Si y C, han debido sufrir previamente hibridación sp³, lo que les permite tener cuatro lóbulos para formar enlace con los cuatro átomos que les rodean.

18. ¿En qué tipo de material es mayor la energía interbandas, entre la banda de valencia y la de conducción: metal, semiconductor o aislante? Razónalo.

Cuanto mayor es la energía interbandas entre la banda de valencia y la de posible conducción, más difícil es que los electrones alcancen la energía suficiente para llegar desde la banda de valencia a la de conducción y, por tanto, menos conductividad presentará el material.

Según este razonamiento, la energía interbandas tendrá los valores: aislante > semiconductor > conductor. Los materiales aislantes son aquellos en los que los electrones tienen mayor dificultad para pasar a la banda de conducción porque la energía interbandas es la mayor.

19. Explica cuál es la diferencia entre una banda de conducción y una banda de valencia.

La banda de conducción en un material es aquella en la que los electrones tienen gran movilidad, siendo capaces, por tanto, de transportar corriente eléctrica por su interior. Sin embargo, la banda de valencia es la última banda que contiene electrones (atendiendo a la configuración electrónica de los átomos que forman el material) según la teoría de orbitales moleculares aplicada a la explicación del enlace metálico. Puede coincidir o no con la de conducción, pero el concepto es totalmente distinto.

 Justificar por qué entre las moléculas de CH₃COOH se produce enlace de hidrógeno mientras que no existe este tipo de enlace entre las moléculas de CH₃OCH₃.

(P. Asturias, 2006)

La formación de enlace de hidrógeno intermolecular se produce cuando una molécula tiene un enlace entre un átomo muy pequeño y electronegativo y el hidrógeno (N–H, O–H, F–H) y otra molécula vecina tiene un enlace de las mismas características (que puede ser o no igual).

En el caso de las moléculas del enunciado, el ácido acético o etanoico (CH $_3$ COOH) presenta este tipo de enlace (-OH) con lo que se puede establecer enlace de hidrógeno entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la vecina (ver libro, página 114). Como el dimetil éter (CH $_3$ OCH $_3$) no tiene en su estructura ningún enlace con las características indicadas anteriormente, no puede formar enlace de hidrógeno con sus moléculas vecinas.

- 21. Responda a las siguientes cuestiones referidas al CCl₄, razonando las respuestas:
 - a) Escriba su estructura de Lewis.
 - b) ¿Qué geometría cabe esperar para sus moléculas?
 - c) ¿Por qué la molécula es apolar a pesar de que los enlaces C—CI son polares?
 - d) ¿Por qué, a temperatura ordinaria el CCl₄ es líquido y, en cambio, el Cl₄ es sólido?

(C. Madrid, 2002)

a) La estructura de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono es:

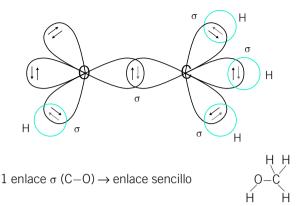
$$\begin{array}{ccc} : \overset{\cdot}{\underline{C}} | : & | \overset{\cdot}{\underline{C}} | | \\ : \overset{\cdot}{\underline{C}} | \cdot \overset{\cdot}{\times} \overset{\cdot}{\underline{C}} \times \cdot \overset{\cdot}{\underline{C}} | : \rightarrow | \overset{\cdot}{\underline{C}} | - \overset{\cdot}{\underline{C}} - \overset{\cdot}{\underline{C}} | | \\ : \overset{\cdot}{\underline{C}} | : & | \overset{\cdot}{\underline{C}} | | \end{array}$$

- b) La geometría sería tetraédrica, ya que para formar cuatro enlaces con cuatro átomos de cloro el carbono (átomo central) necesita cuatro direcciones de enlace. Luego la geometría de enlace sería tetraédrica, al igual que la molecular.
- c) Los enlaces C—CI son polares por la diferencia de electronegatividad entre estos dos átomos, pero al ser cuatro enlaces iguales en una geometría tetraédrica, los momentos dipolares de enlace se anulan espacialmente, siendo el momento dipolar total igual a cero. (Ver libro, página 104.)
- d) El estado de agregación de una sustancia depende del tipo de enlace intermolecular que forma. En el caso de las moléculas de CCl₄ y Cl₄, al ser apolares, las fuerzas intermoleculares tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de London) aumentan a medida que lo hace la masa molecular. Como el Cl₄ tiene mayor masa molecular que el CCl₄, es sólido, mientras que el tetracloruro de carbono es un líquido.
- 22. Representar e indicar la forma geométrica que adoptan los compuestos: CH₃OH y HCHO, indicando el valor aproximado de los ángulos de enlace alrededor del átomo central de carbono en dichas moléculas. ¿Cuál es la fuerza intermolecular más importante que existe para cada sustancia en estado líquido?

(P. Asturias, 2006)

Se trata de dos moléculas orgánicas, un alcohol: ${\rm CH_3OH}$ (metanol) y un aldehído: ${\rm H-CHO}$ (metanal).

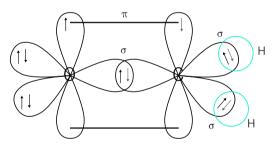
El etanol tiene un enlace sencillo entre el átomo de carbono y el de oxígeno; por tanto, la geometría en torno al átomo de carbono es tetraédrica y la hibridación es sp³.



Geometría en torno al carbono: tetraédrica Hibridación del átomo de carbono: sp³ Ángulo O–C–H: aprox. 109°

Como el metanol es una molécula que contiene la agrupación -OH, al encontrarse con otras moléculas vecinas interaccionará con ellas mediante un enlace de hidrógeno entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la otra.

El etanal tiene un doble enlace entre el carbono y el oxígeno, por lo que el carbono tiene hibridación sp². La geometría en torno al doble enlace es triangular plana.



Geometría en torno al carbono: triangular plana Hibridación del átomo de carbono: sp² Ángulo O–C–H: aprox. 120°

Como el metanal no contiene la agrupación $-\mathrm{OH}$, no presentará enlace intermolecular de hidrógeno. Como se trata de una molécula polar, debido a la gran polaridad del enlace $\mathrm{C-O}$ y a su geometría triangular plana, interaccionará con las moléculas vecinas mediante un enlace dipolo-dipolo, también conocido como fuerzas de Van der Waals.

- 23. Explique razonadamente los siguientes hechos:
 - a) El fluoruro de cesio tiene un punto de fusión de 682 °C, mientras que el flúor es un gas a temperatura ambiente.
 - El cobre y el yodo son sólidos a temperatura ambiente, pero el cobre conduce la corriente eléctrica, mientras que el yodo no lo hace.
 - c) El butano tiene un punto de ebullición más alto que el propano.

