

2 El enlace en las moléculas

- 2.1 La formación de pares iónicos
- 2.2 El enlace covalente: el enlace del par de electrones
- 2.3 Parámetros de los enlaces covalentes
- 2.4 La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR)
- 2.5 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos
- 2.6 Las moléculas polares

Las fuerzas de atracción que unen a los átomos en los compuestos, se llaman *enlaces químicos*. En los temas 2 y 3 estudiaremos los enlaces que se forman entre un limitado número de átomos en una molécula. Al acercarse dos átomos, sus electrones se redistribuyen minimizando el potencial en la nueva situación: los átomos se enlazan si la energía alcanzada es inferior a la que tenían por separado. Los dos modelos extremos de redistribución de electrones son el *iónico* y el *covalente*, pero la mayoría de enlaces se describen mejor considerando una mezcla de ambos.

2.1 La formación de pares iónicos

El *enlace iónico* se estabiliza por la atracción entre las cargas opuestas de cationes y aniones. Ningún enlace es puramente iónico. En los *compuestos iónicos* (aquellos formados por enlaces principalmente iónicos) cada ion tiende a rodearse del mayor número posible de iones de carga contraria, resultando que, en condiciones normales, son sólidos con cationes y aniones alternándose en una red tridimensional. Estos sólidos serán tratados en el tema 4. Aquí estudiaremos el enlace iónico mediante *pares iónicos*, un modelo simple, aunque ficticio, formado por atracción entre un catión y un anión.

La formación de un enlace iónico es favorable si la energía necesaria para ionizar los átomos es compensada por la energía liberada por las atracciones electrostáticas entre catión y anión (figura 2.1), lo que es más fácil cuando reaccionan átomos de *bajas* energías de ionización con átomos de *altas* afinidades electrónicas.

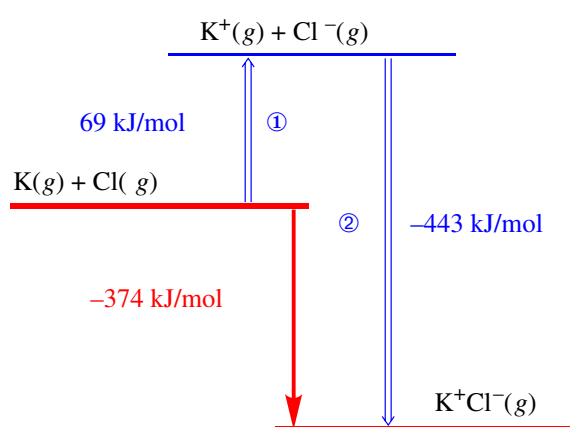


Figura 2.1. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de $K^+Cl^-(g)$. La entalpía del proceso directo (flecha rellena) es igual a la suma de las entalpías de los procesos ① y ② (flechas huecas):

- ① Formación de iones gaseosos a partir de los átomos gaseosos
- ② Formación de los pares iónicos a partir de los iones

La entalpía ① se calcula a partir de las entalpías de ionización (ΔH_I) y de afinidad electrónica (ΔH_{EA}). La energía ② ha sido estimada mediante la ecuación derivada de la ley de Coulomb:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A z_+ z_- e^2}{d}$$

z_+, z_- = Cargas iónicas (catión, anión)
 e = unidad elemental de carga = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
 d = distancia entre catión y anión
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ C² m⁻¹ J⁻¹

tomando una distancia entre catión y anión de 3,14 Å, igual a la suma de los radios iónicos de K^+ y Cl^- .

$$\text{① } \Delta H_I(K) + \Delta H_{EA}(Cl) = 418 + (-349) = 69 \text{ kJ/mol}$$

Carga iónica. ¿Por qué el potasio forma cationes monopositivos K^+ mientras que el magnesio los forma dipositivos Mg^{2+} ? La formación de un dicatión M^{2+} frente a un monocatión M^+ supone invertir energía en arrancar un segundo electrón, pero también una mayor atracción electrostática con el anión. Formar K^{2+} supone arrancar un electrón de una configuración de gas noble y es demasiado desfavorable (figura 2.2). En el caso del magnesio, la formación del dicatión es favorable ya que la mayor atracción electrostática compensa la energía invertida en arrancar el segundo electrón (figura 2.3).

Habitualmente, los elementos de los grupos principales adquieren una carga iónica correspondiente a una configuración de gas noble (o de pseudogas noble). Esta regla no es de aplicación general, sobre

todo en el caso de los metales de transición que pueden perder un número variable de electrones *d*.

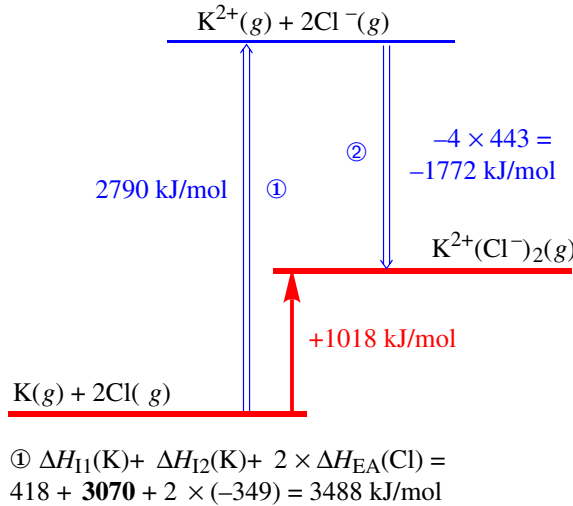


Figura 2.2. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de $K^+(Cl^-)_2(g)$.

- ① La ionización del potasio requiere ahora 3070 kJ/mol suplementarios (segunda energía de ionización del potasio). Esta energía es muy elevada porque supone arrancar un electrón de una configuración de gas noble.
 - ② La energía de atracción electrostática para $K^+(Cl^-)_2$ es cuatro veces superior que para K^+Cl^- , pues el catión tiene doble carga y atrae a dos aniones (para simplificar se ha supuesto que la distancia catión-anión es igual en ambos casos).
- Como resultado, la formación de $K^+(Cl^-)_2(g)$ es desfavorable.

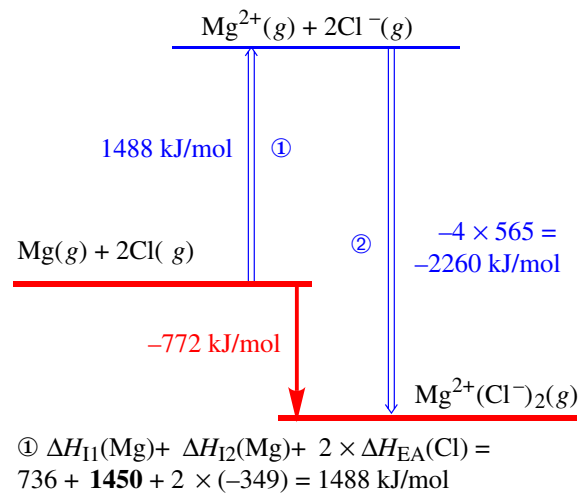
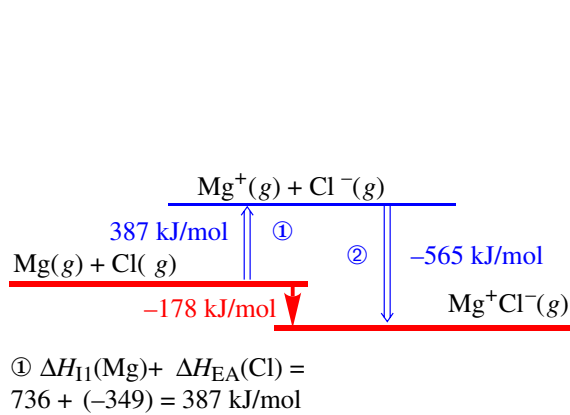


Figura 2.3. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de (a) $Mg^+Cl^-(g)$ y (b) $Mg^{2+}(Cl^-)_2(g)$. La formación de esta segunda especie es más favorable ya que la segunda entalpía de ionización del magnesio (1450 kJ/mol) es compensada por el aumento en la energía de atracción electrostática ②.

