

### **3. Enlace químico y propiedades de las sustancias**

- 3.1 Concepto de enlace químico
- 3.2 El enlace iónico. Energía iónica de la red cristalina
  - 3.2.1 Cálculo de la entalpía reticular: ciclo de Born-Haber y análisis teórico
  - 3.2.2 Los enlaces iónicos y la tabla periódica
  - 3.2.3 Estructura de los cristales de los compuestos iónicos
- 3.3 El enlace covalente. Teoría de Lewis del enlace covalente. Regla del octeto
  - 3.3.1 Enlaces múltiples. Estructuras de Lewis de moléculas poli-atómicas
  - 3.3.2 Concepto de resonancia
  - 3.3.3 Excepciones a la regla del octeto de Lewis
  - 3.3.4 Geometría molecular
- 3.4 La teoría de enlace químico «enlace-valencia»
  - 3.4.1 Enlace-valencia en moléculas di-atómicas
  - 3.4.2 Hibridación. Hibridación y enlaces múltiples
- 3.5 Enlace metálico
- 3.6 Propiedades eléctricas de las moléculas
- 3.7 Fuerzas intermoleculares
- 3.8 Interacción por enlace de hidrógeno
- 3.9 Relación entre las propiedades de los compuestos químicos y el tipo de enlace
- 3.10 Cuestiones propuestas.

#### **3.1 Concepto de enlace químico**

Los conceptos que vamos a analizar en este tema nos van a explicar la formación e intensidades de los enlaces químicos basándonos en las ideas desarrolladas en el tema anterior de la estructura atómica. Particularmente se pondrá de manifiesto el papel de los electrones de valencia en los enlaces. La importancia de estos electrones para las fuerzas de los enlaces es el origen del nombre valencia, que procede del latín.

Desde hace muchos años los compuestos químicos se han clasificado en iónicos y covalentes, es decir, si sus enlaces son iónicos o covalentes. Como veremos, un enlace iónico surge de las atracciones entre aniones y cationes y un enlace covalente se forma cuando átomos comparten un par de electrones. Los enlaces iónicos dan lugar a compuestos iónicos, de los que son ejemplos las sales cloruro de sodio y sulfato de plata; estas sustancias son sólidas a temperatura y presión normal. Los enlaces covalentes dan lugar a sustancias que son sólidos moleculares, líquidos, o gases, como el agua, la glucosa y el amoníaco, o sólidos que consisten en redes extendidas de átomos unidos, como el diamante o la sílice. Los enlaces iónicos se forman generalmente entre elementos que difieren mucho en su electronegatividad. Los enlaces covalentes se forman generalmente por elementos que tienen la electronegatividad semejante.

**Un enlace químico se forma si, como resultado, la energía de los átomos enlazados es menor que la de los átomos separados.** Si la disminución de la energía se alcanza por formación de iones, entonces el enlace será iónico. Si la disminución de la energía se logra compartiendo electrones, entonces el enlace será covalente. Para llegar a conocer el tipo de enlace presente en un compuesto debemos considerar los cambios de energía que acompañan a la formación del enlace.

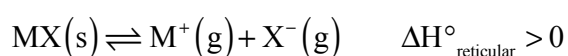
La aportación más importante al conocimiento de la formación de los enlaces químicos se debe Gilbert Newton Lewis. Para establecer un buen modelo de enlace químico nos ha de explicar cuantitativamente las energías de unión entre los átomos o iones que constituyen el enlace y la geometría de las moléculas covalentes o compuestos iónicos que los forman.

#### **3.2 El enlace iónico. Energía iónica de la red cristalina**

El **modelo iónico**, es decir, la descripción del enlace químico en términos de iones, es un punto de partida para una discusión del enlace en muchos compuestos que contienen elementos del bloque s y de los bloques p ó d. Por ejemplo, los haluros alcalinos o alcalinotérreos (NaCl, CaF<sub>2</sub>) y los óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, MgO).

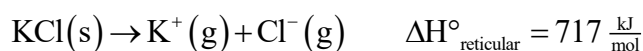
Los **compuestos iónicos** se caracterizan por ser **eléctricamente neutros**, están ensamblados de aniones y cationes, que los retiene la atracción entre iones de carga opuesta. *Esta atracción entre iones se llama un enlace iónico*. Luego, podemos decir que en los compuestos iónicos “**el enlace iónico es la atracción entre las cargas opuestas de aniones y cationes**”.

**Energía iónica de la red cristalina:** Ahora vamos a considerar los cambios de **energía** que ocurren cuando se forma un enlace iónico. Una medida de la intensidad o fuerza del enlace iónico en un sólido iónico es la entalpía (*calor a presión constante*) de la red cristalina o entalpía reticular. **La entalpía reticular de un sólido iónico es el cambio de entalpía estándar (a 25°C y 1 bar) para la transformación del sólido a un gas de iones:**



El proceso siempre absorbe energía, luego es endotérmico, por tanto, mientras mayor sea la entalpía reticular mayor es la fuerza del enlace iónico. **Mientras mayor sea la energía reticular, es decir, el calor requerido para romper el enlace y formar un gas de iones, mayor es la fuerza de unión en el sólido. Una energía reticular alta es una señal de enlace fuerte en el sólido.**

Por ejemplo, la entalpía reticular del cloruro de potasio es 717 kJ/mol, lo que significa que 717 kJ de energía deben ser suministrados como calor (a presión constante) para romper 1 mol de KCl en un gas de iones potasio K<sup>+</sup> e iones cloruro Cl<sup>-</sup>:



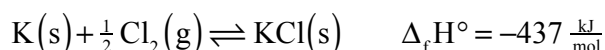
Un conocimiento de la entalpía reticular es importante para considerar si es probable de que se forme un compuesto iónico.

### **3.2.1 Cálculo de la entalpía reticular**

Existen dos métodos, uno experimental, llamado ciclo de Born-Haber, y otro teórico.

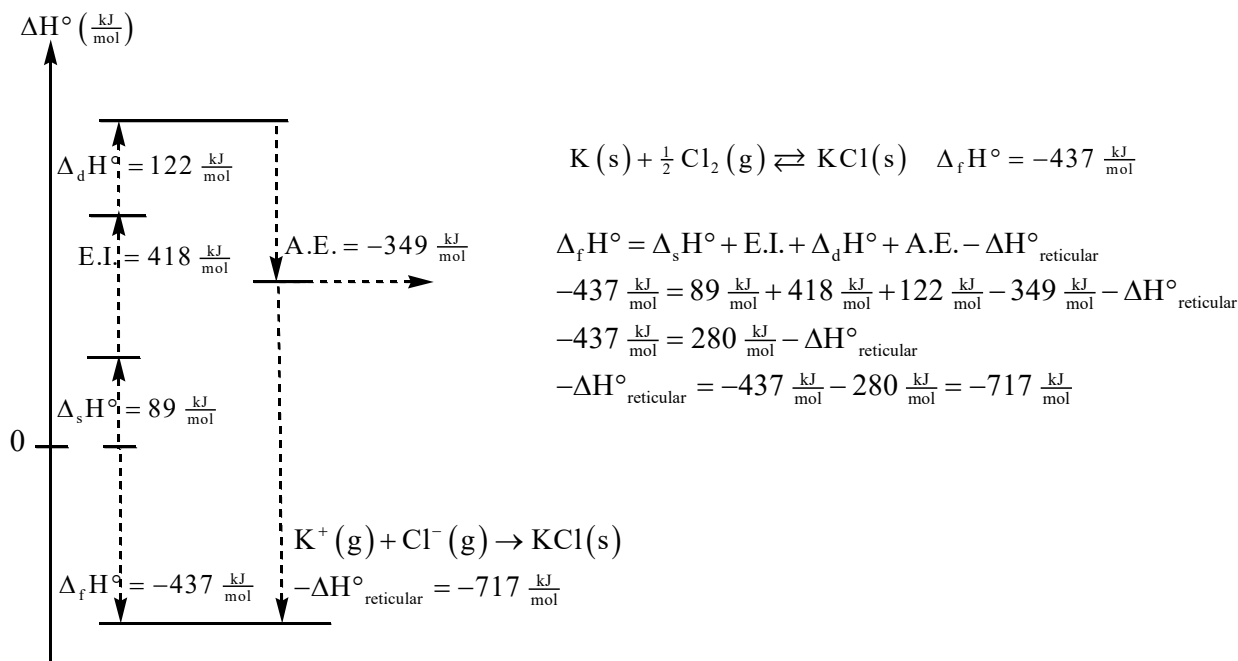
**El ciclo de Born-Haber:** El ciclo de Born-Haber es un ciclo termodinámico, a presión constante, en el que se consideran todos los pasos energéticos para la formación de un compuesto iónico. El ciclo tiene dos partes partiendo de los elementos puros, la primera es la formación directa del compuesto iónico y, la segunda, la formación del compuesto a través de unos pasos intermedios. Por ejemplo, la formación cloruro de potasio **KCl** a partir de sus elementos (a 25°C y 1 bar) viene dada por dos partes:

1<sup>a</sup>) la formación directa a partir de los elementos químicos

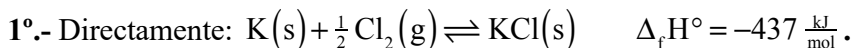


2<sup>a</sup>) la formación en una serie de etapas, el paso de los elementos a estado gas y monoatómico, su ionización posterior y la formación del sólido iónico.

El diagrama se llama ciclo de Born-Haber. Se llama ciclo porque podemos viajar desde cualquier punto de partida, pasar a través de una serie de cambios, y volver al punto de partida. **Los cambios de entalpía que acompañan a todas las etapas individuales son conocidos experimentalmente, con la excepción del cambio que acompaña a la formación del sólido desde el gas de iones.** Por tanto, podemos usar el ciclo para calcular el cambio de entalpía desconocido, el cual es la entalpía reticular requerida.

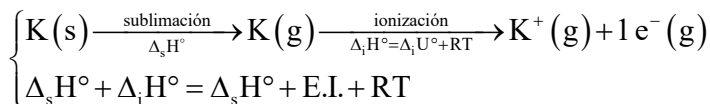


A partir de los elementos **K** y **Cl<sub>2</sub>**, con entalpías cero en las condiciones estándar, podemos llegar al producto **KCl** por dos caminos:

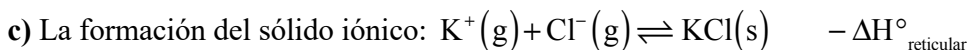
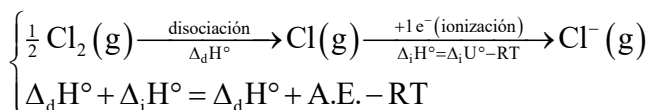


2°.- Mediante las dos etapas de ionización gaseosa y la formación del retículo cristalino:

a) El potasio sólido se transforma en ion potasio

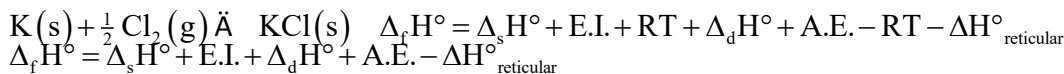
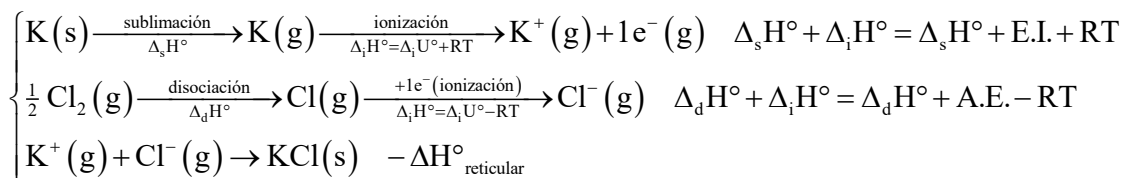


b) El cloro gas se transforma en anión cloruro:



**Iguando los dos procesos, 1° y 2° (a, b y c) ya que energéticamente son iguales, tenemos:**





$$-437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 418 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 122 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 349 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$$

$$-437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$$

$$-\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = -437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -717 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

A la vista de los datos, podemos decir que para que se formen los compuestos iónicos **la energía liberada, en la formación del sólido desde el gas de iones, ha de ser superior a la energía invertida en la formación del gas de iones.**

**Análisis Teórico:** Vamos a exponer el cálculo teórico más sencillo, que es el que considera que las únicas fuerzas que dominan la estructura del cristal son las **fuerzas electrostáticas**. La contribución atractiva se establece entre los iones de distinta carga y la repulsiva entre iones de igual carga. Por tanto, el espaciado en el enrejado cristalino en equilibrio es el balance entre estos dos efectos. La entalpía reticular se relaciona con la energía interna por la siguiente expresión



La energía interna reticular es el trabajo realizado sobre el cristal para que se separen los iones:

$$\Delta U^\circ_{\text{reticular}} = W_{\text{sólido}}^{\text{gas}} = +\Delta E_{p(e)} = -\frac{N_A Q^+ Q^- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{R^*}{R_0} \right) > 0$$

$N_A$  es la constante de Avogadro,  $Q^+$  y  $Q^-$  son las cargas del catión y del anión,  $e^2$  es la carga del electrón al cuadrado,  $M$  es la constante de Madelung que depende de la geometría del cristal,  $R_0$  es la distancia mínima entre el anión y el catión ( $R_0 = r_+ + r_-$ ) y  $R^*$  un parámetro que viene dado por varios parámetros:

$$R^* = \frac{2}{5} R_0 + \left( \frac{18\pi\epsilon_0 V_m}{5N_A e^2} \right) \frac{R_0^2}{\kappa}$$

El valor de la constante de Madelung  $M$  tiene los siguientes valores

Tipo de cristal	CsCl	NaCl	ZnS	TiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Constante de Madelung M	1,77	1,75	1,64	2,41	2,51

**La energía interna reticular es menor que la entalpía reticular y los dos son términos endotérmicos. La entalpía reticular desde el punto de vista teórico será:**

1. Directamente proporcional a la carga de los iones. A mayor carga iónica mayor es la energía reticular.
2. Inversamente proporcional a la distancia interiónica. Si los iones son más pequeños la energía reticular será mayor.