(La Rioja, 2006)

- a) El fluoruro de cesio (CsF) es una red iónica con enlaces formados por interacción electrostática entre iones en las tres direcciones del espacio, por lo que se trata de un sólido iónico de elevado punto de fusión. La molécula de flúor gas (F₂), formada por dos átomos unidos por enlace covalente, a su vez interacciona con otras moléculas mediante fuerzas de London, al ser apolar. Como su masa molecular es pequeña, es una sustancia gaseosa.
- b) El cobre es un metal que tiene electrones capaces de moverse libremente por la estructura y conducir la corriente eléctrica, mientras que el yodo es un sólido covalente molecular que tiene los electrones formando enlace, por lo que no están disponibles para conducir la corriente eléctrica. Como además también es apolar, ni siquiera es capaz de conducir la corriente por movimiento molecular.
- c) El butano y el propano son ambos compuestos orgánicos apolares, ya que no contienen grupos funcionales que puedan conferirles polaridad. Para poder comparar puntos de ebullición debemos tener en cuenta que la interacción entre las moléculas de ambas sustancias será debida a fuerzas de London, al ser apolares. En este caso, cuanto mayor es la masa molecular del compuesto, mayores son las fuerzas de atracción intermolecular, por lo que el butano tendrá mayor punto de ebullición que el propano.
- 24. Sabiendo que las temperaturas de 3550, 650, -107 y -196 °C corresponden a las temperaturas de fusión de los compuestos nitrógeno, aluminio, diamante y tricloruro de boro:
 - a) Asigne a cada compuesto el valor que le corresponde a su temperatura de fusión y justifique esta asignación.
 - b) Justifique los tipos de enlaces y/o las fuerzas intermoleculares que están presentes en cada uno de los compuestos cuando se encuentran en estado sólido.

(C. Madrid, 2003)

- a) La temperatura de fusión más alta debe corresponder a un sólido. Entre los compuestos que nos han dado, tenemos dos sólidos: diamante v aluminio. El diamante es una red covalente atómica con enlaces muy fuertes con geometría tetraédrica en las tres direcciones del espacio, y le corresponderá el punto de fusión más alto (3550 °C). De manera que el otro punto de fusión correspondiente a un sólido será el del aluminio (650 °C). que es un metal de los grupos principales (grupo 13) y, por tanto, con menor punto de fusión que los metales de transición. De los otros dos compuestos, por el valor del punto de fusión deducimos que a temperatura ambiente son gases. De los compuestos que nos quedan, tanto el BCl3 como el N2 son dos compuestos con enlace covalente molecular con fuerzas intermoleculares tipo London (son apolares). En estas condiciones sabemos que cuanto mayor es la masa molecular del compuesto, mayor es su punto de fusión (menos negativo en este caso), con lo que el tricloruro de boro (BCl₃) tendrá un punto de fusión de -107 °C, y el nitrógeno molecular, de -196 °C.
- b) De mayor a menor punto de fusión:
 - Diamante: en estado sólido forma enlaces covalentes apolares con geometría tetraédrica entre muchísimos átomos de carbono.
 Es un sólido covalente atómico, por lo que no forma moléculas.
 - Aluminio: en estado sólido forma una red catiónica en la que los electrones se encuentran moviéndose libremente alrededor según el modelo de la nube electrónica. Es un sólido metálico.
 - Tricloruro de boro: en estado sólido estará formado por moléculas de BCl₃ (tres enlaces covalentes sencillos) unidas entre sí por fuerzas intermoleculares tipo London, por ser apolar.
 - Nitrógeno molecular: en estado sólido estará formado por moléculas de N₂ (un enlace covalente triple) unidas entre sí por fuerzas intermoleculares tipo London, por ser apolar.
- 25. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas en estado fundamental para los elementos A, B y C:

A: 1s²2s²2p⁶3s²3p³

B: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²

C: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d⁶

Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Qué tipo de sólido formará el elemento B cuando se combine con oxígeno y cuál será la fórmula de este compuesto?
 Indica una propiedad para ese óxido.
- b) Señala, si lo hay, algún elemento de transición. En caso afirmativo, ¿cómo sería su conductividad eléctrica?

(Castilla-La Mancha, 2006)

- a) El elemento B es un metal alcalinotérreo, lo que se deduce de su configuración de última capa (4s²), que nos dice que se encuentra en el cuarto periodo en el segundo grupo del bloque s. Si se combina con oxígeno, su fórmula será BO, ya que el elemento B cederá dos electrones de su capa de valencia al oxígeno, dando lugar a un enlace iónico y consiguiendo ambos la estabilidad. Este óxido será un sólido cristalino iónico, que tendrá un punto de fusión alto y será conductor de la electricidad fundido y en disolución acuosa, debido al movimiento de los iones.
- b) El elemento C es un elemento de transición, ya que el último electrón se encuentra situado en orbitales d. Se tratará, por tanto, de un metal altamente conductor de la electricidad debido al movimiento electrónico alrededor de la red catiónica, tal y como se explica en la teoría de la nube electrónica.
- 26. Los elementos Na, Mg, S y CI pertenecen al tercer periodo de la tabla periódica y tienen, respectivamente, 1, 2, 6 y 7 electrones en su capa de valencia.
 - a) Razone cuáles serán los iones monoatómicos más estables de estos elementos.
 - b) Ordene los elementos por energías de ionización crecientes y justifique la respuesta.
 - c) Formule el compuesto que previsiblemente formará el Mg con el Cl e indique el tipo de enlace que se establecerá en este compuesto.
 - d) En determinadas situaciones, el azufre presenta el estado de oxidación +2. Razone el tipo de enlace que se formará entre el S y el CI cuando ambos elementos reaccionen entre sí para formar dicloruro de azufre. Indique la geometría molecular de este compuesto y razone si la molécula será polar o no.

(Cataluña, 2007)

- a) Los iones monoatómicos más estables de los elementos de los grupos representativos son aquellos que les llevan a completar su capa de valencia para adquirir configuración de gas noble. Por tanto, los dos metales tenderán a perder sus electrones de valencia, quedando convertidos en los cationes Na⁺ y Mg²⁺, respectivamente. Los no metales, sin embargo, tienden a completar su capa aceptando electrones, quedando convertidos en los aniones S²⁻ y Cl⁻.
- b) La energía de ionización (energía necesaria para quitar un electrón a un elemento en estado gaseoso y fundamental) disminuye a medida que descendemos en un grupo (los electrones están más lejos del núcleo) y aumenta a medida que avanzamos en un periodo (al aumentar la carga nuclear efectiva). Como todos los elementos se encuentran en el mismo periodo, el orden creciente para la energía de ionización sería: Na < Mg < S < Cl.</p>

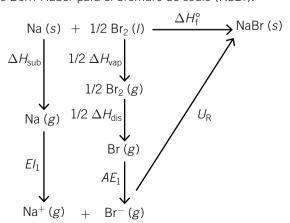
- c) Al ser el Mg (magnesio) un metal y el Cl (cloro) un no metal, el enlace se formará por cesión de electrones desde el magnesio hacia el cloro con la fórmula MgCl₂. Concretamente, un átomo de magnesio cederá dos electrones a dos átomos de cloro, constituyendo una red iónica unida por fuerzas electrostáticas de carga (enlace iónico).
- d) Como ambos son no metales, en este caso compartirán electrones para llegar a alcanzar la estabilidad, dando lugar a un enlace covalente. El azufre compartirá un par de electrones con cada átomo de cloro para dar lugar al compuesto SCl₂. Como el azufre necesita formar dos direcciones de enlace y otras dos direcciones para alojar los pares de electrones libres que tiene, su geometría de enlace será tetraédrica. Como solo hay dos direcciones de enlace, la geometría molecular será angular. Como los enlaces S—CI son polares y la geometría es angular, el momento dipolar total no se anula y la molécula es polar.

27. Responda:

- a) ¿Qué se entiende por energía reticular?
- b) Represente el ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio.
- c) Exprese la entalpía de formación ($\Delta H_{\rm f}$) del bromuro de sodio en función de las siguientes variables: La energía de ionización (EI) y el calor de sublimación ($Q_{\rm sub}$) del sodio, la energía de disociación (ED) y la afinidad electrónica (AE) del bromo y la energía reticular ($U_{\rm R}$) del bromuro de sodio.