2.2 El enlace covalente: el enlace del par de electrones

Compartimiento de electrones. El modelo iónico no puede explicar la formación de muchos enlaces. Por ejemplo, no justifica la estabilidad de los enlaces de elementos centrados en la tabla periódica (figura 2.4), ni la existencia de compuestos formados no por partículas iónicas sino por partículas neutras llamadas *moléculas*. El compartimiento de electrones es un modelo alternativo a la formación de iones.

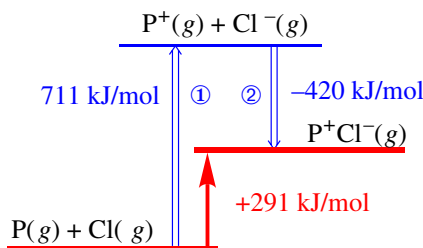


Figura 2.4. La estabilidad de un enlace P-Cl no puede ser justificada mediante un modelo iónico. El alto potencial de ionización del fósforo (1060 kJ/mol) no es compensado por la atracción entre iones, resultando en un proceso de formación endotérmico (+291 kJ/mol).

① $\Delta H_I(P) + \Delta H_{EA}(Cl) = 1060 + (-349) = 711$ kJ/mol

Teoría de Lewis. En 1916, Lewis propuso que la formación de un *enlace covalente* se produce por compartimiento de *dos* electrones. El descubrimiento posterior del principio de Pauli justifica que los electrones se compartan por pares. Dos átomos pueden formar un enlace *simple*, compartiendo un sólo par de electrones, o enlaces *múltiples* (*doble*, *triple*, etc.), compartiendo dos o más pares. El número de pares electrónicos compartidos se llama *orden o multiplicidad de enlace*. Las estructuras de Lewis son representaciones en las que se indica, mediante puntos y guiones, la distribución de los electrones de

valencia en pares solitarios y pares de enlace entre los átomos que constituyen un compuesto.

Más información en la página Web <http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM>.

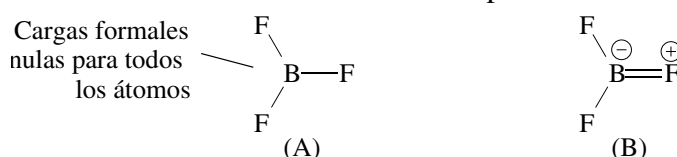
Regla del octeto. “Cuando los átomos reaccionan, tienden a conseguir una esfera externa de ocho electrones.” Esta es una regla empírica que encuentra su justificación en la tendencia a la ocupación que tienen los orbitales ns y np (4 orbitales, 8 electrones). Sin embargo, no es una regla universal, existiendo varios tipos de excepciones a la regla del octeto:

- *Compuestos de octeto expandido*, como el PCl_5 , donde el fósforo se supone rodeado de 10 electrones. Se observan octetos expandidos para elementos del 3º período y siguientes, lo que se suele justificar por la existencia en la capa de valencia de también orbitales nd , aunque este argumento es dudoso.
- *Compuestos con octeto incompleto*, como el BF_3 donde el boro se supone rodeado de 6 electrones. Aún así, las propiedades del BF_3 vienen influenciadas por su tendencia a completar el octeto.
- *Moléculas con número impar de electrones (radicales)*, como el NO. Los radicales de los grupos principales son raramente estables debido a la tendencia a aparear los electrones y obtener el octeto, por ejemplo, enlazándose entre sí. Sin embargo, existen algunas excepciones como el NO.
- *Metales de transición*, para los que tenemos disponibles 9 orbitales, uno ns , tres np y cinco $(n-1)d$. Podría pensarse en una elevada tendencia de los metales de transición a completar 18 electrones, pero los orbitales d , que pertenecen a una capa anterior, son menos reactivos que los s y p y tienen menor tendencia a ser ocupados. Aunque para estos elementos existe la regla de los 18 electrones, su cumplimiento es muy limitado y el número de electrones es muy variable entre 8 y 18, incluyendo números impares ya que, por la misma razón, los radicales estables en compuestos de transición no son nada raros. Dadas las diferencias existentes entre grupos principales y de transición, en el estudio del enlace químico, dejaremos un tanto de lado los compuestos de estos últimos.

Carga formal. La *carga formal* de un átomo en una molécula se asigna asumiendo que cada átomo ve compensada su carga nuclear por *uno* de los electrones de cada uno de sus *pares de enlace* (de acuerdo con un igual compartimiento) y por los *dos* electrones de cada uno de sus *pares solitarios* (que sólo le pertenecen a él). La experiencia indica que las estructuras de Lewis más estables son normalmente:

- las que poseen cargas formales más pequeñas, y
- colocan las cargas negativas preferentemente sobre los átomos más electronegativos.

De acuerdo a este criterio, la estructura de Lewis más adecuada para el trifluoruro de boro es la A:



El criterio de las cargas formales, junto a la regla del octeto, permite estimar cuál o cuáles son las estructuras de Lewis más razonables para una molécula determinada. En ocasiones, como es el caso del BF_3 , cada criterio predice, para una misma molécula, una estructura diferente. No siempre es fácil señalar cuál es la más adecuada, aunque algunas ideas se dan a continuación.

Cómo escribir una estructura de Lewis. Se pueden seguir los siguientes pasos:

- 1 Cuenta el número total de electrones de valencia, considerando la carga iónica.
- 2 Escribe el esqueleto de la estructura, uniendo los elementos por enlaces simples. Por supuesto, es necesario conocer con anterioridad la forma en la que están unidos los átomos.

Opción A (regla del octeto).

- 3 Añade a los enlaces simples el número de enlaces múltiples necesario para poder cumplir la regla del octeto. El número total de enlaces necesarios es igual a $(\text{número de átomos} \times 8 \text{ (ó } \times 2) - \text{número de}$

multiplicidad del enlace (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Longitudes medias de enlaces simples y múltiples en ångströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

H-H	0,74	F-F	1,28	Cl-Cl	2,00	Br-Br	2,28	I-I	2,66				
H-F	0,92	H-Cl	1,27	H-Br	1,42	H-I	1,61	O-H	0,94	N-H	0,98	C-H	1,10
O-O	1,32	N-N	1,40	C-C	1,54	N-O	1,36	C-O	1,43	C-N	1,47		
				C=C	1,34	N=O	1,15	C=O	1,22	C=N	1,27		
				C≡C	1,21	N≡O	1,08	C≡O	1,13	C≡N	1,15		

Entalpía de enlace. La *entalpía de enlace* (ΔH_E) es la puesta en juego en el proceso de ruptura de enlaces en el estado gaseoso. Así, la entalpía de enlace para el hidrógeno es la correspondiente al proceso $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$. La entalpía de un enlace aumenta al aumentar la multiplicidad del enlace (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Entalpías medias de enlace en kilojulios por mol

H-H	436	F-F	158	Cl-Cl	242	Br-Br	193	I-I	151				
H-F	565	H-Cl	431	H-Br	366	H-I	299	O-H	463	N-H	388	C-H	412
O-O	157	N-N	163	C-C	348	N-O	200	C-O	360	C-N	305		
O=O	496	N=N	409	C=C	612	N=O	600	C=O	743	C=N	615		
		N≡N	944	C≡C	837			C≡O	1070	C≡N	891		

2.4 La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR)

A diferencia del enlace iónico, el enlace covalente es *direccional*. La forma de una molécula explica una parte esencial de sus propiedades. La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR) hace una simple adición a las ideas de Lewis que permite prever la forma de una molécula dada: “Los pares electrónicos se repelen unos a otros, por lo que se sitúan lo más alejados posible entre sí”.