**Datos de entalpías reticulares:**

LiF (1046 kJ/mol)	LiCl (861 kJ/mol)	LiBr (818 kJ/mol)	LiI (759 kJ/mol)
NaF (929 kJ/mol)	NaCl (787 kJ/mol)	NaBr (751 kJ/mol)	NaI (700 kJ/mol)
KF (826 kJ/mol)	KCl (717 kJ/mol)	KBr (689 kJ/mol)	KI (645 kJ/mol)
AgF (971 kJ/mol)	AgCl (916 kJ/mol)	AgBr (903 kJ/mol)	AgI (887 kJ/mol)
BeCl <sub>2</sub> (3017 kJ/mol)	MgCl <sub>2</sub> (2524 kJ/mol)	CaCl <sub>2</sub> (2260 kJ/mol)	SrCl <sub>2</sub> (2153 kJ/mol)
	MgF <sub>2</sub> (2961 kJ/mol)	CaBr <sub>2</sub> (1984 kJ/mol)	
MgO (3850 kJ/mol)	CaO (3461 kJ/mol)	SrO (3283 kJ/mol)	BaO (3114 kJ/mol)
MgS (3406 kJ/mol)	CaS (3119 kJ/mol)	SrS (2974 kJ/mol)	BaS (2884 kJ/mol)

**Demostración:** El trabajo que hay que realizar, por fuerzas externas, **sobre** el cristal para romperlo, en contra de las fuerzas electrostáticas, será igual al incremento en la energía potencial electrostática de los iones:

$$W_1^2 = \int_1^2 \vec{F}_c \cdot d\vec{r} = \int_1^2 \frac{qq'}{4\pi\epsilon r^2} \vec{u}_r \cdot d\vec{r} = \left[ -\frac{qq'}{4\pi\epsilon r} \right]_1^2 = -\Delta E_{p(e)} \quad \left\{ E_{p(e)} = \frac{Q^+Q^-e^2}{4\pi\epsilon R_{ij}} \right.$$

La expresión obtenida  $E_{p(e)}$  es la energía potencial electrostática entre dos iones, un catión  $Q^+$  e y un anión  $Q^-$  e, a una distancia  $R_{ij}$ . El valor de la energía potencial es negativo ya que la carga del anión es negativa.

Consideremos la energía potencial de un sólo catión de carga  $Q^+$  e como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes. Sea  $R_0$  la distancia menor entre anión-catión en el cristal, y  $\rho = \frac{R}{R_0}$  la relación entre la distancia determinada  $R$  de un ion cualquiera con la menor distancia. Posteriormente se expresa la energía potencial de un sólo catión de carga  $Q^+$  e, como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes, y la energía potencial de un sólo anión de carga  $Q^-$  e, como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes.

$$\left\{ \begin{aligned} E_p^+ &= \frac{1}{4\pi\epsilon} Q^+ e \cdot \sum_i \frac{Q_i e}{R_{+i}} = \frac{Q^+ e^2}{4\pi\epsilon} \cdot \sum_i \frac{Q_i}{\rho_{+i} R_0} \\ E_p^- &= \frac{1}{4\pi\epsilon} Q^- e \cdot \sum_i \frac{Q_i e}{R_{-i}} = \frac{Q^- e^2}{4\pi\epsilon} \cdot \sum_i \frac{Q_i}{\rho_{-i} R_0} \end{aligned} \right.$$

$$E_p = \frac{1}{2} (E_p^+ + E_p^-) = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{Q_i/Q^+}{\rho_{+i}} + \frac{Q_i/Q^-}{\rho_{-i}} \right] = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} \cdot M$$

La energía potencial total del cristal por unidad de cantidad de sustancia será la suma de las dos dividida por dos. Si los iones se acercan más de las posiciones de equilibrio se establece una repulsión electrostática, además de la atracción. Aunque las repulsiones son de muy corto alcance, por lo que en el equilibrio tenemos:

$$E_p = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} M + k \cdot e^{-R/R^*} \quad \left\{ \left( \frac{dE_p}{dR} \right)_{R=R_0} = 0 \right\} \quad E_p = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2 M}{4\pi\epsilon R_0} \left( 1 - \frac{R^*}{R_0} \right)$$

### 3.2.2 Los enlaces iónicos y la tabla periódica

Ya hemos analizado, en el ciclo de Born-Haber, que los enlaces iónicos se pueden formar sólo si la energía liberada en la formación del sólido desde el gas de iones (una hipotética etapa) excede a la energía invertida en la formación de los iones (otra hipotética etapa). **La entalpía de formación de iones será lo suficientemente pequeña si la energía de ionización del elemento que forma el catión no es muy alta y**

**la afinidad electrónica del elemento que forma el anión no es muy baja.** Estas condiciones confinan los enlaces iónicos a compuestos formados entre elementos fuertemente electropositivos y fuertemente electronegativos. Es decir, los cationes serán elementos metálicos de baja energía de ionización y los aniones elementos no metálicos de alta afinidad electrónica (grupos 17 y 16)

La pérdida de todos los electrones de valencia de un átomo del bloque-s se favorece energéticamente porque de esa forma el átomo alcanza su carga más alta ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). El llenado de la capa de valencia de los átomos del bloque-p se favorece también energéticamente, porque de esta forma los átomos alcanzan la carga más alta ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ ) y supone la entalpía reticular más alta.

Por ello, nos encontramos que *“los compuestos iónicos están formados entre elementos situados a la izquierda de la tabla periódica, constituyendo los cationes, y elementos situados a la derecha de la tabla periódica, constituyendo los aniones. Por lo que, los compuestos típicamente iónicos están formados entre elementos metálicos y no metálicos”*.

### 3.2.3 Estructura de los cristales de los compuestos iónicos

Los iones que constituyen un sólido iónico se pueden representar como esferas; y la estructura cristalina de un sólido iónico está construida por amontonamiento de los iones que han de estar siempre unidos. Por otra parte, como los cationes y los aniones tienen tamaños diferentes y carga diferente, el problema del empaquetamiento es complicado y va a depender de diversos factores. Los **factores** fundamentales que determinan la estructura de los cristales son:

#### 1. La electroneutralidad del cristal.

#### 2. La relación entre el tamaño o el radio de los iones.

Los cristales han de ser neutros, es decir, han de tener el mismo número de cargas positivas que negativas. Por ejemplo, en un cristal de sal común ( $\text{NaCl}$ ) habrá el mismo número de iones sodio que de iones cloruro. Sin embargo, en el cristal fluorita (fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$ ) habrá doble número de iones fluoruro que de iones calcio. Este hecho de la electroneutralidad repercute en la estructura, ya que en el caso de la sal común cada catión sodio está rodeado de un número de aniones cloruro (número de coordinación del catión) y cada anión cloruro está rodeado de cationes sodio (número de coordinación del anión). Para que haya el mismo número de cationes y de aniones la estructura final está determinada por la relación entre los tamaños del catión y del anión, es decir, la relación entre los radios de los iones.

$R^+/R^-$	Tipo(AB)	n° coordinación (catión,anión)	Tipo ( $\text{AB}_2$ )	n° coordinación (catión,anión)
$R^+/R^- > 0,732$	$\text{CsCl}$ , $\text{CsI}$	(8,8)	$\text{CaF}_2$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{UO}_2$	(8,4)
$0,732 > R^+/R^- > 0,414$	$\text{NaCl}$ , $\text{LiCl}$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$	(6,6)	$\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}_2$	(6,3)
$0,414 > R^+/R^-$	$\text{ZnS}$	(4,4)	$\text{SiO}_2$	(4,2)

Los cristales iónicos están formados por células unidad, donde una célula unidad se define como la unidad más pequeña que, cuando las apilamos unidas repetidamente y sin huecos, puede reproducir el cristal entero. Ver los dibujos de las estructuras:

**CsCl:** Red cúbica centrada en el cuerpo, estando el catión cesio en el centro del cubo y los ocho iones cloruro en los vértices del cubo.

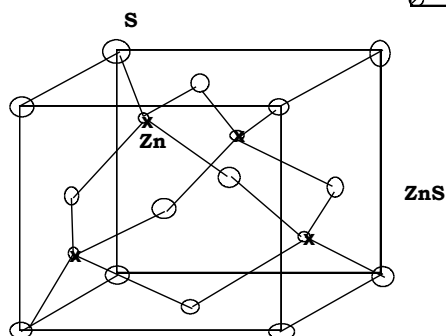
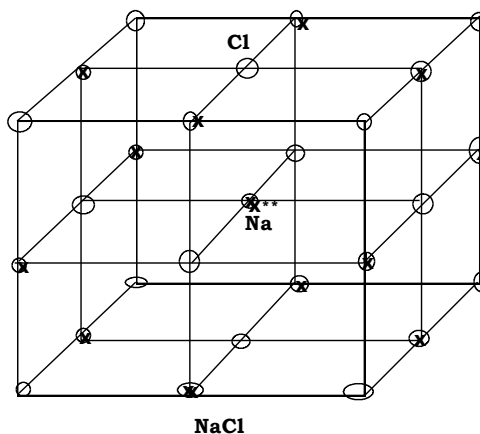
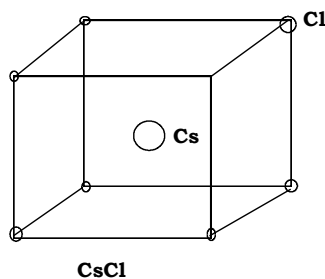
**NaCl:** Red cúbica centrada en las caras por parte de los aniones cloruro (en los centros de las seis caras y vértices del cubo) y los iones sodio en el centro del cubo (rodeado de seis) y en los centros de las aristas.

**ZnS:** Red cúbica centrada en las caras por parte de los aniones sulfuro, y los cuatro cationes cinc en los centros de cuatro cubitos alternos, de los ocho en que está dividido el cubo de la celda unidad.

**Fluorita:** Red cúbica centrada en las caras por parte de los cationes calcio y los ocho aniones fluoruro en los centros de los ocho cubitos en que está dividido el cubo de la celda unidad.

**Rutilo:** Red cúbica con ocho cationes titanio(IV) en los vértices del cubo y uno en el centro del cubo rodeado de seis, dos en la base inferior, dos en la base superior y dos en diagonal.

**Cuarzo:** Red tetragonal con cada catión silicio rodeado de otros cuatro cationes silicio en los vértices de un tetraedro y los aniones oxígeno entre cada dos cationes silicio.



### **3.3 El enlace covalente. Teoría de Lewis del enlace covalente. Regla del octeto**

Cuando iniciamos el enlace iónico lo hicimos demostrando que se produce una considerable disminución de energía cuando un átomo electropositivo (como el K) transfiere un electrón a un átomo próximo electronegativo (como el Cl). Si uno de los elementos no es electropositivo la misma transferencia no produce una disminución de energía. Sin embargo, enlaces entre átomos electronegativos existen (por ejemplo en  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{ClO}_3^-$ ), por lo que un segundo tipo de enlace es necesario para explicar la existencia de moléculas e iones poliatómicos.

**Teoría de Lewis del enlace covalente:** En 1916 Lewis propuso una explicación del enlace en compuestos moleculares. Con una brillante perspicacia, y antes de conocerse la mecánica cuántica, Lewis identificó la característica esencial de un enlace covalente, que es el enlace responsable para la formación de moléculas a partir de los átomos: “Un enlace covalente consiste en un par de electrones compartidos entre dos átomos”.

En muchos casos, cada átomo contribuye con un electrón al par compartido con sus vecinos. Sin embargo, en algunos casos un átomo contribuye con los dos electrones. En los dos casos, el par compartido de electrones se encuentra entre los dos átomos vecinos.

Lewis pensaba que, como los dos electrones de un par compartido pueden atraer los núcleos entre los que se encuentran, ellos tirarán para que los átomos permanezcan unidos. No podía explicar por qué han de ser un

par de electrones y no otro número. La explicación vino con el desarrollo posterior de la mecánica cuántica en los años veinte y la formulación del principio de exclusión de Pauli.

**Regla del octeto:** Hemos visto que cuando se forma un enlace iónico un átomo pierde electrones y otro los gana hasta que los dos alcanzan la configuración electrónica de un gas noble (dos electrones en la capa de valencia para elementos próximos al He y ocho para los demás elementos). Lewis propuso que los átomos pueden compartir electrones hasta que alcancen la configuración de un gas noble. Le llamó a esta proposición la regla del octeto que se enuncia de la siguiente forma: **“los átomos se combinan compartiendo pares de electrones hasta poder completar sus octetos”**.

Así, el N tiene cinco electrones de valencia y necesita tres para completar su octeto. El Cl tiene siete electrones de valencia y necesita compartir uno más para completar su octeto. El Ar tiene completo el octeto y no tiene tendencia a compartir ningún electrón. El H completa la configuración del gas noble He que serán dos electrones, y se llamaría un doblete de electrones en lugar de un octeto de electrones.