(Andalucía, 2006)

- a) La energía reticular es la energía que se libera en la formación de una red iónica a partir de sus iones en estado gaseoso y fundamental. (Ver la página 82 del libro.)
- b) Ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio (NaBr):



c) La expresión para la entalpía de formación, respetando la notación del ejercicio (¡Ojo! No se menciona la vaporización del bromo que es necesaria, ya que es un líquido en estado natural) es:

$$\Delta H_{\rm f}^{\circ} = S + EI + \frac{1}{2} \Delta H_{\rm vap} + \frac{1}{2} D + AE + U$$

- 28. Supongamos que los sólidos cristalinos CsBr, NaBr y KBr cristalizan con el mismo tipo de red.
 - a) Ordénelos de mayor a menor según su energía reticular.
 Razone la respuesta.
 - b) Justifique cuál de ellos será menos soluble.

(Andalucía, 2006)

a) Para ordenarlos de mayor a menor energía reticular debemos recordar que esta es directamente proporcional a las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de enlace; es decir, a los radios iónicos. Como los tres sólidos cristalinos comparten el anión (Br⁻), para razonar cuál de ellos tiene más energía de red nos debemos fijar en los cationes (Cs⁺, Na⁺ y K⁺). Los tres pertenecen al grupo de los alcalinos y tienen la misma carga, luego solo queda saber cuál de ellos tiene menor radio, pues de ese modo la distancia de enlace será menor, y la energía reticular, mayor. Si recordamos las propiedades periódicas, dentro de un grupo el radio aumenta si descendemos en el grupo: R (Na⁺) < R (K⁺) < R (Cs⁺) y, por tanto, la energía reticular será:

$$U_{R}$$
 (NaBr) > U_{R} (KBr) > U_{R} (CsBr)

- b) Cuanto mayor es la energía de red de un compuesto iónico, más cuesta que el sólido se disuelva. De los anteriores el menos soluble será el NaBr, que tiene el mayor valor de energía de red.
- 29. Supongamos que los sólidos cristalinos siguientes, en cada uno de los grupos, cristalizan en el mismo tipo de red: grupo 1 (NaF, KF, LiF) y grupo 2 (NaF, NaCl, NaBr). Indique razonando sus respuestas:
 - a) El compuesto con mayor energía de red de cada uno de los grupos.
 - b) El compuesto con menor punto de fusión en cada uno.

(La Rioja, 2005)

 c) La energía de red es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de enlace que depende del radio de ambos. Grupo 1. Como los tres sólidos contienen el mismo anión, la diferencia estará en el tamaño del catión, ya que los tres tienen la misma carga. Como los tres son del mismo grupo (alcalinos), atendiendo a las propiedades periódicas: $R(\text{Li}^+) < R(\text{Na}^+) < R(\text{K}^+)$. Por tanto, la energía de red será:

$$U_{R}$$
 (LiF) > U_{R} (NaF) > U_{R} (KF)

El compuesto con mayor energía de red es el fluoruro de litio (LiF). Grupo 2. En este caso lo que comparten los tres sólidos es el catión, siendo los tres aniones del mismo grupo (halógenos). Al tener la misma carga, solo se diferencian en el tamaño. Con las propiedades periódicas sabemos que $R(F^-) < R(Cl^-) < R(Br^-)$ y, por tanto, la energía reticular será:

$$U_{R}$$
 (NaF) > U_{R} (NaCl) > U_{R} (NaBr)

El compuesto con mayor energía de red será el fluoruro de sodio (NaF).

- d) El punto de fusión disminuye a medida que lo hace la energía de red, ya que cuesta menos romper la red iónica. Por tanto, en el grupo 1 el compuesto con menor punto de fusión será el KF, que es el que menor energía de red tenía, y en el grupo 2, por las mismas razones, será el NaBr.
- 30. Para las sales: RbCl, NaCl, CsCl y KCl, explique razonadamente cuál tendrá mayor energía de red y cuál tendrá menor punto de fusión.

(La Rioja, 2006)

Como todas las sales tienen como anión el Cl $^-$, se diferencian en el catión. Todos tienen la misma carga y pertenecen al mismo grupo, luego el orden para la energía de red dependerá, como en los ejercicios anteriores, del radio del catión. Cuanto menor sea el radio, mayor será la energía reticular. R (Na $^+$) < R (K $^+$) < R (Rb $^+$) < R (Cs $^+$). Por tanto, la energía de red será:

$$U_R$$
 (NaCl) $> U_R$ (KCl) $> U_R$ (RbCl) $< U_R$ (CsCl)

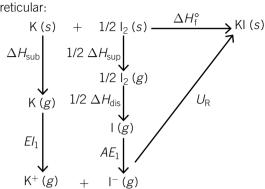
La sal con mayor energía de red es el cloruro de sodio.

Cuanto menor sea la energía de red, menor punto de fusión tendrá la sal. Atendiendo al orden explicado, el menor punto de fusión corresponderá a la red de cloruro de cesio.

31. Ciclo de Born-Haber (cálculo de energías de red). Calcular la energía de red del yoduro potásico, a partir de los siguientes datos:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\rm i}^{\circ} \left({\rm KI} \right) = -327,7 \; {\rm kJ/mol.} \\ AE \left({\rm I} \; (g) \right) = -295 \; {\rm kJ/mol.} \\ \Delta H_{\rm sub}^{\circ} \left({\rm K} \; (s) \right) = 90 \; {\rm kJ/mol.} \\ EI_{1} \left({\rm K} \right) = 418,7 \; {\rm kJ/mol.} \\ \Delta H_{\rm sub}^{\circ} \left({\rm I}_{2} \; (s) \right) = 62 \; {\rm kJ/mol.} \\ \Delta H_{\rm dis}^{\circ} \left({\rm I}_{2} \; (g) \right) = 151 \; {\rm kJ/mol.} \end{array}$$

Primero se construye el ciclo termodinámico y luego se calcula la energía reticular:



$$U_{\mathsf{R}} = \Delta H_{\mathsf{f}}^{\mathsf{o}} - \Delta H_{\mathsf{sub}} - E I_{1} - \frac{1}{2} \Delta H_{\mathsf{sub}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\mathsf{dis}} - A E_{1}$$

$$U_{R} = -327.7 \frac{kJ}{mol} - 90 \frac{kJ}{mol} - 418.7 \frac{kJ}{mol} - \frac{1}{2} 62 \frac{kJ}{mol} - \frac{1}{2} 151 \frac{kJ}{mol} - \left(-295 \frac{kJ}{mol}\right) = -647.9 \frac{kJ}{mol}$$

32. Calcula la energía reticular del MgO sabiendo que:

 $Q_{
m formación}$ del MgO = -602,0 kJ/mol.

 $Q_{\text{sublimación}}$ del Mg = 146,1 kJ/mol.

 $E_{\rm disociación}$ del $O_2=498,2$ kJ/mol.

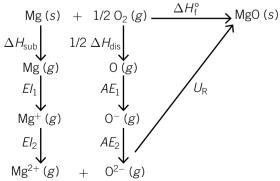
 $E_{\text{primera ionización}}$ del Mg = 736,3 kJ/mol.

 $E_{\text{segunda ionización}}$ del Mg = 1447,9 kJ/mol.

 $E_{
m electroafinidad\ primera}\ {
m del}\ {
m O}=-141,2\ {
m kJ/mol}.$

 $\emph{E}_{ ext{electroafinidad segunda}}$ del O = -791,0 kJ/mol.

Primero se construye el ciclo termodinámico y luego se calcula la energía reticular:



$$U_{R} = \Delta H_{f}^{\circ} - \Delta H_{sub} - EI_{1} - EI_{2} - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} - AE_{1} - AE_{2}$$

$$U_{R} = -602,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 146,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 736,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1447,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \frac{1}{2} 498,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-141,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-791,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) =$$

$$= -2249,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

33. Con ayuda de los datos calcula la energía reticular del fluoruro de calcio a partir del ciclo de Born-Haber y a partir del cálculo directo con la ecuación de Born-Landé.

