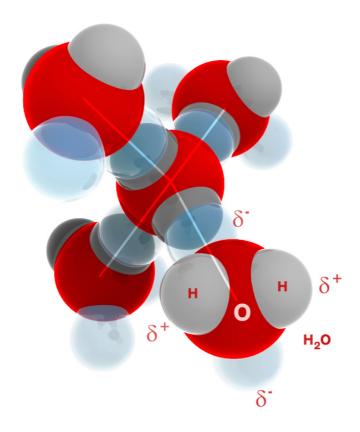
## Tema 3: Enlace Químico



- 3.01 Átomos unidos por enlace químico.
- 3.02 Enlace Iónico.
- 3.03 Enlace Covalente.
  - ★ Teorías Cuánticas sobre el enlace covalente
  - **★** Teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia
- 3.04 Enlace Metálico.
- 3.05 Fuerzas Intermoleculares.
- 3.06 Resumen de Propiedades de los distintos compuestos.
- 3.07 Ejercicios Resueltos.
- 3.08 Ejercicios Propuestos.



¿Por qué los átomos tienden a unirse unos con otros para formar moléculas o agregados atómicos? ¿Por qué existe la molécula de agua  $H_2O$  y no otras moléculas como  $H_4O$ ,  $HO_2$ ? Para contestar a estas cuestiones tenemos que estudiar el llamado enlace químico.

## 3.01.- Átomos unidos por un enlace químico

Las fuerzas de atracción, intramoleculares, que unen a los átomos en los compuestos, se llaman enlaces químicos. Estudiaremos los enlaces que se forman entre un limitado número de átomos en una molécula. Al acercarse dos átomos, sus electrones se redistribuyen minimizando el potencial en la nueva situación: dos o más átomos se unen porque el conjunto tiene menos energía que la suma de los átomos por separado. En la unión se ha desprendido energía. Y ahí está la clave, para separarlos de nuevo, tendremos que darle la cantidad de energía que se ha desprendido previamente. Mientras no se le suministre, se mantendrán unidos.

Si los gases nobles no tienen tendencia a unirse a otros átomos, es porque ya poseen la máxima estabilidad posible, en su configuración electrónica, poseen 8 electrones en su última capa (subcapas s y p completas,  $s^2p^6$ ), y todas las capas anteriores completas. Sabemos que la configuración  $s^2$   $p^6$  en la última capa del átomo, aporta gran estabilidad. Los demás elementos intentarán alcanzar dicha configuración, tomando, cediendo o compartiendo electrones con otro átomo.

A la tendencia a completar su capa de valencia se le denomina Regla del octeto de Lewis:

- Los átomos alcanzan su máxima estabilidad cuando poseen 8 electrones en su última capa, con las subcapas s y p completas.
- Para conseguir lo anterior, en unos casos se transfieren electrones de un átomo a otro, formándose iones (enlace iónico); en otros, comparten uno o más pares de electrones (enlace covalente).

### 3.01.1.- Tipos de enlace químico

Cuando varios átomos se unen para formar un compuesto, puede ocurrir que los átomos tomen, cedan o compartan electrones. Según esto existen tres tipos de enlace:

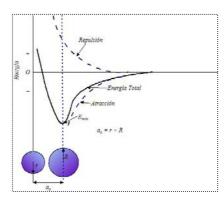
- **Enlace Iónico:** Se da entre metales y no metales. El proceso de unión conlleva la formación de iones de signo opuesto que se atraen entre sí electrostáticamente.
- **Enlace Covalente:** Tiene lugar entre no metales. Los átomos comparten algunos electrones de valencia atrayendo así a los núcleos.
- **Enlace Metálico:** Se da entre los metales. Cada electrón del metal libera sus electrones de valencia creando una nube electrónica compartida por todos los cationes formados.

## 3.01.2.- Energía de enlace

Definimos **energía de enlace** como la energía desprendida al producirse la unión entre dos átomos, o como la energía que hay que suministrar para romper el enlace entre dos átomos. Esta energía suele medirse en eV (para enlaces individuales), o en kJ/mol.

Esta energía de enlace está intimamente relacionada con la **distancia de enlace**: distancia entre los núcleos de los átomos enlazados para la que la energía desprendida sea máxima.

Pensemos en un compuesto conocido, el cloruro de sodio: el sodio tiene estructura  $s^1$  en la última capa, y el cloro  $s^2$   $p^5$ .





El átomo de sodio tiene tendencia a perder 1 electrón y el cloro a ganar 1, para conseguir ambos configuración de gas noble. Para ello, hay que suministrar energía para arrancar el e al sodio (1ª energía de ionización), pero al pasar éste e a la última capa del átomo de cloro, desprenderá una energía igual a la afinidad electrónica. Luego, los dos iones formados, Na+ y Cl-, se atraen y se acercan, con lo que se vuelve a desprender energía. El resultado total de este proceso es un desprendimiento neto de energía, la energía de enlace, los dos iones Na+ y Cl- se atraen, pero llegará un momento en que sus cortezas electrónicas estén muy próximas, y la repulsión entre ellas crezca. La distancia a la que se equilibran la atracción de los iones + y -, con la repulsión entre las cortezas de electrones, es la distancia de enlace.

Tabla 2.	Tabla 2.1. Longitudes medias de enlaces simples y múltiples en ångströms (1 Å = $10^{-10}$ m)												
H-H	0,74	F-F	1,28	Cl-Cl		Br-Br		I–I	2,66				
H-F	0,92	H-Cl	1,27	H-Br	1,42	H-I	1,61	О-Н	0,94	N-H	0,98	С-Н	1,10
O-O	1,32	N-N	1,40	С-С	1,54	N-O	1,36	C-O	1,43	C-N	1,47		
				C=C	1,34	N=O	1,15	C=O	1,22	C=N	1,27		
				C≡C	1,21	N≡O	1,08	C≡O	1,13	C≡N	1,15		
Tabla 2.	2. Ental	pías medi	as de enl	ace en ki	lojulios p	or mol							
Н-Н	436	F-F	158	Cl-Cl	242	Br-Br	193	I–I	151				
H-F	565	H-Cl	431	H-Br	366	H-I	299	О-Н	463	N-H	388	С-Н	412
0-0	157	N-N	163	С-С	348	N-O	200	C-O	360	C-N	305		
O=O	496	N=N	409	C=C	612	N=O	600	C=O	743	C=N	615		
		N≡N	944	C≡C	837			C≡O	1070	C≡N	891		

## 3.01.3.- Diagramas de Lewis

Elemento	Electrones de Valencia	Estructuras de Lewis
Mg	2	Mg Mg
Cl	7	•cl
Al	3	·Al· ·Al·
О	6	.Ö.* :Ö.

Los diagramas o estructuras de Lewis constituyen una forma sencilla de representar simbólicamente cómo están distribuidos los electrones de la última capa en un átomo. Consiste en el símbolo de dicho elemento rodeado de tantos puntos como electrones tiene en la capa de valencia.

En algunos casos utilizamos distinto tipo de punto (forma, color,...) para diferenciar de que átomo procede cada electrón.

#### 3.02.- Enlace Iónico

El enlace iónico se da cuando se combinan elementos metálicos (electropositivos, con tendencia a dar electrones), con elementos no metálicos (electronegativos, con tendencia a aceptar electrones). Se producirá por tanto una transferencia de electrones desde el átomo metálico hasta el no metálico, de forma que ambos quedarán con 8 electrones en su última capa (estructura de gas noble, estable).

Al perder electrones, el átomo del metal quedará con carga positiva (catión), y el átomo del no metal con carga negativa (anión). Entre cargas de distinto signo surge una fuerza electrostática atractiva que mantiene unidos ambos átomos. Como ya dijimos anteriormente, la distancia de enlace final será aquella a la que se compense la atracción entre iones con la repulsión entre las cortezas electrónicas.

La fórmula del compuesto (la proporción de átomos) dependerá del número de electrones intercambiados.



#### **Ejemplos:**

## a) Formación del Fluoruro de Litio

El Litio, pierde un electrón y se convierte en el catión litio. Li<sup>+</sup>.

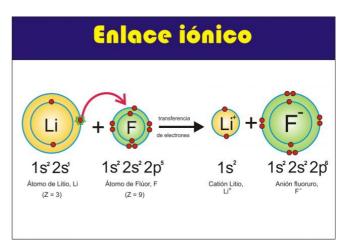
$$Li \rightarrow Li^+ + e^-$$

El Flúor, gana un electrón y se convierte en anión flúor  $F^{-}$ .

$$F + e^- \rightarrow F^-$$

Ambos elementos quedan con su capa de valencia completa y se atraen por atracción electrostática formando el fluoruro de Litio.

$$Li^+ + F^- \rightarrow LiF$$



#### b) Formación del óxido de sodio

El sodio,  $(3s^1)$ , pierde un electrón y se convierte en el catión sodio  $Na^+$   $(2p^6)$ .

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

El oxígeno,  $(2p^4)$ , gana dos electrones y se convierte en el anión  $O^{-2}(2p^6)$ ,

$$O + 2e^- \rightarrow O^{-2}$$

Por atracción electrostática se unen y se forma el óxido de sodio.

Reacción global: 
$$O + 2 Na \rightarrow O^{2-} + 2 Na^+$$
.

Y la formula del compuesto será: Na<sub>2</sub>O.

## 3.02.1.- Redes cristalinas. Índice de coordinación

Sabemos que los iones se unen por atracción electrostática. Ahora bien, esta atracción se dará en cualquier dirección. Por ejemplo, un ión Na<sup>+</sup> atraerá a todos los iones Cl<sup>-</sup> que encuentre a su alrededor, y viceversa. Se trata de un enlace no direccional.

No se formarán moléculas, sino que los átomos se dispondrán ordenadamente formando una red cristalina. Esta red estará constituida por miles de millones de aniones y cationes intercalados (siempre en la proporción que indique su fórmula empírica).

Li\*

Ahora bien, no todas las redes iónicas tienen la misma estructura. Su forma dependerá del número de aniones de los que sea capaz de rodearse un

catión, (y viceversa). Y esto depende, en última instancia, del tamaño relativo de los iones que se unen. Por ejemplo, un catión pequeño, como el  $Na^+$  (0,95Å) sólo podrá rodearse de 6 aniones  $Cl^-$  (1,81Å), mucho mayores. Sin embargo, un catión  $Cs^+$  (1,69Å) puede rodearse de hasta 8 aniones  $Cl^-$ .

