



ENLACE QUÍMICO – EJERCICIOS – CONCEPTOS IMPORTANTES

Con el fin de facilitar la preparación del examen, se recopilan en este documento algunos ejercicios propuestos para los contenidos de **enlace químico**. Se recomienda también consultar los exámenes resueltos de años anteriores, que pueden encontrarse en la página web <https://www.um.es/web/estudios/acceso/estudiantes-bachillerato-y-ciclos-formativos/materias-y-coordinadores/quimica>

Para cualquier comentario sobre estos ejercicios, escribir a: eloisamv@um.es

Cálculos con el ciclo de Born-Haber

☉ Dibuje el **ciclo de Born-Haber** para la formación del $\text{CaCl}_2(\text{s})$ a partir de $\text{Ca}(\text{s})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$, y determine su energía de red, $\Delta H_{\text{red}}[\text{CaCl}_2(\text{s})]$, a partir de los siguientes datos: (EBAU Jun. 14, Mayores de 25 2016)

Entalpía de formación del $\text{CaCl}_2(\text{s})$: $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = -762.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del Ca: $\Delta H_{\text{sub}} = 178.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

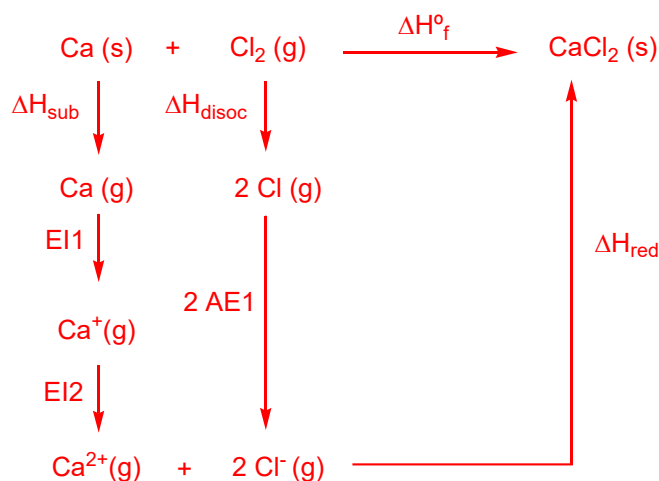
Entalpía de disociación del Cl_2 : $\Delta H_{\text{disoc}} = 243.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Primera energía de ionización del Ca: $\text{EI1} = 590 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Segunda energía de ionización del Ca: $\text{EI2} = 1145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afinidad electrónica del Cl: $\text{AE1} = -348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Representamos el ciclo de Born-Haber para el $\text{CaCl}_2(\text{s})$:



Entalpía de formación: $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} < 0$
Energía desprendida cuando se forma un mol del compuesto a partir de los elementos en su forma más estable

Energía de red: $\Delta H_{\text{red}} < 0$
Energía desprendida cuando se forma un mol de la sal a partir de los iones en estados en gaseoso

La variación global de energía en el proceso será igual a la suma de las variaciones de energía de las diferentes etapas:

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{disoc}} + \text{EI1} + \text{EI2} + 2 \text{AE1} + \Delta H_{\text{red}}$$

$$-762.6 = 178.2 + 243.2 + 590 + 1145 - 2 \cdot 348 + \Delta H_{\text{red}} ; \Delta H_{\text{red}} = -2223 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- ¿A qué se debe que la segunda energía de ionización del Ca sea mayor que la primera?

La segunda energía de ionización siempre es mayor que la primera, porque los electrones están más atraídos en un catión que en un átomo neutro.

- ☞ Dibuje el **ciclo de Born-Haber** para la formación del MgO(s) a partir de Mg(s) y O₂(g), y determine su entalpía de formación, ΔH_f° [MgO (s)], a partir de los siguientes datos:

Entalpía de sublimación del Mg: $\Delta H_{\text{sub}} = 148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del O₂: $\Delta H_{\text{disoc}} = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Primera energía de ionización del Mg: $EI1 = 738 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

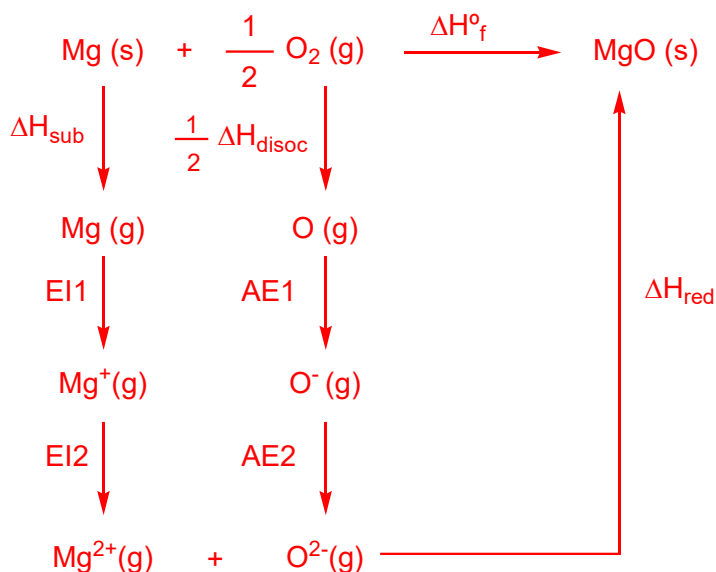
Segunda energía de ionización del Mg: $EI2 = 1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Primera afinidad electrónica del O: $AE1 = -141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Segunda afinidad electrónica del O: $AE2 = + 798.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Energía de red del MgO: $\Delta H_{\text{red}} = -3791 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Representamos el ciclo de Born-Haber para el MgO (s):



La variación global de energía en el proceso será igual a la suma de las variaciones de energía de las diferentes etapas:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI1 + EI2 + AE1 + AE2 + \Delta H_{\text{red}}$$

$$\Delta H_f^\circ = 148 + 249 + 738 + 1451 - 141 + 798 - 3791 = -548 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(El valor real para la ΔH_f° [MgO (s)] es de $-602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La diferencia se debe a que el enlace en el MgO tiene un cierto carácter covalente, y por tanto los enlaces formados son más fuertes que lo que predice el ciclo de Born-Haber, que es un modelo puramente iónico).

- ¿A qué se debe que la **segunda energía de ionización** del Mg sea mayor que la primera?
La segunda energía de ionización siempre es mayor que la primera, porque los electrones están más atraídos en un catión que en un átomo neutro.
- ¿A qué se debe que la **segunda afinidad electrónica** del O sea positiva, mientras que la primera es negativa?

La primera afinidad electrónica suele ser negativa, porque la captación de un primer electrón por un átomo suele ser un proceso exotérmico. Sin embargo, **la segunda afinidad electrónica siempre es positiva**, porque para que un anión capte un electrón hay que suministrar energía para vencer las repulsiones electrostáticas.

Comparaciones cualitativas con la ecuación de Born-Landé

La **Ecuación de Born-Landé** permite calcular la energía de red de un compuesto iónico:

$$\Delta H_{red} = -\frac{Z_c Z_a e^2 N_A A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Z_c y Z_a : cargas (sin signo) del catión y del anión

e : carga del electrón

N_A : número de Avogadro

r_0 : distancia interiónica

A : constante de Madelung (distinta para cada tipo de red)

n : exponente de Born o factor de compresibilidad (toma un valor entre 5 y 12 y tiene en cuenta la repulsión entre las capas electrónicas de los iones).

Dado que la constante de Madelung (A) o el exponente de Born (n), no son fáciles de determinar con precisión, esta ecuación se emplea sobre todo para realizar **comparaciones cualitativas** entre compuestos iónicos. Por tanto, se puede simplificar de la siguiente manera:

$$|\Delta H_{red}| \propto \frac{Z_c Z_a}{r_0}$$

Es decir, la energía de red, en valor absoluto, será *directamente proporcional* al producto de las cargas de los iones e *inversamente proporcional* a la distancia entre sus núcleos (a los radios iónicos). **A mayor energía de red, mayor punto de fusión de la sal y menor solubilidad.**

IMPORTANTE: Para comparar, se tienen en cuenta en primer lugar las cargas de los iones, que es el factor que más influye en la energía de red. Los radios iónicos permiten ordenar las sales que no se diferencian entre sí en las cargas iónicas.