Entalpía de sublimación del calcio = 193 kJ/mol.

1.ª entalpía de ionización del calcio = 540 kJ/mol.

2.ª entalpía de ionización del calcio = 1150 kJ/mol.

Entalpía de disociación del flúor = 158 kJ/mol.

Afinidad electrónica del flúor = -333 kJ/mol.

Entalpía de formación del $CaF_2 = -1214,6 \text{ kJ/mol.}$

Distancia interiónica = 2,35 Å.

Constante de Madelung = 2,5194.

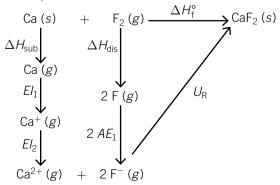
Coeficiente de Born = 8.

$$K = 9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$$
.

$$e^- = 1,6 \ 10^{-19}; \ \emph{N}_A = 6,022 \ 10^{23} \ \text{átomos/mol.}$$

Nota: Observa que las magnitudes que intervienen en el ciclo de Born-Haber se pueden presentar con diferentes notaciones. En este texto hemos elegido la más adecuada, pero se han respetado los enunciados de las pruebas.

Primero calculamos la energía reticular utilizando un ciclo termodinámico tipo Born-Haber:



$$U_{R} = \Delta H_{f}^{\circ} - \Delta H_{sub} - EI_{1} - EI_{2} - \Delta H_{dis} - 2 AE_{1}$$

$$U_{R} = -1214,6 \frac{kJ}{mol} - 193 \frac{kJ}{mol} - 540 \frac{kJ}{mol} - 1150 \frac{kJ}{mol} - 158 \frac{kJ}{mol} - \left(-2 \cdot 333 \frac{kJ}{mol}\right) = -2589,6 \frac{kJ}{mol}$$

Ahora realizamos el mismo cálculo con la ecuación de Born-Landé: $Z_1 = +2$ y $Z_2 = -1$ (se toman en valor absoluto).

$$U_{R} = -\frac{kZ_{1}Z_{2}e^{2}N_{A}A}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Es necesario pasar la distancia entre iones al SI (1 $\mbox{\AA} = 10^{-10} \mbox{ m}$) y tener en cuenta que $1 J = 1 N \cdot 1 m$:

$$c^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{át.}}{\text{mod}} \cdot 2$$

$$= -\frac{9 \cdot 10^{9} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^{2}}{\text{C}^{2}} \cdot 2 \cdot 1 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^{2} \text{ C}^{2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{át.}}{\text{mol}} \cdot 2,5194}{2,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{8}\right) =$$

$$= -2592,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Como se puede comprobar, hay poca diferencia entre los dos resultados.

34. Teniendo en cuenta que en los compuestos iónicos la dureza depende de la energía reticular, ¿por qué la dureza del MgO es superior a la del CaO?

(Castilla-La Mancha, 2005)

Se trata de dos compuestos con el mismo anión (O^{2-}) , con lo que la diferencia estriba en el catión. Ambos son del mismo grupo y tienen la misma carga iónica (+2), por lo que solo difieren en el tamaño. Como el Ca está en el periodo 4 y el Mg en el periodo 3, el radio de este último será menor. La energía reticular del MgO es mayor que la del CaO y, por tanto, su dureza también lo será, ya que será más difícil romper la red iónica.

35. Calcula la energía reticular para el cristal MgS sabiendo que la distancia interiónica es de 2,59 Å; la constante de Madelung, 1,7476, y el coeficiente de Born, 9.

> Utilizamos la ecuación de Born-Landé para realizar el cálculo, teniendo en cuenta que $Z_1 = +2$ y $Z_2 = -2$ (se toman en valor absoluto). No hay que olvidar pasar la distancia entre iones al SI (1 $\mathring{A} = 10^{-10}$ m) y tener en cuenta que $1 J = 1 N \cdot 1 m$.

$$\begin{split} U_R &= -\frac{kZ_1Z_2e^2N_AA}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ U_R &= \\ &= -\frac{9 \cdot 10^9 \frac{N \cdot m^2}{C^2} \cdot 2 \cdot 2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \ C^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{át.}}{\text{mol}} \cdot 1,7476}{2,59 \cdot 10^{-10} \ \text{m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \\ &= -3328,69 \frac{kJ}{\text{mol}} \end{split}$$

- 36. Para las moléculas BCl₃, NH₃ y BeH₂, indique:
 - a) El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo.
 - b) La geometría de cada molécula utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
 - c) La hibridación del átomo central.

(Andalucía, 2006)

- a) BCl₃. El boro comparte tres pares de electrones con tres átomos de cloro. Por tanto, el boro no tiene pares de electrones sin compartir, mientras que cada átomo de Cl tiene tres pares de electrones sin compartir.
 - NH₃. El nitrógeno comparte tres pares de electrones con los tres átomos de nitrógeno. El hidrógeno no tiene electrones libres, mientras que el átomo de nitrógeno tiene todavía un par de electrones sin compartir.
 - BeH₂. El berilio comparte dos pares de electrones con los dos átomos de hidrógeno. A ninguno le quedan electrones sin compartir.
- b) BCl₃. El boro necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones que comparte con el cloro. Por tanto, la geometría de enlace será triangular plana, así como la geometría molecular.
 NH₃. El nitrógeno necesita tres direcciones para formar enlace con el hidrógeno y una para alojar un par de electrones libres. Por tanto, la geometría de enlace será tetraédrica, y la molecular, piramidal.
 BeH₂. El berilio necesita dos direcciones para unirse al hidrógeno, así que la geometría de enlace, y la molecular, es lineal.
- c) BCI₃. El boro presenta una hibridación sp² con tres lóbulos para alojar los pares de electrones de enlace con el CI.
 NH₃. El nitrógeno tiene una hibridación sp³. En tres de los lóbulos se alojan los pares de electrones de enlace, y en el último lóbulo, el par de electrones libre del nitrógeno.
 - BeH₂. La hibridación del átomo central (B) es sp, ya que así tiene disponibles dos lóbulos para enlazar con los dos átomos.

Estructuras y geometrías dibujadas en el libro (página 94).

37. Para las moléculas BF₃ y CHF₃:

- a) Escriba las estructuras de Lewis.
- b) Determine la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- c) Indique, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- d) Indique, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando, en su caso, cuál.

(Aragón, 2007)

a) Las estructuras de Lewis son:

• BF₃:
$$: \overrightarrow{E} \cdot \overset{\times}{E} \times \overset{\times}{E} : \rightarrow |\overline{E} - B - \overline{E}|$$
 • CHF₃: $: \overrightarrow{E} \cdot \overset{\overset{\checkmark}{C}}{C} \times \overset{\overset{\checkmark}{E}}{:} : \rightarrow |\overline{E} - C - \overline{E}|$ $: \overset{\overset{\checkmark}{E}}{:} : |\underline{F}|$

- b) BF₃. El boro necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones que comparte con los tres átomos de flúor. La geometría de enlace y molecular será, por tanto, triangular plana.
 - CHF₃. El carbono necesita cuatro direcciones de enlace, una para alojar el par de electrones que comparte con el hidrógeno y el resto para formar los enlaces con los átomos de flúor. De esta manera, la geometría molecular será tetraédrica.
- c) El trifluoruro de boro no es polar, ya que aunque los enlaces sí lo son, como la geometría molecular es triangular plana, las contribuciones se anulan espacialmente ($\mu=0$). Pero el trifluorometano sí es polar porque tiene tres enlaces muy polares: C–F y un enlace casi apolar: C–H. Las contribuciones espaciales en la geometría tetraédrica no se anulan ($\mu\neq0$).
- d) El boro ha sufrido hibridación sp² para poder enlazarse con los tres átomos de flúor en una geometría triangular plana. Por su parte, el carbono tiene hibridación sp³ para unirse con los tres átomos de flúor y el de hidrógeno en una geometría tetraédrica.