El número de cationes de los que puede rodearse un anión (y viceversa, es el mismo número para la misma sustancia) se denomina *índice de coordinación*, y depende, como ya hemos dicho, del tamaño relativo entre el catión y el anión, es decir, del cociente entre el radio del catión y el del anión:

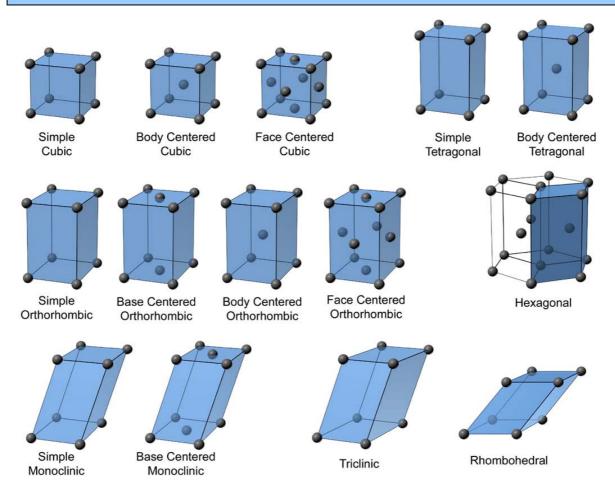
$$I_C = \frac{r_{c^+}}{r_{a^-}}$$

En la siguiente tabla tenemos las diferentes estructuras espaciales que pueden tener las redes iónicas.

Estructura	I. Coord.	r₀/r <sub>a</sub>	Tipo red	Ejemplos
Cúbica centrada en las caras	12	> 0,732	FCC	
Cúbica centrada en el cuerpo	8	> 0,732	BCC	CsCl
Octaédrica ó Cúbica simple	6	0,414 - 0,732	SC	NaCl
Tetraédrica	4	0,225 - 0,414		Zn S
Triangular	3	0,155 - 0,225		Be O
Lineal	2	0 – 0,155		BeTe



## **REDES CRISTALINAS**



#### 3.02.2.- Ciclo de Born-Haber

Para calcular los intercambios energéticos en la formación de un cristal iónico, debemos estudiar los diferentes procesos que tienen lugar.

Por ejemplo, al formarse el cloruro de sodio, sabemos que el átomo de sodio cede un electrón al de cloro.

Para extraer un electrón al sodio hay que suministrar una energía igual a su E. de ionización E.I=5,14 eV Ahora bien, el átomo de cloro sólo desprende una cantidad igual a su afinidad electrónica A.E = -3,75 eV Si estos fueran los únicos intercambios energéticos, el proceso no sería rentable energéticamente. Pero hemos de tener en cuenta que, al atraerse los iones formados, se acercan hasta alcanzar la distancia de enlace, y se desprende energía, llamada energía reticular. En este caso, la energía reticular desprendida es de -7,94 eV, por lo que el proceso total es exotérmico.

#### **É** Energía reticular (U):

Es la energía desprendida al formarse un mol del cristal iónico a partir de los iones por separado.

Dos iones con cargas de signo opuesto se atraen con una fuerza electrostática dada por la ley de Coulomb. La energía almacenada por esa atracción se calcula mediante la expresión:

$$E = K \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}$$

donde  $K=9\cdot10^9\,\text{Nm}^2\text{C}^{-2}$ , es la constante eléctrica del vacío,  $Q_1\,y\,Q_2$  las cargas de los iones, y r la distancia a la que se encuentran. Teniendo en cuenta que una de las cargas es negativa, la energía almacenada es negativa.



Así, al acercarse los dos iones, la energía del conjunto es cada vez menor. Por tanto, se desprende energía al acercarse los iones para formar el cristal. La energía desprendida por cada mol de iones es la energía reticular.

#### **<u> Ciclo de Born-Haber:</u>**

La **entalpía de formación** ( $\Delta H_f$ ) de un compuesto, como ya veremos en temas venideros, es la cantidad de energía absorbida o desprendida que acompaña a la formación de 1 mol de una sustancia. Es una función de estado. Por lo que, su variación en cualquier proceso sólo depende de los estados inicial y final. Podemos suponer un proceso teórico para calcular entalpía de formación del cristal iónico a partir de los elementos en estado estándar. Este proceso fue propuesto en 1919 por Max Born y Fritz Haber, y se conoce como ciclo de Born-Haber. Lo veremos aplicado a la formación del cloruro de sodio Na Cl.

Partiendo de los elementos en sus estados estándar Na (s), Cl<sub>2</sub> (g)

1º Hay que pasar el sodio a estado gaseoso. Es necesario aportar una energía de sublimación (S).

Na (s) 
$$\rightarrow$$
 Na (g)  $\Delta H = S$  (>0)

2º El cloro es ya gas, pero es diatómico. Para aislar sus átomos, hay que suministrar una energía de disociación (D).

$$Cl_2(g) \rightarrow 2 Cl(g) \Delta H = D$$
 Por cada mol de  $Cl(g)$   $\frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow Cl(g) \Delta H = \frac{1}{2} D$  (>0)

3º Para que el Na pierda un electrón hay que suministrar energía de ionización (E.I)

Na (g) 
$$\rightarrow$$
 Na<sup>+</sup> (g)  $\Delta$ H = E.I (>0)

4º El Cl gana un electrón, desprendiendo una energía igual a su afinidad electrónica (A.E)

$$Cl(g) \rightarrow Cl^{-}(g) \Delta H = A.E (<0)$$

5º Los iones, al unirse para formar la red cristalina, desprenden energía igual a la energía reticular (U).

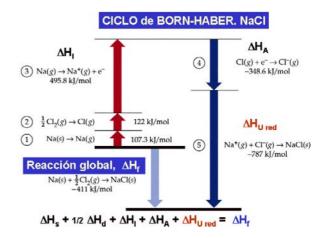
$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na Cl (s) \Delta H = U (<0)$$

Así, sumando todas las reacciones, obtenemos:

Na (s) + 
$$\frac{1}{2}$$
 Cl<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  Na Cl (s)

Cuya energía se calcula:

$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2}D + E.I + A.E + U$$



Este ciclo permite calcular energías reticulares, conociendo la entalpía de formación del compuesto iónico.

$$U = \Delta H_f - (S + \frac{1}{2}D + E.I + A.E)$$

Esta fórmula no podemos considerarla como general, ya que puede variar según el estado de los elementos iniciales.

## 3.02.3.- Factores que afectan a la fortaleza del enlace iónico

La energía de red es una medida de la estabilidad del cristal iónico, y cuanto mayor sea más difícil será romper el cristal.

En un compuesto iónico no se establece un único enlace entre un ión positivo y un ión negativo, sino que se forma un cristal en el que existen muchos iones positivos y negativos colocados de forma ordenada. La fortaleza del enlace iónico dependerá de lo estable y compacta que sea la red cristalina. Los factores que influyen en la estabilidad del enlace iónico son:



- Cargas iónicas. Un compuesto iónico es más estable cuanto menor sea la carga de sus iones. El segundo y el tercer potencial de ionización de un elemento son considerablemente mayores que el primero. De igual forma, aunque un elemento desprenda energía cuando capta un electrón, debe recibir también una cantidad importante de energía para que capte un segundo electrón. Así, la formación de iones con carga superior a 1 requiere un aporte de energía que no siempre se puede compensar con la energía de red.
- Tamaño de los iones. Un compuesto iónico es más estable cuanto más compacta sea la red cristalina y, por tanto, cuanto más parecidos sean el tamaño del anión y del catión. Teniendo en cuenta que los cationes son de menor tamaño que los átomos correspondientes, y los aniones, de mayor tamaño, se puede afirmar que un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea el catión y menor sea el anión.
- **Diferencia de electronegatividades**. Un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos de partida.

### 3.02.4.- Propiedades de los compuestos iónicos

La fuerza electrostática que mantiene unidos los iones es bastante intensa. Esto confiere a los compuestos iónicos las siguientes propiedades:

- ✓ No forman moléculas, sino redes cristalinas tridimensionales.
- ✓ Tienen elevados puntos de fusión y ebullición.
- ✓ Son sólidos a temperatura ambiente.
- $\checkmark$  Son duros (alta resistencia a ser rallados), pero quebradizos (frágiles).
- ✓ En estado sólido son aislantes del calor y de la corriente eléctrica, pero sí conducen la corriente fundidos o en disolución.
- ✓ La mayoría son solubles en disolventes polares, como el agua, pero son insolubles en disolventes apolares (aceite, gasolina)

Ejemplos de compuestos iónicos son las sales, los óxidos metálicos y los hidróxidos.

Ejemplo 3.1: Considere los elementos A (Z = 12) y B (Z = 17). Conteste razonadamente:

a) ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de A y de B?

A(Z=12):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  B(Z=17):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 

b) ¿Cuál es el grupo, el periodo, el nombre y el símbolo de cada uno de los elementos?

El elemento A es el Magnesio y pertenece al periodo 3 y al grupo de los alcalinotérreos, mientras que el elemento B es el cloro y pertenece al periodo 3 y al grupo de los halógenos.

c) ¿Cuál tendrá mayor su primera energía de ionización?

Sabemos que el cloro es un elemento no metálico que necesita un electrón para completar su capa de valencia, mientras que el magnesio es un elemento metálico que si pierde dos electrones queda con estructura electrónica de gas noble, por tanto será mas fácil arrancarle el primer electrón al Magnesio. Así que el cloro es el que tiene mayor E.I.

d) ¿Qué tipo de enlace que se puede formar entre A y B? ¿Cuál será la fórmula del compuesto resultante? El tipo de enlace es iónico, porque se unen un metal y un no metal. La fórmula del compuesto será MgCl<sub>2</sub>, cloruro de magnesio.

## 3.03.- Enlace Covalente

El enlace covalente se da entre elementos no metálicos (electronegativos), cuyos átomos tienen tendencia a ganar electrones para adquirir la configuración electrónica de gas noble. Como los no metales tienen energías de ionización elevadas, energéticamente hablando, es más rentable compartir los electrones, que no que uno de ellos los pierda.

Por tanto, la mayor estabilidad se consigue, compartiendo pares de electrones (normalmente 1 e de cada átomo). Este par de electrones forma un orbital que es común a los dos átomos enlazados, y que posee menor energía que los dos orbitales atómicos por separado. Es decir, en total, se desprende energía al producirse el enlace.



## 3.03.1.- Teoría de Lewis

Esta teoría propuesta por el estadounidense Gilbert N. Lewis, en 1916, se basa en la **regla del octeto**, vista al principio de este tema. Al unirse dos átomos no metálicos, comparten electrones, formando pares de electrones, de forma que cada átomo intenta rodearse de ocho electrones en su capa de valencia. Los pares de electrones compartidos (PC) formados se denominan pares de enlace (representados por una línea), y el resto, los pares de electrones no compartidos (PNC), se denominan pares de no enlace.

Del mismo modo que se forman enlaces simples (se comparte un solo par de electrones), pueden formarse enlaces dobles (=) (dos pares compartidos) o triples (=) (tres pares de electrones)

Existen algunas excepciones a la teoría de Lewis, que veremos más adelante.