En estos ejercicios se asume que la influencia de la constante de Madelung (el tipo de red) y el exponente de Born (factor de compresibilidad) es pequeña en relación a los otros factores.

- ☞ Dados los compuestos MgCl_2 y MgO , justifique cuál de los siguientes valores de energía reticular (en valor absoluto) corresponde a cada uno de ellos: 3791 y $2527 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dado que el anión O^{2-} tiene mayor carga que el Cl^- , la energía reticular será mayor en valor absoluto para el MgO ($3791 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y menor para el MgCl_2 ($2527 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- ☞ Para las sales: RbCl , NaCl , CsCl y KCl , indique razonadamente cual tendrá mayor energía de red y cual tendrá menor punto de fusión.

Como todas son sales de Cl^- con un catión monovalente, hay que fijarse en el radio del catión. Al ser los cuatro cationes del mismo grupo, su tamaño disminuye en el orden: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. y por tanto la sal de mayor energía de red será el NaCl y la de menor energía de red y, por tanto, menor punto de fusión será el CsCl .

- ☞ Ordene razonadamente los siguientes sólidos en orden decreciente de su punto de fusión: CaF_2 , CaBr_2 y LiF . ¿Cuál de las tres especies es menos soluble en agua? Justifique la respuesta.

El p.f. aumenta al aumentar la energía de red. El LiF será la sal de menor p.f., porque sus iones son los dos monovalentes (menor energía de red). Entre el CaF_2 y el CaBr_2 , tendrá mayor punto de fusión la sal que tenga el anión más pequeño, es decir, el CaF_2 . Por tanto, el orden decreciente de p.f. es $\text{CaF}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{LiF}$ y la sal menos soluble será el CaF_2 .

Estructuras de Lewis

En general, los **pasos para dibujar una estructura de Lewis** son:

- Se sitúa en el centro el átomo menos EN. Excepción: el H nunca se sitúa en el centro.
- Se cuentan los electrones de valencia de todos los átomos implicados.
Si se trata de un **ion**, se suman o se restan los electrones correspondientes a la carga del ion.
- Se sitúan todos los electrones de valencia en la molécula siguiendo los siguientes pasos:
 1. Situar dos electrones entre cada par de átomos enlazados.
 2. Completar el octeto de los átomos terminales (2 electrones si son H)
 3. Situar los electrones restantes sobre el átomo central.
 4. Si algún átomo no alcanza el octeto, reorganizar los electrones formando enlaces múltiples (tener en cuenta las excepciones a la regla del octeto).
 5. Comprobar las cargas formales.

Si N es el número de e⁻ necesarios para que todos los átomos adquieran la configuración de gas noble y D es el número de e⁻ disponibles de la capa de valencia de todos ellos, entonces:

$$N - D = C \text{ (electrones compartidos) y } D - C = S \text{ (electrones solitarios)}$$

La **carga formal** de un átomo es la diferencia entre los electrones de valencia de ese átomo aislado y el número de electrones que se le asignan en la estructura de Lewis (los dos electrones de un enlace se asignan uno a cada átomo de ese enlace).

Se pueden calcular contando los electrones que hay alrededor del átomo en la estructura y comparando el resultado con los electrones de valencia. Esto equivale a la siguiente ecuación:

$$CF = e_V - e_S - \frac{e_E}{2}$$

CF: carga formal es: electrones solitarios
e_V: electrones de valencia e_E: electrones de enlace

Por ejemplo, para el O del catión NO⁺ (ver abajo): CF = 6 - 2 - (6/2) = 1

y para el C del CO, CF = 4 - 2 - (6/2) = -1

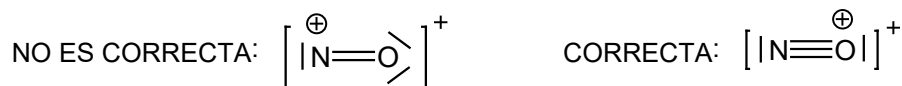
- La suma de cargas formales en una molécula neutra debe ser cero.
- La suma de cargas formales en un ion poliatómico debe ser igual a la carga del ion.
- Las cargas formales se suelen representar dentro de un círculo, junto al átomo en el que recaen.

La mejor estructura de Lewis es la que presenta el menor número de cargas formales, y *sitúa las cargas negativas en los átomos más electronegativos* (y las cargas positivas en los menos electronegativos), al mismo tiempo que cumple la regla del octeto, con sus excepciones.

La condición más importante es que se cumpla la regla del octeto para C, N, O y F

Ejemplos: para el catión **NO⁺** la estructura de Lewis correcta sería: $\left[\text{N} \equiv \text{O} \right]^+$

En esta estructura la carga formal positiva recae sobre el O, que es el átomo más EN, lo que en principio no es lo deseable. Pero no se puede hacer recaer dicha carga formal positiva sobre el N, porque entonces no se cumpliría la regla del octeto:



Para **CO** la estructura sería: $\overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$ aunque la carga formal + recaiga sobre el átomo más EN. La estructura sin cargas formales, $\text{C} = \text{O}$, no es válida por no cumplir la regla del octeto para el C.

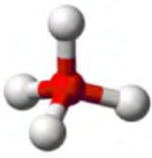
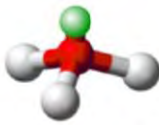
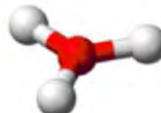
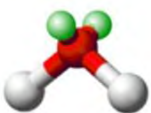
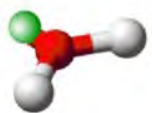

Teoría de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia (**TRPECV**)

Los pares de electrones enlazantes y los pares de electrones solitarios (pares libres, o pares no compartidos) que rodean el átomo central se orientan de tal modo que las repulsiones entre ellos sean mínimas, determinando así la **geometría molecular** y, por tanto, la **polaridad** de la molécula.

A la hora de identificar dicha geometría molecular, se tiene en cuenta la disposición de los átomos, mientras que los pares solitarios son “invisibles” (no se tienen en cuenta para nombrar la geometría). Si usamos la notación **ABE** para nombrar al átomo central (A), los átomos unidos a él (B) y los pares solitarios (E), tendremos las siguientes geometrías considerando sólo *hasta 4 dominios electrónicos* en torno al átomo central:

NOTA: Un **dominio electrónico** es la región en el espacio alrededor de un átomo en la que es más probable encontrar a los electrones de valencia (sean enlazantes o solitarios).

IMPORTANTE: Los enlaces múltiples (dobles o triples) ocupan un solo dominio electrónico



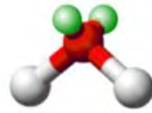
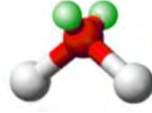
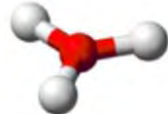
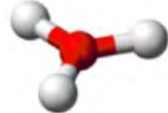
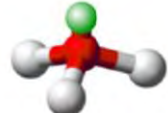
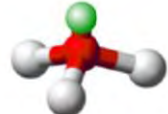
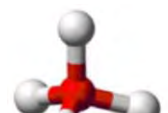
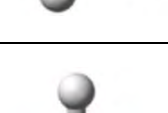
AB₄E₀	AB₃E₁	AB₃E₀	AB₂E₂	AB₂E₁	AB₂E₀
					
tetraédrica	piramidal trigonal	trigonal plana	angular	angular	lineal
* 109.5°	< 109.5°	120°	<< 109.5°	<120°	180°
SiH ₄ , CH ₄ , GeH ₄ , CCl ₄ , SiF ₄ , CBr ₄ ,...	NH ₃ , PH ₃ , AsH ₃ , PCl ₃ , NF ₃ , PI ₃ ,...	BH ₃ , AlH ₃ , GaH ₃ , BF ₃ , AlCl ₃ SO ₃ ,...	H ₂ O, H ₂ S, H ₂ Se, SCl ₂ , SF ₂ , OBr ₂ ,...	SO ₂ , [NO ₂] ⁻ , N ₃ ⁻ , [NO ₂] ⁺ ,...	BeH ₂ , BeCl ₂ , BeF ₂ , CO ₂ ,...