38. Para la molécula de CO₂, indica razonadamente:

- a) El carácter iónico o covalente de los enlaces.
- b) La forma geométrica de la misma.
- c) La carga parcial de cada átomo en los enlaces (δ^+ y δ^-).
- d) Si se trata de una molécula polar o no.

(Castilla-La Mancha, 2005)

La molécula de CO_2 tiene dos enlaces $\mathrm{C-O}$ cuya diferencia de electronegatividad es menor de 1,7 (si es necesario, consultar la tabla de electronegatividades de la página 65). Eso quiere decir que los enlaces tienen carácter covalente. El carbono presenta una geometría lineal (dibujo en el libro, página 119) en la que cada átomo de oxígeno comparte dos pares de electrones con el carbono formando dos enlaces covalentes dobles (O=C=O). Como los enlaces son polares, se produce un cierto acercamiento de los pares de electrones compartidos hacia el átomo más electronegativo (el O), existiendo una cierta carga parcial distribuida de la siguiente

manera: O=C=O. Aunque los dos enlaces son polares, como la geometría es lineal, los momentos dipolares de enlace se anulan y al final la molécula es apolar ($\mu_T=O$).

39. Los números atómicos del oxígeno, el flúor y el sodio son, respectivamente, 8, 9 y 11. En determinadas condiciones el flúor y el oxígeno reaccionan entre sí y forman difluoruro de oxígeno (OF₂). Razone el tipo de enlace que existirá en esta molécula, determine su geometría molecular y el valor previsible del ángulo de enlace y justifique su polaridad.

(Cataluña, 2008)

Como el flúor ([F]: $1s^22s^22p^5$) y el oxígeno ([O]: $1s^22s^22p^4$) son dos no metales, ya que tienen muchos electrones en su capa de valencia, cuando formen enlace entre ellos será de tipo covalente, porque compartirán pares de electrones para alcanzar la estabilidad. En la molécula de OF_2 el oxígeno comparte un par de electrones con cada átomo de flúor. Como además el oxígeno tiene dos pares de electrones libres, necesitará una hibridación sp^3 , tetraédrica, para alojar los cuatro pares. Por tanto, la geometría de hibridación es tetraédrica, pero la geometría molecular es angular (debido a los pares libres). El valor previsible del ángulo de enlace es menor de $109,5^\circ$, ya que los pares de electrones libres ocupan más espacio que los pares de enlace y cierran el ángulo tetraédrico. Como los enlaces F-O son polares y la geometría molecular es angular, la molécula es polar ($\mu_T \neq 0$).

- 40. Considere las moléculas CCl₄, PCl₃, OCl₂, y responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
 - a) Dibuje la estructura electrónica de Lewis de cada una de las moléculas.
 - b) Indique la disposición espacial de los pares electrónicos que rodean al átomo central.
 - c) Indique la geometría de cada una de las moléculas.
 - d) Discuta la polaridad de cada una de las moléculas anteriores.

(C. Valenciana, 2007)

a) Las estructuras de Lewis son:

- b) CCl₄. El carbono presenta una disposición tetraédrica de los cuatro pares de enlace alrededor suyo.
 - PCl₃. El fósforo presenta una disposición tetraédrica de los pares de electrones alrededor suyo. Tres de los pares son de enlace con el cloro y otro es un par libre.
 - OCl₂. El oxígeno tiene también una disposición tetraédrica de los pares de electrones. Dos pares son de enlace con el cloro y otros dos son los pares de electrones libres.
- c) CCI₄. Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace) y geometría molecular también tetraédrica.
 - PCl₃. Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace), pero geometría molecular piramidal debido al par de electrones libre del fósforo.
 - OCl₂. Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace) y geometría molecular angular, debido a los dos pares de electrones libres del oxígeno.
- d) El tetracloruro de carbono es una molécula apolar, ya que aunque los enlaces C–Cl son polares, las contribuciones espaciales debido a la geometría tetraédrica se anulan ($\mu_T=0$). El tricloruro de fósforo sí es polar porque los enlaces P–Cl son polares y las contribuciones no se anulan espacialmente al ser la geometría piramidal ($\mu_T\neq 0$). Por la misma razón, la molécula de OCl₂ es también polar.
- 41. Formula la molécula de la 3-cloro-2-butanona e indica los enlaces polarizados que posee especificando la carga parcial de cada átomo del enlace (δ^+ y δ^-).

(Castilla-La Mancha, 2005)

La molécula de 3-cloro-2-butanona ($CH_3-CO-CHCI-CH_3$) posee dos enlaces polarizados: C=0 y C-CI, las cargas parciales están indicadas al lado de cada átomo en la figura:

$$\begin{array}{c|c} \delta^{-} \\ \hline \\ H_3C \\ \delta^{+}CH \\ \hline \\ \delta^{-}CI \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \delta^{+} \\ \hline \\ Enlaces polarizados \\ \hline \\ \end{array}$$

- 42. Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas razonando si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas: CH₄, NH₃, H₂O.
 - a) En todas las moléculas el número de pares de electrones que rodean al átomo central depende del número de enlaces.
 - b) El ángulo de enlace mayor aparece en la molécula de agua.
 - c) El metano es la única molécula apolar.

(La Rioja, 2005)

Las estructuras están representadas en el libro de texto (página 89).

- a) Esta afirmación es falsa, porque el número de pares de electrones que rodean al átomo central no depende solo del número de enlaces que forme con otros átomos, sino también de los pares de electrones libres que tenga.
- b) Esta afirmación es falsa, ya que como la geometría de hibridación de las moléculas es tetraédrica, el ángulo de partida para las tres sería el mismo. Como en la molécula de metano no hay pares de electrones libres, el ángulo se corresponde exactamente con el geométrico (109,5°), mientras que en el agua los pares de electrones libres ocupan más espacio que los pares de enlace, cerrando el ángulo y llevándolo hasta 105°.
- c) Esta afirmación es verdadera, ya que tanto el amoniaco como el agua son moléculas polares, porque en ellas existe un momento dipolar distinto de 0. Como la molécula de metano tiene geometría molecular tetraédrica, aunque los enlaces C–H son un poco polares, las contribuciones espaciales se anulan (μ_T = 0).
- 43. Considere las moléculas: OF₂, BI₃, CCI₄, C₂H₂.
 - a) Escriba sus representaciones de Lewis.
 - b) Indique razonadamente sus geometrías moleculares utilizando la RPECV o hibridación.
 - c) Justifique cuáles son moléculas polares.
 - d) ¿Qué moléculas presentan enlaces múltiples?