Moléculas sin pares solitarios. La VSEPR predice las siguientes formas de moléculas:

Molécula	Estructura de Lewis	Pares electrónicos	Geometría molecular
BeCl₂		2	 lineal
BF₃		3	 triangular plana
CH₄		4	 tetraédrica
PCl₅		5	 bipirámide trigonal
SF₆		6	 octaédrica

Moléculas con pares solitarios. Para los pares solitarios se sigue el mismo esquema que para los pares de enlace. Ahora bien, la forma de una molécula viene dada por la disposición de los átomos alrededor del

átomo central, por lo que los pares solitarios son, desde ese punto de vista, transparentes. Por otra parte, los pares solitarios ocupan un espacio mayor y más cercano al átomo que los pares de enlace, pues mientras aquellos son atraídos por un único núcleo éstos lo son por dos. Para disminuir las repulsiones, los ángulos tienen que ser mayores alrededor de los pares solitarios y decrecer en el orden (PS,PS) > (PS,PE) > (PE,PE) [PE = par de enlace, PS = par solitario]. En una molécula con pares solitarios de geometría electrónica tetraédrica, los ángulos no son iguales a 109,5°, sino que son mayores en torno a los pares solitarios y, por tanto, menores entre pares de enlace. Así, el ángulo H–N–H es de 107° en NH₃ y el H–O–H es de 105° en H₂O.

<i>Mol.</i>	<i>Est. de Lewis</i>	<i>PE PS P</i>	<i>Geometría electrónica</i>	<i>Geometría Molecular</i>
SnCl ₂		2 1 3	triangular plana	angular
NH ₃		3 1 4	tetraédrica	pirámide trigonal
H ₂ O		2 2 4	tetraédrica	angular
SF ₄		4 1 5	bipirámide trigonal	tetraedro deformado o balancín
ClF ₃		3 2 5	bipirámide trigonal	forma de T
I ₃ ⁻		2 3 5	bipirámide trigonal	lineal
BrF ₅		5 1 6	octaédrica	pirámide cuadrada
XeF ₄		4 2 6	octaédrica	plano-cuadrada

En una bipirámide trigonal, los tres vértices situados en el plano ecuatorial no son equivalentes con los

dos situados en los ápices. Un vértice ecuatorial tiene como vecinos más próximos dos ecuatoriales a 120° y dos axiales a 90° , mientras que uno apical tiene tres vecinos próximos a 90° . Al haber más espacio en las posiciones ecuatoriales, los pares solitarios ocupan preferentemente estas posiciones. Por la misma razón, en un octaedro dos pares solitarios se colocan en posiciones opuestas.

Moléculas con sustituyentes de distinta electronegatividad Un sustituyente electronegativo retira densidad electrónica del átomo central de forma que el par de enlace ocupa más espacio en torno al átomo sustituyente que en torno al central. Cuanto más electronegativo sea el sustituyente, menor es el espacio que ocupa el par electrónico en el átomo central y, en consecuencia, los ángulos entre enlaces a átomos muy electronegativos son menores que a átomos menos electronegativos. Por ejemplo, el ángulo X–P–X es de $97,8^\circ$ en PF_3 , $100,3^\circ$ en PCl_3 y $101,0^\circ$ en PBr_3 .

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

Molécula	Estructura de Lewis	Enlaces	PS	Geometría molecular
CO_2		2	0	lineal
C_2H_4		3	0	trigonal plana
SOF_4		5	0	bipirámide trigonal
XeO_2F_2		4	1	balancín

2.5 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos

La mayor parte de los enlaces no son ni puramente iónicos ni puramente covalentes. La ionicidad de un enlace covalente lo relacionamos con el concepto de *electronegatividad*, mientras que el carácter covalente de un enlace iónico nos lleva al concepto de *polarización*.

Electronegatividad. Los enlaces de moléculas homodiatómicas como H_2 son covalentes puros. En una molécula heterodiatómica como el HF, el par de enlace está más localizado sobre el flúor, produciendo una *carga parcial* positiva sobre el hidrógeno, y una negativa sobre el flúor. Un enlace de este tipo se llama *polar*, ya que presenta un momento dipolar eléctrico. La capacidad de cada átomo de atraer los electrones del enlace covalente determina la distribución de cargas y se llama *electronegatividad*. A continuación se describen algunos de los métodos desarrollados para cuantificar la electronegatividad.

Escala de Pauling. Esta escala se basa en analizar el carácter iónico de un enlace covalente en términos de resonancia y en suponer que la entalpía de resonancia iónica (figura 2.5) es una medida de la participación iónica en el enlace y, por tanto, de la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

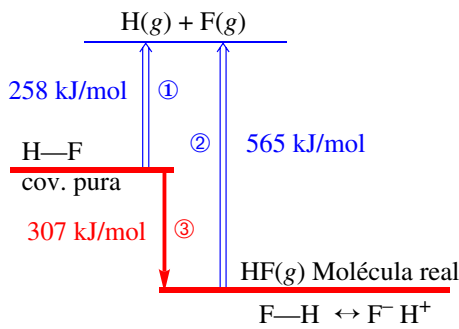
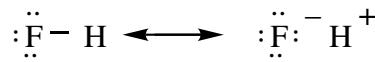


Figura 2.5. Entalpía de resonancia iónica.

- ① Formación de un enlace covalente puro HF a partir de los átomos gaseosos. Esta entalpía no puede obtenerse experimentalmente y se estima suponiendo que es la media geométrica de las entalpías de enlace de sus átomos:

$$\Delta H_E(\text{F-H, estimada}) = \sqrt{\Delta H_E(\text{H-H}) \times \Delta H_E(\text{F-F})} = \sqrt{153 \times 436} = 258 \text{ kJ/mol}$$
- ② Formación de un enlace "real" a partir de los átomos gaseosos. Esta es la entalpía de enlace obtenida experimentalmente.
- ③ La diferencia entre ambas energías se debe a la participación de la estructura iónica en el enlace real, por lo que se llama *entalpía de resonancia iónica*.

Pauling definió su escala de forma que la diferencia de electronegatividad se obtiene según la ecuación

$$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}} = \frac{1}{10} \sqrt{\Delta H(\text{resonancia iónica, en kJ/mol})} = \frac{1}{10} \sqrt{307} = 1,9$$

fijando arbitrariamente $\chi_{\text{H}} = 2,1$, por lo que $\chi_{\text{F}} = 4,0$ (figura 2.6).

Los enlaces con una diferencia de electronegatividad menor de 1 se pueden considerar covalentes, mientras que los enlaces con una diferencia mayor de 2 se pueden considerar iónicos (figura 2.7).