#### **Ejemplos:**

Estructuras de Lewis para moléculas sencillas: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

$$H extbf{-} H o H - H \qquad : \ddot{O} :: \ddot{O} : \quad \to \quad : \ddot{O} = \ddot{O} : \qquad \dot{N} \overset{\cdot}{::} \overset{\cdot}{N} \quad \to \quad \dot{N} \equiv \overset{\cdot}{N}$$

Estructuras de Lewis para moléculas poli atómicas: HCN, CO<sub>2</sub>

$$H \cdot \cdot C :: N : \rightarrow H - C \equiv N$$
  $\ddot{O} :: C :: \ddot{O} \rightarrow \ddot{O} = C = \ddot{O}$ 

 $\triangleright$  Estructuras de Lewis para iones: En este caso, se quitan o añaden tantos electrones como nos indique la carga.  $CO_3^{-2}$ ,  $NO_2^{-1}$ 

$$O::N o O:$$
  $\rightarrow O=N-O:$ 

Ejercicio: Escribir la estructura de Lewis de PH<sub>3</sub>, COF<sub>2</sub>, SbBr<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>

#### Pasos para escribir una estructura de Lewis

- 1. Contamos el número total de electrones de valencia, incluida la carga iónica.
- 2. Escribimos el esqueleto de la estructura, uniendo los elementos por enlaces simples.
- 3. Colocamos alrededor de cada átomo pares de electrones de acuerdo con la regla del octeto.
- 4. Si fuera necesario añadimos múltiples para poder cumplir la regla del octeto.
- 5. El hidrógeno siempre ocupa una posición terminal en la estructura.
- 6. Finalmente, comprueba que el número de electrones colocados es el que hemos calculado en el punto 1.



Ejemplo 3.2: Indique qué está equivocado de cada una de las siguientes estructuras de Lewis.

a) H - H - N - O - H Es imposible que el hidrógeno no sea un átomo periférico, es decir que esté rodeado de más de dos electrones.

b)  $Ca - \ddot{O}$ : El enlace entre el calcio y el oxígeno es iónico, por tanto no puede dibujarse entre ellos un guión que significa un par de electrones compartidos entre los núcleos

#### 3.03.2.- Enlace Covalente dativo o coordinado

Un enlace covalente se denomina coordinado o dativo cuando el par de electrones compartido ha sido aportado por uno de los átomos, en este caso, el otro átomo no aporta ningún electrón, sino un orbital vacío. Al final, seguiremos teniendo un par de electrones que constituyan un orbital común a los dos átomos, como ocurría en el enlace covalente común.

Se representa por una flecha, que va desde el átomo que aporta el par de e, hasta el átomo que aporta el orbital vacío.

Ejemplo 3.3: Formación del catión amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). A partir del amoniaco,  $\overline{NH_3}$ . Como el átomo de nitrógeno posee un par de electrones apareados, es posible que haga enlace coordinado con un ión  $H^+$  (Hidrógeno que posee el orbital 1s vacío). Se forma un amoniaco, NH3. Como el átomo de nitrógeno posee un par de orbital común, con las mismas características que los otros 3 enlaces covalentes que ya posee la molécula.

$$H^{+}$$
 $H^{-}$ 
 $H^{-$ 

La carga total de la molécula será positiva, ya que inicialmente la molécula de amoniaco era neutra.

Elementos con gran tendencia a formar enlaces de este tipo son el boro, que posee dos orbitales p vacíos en su última capa, y el nitrógeno cuanto se une con oxígeno como ocurre en los óxidos del nitrógeno y en los óxidos de aminas. Ejemplo de moléculas que presentan este tipo de enlace son el NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HClO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,O<sub>3</sub> y el HIO<sub>4</sub> que presentaría 3 enlaces covalentes dativos en el Yodo.

## 3.03.3.- Fallos de la Teoría de Lewis

**Excepciones a la regla del octeto:** La regla del octeto no es una regla de validez universal. Por ejemplo, los elementos de transición cuando forman enlaces incumplen de forma sistemática esta regla, debido a que el nivel que se está completando es el d en el que como sabemos puede albergar hasta 10 electrones.

• Existen elementos que adquieren estabilidad al rodearse de sólo 4 electrones, como es el caso del berilio en el BeBr<sub>2</sub>, de 6 electrones, como es el caso del boro, en BH<sub>3</sub> y BF<sub>3</sub>, o el carbono en el CO. En estos casos decimos que estos átomos son hipovalentes (hipovalencia) ya que incumplen la regla del octeto por defecto.

En otros casos, adquieren estabilidad al rodearse de 10 electrones, como es el caso del cloro en el CIF<sub>3</sub>, o incluso de 12 electrones, como el azufre actuando con valencia 6, en SF<sub>6</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En estos casos decimos que son hipervalentes (hipervalencia) porque incumplen la regla del octeto por exceso.

Enlace Químico © Raúl González Medina 2011



Suelen ser elementos del tercer periodo (P, S, Cl, etc)

 Y por último, se puede dar el caso de que la molécula se quede con un número de electrones impar, como le pasa al NO y al NO2. En ambos casos el nitrógeno se queda con 7 electrones en la capa de valencia. Cuando una molécula presenta algún electrón no apareado, la sustancia es paramagnética, mientras que si los tiene todos apareados decimos que es diamagnética.

NO 
$$N = 0$$
 NO<sub>2</sub>  $O \leftarrow N = 0$  6  $O = N \rightarrow 0$ :

**Geometría molecular:** La regla de Lewis permite explicar cómo se forman muchas moléculas, pero no su geometría (su forma espacial). Así, la molécula de agua podría tener forma lineal, o angular, y esa diferencia traería  $H- \overset{\bullet}{\circ} - H$ propiedades muy diferentes al agua (en cuanto a polaridad, por ejemplo).

**<u>s Resonancia:</u>** Existen moléculas para las cuales la estructura de Lewis no es única, sino que existen varias posibilidades. En estos casos se aplica el concepto de resonancia, según el cual, la estructura correcta es intermedia entre todas las posibles.

Por ejemplo, para el ozono, nos encontramos con que hay dos estructuras de Lewis posibles

$$\ddot{O} = \ddot{O} \rightarrow \ddot{O}: \qquad : \ddot{O} \leftarrow \ddot{O} = \ddot{O}$$

Ninguna de las dos por separado sería correcta, ya que en ozono tiene dos enlaces idénticos, de carácter intermedio entre el simple y el doble, por tanto la fórmula correcta sería una de ambas, a la que se llama híbrido de resonancia.

$$O \simeq O \simeq O$$

## 3.03.4.- Teorías Cuánticas sobre el Enlace Covalente

Las teorías cuánticas aplicadas al enlace entre átomos explican todas las características de moléculas y sustancias. Si bien ya sabemos que la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger sólo tiene solución exacta para el átomo de hidrógeno, los resultados obtenidos constituyen muy buenas aproximaciones a la realidad.

#### 3.03.4.1.- Teoria de Orbitales Moleculares (TOM)

Esta teoría propone la explicación del enlace covalente suponiendo la molécula como un todo. Se aplica la ecuación de onda de Schrödinger a toda la molécula. Las soluciones (funciones de onda) posibles son denominadas orbitales moleculares, y no pertenecen a ningún átomo en concreto, sino a toda la molécula.

Esta teoría obtiene resultados muy precisos, pero las ecuaciones son de muy difícil resolución, y sólo puede aplicarse a moléculas sencillas.

### 3.03.4.2.- Teoria del Enlace de Valencia (TEV)

Esta teoría simplifica el estudio, suponiendo que sólo intervienen en el enlace (y en la ecuación de onda) aquellos orbitales que contienen electrones de valencia (los más externos) desapareados. Se considera que el resto de los electrones pertenecen a sus átomos, y no a la molécula. Es la que aplicaremos a partir de ahora.

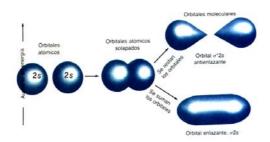
Los enlaces se forman como consecuencia del solapamiento de orbitales atómicos, pero solo intervienen en el enlace aquellos que contienen electrones desapareados, y con espines opuestos (orbitales semillenos).

El solapamiento consiste en la unión de dos orbitales atómicos, formando un orbital común.

Enlace Químico © Raúl González Medina 2011



En realidad se forman dos orbitales, ya que una regla que se cumple es que el número de orbitales inicial y final debe ser el mismo. Cada orbital molecular puede albergar como máximo 2 electrones.



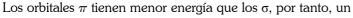
- Uno de los orbitales, denominado **orbital antienlazante**, tiene mayor energía que los orbitales atómicos por separado, y normalmente queda vacío, sin electrones.
- El otro, denominado **orbital enlazante** tiene menor energía que los orbitales atómicos iniciales y en él se sitúa el par de electrones de enlace.

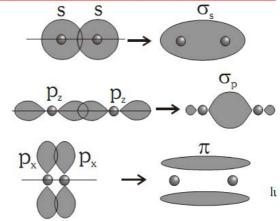
En adelante, nos referiremos únicamente a los orbitales enlazantes.

#### 3.03.4.2.1.- Combinación lineal de Orbitales atómicos

Se produce solapamiento frontal cuando los orbitales que solapan están en el mismo eje que une los dos núcleos (normalmente el eje z). Es el caso de un solapamiento entre dos orbitales s, entre un orbital s y uno p  $(p_z)$ , o entre dos orbitales  $p_z$ . Estos orbitales se denominan orbitales sigma  $(\sigma)$ .

Se produce solapamiento lateral cuando solapan dos orbitales que son perpendiculares al eje de enlace (dos orbitales  $p_x$  ó  $p_y$ ). Los orbitales resultantes se denominan orbitales pi  $(\pi)$ . Son estos orbitales los que dan lugar a los dobles y triples enlaces, ya que previamente se habrá dado entre los átomos un enlace sigma.





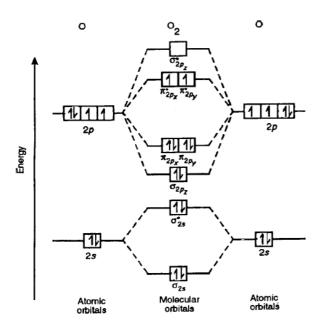
enlace sigma es más estable que un enlace pi. (no obstante, cuando se dan ambos enlaces, el conjunto de los dos da mayor estabilidad que uno solo).

Molécula de ${\sf O}_2$	Molécula de N <sub>2</sub>
El oxígeno tiene configuración electrónica $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$ , cuando se aproximan dos átomos de Oxígeno, solapan frontalmente los OA $2p_x$ , semiocupados formando un enlace $\sigma$ . Se produce también un solapamiento lateral de los OA $2p_v$ originando un enlace $\pi$ .	El nitrógeno tiene una configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ , cuando se aproximan dos átomos de nitrógeno, solapan frontalmente los OA $2p_x$ originando un enlace $\sigma$ , y además se producen solapamientos laterales entre los OA $2p_v$ y OA $2p_z$ originando dos enlaces $\pi$ .
$ \begin{array}{c c}  & \pi_{2p_y-2p_y} \\ \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \\ \hline \sigma_{2p_x-2p_x} \end{array} $	$\pi_{2p_z-2p_z}$ $\pi_{2p_z-2p_z}$ $\pi_{2p_z-2p_z}$

Para el segundo nivel, el orden de llenado de los orbitales moleculares es de menor a mayor energía, y es casi siempre el siguiente:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p}^* < \pi_{2py} = \pi_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2px}^* < \sigma_{2p}^*$$





Aunque existen tres excepciones al orden de llenado, que son el boro (B), el carbono (C) y el nitrógeno (N), que llenan antes los  $\pi_{2px}$  y  $\pi_{2py}$  que los  $\sigma_{2p}$ 

Como ejemplo a la derecha vemos el diagrama de orbitales moleculares del  $O_2$ .