(C. Madrid, 2004)

a) Las estructuras de Lewisson son:

- b) Utilizando la hibridación, la molécula de bifluoruro de oxígeno tiene geometría molecular angular, aunque su geometría de hibridación es tetraédrica (sp³), ya que el oxígeno presenta dos pares de electrones libres. La molécula de BI₃ tiene geometría molecular triangular plana y la hibridación del átomo central es sp² para tener tres direcciones de enlace. El tetracloruro de carbono es una molécula con geometría molecular tetraédrica y una hibridación del átomo de carbono central también tetraédrica (sp³) con cuatro lóbulos disponibles para formar enlace. Por último, el etino (HC≡CH) presenta en cada átomo de carbono una hibridación sp que le permite formar un enlace triple entre los dos y un enlace sencillo con los dos átomos de carbono restantes.
- c) La única molécula polar es el OF₂, ya que es la única en la que las contribuciones al momento dipolar total de cada enlace no se anulan al calcular el momento dipolar total.
- d) Solo presenta enlace múltiple la molécula de etino.
 Como los dos átomos de carbono comparten tres pares de electrones, se ha formado un enlace triple entre ellos.

44. Escribe la fórmula del 2-cloropropeno:

- a) Escribe la fórmula química.
- b) Señala un enlace pi.
- c) Señala un enlace polarizado.
- d) Indica la carga parcial de cada átomo en dicho enlace (δ^+ y δ^-).

(Castilla-La Mancha, 2006)

El 2-cloropropeno ($CH = CCI - CH_3$) presenta un enlace pi doble entre el átomo de carbono 1 y el 2 (comparten dos pares de electrones). El enlace polarizado estaría entre el C y el CI, ya que el cloro es mucho más electronegativo. Las cargas parciales están indicadas en la figura:

Enlace pi
$$H_2C \qquad CH_3 \qquad \text{Enlace polarizado}$$

$$\delta^+ \mid \qquad \qquad \text{Enlace polarizado}$$

$$\delta^- CI$$

- 45. a) Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas y prediga su geometría molecular: NO₂, SiCl₄, OF₂, BCl₃.
 - b) Indique, razonando la respuesta, si las moléculas anteriores son o no polares.
 - (C. Valenciana, 2006)

Las estructuras de Lewis son:

$$\bullet \ \ \mathsf{NO}_2 \colon : \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \to |\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}} = \underline{\overline{\mathsf{O}}}| \\ \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \to |\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}} = \underline{\overline{\mathsf{O}}}| \\ \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \to |\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}} = \underline{\overline{\mathsf{O}}}| \\ \overset{\circ}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\circ}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\overset{\mathsf{N}}{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}}} \overset{\mathsf{N$$

Geometrías moleculares:

- NO₂. Es una molécula con geometría angular, aunque la geometría de hibridación del N sea sp² (triangular plana), ya que forma dos enlaces sencillos con cada oxígeno y tiene, además, un par de electrones libre. Luego existe un enlace pi que resuena entre los dos oxígenos (en la estructura de Lewis está representado mediante el enlace doble con un oxígeno y el electrón libre del otro) y que justifica la hibridación.
- SiCl₄. Es una molécula con hibridación sp³ (tetraédrica).
 Como utiliza los cuatro lóbulos para formar enlace con los átomos de cloro, la geometría molecular es tetraédrica.
- OF₂. Geometría angular, aunque la hibridación del átomo de oxígeno sea sp³ para alojar también los pares de electrones libres.
- BCl₃. Geometría triangular plana, ya que el boro utiliza una hibridación sp² para formar los tres enlaces con los átomos de cloro.

Polaridad:

- La molécula de NO₂ es polar, ya que los enlaces N-O son polares y sus contribuciones espaciales no se anulan. La molécula de OF₂ es también polar, ya que los enlaces O-F son polares y al ser una molécula con geometría angular, el momento dipolar total es distinto de O.
- Tanto el SiCl₄ como el BCl₃ son moléculas apolares debido a que en ambas geometrías los momentos dipolares de los enlaces Si-Cl y B-Cl (que sí son polares) se anulan.
- 46. Explique por medio del modelo de bandas el tipo de enlace que se presenta en un trozo de sodio y sus propiedades físicas más relevantes.

(C. F. Navarra, 2006)

El sodio es un metal del grupo de los alcalinos, que tiene, por tanto, una configuración $1s^22s^22p^63s^1$. Eso quiere decir que tendrá disponible la mitad de la banda 3s para que se muevan los electrones con total libertad, por lo que será muy buen conductor de la electricidad. (Dibujo completo en libro, página 109.)

La banda de valencia y la de conducción coinciden, y no es necesario solapar ni dar energía a los electrones para que se muevan por otras bandas. La teoría de bandas supone que como en los metales no existe un solo átomo sino muchísimos, los niveles de energía de los orbitales se van solapando y llegan a formar una banda de energía. Estas bandas de energía se rellenan con los electrones disponibles para cada átomo, y por eso en el caso del sodio las bandas 1s, 2s y 2p estarían llenas, estando la 3s semillena. Para información más detallada, ver los epígrafes dedicados al enlace metálico y a las propiedades de los metales en el tema 3 del libro.

47. Justifique la estructura tridimensional de la molécula de agua. Indique el tipo de fuerzas involucradas en las interacciones de las moléculas de esa sustancia consigo misma o con amoniaco.

(C. F. Navarra, 2005)

La molécula de agua tiene geometría de enlace tetraédrica, ya que el átomo de O necesita cuatro direcciones de enlace, dos para compartir un par de electrones con dos hidrógenos y otras dos para alojar los dos pares de electrones libres que posee. Por ello, su geometría molecular es angular, al formar solo dos enlaces covalentes. El ángulo está además cerrado (< 109,5°) debido a que los pares libres ocupan más espacio que los pares de enlace. Para estudiar las fuerzas intermoleculares con otras moléculas de agua debemos darnos cuenta de que se trata de una molécula polar (enlaces polares O—H y geometría angular), que además contiene el grupo —OH. Como este enlace es muy polar y el átomo de oxígeno muy pequeño, se puede establecer un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno de una molécula de agua y el oxígeno de una vecina.

Si en lugar de tener en cuenta dos moléculas de agua queremos explicar la fuerza intermolecular existente en una molécula de agua y una de amoniaco, como en el amoniaco (NH₃) existe el grupo —NH con características parecidas al —OH, también se puede establecer un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de agua con el nitrógeno de una vecina, y también entre el hidrógeno del amoniaco y el oxígeno de la molécula de agua.

- 48. Dadas las siguientes moléculas: PH₃, H₂S, CH₃OH, Bel₂.
 - a) Escriba sus estructuras de Lewis.
 - b) Razone si forman o no enlaces de hidrógeno.
 - c) Deduzca su geometría aplicando la teoría de hibridación.
 - d) Explique si estas moléculas son polares o apolares.

(C. Madrid, 2007)

- a) Las estructuras de Lewis son:
 - PH_3 : $H \cdot \tilde{P} \overset{\sim}{\times} H \to H \overline{P} H$ • H_2S : $\overset{\circ}{:} \overset{\circ}{S} \overset{\circ}{\times} H \to |\overline{S} - H|$ • H_1