1																	18					
H																	He					
2,1																						
2																						
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne	
1,0	1,5															2,0	2,5	3,0	3,5	4,0		
3																	13	14	15	16	17	
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1,0	1,2															1,5	1,8	2,1	2,5	3,0		
4	5	6	7	8	9	10	11	12									Kr					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br						
0,9	1,0	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9	2,1	2,4	2,8						
5	6	7	8	9	10	11	12									Xe						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						
0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	2,1	2,5						
6	7	8	9	10	11	12									Rn							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						
0,8	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,7	1,9	1,9	1,8	1,9	1,7	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1						
7	8	9																				
Fr	Ra	Ac																				
0,8	1,0	1,1																				

Figura 2.6. Valores de electronegatividad de los elementos, salvo gases nobles, en la escala de Pauling, ordenados según la tabla periódica. La electronegatividad aumenta al ir hacia la derecha en un periodo y hacia arriba en un grupo.

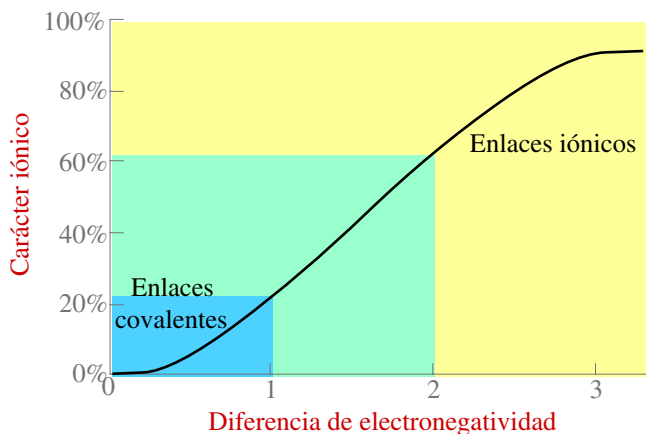


Figura 2.7. Gráfica que relaciona el carácter iónico de un enlace con la diferencia de electronegatividad de los dos átomos enlazados, según una fórmula propuesta por Pauling. El carácter iónico crece con la diferencia de electronegatividad. Incluso en CsF (con la diferencia de electronegatividad más grande), el enlace es solo 95% iónico.

Escala de Allred-Rochow. Otra medida de la electronegatividad puede ser la fuerza ejercida por la carga nuclear efectiva en la periferia del átomo. Suponiendo el átomo como una esfera de tamaño r , la fuerza que el átomo ejerce sobre la densidad electrónica de otro átomo que se coloque en su vecindad es proporcional a Z^*/r^2 , donde Z^* es la carga nuclear efectiva sobre el orbital de valencia. Este es el origen de la definición de electronegatividad de Allred-Rochow:

$$\chi_{AR} = 0,359 \frac{Z^*}{(r, \text{ en } \text{Å})^2} + 0,744$$

Los coeficientes 0,359 y 0,744 se introducen para que los valores obtenidos sean comparables con los de Pauling. Con la escala de Allred-Rochow se gana conocimiento sobre la variación de la electronegatividad a través de la tabla periódica, pues ya conocemos cómo varían Z^* y r de elemento a elemento.

Factores que afectan a la electronegatividad. Las escalas de Pauling y de Allred-Rochow asignan un

único valor de electronegatividad a cada átomo. Sin embargo, la capacidad de un átomo para atraer electrones está influenciada por el ambiente que le rodea. Factores importantes son la carga del átomo, la hibridación de los orbitales atómicos que participan en un enlace dado, otros sustituyentes, etc. Las escalas de Mulliken y de Jaffé permiten asignar varios valores de electronegatividad a un mismo átomo.

Escala de Mulliken. El compartimiento no igualitario de electrones entre átomos en un enlace de una molécula hace que uno gane densidad electrónica (convirtiéndose en parte en un anión) y el otro la pierda (convirtiéndose en parte en un catión). Valores altos de la afinidad electrónica y de la energía de ionización de un átomo significan que el átomo gana un electrón con facilidad y lo pierde con dificultad, lo que sugiere que es muy electronegativo. Mulliken propuso como definición de electronegatividad

$$\chi_M = \frac{I_v + EA_v}{2} \quad \begin{array}{l} I_v = \text{Energía de ionización en el estado de valencia} \\ EA_v = \text{Afinidad electrónica en el estado de valencia} \end{array}$$

Por *estado de valencia* puede entenderse el estado del átomo libre o el que se supone que tiene en una molécula dada (figura 2.8). En ocasiones se emplea una ecuación ligeramente modificada, que da los valores de electronegatividad de Mulliken en unidades de Pauling:

$$\chi_M = 0,336 \frac{I_v + EA_v}{2} - 0,207 \quad I_v \text{ y } EA_v, \text{ en eV}$$

La electronegatividad de un átomo se incrementa con el carácter *s* del orbital híbrido que participa en el enlace (figura 2.9).

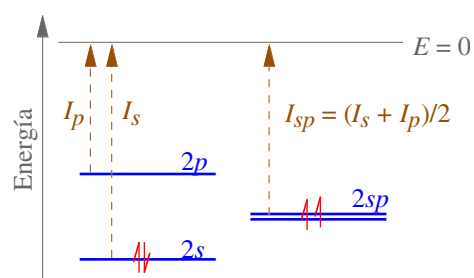


Figura 2.8. La energía de ionización experimental del berilio se relaciona con la configuración electrónica $2s^2$ del átomo libre en su estado de menor energía (I_s). El átomo libre se puede excitar pasando un electrón del nivel $2s$ al $2p$ y medir la energía de ionización en este estado (I_p). El estado de valencia del berilio en el BeCl_2 es distinto al del átomo libre y se supone que corresponde a situar los electrones de valencia en dos híbridos sp . La energía de ionización en el estado de valencia (I_{sp}) es la media de I_s e I_p . El mejor valor de electronegatividad para el berilio en el BeCl_2 es el calculado a partir de la energía de ionización y afinidad electrónica en el estado de valencia sp .

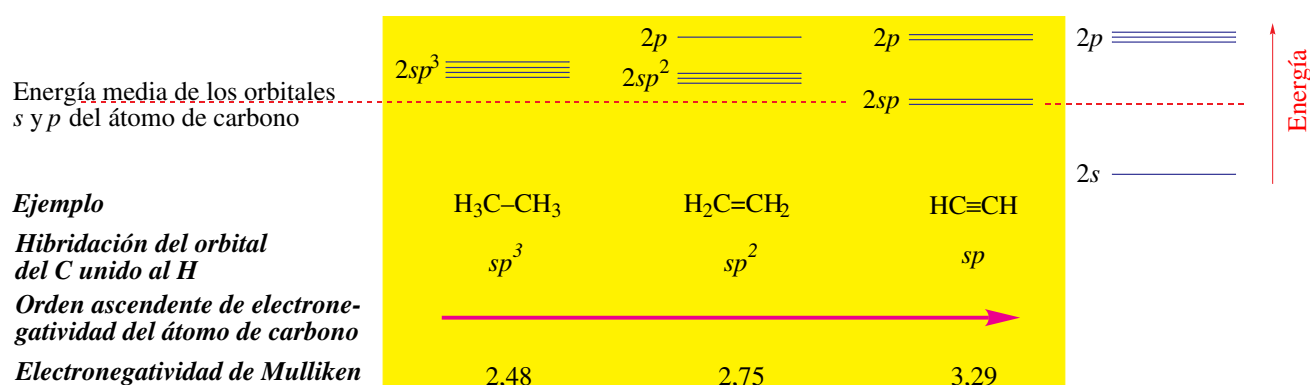


Figura 2.9. Hibridación y electronegatividad. El carbono participa en cada enlace C—H de etano, eteno o etino con un híbrido sp^3 , sp^2 o sp , respectivamente. En ese orden, los híbridos del carbono disminuyen su energía y aumentan su electronegatividad, tal como reflejan los valores de Mulliken. La electronegatividad del hidrógeno es 2,2, por lo que la polaridad del enlace C—H es mucho más elevada en etino que en etano. Experimentalmente se observa que el hidrógeno del etino es ácido, pero no el del etano.