*Ángulo BAB, teniendo en cuenta el orden de repulsiones entre pares electrónicos (PS,PS)>(PS,PE)>(PE,PE)

IMPORTANTE PARA DETERMINAR LOS ÁNGULOS: Si los pares de electrones solitarios (PS) y los enlazantes (PE) fueran equivalentes en el espacio, los ángulos B-A-B en las geometrías con cuatro dominios electrónicos (AB₄E₀, AB₃E₁ y AB₂E₂) serían siempre los correspondientes a un tetraedro (109.5°). Pero sucede que los pares solitarios ocupan un espacio mayor y más cercano al átomo central que los pares de enlace (ya que los pares solitarios están atraídos sólo por el átomo central, mientras que los pares de enlace son atraídos por los dos átomos a los que enlazan). Por tanto, los pares solitarios (PS) repelen más al resto y por tanto los ángulos entre dominios electrónicos en una distribución tetraédrica con pares solitarios no son iguales entre sí (y de 109.5°) sino que disminuyen en el siguiente orden:

$$(PS,PS) > (PS,PE) > (PE,PE)$$

Algo parecido pasa con el ángulo en la geometría angular AB₂E, que no es de 120° sino menor.

	Estructura de Lewis ^(a)	Geometría (TRPECV) ^(b)	Polaridad ^(b)
^(c) BeH ₂	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$	AB ₂ E ₀ lineal	 apolar
^(c) BeCl ₂ (BeF ₂)	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl} \\ \end{array}$	AB ₂ E ₀ lineal	 apolar
H ₂ O (H ₂ S, H ₂ Se...)	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \end{array}$	AB ₂ E ₂ angular	 polar
SCl ₂ (SF ₂ , OBr ₂ ...)	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} \\ \end{array}$	AB ₂ E ₂ angular	 polar
^(c) BH ₃ (AlH ₃ , GaH ₃ ...)	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{B}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AB ₃ E ₀ trigonal plana	 apolar
^(c) BF ₃ (AlCl ₃ ...)	$\begin{array}{c} \\ \text{F}-\text{B}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	AB ₃ E ₀ trigonal plana	 apolar
NH ₃ (PH ₃ , AsH ₃ ...)	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AB ₃ E ₁ piramidal trigonal	 polar
PCl ₃ (NF ₃ , PI ₃ ...)	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	AB ₃ E ₁ piramidal trigonal	 polar
SiH ₄ (CH ₄ , GeH ₄ ...)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AB ₄ E ₀ tetraédrica	 apolar
CCl ₄ (SiF ₄ , CBr ₄ ...)	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	AB ₄ E ₀ tetraédrica	 apolar

^(a) Al dibujar las estructuras de Lewis no tienen por qué reflejarse los ángulos de la geometría correcta. Por ejemplo, la estructura de Lewis de una molécula angular como el H₂O puede dibujarse como lineal.

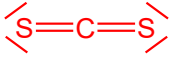

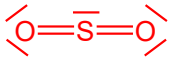

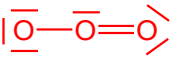
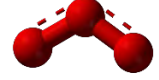
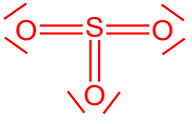
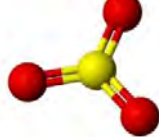
^(b) **TRPECV**: Teoría de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

Notación ABE: **A**: átomo central; **B**: átomos unidos a A; **E** pares solitarios en torno a A.

Una molécula será **apolar** si los dipolos eléctricos correspondientes a sus enlaces contrarrestan sus efectos, teniendo en cuenta sus módulos y la distribución espacial (determinada por la geometría).

^(c) El **B** y el **Al** son aquí **excepciones a la regla del octeto**, pues “se conforman” con 6 electrones. También es una excepción el **Be**, que sólo necesita 2 electrones (como el **H**). (Nota: el BeH₂ es el único hidruro covalente del grupo 2. Los demás hidruros de este grupo son iónicos).

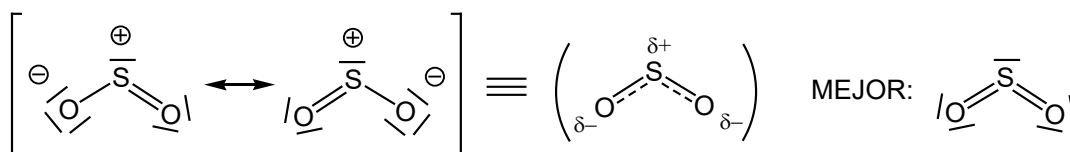
Realmente, la regla del octeto sólo es 100% válida para C, N, O, F

	Estructura de Lewis	Geometría (TRPECV)		Polaridad
CS ₂ (CO ₂)		AB ₂ E ₀ lineal		apolar
(d,e) SO ₂ (SeO ₂ ,...)		AB ₂ E ₁ angular		polar
(e) O ₃		AB ₂ E ₁ angular		polar
(d) SO ₃ (SeO ₃ ,...)		AB ₃ E ₀ trigonal plana		apolar

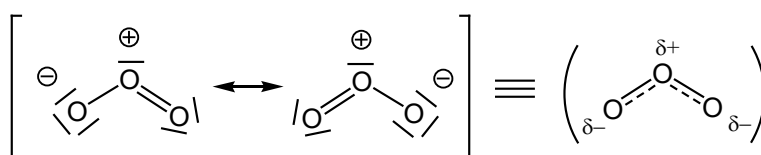
(d) El **S** es aquí una **excepción a la regla del octeto**, ya que al ser un elemento del tercer periodo tiene orbitales 3d disponibles y puede expandir su octeto.

Recordemos que **la regla del octeto sólo es 100% válida para C, N, O, F**

(e) El **SO₂** también podría considerarse un **híbrido de resonancia** de dos estructuras con cargas formales, pero **en las estructuras de Lewis deben minimizarse las cargas formales**, y por tanto es más correcto dibujar estructura de Lewis del SO₂ sin cargas formales, con el octeto expandido.



Sin embargo, en el **ozono, O₃**, aunque es isoelectrónico con el SO₂, los átomos no pueden expandir el octeto, por lo que la estructura correcta es con separación de cargas formales:





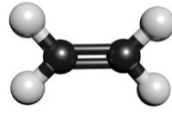
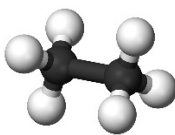
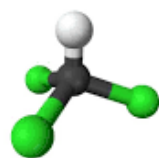
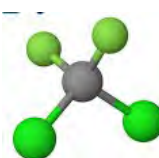
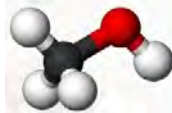
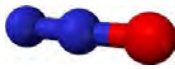

Híbridos de resonancia (NO PARA PAU)

Los **híbridos de resonancia** se emplean para representar estructuras que no se pueden describir bien con una única estructura de Lewis.

Las estructuras que se dibujan para los híbridos de resonancia (**estructuras de resonancia**) no existen en la realidad. Existe una molécula que es intermedia entre ellas.

Es decir, NO se trata de un equilibrio entre dos estructuras, sino de una única estructura real que es intermedia entre las formas resonantes (puede dibujarse también con enlaces punteados indicando enlaces que no son ni dobles ni sencillos).

NOTA: para aprender a dibujar estructuras de Lewis (y para otros temas de Química General) resultan muy didácticos los videos del Dr. Wayne Breslyn en Youtube (<https://www.youtube.com/c/wbreslyn>)

	Estructura de Lewis	Geometría (TRPECV)		Polaridad
HCN	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$	AB_2E_0 lineal		polar
C_2H_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	AB_2E_0 lineal (en cada C)		apolar ^(f)
C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	AB_3E_0 trigonal plana (en cada C)		apolar ^(f)
C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	AB_4E_0 tetraédrica (en cada C)		apolar ^(f)
CHCl_3	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	AB_4E_0 tetraédrica		polar
CF_2Cl_2	$\begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	AB_4E_0 tetraédrica		polar
CH_3OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	En el C: AB_4E_0 tetraédrica En el O: AB_2E_2 angular		polar
^(g) N_2O	$:\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}:$	AB_2E_0 lineal		polar
^(h) $[\text{NO}_2]^-$	$[\text{O}=\text{N}-\text{O}]^-$	AB_2E_1 angular		polar

^(f) Independientemente de su geometría, los hidrocarburos se consideran siempre moléculas apolares, porque la diferencia de electronegatividad entre C (2.5) e H (2.1) es muy pequeña.