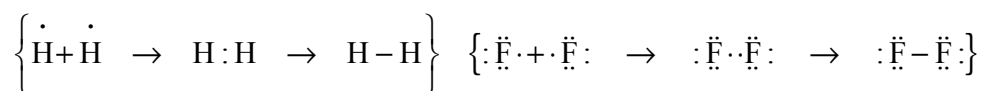
*Aplicaciones de la regla del octeto:* La regla del octeto de Lewis va bien para los elementos del segundo período C, N, O y F, pero frecuentemente falla para elementos de períodos posteriores que tienen orbitales d vacíos, ya que alrededor de un átomo se pueden acomodar más de ocho electrones.

Por ejemplo, los cinco enlaces entre el P y el Cl, en el pentacloruro de fósforo  $\text{PCl}_5$ , requiere que el P utilice sus orbitales d para acomodar un par de electrones adicional además del octeto. Esta molécula se le llama un **octeto expandido**. La regla del octeto también falla para el B, el cual frecuentemente forma compuestos en los cuales tiene sólo seis electrones de valencia. El trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) es un ejemplo de una molécula con un **octeto incompleto**, una de las que la capa de valencia tiene menos de ocho electrones.

Por lo analizado anteriormente, puede parecer que la regla del octeto de Lewis tiene muchas excepciones lo que la haría de poco uso. Sin embargo, la existencia de octetos expandidos e incompletos se puede explicar fácilmente.

**Estructuras de Lewis de moléculas diatómicas:** El número de enlaces covalentes que un átomo puede formar depende de cuántos electrones necesite para completar su octeto (o doblete). Este número se determina utilizando los diagramas de Lewis.

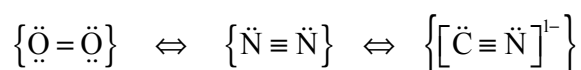
Consideremos las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$ . El diagrama de cada átomo viene dado representando el símbolo químico rodeado de puntos que son los electrones de valencia  $\text{H}:\text{H}$  ó  $\text{H}-\text{H}$



Una diferencia entre  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$  es que el último posee pares libres o pares no enlazados de electrones: un **par libre** de electrones es un par de electrones de valencia que no toman parte en el enlace. Los pares libres siempre se repelen y al ser el átomo de F muy pequeño la molécula es muy reactiva, es decir, se rompe fácilmente.

### 3.3.1 Enlaces múltiples. Estructuras de Lewis de moléculas poli-atómicas

Dos átomos se pueden unir compartiendo más de un par de electrones. Un doble enlace consiste en dos pares de electrones compartidos. Un enlace triple consiste en tres pares de electrones compartidos. **El número de pares de electrones compartidos se llama orden de enlace**. Ejemplo de las moléculas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $(\text{CN})^{1-}$





**Estructuras de Lewis de moléculas poliatómicas:** Las ideas de Lewis sobre la estructura de moléculas diatómicas también se aplican a las moléculas poliatómicas. Cada átomo de una molécula poliatómica completa su octeto compartiendo pares de electrones con sus vecinos. Cada par de electrones compartido por dos átomos vecinos es un enlace covalente, exactamente igual que en una molécula diatómica.

El procedimiento para escribir estructuras de Lewis de moléculas poliatómicas e iones es esencialmente el mismo que para las moléculas diatómicas y se puede resumir en los cuatro apartados siguientes:

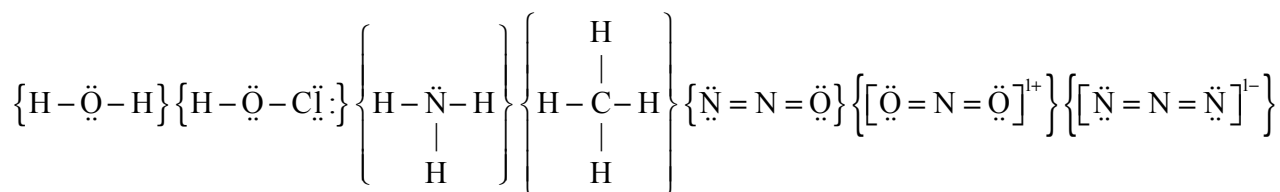
1. Determina el número total de electrones en puntos, que se han de usar, sumando los electrones de valencia de cada átomo. Cada H suma un electrón. Cada elemento del grupo principal suministra los electrones que indica su número de grupo (en números romanos del I al VII). Si el compuesto es un catión sustrae un electrón por cada carga positiva, y si es un anión añade un electrón por cada carga negativa. Divide el número total obtenido por dos y tendremos el número de pares de electrones. Por ejemplo, la molécula de HCN tiene los siguientes electrones  $1 + 4 + 5 = 10$  y, por tanto, 5 pares de electrones.

2. Escribe los símbolos químicos de los átomos indicando cuales son vecinos y, por tanto, enlazados. La molécula HCN será H C N.

3. Usa pares de electrones para formar enlaces sencillos que unan cada átomo con sus vecinos. Para el HCN será H : C : N por lo que utilizamos dos pares y quedan tres pares.

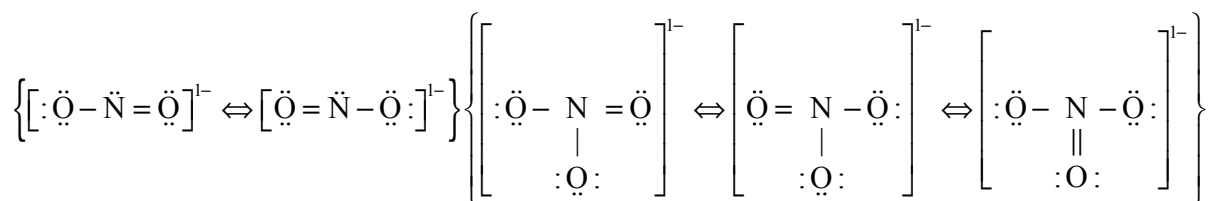
4. Encuentra los sitios para colocar los restantes pares de electrones alrededor de los átomos hasta completar sus octetos (o dobles en el caso del H). Si no hay suficientes pares de electrones, usa uno o más de los pares para formar enlaces múltiples (H:C::N:).

Ejemplos de moléculas H<sub>2</sub>O, HClO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, (NO<sub>2</sub>)<sup>1+</sup> y (N<sub>3</sub>)<sup>1-</sup>



### 3.3.2 Concepto de resonancia

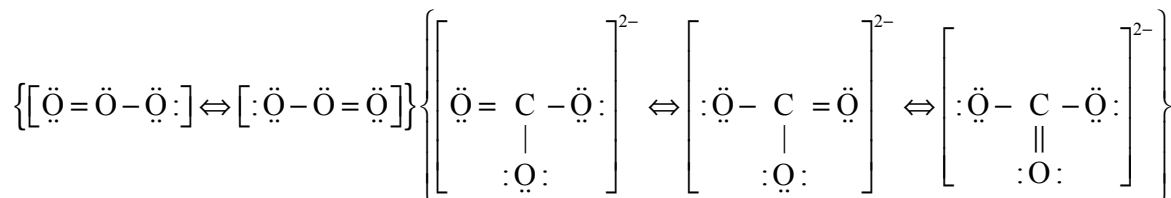
Uno de los problemas que surgen cuando escribimos las estructuras de Lewis, de ciertas moléculas, es que los enlaces múltiples se pueden escribir en distintas posiciones y que son equivalentes. Por ejemplo, las estructuras electrónicas posibles para los iones nitrito (NO<sub>2</sub>)<sup>1-</sup> y nitrato (NO<sub>3</sub>)<sup>1-</sup> son



Las tres estructuras difieren sólo en la posición del doble enlace y, por tanto, corresponden exactamente a la misma energía. Sin embargo, en los experimentos con nitratos demuestran que los tres enlaces N-O son idénticos, es decir, tienen la misma longitud, por lo que la exposición de una sola estructura dará una impresión falsa. Estos hechos nos dicen que el ion es una mezcla de las tres estructuras de Lewis. Esta mezcla de estructuras se llama **resonancia**.

La estructura resultante de la resonancia es un híbrido de resonancia de las tres estructuras de Lewis. La resonancia no se considera como una oscilación de una molécula entre las estructuras de Lewis sino como una mezcla de estructuras individuales. Este concepto es parecido al hecho de que un mulo es un híbrido de un caballo y un burro, y no una criatura que oscila entre las dos.

Ejemplos de estructuras resonantes de ozono y anión carbonato:

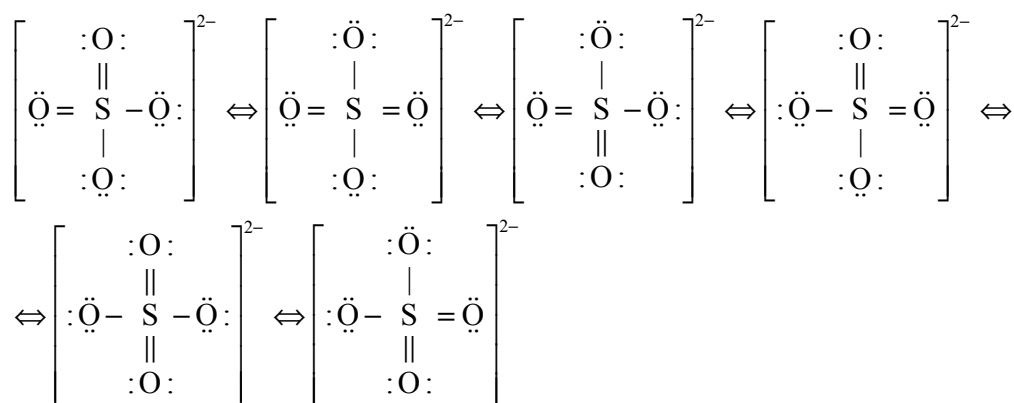
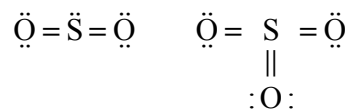


### 3.3.3 Excepciones a la regla del octeto de Lewis

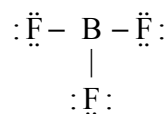
- La regla del octeto no se cumple rigurosamente por elementos que pertenecen al período tercero y posteriores (tales como el P, S, Cl). Estos elementos tienen posibilidad de acomodar más de un octeto de electrones (octetos expandidos).
- Un segundo tipo de desviación les ocurre a algunos elementos del período segundo, particularmente el B, que forma moléculas estables con menos de ocho electrones en la capa de valencia (octetos incompletos).
- Finalmente, una tercera clase de compuestos que rompe la regla del octeto comprende moléculas con un número impar de electrones (radicales).

**Octetos expandidos:** La regla del octeto se basa en la idea que ocho electrones llenan una capa de valencia que consiste de un orbital s y tres orbitales p. Por otra parte, si un átomo tiene orbitales d vacíos y los puede utilizar, entonces es capaz de acomodar más de ocho electrones y, por lo tanto, expande su octeto a 10, 12 ó más electrones. Esto hace posible que el átomo central pueda formar enlaces múltiples adicionales con los átomos a los que está unido o formar enlaces sencillos adicionales con más átomos. La formación de enlaces adicionales es común a los elementos del período tercero del bloque p, donde los orbitales 3d tienen una pequeña energía superior que los orbitales 3s y 3p; lo que también ocurre en elementos de períodos posteriores. Otro factor (posiblemente el principal) que determina si más átomos pueden enlazarse al átomo central es el tamaño del átomo central. El átomo de N es demasiado pequeño para unirse a otros 5 átomos, sin embargo el átomo de P sí es grande para unirse igual que el Cl.

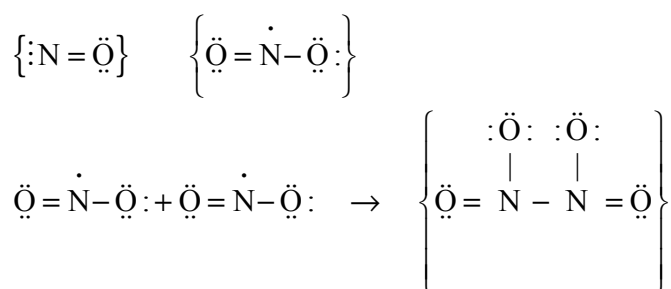
Son ejemplos:  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{SF}_4$  ;  $\text{XeF}_4$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{SO}_3$  y  $(\text{SO}_4)^{2-}$



**Octetos incompletos:** Algunos elementos a la izquierda del bloque p, más notablemente el B, forma compuestos en los que sus átomos tienen octetos incompletos. Por ejemplo, en el  $\text{BF}_3$  el átomo central de B tiene sólo seis electrones.



**Moléculas con número impar de electrones (radicales):** Algunas moléculas tienen un número impar de electrones de valencia y, por tanto, un átomo no puede tener un octeto. Por ejemplo, el óxido nítrico (monóxido de nitrógeno) tiene un número impar de electrones sobre el átomo de nitrógeno. Estas moléculas con número impar de electrones son llamadas radicales. Un radical es un átomo, molécula o ion con, al menos, un electrón desapareado. Otros ejemplos de radicales: metilo  $\cdot\text{CH}_3$ , hidroxilo  $\cdot\text{OH}$ , peroxilo  $\cdot\text{OOH}$ , óxido nítrico  $\text{NO}$  y dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$ .