Escala de Jaffé. Relaciona la electronegatividad con la carga parcial que soporta el átomo al definirla como la pendiente de la curva de la energía total del átomo frente a su carga (figura 2.10). La curva de energía es aproximadamente cuadrática

$$E = aq + bq^2$$

donde q es la carga y a y b son parámetros que varían con el átomo considerado. La electronegatividad de Jaffé, definida como la pendiente de la curva anterior, es

$$\chi_J = dE/dq = a + 2bq$$

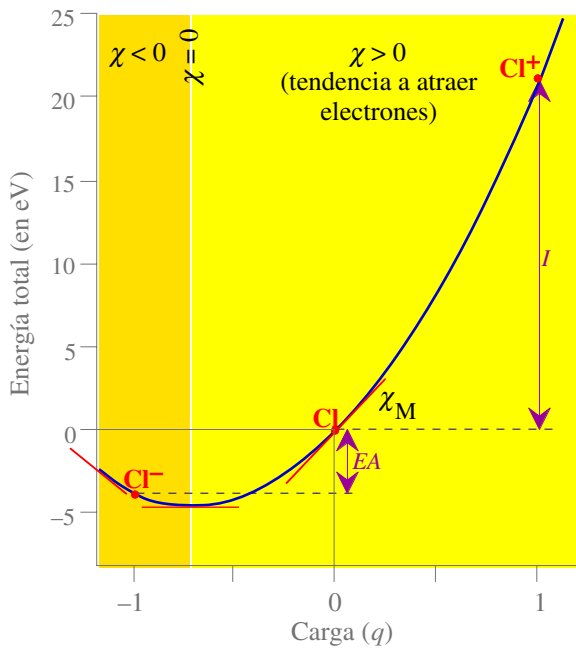


Figura 2.10. La energía total del átomo de cloro en función de su carga. Se toma arbitrariamente como nula la energía de un átomo neutro. En valores positivos de carga, la energía es alta. Al disminuir la carga, la energía desciende progresivamente hasta alcanzar un mínimo cerca de -1. A partir de este punto, aumenta. Este es el comportamiento esperado para un átomo electronegativo.

Jaffé ha propuesto que la pendiente de la curva es una medida de la electronegatividad. En valores positivos de carga, la electronegatividad es alta. Al disminuir la carga, desciende hasta llegar a un punto en que se hace nula: el cloro se ha saturado electrónicamente. A partir de ese punto, la electronegatividad se hace negativa, indicando que la especie es electropositiva, tiende a dar electrones, no a atraerlos

El parámetro a mide la *electronegatividad inherente* o *neutra* del átomo ($\chi_J = a$, si $q = 0$) y se simboliza χ_M . El parámetro b es una medida de la *dureza* del átomo (figura 2.11), y se simboliza η . De forma que

$$\chi_J = \chi_M + 2\eta q \quad E = \chi_M q + \eta q^2$$

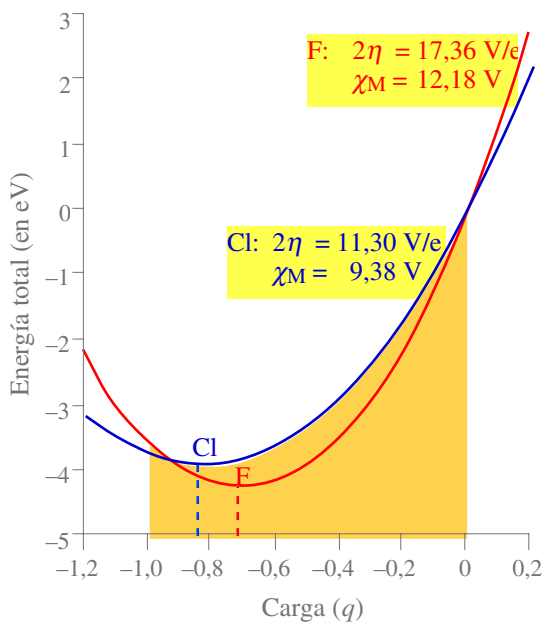


Figura 2.11. Curvas de energía total para el flúor y el cloro. El flúor tiene un valor alto de η , lo que se refleja en lo curvado de su gráfica. El resultado es que, aunque el flúor es un átomo muy electronegativo, se “satura” rápidamente (agota pronto su capacidad de atraer electrones, aprox. a -0,7). Por contra, el cloro, menos electronegativo que el flúor, se satura con más dificultad (a más de -0,8). Obsérvese que, como resultado, el ion F^- es menos electronegativo (más electropositivo) que el ion Cl^- .

Este hecho se relaciona con el pequeño tamaño del flúor. Los átomos pequeños poseen una capacidad limitada para donar o absorber densidad electrónica. Su densidad electrónica es muy compacta y se deforma con dificultad, es decir, son muy *duros*. El parámetro η es grande para los átomos *duros* como el flúor y pequeño para los *blandos*. Por ello se le denomina *dureza*.

Los átomos más duros son los átomos pequeños situados cerca del flúor. Los átomos más ligeros de un grupo son generalmente duros y los más pesados blandos.

Tanto la electronegatividad neutra χ_M como la dureza η están relacionadas con la energía de ionización y afinidad, es decir, con la energía de los *orbitales frontera*:

$$I = E_{+1} - E_0 = \chi_M + \eta \quad EA = E_0 - E_{-1} = -(\chi_M + \eta)$$

Sumando y restando ambas expresiones se obtiene que

$$I + EA = (\chi_M + \eta) - (\chi_M + \eta) = 2\chi_M \quad I - EA = I = \chi_M + \eta + (\chi_M + \eta) = 2\eta$$

La *electronegatividad neutra* es igual a $(I + EA)/2$, lo que equivale a la energía media de HOMO y LUMO (figura 2.12) (y también a la electronegatividad de Mulliken). La *dureza* es igual a $(I - EA)/2$, lo que equivale a la mitad de la diferencia de energía entre HOMO y LUMO (figura 2.12).

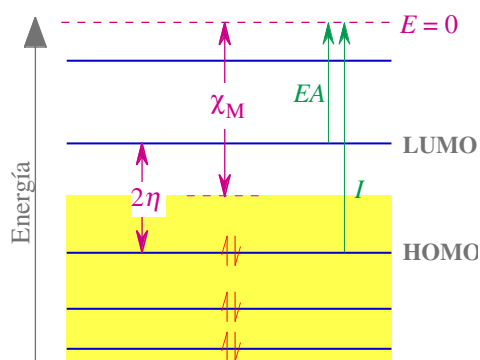


Figura 2.12. Interpretación de la electronegatividad neutra y de la dureza en términos de niveles de energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO).

$$\text{Electronegatividad absoluta } \chi_M = \frac{1}{2}(I + EA)$$

$$\text{Dureza } \eta = \frac{1}{2}(I - EA)$$

Los átomos son blandos cuando sus orbitales frontera están próximos.