Cuya configuración electrónica sería:

$$O_2: \sigma_{1\mathrm{s}}^2 \sigma_{2\mathrm{s}}^2 \left(\sigma_{2\mathrm{s}}^2\right)^* \sigma_{2\mathrm{p}}^2 \pi_{2\mathrm{py}}^2 \pi_{2\mathrm{px}}^2 \left(\pi_{2\mathrm{py}}^1\right)^* \left(\pi_{2\mathrm{px}}^1\right)^*$$

Que normalmente se escribe:

$$O_2: KK\sigma_{2s}^2 \left(\sigma_{2s}^2\right)^* \sigma_{2p}^2 \pi_{2pv}^2 \pi_{2px}^2 \left(\pi_{2pv}^1\right)^* \left(\pi_{2px}^1\right)^*$$

Donde KK indica que los niveles anteriores (en este caso el nivel 1).

#### 3.03.4.2.2.- Covalencia y promoción electrónica

Se llama **covalencia** o valencia covalente de un elemento al número de electrones desapareados del que dispone o puede disponer, y que equivaldría al número de enlaces covalentes que podría formar. Así por ejemplo la covalencia del oxígeno será 2, puesto que en su configuración electrónica,  $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ , tiene dos electrones desapareados.

¿Pero como explicar la covalencia 2 del Berilio con configuración electrónica  $1s^2$   $2s^2$ ? ¿Y la covalencia 4 del carbono con configuración electrónica  $1s^2$   $2s^2$   $2p^2$ ?.

La TEV resuelve esta anomalía con el concepto de promoción electrónica en la que un átomo podrá promocionar electrones a un nivel energético superior si la energía necesaria no es muy elevada y "la devuelve" cuando se forman los enlaces. Veamos el caso del carbono.

El carbono, en su última capa (2s<sup>2</sup> p<sup>2</sup>) posee un orbital s completo, dos orbitales p a medio llenar, y un orbital vacío. Necesita 4 electrones para

$$C \overset{2s}{\circledast} \overset{2p}{\Leftrightarrow \circ} \longrightarrow C^* \overset{2s}{\Leftrightarrow} \overset{2p}{\Leftrightarrow \circ} \overset{2p}{\Leftrightarrow} \cdot \dot{\varsigma} \cdot$$

completar la capa 2. Para poder formar enlaces con mayor facilidad, el átomo de C pasa a una configuración con mayor energía, llamada estado excitado (C\*). Un electrón del orbital s pasa al orbital p vacío, quedando los 4 e desapareados. De esta forma puede realizar 4 enlaces (valencia covalente 4).

## 3.03.5.- Geometría Molecular

La geometría molecular estudia la disposición tridimensional de los átomos en las moléculas. Existen dos procedimientos para predecir y justificar dicha geometría: el método RPECV y la hibridación de orbitales.

En el estudio de una molécula cobran especial importancia dos magnitudes:

- **Distancia de enlace** (o longitud de enlace): Distancia entre los núcleos de los átomos que enlazan. Esta distancia depende de los elementos que se unan, y de si el enlace es simple, doble o triple (la distancia en un enlace triple es menor que en uno doble, y esta es menor que en uno simple)
- <u>Ángulo de enlace</u>: Ángulo que forman las líneas que unen el átomo central con el resto de los átomos. Los estudiaremos más adelante.



#### 3.03.5.1.- Teoría de repulsión de electrones de la capa de valencia (RPECV)

La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR) hace una simple adición a las ideas de Lewis que permite prever la forma de una molécula dada: "Los pares electrónicos se repelen unos a otros, por lo que se sitúan lo más alejados posible entre sí, minimizando así la energía".

Lo primero que debe hacerse es representar la molécula a estudiar mediante una estructura de Lewis. Distinguiremos entre moléculas sin pares solitarios (pares de electrones no compartidos) y moléculas con pares solitarios.

Moléculas sin pares solitarios: la RPECV predice las siguientes formas de moléculas:

Molécula	Estructura de Lewis	Pares electrónicos	Geometría molecular
BeCl <sub>2</sub>	:Cl — Be — Cl:	2	Cl — Be — Cl lineal
BF <sub>3</sub>	:F: :F-B-F:	3	F 120° triangular plana
CH <sub>4</sub>	н—с—н н	4	H 109,5° tetraédrica
PCl <sub>5</sub>	:ci-ci-ci-	5	Cl 90° Cl bipirámide trigonal
SF <sub>6</sub>	F S F:	6	F octaédrica

**Moléculas con pares solitarios:** Para los pares solitarios se sigue el mismo esquema que para los pares de enlace. Ahora bien, la forma de una molécula viene dada por la disposición de los átomos alrededor del átomo central, por lo que los pares solitarios son, desde ese punto de vista, transparentes. Por otra parte, los pares solitarios ocupan un espacio mayor y más cercano al átomo que los pares de enlace, pues mientras aquellos son atraídos por un único núcleo éstos lo son por dos.

Mol.	Est. de Lewis	PE	PS	P	Geometría electrónica	Geome	tría Molecular
SnCl <sub>2</sub>	:Ci—Sn—Ci:	2	1	3	triangular plana C	Sn Cl	angular
NH <sub>3</sub>	H H—N—H	3	1	4		NH	pirámide trigonal
H <sub>2</sub> O	н—ю—н	2	2	4	tetraédrica	O <109,5° H	angular



Para disminuir las repulsiones, los ángulos tienen que ser mayores alrededor de los pares solitarios y decrecer en el orden (PS,PS) > (PS,PE) > (PE,PE) [PE = par de enlace, PS = par solitario]. En una molécula con pares solitarios de geometría electrónica tetraédrica, los ángulos no son iguales a  $109,5^{\circ}$ , sino que son mayores en torno a los pares solitarios y, por tanto, menores entre pares de enlace. Así, el ángulo H–N–H es de  $107^{\circ}$  en NH $_3$  y el H–O–H es de  $105^{\circ}$  en H $_2$ O.

SF <sub>4</sub>	F-S-F:	4	1	5	bipirámide trigonal	S F	tetraedro deformado o balancín
CIF <sub>3</sub>	: F_CI_F: :F:	3	2	5	bipirámide trigonal		forma de T
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[: <u>]:-</u> ::]-	2	3	5	bipirámide trigonal		lineal
BrF <sub>5</sub>	F—Br—F F F	5	1	6	octaédrica	F F	pirámide cuadrada
XeF <sub>4</sub>	F_Xe_F:	4	2	6	octaédrica	F F	plano-cuadrada

**Moléculas con enlaces múltiples:** En un enlace doble o triple, los dos o tres pares de enlace se encuentran en el espacio situado entre los dos átomos que enlazan. Una forma conveniente de abordar un enlace múltiple es considerar que ocupa una única zona del espacio y **tratarlo como un enlace sencillo**. Ahora bien, un enlace múltiple ocupa más espacio y, tal como pasa con los pares solitarios, los ángulos de enlace en su torno son mayores y ocupan preferentemente las posiciones ecuatoriales de las bipirámides trigonales.

Molécula	Estructura de Lewis	Enlaces	PS		Geometría molecular
CO <sub>2</sub>	O=C=O:	2	0	0=C=O	lineal
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H $C=C$ $H$	3	0	H ←120° C=C H	triangular plana
SOF <sub>4</sub>		5	0		bipirámide trigonal
XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	F Xe=O O	4	1	O Ke	balancín



Molécula	CH <sub>4</sub>	NH₃	H <sub>2</sub> O	HCN
Pares de electrones	4	4	4	2
Pares Enlace (PE)	4	3	2	2
Pares Solitarios (PN)	0	1	2	0
Geometría electrónica	Tetraédrica	Tetraédrica	Tetraédrica	Lineal
Geometría molecular	Tetraédrica	Pirámide Trigonal	Angular	Lineal
Diagrama Lewis	н   Н - С - Н   Н	 H – N – H   H	: O - H         	$H - C \equiv N$

#### 3.03.5.2.- Teoría de la hibridación de Orbitales atómicos

Para dar cuenta de la geometría molecular, y conseguir el máximo solapamiento y la minimización de la energía esta teoría introduce el concepto de hibridación de los Orbitales atómicos.

Llamamos *hibridación* al fenómeno mediante el cual un átomo procede a la combinación interna de sus orbitales, dando lugar a otros nuevos (orbitales híbridos) todos iguales y con la misma energía.

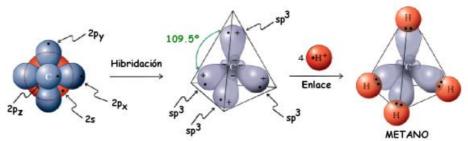
## **É** Tipos de Hibridación:

## **Hibridación SP**<sup>3</sup> o Tetraédrica:

Cuando se estudian los enlaces covalentes en moléculas poliatómicas se encuentran hechos experimentales que contradicen la teoría. Así, se sabe que la molécula de metano CH<sub>4</sub> es regular, ocupando el carbono el centro de un tetraedro y los hidrógenos ocupan los cuatro vértices de éste, siendo los cuatro enlaces equivalentes tanto energéticamente como geométricamente.

$$C(Z = 6): 1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^0 \rightarrow C*(Z = 6): 1s^2 2s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$$

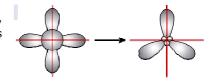
Según esto, los 4 electrones despareados del carbono se encuentran en orbitales atómicos que no sin ni energéticamente ni geométricamente equivalentes, pues un orbital s es esférico y los otros tres p son lobulares, que darían dos tipos de enlace. Estas discrepancias pueden ser explicadas admitiendo el fenómeno de la hibridación, mediante el cual el orbital "s" y los tres orbitales "p" se mezclan y resultan cuatro orbitales híbridos llamados SP³, que ya si son equivalentes.



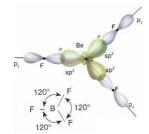
A este tipo de hibridación se la llama hibridación SP<sup>3</sup> o tetraédrica y es el resultado de la unión de 1 orbital s y tres orbitales p todos ellos con electrones desapareados. Su ángulo de enlace es de 109,5°

#### **Hibridación SP**<sup>2</sup> o Trigonal:

Este tipo de hibridación la presentan aquellas moléculas como el  $BF_3$ , en la que el Boro tiene 3 electrones desapareados 1 en orbitales s y dos en orbitales p.