### 3.3.4 Geometría molecular

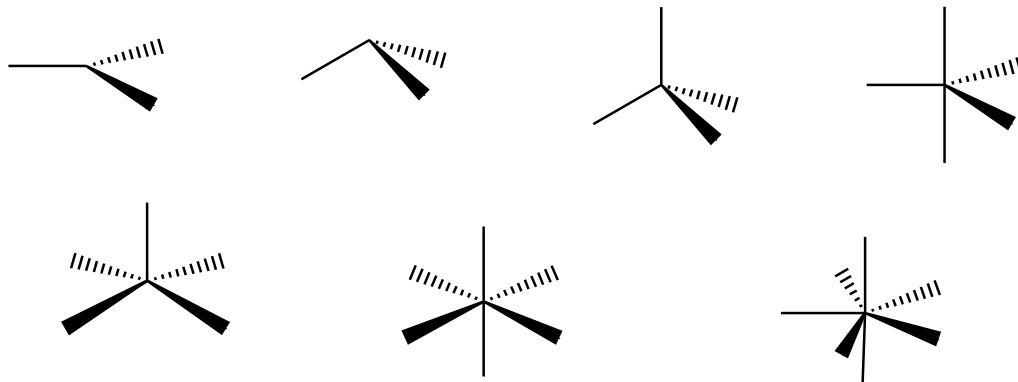
La geometría de una molécula es frecuentemente una parte esencial de la explicación de sus propiedades. La geometría de la molécula de agua es un factor importante por el cual el agua actúa como un buen solvente para compuestos iónicos. Además, la forma de muchas moléculas orgánicas influye en sus olores, en sus sabores o en su acción como medicamento. Por otra parte, uno de los aspectos más importantes de una teoría de enlace químico es determinar teóricamente la geometría de las moléculas.

**El método V.S.E.P.R. (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion model):** La determinación de la geometría molecular en los compuestos covalentes fue explorado por los químicos Sidgwick y Powell y desarrollado por Gillespie. El método nos dice que para determinar la geometría de una molécula, en términos de su estructura de Lewis, necesitamos considerar que **los pares de electrones, incluyendo los pares libres y los pares enlazados, se repelen, y como resultado de esa repulsión, los pares de electrones de valencia sobre un átomo se disponen en el espacio lo más alejados posibles**. De esta forma, las fuerzas de repulsión serán lo más pequeñas posibles. Sin embargo, las posiciones de los átomos enlazados, y por tanto, la geometría de las moléculas, están dictadas por las posiciones de los pares de electrones enlazantes.

#### Etapas a seguir para determinar la geometría de las moléculas:

1. La primera etapa es escribir la estructura electrónica de Lewis de la molécula e **identificar los pares de electrones enlazados y los pares de electrones libres**.
2. La segunda etapa es decidir **qué electrones son pares enlazantes y cuáles son pares libres**. Si la molécula tiene enlaces múltiples al aplicar el modelo VSEPR para predecir la geometría se tratará el enlace múltiple como si fuera un par simple de electrones.
3. La tercera etapa es **identificar la geometría de la molécula**, tomando como base la tabla de geometrías. Fijándonos en la distribución de los átomos enlazantes e **ignorando los pares libres**.

Pares de electrones o enlaces	Geometría de los pares de electrones	Pares enlazantes	Pares libres	Fórmula VSEPR	Geometría real de la molécula	Ejemplos
2	Lineal	2	0	AX <sub>2</sub>	Lineal	BeH <sub>2</sub> ; BeCl <sub>2</sub> ; HgCl <sub>2</sub> ; N <sub>3</sub> <sup>1-</sup> ; CO <sub>2</sub> ; HCN
3	Triangular	3	0	AX <sub>3</sub>	Triangular	BCl <sub>3</sub> ; NO <sub>3</sub> <sup>1-</sup> ; SO <sub>3</sub> ; SeO <sub>3</sub> ; AlCl <sub>3</sub>
		2	1	AX <sub>2</sub> E	Angular	SnCl <sub>2</sub> ; NO <sub>2</sub> <sup>1-</sup> ; O <sub>3</sub> ; SiCl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , ClNO
4	Tetraédrica	4	0	AX <sub>4</sub>	Tetraédrica	CH <sub>4</sub> ; ClO <sub>4</sub> <sup>1-</sup> ; SiCl <sub>4</sub>
		3	1	AX <sub>3</sub> E	Pirámide triangular	NH <sub>3</sub> ; PCl <sub>3</sub> ; NF <sub>3</sub> ; ClO <sub>3</sub> <sup>1-</sup> ; H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
		2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Angular	H <sub>2</sub> O; SCl <sub>2</sub> ; ClO <sub>2</sub> <sup>1-</sup> ; NH <sub>2</sub> <sup>1-</sup> ; OF <sub>2</sub>
5	Bipirámide triangular	5	0	AX <sub>5</sub>	Bipirámide triangular	PCl <sub>5</sub> ; AsF <sub>5</sub>
		4	1	AX <sub>4</sub> E	Esfenoidal	SF <sub>4</sub>
		3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Forma-T	ClF <sub>3</sub>
		2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Lineal	XeF <sub>2</sub> ; ICl <sub>2</sub> <sup>1-</sup>
6	Octaédrica	6	0	AX <sub>6</sub>	Octaédrica	SF <sub>6</sub> ; PCl <sub>6</sub> <sup>1-</sup>
		5	1	AX <sub>5</sub> E	Pirámide cuadrangular	BrF <sub>5</sub> ; XeOF <sub>4</sub>
		4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Cuadrada plana	XeF <sub>4</sub> ; BrF <sub>4</sub> <sup>1-</sup>
7	Bipirámide pentagonal	7	0	AX <sub>7</sub>	Bipirámide pentagonal	IF <sub>7</sub>



El orden de repulsión de los pares de electrones es el siguiente: 1º) par libre-par libre; 2º) par libre-par enlazante; 3º) par enlazante-par enlazante.

En las moléculas que son bipirámide triangular debemos distinguir entre pares de electrones axiales y ecuatoriales. Un par axial se encuentra a lo largo del eje de la molécula mientras que un par ecuatorial se encuentra en una de las posiciones alrededor del ecuador de la molécula. Un par en una posición axial repele los tres pares ecuatoriales fuertemente, mientras en una posición ecuatorial repele los dos axiales pares fuertemente. Por tanto, si uno de los pares es un par libre, energéticamente es más favorable para él estar en una posición ecuatorial. Si la molécula tiene enlaces múltiples al aplicar el modelo VSEPR para predecir la geometría se tratará el enlace múltiple como si fuera un par simple de electrones.

### 3.4 La teoría de enlace químico «enlace-valencia»

El primer tratamiento mecánico cuántico del enlace, por un par de electrones, fue realizado por Heitler y London en 1927 para la molécula de hidrógeno. Esta teoría fue desarrollada por Linus Pauling y otros en la década de 1930 constituyendo la teoría de enlace-valencia.

La teoría de Lewis del enlace químico y sus ampliaciones, modelo VSEPR, considera que cada par de electrones enlazados está localizado entre dos átomos unidos. Sin embargo, hemos estudiado en el tema anterior que los electrones no están localizados en posiciones determinadas sino que están extendidos sobre una región definida por los orbitales atómicos que ocupan. Ahora, vamos a combinar el modelo de Lewis con la descripción de una molécula en términos de orbitales. Esta ampliación, se llama teoría enlace-valencia, introduce conceptos y una terminología que se usará en toda la Química.

En el modelo mecánico-cuántico de los átomos hemos visto que en un átomo los electrones ocupan una serie de orbitales atómicos. Ahora bien, cuando un **orbital de un átomo**, ocupado con un electrón, **solapa con otro orbital de otro átomo próximo**, ocupado con un electrón que tenga espín distinto, cualquiera de los dos electrones puede ocupar cualquier orbital y los dos electrones son atraídos por los dos núcleos. Este proceso hace que la energía del sistema disminuya y el sistema se estabilice. Y, siempre, mientras mayor sea el solapamiento orbital mayor es la disminución de la energía de los dos electrones. En otras palabras, el aumento del solapamiento orbital hace que la energía del enlace formado sea mayor. Este par de electrones de espín distinto corresponde al par de electrones compartidos en el modelo de Lewis.

De una forma breve podemos decir que **la teoría enlace-valencia** es la descripción de la formación de un enlace en términos del solapamiento de los orbitales atómicos, de las capas de valencia, de los átomos enlazados y del apareamiento de los espines de los electrones que ocupan estos orbitales.

**Los orbitales atómicos que solapan, de los respectivos átomos, han de tener energía semejante y mientras mayor sea el solapamiento mayor es la energía del enlace formado.**

### **3.4.1 Enlace-valencia en moléculas biatómicas**

La molécula más sencilla de todas es la molécula de hidrógeno, H<sub>2</sub>. Consideraremos la descripción enlace-valencia del enlace en esta molécula y entonces veremos como las mismas ideas se pueden extender a moléculas más complejas.

**Enlaces sigma  $\sigma$ :** La estructura electrónica de un sólo átomo de H es 1s<sup>1</sup>. Consiste en un electrón en el orbital esférico 1s que rodea el núcleo. Cuando dos átomos de H se acercan para formar la molécula H<sub>2</sub>, sus dos electrones 1s se aparean y ocupan un único orbital que se extiende sobre los dos átomos. El solapamiento de los dos orbitales 1s dará lugar a un sólo orbital ocupado por dos electrones, que han de tener espín distinto.

**Un enlace  $\sigma$**  está formado por dos electrones en un orbital que tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear. La letra griega  $\sigma$  se ha elegido porque mirando a lo largo del eje internuclear la distribución de electrones se parece a un orbital s.

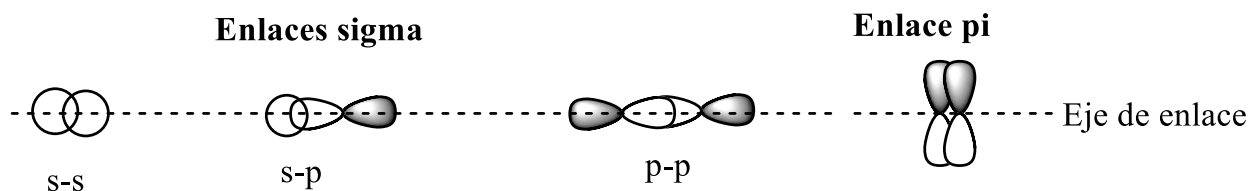
La molécula de hidrógeno está siempre formada por un enlace sigma. La unión de los dos orbitales 1s que da lugar a un sólo orbital ocupado por los **electrones apareados** se llama el **solapamiento** de orbitales atómicos.

El mismo tipo de **enlace sigma** tiene lugar en los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, HI). En primer lugar, identificamos los electrones que se aparearán para formar un enlace y anotamos los orbitales atómicos que ocupan. Para el HF las configuraciones electrónicas de los átomos son **H = 1s<sup>1</sup>** y **F = 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sub>x</sub><sup>2</sup>2p<sub>y</sub><sup>2</sup>2p<sub>z</sub><sup>1</sup>**.

En el átomo de F el electrón sin aparear está sobre el orbital 2p<sub>z</sub> y en el átomo de H en el orbital 1s. Identificamos estos electrones como los que van a formar el enlace por lo que el enlace estará formado por el solapamiento de los orbitales 2p<sub>z</sub> y del 1s. El orbital resultante tiene una forma más complicada que el enlace  $\sigma$  en H<sub>2</sub> pero visto a lo largo del eje internuclear es un **enlace  $\sigma$** .

El **enlace  $\sigma$**  también tiene lugar en las moléculas diatómicas de los halógenos,  $F_2$  y  $Cl_2$ . En cada átomo de F el electrón sin aparear está sobre el orbital  $2p_z$  y el enlace se formará por el apareamiento de esos electrones. El solapamiento de los dos orbitales  $2p_z$  se hará si el eje internuclear F-F es el eje z. El orbital resultante del solapamiento de los dos orbitales  $2p_z$  de cada átomo de F es un **enlace  $\sigma$** .

Todos los **enlaces sencillos consisten en un enlace  $\sigma$**  en el cual dos electrones se mueven sobre los dos átomos enlazados. Un enlace  $\sigma$  se puede formar por el apareamiento de electrones en dos orbitales s (como en  $H_2$ ), un orbital s y un orbital p (como en los haluros de hidrógeno), y dos orbitales p (como en  $Cl_2$ ).



**Enlaces pi  $\pi$** : Este nuevo tipo de enlace surge al considerar los enlaces dobles y triples entre los átomos. Por ejemplo, la molécula de nitrógeno  $N_2$  está formada por la unión de dos átomos de N cuya configuración electrónica es  $N = 1s^2 2s^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$ . Cada átomo de N tiene tres electrones desapareados en los orbitales 2p. Si consideramos el eje z el eje internuclear N-N, el electrón sobre el orbital  $2p_z$  de un N se puede aparear con el electrón sobre el orbital  $2p_z$  del otro N para formar un **enlace  $\pi$**  por solapamiento entre los extremos de los dos orbitales  $2p_z$ . Los otros dos orbitales 2p ( $2p_x$  y  $2p_y$ ) no pueden solapar por sus extremos para formar **enlaces sigma** ya que son perpendiculares al eje internuclear.

Los electrones restantes se aparean, pero sus orbitales solapan de costado y forman **enlace  $\pi$** .

Un **enlace  $\pi$**  está formado por dos electrones que ocupan un orbital que tiene dos lóbulos, uno a cada lado del eje internuclear. El **enlace  $\pi$**  se llama así porque la letra griega pi es la equivalente a nuestra letra p, y cuando imaginamos que estamos mirando a lo largo del eje internuclear un enlace  $\pi$  recuerda un par de electrones en un orbital p. El hecho de que un **enlace  $\pi$**  tiene nubes de electrones sobre cada lado del eje internuclear no quiere decir que sean dos enlaces distintos, un **enlace  $\pi$**  es un único enlace con dos lóbulos.