^(g) El N_2O presenta una separación de cargas formales, $:\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-:$, pero globalmente es una molécula neutra. Esta la mejor estructura de Lewis. No se pueden anular las cargas formales dibujando un enlace doble entre el N y el O porque el N no puede expandir su octeto. A pesar de ser una molécula lineal es polar porque no es simétrica.

$:\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}:$ NO ES POSIBLE porque el N es del 2º periodo y no puede expandir su octeto.

$:\text{N}^+=\text{N}=\text{O}^-:$ INCORRECTA, porque no sitúa la carga formal negativa en el átomo más EN.

^(h) El $[\text{NO}_2]^-$ tendría 2 formas resonantes: $[\text{O}=\text{N}-\text{O}]^- \leftrightarrow [\text{O}^--\text{N}=\text{O}]^- \equiv [\text{O}=\text{N}=\text{O}]^-$

	Estructura de Lewis	Geometría (TRPECV)		Polaridad
$[\text{NH}_4]^+$		AB_4E_0 tetraédrica		apolar
⁽ⁱ⁾ $[\text{SO}_4]^{2-}$		AB_4E_0 tetraédrica		apolar
$[\text{NO}_3]^-$		AB_3E_0 trigonal plana		apolar
$[\text{NO}_2]^+$		AB_2E_0 lineal		apolar
⁽ⁱ⁾ N_3^-		AB_2E_0 lineal		apolar

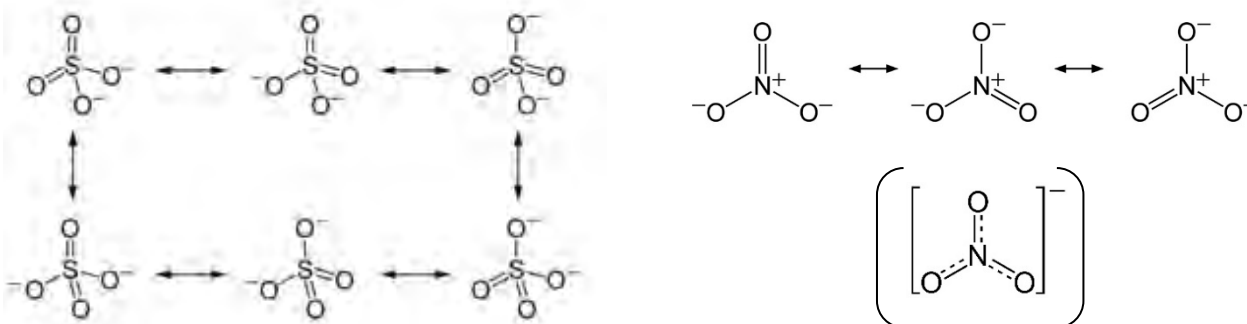
⁽ⁱ⁾ De nuevo, el **S** es una **excepción a la regla del octeto**, como anteriormente en el SO_2 y SO_3 .

⁽ⁱ⁾ El anión azida (N_3^-) tiene tres cargas formales: $\left[\begin{array}{c} \ominus \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \ominus \end{array} \right]^-$ (no es posible anular dos de ellas dibujando un triple enlace porque el N no puede expandir su octeto)

IMPORTANTE: Las estructuras de Lewis de los **iones** hay que dibujarlas entre corchetes y poner la carga del ion.

Todos los iones de esta tabla son simétricos, por lo que, a pesar de ser iones (poseen carga), son apolares pues los momentos dipolares de sus enlaces se anulan. Son **iones apolares**.¹

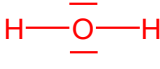
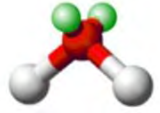
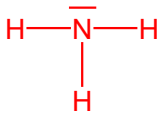
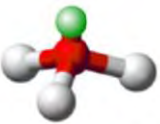
La simetría se ve claramente en el caso del NH_4^+ . En iones como $[\text{SO}_4]^{2-}$ o $[\text{NO}_3]^-$ podría parecer que las estructuras no son simétricas, al no ser simétrica la distribución de las cargas formales. Sin embargo, estos iones son realmente **híbridos de resonancia** de forma que las moléculas reales sí son simétricas y, por tanto, no polares.



¹ Debido a que poseen carga, estos iones apolares se disuelven en disolventes polares, como el H_2O .

- ☞ Para las moléculas de H_2O y NH_3 indique razonadamente cual tendrá mayor ángulo H-X-H, basándose en la TRPECV.

Comparamos sus estructuras de Lewis y sus geometrías según la TRPECV:

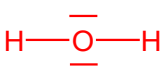
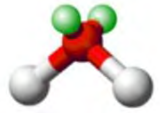
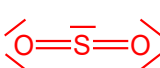
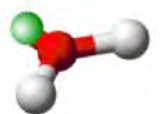
	Estructura de Lewis	Geometría (TRPECV)	
H_2O		AB_2E_2 angular	
NH_3		AB_3E_1 piramidal trigonal	

En ambas moléculas hay 4 dominios de electrones en torno al átomo central, pero en el H_2O hay 2 pares solitarios (PS) y 2 pares enlazantes (PE) mientras que en el NH_3 sólo hay un par solitario y 3 pares enlazantes. Como las repulsiones son mayores entre pares solitarios (siguen el orden $(\text{PS},\text{PS}) > (\text{PS},\text{PE}) > (\text{PE},\text{PE})$), en el H_2O el ángulo H-X-H será más cerrado que en el NH_3 . (En concreto, los valores de estos ángulos son unos 105° en el H_2O y 107° en el NH_3).

NOTA: si se intenta hacer esta comparación entre moléculas con elementos centrales de distintos periodos, por ejemplo, el H_2O con la PH_3 , surgen problemas debido a que no es aplicable la TRPECV, sino que hay que fijarse en la hibridación del átomo central. En el H_2O se produce una hibridación sp^3 mientras que en la PH_3 no hay casi hibridación en los orbitales del P, por lo que los ángulos son más cerrados y próximos a 90° (93.5°). La hibridación no se recoge en estos apuntes ni se preguntará en la PAU, así que esta pregunta, basada en la TRPECV, daría una respuesta (ángulo en PH_3 mayor que en H_2O) que no correspondería con la realidad.

- ☞ Explique, basándose en la TRPECV, por qué el ángulo de enlace O-S-O en el SO_2 es de aproximadamente 119° , mientras que el ángulo de enlace H-O-H en el H_2O es de $109,5^\circ$, si ambas sustancias presentan geometría angular. (EBAU Jun 16)

Comparamos sus estructuras de Lewis y sus geometrías según la TRPECV:

	Estructura de Lewis	Geometría (TRPECV)	
H_2O		AB_2E_2 angular	
SO_2		AB_2E angular	

En el H_2O hay 4 dominios de electrones en torno al átomo central, así que la distribución es tetraédrica, con ángulos de 109.5° , que serán ligeramente menores, debido a la repulsión de los pares solitarios). En el SO_2 hay 3 dominios de electrones en torno al átomo central, así que la distribución es trigonal plana, con ángulos de 120° , que serán ligeramente menores debido a la repulsión del par solitario. Esto explica que el ángulo del SO_2 esté próximo a 120° mientras que el del H_2O está más próximo a 109.5° .

Características de algunas sustancias según su enlace

Sustancias covalentes atómicas (sólidos covalentes o sólidos atómicos)

Son **sólidos** formados por redes tridimensionales (redes cristalinas) de átomos, iguales o diferentes, unidos por enlaces covalentes. No están formados por moléculas discretas, aunque podrían considerarse como una única gran molécula.

- Tienen p.f. muy altos pues hay que romper los fuertes enlaces covalentes entre sus átomos.
- Suelen ser **sólidos duros** (por la fuerza de los enlaces covalentes) pero pueden ser frágiles (por el carácter direccional del enlace covalente).
- Son insolubles en cualquier disolvente (también por la fortaleza de los enlaces).
- No conducen la electricidad, pues sus electrones están localizados en los enlaces covalentes.

Ejemplos: **C** (diamante), **Si**, **B**, **SiO₂** (cuarzo), **SiC** (carburo de Si), **BN** (nitruro de B), **B₂O₃** ...

Sustancias covalentes moleculares

Están formadas por **moléculas covalentes** que interaccionan entre sí mediante fuerzas intermoleculares.