 - $Bel_2: : \underline{\ddot{\Box}} \cdot x Be x \cdot \underline{\ddot{\Box}} : \rightarrow |\underline{\overline{\Box}} Be \underline{\overline{\Box}}|$
- b) Solo forma enlace de hidrógeno el metanol (CH₃OH),
 ya que presenta la agrupación –OH, que permite que exista esta interacción intermolecular entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la vecina.
- c) La molécula de PH₃ es piramidal, presenta hibridación sp³, tetraédrica, pero como el átomo central tiene un par de electrones libre, una de las direcciones de enlace queda libre. La de H₂S presenta también hibridación sp³ en el átomo central, aunque, como tiene que alojar dos pares libres, la geometría molecular es angular. La molécula de metanol presenta hibridación sp³ y tiene geometría tetraédrica, ya que las cuatro direcciones de enlace están ocupadas por tres átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. La molécula de Bel₂ es lineal con hibridación sp, para formar dos enlaces Be–I. (Ver representaciones gráficas en el libro.)
- d) Excepto el yoduro de berilio, que es apolar porque la contribución de los dos enlaces polares Be-I se anula al tener geometría lineal, las otras tres moléculas son polares. En ellas los enlaces entre el átomo central y el resto son polares y, además, las contribuciones no se anulan espacialmente ($\mu_T \neq 0$).
- 49. Dadas las siguientes moléculas: CH₄, NH₃, SH₂ y BH₃.
 - a) Justifique sus geometrías moleculares en función de la hibridación del átomo central.
 - b) Razone qué moléculas serán polares y cuáles apolares.
 - c) ¿De qué tipo serán las fuerzas intermoleculares en el CH₄?
 - d) Indique, razonadamente, por qué el NH₃ es el compuesto que tiene mayor temperatura de ebullición.
 - (C. Madrid, 2008)
 - a) El CH₄ es una molécula con geometría de hibridación tetraédrica, y como no tiene pares libres su geometría molecular también es tetraédrica. La hibridación en el átomo de carbono es sp³ para poder tener cuatro lóbulos. El NH₃ presenta también hibridación sp³, con tres lóbulos formando enlace con los tres átomos de H y el restante ocupado por un par libre.

Su geometría de hibridación es tetraédrica, y su geometría de enlace es piramidal. El SH_2 es una molécula en la que el S presenta hibridación también sp^3 , tetraédrica, pero como tiene dos pares de electrones alojados en dos de los lóbulos, su geometría molecular es angular. Por último, el BH_3 presenta hibridación sp^2 , triangular plana, para alojar los electrones de enlace en los tres lóbulos sp^2 . (Ver representaciones gráficas en el libro.)

- b) Serán polares las moléculas de NH_3 y SH_2 , ya que presentan enlaces polares y su geometría espacial hace que las contribuciones no se anulen ($\mu \neq 0$). Mientras que en las moléculas de CH_4 y BH_3 , aunque los enlaces son polares, su geometría espacial tetraédrica y triangular plana, respectivamente, las contribuciones espaciales se anulan ($\mu = 0$).
- c) Al tratarse de una molécula apolar, presentará interacciones intermoleculares tipo London.
- d) Porque el amoniaco presenta entre sus moléculas interacción por enlace de hidrógeno, que es la fuerza intermolecular más fuerte y hace que las moléculas tengan punto de fusión y ebullición mayores porque cuesta más romper dicha interacción.
- For the second substance of th

(P. Asturias, 2005)

Las representaciones gráficas de las dos moléculas, tanto del metano (CH_4) como del amoniaco (NH_3) están en el libro en forma de estructura de Lewis, en la TRPECV y en la teoría de hibridación. El valor del ángulo de enlace en el amoniaco es menor que en el metano, porque aunque las dos geometrías de enlace son tetraédricas, la molécula de amoniaco tiene un par libre que ocupa más espacio que un par de enlace, cerrando el ángulo. Las fuerzas intermoleculares presentes en el metano son de tipo London, ya que se trata de una molécula apolar. En el amoniaco, las interacciones son por enlace de hidrógeno, debido a que posee la agrupación -NH.

- 51. Con respecto a la molécula de CCI₄, indique razonadamente:
 - a) Qué tipo de hibridación presenta el átomo de carbono.
 - b) Cómo será la polaridad de los enlaces y de la molécula.
 - c) Si será soluble o no en agua.
 - d) De qué tipo y cómo será la fortaleza de los enlaces que forman entre sí moléculas distintas de ese compuesto.

(Cantabria, 2007)

- a) En la molécula de tetracloruro de carbono (CCl₄), el átomo de carbono presenta hibridación sp³, ya que de esta manera tiene cuatro lóbulos sp³ para formar enlace con los cuatro átomos de cloro. Su geometría de hibridación y enlace es tetraédrica.
- b) Los enlaces C—CI son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Sin embargo, al contener cuatro enlaces iguales en una geometría tetraédrica, las contribuciones se anulan espacialmente y el momento dipolar total de la molécula es 0, siendo apolar.
- Al ser apolar, no será soluble en agua ni en disolventes polares, ya que no puede interaccionar con los dipolos del agua, que romperían las interacciones moleculares, solubilizándola.
- d) Como se trata de una molécula apolar, la interacción intermolecular será debida a fuerzas tipo London, muy débiles.
- 52. Considere las siguientes moléculas: H₂O, HF, H₂, CH₄ y NH₃.
 - a) ¿Cuál o cuáles son polares?
 - b) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución iónica?
 - c) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución covalente?
 - d) ¿Cuál o cuáles pueden presentar enlace de hidrógeno?

(C. Madrid, 2004)

- a) Son polares las moléculas de H₂O, HF y NH₃. El agua es polar, ya que los enlaces H–O son polares y la geometría molecular es angular, con lo que las contribuciones se suman y el momento dipolar total es distinto de O. El HF también es polar, al tratarse de una molécula lineal con el enlace HF muy polar. El amoniaco es una molécula polar, ya que los enlaces N–H son polares y tiene geometría piramidal. Las contribuciones no se anulan espacialmente y el momento dipolar total es distinto de O.
- b) El enlace con mayor contribución iónica lo presenta aquella en la que la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que forman el enlace es la mayor. En este caso, la molécula de HF, ya que todas las moléculas contienen enlaces entre el hidrógeno y otro átomo. Como el más electronegativo de todos ellos es el F, la diferencia de electronegatividad H–F será la mayor.
- c) La mayor contribución covalente corresponde a la molécula que contenga el enlace en el que la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman es la menor. En este caso la de H₂, ya que está formada por dos átomos iguales.

- d) Presentan enlace de hidrógeno aquellas moléculas que contienen las agrupaciones –NH, –OH y HF, formadas por hidrógeno y un átomo pequeño y muy electronegativo. En estas circunstancias se forma enlace de hidrógeno entre el heteroátomo (N, O, F) de una molécula y el hidrógeno de la vecina. De las moléculas dadas cumplen esta condición el agua (H₂O), el amoniaco (NH₃) y el fluoruro de hidrógeno (HF).
- 53. Compare, a nivel cualitativo y basándose en los tipos de enlace presentes, las propiedades generales (solubilidad en agua, temperatura de fusión y conductividad eléctrica) de las sustancias plata, amoniaco, metano y cloruro de potasio.

(C. F. Navarra, 2006)

Tipos de enlace. La plata es un metal, el amoniaco es una sustancia covalente molecular polar, el metano es una sustancia covalente molecular apolar y el cloruro de potasio es un compuesto iónico. Solubilidad en agua. La plata es insoluble en agua, al estar constituida por una red metálica de cationes con los electrones moviéndose alrededor y no permitiendo, por tanto, que el agua rompa esta estructura. El amoniaco es una sustancia covalente polar, por lo que se solubilizará en agua, al estar formada por dipolos que interaccionan con los dipolos del agua. El metano es insoluble en agua, ya que se trata de una sustancia covalente apolar y no forma dipolos. Por último, el cloruro de potasio es un sólido iónico, que en agua se separa en los iones constituyentes, solubilizándose.

Temperatura de fusión. Es evidente que los dos sólidos son los que mayor temperatura de fusión tendrán. En principio, las redes metálicas suelen tener un punto de fusión mayor que las redes iónicas. Como además el metal es de transición, su punto de fusión suele ser más elevado que el de los metales de los grupos representativos. Así que el punto de fusión de la plata será más alto que el del cloruro de potasio. Entre el amoniaco y el metano, como el amoniaco presenta enlace de hidrógeno intermolecular, su punto de fusión será mayor que el del metano, que es una molécula apolar y presenta una interacción intermolecular muy débil, como son las fuerzas de London.

