

### Actividades

 Con ayuda bibliográfica, busca los valores energéticos que te permitan calcular la energía reticular del fluoruro de calcio a partir de la ecuación obtenida en el ejemplo anterior, y compárala con el valor que obtendrías si hubieses aplicado la fórmula directa de cálculo.

Los valores que se encuentran en la bibliografía para los parámetros requeridos son:

Energía de sublimación del calcio = 193 kJ  $mol^{-1}$ 

- $1.^{a}$  Energía de ionización del calcio  $= 590 \; kJ \; mol^{-1}$
- $2.^{a}$  Energía de ionización del calcio  $= 1150 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energía de disociación de la molécula de flúor = 158 kJ  $\mathrm{mol^{-1}}$ 

Electroafinidad del flúor  $= -333 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

Entalpía de formación del fluoruro de calcio  $=-1214,6~{
m kJ~mol^{-1}}$ 

Reemplazamos estos valores en la ecuación obtenida para el cálculo de la energía reticular:

$$U = Q_{reacc} - E_{sub} - 1$$
.  $^a E_{ioniz} - 2$ .  $^a E_{ioniz} - E_{disoc} - 2 E_{afin} = -1214$ ,  $6 - 193 - 590 - 1150 - 158 + 2 \cdot 333 = 2639$ ,  $^6 kJ \text{ mol}^{-1}$ 

La bibliografía también nos proporciona los valores de los parámetros que aparecen en la ecuación de cálculo de la energía reticular:  $\ddot{E}=2,5194$ ; n para  $F^-=7$  y para  $Ca^{2+}=9$ , (por lo que n=(7+9)/2=8) y  $d_0=2,35$  A, por lo que reemplazando en ella tendremos:

$$U = - \text{ K} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 \text{ N}_A \text{ M}}{\text{d}_0} (1 - 1/n) =$$

$$= - \text{ K} \frac{1 \cdot 2 \cdot (1, 6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 2,5194}{2,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \cdot (1 - 1/8) = -2,89 \cdot 10^{-4} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2} =$$

$$= -2603,1 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -2603,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Es preciso multiplicar el resultado de *U* por la constante de Coulomb en el vacío a fin de obtener unidades energéticas coherentes.)

# 2. Empleando la fórmula de la energía reticular, explica cuál de los compuestos CaS y CaO sería más duro y cuál tendría mayor temperatura de fusión.

CaS y CaO: suponemos que sus valores para M y n son similares, y dado que en ambos casos las cargas son también idénticas (+2 y -2), vemos que la U solo dependerá del factor distancia. El volumen atómico del ion sulfuro es mayor que el del ion óxido, por lo que la  $d_0$  de su compuesto iónico también lo será, y por ello su U será menor (en valor absoluto). Así que el más duro y, por tanto, con mayor temperatura de fusión sería el CaO.

- 3. Indica la covalencia de los átomos de las siguientes moléculas: Br<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO.
  - Br<sub>2</sub>: cada átomo de Br comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1.

- CO<sub>2</sub>: el carbono comparte 4 electrones, por lo que su covalencia será 4; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- SO<sub>3</sub>: el azufre comparte 6 electrones, por lo que su covalencia será 6; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: el hidrógeno comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el azufre comparte 6 electrones, por lo que su covalencia será 6; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- HClO: el hidrógeno comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el cloro comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.

## 4. Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes especies: $\overrightarrow{PAU}$ CHF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>OH.

CHF<sub>3</sub>

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 1 + 3 \cdot 7 = 26$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 2 + 8 \cdot 3 = 34$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 34 26 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 26 8 = 18 (nueve pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$H-C-\overline{F}$$

 $NH_3$ 

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
N	1s² 2s² 2p³	5	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2

Electrones de valencia disponibles:  $A = 5 + 1 \cdot 3 = 8$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 2 \cdot 3 = 14$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 14 8 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 8 6 = 2 (un par).

Ahora, distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

 $CH_4O$ 

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 1 \cdot 4 + 6 = 14$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 2 \cdot 4 + 8 = 24$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 24 14 = 10 (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 14 10 = 4 (dos pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

5. Empleando la tabla de electronegatividades de la Unidad an-PAU terior, indica cuáles de los siguientes enlaces se consideran iónicos y cuáles covalentes:

$$Li-Cl: (3,0-1,0) = 2,0 \text{ Iónico; } C-I: (2,5-2,5) = 0 \text{ Covalente}$$

$$Ba-F$$
:  $(4,0-0,9)=3,1$  Iónico;  $Al-Br$ :  $(2,8-1,5)=1,3$  Covalente.

$$S-0$$
:  $(3,5-2,5)=1,0$  Covalente;  $K-Cl$ :  $(3,0-0,8)=2,2$  Iónico.

$$C-H: (2,5-2,1) = 0,4$$
 Covalente.

- 6. Se tienen tres elementos A, B y C situados en el mismo PAU periodo. Su estructura de valencia es de 1, 5 y 7 electrones, respectivamente. Indica las fórmulas y justifica el tipo predominante de los posibles compuestos que pueden formarse cuando se combinan las siguientes parejas:
  - a) A y C.
  - b) B y C.
  - c) C y C.

A y C: 1 y 7 electrones, respectivamente. Enlace iónico. AC. B y C: 5 y 7 electrones, respectivamente. Enlace covalente. BC<sub>5</sub>.

C y C: 7 y 7 electrones, respectivamente. Enlace covalente. C2.

7. A partir de los datos de la Tabla 2.8: si se forman las molé-PAU culas AB, AC, AD y BD:

Elemento	A	В	С	D
Electronegatividad	3,0	2,8	2,5	2,1

**Tabla 2.8.** 

a) Clasificalas en orden creciente por su carácter covalente. Justifica la respuesta.