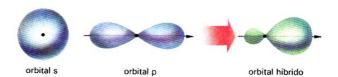






Es el resultado de la combinación de tres orbitales, uno s y dos p, que dan lugar a tres orbitales  $SP^2$ , que se sitúan en el espacio formando un triángulo equilátero.

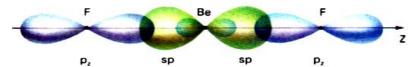
Su ángulo de enlace es de 120° y esta hibridación también se da en los compuestos del carbono con doble enlace.



#### **Hibridación SP o Lineal:**

Resulta de la combinación de un orbital s y otro p, originándose dos orbitales híbridos sp, que se sitúan en el espacio linealmente.

Es característica de elementos como el Berilio y los compuestos del carbono con triple enlace. Su ángulo de enlace es de 180°.



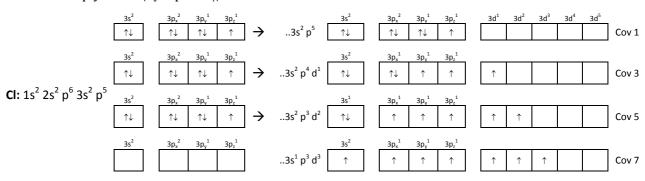
#### **4** Otras hibridaciones:

A partir del tercer periodo, los elementos van a tener orbitales d vacíos, lo cual va a permitir la aparición de nuevos tipos de hibridación en los que intervengan estos orbitales.

Los elementos del grupo VA, presentan **hibridación**  $sp^3d$ , en la que intervienen un orbital s, tres p y uno d.

Los elementos del grupo VIA presentarán hibridación  $sp^3d^2$ , que se corresponde con la unión de un orbital s, tres p y dos d.

Por último los elementos del VIIA presentarán hibridación  $sp^3d^3$ , que se corresponderá con la unión de un orbital s tres p y tres d. (Ejemplo: IF<sub>7</sub>)





- Sólo producirán enlace aquellos orbitales que contengan electrones desapareados.
- Si alguno de los orbitales híbridos contiene pares de electrones de no enlace, el mayor poder repulsivo de estos pares de electrones desviará al resto de orbitales, haciendo que los ángulos difieran de los expuestos en la tabla anterior.
- Es posible que, tras calcular el tipo de hibridación, queden en el átomo central orbitales con electrones desapareados, que no intervienen en la hibridación (por ejemplo, en el CO). Estos orbitales darán lugar a solapamiento lateral (π), originando dobles o triples enlaces.

#### En resumen:

Tipo	Orbitales implicados	Geometría	Tipo orbítales híbridos	Ángulo de enlace	Ejemplo
Sp	1S+1P	Lineal	Linear	180°	$BeCl_2$
Sp <sup>2</sup>	1 S + 2 P	Triangular Plana	120°	120°	BF <sub>3</sub>
Sp <sup>3</sup>	1S+3P	Tetraédrica	109.5°	109,5°	CH <sub>4</sub>
Sp³d	1 S + 3P + 1 d	Bipirámide trigonal	120°	90° 120°	PCl <sub>5</sub>
Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	1 S + 3P + 2 d	Octaédrica	90°	90°	SF <sub>6</sub>
Sp³d³	1 S + 3P + 3 d	Bipirámide Pentagonal	179 pm   F   72°   F   186 pm   F	72° 90°	IF <sub>7</sub>

Aunque ambos métodos tienen como finalidad encontrar o justificar la geometría molecular, se puede decir que el método RPECV permite hacer predicciones de la forma de las moléculas, y que la teoría de la hibridación se ocupa, más bien, de encontrar justificaciones teóricas a la geometría ya conocida.

Si agrupamos ambas teorías, las podemos representar en la siguiente tabla:



2   2   0   MX <sub>2</sub>   Lineal   Lineal   Lineal   SP   0   180   CC   CC   CC   CC   CC   CC   CC	Número Total de pares de e e en el átomo central	Nº de coordinación del átomo central	PE	PS	Fórmula	Geometría electrónica	Geometría Molecular	Hibridación	μ	α	Ejemplos
3 3 0 MX <sub>3</sub> 2 2 1 MX <sub>3</sub> E  4 4 0 MX <sub>4</sub> 4 3 3 1 MX <sub>3</sub> E  Tetraédrica  2 2 2 MX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> 5 5 0 MX <sub>5</sub> 5 4 4 1 MX <sub>4</sub> E  Bipirámide trigonal  3 3 2 MX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> Bipirámide trigonal  3 3 2 MX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> 5 5 1 MX <sub>5</sub> E  Cotaédrica  Cotaédrica  Cotaédrica  Cotaédrica  Cotaédrica  Triangular Pana  Sp²  ≠0 <120 se  ≠0 se  ¥0 se  ¥	2	2	2	0	$MX_2$	Lineal		SP	0	180	HgCl <sub>2</sub> Cdl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Be
2   2   1   MX <sub>2</sub> E   Plana	. 3	3	3	0	$MX_3$			. SP <sup>2</sup>	0	120	BF <sub>3</sub> BI <sub>3</sub> GaI <sub>3</sub>
4 4 0 MX <sub>4</sub> 3 3 1 MX <sub>3</sub> E  Tetraédrica  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  2 2 2 MX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> 5 5 0 MX <sub>5</sub> Bipirámide Trigonal  Angular  0 109 Ig SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  2 2 1 MX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> St  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  4 4 1 MX <sub>4</sub> E Bipirámide trigonal  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  4 4 1 MX <sub>4</sub> E Spirámide Trigonal  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  4 4 1 MX <sub>4</sub> E Spirámide Trigonal  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  4 4 1 MX <sub>4</sub> E Spirámide Trigonal  SP³ ≠0 <109 M <sub>H</sub> P  120 St Spirámide Trigonal  Spirámide Trigo	Ü	2	2	1	MX <sub>2</sub> E	Plana		<b>31</b>	≠0	<120	SnCl <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>
3   3   1   MX <sub>3</sub> E		4	4	0	MX <sub>4</sub>				0	109	CH <sub>4</sub> [BF <sub>4</sub> ]
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	3	3	1	MX <sub>3</sub> E	Tetraédrica	X X X X X X X X X Y X Y X Y X Y X Y X Y	SP <sup>3</sup>	≠0	<109	NH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>†</sup> PH <sub>3</sub>
5 5 0 MX <sub>5</sub> 4 4 1 MX <sub>4</sub> E Bipirámide trigonal  3 3 2 MX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> 2 2 3 MX <sub>2</sub> E <sub>3</sub> 6 6 0 MX <sub>6</sub> 6 5 5 1 MX <sub>5</sub> E Octaédrica  6 5 5 1 MX <sub>5</sub> E Octaédrica  6 6 9 MX <sub>6</sub> 6 6 9 MX <sub>6</sub> 6 6 9 MX <sub>6</sub> 6 7 90 Statistical destriction of trigonal destriction of the trigonal destriction of trigonal destriction		2	2	2	$MX_2E_2$				≠0	<109	H₂O H₂S
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		5	5	0	MX <sub>5</sub>		Bipirámide Trigonal		0		PCl <sub>5</sub> SbCl <sub>5</sub>
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	4	4	1	MX <sub>4</sub> E		Forma de Balancín	dSP <sup>3</sup>	≠0		SF₄ TeCl₄
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		3	3	2	$MX_3E_2$		X		≠0	<90	CIF <sub>3</sub> BrF <sub>3</sub>
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		2	2	3	MX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>		X		≠0	180	XeF <sub>2</sub>
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		6	6	0	MX <sub>6</sub>		90° Octaédrica		0	90	SF <sub>6</sub> [SiF <sub>6</sub> ] <sup>-2</sup>
Pirámide cuadrada	6	5	5	1	MX <sub>5</sub> E	Octaédrica	XIIIAIIIX 200,	d <sup>2</sup> SP <sup>3</sup>	≠0	<90	BrF <sub>5</sub> IF <sub>5</sub>
							x x				XeF <sub>4</sub> [BrF <sub>4</sub> ]



## 3.03.6.- Polarización del enlace covalente

Cuando tenemos una molécula diatómica, el PE debe quedar a igual distancia entre ambos núcleos. En este caso se dice que el enlace es covalente puro. Si los dos elementos que forman el enlace son distintos, el elemento más electronegativo atraerá con mayor fuerza a dichos electrones, con lo que éstos quedan más cerca de éste, y por tanto más lejos del otro elemento (el menos electronegativo). Se formará por tanto, un dipolo eléctrico en el que el elemento más electronegativo tendrá una carga parcial negativa y el otro positiva.

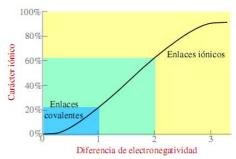
Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los átomos, más polar será el enlace. Los enlaces con una diferencia de electronegatividad menor de 1 se pueden considerar covalentes, mientras que los enlaces con una diferencia mayor de 2 se pueden considerar iónicos, véase figura.

La magnitud que mide la polaridad de un enlace se llama **momento dipolar**, esta magnitud es vectorial y se calcula mediante:

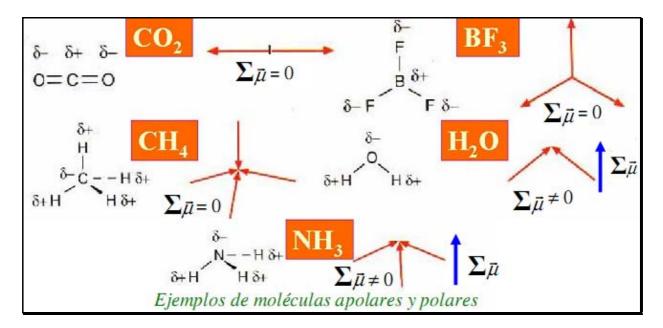
$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

donde q es la carga y d la distancia entre ambos átomos.

Puede ocurrir que una molécula sea apolar aunque tenga enlaces polares, esto ocurre en moléculas que tengan todos sus pares de electrones compartidos y unidos a átomos iguales. Así como en



moléculas, que teniendo algún par de electrones sin compartir tengan algún tipo de simetría geométrica (o plano de simetría). Esto ocurre debido a que se anulan entre sí los momentos bipolares de los distintos enlaces.



<u>Ejemplo 3.5:</u> Estudia la polaridad de las moléculas CH₄ y CH₃Cl.

La molécula de CH<sub>4</sub> tiene enlaces polares C-H, puesto que ambos elementos son distintos, pero en su estructura tetraédrica todos estos momentos bipolares se anularían, dando como resultado una molécula Apolar.

Por el contrario, en la molécula CH₃Cl, esto no ocurriría y por tanto sería una molécula Polar.

## 3.03.7.- Propiedades de los Compuestos Covalentes

Son muchos más difíciles de generalizar que las propiedades de los compuestos iónicos, porque hay una gran diversidad.



Para estudiar sus propiedades, podemos dividir los compuestos covalentes en dos clases: los compuestos covalentes atómicos y los moleculares:

#### 3.03.7.1 - Sustancias Atómicas

Es un grupo muy reducido de compuestos, pero con unas propiedades muy características.