HOMO = orbital ocupado de más alta energía.

LUMO = orbital vacío de más baja energía.

Tabla 2.3. Electronegatividades de los elementos de los bloques s y p*

Elem.	χ_P	χ_{AR}	Orb.	χ_J			Elem.	χ_P	χ_{AR}	Orb.	χ_J					
				χ_M	χ_M	2η					χ_M	χ_M	2η			
	(en unidades de Pauling)			(en V)				(en unidades de Pauling)			(en V)					
H	2,20	2,20	s	2,21	7,17	12,85	Ar				3,20					
Li	0,98	0,97	s	0,84	3,10	4,57	K	0,82	0,91	s	0,77	2,90	2,88			
Be	1,57	1,47	sp	1,40	4,78	7,59	Ca	1,00	1,04	sp	0,99	3,30	4,74			
B	2,04	2,01	sp ³	1,81	5,99	8,90	Ga	1,81	1,82	sp ²	1,82	6,02	7,48			
			sp ²	1,93	6,33	9,91				Ge	2,01	2,02	sp ³	2,50	8,07	6,82
			sp ³	2,48	7,98	13,27							As	2,18	2,20	sp
C	2,55	2,50	sp ²	2,75	8,79	13,67	Se	2,55	2,48	p	2,18	7,10				9,16
			sp	3,29	10,39	14,08				Br	2,96	2,74				sp ³
			sp ³	3,68	11,54	14,78							Kr	2,9	2,94	p
			sp ²	4,13	12,87	15,46				Rb	0,82	0,89				s
N	3,04	3,07	sp	5,07	15,68	16,46	Sr	0,95	0,99	sp	0,85	3,14	4,41			
			p	3,04	9,65	15,27	In	1,78	1,49	sp ²	1,57	5,28	6,79			
			sp ³	4,93	15,25	18,28	Sn	1,96	1,72	sp ³	2,44	7,90	5,01			
			sp ²	5,54	17,07	19,16	Sb	2,05	1,82	p	1,46	4,96	7,57			
O	3,44	3,50	p	3,90	12,18	17,36	Te	2,10	2,01	p	2,08	6,81	8,46			
F	3,98	4,10	p	3,90	12,18	17,36	I	2,66	2,21	sp ³	3,04	9,66	10,91			
Ne		4,84					Xe	2,60	2,40							
Na	0,93	1,01	s	0,74	2,80	4,67	Cs	0,79	0,86							
Mg	1,31	1,23	sp	1,17	4,09	6,02	Ba	0,89	0,97							
Al	1,61	1,47	sp ²	1,64	5,47	6,72	Tl	2,04	1,44							
Si	1,90	1,74	sp ³	2,25	7,30	9,04	Pb	2,33	1,55							
P	2,19	2,06	p	1,84	6,08	9,31	Bi	2,02	1,67							
			sp ³	2,79	8,90	11,33										
S	2,58	2,44	p	2,28	7,39	10,01										
			sp ³	3,21	10,14	10,73										
Cl	3,16	2,83	p	2,95	9,38	11,30										

* Datos extraídos de J. E. Huheey "Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad" Ed. Harla, 1981.

Electronegatividad de grupos. Los sustituyentes que posee un átomo afectan a su electronegatividad. Así, el carbono no presenta la misma capacidad de atraer electrones en el grupo CH₃ que en el CF₃. Muchos métodos como el de Mulliken–Jaffé son aplicables al cálculo de electronegatividades de grupos. Los valores calculados para algunos grupos se dan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Electronegatividades de algunos grupos

Grupo	χ_M (en unid. Pauling)	χ_M (en V)	2η (en V/e)
CH ₃	2,28	7,45	4,64
CH ₂ CH ₃	2,29	7,52	3,78
CF ₃	3,55	10,50	5,32
CCl ₃	2,83	10,12	4,33
CBr ₃	2,59	9,87	3,96
CI ₃	2,51	9,43	3,77

Cálculo de cargas parciales. La carga parcial que soporta un átomo en una molécula puede ser estimada

experimentalmente con técnicas como la medida de momentos dipolares o calculada teóricamente por métodos cuánticos. Alternativamente, Sanderson ha propuesto un método grosero pero simple para calcular cargas parciales por igualación de las electronegatividades de Jaffé de los átomos de la molécula.

Polarización. Reglas de Fajans. Un método alternativo al seguido hasta ahora para estudiar las situaciones intermedias iónico-covalentes es partir de un enlace iónico y considerar cómo puede adquirir cierta covalencia. Los cationes pueden deformar (*polarizar*) la distribución de carga de un anión, atrayéndola hacia sí. Si la deformación es muy grande, obtenemos un enlace covalente (figura 2.13). Los aniones muy *polarizables o blandos* son distorsionados fácilmente por cationes muy *polarizantes*, produciendo enlaces de un elevado grado de covalencia. Las siguientes reglas cualitativas conocidas como *reglas de Fajans* permiten interpretar el grado de covalencia de un enlace iónico:

- Los aniones grandes y de alta carga son blandos, es decir, muy polarizables.
- Los cationes pequeños y de alta carga polarizan más que los grandes y de baja carga.
- Los cationes de metales de transición son más polarizantes que los de los grupos principales.

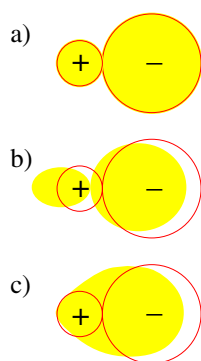


Figura 2.13. Efectos de la polarización.

(a) Par iónico idealizado sin polarizar.

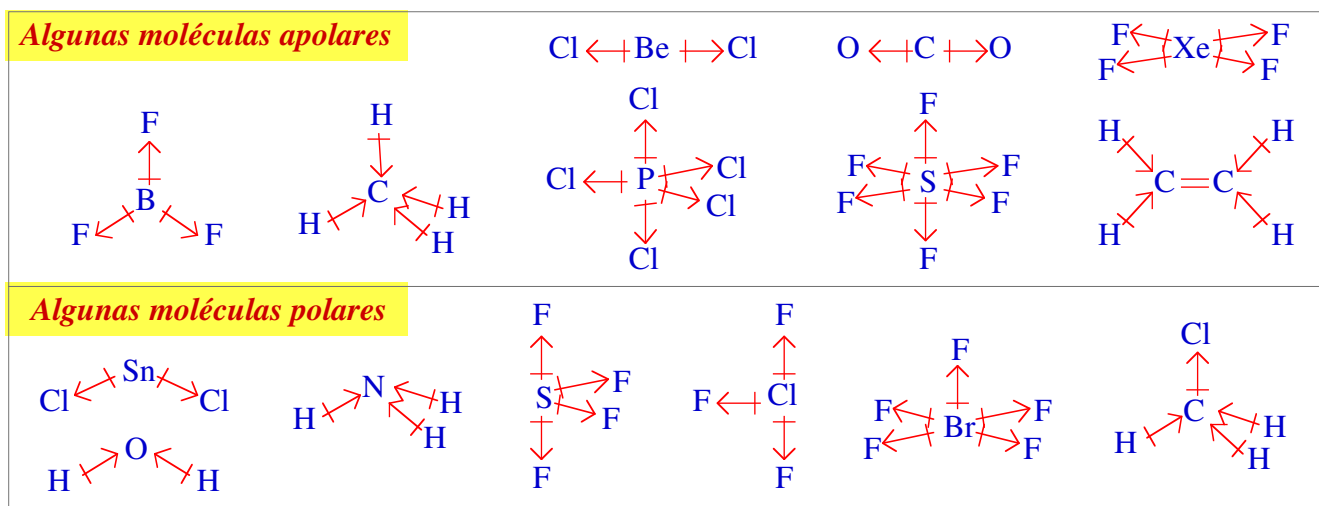
(b) Par iónico polarizado. Obsérvese que ambos, catión y anión, se polarizan mutuamente. Sin embargo, la polarización significativa para el grado de covalencia es la del anión por el catión.