- b) ¿Cuál será la molécula más polar? Razona tu respuesta.
- a) Mayor carácter covalente a menor diferencia de electronegatividades, por tanto: AD < BD < AC < AB.
- b) La más polar es la que tenga más diferencia de electronegatividades entre sus átomos enlazados; por tanto, AD.
- 8. Se dan las siguientes sustancias: Br<sub>2</sub>, NaCl, HBr, BaO, HNO<sub>3</sub>,  $\overrightarrow{PAU}$  MgF<sub>2</sub>. Indica cuáles presentan: a) enlaces covalentes puros; b) enlaces covalentes polares; c) enlace iónico; d) enlaces covalentes no polares.
  - a) Enlaces covalentes puros: Br<sub>2</sub>.
  - b) Enlaces covalentes polares: HBr, HNO3.
  - c) Enlace iónico: NaCl, BaO, MgF<sub>2</sub>.
  - d) Enlaces covalentes no polares: Br<sub>2</sub>.
- 9. Explica si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:

a) Los orbitales híbridos son moleculares.

- b) El número total de orbitales híbridos es igual al número total de orbitales atómicos utilizados para su formación.
- c) Cuando dos átomos se unen mediante un enlace  $\sigma$ y otro  $\pi$ , diremos que existe un doble enlace.
- a) Falso. Son orbitales atómicos, mezcla de otros atómicos también, pero no moleculares.
- b) Cierto.
- c) Cierto.
- 10. Dadas las moléculas: CCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> y PCl<sub>3</sub>:

- $\overrightarrow{\mathbb{P}^{AU}}$  a) Representa sus estructuras de Lewis. b) Predice la geometría de cada una de ellas según la teoría
  - de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia. c) Indica la polaridad de cada una de las moléculas.

CCL

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Cl	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 40 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 32 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$|\overline{\underline{cl}}|$$

$$|\underline{\overline{cl}} - \overline{\underline{cl}}|$$

$$|\underline{\underline{cl}}|$$

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB<sub>4</sub>, es decir, la tetraédrica, por ser la que permite mayor alejamiento



de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C-Cl entre sí.

BF<sub>3</sub>

Esta molécula es una excepción a la teoría de Lewis del octeto electrónico; se trata de una molécula con octeto incompleto y distribución electrónica que no se puede conseguir con el método habitual. Se pueden colocar los electrones fácilmente, recordando que el boro tiene tres electrones de valencia y el flúor siete:

$$|\overline{F}| \\ |B - \overline{F}| \\ |F|$$

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB<sub>3</sub>, es decir trigonal plana con ángulos  $\hat{F}-B-\hat{F}$  de 120° por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los tres enlaces polares B-F entre sí.

PCl<sub>3</sub>

Ele	emento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
	P	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	5	8
	Cl	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 5 + 3 \cdot 7 = 26$ 

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 3 = 32$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 32 26 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 26 6 = 20 (diez pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$|\overline{Cl}|$$
 $|\overline{Cl} - \overline{P} - \overline{Cl}|$ 

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB<sub>3</sub>P, es decir, piramidal triangular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se compensan los tres enlaces polares P—Cl entre sí.

#### 11. Explica las siguientes observaciones:

- - b) El SO2 es una molécula angular, pero el CO2 es lineal.
  - a) La temperatura de ebullición del Cl<sub>2</sub> es menor que la del Br<sub>2</sub> solo por cuestión de masas moleculares, pues se trata de dos moléculas apolares. Cuanto mayor es la masa molecular, mayor es la energía que hay que suministrar para que las moléculas escapen del líquido y pasen al estado de vapor.
  - b) Esto es debido a las estructuras electrónicas de ambas moléculas.

Mientras que la estructura del SO<sub>2</sub> es de tipo AB<sub>2</sub>P:

La del CO<sub>2</sub> es de tipo AB<sub>2</sub>:

Esta colocación es la que corresponde a ambas estructuras seqún la TRPECV.

12. La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y  $\overrightarrow{PAU}$  yodo sigue el orden  $Cl_2 > Br_2 > I_2$ , mientras que para los puntos de fusión es  $I_2 > Br_2 > Cl_2$ . Razona este comportamiento.

Las energías de enlace dependen de la mayor interpenetración de las nubes electrónicas y las consiguientes interacciones núcleos-electrones que entre los átomos enlazados se den, de ahí el orden  $Cl_2 > Br_2 > I_2$ . En cambio, los puntos de fusión aumentan con las masas moleculares en ausencia de factores determinantes como las fuerzas intermoleculares.

- 13. Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifica:
  - a) El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.
  - b) El carbono en forma de diamante es un sólido muy duro.
  - c) El nitrógeno molecular presenta gran estabilidad química.
  - d) El amoniaco es una sustancia polar.
  - a) El punto de fusión de un compuesto aumenta con la energía reticular *U*; a iqualdad de cargas y parámetros estructurales, la U será mayor cuanto menor sea la distancia interiónica. Esta es menor en el NaCl que en el NaBr, dado que el ion bromuro es mayor que el cloruro. Por ello, el punto de fusión del NaCl es mayor que el del NaBr.
  - b) Forma una estructura tridimensional de tipo red cristalina con los átomos unidos muy fuertemente entre sí.
  - c) Sus átomos se unen mediante un triple enlace ( $N \equiv N$ ) y, por tanto, para que reaccionen es preciso romperlo, lo cual no resulta fácil, y de ahí su estabilidad química.
  - d) Está formado por tres enlaces N-H que son polares y presentan ángulos en el espacio de unos 106°, por lo que la suma vectorial de los tres no es cero, lo que conduce a una molécula polar.
- 14. Indica qué tipo de fuerzas intermoleculares hay que vencer  $\overrightarrow{PAU}$  para conseguir: a) vaporizar agua; b) licuar azufre; c) vaporizar bromo.
  - a) Vaporizar agua: hay que romper los puentes de hidrógeno.
  - b) Licuar azufre: hay que romper fuerzas de Van der Waals tipo London.
  - c) Vaporizar bromo: hay que romper fuerzas de Van der Waals tipo London.
- 15. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan puente de PAU hidrógeno y cuáles fuerzas de Van der Waals?: NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HF,  $CH_3-COOH$ ,  $H_2S$ .

Puente de hidrógeno: NH<sub>3</sub>, HF.

Van der Waals: CH4, H2S.

Ambas: CH<sub>3</sub>—COOH (los átomos de oxígeno con los hidrógenos serán puente, mientras que el resto de interacciones serán Van der Waals).