La estructura de la **molécula de  $N_2$**  consiste de **un enlace  $\sigma$**  (de dos electrones) formado por el solapamiento de extremo con extremo de dos orbitales atómicos p dirigidos a lo largo del eje internuclear, y **dos enlaces  $\pi$**  (de dos electrones cada uno) formados por el solapamiento de costado de los orbitales p que le quedan a los dos átomos. Esta aproximación nos lleva a que hay tres enlaces (**un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$** ) en concordancia con la estructura de Lewis.

Generalizando podemos decir: 1º) Un enlace sencillo está formado por un par de electrones compartidos que forman **un enlace  $\sigma$** . 2º) Un enlace doble está formado por dos pares de electrones compartidos que forman **un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$** . 3º) Un triple enlace está formado por tres pares de electrones compartidos que forman **un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$** .

En forma resumida, el procedimiento enlace-valencia para describir un enlace se desarrolla de la siguiente forma: 1º) Identifica los orbitales atómicos de la capa de valencia que contienen electrones desapareados. 2º) Considera el apareamiento de estos electrones y si los orbitales que ocupan solapan para formar enlaces sigma (por solapamiento de extremo con extremo) o enlaces pi (por solapamiento de costado)

### 3.4.2 Hibridación. Hibridación y enlaces múltiples

Hasta ahora hemos analizado el enlace-valencia en moléculas diatómicas. Cuando consideramos las moléculas poliatómicas necesitamos de un nuevo concepto, llamado hibridación, que surge en la teoría enlace-valencia, para explicar la geometría experimental de determinadas moléculas, que no se pueden

explicar de una forma sencilla por solapamiento de orbitales atómicos de los átomos que constituyen el enlace. Por ejemplo, la molécula de metano  $\text{CH}_4$  está formada por un átomo de C unido a cuatro átomos de H. La geometría de la molécula es un tetraedro regular, siendo las longitudes C-H 109 pm y los ángulos HCH de  $109,5^\circ$ .

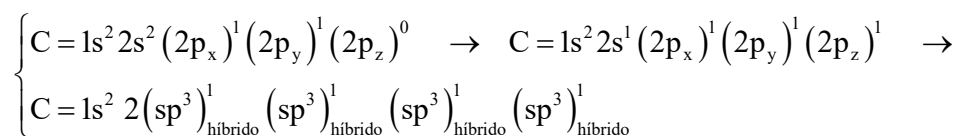
Las configuraciones electrónicas fundamentales son  $\text{C} = 1s^2 2s^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1$ ;  $\text{H} = 1s^1$ . El átomo de C tiene dos electrones desapareados en la capa de valencia, por lo que el átomo de C debería formar compuestos uniéndose solamente a dos átomos. Además, como los dos electrones desapareados están en los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$ , que son perpendiculares, las uniones deberían formar un ángulo de  $90^\circ$ . Sin embargo, el C raramente experimenta este tipo de enlace, solamente se conoce en el difluoruro de carbono  $\text{CF}_2$ , en el que el ángulo FCF es de  $105^\circ$ .

En los compuestos en los que el C está unido a cuatro átomos debe utilizar otra configuración electrónica, que ha de tener cuatro electrones desapareados en la capa de valencia. Si un electrón del orbital  $2s$  saltase al orbital  $2p$  vacío tendríamos la siguiente configuración  $\text{C} = 1s^2 2s^1 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$ . Ésta configuración tiene más energía (400 kJ/mol) pero con la que puede formar el C cuatro enlaces ya que la energía de enlace C-H es de unos 400 kJ/mol. Sin embargo, si el átomo de C utilizase esta configuración no daría la geometría experimental que es tetraédrica.

La dificultad de determinar, teóricamente, la geometría tetraédrica del  $\text{CH}_4$ , se resolvió considerando que el átomo de C no utiliza los orbitales atómicos puros sino una combinación lineal o mezcla de ellos llamados orbitales híbridos que sí tienen simetría tetraédrica.

Los orbitales híbridos tetraédricos se obtienen por la combinación lineal de los cuatro orbitales atómicos de la capa de valencia ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). Estos orbitales atómicos híbridos se llaman  $sp^3$ . De tal forma que los cuatro orbitales atómicos  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  generan cuatro orbitales atómicos híbridos ( $sp^3$ ) que tienen como centro el átomo de C y dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

Ahora bien, para que los orbitales atómicos, de un mismo átomo, se puedan mezclar y formar orbitales híbridos, es necesario que sean de energía muy parecida. Es decir, **orbitales de la misma capa atómica**. Podemos describir la secuencia de formación de los orbitales atómicos híbridos en el átomo de C a partir de los atómicos de la siguiente forma:



Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los extremos de un tetraedro y cada uno de ellos acomoda un electrón. Cada electrón, de un orbital híbrido, se aparea con otro electrón, de un átomo de H, que está en el orbital  $1s$ , para formar un enlace  $\sigma$  por solapamiento del híbrido  $sp^3$  del C con el  $1s$  del H. Los cuatro orbitales híbridos del C, solapando con los cuatro orbitales  $1s$  de los átomos de H, formarán cuatro enlaces  $\sigma$  que son tetraédricos y explican la geometría del metano  $\text{CH}_4$ .

En todos los hidrocarburos saturados (alcanos), como metano, etano, propano, etc., el C presenta geometría tetraédrica. Por lo que el átomo de C utiliza orbitales atómicos híbridos  $sp^3$  lo que explica la geometría tetraédrica de todos los alcanos. Los enlaces sencillos son enlaces- $\sigma$ , que se producen por el solapamiento de los orbitales híbridos  $sp^3$  de un C con el orbital híbrido  $sp^3$  de otro átomo de C. Siendo la distancia C-C de **154 pm**.

Otro caso similar es la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$ , en la que el átomo de N está unido a tres hidrógenos y tiene geometría piramidal. El átomo de N utiliza orbitales híbridos  $sp^3$  siendo la geometría tetraédrica pero uno de los híbridos tiene un par de electrones y no está enlazado por lo que el N se une sólo a tres átomos de H y la geometría real de la molécula es piramidal:

$$N = 1s^2 2s^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1 \rightarrow N = 1s^2 2(sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1$$

Tipos de hibridación atómica		
Nº de orbitales atómicos mezclados de una misma capa	Nº de orbitales híbridos y denominación	Geometría espacial de los orbitales híbridos
2 (s,p)	2 (sp)	lineal
3 (s,p,p)	3 (sp <sup>2</sup> )	plana triangular
4 (s,p,p,p)	4 (sp <sup>3</sup> )	tetraédrica
5 (s,p,p,p,d)	5 (sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> ) (sp <sup>3</sup> d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</sub>	bipirámide triangular (cuadrangular)
6 (s,p,p,p,d <sub>z<sup>2</sup></sub> ,d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</sub>	6 (sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> )	octaédrica

Los orbitales híbridos se usan para obtener una descripción sencilla de los enlaces en las moléculas en términos de la teoría enlace-valencia, aunque, no nos dan, en general, una explicación a priori de la geometría de una molécula. La hibridación de los orbitales atómicos no es un fenómeno; es solamente una herramienta matemática para obtener una descripción aproximada de los enlaces en términos del método enlace-valencia.

### Hibridación y enlaces múltiples

**Enlaces dobles:** Para analizar el enlace doble vamos a considerar la estructura de la molécula de etileno. El etileno está formado por dos átomos de C unidos por un doble enlace y cada átomo de C unido a dos átomos de H (H<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>). Los seis átomos están en un mismo plano, siendo la distancia entre los átomos de carbono en el doble enlace, **C=C, de 134 pm**, sensiblemente menores que la distancia C-C, en el enlace sencillo. Con ángulos HCH y CCH de aproximadamente 120°.

Esta distribución espacial de la molécula de etileno sugiere que los átomos de C utilizan orbitales híbridos sp<sup>2</sup> (**siendo los dos orbitales p los del plano molecular**) con un electrón en cada uno de los tres orbitales híbridos. El cuarto electrón de cada átomo debe ocupar el orbital 2p sin hibridar y que ha de ser el perpendicular al plano de la molécula. Por ejemplo, si el plano de la molécula es el XY tendremos que los orbitales atómicos híbridos sp<sup>2</sup> se forman por combinación de los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub>.

$$\left\{ \begin{array}{l} C = 1s^2 2s^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^0 \rightarrow C = 1s^2 2s^1 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1 \rightarrow \\ C = 1s^2 2(sp^2)_{\text{híbrido}}^1 (sp^2)_{\text{híbrido}}^1 (sp^2)_{\text{híbrido}}^1 (p_z)_{\text{atómico}}^1 \end{array} \right.$$

En la molécula de etileno existen dos tipos de enlaces, un enlace doble C=C y cuatro enlaces sencillos C-H. Los dos átomos de C están unidos por un doble enlace, un enlace σ y un enlace π, y los C-H por enlaces σ. Es decir:

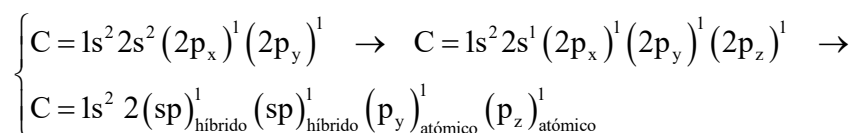
- El enlace sigma σ C-C estaría formado por el solapamiento del orbital híbrido sp<sup>2</sup> de un átomo de C, con un sólo electrón, con el orbital híbrido sp<sup>2</sup> del otro átomo de C, con un electrón de distinto espín. El solapamiento se produce en la dirección del eje internuclear C-C.

- El enlace pi π C-C estaría formado por el solapamiento de los orbitales 2p<sub>z</sub> de cada átomo de C, cada uno con un electrón de distinto espín. El solapamiento se produce perpendicularmente al eje internuclear.

- Cada enlace sigma σ C-H estaría formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp<sup>2</sup>, de un átomo de C, con un electrón, con el orbital atómico 1s del átomo de H, con un electrón de espín distinto.

**Enlaces triples:** El compuesto más sencillo con enlace triple es el etino o acetileno. La estructura del acetileno es H-C≡C-H. Tiene los cuatro átomos en línea recta, siendo la distancia entre los átomos de carbono de **120 pm**, menor que en doble enlace. Para explicar esta estructura cada átomo de C debe utilizar orbitales híbridos sp que son lineales, siendo el orbital p el del eje internuclear. Si se considera el eje X el internuclear tenemos

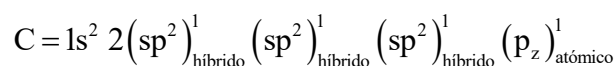




Consideramos que hay un electrón sobre cada uno de los orbitales híbridos sp y un electrón sobre cada uno de los orbitales 2p sin hibridar y que son perpendiculares a los híbridos. Enlaces en el acetileno:

- El orbital híbrido sp de un átomo de C, con un electrón, solapa con otro orbital híbrido sp del otro átomo de C, con un electrón de espín distinto, y forman un enlace sigma  $\sigma$  C-C.
- Los orbitales atómicos  $2p_y$  y  $2p_z$ , de cada átomo de C, que tienen un sólo electrón y son perpendiculares al eje internuclear (X) solapan ( $2p_y-2p_y$ ;  $2p_z-2p_z$ ) formando dos enlaces pi  $\pi$  C-C.
- El otro orbital híbrido sp, de cada átomo de C, con un electrón, solapa con el orbital 1s del H, con un electrón, constituyendo dos enlaces  $\sigma$  C-H.

**Enlaces aromáticos:** El compuesto aromático más representativo es el benceno  $C_6H_6$ . La estructura molecular del benceno es plana, estando los doce átomos en un mismo plano. Los seis átomos de C forman un hexágono regular y cada átomo de H está unido a un C. La distancia C-C es de 140 pm, comprendida entre el enlace doble y el enlace sencillo. Para explicar la geometría consideramos que cada átomo de C utiliza tres orbitales híbridos  $sp^2$ , siendo los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  los del plano molecular. Los orbitales utilizados por cada átomo de carbono:



Con un electrón en cada orbital híbrido y el cuarto electrón en el orbital  $2p_z$  perpendicular al plano molecular.

- Cada átomo de C está unido a otros dos átomos de C, luego dos de los electrones en dos orbitales híbridos  $sp^2$  de cada C se aparean con los electrones de orbitales híbridos de los átomos de C vecinos y forman en total **seis enlaces  $\sigma$  C-C**.
- El tercer electrón en el orbital híbrido  $sp^2$  de cada átomo de C se aparea con el electrón de un átomo de H en un orbital 1s formando un enlace  $\sigma$  C-H. Lo que supone en total **seis enlaces  $\sigma$  C-H**.
- En el anillo hexagonal de seis átomos de C, las distancias C-C hace que los orbitales atómicos  $2p_z$  de cada átomo de C, que son perpendiculares al plano del anillo, puedan solapar de costado con sus vecinos para formar **enlaces pi  $\pi$  C-C**.

Dependiendo de cuales sean los átomos vecinos de C considerados para formar los enlaces pi C-C tendríamos las dos estructuras de Kekulé. La estructura real se considera un híbrido de resonancia de las dos alternativas. Es importante destacar que el término híbrido utilizado en la descripción del benceno tiene dos significados ligeramente diferentes. En sus enlaces los átomos de C usan orbitales híbridos, que se obtienen por mezcla de orbitales atómicos; las estructuras resultantes en conjunto son usadas para formar un híbrido de resonancia, es decir, una mezcla de estructuras.