(c) Polarización suficiente para formar un enlace. El catión ha deformado tanto al anión que se ha formado un enlace covalente.

Las líneas punteadas simbolizan iones hipotéticos no polarizados.

2.6 Las moléculas polares

Una de las propiedades que depende de la forma de una molécula es su *polaridad*. Una *molécula polar* es una molécula con un momento dipolar eléctrico no nulo. Es importante diferenciar entre *enlace polar* y *molécula polar*. En algunas moléculas, la suma de los momentos dipolares de los enlaces puede ser nula, dando lugar a una molécula no polar.



Bibliografía

Atkins, págs. 277–317; Whitten, págs. 145–175, 447–449; Butler, págs. 68–71, 107–114; Shriver, págs. 38–42, 123–130; Sharpe, págs. 139–152, 174–176.

Bibliografía complementaria

- 1 H. Weyl, “Simetría”, McGraw–Hill, Madrid, 1990, 130 páginas.

2 P. W. Atkins, "Molecules", W. H. Freeman and Company, New York, 1987, 197 páginas.

Seminarios

iones

- 2.1 Da la fórmula de:
- los cationes formados por K, Ca y Sc.
 - los aniones formados por S y Cl.
 - los compuestos iónicos que contienen un catión de a) y un anión de b).
- 2.2 Escribe la fórmula de los haluros (aniones de los halógenos) con catión del grupo 1 en los que anión y catión sean isoelectrónicos (mismo número de electrones).
- 2.3 Indica cuáles de las siguientes fórmulas no representa un compuesto iónico estable y por qué:
- BaCl₂, b) KF, c) SrS, d) Ca₂O₃, e) NaBr₂, f) Li₂S, g) AlF₄.
- estructuras de Lewis, regla del octeto, carga formal, resonancia**
- 2.4 El nitrógeno forma el trifluoruro NF₃, mientras que NF₅ no existe. Del fósforo se conocen ambos, PF₃ y PF₅.
- Escribe las estructuras de Lewis del NF₃, PF₃ y PF₅.
 - Da explicaciones al hecho de que el PF₅ sea estable pero no el NF₅.
 - A la luz de dichas explicaciones, ¿cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que no existan?: OF₂, OF₄, OF₆, SF₂, SF₄, SF₆. Escribe, en cada caso, la estructura de Lewis acompañada de los comentarios oportunos.
- 2.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos podrían tener octetos expandidos?
- C, b) P, c) O, d) F, e) Cl, f) B, g) Se, h) Sn.
- 2.6 Define: octeto expandido, octeto incompleto, carga formal, par de enlace, par solitario.
- 2.7 ¿Qué significa el concepto de resonancia?
- 2.8 Una de las estructuras de Lewis posibles para el ácido hidrazoico es $\text{H}-\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}:$
- Dibuja otras dos estructuras de resonancia para esta molécula.
 - ¿Es $\begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:N} \quad \text{N}-\text{H} \end{array}$ otra forma de resonancia para el ácido hidrazoico?
- 2.9 Selecciona de cada par de estructuras de Lewis, la que posiblemente haga una contribución dominante a un híbrido de resonancia.
- $\text{:}\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{F}}:$ o $\text{:}\ddot{\text{F}}=\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{F}}:$
 - $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ o $\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$
 - $\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}:$ o $\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}:$
 - $\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:$ o $\text{:}\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$
 - $\left\{ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{P}=\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right\}^{3-}$ o $\left\{ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}=\text{P}=\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right\}^{3-}$
- 2.10 a) Dibuja las tres estructuras resonantes posibles para el ion cianato, NCO⁻. En base a las cargas formales, decide cuál es la estructura que tiene una distribución de carga más razonable.
- b) El anión fulminato, CNO⁻, se diferencia del anterior en que el nitrógeno está en el centro y en que es muy inestable (el fulminato de mercurio se utiliza como detonante). Da una explicación, en base a las cargas formales, para esta inestabilidad.
- 2.11 Escribe estructuras de Lewis para las siguientes moléculas. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.
- BrF, b) S₂, c) Cl₂, d) P₂, e) BeCl₂, f) CS₂, g) SO₃, h) ICl₃, i) BF₃, j) CBr₄, k) SiH₄, l) NCl₃, m) SeF₆, n) PF₃, o) SF₂, p) XeO₃, q) SO₂, r) SF₆, s) ClO₂, t) IF₅, u) OF₂, v) H₂Te, w) N₂F₂, x) POBr₃.

- 2.12 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes oxoácidos. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.
 a) HClO_3 , b) H_2SO_4 , c) H_3PO_4 .
- 2.13 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes iones. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.
 a) CN^- , b) BF_4^- , c) CH_3^- , d) PH_4^+ , e) ClO^- , f) SO_4^{2-} , g) PO_4^{3-} , h) HSO_3^- , i) CO_3^{2-} , j) O_2^- .
- 2.14 Escribe las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias orgánicas:
 a) CHClF_2 (un clorofluorocarbono), b) HCOOH (ácido fórmico), c) $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ (acetonitrilo), d) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ (metanol), e) H_2CCHCl (cloruro de vinilo).
- 2.15 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes sales.
 a) NaClO , b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, c) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.

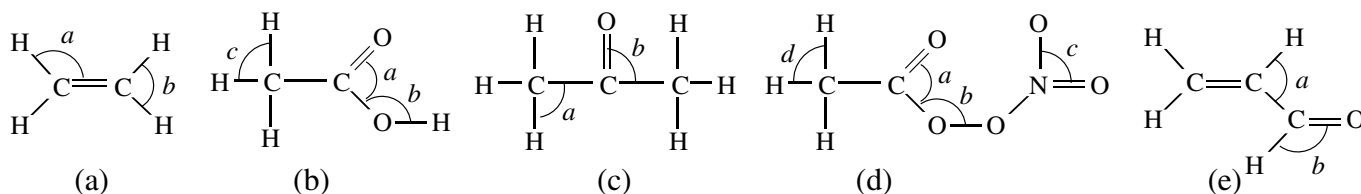
orden de enlace, energía de enlace, longitud de enlace