### ■ Cuestiones y problemas

1. Indica la estructura electrónica de los elementos de números ros atómicos 11, 12, 13 y 15. Comenta la naturaleza de los enlaces que darían estos elementos con el de número atómico 17.

A 
$$(Z = 11) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

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

$$C (Z = 13) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$

D (
$$Z = 15$$
)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 

$$E (Z = 17) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

El enlace de A con E sería de tipo iónico, dado que al primero le basta con ceder su electrón para alcanzar configuración estable al segundo, que también la alcanzaría así. Además, su diferencia de electronegatividades, dado que A es alcalino y E halógeno, determina que sus enlaces serían de tipo iónico.

El enlace de B con E cumple las mismas características que el anterior, por lo que el razonamiento sería el mismo; solo que el elemento B es un alcalinotérreo y cedería 2 electrones a 2 átomos de E.

El enlace de C con E sería de tipo covalente, dado que compartirían sus electrones para alcanzar configuración estable, pero manteniendo un cierto grado de polaridad dada la diferencia de electronegatividades entre ellos, dado que C es térreo y E halógeno, lo que incorporaría un cierto grado de ionicidad al enlace.

El enlace de D con E sería de tipo covalente, dado que compartirían sus electrones para alcanzar configuración estable, pero manteniendo un cierto grado de polaridad dada la diferencia de electronegatividades entre ellos, ya que D es nitrogenoideo y E halógeno, lo que incorporaría un cierto grado de ionicidad al enlace.

2. Explica, basándote en el concepto de energía reticular, la variación observada en los puntos de fusión de los siguientes compuestos iónicos: fluoruro sódico (992°C), cloruro sódico (800°C), bromuro sódico (755°C) y yoduro sódico (651°C).

Dado que la energía reticular se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$U = - \text{ K} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A M}{d_0} (1 - 1/n)$$

A mayor temperatura de fusión, debe ser mayor la energía del retículo cristalino.

Para los haluros de sodio, las cargas iónicas son iguales  $(+1 \ y-1)$ , y la constante de Madelung así como el factor de compresibilidad son muy similares.

La distancia interiónica es la clave; cuanto mayor sea, menor será la U. Esto ocurre al ir pasando de fluoruro a cloruro, bromuro y yoduro: aumenta  $d_0$  y por ello disminuye U y la temperatura de fusión con ella.

- 3. Coloca razonadamente las sustancias dadas en cada apartado en orden creciente de la propiedad que se indica:
  - a) Energía de red de CaO, SrO, MgO.
  - b) Punto de fusión de LiCl, LiI, LiBr.

- a) La energía de red es mayor cuanto mayores sean las cargas de los iones y menores sus distancias internucleares; por tanto, dado que las cargas no afectan la ordenación porque son iguales en los tres casos, la energía de red aumentará (en valor absoluto): SrO < CaO < MqO.</li>
- b) En el caso del punto de fusión pasa algo parecido, porque para fundir un cuerpo iónico es preciso romper los enlaces que mantienen unidos a los iones en la red, por lo que a mayor valor de energía reticular mayor será la energía que habrá que comunicarles y, por tanto, mayor será el punto de fusión. Siguiendo el mismo razonamiento anterior respecto de cargas iónicas y distancias internucleares, tendremos que los puntos de fusión irán aumentando así: LiI < LiBr < LiCl.</p>

4. A partir de las estructuras electrónicas de los elementos X,  $\overrightarrow{PAU}$  Y, Z:

X: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>;

Y: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>;

Z: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>

justifica la veracidad o la falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) Todos los elementos son muy electronegativos.
- b) Z forma con X un compuesto covalente de fórmula ZX2.
- c) X podría formar un compuesto predominantemente covalente con Y, de fórmula YX<sub>2</sub>.
- a) Incorrecta. Solo X e Y lo son porque tienen 7 y 6 electrones, respectivamente, en su última capa y, por tanto, mucha tendencia a completar su octeto.
- b) Correcto. X necesita 1 electrón para completar su octeto, mientras que Z debe perder 2 con el mismo fin; por ello, dos átomos de X captarán esos 2 electrones, quedando la sustancia como ZX<sub>2</sub>.
- c) Correcto. Igual que decíamos antes, X necesita un electrón para completar su octeto, mientras que Y necesita 2 electrones. En ese caso, ambos compartirán electrones, enlace covalente, y serán, por tanto, dos átomos de X los que se impliquen con uno de Y, quedando la sustancia como X₂Y.
- 5. Se han medido las distancias entre el nitrógeno y los oxígenos del ion nitrito (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, observándose que son iguales. ¿Qué estructura de Lewis describe adecuadamente este ion?

Para conocer la estructura de Lewis del ion NO<sub>3</sub> seguiremos el procedimiento habitual:

Elemento	Estructura electrónica	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
N	1s² 2s² 2p³	5	8
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 5 + 6 \cdot 3 + 1 = 24$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 3 = 32$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 32 24 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 24 8 = 16 (ocho pares).



Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los

$$\begin{bmatrix} |\overline{0}| \\ |\overline{0} \leftarrow N = 0 \rangle \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} |\overline{0}| \\ |0 - N - \overline{0}| \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} |\overline{0} - N - \overline{0}| \\ |\overline{0} - N - \overline{0}| \end{bmatrix}$$

Por lo que la estructura real del ion será un híbrido de resonancia entre las tres anteriormente propuestas, es decir:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 - N - 0 \end{bmatrix}$$

Los pares electrónicos no se representan porque oscilan entre los oxígenos debido al enlace  $\pi$  deslocalizado por la molécula.

6. Empleando la tabla de electronegatividades de la Unidad an-PAU terior, ordena, según su polaridad, los enlaces siguientes: H-F, H-S, H-O, H-N, H-C, C-O, C-Cl, Cl-F, N-O.