### Existe una relación entre la energía de enlace y el orden de enlace.

Tabla de entalpías de enlace de algunas moléculas diatómicas:

Tipo	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr	HI
kJ/mol	436	496	944	158	242	193	151	565	431	366	299

## 3.5 Enlace metálico

Los metales se caracterizan por tener unas propiedades físicas y químicas muy peculiares que han hecho muy difícil explicar el tipo de enlace entre los átomos metálicos. Los metales presentan un tipo de enlace bastante diferente de los anteriores y mucho más complejo que ha de explicar las siguientes características:

- Los metales Au, Ag, Pt, etc., están formados por átomos idénticos, es decir, de un mismo elemento químico. Son sólidos o líquidos y los átomos están unidos formando un empaquetamiento muy compacto, siendo los números de coordinación, átomos que rodean a otro desde de 8 hasta 12.

- Los metales son conductores de la electricidad y del calor. Estas propiedades nos indican que los electrones de las capas de valencia se pueden mover a través de todo el metal.

Para comprender el enlace metálico es imprescindible conocer la estructura de los metales. Los metales se presentan fundamentalmente en tres estructuras espaciales: hexagonal compacta, cúbica compacta y cúbica centrada en el cuerpo. Una estructura de empaquetamiento compacto es una estructura en la cual los átomos ocupan el menor volumen total con el menor espacio vacío.

La estructura hexagonal compacta se representa de la siguiente forma: se colocan los átomos formando una capa (A), los átomos de la segunda capa (B) estarían en las depresiones de la primera capa (A), los átomos de la tercera capa se encuentran directamente por encima de los de la primera capa y los de la cuarta capa duplican a los de la segunda, y así sucesivamente. El amontonamiento resultante sería ABABA...Cada átomo tiene tres próximos en el plano inferior, tres en el plano superior y seis en el mismo plano, con lo que el número de coordinación será 12. Son ejemplos el Be, Mg, Zn, Tc y Ru.

La estructura cúbica compacta tiene las capas con el amontonamiento ABCABC...Es decir que la tercera capa (C) se encuentra en las depresiones de la segunda capa (B). El número de coordinación también es 12. Son ejemplos el Al, Cu, Ag, Au, Pt y Pd.

La estructura cúbica centrada en el cuerpo se representa por un átomo en el centro de un cubo y rodeado de ocho átomos en los vértices del cubo. El número de coordinación es 8. Son ejemplos el Fe, Na y K.

La primera teoría sobre el enlace metálico llamada del “**gas electrónico**” fue propuesta por Drude, consideraba que un metal estaba constituido por un conjunto de restos atómicos positivos rodeados de un gas electrónico que se podía mover por todo el metal.

La interpretación más reciente del enlace metálico nos la da la teoría del enlace químico llamada de los orbitales moleculares. La T.O.M. en forma simplificada nos dice que:

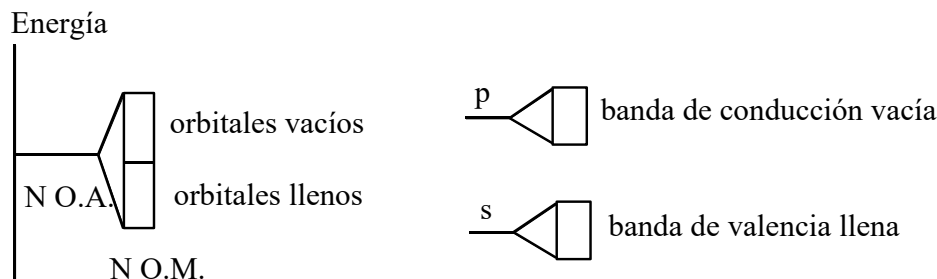
1. En los compuestos químicos los electrones se encuentran en unos orbitales llamados moleculares ya que envuelven a toda la molécula.
2. Los orbitales moleculares se forman por la combinación lineal de los orbitales atómicos, de energía semejante, de los átomos que constituyen la molécula.
3. La combinación lineal de dos orbitales atómicos de energía parecida produce dos orbitales moleculares de energía distinta.
4. En general si un número N de orbitales atómicos se mezclan en una molécula forman N orbitales moleculares de distinta energía que se distribuyen por toda la molécula.

En el caso de los metales al estar todos los átomos muy próximos si solapan N orbitales atómicos se obtienen N orbitales moleculares que tendrán una energía muy próxima.

Consideremos una muestra de un metal alcalino, por ejemplo, el Na. Cada átomo contribuye con un orbital de valencia (el orbital 3s) y un electrón de valencia en ese orbital. Si hay N átomos en la muestra, entonces

los  $N$  orbitales  $3s$  solapan para dar  $N$  orbitales moleculares, de la cual la mitad están llenos de electrones apareados y la otra mitad vacíos.

Este proceso está de acuerdo con el principio de construcción ya la mitad de los orbitales moleculares, los de menor energía y muy próximos, tienen los  $N$  electrones apareados. De tal forma que se llama una banda de conducción a una banda de orbitales moleculares incompletamente llena.



De esta forma se explica la conductividad de los metales. Si a un metal se le aplica una diferencia de potencial entre sus extremos se produce la conducción por la banda de valencia que se transforma en una banda de conducción.

### 3.6 Propiedades eléctricas de las moléculas

Las propiedades eléctricas de las moléculas son el **momento dipolar eléctrico** y la **polarizabilidad**, que están relacionadas con las fuerzas intermoleculares, el índice de refracción y la actividad óptica. Dos cargas iguales y opuestas  $q$  y  $-q$  separadas por una distancia  $R$  tienen un **momento dipolar** ( $\vec{\mu} = q\vec{R}$ ) dirigido desde la carga negativa hacia la positiva, y constituyen un dipolo eléctrico. Vamos a considerar el momento dipolar eléctrico permanente y el momento dipolar inducido por un campo eléctrico. Un campo eléctrico aplicado sobre una molécula distorsiona la estructura electrónica y cambia las posiciones de equilibrio de los núcleos. Esto supone la creación de un momento dipolar adicional con una magnitud proporcional a su separación y a la sensibilidad, o polarizabilidad, de la molécula.

Las moléculas que tienen un **momento dipolar eléctrico permanente** se llaman **moléculas polares**. Los momentos dipolares nos dan información sobre la estructura molecular, y son usados para testar la realidad de las funciones de onda. El cálculo de los momentos dipolares se hace determinando en primer lugar el valor de la constante dieléctrica

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$$

La constante dieléctrica que es una magnitud macroscópica y está determinada por el momento dipolar de las moléculas. La siguiente etapa es relacionar la constante dieléctrica a una propiedad molecular, esto se hace introduciendo la polarización,  $\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}$ , que es el momento dipolar promedio por unidad de volumen. Haciendo las transformaciones para una molécula se obtiene una ecuación complicada que relaciona la magnitud macroscópica  $\epsilon_r$  con la molecular  $\vec{\mu}$ .

Las moléculas no polares pueden adquirir un momento dipolar eléctrico en un campo eléctrico como resultado de la distorsión de sus distribuciones electrónica y posiciones nucleares. Mientras mayor sea el campo mayor es la magnitud del momento inducido en cada molécula, ( $\vec{\mu}_{\text{inducido}} = \alpha\vec{E}^*$ ), la constante alfa se llama la **polarizabilidad de la molécula**. En general el momento inducido depende de la orientación de la molécula, con respecto al campo. La polarizabilidad contribuye a la polarización:  $\vec{P} = N\vec{\mu}_{\text{inducido}} = \alpha N\vec{E}^*$ . La

polarización total de una muestra es la suma de esta contribución y de la procedente del momento dipolar permanente:

$$\vec{P} = N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{E}^*$$

### **3.7 Fuerzas intermoleculares**

Las fuerzas intermoleculares o fuerzas atractivas de Van der Waals entre las moléculas, están relacionadas con las propiedades eléctricas de las moléculas. También se las conoce como enlaces químicos débiles. Los enlaces químicos débiles son fundamentalmente aquellos formados entre sistemas que estando separados tienen estabilidad química. Como guía podemos considerar un enlace químico débil si su energía está por debajo de 100 kJ/mol y los enlaces iónicos o covalentes están por encima de los 200 kJ/mol.

**Interacciones dipolo-dipolo:** Cuando dos moléculas polares se aproximan, sus dipolos interactúan y afecta a su energía potencial (atractiva  $\uparrow\downarrow$  y repulsiva  $\uparrow\uparrow$ ). Si las moléculas pueden adoptar todas las orientaciones relativas con igual probabilidad, entonces la energía de orientación promedio será cero porque la interacción atractiva se cancela con la repulsiva. La energía de interacción promedio entre dos moléculas polares es

$$E_{\text{dipolo-dipolo}} = -K_e \frac{2}{3kT} \frac{\bar{\mu}_1 \bar{\mu}_2}{R^6}$$

A 25°C la energía de interacción promedio para pares de moléculas con un momento dipolar de valor 1 D =  $3,336 \cdot 10^{-30}$  C m y a una separación de 300 pm es de  $-1,4$  kJ/mol.

**Interacciones dipolo/dipolo-inducido:** Una molécula polar próxima a otra molécula polarizable (polar o no polar) le induce un dipolo a ésta. Este dipolo inducido interactúa con el dipolo permanente de la primera molécula, y las dos se atraen. La intensidad de la interacción depende del momento dipolar de la molécula polar y de la polarizabilidad de la segunda molécula. La energía de interacción promedia cuando la separación es R

$$E_{\text{d-d}'} = -K_e \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{R^6}$$

**Interacciones dipolo-inducido/dipolo-inducido:** Considera dos moléculas polares separadas por una distancia R. Aunque no tienen momento dipolar permanente las posiciones de sus electrones están cambiando (con un tiempo promedio correspondiente a las distribuciones electrónicas dadas por los orbitales moleculares). Como consecuencia se puede considerar que se forman dipolos instantáneos que están constantemente cambiando en magnitud y dirección.

Supongamos que una molécula oscila en una distribución electrónica que origina un dipolo instantáneo de momento  $\bar{\mu}_1^*$ . Este dipolo polariza la otra molécula y le induce un momento dipolar instantáneo  $\bar{\mu}_2^*$ . Los dos dipolos experimentan una atracción. Esta interacción dipolo-inducido/dipolo-inducido se llama también interacción de **dispersión**.

La intensidad de la interacción de dispersión depende de la polarizabilidad de la primera molécula porque el **momento dipolar instantáneo**  $\bar{\mu}_1^*$  depende de la disminución del control de la carga nuclear sobre los otros electrones. También depende de la polarizabilidad de la otra molécula porque el valor de  $\bar{\mu}_2^*$  depende de lo que puede ser inducida. El campo electrostático originado desde éste dipolo instantáneo es proporcional al

momento dipolar instantáneo  $\bar{\mu}_1 R^{-3}$ . El efecto sobre átomos muy próximos será que los electrones de estos serán desplazados con respecto a su núcleo y, por tanto, se inducirán un campo electrostático y un momento dipolar inducido  $\mu_2^* = \alpha R^{-3}$ . La expresión para calcularla viene dada por la expresión de London (1930) en la que,  $I_1$  y  $I_2$ , son las energías de ionización.

$$E_{\text{dispersión}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}$$

### Análisis de las fuerzas intermoleculares:

Todos los átomos y las moléculas, bajo condiciones de temperaturas suficientemente bajas y/o presiones altas, formarán fases líquidas y después fases sólidas. El elemento químico He es la especie más difícil de condensar ya que se hace líquido a 4,2 K. Este proceso de condensación nos lleva a que **para condensar los átomos y las moléculas deben de existir unas fuerzas atractivas o intermoleculares que los mantengan unidos**. Sin embargo, para los gases nobles ésta teoría no explica su condensación ya que estos gases no poseen dipolos atómicos. De la misma forma pasaría para las moléculas que se condensan y no son polares (CO<sub>2</sub>) por lo que no tienen un momento dipolar.

Sustancia	He	Ne	Ar	Kr	Xe	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr	HI	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
Fusión en °C	-270	-249	-189	-157	-112	-220	-101	-7	114	-259	-210	-218	-93	-114	-89	-51	0	-86
Ebullición en °C	-269	-246	-186	-153	-108	-188	-34	59	184	-253	-196	-183	20	-85	-67	-35	100	-60

## 3.8 Interacción por enlace de hidrógeno

La existencia del enlace de hidrógeno se pone de manifiesto analizando las temperaturas de ebullición de una serie de compuestos que contienen hidrógeno.

Sustancia	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te	HF	HCl	HBr	HI	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>	SnH <sub>4</sub>
Ebullición en °C	100	-60	-41	-1,8	20	-85	-67	-35	-33	-87,7	-62,4	-18	-162	-120	-88	-52

- El punto de ebullición del agua es muy superior al del sulfuro de hidrógeno, siguiendo la línea ascendente del grupo del O, sin embargo ésta última molécula tiene muchos más electrones y por lo tanto las fuerzas de London más intensas que las del agua.

- El amoníaco y el fluoruro de hidrógeno también tienen puntos de ebullición superiores que los análogos compuestos hidrogenados de sus congéneres.

Los inusualmente altos puntos de ebullición del agua, del fluoruro de hidrógeno y del amoníaco sugieren que hay fuerzas inusualmente altas entre sus moléculas.

Decimos que las fuerzas intermoleculares intensas entre las moléculas de amoníaco, de agua y de fluoruro de hidrógeno son el resultado de una interacción superior a las fuerzas intermoleculares conocidas y se denomina interacción por enlace de hidrógeno.