Según sea la magnitud de las fuerzas intermoleculares, las sustancias covalentes moleculares serán **sólidos** (I₂), **líquidos** (H₂O, Br₂) o **gases** (H₂, F₂, Cl₂) a temperatura ambiente.

En los **sólidos covalentes moleculares**:

- Las moléculas conservan su identidad individual.
- Se unen entre sí mediante **fuerzas intermoleculares**, que son mucho más débiles que las uniones covalentes entre los átomos de un sólido covalente atómico.
- Las moléculas suelen formar una red ordenada (cristalina), aunque algunos sólidos moleculares son amorfos (moléculas con orientaciones y conformaciones aleatorias).
- Las distancias intermoleculares (entre átomos de distintas moléculas) son mayores que las distancias intramoleculares (entre átomos de las mismas moléculas).
- Cuando el sólido se funde se rompen los enlaces intermoleculares, pero las moléculas permanecen.
- Por tanto, estos sólidos:
 - suelen ser sólidos blandos (se rayan fácilmente, por las débiles fuerzas intermoleculares) y frágiles (se rompen fácilmente con los golpes)
 - suelen tener muy bajos puntos de fusión y de ebullición.
 - suelen ser volátiles (muchos tienen aromas característicos).
 - presentan una solubilidad que depende de la polaridad de las moléculas (las sustancias polares son solubles en disolventes polares y las apolares en disolventes apolares).
 - no conducen la electricidad, pues sus electrones están localizados en los enlaces covalentes y las moléculas son neutras, por lo que no existen cargas que puedan desplazarse.
- Ejemplos: el **hielo** (H₂O sólida), el azufre (moléculas de **S₈**), el yodo (moléculas de I₂), el fósforo blanco (moléculas de **P₄**), y la inmensa mayoría de los **compuestos orgánicos**, como la sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁, azúcar de mesa).

Las **fuerzas o enlaces intermoleculares** entre las **moléculas covalentes** son:

A) Enlaces de H (puentes de H): - Son fuerzas intermoleculares relativamente fuertes*.

- Se dan entre moléculas covalentes polares que contienen un átomo de H unido a un átomo de pequeño tamaño y muy electronegativo (F, O, N).
- La intensidad del enlace aumenta con la EN de ese átomo ($F > O > N$)

B) Enlaces o fuerzas de Van der Waals:

- Son fuerzas intermoleculares relativamente débiles*. Pueden ser:

b1) Dipolo instantáneo–dipolo inducido (fuerzas o enlaces de dispersión, o de London):

- En todas las moléculas, debido al movimiento de los electrones, se generan dipolos instantáneos que actúan sobre otra molécula próxima generando en ella un dipolo inducido. Ambos dipolos interaccionan, generando fuerzas intermoleculares.
- Las fuerzas de London aumentan al aumentar el tamaño de las moléculas (y, por tanto, su masa), ya que la nube electrónica es más grande (hay más electrones) y, por tanto, más polarizable. P. ej. el p. ebul. del O_2 (-183°C) es mayor que el del N_2 (-196°C), porque en el O_2 hay más electrones.
- Son las únicas fuerzas intermoleculares existentes entre moléculas apolares (H_2 , Cl_2 , I_2 ...).
- También se dan entre átomos (por ejemplo, en los gases nobles)

b2) Dipolo (permanente) – dipolo (permanente o inducido):

- Estas fuerzas intermoleculares se dan, añadidas a las fuerzas de London, entre moléculas polares, en las que existen dipolos permanentes (p. ej., HCl , CO_2 ...).

● Las **fuerzas de dispersión de London:** - Son un tipo de **fuerzas de van der Waals**.

RESUMEN

- Se dan entre todas las moléculas covalentes (polares y apolares).
- Son las únicas fuerzas intermoleculares en el caso de las moléculas apolares y los átomos aislados.
- Aumentan al aumentar la masa molecular, y suelen ser el **FACTOR DETERMINANTE** cuando se comparan las propiedades (p.f., p.ebull...), de sustancias de masas moleculares muy diferentes, independientemente de su polaridad o de la presencia de enlaces de H.*

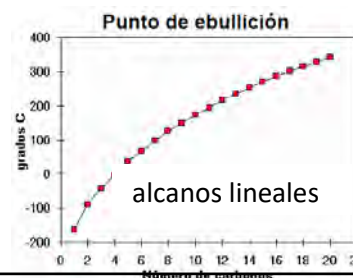
● Las **fuerzas de van der Waals dipolo-dipolo:**

- Se suman a las de London cuando hay dipolos permanentes.
- Suelen ser relevantes sólo para comparar sustancias de masas semejantes, para las que los p.f y p. ebul. aumentarán al aumentar la magnitud del momento dipolar.

● Los **enlaces de H:** - Se dan sólo en moléculas con H unido a F, O, N.

- Son el factor determinante *si no hay una gran diferencia en la masa molecular**.

* **El efecto** (al comparar distintas moléculas) **de los enlaces de H es mayor que el de las fuerzas de van der Waals siempre y cuando no haya una gran diferencia en la masa molecular**. Si las masas moleculares son muy diferentes, predominará el efecto de las fuerzas de dispersión de London sobre los enlaces de H. Como puede verse en la gráfica, a partir del octano (C_8H_{18} , 114 u, p. ebul. = 125.7 °C), el p. ebul. de los alcanos lineales es mayor que el del agua, pero han hecho falta para eso ¡26 átomos!, frente a los 3 átomos del H_2O (18 u).



Por tanto, cuando comparamos los puntos de fusión y ebullición de varias moléculas:

- Si en alguna de ellas pueden darse enlaces de H, y *las masas moleculares del resto no son mucho mayores*, predomina el efecto de los enlaces de H. A mayor número de grupos OH, mayores p.f y p. ebul. (si las masas moleculares no son muy diferentes). Ej, p. ebul. etanol (78 °C), etanodiol (197 °C)
- Si no hay enlaces de H, y *las masas son semejantes*, predominará el efecto de los dipolos permanentes.
- Si no hay enlaces de H ni dipolos permanentes, sólo habrá que tener en cuenta las fuerzas de London.

Tipos de sólidos (resumen)

- **Metálicos:**
 - red 3D de cationes metálicos rodeados de electrones.
 - la fuerza del enlace metálico aumenta al aumentar el nº de e⁻ de valencia.
(por eso, el pf del Mg (650°C) es mucho mayor que el del Na (98°C))
 - duros, resistentes y de alto p.f. (a excepción de los alcalinos, y de Hg y Ga)
 - muy buenos conductores del calor y de la electricidad.
 - insolubles en disolventes ordinarios.
 - sólidos brillantes, dúctiles y maleables.
 - Ej: Na, Fe, Ag, Al, Cu... (la mayoría de los elementos del S.P. son metales).
- **Iónicos:**
 - red 3D de cationes y aniones unidos por fuertes atracciones electrostáticas.
 - altos p.f. y p. ebul.
 - no conductores en estado sólido (porque los iones están fijos en la red)
conductores en estado fundido o en disolución acuosa (porque los iones tienen libertad para moverse)
 - solubles en disolventes polares.
 - sólidos duros pero frágiles (muy quebradizos, porque se produce fácilmente el desplazamiento relativo entre las capas de iones que entonces se repelen)
 - Ej: NaCl, CaI₂, MgO,...
- **Covalentes atómicos:**
 - red 3D de átomos unidos por fuertes enlaces covalentes.
 - muy altos p.f. y p.ebull.
 - no conductores (aislantes).
 - insolubles.
 - sólidos muy duros, pero pueden ser frágiles.
 - Ej: C (diamante), Si, B, SiO₂ (cuarzo), SiC (carburo de Si), BN (nitruro de B).
- **Covalentes moleculares:**
 - moléculas covalentes unidas entre sí por débiles fuerzas intermoleculares.
 - bajos p.f. y p.ebull.
 - no conductores (aislantes).
 - la solubilidad depende de su polaridad.
 - suelen sólidos blandos, frágiles y volátiles.
 - Ej: I₂, S₈ (azufre), P₄ (fósforo blanco), compuestos orgánicos,...