Enlace	$\mathbf{H} - \mathbf{F}$	$\mathbf{H} - \mathbf{S}$	H – 0	H-N	$\mathbf{H} - \mathbf{C}$	C – 0	C-Cl	Cl – F	N-0
Diferencia electronegatividad	1,9	0,4	1,4	0,9	0,4	1,0	0,5	1,0	0,5

$$H-F > H-O > C-O = Cl-F > H-N > C-Cl = N-O > M-S = H-C$$

7. Se sabe que la molécula de BI<sub>3</sub> es apolar. Explica la hibridación esperada para el átomo central.

La molécula de BI<sub>3</sub> tendrá hibridación sp<sup>2</sup> dado que el boro tiene estructura electrónica 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>. Por tanto, sus tres orbitales híbridos tendrán geometría plana triangular con ángulos de 120°, lo que hará que se anulen entre sí, y la molécula será apolar según sabemos experimentalmente.

#### 8. Responde, razonadamente:

Escribe la estructura de Lewis para las moléculas NF<sub>3</sub> y CF<sub>4</sub>.

- a) Dibuja la geometría de cada molécula según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- b) Razona acerca de la polaridad de ambas moléculas.

 $NF_3$ 

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
N	1s² 2s² 2p³	5	8
F	1s² 2s² 2p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 5 + 3 \cdot 7 = 26$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 3 \cdot 8 = 32$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 32 26 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 26 6 = 20 (diez pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

 $|\dot{N} - \overline{F}|$ |F|

Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo AB<sub>3</sub>P, es decir, piramidal triangular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se compensan los tres enlaces polares N-F entre sí.

 $CF_4$ 

Elemento	Estructura	Electrones valencia	Capacidad capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
F	1s² 2s² 2p⁵	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 40 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 32 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$|\overline{F}|$$
 $|\overline{F} - \overline{C} - \overline{F}|$ 
 $|F|$ 

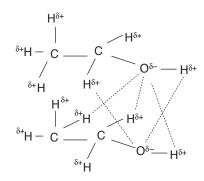
Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo AB<sub>4</sub>, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C-F entre sí.

- 9. En función del tipo de enlace, explica por qué:
- PAU a) El NH<sub>3</sub> tiene un punto de ebullición más alto que el CH<sub>4</sub>.
  - b) El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl<sub>2</sub>.
  - c) El CH4 es insoluble en agua y el KCl es soluble.
  - a) El NH<sub>3</sub> tiene un punto de ebullición más alto que el CH<sub>4</sub>, puesto que las moléculas de amoniaco son polares, por lo que mantienen atracciones intermoleculares entre ellas, cosa que no ocurre con las moléculas de metano apolares, de modo que hay que dar un mayor aporte energético para conseguir pasar al estado gaseoso a las moléculas de NH3.
  - b) El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl<sub>2</sub> porque se trata de un compuesto iónico con enlaces electrostáticos muy fuertes, que para romperlos necesita un mayor aporte energético que el necesario para que la molécula covalente apolar de Cl2 pase al estado de vapor.
  - c) El CH<sub>4</sub> es insoluble en agua y el KCl es soluble, porque el segundo es un compuesto iónico susceptible de ser solvatado por las moléculas polares de agua y con ello disuelto, mientras que el primero es una molécula apolar indiferente a los dipolos acuosos.



#### 10. Dibuja un esquema para la formación de enlaces de hidróge-PAU no entre las moléculas de alcohol etílico:

$$(CH_3-CH_2OH)$$



#### 11. Justifica las siguientes afirmaciones.

- PA∪ a) A 25 °C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.
  - b) El etanol es soluble en agua y el etano no.
  - c) En condiciones normales, flúor y cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo sólido.
  - a) A 25° C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas. Esto es debido a que las moléculas de agua sufren interacciones dipolares entre sí por puente de hidrógeno mayores que las de Van der Waals que tienen las moléculas de H<sub>2</sub>S, por lo que a esa temperatura el agua permanece líquida, mientras que el sulfuro de hidrógeno se encuentra en estado gaseoso porque sus moléculas han acumulado suficiente energía como para actuar de forma independiente unas de otras.
  - b) El etanol es soluble en agua y el etano no. Esto es debido a que las moléculas de etanol tienen dipolos que interaccionan con los del agua provocando su disolución, mientras que la molécula de etano es apolar.
  - c) En condiciones normales, flúor y cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo sólido. Esto es debido al aumento de masa molecular que se produce del primero al último: cuanto mayor es la masa molecular, mayor es la energía que hay que suministrar para que las moléculas escapen del líquido y pasen al estado de vapor.

#### 12. Explica la diferencia entre las propiedades físicas del aluminio, del dióxido de azufre y del bromuro de potasio a partir de los enlaces de cada uno.

El aluminio tiene sus átomos unidos por enlace metálico, por lo que se presentará en forma de red relativamente dura, con brillo metálico, deformable y capacidad conductora muy acusada; no se disolverá en aqua.

El dióxido de azufre tiene sus átomos unidos por enlaces covalentes, con lo que será molecular con bajo punto de fusión y de ebullición; en este caso es gaseoso, sin capacidad conductora, y es soluble en disolventes apolares.

El bromuro de potasio tiene sus átomos unidos mediante enlace iónico, con lo que se presenta en forma de red, es duro, con altos puntos de fusión y ebullición, no conductor y soluble en disolventes polares, en donde además conduce la corriente eléctrica al estar disuelto.

#### 13. Explica en cuáles de las siguientes sustancias podemos ha-PAU blar de la existencia de moléculas y en cuáles de la existencia de iones: LiCl, MgF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Al, Mg, CH<sub>4</sub>.

Existirán como moléculas aquellas sustancias que sean de tipo covalente: CO<sub>2</sub>, HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>.

Existirán iones en aquellas sustancias que sean de tipo iónico y en las metálicas: LiCl, MgF<sub>2</sub>, Al, Mg.

- 14. Dadas las sustancias siguientes: cloro, sodio, diamante y PAU bromuro de cesio, explica razonadamente:
  - a) Estado físico de cada sustancia, en condiciones estándar.
  - b) Enlace que presentan.
  - c) Su conductividad eléctrica.
  - d) Su solubilidad en agua.
  - a) y b)

El cloro (Cl<sub>2</sub>), que es una molécula de tipo covalente, se presenta en estado gaseoso.