Los compuestos de este grupo van a tener siempre algún elemento de los que se encuentran alrededor de a línea de separación entre metales y no metales como el C, Si, Ge, B, etc..

Entre los compuestos más característicos de este grupo está el diamante que es carbono puro cristalizado, el cuarzo que es  $SiO_2$  y los carburos.

Este enlace especial, se debe a que no existen moléculas discretas de los elementos que forman el compuesto, sino que todos los átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes formando una sola molécula gigantesca.

#### Sus propiedades son:

- ✓ Forman redes cristalinas.
- ✓ Sus puntos de fusión son altísimos.
- ✓ Su dureza es la más alta de todos los compuestos conocidos; el diamante es el de mayor con una dureza 10.
- ✓ Son insolubles en cualquier disolvente.

#### 3.03.7.2.- Sustancias Moleculares

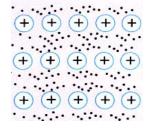
Están constituidas por los demás compuestos covalentes.

## Sus propiedades son:

- ✓ La mayoría son gases a temperatura ambiente, pero cuando las fuerzas intermoleculares son mas intensas pueden ser líquidos e incluso sólidos.
- ✓ En estado sólido son sustancias blandas
- ✓ Las sustancias polares son solubles en disolventes polares como el agua.
- ✓ Las sustancias no polares son solubles en disolventes no polares como el éter, benceno y CCl₄.
- ✓ No son buenos conductores de la electricidad.

## 3.04.- Enlace Metálico

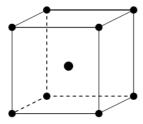
Este enlace es propio de los elementos metálicos y sus aleaciones. Los metales se caracterizan por tener bajo potencial de ionización, lo que les hace perder con facilidad los electrones de valencia que se van a encontrar libres formando la llamada nube electrónica o mar de electrones del metal que envuelve a todos los átomos que están muy cerca los unos de los otros, formando redes de empaquetamiento compacto de números de coordinación bastante altos, entre 8 y 12.



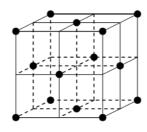
Las redes cristalinas que forman son principalmente:

- Cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (I.C.= 8). Ej: Li, Na, K, Ba, Fe, etc.
- Cúbica centrada en las caras (FCC) (I.C.= 12). Ej: Ca, Sr, Fe, Ni, Cu, Ag, Au, etc.
- Hexagonal compacta (I.C.=12). Ej: Be, Mg, Co, Zn, etc.

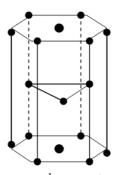




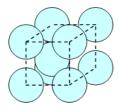


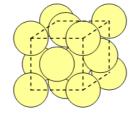


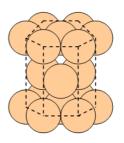
cúbica centrada en las caras



hexagonal compacta

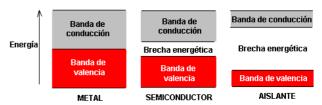






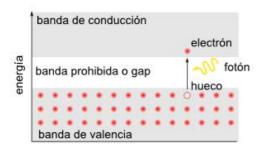
#### 3.04.1.-Teoría de Bandas

El modelo cuántico más sencillo, se denomina modelo de bandas o teoría de bandas y procede de la TOM. En él se considera el enlace metálico como un caso extremo de enlace covalente, en el cual los electrones de valencia de todos los átomos son compartidos conjunta y simultáneamente.



La **Teoría de bandas** considera que los compuestos metálicos poseen una banda de valencia, formada por los orbitales atómicos de valencia, y otra llamada banda de conducción formada por los primeros orbitales atómicos vacíos, entre las cuales hay una zona de separación, llamada banda prohibida porque en ella no se pueden alojar los electrones de cualquiera de ellas.

Según esto los metales pueden ser:



- **Sustancias aislantes**, donde existe una gran separación entre ambas bandas.
- **Semiconductores**, en los que la banda de valencia es bastante estrecha, por lo que puede haber algunos saltos de la banda de valencia a la de conducción.
- Conductores, como metales que son, carecen de banda prohibida, y tienen la banda de valencia y de conducción solapadas.

#### Propiedades de los metales:

- ✓ Son sólidos a temperatura ambiente, a excepción del mercurio.
- ✓ Los puntos de fusión\* son altos, excepto para los alcalinos que son moderados.
- ✓ Son dúctiles y maleables lo que significa que pueden formar láminas y alambres finos.
- ✓ En general suelen tener dureza media, a excepción de los alcalinos con dureza baja.
- ✓ Tienen elevada conducción térmica y eléctrica.
- ✓ Son insolubles en los disolventes moleculares habituales, sino que lo hacen unos en otros formando aleaciones y amalgamas.
- ✓ Poseen brillo, un brillo característico llamado metálico, debido a su capacidad de reflejar la luz.



\* En un periodo la temperatura de fusión aumenta hacia la derecha, mientras que en un grupo lo hace hacia arriba.

Ejemplo 3.6: Justifica por qué los semiconductores conducen mejor la corriente eléctrica en caliente que en frío.

Pues porque si aumentamos la temperatura, los electrones tendrán más energía y saltar la banda prohibida les cuesta menos trabajo, conduciendo así la electricidad.

#### 3.05.- Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son aquellas que mantienen unidas las moléculas de los distintos compuestos y de las que depende el estado de agregación de los mismos. Se trata de fuerzas mucho más débiles que las intramoleculares, lo que explica que se necesite mucha menos energía para provocar un cambio de fase que para disociar una molécula.

Estas fuerzas se deben a la existencia de dipolos, y las mas características son el enlace de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals.

En general refuerzan al enlace covalente.

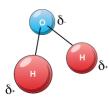
#### 3.05.1.- Enlace de Hidrógeno

Tienen lugar en moléculas que cumplen dos condiciones:

- a) Que uno de los elementos que forma en enlace sea H.
- b) Que el otro sea de pequeño tamaño y muy electronegativo.

Esta segunda condición solo la cumplen F, O, N por tanto solo aparecen enlaces de hidrógeno en las uniones F-H, O-H y N-H, por ejemplo en las moléculas de HF,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , ácidos orgánicos, alcoholes....

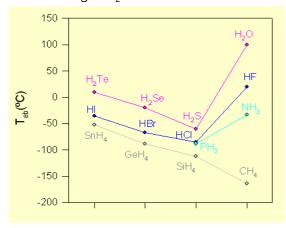
	T <sub>fusión</sub>	T <sub>ebullición</sub>						
H <sub>2</sub> O	0 100							
H <sub>2</sub> S	H₂S -63 -60							
H₂Se	Se -54 -42							
H₂Te -64 -42								
		on y ebullición nfígenos en °C						



Este enlace se forma debido a que al haber bastante diferencia de electronegatividad entre H y el elemento que se une con él se forma un dipolo bastante acentuado, produciéndose fuerzas de atracción entre los átomos de una molécula y los de las moléculas vecinas.

htydrogen books

Como hemos dicho, refuerza al enlace covalente de forma que moléculas que deberían de ser gases a temperatura ambiente puedan ser líquidos, tal y como le ocurre al agua  $H_2O$ .



Como se observa en la gráfica, los puntos de ebullición del HF,  $\rm H_2O$  y NH $_3$  son más altos de lo esperado, según la tendencia observada en las combinaciones del hidrógeno con los elementos de los diversos grupos.

Esto es debido a que, en estos casos, se forman asociaciones moleculares, a causa del enlace por puente de hidrógeno, que es necesario romper para provocar el cambio de estado; por eso, los puntos de fusión y ebullición resultan más elevados.

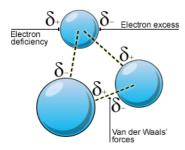
Fuerzas de este tipo también están presentes en compuestos como alcoholes, azúcares, ácidos orgánicos, etc., y es la causa de las relativamente altas temperaturas de fusión y ebullición de estos compuestos.

Hay que recalcar que las fuerzas por puente de hidrógeno se establecen entre los elementos muy electronegativos indicados (F, O y N) y un hidrógeno de una molécula vecina; y siempre que en ambas moléculas aparezcan, a su vez, directamente unidos.



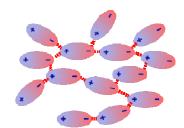
### 3.05.2.- Fuerzas de Van der Waals

En general son menores que los enlaces de hidrógeno, aunque aumentan mucho con el tamaño de la molécula. Aparecen en todos los compuestos covalentes sean polares o apolares, aunque el hecho de aparecer en compuestos apolares es más difícil de explicar.



La aparición de estas fuerzas en los compuestos apolares, se explica mediante el movimiento electrónico. Puede ocurrir que al estar los electrones en movimiento, haya más electrones en una zona que en otra, y esto hace que dicha zona quede con un exceso de carga negativa, y por tanto el otro extremos de la molécula con exceso de carga positiva, formándose un dipolo instantáneo. Como los electrones siguen en movimiento, la molécula puede adaptar inmediatamente una distribución diferente, por lo que los dipolos que se habían formado desaparecen.

La aparición de estos dipolos instantáneos, inducen a la formación de nuevos dipolos en las moléculas vecinas, y es así como justificamos la aparición de las fuerzas de Van der Waals en las moléculas apolares.



#### Existen tres tipos de fuerzas de Van der Waals:

- Orientación o Keesom: Se dan entre dipolos permanentes (Compuestos polares)
- Inducción o **Debye**: Se dan entre dipolo permanente y dipolo inducido.
- Dispersión o de **London**: Se dan entre dipolos instantáneos y su intensidad es mayor cuanto mayor sea el tamaño de la molécula.

Las fuerzas de London se hacen más fuertes a la vez que el átomo o molécula en cuestión se hace más grande. Esto es debido a la polarizabilidad incrementada de moléculas con nubes electrónicas más grandes y dispersas. Este comportamiento puede ejemplificarse por los halógenos (del más pequeño al más grande:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ). El diflúor y el dicloro son gases a temperatura ambiente, el dibromo es un líquido, y el diyodo es un sólido. Las fuerzas de London también se hacen fuertes con grandes cantidades de superficie de contacto. Una mayor área superficial significa que pueden darse más interacciones cercanas entre diferentes moléculas.

Las sustancias polares presentan los tres tipos mientras que las apolares solo de dispersión.

Como hemos visto, estas fuerzas son muy débiles en general, aunque en moléculas grandes podrían alcanzar un nivel parecido a los enlaces de hidrógeno.

#### Siempre que se produce un enlace de hidrógeno, también se producen las tres fuerzas de Van der Waals.

Un ejemplo de donde actúan estas fuerzas dipolo-dipolo es el bromo, que es líquido a temperatura ambiente, mientras que el yodo es sólido.

#### Ejemplo 3.7: Dados los siguientes compuestos: $H_2S$ , $BCl_3$ y $N_2$ Indique razonadamente la especie que tendrá un menor punto de fusión.