**“Un enlace de hidrógeno es la unión formada por un átomo de hidrógeno estando entre dos átomos muy electronegativos tales como el F, O y N”.**

Solamente los elementos O, F y N son suficientemente electronegativos para que tenga lugar el enlace de hidrógeno en moléculas neutras. La clave para la formación de un enlace de hidrógeno es la naturaleza fuertemente polar del enlace H-A cuando A es fuertemente electronegativo. *La carga positiva, parcialmente resultante, sobre el H puede atraer los pares de electrones libres de un átomo próximo B, especialmente si éste átomo es tan electronegativo que también tiene una carga parcial negativa alta. El H es único en formar este tipo de enlace porque al ser tan pequeño y tener un sólo electrón el átomo B se puede aproximar mucho al H e interactuar fuertemente.*

Los únicos casos importantes son:

O-H...O; O-H...F; O-H...N; F-H...O; F-H...F; F-H...N; N-H...O; N-H...F; N-H...N

La intensidad de un enlace de hidrógeno O-H...O es de aproximadamente 20 kJ/mol que es sólo una fracción de la intensidad de un enlace normal O-H, que es de 463 kJ/mol.

### Ejemplos de enlace de hidrógeno:

- El enlace de hidrógeno es la causa de que el agua sea un líquido entre 0° y 100°C a la presión de 1 atm.
- El enlace de hidrógeno en conjunción con las fuerzas ion-dipolo es responsable de la hidratación de los oxoaniones en disolución y en hidratar las sales.
- El enlace de hidrógeno juega un papel muy importante en la determinación de la forma de moléculas biológicas y en sus propiedades. Las formas de las moléculas proteínicas, las cuales gobiernan las reacciones químicas en las células vivas, están determinadas por los puentes de hidrógeno.
- El enlace de hidrógeno es la fuerza que mantiene unidas las dos cadenas de la molécula de DNA, y es una llave para comprender la replicación de organismos.

## **3.9 Relación entre las propiedades de los compuestos químicos y el tipo de enlace**

### **Estructura:**

1. Los compuestos iónicos se presentan en estado sólido y no forman moléculas sino retículos cristalinos tridimensionales. La estructura cristalina depende fundamentalmente de dos factores, de la relación del tamaño de los iones y de la electroneutralidad. Los iones en los cristales tienen números de coordinación desde 4 hasta 8. Son ejemplos las sales NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, etc.
2. Los compuestos covalentes se presentan en los tres estados, sólido, líquido y gas, y la estructura es de moléculas discretas (pocos átomos) o de macromoléculas (miles de átomos). Son ejemplos de moléculas discretas el H<sub>2</sub>O y el NH<sub>3</sub> y de macromoléculas el diamante, grafito, cuarzo, mica y asbesto. La geometría molecular depende del número de pares de electrones que rodeen al átomo central, en el modelo VSEPR, o del tipo de hibridación utilizado por el átomo central para que el sistema molecular sea el más estable.
3. Los metales se presentan en estado sólido y líquido (Hg) siendo sus estructuras de redes cristalinas tridimensionales compactas (cúbica centrada en el cuerpo, cúbica compacta y hexagonal compacta) con elevados números de coordinación desde 8 hasta 12.

### **Puntos de fusión y ebullición:**

1. Los compuestos iónicos, que son sólidos, tienen relativamente altas temperaturas de fusión que están relacionados con la energía de la red cristalina (energía reticular) ya que al fundirlos ésta red se desmorona.
2. Los compuestos covalentes moleculares son, en general, líquidos y gases y las temperaturas de ebullición son bajas ya que están relacionadas con las fuerzas intermoleculares que son relativamente pequeñas. Los que presentan temperaturas de fusión o ebullición más altas son los que poseen momentos dipolares superiores. Los covalentes macromoleculares son todos sólidos con temperaturas de fusión muy altas.
3. Los metales que son sólidos, excepto el mercurio, tienen temperaturas de fusión relativamente altas desde 301 K (Cs) hasta 3683 K (W).

### **Solubilidad:**

1. Los compuestos iónicos se disuelven en disolventes polares y con alta permitividad relativa (constante dieléctrica). El agua es un disolvente bueno de los compuestos iónicos, así como el amoníaco y no se disuelven en disolventes no polares como benceno, tolueno y acetona. Al disolver un compuesto iónico éste se rompe y lo que tenemos en la disolución son los iones que constituyen el compuesto iónico.

2. Los compuestos covalentes moleculares, que sean polares, se disuelven en disolventes que sean también polares. Por ejemplo, el HCl en H<sub>2</sub>O. Y los compuestos covalentes moleculares, que sean apolares, se disuelven en disolventes que sean también apolares. Por ejemplo, el yodo en tetracloruro de carbono (I<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub>). Es decir, los compuestos polares se disuelven en disolventes polares y los compuestos apolares en disolventes apolares (lo semejante disuelve a lo semejante). Los compuestos covalentes polares al disolverlos en disolventes polares se rompen los enlaces y los apolares no rompen los enlaces y permanecen en forma molecular.

3. Los metales solamente se disuelven en estado líquido en otros metales constituyendo aleaciones.

### **Conductividad eléctrica:**

1. Los compuestos iónicos, en estado sólido, no son conductores de la corriente eléctrica y sí son conductores en estado fundido y disueltos en disolventes polares. La conducción se debe a la existencia de iones en las fases líquida o disuelta. 2. Se dice que son conductores de segunda especie, ya que conducen la electricidad por iones y no por electrones.

3. Los compuestos covalentes en general no son conductores.

4. Los metales son muy buenos conductores.

### 3.10 Cuestiones propuestas de «enlace químico»

1) Escribe las estructuras de Lewis y utilizando el modelo VSEPR predice la geometría de los átomos centrales en los siguientes compuestos: a) fluoruro de hidrógeno; b) amoníaco; c) metano; d) etanol; e) metilamina y f) ácido fórmico. [a) Lineal; b) pirámide triangular; c) tetraédrica; d) Los dos C tetraédrica; e) el C tetraédrica y el N pirámide triangular; f) el C triangular plana]

2) Escribe las estructuras resonantes de: a) ion nitrito; b) ozono; c) ion metanoato; d) ion nitrato; e) ion carbonato.

3) Usando las estructuras de Lewis y el modelo VSEPR predice la forma de cada una de las siguientes moléculas e iones: a) CS<sub>2</sub>; b) N<sub>2</sub>O; c) Cl<sub>2</sub>O; d) PF<sub>4</sub><sup>-</sup>; e) XeF<sub>4</sub>; f) SnF<sub>4</sub>; g) CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. [a) lineal; b) lineal; c) angular; d) esfenoidal; e) cuadrada plana; f) tetraédrica; g) triangular]

4) Para cada molécula o ion escribe las estructuras de Lewis, indica el número de pares de electrones libres sobre el átomo central e identifica la forma geométrica: a) TeH<sub>2</sub>; b) BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>; c) IF<sub>5</sub>; d) H<sub>2</sub>O; e) SO<sub>2</sub>. [a) 2 pares, angular; b) 1 par, pirámide triangular; c) 1 par, pirámide cuadrangular; d) 2 pares, angular; e) 1 par, angular]

5) Explica si se forman enlaces sigma, enlaces pi o ninguno por solapamiento de los orbitales dados sobre átomos vecinos. Suponemos el eje internuclear el eje z: a) (1s; 2p<sub>z</sub>); b) (2p<sub>y</sub>; 2p<sub>y</sub>); c) (3s; 4p<sub>z</sub>); d) (2p<sub>x</sub>; 2p<sub>z</sub>). [a) sigma; b) pi; c) sigma; d) ninguno]

6) Explica la hibridación de los átomos centrales en las siguientes moléculas: a) SF<sub>4</sub>; b) BCl<sub>3</sub>; c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Be; d) CH<sub>3</sub>COOH. [a) sp<sup>3</sup>d; b) sp<sup>2</sup>; c) sp; d) sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup>]

7) Escribe las estructuras electrónicas de Lewis, predice mediante el modelo VSEPR la geometría de las moléculas y los orbitales híbridos utilizados por los átomos centrales de las siguientes moléculas e iones: etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), tetróxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), cloruro de nitrosilo (ClNO), ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). [Los C del etano sp<sup>3</sup> tetraédricos; los C del etileno sp<sup>2</sup> triangular plana; los C del acetileno sp lineal; los C del benceno sp<sup>2</sup> triangular plana; los N del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sp<sup>2</sup> triangular plana; el C del ion carbonato sp<sup>2</sup> triangular plana; el N del ClNO sp<sup>2</sup> triangular plana; el N del HNO<sub>2</sub> sp<sup>2</sup> triangular plana y el O unido al H sp<sup>3</sup>; el N del HNO<sub>3</sub> sp<sup>2</sup> triangular plana]

8) Analiza entre los siguientes pares de sustancias cuál tiene la temperatura de fusión o de ebullición más alta: a) BeO y BeCl<sub>2</sub>; b) MgO y BeO; c) NaCl y KCl; d) HF y HCl; e) Cl<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>; f) CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; g) Ne y Xe. [a) BeO; b) BeO; c) NaCl; d) HF; e) Br<sub>2</sub>; f) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; g) Xe]

9) Escribe las *estructuras electrónicas* y determina la *geometría molecular*, mediante el método VSEPR, de las especies: CO<sub>2</sub>; (NO<sub>3</sub>)<sup>1-</sup>; (ClO<sub>4</sub>)<sup>1-</sup>; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. [Lineal; tetraédrica; pirámide triangular]

10) Sean las siguientes especies químicas:

Compuestos	MgO	BaO	I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	HI
T. Fusión (°C)	2.802	1.923	114	-7	-51

Explica, basándote en el tipo de enlace, las diferencias de temperatura de fusión. Analiza los que se disolverán mejor en el agua.

11) Tomando como base la teoría de enlace-valencia analiza: a) la geometría de la molécula de etileno; b) la formación del triple enlace C ≡ C.



12) Escribe las *estructuras electrónicas* y determina la *geometría molecular*, mediante el método VSEPR, de las especies:  $\text{SO}_3$ ;  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ;  $(\text{ClO}_3)^{-}$ ; HCN. [Triangular; tetraédrica; pirámide triangular; lineal]

13) Sean los siguientes compuestos:

Compuestos	MgO	BaO	HF	HCl	HBr	HI
T. Fusión (°C)	2.802	1.923	-	-	-	-
T. Ebullición (°C)	-	-	20	-85	-67	-35

Explica el tipo de enlace en cada compuesto, analiza las causas de las diferencias en las temperaturas de fusión y de ebullición e indica los que se disolverán mejor en el agua.

14) Explica: a) las causas de la estructura en los compuestos iónicos; b) tomando como base la teoría de enlace-valencia la geometría de la molécula de benceno.

15) Sean las especies: **KBr**; **NaCl**; **CF<sub>4</sub>**; **I<sub>2</sub>**. *Explica*: a) el tipo de enlace entre sus átomos; b) en qué disolventes líquidos se disolverán ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ); c) cuáles tendrán mayores temperaturas de fusión.

16) Tomando como base la teoría de enlace-valencia **analiza**: a) las diferencias entre los **enlaces sigma y pi**; b) el doble enlace **C = C**.

17) Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el NaCl. Calcule la energía reticular del  $\text{NaCl}_{(s)}$  a partir de los siguientes datos: Entalpía de sublimación del sodio (108 kJ/mol), entalpía de disociación del cloro (243,2 kJ/mol), entalpía de ionización del sodio (495,7 kJ/mol), afinidad electrónica del cloro (-348,0 kJ/mol) y entalpía de formación del cloruro de sodio (-401,8 kJ/mol).

18) Representar las fórmulas electrónicas, mediante las estructuras de Lewis, de las especies que se dan a continuación, y luego utilizando el modelo VSEPR predecir la geometría de las mismas. Especies: ion carbonato; silano; dióxido de carbono y difluoruro de oxígeno.

19) Define los términos siguientes poniendo ejemplos concretos que aclaren las respuestas: orbital atómico; orbital sigma; orbital pi; orbital híbrido; molécula dipolar.

20) Usando el modelo VSEPR predecir la geometría de las moléculas  $\text{NF}_3$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{XeF}_4$ .

21) Definir qué se entiende por energía reticular de un compuesto iónico. Analizar en los compuestos iónicos la variación de las siguientes propiedades con el aumento de la energía reticular: i) el punto de fusión; ii) dureza; iii) el coeficiente de dilatación; iv) la solubilidad.

22) Describe la hibridación y diferencia entre las hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Explica los conceptos de electronegatividad, resonancia y polaridad de enlace para explicar parámetros moleculares. Aplicar los conceptos anteriores al caso de las moléculas de agua y eteno.

23) Comente cada una de las siguientes frases, indicando si son verdaderas o no, y explique las razones en las que se basa: a) el agua es líquida a temperatura ambiente, cuando debería ser gaseosa; b) las sustancias covalentes son muy solubles en disolventes polares.

24) Indique la configuración electrónica de los átomos de los elementos de números atómicos 12, 15 y 17. Comente la naturaleza de los enlaces de los compuestos obtenidos al combinarse los elementos de números atómicos 12 con 17 y 15 con 17. Indique la fórmula de los compuestos formados.

25) Dados los puntos de fusión, de unas sustancias, en grados:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0^\circ\text{C}$ );  $\text{H}_2\text{S}$  ( $-86^\circ\text{C}$ );  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $-60^\circ\text{C}$ ) y  $\text{H}_2\text{Te}$  ( $-50^\circ\text{C}$ ). Justifique: a) el tipo de enlace dentro de cada compuesto; b) la variación en los puntos de fusión; c) si todas las moléculas tienen una geometría angular ¿cuál será más polar?

26) Dibuje la geometría de las moléculas tricloruro de boro y agua, aplicando el modelo VSEPR. Explique si poseen o no momento dipolar. Indique la hibridación que tiene el átomo central.

27) Explique la diferencia entre el punto de fusión y la conductividad eléctrica del  $\text{Cu}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CsF}$ , a partir de los enlaces en cada una de estas sustancias.