El sodio está formado por átomos unidos por enlace metálico v su estado es sólido.

El diamante es una sustancia covalente macromolecular en la que los átomos de carbono que lo integran forman redes tridimensionales muy estructuradas; su estado es, por tanto,

El bromuro de cesio (CsBr) es una sustancia iónica y su estado es sólido.

c) La conductividad eléctrica se dará en aquellas que tengan los electrones lo suficientemente móviles como para que puedan desplazarse al aplicar una diferencia de potencial.

Ocurrirá en el sodio, pues los electrones están prácticamente libres en la red metálica, y en el bromuro de cesio disuelto, pues se forman iones que pueden desplazarse por la acción de un potencial.

Tanto el diamante como el cloro mantienen fuertemente fijados sus electrones, por lo que no son conductores eléctricos.

d) Serán solubles aquellas sustancias que puedan interaccionar de manera eficaz con los dipolos del aqua.

Deben disponer de cargas eléctricas netas a niveles atómicos tales que sus fuerzas de atracción mutuas sean menores que las que ejerza el agua con ellas. Si esto es así, el agua las rodeará, proceso que se denomina solvatación, y las sacará de su red, es decir, las disolverá.

Ocurrirá solo con el bromuro de cesio, que contiene los iones Br y Cs+.

Las interacciones entre los electrones y los núcleos metálicos de sodio son tan elevadas que el agua no puede separarlas.

En las sustancias cloro y diamante no existen cargas netas que puedan interaccionar con las moléculas de agua, por lo que tampoco se disolverán.



#### 15. Considerando las sustancias Br<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe, HF y NaBr, justifica en función de sus enlaces:

- a) Si son o no solubles en agua.
- b) Si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.
- a) Solubles en agua serán: HF y NaBr, porque el primero es un covalente muy polar y el segundo una sustancia iónica.
- b) Conducirá la corriente eléctrica: el Fe, porque tiene enlace metálico que permite a sus electrones moverse más o menos libremente por la red cuando se le aplica una diferencia de potencial.

#### 16. Explica si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:

- a) El retículo cristalino de los metales solo consta de iones positivos y negativos.
- b) Los electrones de valencia de los metales no pertenecen a átomos fijos.
- c) Cuando la banda de valencia de un metal está llena es cuando se comporta como un aislante.
- a) Falso. El retículo cristalino de los metales consta de iones positivos y electrones mezclados libremente con ellos.
- b) Cierto, están deslocalizados por la red cristalina.
- c) Falso. Es cuando la banda de valencia está llena y, al mismo tiempo, la de conducción se halla tan alejada que la energía que habría que transmitir a los electrones para que la alcanzasen destruiría el metal.

#### 17. Indica, justificándolo, si son ciertas o falsas:

- a) En las moléculas de BH<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub>, los ángulos de enlace son iquales.
- b) El NaCl presenta mayor carácter iónico que el NaI.
- c) En una red de un sólido metálico puede haber tanto cationes como aniones.
- a) En las moléculas de BH<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub>, los ángulos de enlace no son iguales, puesto que se trata de dos moléculas cuya estructura espacial es diferente; mientras que la primera es plana trigonal (ángulos de 120°), la segunda es piramidal triangular con ángulos un poco menores de 109° (en realidad son de 106,7°). El N tiene un par electrónico no compartido que «ocupa» una de las cuatro direcciones de los vértices de un tetraedro.
- b) Es cierto, puesto que la diferencia de electronegatividades es mayor entre Na y Cl (2,1) que entre Na y I (1,6).
- c) No es cierto, puesto que en las redes metálicas existen solo átomos metálicos cuyos electrones son comunes a toda la red, manteniendo iones positivos inmersos en la nube de electrones deslocalizados.

#### 18. ¿Qué tipo de enlace debe romperse para: disolver cloruro de PAU calcio en agua, fundir aluminio, vaporizar bromo, fundir oro, disolver sal en aqua, vaporizar aqua?

Para disolver el cloruro de calcio se deben romper enlaces iónicos.

Para fundir el aluminio se deben romper enlaces metálicos.

Para vaporizar el bromo se deben romper fuerzas intermoleculares tipo London.

Para fundir oro se deben romper el enlace metálico.

Para disolver la sal en agua se deben romper enlaces iónicos.

Para vaporizar agua se deben romper fuerzas intermoleculares tipo puente de hidrógeno.

### Para profundizar

19. Calcula la energía reticular del sulfuro de magnesio sabiendo que la distancia interiónica en el cristal es 2,59 Å, la constante de Madelung vale 1,7476 y el coeficiente de Born, en este caso, vale 9.

$$\begin{split} U &= - \mathsf{K} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 \mathsf{N_A M}}{\mathsf{d_0}} \ (1 - 1/n) = \\ &= - \frac{2 \cdot 2 \cdot (1, 6 \cdot 10^{-19} \, \text{C})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \, \text{mol}^{-1} \cdot 1,7476 \cdot (1 - 1/9)}{2,59 \cdot 10^{-10} \, \text{m}} \cdot \mathcal{K} \end{split}$$

$$U = -3.7 \cdot 10^{-4} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2} =$$
  
=  $-3 \ 328.7 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -3 \ 328.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

(Es preciso multiplicar el resultado de U por la constante de Coulomb en el vacío, a fin de obtener unidades energéticas coherentes.)