Las **sustancias líquidas y gaseosas a t.a.** son sustancias covalentes moleculares

(con la excepción del Hg, que es un metal y es líquido a t.a.
y el Ga, que también es un metal con un p.f. de 30°C)

☞ De los siguientes pares de sustancias, explique cuál presenta mayores puntos de fusión y ebullición.

a) O_2 y SiO_2 Respuesta: SiO_2

El SiO_2 es una sustancia covalente atómica que es sólida a t.a. y presenta un p.f. muy elevado, pues se trata de una red 3D de átomos unidos entre sí mediante fuertes enlaces covalentes. El O_2 es una sustancia covalente molecular formada por moléculas apolares que interactúan entre sí mediante enlaces de Van der Waals (fuerzas de London, dipolo instantáneo-dipolo inducido) y es un gas a t.a.

Datos reales: O_2 : p.f: $-223^\circ C$; p.ebull: $-183^\circ C$; SiO_2 : p.f: $1710^\circ C$; p.ebull: $2230^\circ C$

b) HF y HCl. Respuesta: HF

Ambas son sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas polares unidas entre sí mediante enlaces de Van der Waals. Pero entre las moléculas de HF, además, hay enlaces de H, ya que el H se haya unido a un átomo muy pequeño y muy electronegativo (F).

Datos reales: HF: p.f: $-84^\circ C$; p.ebull: $-20^\circ C$; HCl: p.f: $-114^\circ C$; p.ebull: $-85^\circ C$

c) CH_4 y C_5H_{12} (pentano) (EBAU Sept 16) Respuesta: pentano

Ambos son sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas apolares (en general, debido a la baja diferencia de EN entre C (2.5) e H (2.1) todos los hidrocarburos se consideran moléculas apolares). Las fuerzas intermoleculares serán del tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London). Estas fuerzas de van der Waals aumentan al aumentar la masa molecular, ya que la molécula es más polarizable, por lo que el pentano tendrá mayores puntos de fusión y ebullición.

Datos reales: CH_4 : p.f: $-182^\circ C$; p.ebull: $-162^\circ C$; C_5H_{12} : p.f: $-130^\circ C$; p.ebull: $36^\circ C$

d) CH_4 y CH_3OH (EBAU Jun 17) Respuesta: metanol

Ambas son sustancias covalentes moleculares, en las que las moléculas interactúan mediante fuerzas de van der Waals (el CH_4 es apolar y el CH_3OH es polar). Además, en el CH_3OH habrá enlaces de H, ya que el H está unido a un átomo pequeño y muy electronegativo (O), y esto hace que los puntos de fusión y de ebullición del metanol sean mucho mayores que los del metano.

Datos reales: CH_4 : p.f: $-182^\circ C$; p.ebull: $-162^\circ C$; CH_3OH : p.f: $-97^\circ C$; p.ebull: $65^\circ C$

e) CH_3-CH_2OH y CH_3-O-CH_3 (EBAU Jun 16) Respuesta: metanol

Ambas son sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas polares que interactúan mediante enlaces de Van der Waals. Pero entre las moléculas de CH_3-CH_2OH , además, hay enlaces de H, ya que el H se haya unido a un átomo muy pequeño y muy electronegativo (O), mientras que en el CH_3-O-CH_3 no ocurre esto.

Datos reales: CH_3-CH_2OH : p.f: $-114^\circ C$; p.ebull: $78^\circ C$; CH_3-O-CH_3 : p.f: $-141^\circ C$; p.ebull: $-24^\circ C$

f) H_2O y PH_3 Respuesta: H_2O

Ambas son sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas polares. Las moléculas interactúan mediante enlaces de Van der Waals pero, además, el H_2O presenta enlaces de H, ya que el H está unido a un átomo muy pequeño y muy electronegativo (O), mientras que en la fosfina no ocurre esto.

Datos reales: H_2O : p.f: $0^\circ C$; p.ebull: $100^\circ C$; PH_3 : p.f: $-133^\circ C$; p.ebull: $-88^\circ C$

- ☞ De las siguientes sustancias: H_2O , HF , CH_4 , BH_3 y NH_3 , indique razonadamente cuales podrán presentar enlace por puente de hidrógeno.

Sólo presentarán enlaces de H el H_2O , el HF y el NH_3 , porque en ellas el H está unido a un átomo de pequeño tamaño y muy electronegativo (F, O, N).

NO PARA PAU: ¿Por qué el punto de ebullición del H_2O (100°C) es mucho mayor que el del NH_3 (-33°C) y el HF (20°C)?

En este caso las tres sustancias presentarán enlaces por puentes de H, pero la fuerza de estos enlaces depende de la polaridad de las moléculas que, a su vez, depende de la diferencia de electronegatividad entre sus átomos que sigue el orden $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$. Pero no sólo hay que tener en cuenta la fuerza de *un* enlace de H, sino también el número de dichos enlaces que se forman (en promedio) entre las moléculas del líquido. Este número es mayor para el H_2O , que forma una media de 4 enlaces de H con las moléculas vecinas, mientras que tanto el HF como el NH_3 forman un promedio de dos enlaces intermoleculares. Por tanto:

El p..ebull. del H_2O es mayor que el del NH_3 porque el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ forma el doble de enlaces de H con sus moléculas vecinas y, además, estos enlaces son más fuertes.

El p. ebull. del H_2O es mayor que el del HF porque el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ forma el doble de enlaces de H con sus moléculas vecinas, aunque estos sean más débiles que los del HF .

El orden de p.ebull. entre NH_3 y HF sí corresponde a la fuerza de sus enlaces de H.

- ☞ Explique los tipos de enlaces y/o fuerzas intermoleculares que están presentes en las siguientes sustancias en estado sólido a temperatura ambiente: I_2 , $\text{C}_{\text{diamante}}$, Al , NaCl .

I_2 : Es una sustancia covalente molecular formada por moléculas apolares. Dentro de las moléculas el enlace entre los dos átomos de I es covalente. Las moléculas se unen entre sí mediante débiles fuerzas de dispersión de London (enlaces de Van der Waals dipolo instantáneo-dipolo inducido)

C (diamante): Es una sustancia covalente atómica (un sólido covalente). Su estructura es una red tridimensional de átomos de C unidos entre sí mediante fuertes enlaces covalentes.

Al: Es un metal. Su estructura está formada por una red tridimensional de cationes Al^{3+} rodeados de una nube o banda de electrones que tienen una gran movilidad a lo largo de la red.

NaCl: Es un sólido iónico. Su estructura es una red tridimensional de cationes Na^+ y aniones Cl^- unidos entre sí mediante fuertes interacciones electrostáticas.

- ☞ Explique el orden de p.ebull: I_2 (184.3°C) > CCl_4 (76.7°C) > HCl (-85°C)

El orden al principio puede parecer desconcertante, pues la sustancia polar (HCl) es la de menor p. ebull., mientras que las sustancias apolares (I_2 y CCl_4) tienen p. ebull mayores. Esto se explica por la gran diferencia en masas moleculares: I_2 (253.8 g/mol), CCl_4 (153.8 g/mol) y HCl (36.5 g/mol), ya que cuando las masas moleculares son muy diferentes, el factor determinante son las Fuerzas de London, que aumentan con el peso molecular (a mayor número de e^- , más polarizable es la molécula, los dipolos instantáneos e inducidos son mayores y por tanto aumentan las interacciones intermoleculares). NOTA: el HCl no forma enlaces de H, pero igualmente el p. ebull del HF (20°C), que sí los forma, también es menor que los de I_2 y CCl_4 .