Las moléculas  $N_2$  y BCl<sub>3</sub> son apolares porque en la molécula de nitrógeno, los enlaces son apolares y en la molécula BCl<sub>3</sub> su geometría triangular plana hace que se anulen los momentos bipolares. La molécula de  $H_2S$  es polar por tener enlaces polares y por tener pares de electrones solitarios.

Como la molécula de  $H_2S$  es polar, presenta los tres tipos de fuerzas de Van Der Waals y por tanto será la de mayor punto de fusión. En cuanto a las otras dos, como ambas son apolares, ambas tendrán puntos de fusión más bajos que la de  $H_2S$ .

El  $N_2$  y el  $BCl_3$  solo presentan fuerzas intermoleculares de dispersión o tipo London (dipolo instantáneo - dipolo inducido). Estas fuerzas son menores para  $N_2$  por ser una molécula de menor tamaño que la de  $BCl_3$  (de menor masa molecular).

Por tanto la molécula de menor punto de fusión será de de N<sub>2</sub>, le seguirá la de BCl<sub>3</sub> y por último la de mayor que será la de H<sub>2</sub>S.



## 3.06.- Resumen de las características de los compuestos

Compuestos		Covalente Molecular	Covalente atómico	lónico	Metálico
Partículas constituyentes		Moléculas	Átomos	Cationes y aniones	Cationes y electrones
Fuerzas de enlace		Van der Waals Enlace de Hidrógeno	Electrones compartidos (Enlace. Covalente)	Atracción electros. catión – anión (Enlace Iónico)	Atracción electrostática Catión – electrones (Enlace metálico)
Propiedades	Mecánicas	Muy blandos	Muy duros	Duros y frágiles	Duros o blandos
	A T ambiente	Gases	Sólidos	Sólidos	Sólidos
	Eléctricas	Aislantes	Aislantes	Aislantes (Conductores en disolución acuosa)	Conductores
	Puntos de Fusión y Ebullición	Bajos o moderados	Muy altos	Altos	Moderados o altos
	Solubilidad	Disolventes polares o apolares	Insoluble	Disolventes polares	Insoluble, aunque soluble en otros metales formando aleaciones
Ejemplos		Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	SiO₂, Ge	NaCl, K₂CO₃	Na, Fe

## 3.07.- Ejercicios Resueltos

1.- Escribir las estructuras de Lewis para  $H_2O$  y HCl y decidir si tienen momento dipolar ambas estructuras.

Las respectivas estructuras son:

$$H-\ddot{O}-H$$
  $H-\ddot{C}I$ :

En ambos casos, la diferencia de electronegatividad entre los elementos constitutivos de la molécula hace que aparezca momento dipolar. En la molécula de agua, si ésta fuera lineal, ambos momentos bipolares se anularían siendo la molécula apolar, pero como sabemos que su geometría es angular, esto no pasa. Por tanto las dos moléculas son polares, sobre todo la segunda que presenta enlace iónico.

2.- La geometría de la molécula de  $SF_6$  es un octaedro regular, con el azufre en el centro y los átomos de F en cada uno de los vértices. Explicar, basándote en la configuración electrónica del azufre, por qué adopta esta forma.

Las configuraciones electrónicas de amos elementos son:

En la configuración electrónica del azufre, se ve que solamente puede tener dos electrones desapareados correspondientes a los orbitales 3p. Como debe tener 6 electrones desapareados, promociona electrones a los orbitales d, que están vacíos, dando lugar a la siguiente configuración:

Para que todos los enlaces S-F sean iguales ocurre una hibridación de orbitales en la que se combinan un orbital s, tres orbitales p y dos d para formar 6 orbitales híbridos sp³d² que se disponen geométricamente en los vértices de un octaedro regular porque de esta forma es como más alejados están unos de otros y la estabilidad de la molécula será máxima.



### 3.- Indicar si son ciertas las siguientes afirmaciones, razonando las respuestas:

#### a) La conductividad de las redes cristalinas depende de la electronegatividad del anión.

No es cierta, los sólidos cristalinos no son conductores, independientemente de quien forme la red, ya que no hay cargas libres

#### b) La conductividad de los metales aumenta con la temperatura.

Falso. Al aumentar la temperatura aumenta la movilidad de los electrones, pero también de los núcleos, con lo cual aumenta el número de choques entre los primeros y estos. Ello supone dificultar dicha movilidad, con lo que la conductividad disminuye.

#### c) Los sólidos moleculares funden a temperaturas inferiores a las de los sólidos iónicos.

Verdadera. Los sólidos moleculares están unidos por fuerzas de Van der Waals, bastante más dñebiles que las electrostáticas que mantienen unidos a los iones de la red cristalina.

#### d) Los electrones de valencia de los metales están deslocalizados.

Verdadera. Dicha deslocalización es la responsable de las propiedades mas características de los metales (conductividad, brillo, maleabilidad...)

#### 4.- ¿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.

#### 5.- ¿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.

# 6.- Explica por qué las moléculas de $BF_3$ , $AIH_3$ 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:

$$\begin{array}{ccc} :\ddot{\mathbf{F}}-\mathbf{B}-\ddot{\mathbf{F}}: & \mathbf{H}-\mathbf{A}\mathbf{I}-\mathbf{H} \\ & \mathbf{F}: & \mathbf{H} \end{array}$$

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 electrones como por ejemplo:  $NH_3$  y .  $H_2O$ 

## 7.- En cada una de las siguientes parejas de sólidos iónicos, indica razonadamente cuál tiene menor y cuál mayor energía reticular: a) NaF y KF ; b) MgO y MgCl $_2$ ; c) CaO y CsI

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

a) KF 
$$<$$
 NaF ; b) MgCl<sub>2</sub> $<$  MgO ; c) CsI  $<$  CaO

## 8.- 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:

$$p.f. (BrLi) < p.f. (LiF) < p.f. (CaS) < p.f. (CaO)$$



## 9.- Predice la geometría de las siguientes moléculas o iones a partir del modelo RPECV: CHCl<sub>3</sub>; $SiF_4$ ; $SO_3$ ; $CO_3^{2-}$ .

## 10.- Expón brevemente las analogías y las diferencias entre el método RPECV y la teoría de hibridación.

Ambos métodos tienen como finalidad encontrar o justificar la geometría molecular. Sin embargo, el método RPECV es cualitativo, basado en consideraciones electrostáticas simples, mientras que la teoría de la hibridación forma parte de los métodos cuánticos y conduce a resultados cuantitativos.

En general, se puede decir que el método RPECV permite hacer predicciones aproximadas, y que la teoría de la hibridación se ocupa, más bien, de encontrar justificaciones teóricas a la geometría ya conocida.

## 11.- Defina el concepto de energía de red y ordene justificadamente los compuestos iónicos NaF, KBr y MgO según los siguientes criterios:

#### a) Energía de red creciente.

Se define la energía de red (energía reticular) como la energía desprendida al formarse un cristal iónico a partir de los iones en estado gaseoso. La energía de red es directamente proporcional al producto de las cargas de aniones y cationes, e inversamente proporcional a la distancia que los separa. Este último factor depende fundamentalmente del volumen de los iones enlazados.

En el NaF y el MgO tanto los aniones como los cationes pertenecen al mismo periodo y aunque existen diferencias de tamaño entre los iones y cationes de los dos compuestos, en este caso, la mayor carga de los iones en el MgO  $(O^{2-} y Mg^{2+})$  es lo que determina que este compuesto tenga una mayor energía de red que el NaF.

El NaF tiene mayor energía reticular que el KBr ya que sus iones,  $Na^+yF^-$ , tienen un volumen menor que los iones  $K^+yB^-$ , por lo que al estar los centros de las cargas más cercanos la atracción entre ellos es mayor.

El orden de energía de red es:

#### b) Punto de fusión creciente.

Cuanto mayor es la energía de red, más difícil es romper un enlace iónico y por lo tanto fundir el compuesto. Por ello el orden creciente de puntos de fusión coincide con el orden creciente de energías reticulares establecido en el apartado anterior:

## 12.- Considerando las sustancias $\mathrm{Br}_{\mathrm{2}}$ , $\mathrm{SiO}_{\mathrm{2}}$ , Fe , HF y NaBr, justifique en función de sus enlaces

### a) Si son o no solubles en agua.

Las moléculas polares son solubles en disolventes polares como el agua, mientras que las sustancias apolares son solubles en disolventes apolares.  $Br_2$ : Es una molécula apolar, ya que los átomos que se unen por enlace covalente poseen la misma electronegatividad (m=0). Por tanto, no es soluble en agua.  $SiO_2$ : Se encuentra formando parte de una gran red o cristal covalente, formado por enlaces covalentes continuos. Este compuesto es insoluble en todos los disolventes, ya que para separar las partículas de la red es necesario romper muchos enlaces covalentes. Por tanto, no se disuelve en agua. Fe: Es un elemento metálico insoluble en agua. HF: Es una molécula covalente polar porque los átomos que se unen presentan electronegatividades diferentes. Esta molécula, por tanto, si es soluble en agua. NaBr: Estos átomos se unen mediante enlace



iónico formando una red tridimensional que es soluble en agua. El agua disuelve fácilmente estos sólidos debido a que los dipolos del disolvente se orientan en torno a los iones del cristal.

#### b) Si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.

Las sustancias covalentes como  $Br_2$ ,  $SiO_2$  y HF, son malos conductores de la corriente eléctrica al no poseer para de electrones libres. El Fe como metal que es, es buen conductor de la corriente eléctrica debido a la movilidad de sus electrones de valencia. En el NaBr los iones están fijos en la red, por lo que la inmovilidad de las cargas hace que no sea buen conductor de la corriente. En cambio cuando está disuelto o fundido si los es, porque los iones están libres.

## 13.- Dadas las siguientes sustancias: $H_2$ , NaF , $H_2O$ , C (diamante) y $CaSO_4$

- a) Explicar el tipo de enlace que presenta cada una.
  - ➢ H₂: enlace covalente sencillo entre dos átomos de H. Las moléculas se asocian entre sí por fuerzas de Van der Waals.
  - NaF: enlace iónico formando una red cristalina tridimensional.
  - ➢ H₂O: dos enlaces covalentes sencillos H O. Las moléculas se unen entre sí por enlaces de hidrógeno, debido a la gran diferencia de electronegatividad entre H y O.
  - C (diamante): sólido covalente, red tridimensional de átomos de carbono unidos por enlace covalente.
  - > CaSO4: enlace iónico formando una red cristalina tridimensional.

#### b) El estado de agregación para esas sustancias en condiciones normales.

- H<sub>2</sub>: gaseoso. NaF: sólido.
- ➤ H<sub>2</sub>O: líquido debido a los enlaces de hidrógeno entre moléculas.
- C (diamante): sólido.
- ➤ CaSO<sub>4</sub>: sólido.