#### 20. Calcula la energía reticular del MgO sabiendo que:

ightharpoonup 
ho Q formación del MgO =-602,0 kJ mol $^{-1}$ 

Q sublimación del  $Mg = 146,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

E disociación del  $0_2 = 498.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

E primera ionización del  $Mq = 736,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

E segunda ionización del  $Mg = 1 447,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

E electroafinidad primera del  $0 = -141,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

E electroafinidad segunda del  $0 = -791,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

En primer lugar, escribimos la reacción macroscópica de formación que tiene lugar:

$$1/2 \ 0_2 \ (g) + Mg \ (s) \rightarrow Mg0 \ (s) \quad \mathit{Q}_{reacción}$$

La primera etapa a considerar es la sublimación del magnesio:  $Mg(s) \rightarrow Mg(g)$   $E_{sublimación}$ 

El magnesio cederá dos electrones para quedar con estructura estable s²p6 mediante dos etapas de ionización sucesivas:

$$\begin{array}{ll} \text{Mg (g)} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{1+} \text{ (g)} & \text{1.}^{\text{a}} \ \textit{E}_{\textit{ionización}} \\ \\ \text{Mg}^{1+} \text{ (g)} - 1\text{ e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+} \text{ (g)} & \text{2.}^{\text{a}} \ \textit{E}_{\textit{ionización}} \end{array}$$

Las siguientes etapas tendrían que ver con la disociación y posterior ionización del oxígeno:

$$1/2 \ 0_2 \ (g) \rightarrow 0 \ (g)$$
  $1/2 \ E_{disociación}$   $0 \ (g) + 1 \ e^- \rightarrow 0^ 1.^a \ E_{electroafinidad}$ 

$$0^- \, (g) + 1 \, e^- \rightarrow 0^{2-} \,$$
 2. a  $E_{electroafinidad}$ 

Por último, la etapa de formación del cristal:

$$0^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow Mg0$$
 (s)  $U$ 

Sumando las ecuaciones anteriores observamos que se obtiene la reacción macroscópica de formación del fluoruro de calcio; por tanto, podemos escribir que:

$$Q_{reacción} = E_{sublimación} + 1.^{a} E_{ionización} + 2.^{a} E_{ionización} + 1/2 E_{disociación} + 1.^{a} E_{electroafinidad} + 2.^{a} E_{electroafinidad} + U$$

Despejando, queda:

$$U = Q_{reac} - E_{sub} - 1$$
. a  $E_{ioniz} - 2$ . a  $E_{ioniz} - 1/2$   $E_{dis} - 1$ . a  $E_{electro} - 2$ . a  $E_{electro} = -602$ ,0 kJ mol<sup>-1</sup>  $- 146$ ,1 kJ mol<sup>-1</sup>  $- 736$ ,3 kJ mol<sup>-1</sup>  $- 1447$ ,9 kJ mol<sup>-1</sup>  $- 1/2$  498,2 kJ mol<sup>-1</sup>  $- (-141$ ,2 kJ mol<sup>-1</sup>)  $- (-791$ ,0 kJ mol<sup>-1</sup>)

y de ahí:  $U = -2249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

#### 21. Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes sustan- $\overrightarrow{PAU}$ cias: HCN, HN0<sub>3</sub> y (Si0<sub>4</sub>)<sup>-4</sup>.

Para el HCN tendremos:

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
N	1s² 2s² 2p³	5	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2

- Electrones de valencia disponibles: A = 4 + 5 + 1 = 10.
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 \cdot 2 + 2 = 18$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 18 10 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 10 8 = 2 (un par).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$H-C \equiv N$$

Para la sustancia HNO<sub>3</sub> tendremos:

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
N	1s² 2s² 2p³	5	8
0	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 5 + 6 \cdot 3 + 1 = 24$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 3 + 2 = 34$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 34 24 = 10 (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 24 10 = 14 (siete pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$H - \underline{\overline{0}} - N \rightarrow \underline{\overline{0}}$$

Para la especie (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> tendremos:

Elemento	Estructura electrónica		Capacidad de la capa valencia
Si	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	4	8
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 6 \cdot 4 + 4 = 32$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 40 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 32 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$\begin{bmatrix}
|\overline{0}| \\
|\overline{0} - |\overline{0}| \\
|0|
\end{bmatrix}^{4-}$$

## 22. En las siguientes parejas de moléculas, una de ellas es polar PAU y la otra no polar:

HI, I<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O, BeCl<sub>2</sub>

- a) Explica razonadamente la geometría de estas moléculas.
- b) Indica razonadamente en cada pareja cuál es la molécula polar y cuál la no polar.

 ${\sf HI},\ {\sf I_2}.$  Ambas son moléculas lineales, pero  ${\sf HI}$  es polar por estar formada por dos átomos de distinta electronegatividad.

NH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>. La primera es piramidal, mientras que la segunda es trigonal plana: la primera es polar porque los enlaces polares N—H no se compensan entre sí, cosa que ocurre en la otra molécula que es apolar, dadas sus esructuras espaciales.

H<sub>2</sub>O, BeCl<sub>2</sub>. La primera es angular, mientras que la segunda es lineal debido a la existencia de dos pares electrónicos sobre el oxígeno del agua, cosa de la que carece el berilio. La primera es apolar, porque las polaridades de los enlaces O—H se suman dada su geometría, mientras que en el segundo caso se anulan dando apolaridad.

# 23. Dibuja las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas: $\overrightarrow{PAU}$ NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>. Escribe las diferentes formas posibles para las moléculas en las que se dé el fenómeno de resonancia.

Molécula de NO2:

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
N	1s² 2s² 2p³	5	8
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 6 \cdot 2 + 5 = 17$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 \cdot 3 = 24$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 24 17 = 7 (tres enlaces y un electrón libre).



• Electrones solitarios: A - S = 17 - 7 = 10 (cinco pares).

#### Molécula de SO<sub>2</sub>:

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
S	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	6	8
0	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	8

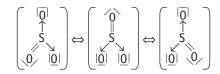
- Electrones de valencia disponibles:  $A = 6 \cdot 3 = 18$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 \cdot 3 = 24$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 24 18 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 18 6 = 12 (seis pares).

$$\begin{bmatrix} S \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} S \\ |\underline{0}| & 0 \end{bmatrix}$$

#### Molécula de SO<sub>3</sub>:

Elemento	Estructura electrónica		Capacidad de la capa valencia
S	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	6	8
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 6 \cdot 4 = 24$ .
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 \cdot 4 = 32$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 32 24 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 24 8 = 16 (ocho pares).



### 24. Considera las moléculas OF<sub>2</sub>, BI<sub>3</sub>, CBr<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:

- $\stackrel{\Longrightarrow}{\sim}$  a) Escribe sus representaciones de Lewis.
  - b) Indica razonadamente sus geometrías moleculares utilizando la teoría de hibridación de orbitales, o bien la teoría de repulsión de pares electrónicos.
  - c) Justifica cuáles son moléculas polares.