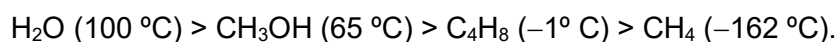
- ☞ Explique razonadamente en cuál de las siguientes sustancias las fuerzas intermoleculares son más intensas: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , y explique también el orden entre las otras tres sustancias

Se trata de sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas polares (geometría angular). Las moléculas interactúan mediante enlaces de Van der Waals dipolo-dipolo y fuerzas de London, cuya fuerza aumentará en el orden $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$, al aumentar la masa molecular. Pero, además, el H_2O presenta enlaces de H (debido a que hay átomos de H unidos a O, que es un átomo pequeño y muy electronegativo), que son más fuertes que los enlaces de van der Waals (siempre que no haya una gran diferencia en el tamaño molecular, y en este caso no la hay porque todas las moléculas tienen el mismo número de átomos). Por tanto, el orden en las fuerzas intermoleculares es:



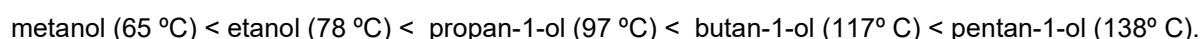
En efecto, los p. ebul. son: $100\text{ }^\circ\text{C}$ (H_2O) $>$ $-2.2\text{ }^\circ\text{C}$ (H_2Te) $>$ $-41\text{ }^\circ\text{C}$ (H_2Se) $>$ $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (H_2S)

- ☞ Justifique el orden de los puntos de ebullición de las siguientes sustancias:



Se trata de sustancias covalentes moleculares, por lo que su punto de ebullición dependerá de las fuerzas intermoleculares. En dos de ellas, el metanol y el H_2O , habrá enlaces de H, que serán más fuertes en el H_2O por tener dos enlaces H-O (como se ha visto en la página anterior, cada molécula de H_2O forma en promedio 4 enlaces de H con las moléculas vecinas). Las otras dos moléculas, el metano y el butano, son hidrocarburos y por tanto apolares. Entre sus moléculas se producirán únicamente enlaces de Van der Waals del tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London) cuya fuerza aumenta al aumentar la masa molecular y por tanto su polarizabilidad.

- ☞ Justifique por qué el punto de ebullición de los siguientes alcoholes primarios aumenta al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada:



Se trata de sustancias covalentes moleculares, por lo que su punto de ebullición dependerá de las fuerzas intermoleculares. En todos ellos hay un enlace H-O, por lo que se darán enlaces de H. La diferencia entre ellos viene dada por tanto por la longitud de la cadena hidrocarbonada. A mayor cadena hidrocarbonada mayores son los enlaces de Van der Waals del tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de London), ya que la polarizabilidad de la molécula será mayor. Por tanto, a mayor longitud de la cadena, mayor punto de ebullición.

NOTA: obsérvese que el punto de ebullición del propan-1-ol es casi igual al del H_2O , y para los siguientes alcoholes de la serie es mayor que el del H_2O . Es decir, en el H_2O , el mayor número de enlaces de H entre sus moléculas (4 enlaces de H por molécula, en promedio, como se ha comentado anteriormente), hace que su punto de ebullición sea mayor que el de los alcoholes más pequeños (sobre todo, metanol y etanol), pero **a partir de un cierto tamaño del alcohol es más importante el aumento de las fuerzas de London** que el efecto de los enlaces de H *adicionales* del agua (*adicionales*, porque tanto el agua como los alcoholes presentan enlaces de H)

☞ Justifique las siguientes afirmaciones:

a) A 25 °C y 1 atm, el H₂O es un líquido y el H₂S un gas. (EBAU Sept. 15)

Se trata de sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas polares (geometría angular) que interaccionan entre sí mediante enlaces de van der Waals (dipolo-dipolo y Fuerzas de London). Pero, además, en el H₂O se dan enlaces de H, debido a que el H está unido a un átomo pequeño y muy electronegativo (O). Esto hace que su punto de ebullición sea mayor que el del H₂S (la diferencia de tamaño entre ambas moléculas no es muy grande).

b) A 0 °C y 1 atm, F₂ y Cl₂ son gases, Br₂ es líquido y I₂ sólido. (EBAU Sept. 15, Mayores 25 12)

Se trata de sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas apolares, que interaccionan entre sí mediante enlaces de van der Waals dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London). Estas fuerzas intermoleculares aumentan al aumentar el tamaño de las moléculas (debido a que aumenta su polarizabilidad) y por tanto aumentan en el orden F₂ < Cl₂ < Br₂ < I₂ lo que hace que los puntos de fusión y ebullición aumenten también en ese orden, explicando sus distintos estados físicos de los halógenos a t.a.

c) A t.a. el CCl₄ es líquido pero el Cl₄ (tetrayoduro de carbono) es sólido. (EBAU Sept. 17)

Se trata de sustancias covalentes moleculares, formadas por moléculas apolares (geometría tetraédrica), que interaccionan entre sí mediante enlaces de van der Waals dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London). Estas fuerzas intermoleculares aumentan al aumentar el tamaño de las moléculas (debido a que la nube electrónica es más grande y, por tanto, más polarizable) y por tanto son mayores para Cl₄ que para CCl₄, lo que hace que su punto de fusión sea mayor (171°C vs -23°C), y sea sólido a t.a.

☞ Justifique el orden de los puntos de ebullición de las siguientes sustancias:

Puntos de ebullición: N₂ (-195.8 °C) < Cl₂ (-34.0 °C) < CINO (-5.6 °C) < CCl₄ (76.2 °C)

Pesos atómicos: C: 12, N: 14, O: 16; Cl: 35.5,

Se trata de sustancias covalentes moleculares. Tres de ellas son apolares (CCl₄, Cl₂ y N₂) y una es polar (CINO).

En ninguna de ellas se dan enlaces de H, así que las fuerzas decisivas son las de London (dipolo instantáneo – dipolo inducido), que aumentan al aumentar la masa molecular. El orden de masas moleculares es:

Masas moleculares: N₂ (28 u) < CINO (65.5 u) ≅ Cl₂ (70 u) < CCl₄ (154 u)

En la molécula polar (CINO) se darán además fuerzas de van der Waals dipolo-dipolo (entre dipolos permanentes) que se suman a las de London y **son sólo relevantes para comparar sustancias de masas semejantes**. Como la masa del CINO es semejante a la del Cl₂, y el CINO es polar, el p. ebull del CINO será mayor que el del Cl₂. Para el resto de las sustancias los puntos de ebullición siguen el orden creciente de las masas moleculares, debido a las fuerzas de London.

NOTA: si comparamos los puntos de ebullición de estas sustancias con los de los alcoholes primarios:

metanol (65 °C) < etanol (78 °C) < propan-1-ol (97 °C) < butan-1-ol (117° C) < pentan-1-ol (138° C).

vemos que el p. ebull. del metanol (65 °C) es menor que el del CCl₄ (76.2 °C) a pesar de ser el metanol polar y presentar enlace de H. Esto es debido a la gran diferencia de masas moleculares entre el metanol (16 u) y el CCl₄ (154 u), lo que nos da una idea de la importancia de las fuerzas de London al aumentar la masa molecular.

☞ Dadas las siguientes sustancias: Li, SiO₂, CsBr y HF, explique razonadamente cuál de ellas:

a) Está formada por moléculas unidas por enlaces de hidrógeno.

El HF, ya que el H está unido a un átomo pequeño y muy electronegativo (F).

b) Es buena conductora eléctrica y térmica.

El Li, porque es un metal, y en el enlace metálico los electrones tienen gran movilidad.

c) Es aislante, pero conduce la electricidad al disolverla en agua o fundirla.

El CsBr, porque es un sólido iónico y al disolverse o fundirse los iones se liberan y pueden conducir la electricidad.

d) Presenta mayor punto de fusión.

El SiO₂, porque es un sólido covalente atómico, formado por una red 3D de átomos unidos por fuertes enlaces covalentes y se necesita mucha energía para romper esos enlaces.

☞ Dadas las siguientes sustancias: C(diamante), Na, KCl y CH₄, escoja la más representativa de:

a) Una sustancia de alta conductividad eléctrica que funde alrededor de los 100 °C. El Na.

b) Una sustancia covalente de punto de fusión muy alto. El C(diamante).

c) Una sustancia gaseosa cuyas moléculas están unidas por fuerzas de Van der Waals. El CH₄.

d) Una sustancia muy soluble en agua. El KCl.

☞ Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas (\cong EBAU Sept. 2010):

a) Los metales, a temperatura ambiente, son sólidos conductores de la electricidad y, generalmente, son solubles en agua.

Falso, los metales no son solubles en agua (sí que son conductores de la electricidad).

b) El CsCl es un sólido cristalino no conductor de la electricidad.

Verdadero, porque es un sólido iónico.

c) Los sólidos covalentes conducen la electricidad una vez disueltos en agua.

Falso, los sólidos covalentes no son solubles en agua y, aunque lo fueran, no conducirían la electricidad porque en esas disoluciones no habría ni iones ni electrones con movilidad.

d) Los sólidos covalentes atómicos suelen ser volátiles.