28) Sean los siguientes compuestos: a) analiza el tipo de enlace en cada uno; b) las causas de las diferencias en las temperaturas de fusión y de ebullición; c) indica los que se disolverán mejor en el agua y por qué.

Compuestos	KF	$\text{CaF}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{SF}_4$	$\text{SeF}_4$
T. Fusión ( $^\circ\text{C}$ )	880	1330	-	-	-	-
T. Ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	-	-	-33,4	-87,7	106	196

29) Escribe las *estructuras electrónicas* y determina la *geometría molecular*, mediante el método VSEPR, de las especies:  $\text{NH}_3$ ;  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ;  $(\text{ClO}_2)^{1-}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ .

30) Sean las especies químicas:  $\text{KBr}$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{CF}_4$ ;  $\text{I}_2$ . *Explica*: a) el tipo de enlace entre sus átomos; b) en qué disolventes líquidos se disolverán ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ); c) cuáles tendrán mayores temperaturas de fusión.

31) Contesta las siguientes preguntas: a) explica los factores que influyen en la energía reticular de los compuestos iónicos; b) explica el concepto de resonancia e indica ejemplos; c) explica los conceptos de enlace sigma y de enlace pi e indica ejemplos; d) explica el concepto de hibridación atómica e indica los tipos de hibridación con ejemplos de moléculas.

32) Escribe la estructura electrónica de las cinco especies y explica la geometría molecular de cada una de ellas utilizando el modelo V.S.E.P.R.:  $\text{SO}_3$ ;  $\text{O}_3$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $(\text{ClO}_2)^{-}$ ;  $\text{XeF}_2$

33) Analiza las propiedades estructura, puntos de fusión y de ebullición, solubilidad y conductividad eléctrica de los compuestos iónicos, covalentes y metálicos, utilizando el modelo de enlace químico.

34) Sean las moléculas  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{NH}_3$  y  $\text{BeCl}_2$ : a) determine su geometría mediante la teoría (modelo) de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia; b) ¿qué tipo de hibridación presenta el átomo central?; c) razone si estas moléculas son polares.

35) Sean los siguientes compuestos:  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ . a) Indique cuál o cuáles son hidrocarburos; b) razone cuál será más soluble en agua; c) explique cuál será el compuesto con mayor punto de ebullición.

36) Supongamos que los sólidos cristalinos  $\text{CsBr}$ ,  $\text{NaBr}$  y  $\text{KBr}$  cristalizan en la misma red. a) Ordénelos de mayor a menor según su energía reticular. Razone la respuesta. b) Justifique cuál de ellos será menos soluble.

## Preguntas teóricas de Enlace Químico

1.-Dadas las siguientes moléculas:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{BeH}_2$ . a) Represente sus estructuras de Lewis. b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. c) Indique la hibridación del átomo central.

2.- Indique el tipo de hibridación que presenta cada uno de los átomos de carbono en las siguientes moléculas: **a)**  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  **b)**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  **c)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

3.- Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente:

Elemento	A	B	C	D
Electronegatividad	3,0	2,8	2,5	2,1

Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD: **a)** Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente. Justifique la respuesta. **b)** ¿Cuál será la molécula más polar? Justifique la respuesta.

4.- Dadas las siguientes moléculas:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  y  $\text{PCl}_3$ . **a)** Represente sus estructuras de Lewis. **b)** Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Indique la polaridad de cada una de las moléculas.

5.- Dadas las moléculas  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** En la molécula  $\text{C}_2\text{H}_4$  los dos átomos de carbono presentan hibridación  $\text{sp}^3$ . **b)** El átomo de carbono de la molécula  $\text{CH}_4$  posee hibridación  $\text{sp}^3$ . **c)** La molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$  es lineal.

6.- Dados los siguientes compuestos:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . **a)** Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. **b)** Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.

7.- En función del tipo de enlace explique por qué: **a)** El  $\text{NH}_3$  tiene un punto de ebullición más alto que el  $\text{CH}_4$ . **b)** El  $\text{KCl}$  tiene un punto de fusión mayor que el  $\text{Cl}_2$ . **c)** El  $\text{CH}_4$  es insoluble en agua y el  $\text{KCl}$  es soluble.

8.- Dadas las sustancias  $\text{PCl}_3$  y  $\text{CH}_4$ : **a)** Represente sus estructuras de Lewis. **b)** Prediga la geometría de las moléculas anteriores según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Indique la hibridación que presenta el átomo central en cada caso.

9.- Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones: **a)** El cloruro de sodio es soluble en agua. **b)** El hierro es conductor de la electricidad. **c)** El metano tiene bajo punto de fusión.

10.- Dadas las sustancias:  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . **a)** Represente sus estructuras de Lewis. **b)** Prediga la geometría de las moléculas anteriores mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Indique la hibridación del átomo central en cada caso.

11.- **a)** ¿Cuál es la geometría de la molécula  $\text{BCl}_3$ ? **b)** ¿Es una molécula polar? **c)** ¿Es soluble en agua? Justifique las respuestas.

12.- **a)** Represente la estructura de Lewis de la molécula  $\text{NF}_3$ . **b)** Prediga la geometría de esta molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Justifique si la molécula de  $\text{NF}_3$  es polar o apolar.

13.- Para las moléculas  $\text{BCl}_3$  y  $\text{NH}_3$ , indique: **a)** El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo central. **b)** La hibridación del átomo central. **c)** La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

14.- Dadas las especies químicas  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , indique: **a)** La estructura de Lewis de cada molécula. **b)** La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** La hibridación que presenta el átomo central de cada una de ellas.

- 15.-** A partir de los átomos A y B cuyas configuraciones electrónicas son, respectivamente,  $1s^2 2s^2 2p^2$  y  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . **a)** Explique la posible existencia de las moléculas: AB, B<sub>2</sub> y AB<sub>4</sub>. **b)** Justifique la geometría de la molécula AB<sub>4</sub>. **c)** Discuta la existencia o no de momento dipolar en AB<sub>4</sub>.
- 16.-** En los siguientes compuestos: BCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> y BeCl<sub>2</sub>. **a)** Justifique la geometría de estas moléculas mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **b)** ¿Qué orbitales híbridos presenta el átomo central?
- 17.-** Dadas las especies: H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y PH<sub>3</sub>. **a)** Representélas mediante estructuras de Lewis. **b)** Justifique su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- 18.-** **a)** Escriba el ciclo de Born-Haber para el KCl. **b)** ¿Cómo explica el hecho de que los metales sean conductores de la electricidad?
- 19.-** Dadas las siguientes especies químicas: CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>. **a)** Indique el tipo de enlace que existe dentro de cada una. **b)** Ordénelas, justificando la respuesta, de menor a mayor punto de fusión. **c)** Razone si serán solubles en agua.
- 20.-** Dadas las especies químicas Cl<sub>2</sub>, HCl y CCl<sub>4</sub>: **a)** Indique el tipo de enlace que existirá en cada una. **b)** Justifique si los enlaces están polarizados. **c)** Razone si dichas moléculas serán polares o apolares.
- 21.-** Dadas las moléculas CF<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>: **a)** Representélas mediante estructuras de Lewis. **b)** Justifique su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Indique la hibridación del átomo central.
- 22.-** Para el eteno (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) indique: **a)** La geometría de la molécula. **b)** La hibridación que presentan los orbitales de los átomos de carbono. **c)** Escriba la reacción de combustión ajustada de este compuesto.
- 23.-** Teniendo en cuenta la energía reticular de los compuestos iónicos, conteste razonadamente: **a)** ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá mayor dureza: LiF o KBr? **b)** ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en agua: MgO o CaS?
- 24.-** **a)** ¿Qué se entiende por energía reticular? **b)** Represente el ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio. **c)** Expresé la entalpía de formación ( $\Delta_f H$ ) 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.
- 25.-** Dadas las moléculas BF<sub>3</sub> y PF<sub>3</sub>: **a)** ¿Son polares los enlaces boro-flúor y fósforo-flúor? Razone su respuesta. **b)** Prediga su geometría a partir de la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** ¿Son polares esas moléculas? Justifique su respuesta.
- 26.-** Dadas las moléculas de BCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O: **a)** Deduzca la geometría de cada una mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **b)** Justifique la polaridad de las mismas.
- 27.-** Para las moléculas BCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> y BeH<sub>2</sub>, indique: **a)** El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo. **b)** La geometría de cada molécula utilizando la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** La hibridación del átomo central.
- 28.-** Supongamos que los sólidos cristalinos CsBr, NaBr y KBr cristalizan con el mismo tipo de red. **a)** Ordénelos de mayor a menor según su energía reticular. Razone la respuesta. **b)** Justifique cuál de ellos será menos soluble.

- 29.-** Dadas las moléculas de  $\text{BF}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ : **a)** Determine la geometría de cada una mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **b)** Razone si los enlaces son polares. **c)** Justifique si las moléculas son polares.
- 30.-** 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.
- 31.-** Para las moléculas  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{BeCl}_2$ : **a)** Determine su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **b)** ¿Qué tipo de hibridación presenta el átomo central? **c)** Razone si esas moléculas son polares.
- 32.-** Dadas las siguientes moléculas:  $\text{F}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ . Indique en cuál o cuáles: **a)** Todos los enlaces son simples. **b)** Existe algún doble enlace. **c)** Existe algún triple enlace.
- 33.- a)** Represente la estructura de la molécula de agua mediante el diagrama de Lewis. **b)** Deduzca la geometría de la molécula de agua mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** ¿Por qué a temperatura ambiente el agua es líquida mientras que el sulfuro de hidrógeno, de mayor masa molecular, es gaseoso?
- 34.-** Deduzca, según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia, la geometría de las siguientes moléculas e indique la polaridad de las mismas: **a)** Amoníaco. **b)** Tricloruro de boro. **c)** Metano.
- 35.-** 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.
- 36.-** Indique, razonadamente, cuántos enlaces  $\pi$  y cuántos  $\sigma$  tienen las siguientes moléculas: **a)** Hidrógeno. **b)** Nitrógeno. **c)** Oxígeno.
- 37.-** Indique qué tipo de enlace hay que romper para: **a)** Fundir cloruro de sodio. **b)** Vaporizar agua. **c)** Vaporizar n-hexano.
- 38.-** Para la molécula  $\text{CH}_3\text{Cl}$ : **a)** Establezca su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **b)** Razone si es una molécula polar. **c)** Indique la hibridación del átomo central.
- 39.-** En función del tipo de enlace explique por qué: **a)** Una disolución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  conduce la electricidad. **b)** El  $\text{SiH}_4$  es insoluble en agua y el  $\text{NaCl}$  es soluble. **c)** El punto de fusión del etano es bajo.
- 40.-** Dadas las siguientes sustancias:  $\text{Cu}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{I}_2$ , indique razonadamente: **a)** Cual conduce la electricidad en estado líquido pero es aislante en estado sólido. **b)** Cual es un sólido que sublima fácilmente. **c)** Cual es un sólido que no es frágil y se puede estirar en hilos o laminas.
- 41.-** Supongamos que los sólidos cristalinos  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  y  $\text{LiF}$  cristalizan en el mismo tipo de red. **a)** Escriba el ciclo de Born-Haber para el  $\text{NaF}$ . **b)** Razone cómo varía la energía reticular de las sales mencionadas. **c)** Razone cómo varían las temperaturas de fusión de las citadas sales.
- 42.-** Dadas las especies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ : **a)** Indique el tipo de enlace que presenta cada una. **b)** ¿Qué tipo de interacción hay que vencer para fundirlas cuando están en estado sólido? **c)** Razone qué especies conducirán la corriente eléctrica en estado sólido, cuáles lo harán en estado fundido y cuáles no conducirán la corriente en ningún caso.

- 43.-** Dadas las moléculas  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ : **a)** Escriba las estructuras de Lewis de las mismas. **b)** Explique su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Indique la hibridación del átomo central.
- 44.-** Dadas las moléculas  $\text{NH}_3$  y  $\text{CCl}_4$ : **a)** Represente sus estructuras de Lewis. **b)** Deduzca sus geometrías mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Justifique la polaridad de los enlaces  $\text{N-H}$  y  $\text{C-Cl}$  y de las moléculas  $\text{NH}_3$  y  $\text{CCl}_4$ .
- 45.-** Dadas las moléculas  $\text{BeF}_2$  y  $\text{CH}_3\text{Cl}$ : **a)** Represente sus estructuras de Lewis. **b)** Establezca sus geometrías mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. **c)** Justifique si esas moléculas son polares.
- 46.-** Para las moléculas de tricloruro de boro, dihidruro de berilio y amoníaco, indique: **a)** El número de pares de electrones sin compartir en cada átomo. **b)** La geometría de cada molécula utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia. **c)** La hibridación del átomo central.
- 47.-** Dados los siguientes compuestos  $\text{NaF}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ : **a)** Indique el tipo de enlace. **b)** Ordene de mayor a menor según su punto de ebullición. Razone la respuesta. **c)** Justifique la solubilidad o no en agua.
- 48.-** Dadas las siguientes moléculas:  $\text{F}_2$ ;  $\text{CS}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{NH}_3$ , justifique mediante la estructura de Lewis en qué moléculas: **a)** Todos los enlaces son simples. **b)** Existe algún enlace doble. **c)** Existe algún enlace triple.
- 49.-** En las siguientes moléculas,  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ : **a)** Representélas mediante un diagrama de Lewis. **b)** Justifique razonadamente la polaridad de las moléculas. **c)** Identifique las fuerzas intermoleculares que actuarán cuando se encuentran en estado líquido.