#### $0F_2$

Elemento	Estructura electrónica		Capacidad de la capa valencia
0	1s² 2s² 2p⁴	6	8
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 6 + 2 \cdot 7 = 20$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 2 = 24$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 24 20 = 4 (dos enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 20 4 = 16 (ocho pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$|\overline{F} - \overline{O} - \overline{F}|$$

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo  $AB_2P_2$ , es decir angular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. La molécula será polar porque se suman las polaridades de los enlaces 0-F.

 $BI_3$ 

Esta molécula es una excepción a la teoría de Lewis del octeto electrónico; se trata de una molécula con octeto incompleto y cuya distribución electrónica que no se puede conseguir con el método habitual. Se pueden colocar los electrones fácilmente recordando que el boro tiene tres electrones de valencia y el yodo siete:

$$|\overline{\underline{I}}|\\ \underline{B} - \overline{\underline{I}}|\\ |\overline{I}|$$

Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo  $AB_3$ , es decir, trigonal plana con ángulos I-B-I de 120° por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los tres enlaces polares B-I entre sí.

#### CBr<sub>4</sub>

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Br	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A=4+4\cdot 7=32$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 40 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 32 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$\frac{|Br|}{|Br|} - \frac{|Br|}{|Br|}$$

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo  $AB_4$ , es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C-Br entre sí.

 $C_2H_2$ 

Elemento	Estructura electrónica	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Н	1s <sup>1</sup>	1	2

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 10$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 20$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 20 10 = 10 (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 10 10 = 0.

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

$$H-C\equiv C-H$$

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB—BA, es decir lineal por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Así la molécula será apolar.

También se podría explicar a través de la hibridación sp que presenta cada carbono, que mantiene dos orbitales p sin hibridar, cada uno con 1 e desapareado para crear el triple enlace. Los carbonos presentarán cada uno un enlace s por solapamiento frontal entre los orbitales sp de ambos, así como otro enlace s cada uno por solapamiento con los orbitales 1s de los hidrógenos correspondientes; los dos orbitales p puros —que no sufrieron hibridación— de cada carbono constituirán sendos solapamientos laterales perpendiculares entre sí, produciéndose dos enlaces p que, junto con el s anterior, conforman el triple enlace. La orientación espacial será la lineal (ángulos de  $180^\circ$ ).

25. Calcula el porcentaje de carácter iónico de los enlaces  $\mathbf{H}-\mathbf{Br}$  y  $\mathbf{H}-\mathbf{I}$  a partir de los siguientes datos:

$$\mu_{\text{HBr}}=$$
 0,79 D;  $d_0$  (HBr)  $=$  1,40 Å y  $\mu_{\text{HI}}=$  0,38 D;  $d_0$  (HI)  $=$  1,61 Å.

Sabemos que  $\mu=\textit{qd}_0$  y que 1D = 3,33  $\cdot$  10  $^{-30}$  C m, por lo que para el caso del H - Br tendremos:

$$q = \mu/d_0 = 0.79 \cdot 3.33 \cdot 10^{-30} \; \text{C m}/1.27 \cdot 10^{-10} \; \text{m} = 1.88 \cdot 10^{-20} \; \text{C}$$

% de carácter iónico =  $\frac{\text{Carga observada en el dipolo}}{\text{Carga del electrón}} = \frac{1,88 \cdot 10^{-20} \text{ C}}{1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \cdot 100 = 11,8 \%$ 

Para el H—I tendremos:

$$q = \mu/d_0 = 0.38 \cdot 3.33 \cdot 10^{-30} \; \text{C m/1.61} \cdot 10^{-10} \; \text{m} = 7.86 \cdot 10^{-21} \; \text{C}$$

% de carácter iónico = 
$$\frac{\text{Carga observada en el dipolo}}{\text{Carga del electrón}} = \frac{7,86 \cdot 10^{-21} \text{ C}}{1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \cdot 100 = 4,9 \%$$

## 26. Explica la variación decreciente de momentos dipolares en los hidruros de los anfígenos al bajar en el grupo.

El momento dipolar de enlace es el producto de la carga de los dipolos por la distancia que los separa. El momento dipolar molecular es la suma de los dos momentos de enlace de cada molécula. En cada momento vemos que el factor  $d_0$  aumenta así: H-0 < H-S < H-Se < H-Te, mientras que el factor relativo a la carga dipolar disminuye así: H-0 > H-S > H-Se > H-Te. Este último es predominante, lo que hace que los momentos dipolares disminuyan al bajar en el grupo.

# 27. Sabiendo que el HF y el HCl poseen, respectivamente, un 41,3 % y un 17,5 % de carácter iónico, explica cuál de ellos tendrá menor momento dipolar.

El momento dipolar es el producto de la carga del dipolo por la distancia internuclear. A mayor carácter iónico, mayor es la carga dipolar, luego el HF tendrá mayores densidades de carga formando su dipolo en una relación de 41,3/17,5 = 2,36 veces más. La distancia internuclear del HCl en ningún caso podría ser 2,36 veces mayor que la del HF (en la bibliografía se puede encontrar que dicha relación es 1,27 veces mayor para el HCl), por lo que el factor carga predominará sobre el de distancia; esto implica que el momento dipolar del HF será mayor que el del HCl.

28. Dadas las siguientes moléculas: amoniaco, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno, explica cuáles tendrán momento dipolar permanente, ordenándolas de mayor a menor. (Ángulos de enlace: HNH = 108°; OCO = 180°; HSH = 92°.)

Tendrán momento dipolar permanente aquellas que tengan momentos de enlace que no se anulen entre sí, lo que sucede con el  $\text{CO}_2$ , pues presenta ángulos de enlace de  $180^\circ$ .