## 3.08.- Ejercicios Propuestos

- 1.- Escribe La estructura de Lewis del ión oxonio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ¿Cómo son sus enlaces?
- 2.- A) Por qué si existen los cloruros PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> y NCl<sub>3</sub>, no existe en cambio el NCl<sub>5</sub>?
- b) ¿Qué número máximo de enlaces covalentes podrían formar el Be, Al, Si, F y P con el hidrógeno?.
- 3.- Considerar los tres elementos siguientes cuyos números atómicos se indican entre paréntesis: A(Z=12), B(Z=17), C(Z=13). Discutir la veracidad de las afirmaciones siguientes, razonando las respuestas.
  - a) Los átomos de A tenderán a formar compuesto covalente con los de B de fórmula AB<sub>2</sub>
  - b) Los átomos de B se unirá para formar una molécula biatómica con enlace covalente.
  - c) Los átomos de B se unirán a los de C para formar un compuesto iónico de fórmula CB.
  - d) Los átomos de A se unirán entre si mediante enlace metálico.
- 4.- Dos elementos A y B tienen números atómicos, respectivamente, 17 y 56.
  - a) Escribir su configuración electrónica.
  - b) ¿Qué tipo de enlace formaran los átomos de A entre sí?.
  - c) ¿Qué enlace formarán los átomos de B entre sí?
  - d) ¿Qué tipo de enlace formaran los átomos de A con los de B?.
- 5.- Representar primero las fórmulas electrónicas por puntos (estructura de Lewis) para cada una de las especies que se dan a continuación y luego, utilizando el modelo de Repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, predecir la geometría de las mismas especies.  $SiH_4$ ,  $CO_2$ ,  $OF_2$
- 6.- Dibujar los diagramas de Lewis  $\, y \,$  describir la geometría de las moléculas siguientes:  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , HCN. ¿Cuáles de ellas son polares?
- 7.- a) Los enlaces Flúor-Boro y nitrógeno hidrógeno ¿Son Polares o Apolares?
  - b) Las moléculas BF<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub> ¿Son Polares o no Polares?



- 8.- Al comparar dos moléculas muy similares  $CO_2$  y  $SO_2$  se observa que en la primera el momento dipolar es nulo, mientras que en la segunda no lo es. Justifíquelo de forma razonada.
- 9.- ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene mayores las fuerzas intermoleculares de atracción? ¿Por qué?.  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $H_2$ .
- 10.- Los átomos A, B, C y D, corresponden a elementos del mismo periodo y tienen 1,3,5,7 electrones de valencia. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas.
  - a) ¿Qué elemento tendrá mayor energía de ionización (E.I.)?, ¿Cuál tendrá mayor carácter metálico? ¿Y mayor radio atómico?
  - b) ¿Qué formula tendrán los compuestos formados con A y D? ¿Y con B y D?
  - c) El compuesto formado por C y D ¿Será iónico o covalente?
  - d) ¿Qué tipo de enlace tendrá una sustancia que solo contenga átomos de A?.
- 11.- Se considera los compuestos iónicos formados por un mismo anión y los cationes de los metales alcalinos. A medida que aumenta el número atómico de los metales alcalinos  $\dot{c}$ Cómo varia el punto de fusión de los compuestos iónicos?.
- 12.- Dados los elementos A,B,C,D de números atómicos 9, 12, 19 y 34, respectivamente, se pide:
  - a) Escribir la configuración electrónica de cada uno
  - b) Señalar, justificando brevemente, cual será más electronegativo y cual será menos electronegativo.
  - c) Si se combinase el A con el C ¿Cuál sería la fórmula del compuesto correspondiente? ¿De qué tipo sería el enlace entre A y C? ¿Por qué?.
- 13.- Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos neutros:

A: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> B: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup> C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> D: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

Indique el tipo predominante de enlace y escribir sus fórmulas entre los posibles compuestos que pueden formarse cuando se combinan:

a) AyC b)ByD

- 14.- a) Represente el ciclo de Born-Haber para el fluoruro de litio.
  - b) Calcule el valor de la energía reticular del fluoruro de litio sabiendo:

Entalpía de formación del [LiF(s)] = -594'1 kJ/mol

Energía de sublimación del litio =  $155^{\circ}2$  kJ/mol

Energía de disociación del  $F_2 = 150$ '6 kJ/mol

Energía de ionización del litio = 520'0 kJ/mol

Afinidad electrónica del flúor = -333'0 kJ/mol.

Sol: U=-1011,6 KJ/mol

- 15.- 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 ( $\Delta$ Hf) del bromuro de sodio en función de las siguientes variables: la energía de ionización (I) y el calor de sublimación (S) del sodio, la energía de disociación (D) y la afinidad electrónica (AE) del bromo y la energía reticular (U) del bromuro de sodio.
- 16.- A las siguientes especies: X<sup>-</sup>, Y y Z<sup>+</sup>, les corresponden los números atómicos 17, 18 y 19, respectivamente. (Sept 2007)
  - a) Escriba la configuración electrónica de cada una de ellas.
  - b) Ordene razonadamente, de menor a mayor, las diferentes especies según su tamaño y su energía de ionización.
  - c) ¿Qué especies son X- e Y?
  - d) ¿Qué tipo de enlace presenta ZX? Describa brevemente las características de este enlace.
- 17.- Considere los elementos A (Z = 12) y B (Z = 17). Conteste razonadamente: (Sept-2009)
  - a) ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de A y de B?
  - b) ¿Cuál es el grupo, el periodo, el nombre y el símbolo de cada uno de los elementos?
  - c) ¿Cuál tendrá mayor su primera energía de ionización?
  - d) ¿Qué tipo de enlace que se puede formar entre A y B? ¿Cuál será la fórmula del compuesto resultante?



- 18.- Considere las moléculas de HCN, CHCl<sub>3</sub> y Cl<sub>2</sub>O. (Mad:Junio-2011)
  - a) Escriba sus estructuras de Lewis.
  - b) Justifique cuales son sus ángulos de enlace aproximados.
  - c) Justifique cual o cuales son polares.
  - d) Justifique si alguna de ellas puede formar enlaces de hidrogeno.
- 19.- Considere las sustancias: cloruro de potasio, agua, cloro y sodio. (Mad:Sept-2010FG)
  - a) Indique el tipo de enlace que presenta cada una de ellas.
  - b) Escriba las configuraciones de Lewis de aquellas que sean covalentes.
  - c) Justifique la polaridad del enlace en las moléculas covalentes.
  - d) Justifique la geometría y el momento dipolar de la molécula de agua.
- 20.- Considerando las moléculas H<sub>2</sub>CO (metanal) y Br<sub>2</sub>O (óxido de dibromo): (Mad:Jun-2010-FE)
  - a) Represente su estructura de Lewis.
  - b) Justifique su geometría molecular.
  - c) Razone si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.
  - Datos. Números atómicos: C(Z = 6), O(Z = 8), H(Z = 1), Br(Z = 35)
- 21.- Dadas las siguientes sustancias: CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO y HF: (Mad:Modelo-2010)
  - a) Escriba las estructuras de Lewis de sus moléculas.
  - b) Explique sus geometrías por la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de Valencia o por la Teoría de Hibridación.
  - c) Justifique cuáles de estas moléculas tienen momento dipolar distinto de cero.
  - d) Justifique cuáles de estas sustancias presentan enlace de hidrógeno.
  - Datos. Números atómicos (Z): H = 1; C = 6; O = 8; F = 9
- 22.- Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: (Mad:Modelo-2009)
  - a) Los metales alcalinos no reaccionan con los halógenos.
  - b) Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua.
  - c) Los halógenos reaccionan con la mayoría de los metales, formando sales iónicas.
  - d) La obtención industrial de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares es un proceso rápido a temperatura ambiente, aunque no se utilicen catalizadores.
- 23.- Dadas las siguientes moléculas: CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>. (Mad:Sept-2008)
  - 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 CH<sub>4</sub>?
  - d) Indique, razonadamente, por qué el  $\mathrm{NH}_3$  es el compuesto que tiene mayor temperatura de ebullición.
- 24.- Dados los siguientes compuestos: H<sub>2</sub>S, BCl<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>. (Mad:Modelo-2008)
  - a) Escriba sus estructuras de Lewis.
  - b) Deduzca la geometría de cada molécula por el método RPECV o a partir de la hibridación.
  - c) Deduzca cuáles de las moléculas son polares y cuáles no polares.
  - d) Indique razonadamente la especie que tendrá un menor punto de fusión.
- 25.- Dadas las siguientes moléculas: PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>OH, BeI<sub>2</sub> (Mad:Sept-2007)
  - 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.
- 26.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
  - a) Algunas moléculas covalentes son polares.
  - b) Los compuestos iónicos, cuando están fundidos o en disolución, son buenos conductores de la electricidad.
  - c) El agua tiene el punto de ebullición más elevado que el resto de los hidruros de los elementos del grupo 16.

(Galicia: Sept-2009)



- 27.- Indique qué tipo de enlace hay que romper para:
  - a) Fundir cloruro de sodio.
  - b) Vaporizar agua.
  - c) Vaporizar n-hexano.
- 28.- 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.
- 29.- Dadas las siguientes moléculas:  $F_2$  ,  $CS_2$  ,  $C_2H_4$  ,  $C_2H_2$  ,  $H_2O$  y  $NH_3$  . Indique en cuál o cuales:
  - a) Todos los enlaces son simples.
  - b) Existe algún doble enlace.
  - c) Existe algún triple enlace.
- 30.- Formular y escribir las diversas estructuras de Lewis de los óxidos conocidos del nitrógeno.
- 31.- Explicar de acuerdo con la estructura electrónica del azufre la hibridación y la geometría del SF<sub>6</sub>.
- 32.- Justifique la geometría de las moléculas de metano (tetraédrica con ángulo de enlace de 109,5°) y de amoniaco (piramidal con ángulo de enlace de 107,3°):
  - a) Según la teoría de hibridación de orbitales
  - b) Según el modelo de RPECV
- 33.- Ponga razonadamente un ejemplo de una molécula que contenga: (Galicia: Sept-2001)
  - a) Un carbono con hibridación sp
  - b) Un carbono con hibridación sp<sup>2</sup>
  - c) Un carbono con hibridación sp<sup>3</sup>
  - d) Un nitrógeno con hibridación sp<sup>3</sup>
- 34.- Exponga razonadamente un ejemplo de una molécula que contenga: (Galicia: Jun-2006)
  - a) Un carbono con hibridación sp.
  - b) Un nitrógeno con hibridación sp<sup>3</sup>.
- 35.- Al comparar dos moléculas muy similares:  $CO_2$  y  $H_2O$  se observa que en la primera el momento dipolar es cero, mientras que en la segunda no lo es. Justifíquelo de forma razonada. (Galucia: Jun-2007)
- 36.- Razona qué tipo de enlace o fuerza de atracción se rompe al:
  - a) Fundir monobromuro de litio.
  - b) Fundir monóxido de calcio.
  - c) Disolver bromo molecular en tetracloruro de carbono.
  - d) Evaporar agua.

(Galicia:Sept-1997)