Conductividad eléctrica. La plata, al ser un metal y presentar movimiento de electrones alrededor de la red catiónica, presentará una alta conductividad eléctrica. El amoniaco, como es una sustancia polar, también será ligeramente conductor. El metano, como es apolar e insoluble en agua, no conducirá la corriente. Por último, el cloruro de potasio, al tratarse de una red iónica, solo conducirá la corriente fundido o en disolución acuosa, ya que es cuando los iones pueden moverse con libertad.

- 54. Entre las sustancias siguientes: HF, SiO₂, CH₄, I₂ y NaCl, identifica razonadamente:
 - a) Un gas formado por moléculas tetraédricas.
 - b) Compuestos solubles en tetracloruro de carbono.
 - c) Sustancia que presenta interacciones por enlace de hidrógeno.
 - d) Sustancia soluble en agua que puede conducir la corriente eléctrica.

(Islas Baleares, 2005)

- a) Sería el CH₄ (metano), que es un gas a temperatura ambiente y sus moléculas tienen geometría tetraédrica para poder formar cuatro enlaces covalentes sencillos C–H.
- b) El tetracloruro de carbono es un disolvente orgánico apolar (CCI₄), y, por tanto, los compuestos solubles en él deben ser también apolares (semejante disuelve a semejante).
 De las sustancias anteriores, el I₂ y el CH₄ cumplen las características mencionadas, ya que ambos son moléculas covalentes apolares.
- c) De todas las anteriores solo el HF puede presentar enlace de hidrógeno, ya que es la única que cumple la condición de contener un grupo en el que el carbono esté unido mediante enlace covalente a un átomo pequeño y muy electronegativo, en este caso el flúor.
- d) En principio, la que mejor cumple las condiciones es el NaCl, compuesto iónico que forma una red soluble en agua y disolventes polares, ya que se disocia en sus dos iones constituyentes, el Na⁺ y el Cl⁻, conduciendo la corriente eléctrica por el movimiento iónico.
- 55. Responde razonadamente a las siguientes preguntas sobre el butano y el nitrato potásico:
 - a) Formula los compuestos e indica si son solubles en agua.
 - b) ¿Qué tipo de enlace hay en cada molécula? ¿Qué tipo de interacciones intermoleculares existen en estos compuestos?
 - c) ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente?

(Islas Baleares, 2006)

a) Butano: CH₃-CH₂-CH₂-CH₃; nitrato potásico: KNO₃. El butano es un compuesto orgánico formado por enlaces C-H prácticamente apolares y es insoluble en agua y en disolventes polares. El nitrato potásico es una sal iónica que en agua se disocia en sus iones constituyentes, rompiéndose la red, por lo que es perfectamente soluble tanto en agua como en disolventes polares.

- b) El butano es una molécula formada por enlaces C-C y C-H covalentes en los que se comparten pares de electrones.
 Con otras moléculas de butano, la interacción sería tipo London, ya que se trata de una molécula apolar. El nitrato potásico no es una molécula; es un compuesto iónico que forma una red en la que hay fuerzas de atracción entre el catión potasio (K+) y el anión nitrato (NO₃-).
- c) A temperatura ambiente, el butano es un gas, ya que la interacción entre moléculas es muy débil y su masa molecular no es muy alta. El nitrato potásico es un sólido con alto punto de fusión, ya que las uniones por fuerzas de atracción entre cargas de signo opuesto son muy energéticas.

56. Razonar las siguientes proposiciones:

- a) El cloruro de sodio funde a 800 °C, mientras que el Cl₂ gaseoso, a temperatura ambiente.
- b) El diamante no conduce la electricidad, mientras que el Ni sí.

(Extremadura, 2005)

- a) El cloruro de sodio (NaCl) es un sólido iónico que forma una red cristalina iónica en las tres direcciones del espacio. En ella, los iones Na⁺ y Cl⁻ están unidos fuertemente por fuerzas electrostáticas, lo que hace que el compuesto sea muy estable y con alto punto de fusión. Sin embargo, el Cl₂ es una sustancia formada por moléculas en las que existe un enlace covalente entre los dos átomos de cloro. Las uniones intermoleculares tipo London son muy débiles, y esto hace que su estado sea gaseoso.
- b) El diamante es un sólido covalente atómico formado por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes con geometría tetraédrica en las tres direcciones del espacio.
 Los electrones se encuentran en el enlace, por eso no hay movilidad y no conduce la electricidad. El níquel es un metal y está formado por una red catiónica con electrones que se mueven alrededor con total libertad, lo que permite conducir la corriente eléctrica.
- 57. a) Indica qué tipo de enlace presentan los compuestos NaBr y BrF.
 - b) Ordena los compuestos NaBr, BrF y NBr₃ en orden creciente de sus puntos de fusión. Razona las respuestas.

(Castilla-La Mancha, 2005)

 a) El NaBr es un compuesto que presenta una interacción entre un metal (Na) y un no metal (Br). Para que ambos alcancen la estabilidad, el sodio cede un electrón de su capa de valencia

- al bromo, y ambos quedan ambos con una configuración de gas noble. El enlace que los une es, por tanto, iónico. Sin embargo, el bromo y el flúor no pueden interaccionar de la misma manera, ya que ambos tienen muchos electrones en la capa de valencia (7) y consiguen la estabilidad al compartir en este caso un par de electrones, quedando unidos mediante enlace covalente.
- b) Como el NaBr es un sólido iónico, será el que mayor punto de fusión tenga de los tres. Para discernir entre el BrF y el NBr₃, debemos tener en cuenta las fuerzas intermoleculares que los unen. La molécula de BrF es polar debido a la diferencia de electronegatividad entre el Br y el F. La molécula de NBr₃ tiene geometría piramidal (geometría de enlace tetraédrica con un par libre), y como el enlace N-Br es polar y con dicha geometría no se anula espacialmente, el momento dipolar total es distinto de 0 y la molécula es polar. De manera que ambas moléculas con enlace covalente polar tendrán interacciones intermoleculares tipo Van der Waals, que son mayores a medida que aumenta la polaridad de la molécula. El momento dipolar total en la molécula de bromuro de nitrógeno y su masa molecular son mayores que en la de monofluoruro de bromo y, por tanto, su punto de fusión será mayor.

(Nota: no existe ninguna información de estos compuestos en ninguna base de datos de compuestos químicos que permita verificar sus puntos de fusión, de hecho, el NBr₃ no existe en la naturaleza de forma libre, sino como amoniato.)

58. Explique:

- a) Por qué el cloruro de hidrógeno disuelto en agua conduce la corriente eléctrica.
- b) La poca reactividad de los gases nobles.
- c) La geometría molecular del tricloruro de boro.

(Andalucía, 2007)

- a) Porque el HCl es un compuesto covalente polar y, por tanto, forma dipolos. De hecho, en disolución se encuentra prácticamente disociado en H⁺ y Cl⁻, con lo que existe un movimiento de cargas positivas y negativas que explicaría la conductividad.
- b) Los gases nobles tienen una configuración de capa completa (ns²np6) y, por tanto, presentan poca tendencia a reaccionar, ya que son muy estables por sí mismos.

c) El BCl₃ es una molécula con geometría triangular plana. El boro (átomo central) necesita tres direcciones de enlace para formar los tres enlaces covalentes sencillos con los átomos de cloro y no tiene ningún par de electrones libre. Según la teoría RPECV, la geometría de enlace sería triangular plana, al igual que la geometría molecular.