El momento molecular del amoniaco será la suma vectorial con ángulos de 108° de los tres momentos de enlace N-H que presenta. El del sulfuro de hidrógeno será la suma vectorial con ángulo de 92° de sus dos momentos de enlace S-H. El del HCl coincidirá con su momento de enlace. Como se trata de elementos cercanos en el SP, sus diferencias de electronegatividad y sus distancias internucleares con el hidrógeno no diferirán mucho, por lo que es de esperar que cuantos más momentos de enlace contribuyan mayor será el momento molecular y, por tanto,  $\mu(NH_3) > \mu(H_2S) > \mu(HCl)$ .

#### 29. Para las moléculas SiF<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>Cl:

 $^{\cup}$  a) Escribe las estructuras de Lewis.

- b) Determina la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- c) Indica, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.

SiF<sub>4</sub>

Elemento	Estructura	Electrones de valencia	Capacidad de la capa valencia
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	4	8
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	7	8



Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$ .

- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$ .
- Electrones compartidos: S = N A = 40 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 32 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB<sub>4</sub>, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares Si—F entre sí.

CH<sub>3</sub>Cl

Elemento	Estructura		Capacidad de la capa valencia
С	1s² 2s² 2p²	4	8
Н	1s¹	1	2
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	7	8

Electrones de valencia disponibles:  $A = 4 + 1 \cdot 3 + 7 = 14$ .

- $\bullet$  Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 3  $\cdot$  2 + 8 = 22.
- Electrones compartidos: S = N A = 22 14 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A S = 14 8 = 6 (tres pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

 $\begin{array}{c} H \\ | \\ H - \overline{C} - \overline{\underline{Cl}} | \\ | \\ H \end{array}$ 

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo  $AB_4$ , es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se pueden compensar los tres enlaces polares H-C y el también polar C-Cl, entre sí.

- 30> Considera las siguientes moléculas: H₂0, HF, H₂, CH₄ y NH₃. PAU Contesta justificadamente a cada una de las siguientes cuestiones:
  - a) ¿Cuál o cuáles son polares?
  - b) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución iónica y cuál covalente?
  - c) ¿Cuál o cuáles pueden presentar enlace de hidrógeno?
  - a) Polares serán H₂O, HF, y NH₃ porque contienen enlaces polares que no se compensan entre sí espacialmente (angular, lineal y piramidal triangular, respectivamente).
  - b) La contribución iónica será mayor a mayor diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados, y la covalente al revés, así que serán: HF y H<sub>2</sub>, respectivamente.

- c) Pueden presentar enlace de hidrógeno las moléculas H<sub>2</sub>O, HF, y NH<sub>3</sub> porque en ellas se da un enlace entre el hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O, N). En estos casos, el elemento unido al hidrógeno atrae gran parte de la carga del enlace que los mantiene unidos dejando una fuerte densidad de carga positiva sobre el hidrógeno y negativa sobre sí mismo, lo que posibilita que las moléculas puedan unirse entre sí por mera atracción electrostática.
- 31>Los puntos de ebullición del etano (CH<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>), del metanooxi-metano (CH<sub>3</sub>—0—CH<sub>3</sub>), y del etanol (CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>OH) son, respectivamente, —88 °C, —25 °C y 78 °C. Explica razonadamente estas diferencias.

Las masas moleculares de estos compuestos son: etano (30 u), metano-oxi-metano (46 u) y etanol (46 u). Es de esperar que, a medida que aumente la masa molecular, sea mayor la energía que haya que aportar para producir un cambio de estado físico, lo que observamos en las dos primeras sustancias. El etanol, a pesar de tener una masa igual a la del metano-oxi-metano, presenta un punto de ebullición considerablemente mayor; esto solo puede ser debido a la existencia de fuerzas intermoleculares de cohesión que, en este caso, son de tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos e hidrógenos de sus moléculas.

32> Los valores de los puntos de ebullición de los halogenuros de hidrógeno son: HF (19,5 °C), HCl (-85 °C), HBr (-67 °C), HI (-35 °C). Explica la variación de estos valores en relación con la naturaleza de estas sustancias y la existencia de fuerzas intermoleculares de cohesión.

Es de esperar que a menor masa molecular, menor sea la temperatura de ebullición, lo que se cumple entre el HI > HBr > HCl, pero el HF, que es el de menor masa, presenta el mayor punto de ebullición. Esto solo puede deberse a la existencia de fuertes interacciones entre los dipolos moleculares existentes, y que en este caso son de tipo puente de hidrógeno.

- 33> Dadas las siguientes sustancias: cloruro potásico, agua, clo-PAU ro, sodio, amoniaco y dióxido de carbono, explica:
  - a) Tipo de enlace que presenta cada una.
  - b) ¿Cuáles formarán moléculas y cuáles cristales?
  - c) ¿Cuáles presentarán momentos dipolares de enlace, cuáles de molécula y cuáles fuerzas intermoleculares?
  - a) KCl es iónico, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es mayor que 1,8 (es 2,2).

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> son covalentes, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es menor que 1,8 (1,4; 0,9 y 1,0, respectivamente).

Cl<sub>2</sub> es covalente puro, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es cero.

Na es metálico.

b) Moléculas: H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, pues son todos compuestos covalentes que no forman redes.

Cristales: KCl y Na, pues se trata de una sustancia iónica y otra metálica.



- c) Momentos de enlace: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, pues son moléculas formadas por átomos diferentes.
  - Momentos de molécula:  $H_2O$ ,  $NH_3$ , pues la suma vectorial de sus momentos de enlace no es cero.
  - Fuerzas intermoleculares:  $H_2O$ ,  $Cl_2$  (de London),  $NH_3$ ,  $CO_2$ , pues tienen dipolos permanentes o inducidos (caso del  $Cl_2$ ).

# ■ Nanotecnología Cuestiones

- 1. Calcula cuántos virus caben en un nanotubo de 1 nm de ancho:
  - a) 10.
- b) 100.
- c) 1.
- d) Ninguno, porque el virus es mayor.

La d), porque el virus es de mayor tamaño (100 nm).

- 2> La Nanotecnología estará presente en las siguientes ramas de la Ciencia:
  - a) Medicina y Robótica. b) Medicina, Quimica, Informática y Robótica. c) Informática solo. d) En las cuatro anteriores y en muchas más.

La *d*), ya que además estará presente en Tecnología, Electrónica, Mecánica, etc.