Falso, los sólidos covalentes están formados por redes tridimensionales de átomos unidos por fuertes enlaces covalentes, por lo que no son en absoluto volátiles. Al contrario, sus puntos de fusión y de ebullición son muy elevados.

e) Los gases nobles se suelen presentar como moléculas gaseosas.

Falso, sus átomos no se unen entre sí, así que no forman moléculas. Son gases monoatómicos, en los que los átomos interactúan entre sí mediante débiles fuerzas de dispersión de London (fuerzas de van der Waals dipolo instantáneo-dipolo inducido).

f) Un cristal de NaCl se rompe al ser golpeado y un trozo de metal no.

Verdadero, los sólidos iónicos son frágiles y los metales son sólidos resistentes

g) Si una molécula es apolar no puede contener enlaces polares.

Falso, una molécula puede tener enlaces polares pero ser apolar por simetría.

h) En una red de un sólido metálico puede haber tantos cationes como aniones.

Falso, los metales están formados por una red cristalina de cationes rodeados por una nube de electrones. La descripción del enunciado correspondería a un sólido iónico.



ENLACE QUÍMICO – PREGUNTAS 2011-2018 DEL EXAMEN DE MAYORES DE 25

Estructuras de Lewis y geometría molecular

2011

Para la molécula de CO_2 :

a) Represente su estructura de Lewis. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

b) Justifique si se trata de una especie polar o apolar.

Los enlaces C-O son polares pero, como la molécula es lineal, el momento polar resultante es cero, por lo que se trata de una especie apolar.



2014

Dibuje las estructuras de Lewis de CO y CO_2 . ¿Presentarán ambas moléculas la misma longitud de enlace C-O? Razone la respuesta



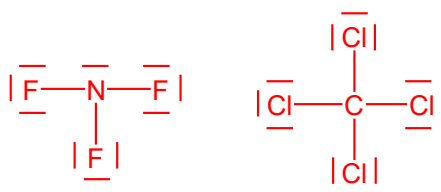
(se da por buena también la estructura del CO sin indicar la separación de cargas formales)

No presentarán la misma longitud de enlace C-O. En el CO_2 los enlaces serán más largos, al ser enlaces dobles, mientras que en el CO el enlace será más corto, por ser un enlace triple.

2015

Dadas las moléculas de NF_3 y CCl_4 :

a) Escriba la estructura de Lewis para cada una de ellas.



b) Indique justificadamente la geometría de cada una, según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

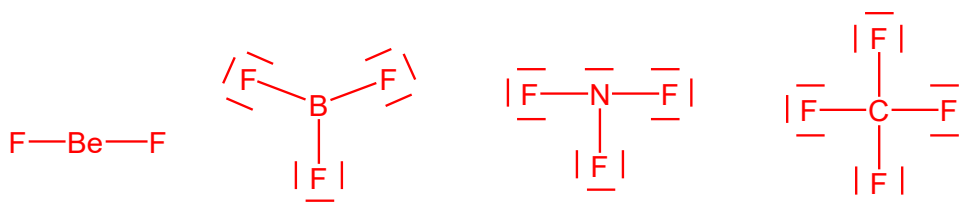
NF_3 : el átomo central (N) tiene 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Sin embargo, dado que tres pares de electrones son enlazantes y el cuarto par es solitario (molécula tipo AB_3E_1), la geometría real de la molécula es trigonal piramidal (o pirámide trigonal)

CCl_4 : el átomo central (C) está rodeado de 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Como los cuatro pares son enlazantes (molécula tipo AB_4E_0), la geometría de la molécula es tetraédrica.

2017

Para cada una de las siguientes moléculas: BeF_2 , BF_3 , NF_3 y CF_4 :

a) Represente su estructura de Lewis



b) Justifique su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

BeF_2 : el átomo central (Be) tiene 2 pares de electrones, lo que lleva a una geometría lineal para conseguir la mínima repulsión entre ellos. Como los dos pares son enlazantes y no hay pares solitarios (molécula tipo AB_2E_0), la geometría de la molécula es lineal.

BF_3 : el átomo central (B) tiene 3 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría triangular para minimizar las repulsiones entre ellos. Como los tres pares son enlazantes y no hay por tanto pares solitarios (molécula tipo AB_3E_0), la geometría de la molécula es trigonal plana (o triangular).

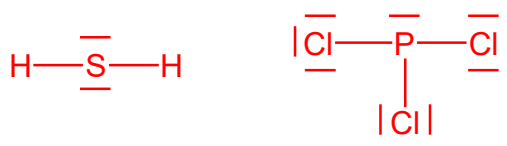
NF_3 : el átomo central (N) tiene 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Sin embargo, dado que tres pares de electrones son enlazantes y el cuarto par es solitario (molécula tipo AB_3E_1), la geometría real de la molécula es trigonal piramidal (o pirámide trigonal).

CF_4 : el átomo central (C) está rodeado de 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Como los cuatro pares son enlazantes (molécula tipo AB_4E_0), la geometría de la molécula es tetraédrica.

2018

Dadas las moléculas de H_2S y PCl_3 :

a) Escriba su estructura de Lewis.



b) Justifique su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

H_2S : el átomo central (S) tiene 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Sin embargo, dado que dos pares de electrones son enlazantes y los otros dos pares son solitarios (molécula tipo AB_2E_2), la geometría real de la molécula es angular.

PCl_3 : el átomo central (P) tiene 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Sin embargo, dado que tres pares de electrones son enlazantes y el cuarto par es solitario (molécula tipo AB_3E_1), la geometría real de la molécula es trigonal piramidal (o pirámide trigonal).

Otros ejercicios

2012

- Cuatro elementos: A, B, C y D presentan las siguientes electronegatividades:

Elemento	A	B	C	D
χ	3,0	2,8	2,5	2,1

Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:

- a) Clasifíquelas por orden creciente de su carácter covalente.

El carácter covalente será mayor conforme menor sea la diferencia de electronegatividad, χ .

Para las cuatro moléculas, la $\Delta\chi$ es: $\chi(AB) = 0.2^{\circ}$; $\Delta\chi(AC) = 0.5$; $\Delta\chi(AD) = 0.9$; $\Delta\chi(BD) = 0.7$;

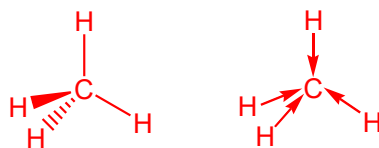
Por tanto, el carácter covalente sigue el orden: $AD < BD < AC < AB$

- b) ¿Cuál será la más polar?

La más polar será la que tenga una mayor $\Delta\chi$ entre los átomos, en este caso, AD.

- Justifique las siguiente afirmación: “El metano es insoluble en agua”

La solubilidad de una sustancia en agua está determinada por su polaridad: las sustancias polares son solubles en agua y las apolares no lo son. Para el metano, debido a su simetría tetraédrica, el momento dipolar es cero, así que es apolar y no es soluble en agua.


2013

Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El NaF, a temperatura ambiente, es un sólido conductor de la electricidad.

FALSA: El NaF es un un sólido iónico. En estado sólido su estructura es una red cristalina en la que los iones carecen de movilidad y por tanto no conduce la corriente eléctrica (sí que la conduce al disolverse en agua o al fundirse).

- b) Los sólidos moleculares se denominan también sólidos covalentes.

FALSA: No se trata de lo mismo:

Un **sólido molecular** (o sólido covalente molecular) está formado por moléculas covalentes que se unen entre sí mediante débiles interacciones intermoleculares (enlaces de Van der Waals o enlaces de H), formando un cristal. Las distancias intermoleculares son mayores que las distancias intramoleculares. Cuando el sólido se funde se rompen los enlaces intermoleculares, pero las moléculas permanecen. Ejemplos: el azufre (S_8), el yodo (I_2), el fósforo blanco (P_4), y la mayoría de los compuestos orgánicos.

Un **sólido covalente** (o sólido covalente atómico) no está formado por moléculas, sino por una red tridimensional de átomos iguales o diferentes, unidos entre sí por enlaces covalentes. Ejemplos: la sílice (red de fórmula empírica SiO_2) y el diamante (red de átomos de C). Si se dice sólo “sólido covalente”, se sobreentiende que se trata del atómico.