- 2.16 Define: orden de enlace, entalpía de enlace.
- 2.17 Escribe la estructura de Lewis del S_2 . ¿Es de esperar que la energía de enlace del S_2 sea mayor o menor que la del Cl_2 ?
- 2.18 ¿En qué molécula es el enlace N–N más largo y en cuál más débil?
 a) H_2NNH_2 , b) N_2 , c) NNO .
- 2.19 Considera los enlaces carbono–oxígeno en el formaldehído (H_2CO) y en el monóxido de carbono (CO). ¿En qué molécula es el enlace carbono–oxígeno más largo? ¿En cuál es más débil?
- 2.20 Considera los enlaces nitrógeno–oxígeno en NO_2^+ y en NO_3^- . ¿En qué ion es el enlace nitrógeno–oxígeno más corto?
- 2.21 Compara las longitudes de los enlaces carbono–oxígeno en el anión formiato, HCO_2^- , y en el anión carbonato, CO_3^{2-} . ¿En qué ion es el enlace carbono–oxígeno más corto?
- 2.22 Cuando en disolución se disocia el ácido acético, se produce el ion acetato. Los dos enlaces carbono–oxígeno de este ion tienen la misma longitud. Escribe las estructuras resonantes del ion acetato que expliquen este hecho.
- 2.23 En la molécula ONNO_2 hay dos distancias de enlace nitrógeno–oxígeno claramente diferentes, una más corta (1,14 Å) y la otra más larga (1,22 Å). ¿Podrías decir a qué enlace o enlaces N–O corresponde la distancia más corta?

teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia

Ejercicios interactivos en la página Web <http://www2.uah.es/edejesus/interactivos/inicio.htm>

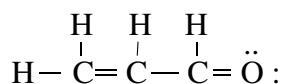
- 2.24 Predice la forma de cada una de las siguientes moléculas:
 a) BeCl_2 , b) CS_2 , c) SO_3 , d) ICl_3 , e) BF_3 , f) CBr_4 , g) SiH_4 , h) NCl_3 , i) SeF_6 , j) PF_3 , k) SF_2 , l) XeO_3 , m) SO_2 , n) SF_6 , o) ClO_2 , p) IF_5 , q) OF_2 , r) H_2Te , s) N_2F_2 , t) POBr_3 .
- 2.25 Predice la forma de cada uno de los siguientes iones:
 a) H_3O^+ , b) ClO_2^- , c) NO_2^- , d) SO_3^{2-} , e) NH_4^+ , f) SO_4^{2-} , g) PO_4^{3-} .
- 2.26 Predice la forma alrededor del átomo escrito en *cursiva*:
 a) CH_3-CH_3 , b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, c) $\text{CH}\equiv\text{CH}$, d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, e) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.
- 2.27 Estima el valor de los ángulos de enlace marcados con un arco y una letra minúscula:



- 2.28 Para cada ion o molécula, di un átomo A de los grupos principales para el que se correspondan la fórmula y la estructura:
- a) $[\text{AH}_3]$ triangular plana b) $[\text{AH}_3]$ piramidal c) $[\text{AH}_3]^-$ piramidal d) $[\text{AH}_4]^-$ tetraédrica
 e) $[\text{AH}_4]^{2-}$ tetraédrica f) $[\text{AH}_2]$ lineal g) $[\text{AH}_2]$ angular
- 2.29 Contrariamente a lo que predice la VSEPR, en el Li_2O , la disposición de los dos litios con respecto al oxígeno es lineal. Busca una explicación a este hecho, teniendo en cuenta el modelo de enlace en el que se basa esta teoría.
- 2.30 Para la molécula $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$, ¿el ángulo FCF es mayor o menor que el FCO?
- 2.31 Compara los ángulos de enlace que se predicen para los siguientes pares de moléculas:
 a) CH_4 , NH_3 , b) OF_2 , OCl_2 , c) OF_2 , OH_2 , d) NH_3 , NF_3 , e) PH_3 , NH_3 .

electronegatividad y polarización

- 2.32 ¿Para cuáles de las siguientes moléculas será más grande la diferencia entre la energía de enlace experimental y la energía de enlace estimada haciendo la media geométrica de las energías de enlace de sus átomos constituyentes?: IBr , BrF , HBr , Cl_2 , NO .
- 2.33 Las electronegatividades de Mulliken para el B sp^3 (por ejemplo en BF_4^-) y el B sp^2 (por ejemplo en BF_3) son 1,81 y 1,93, respectivamente. Relaciona este resultado con la energía de los orbitales atómicos.
- 2.34 Teniendo en cuenta el valor de electronegatividad de cada átomo, indica cuál es el enlace más polar de cada par y qué sentido tiene la polaridad:
 a) C–N o N–O; b) P–S o S–Cl; c) Sn–I o C–I.
- 2.35 Ordena los siguientes enlaces de menor a mayor polaridad, señalando en cada caso el átomo que está cargado más negativamente: P–O, P–P, P–C, P–N.
- 2.36 La molécula de debajo es la acroleína, el material de partida para algunos plásticos.

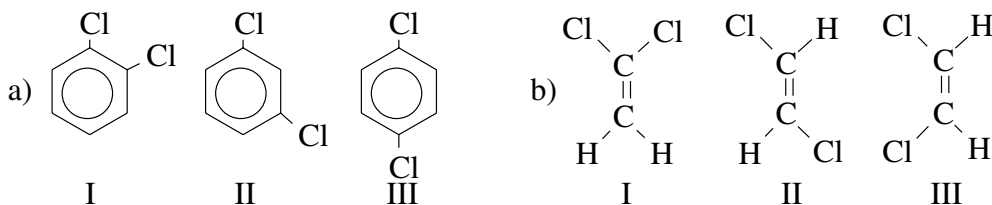


¿Cuál es el enlace más polar en la molécula?

- 2.37 ¿Cuál de los siguientes iones presenta un mayor poder polarizante?
 a) Cu^{2+} o Ag^+ ; b) K^+ o Be^{2+} ; c) Ti^{4+} o Li^+ .
- 2.38 Ordena los siguientes cationes en orden creciente de poder polarizante: K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cs^+ .
- 2.39 Ordena los siguientes aniones en orden creciente de polarizabilidad: F^- , P^{3-} , N^{3-} , O^{2-} .
- 2.30 Elige el compuesto de cada pareja que tenga mayor carácter iónico:
 a) CaO o MgO , b) CaO o CaS , c) MgO o MgS , d) CaS o MgS .
- 2.41 Clasifica los siguientes compuestos como principalmente iónicos o significativamente covalentes:
 a) AgF , b) AgI , c) AlCl_3 , d) AlF_3 , e) BeCl_2 , f) CaCl_2 , g) FeCl_3 , h) Fe_2O_3 .
- 2.42 Señala el estado de oxidación y la carga formal de los átomos del HCl . ¿Con qué modelo de enlace, iónico o covalente, se corresponde cada uno? ¿Y la carga parcial?

polaridad de las moléculas

- 2.43 ¿Cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que tengan momento dipolar?:
 a) H_2 , b) O_2 , c) HI , d) HF .
- 2.44 Predice si serán o no polares las siguientes moléculas:
 a) ICl , b) H_2S , c) CH_4 , d) PCl_3 , e) HgCl_2 , f) CH_3OH , g) HCHO (formaldehído).
- 2.45 Ordena los siguientes isómeros de mayor a menor momento dipolar, indicando cuáles no son polares:



Problemas

entalpías de enlace

2.1 Estima la cantidad de calor que hay que suministrar, a 298 K, para disociar en estado gaseoso las moléculas a) H₂O, b) NH₃ y c) CH₄ en átomos, conociendo las siguientes entalpías de enlace, a dicha temperatura:

$$\Delta H_E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{N-H}) = 388 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{C-H}) = 412 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2.2 Estima la entalpía de la reacción $\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{ClF}_3(\text{g})$, a partir de las entalpías de enlace:

$$\Delta H_E(\text{Cl-Cl}) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{F-F}) = 158 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{Cl-F}) = 485 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2.3 Estima las entalpías de formación de cada molécula en fase gaseosa, a partir de las entalpías de enlace:

a) HCl, b) NH₂OH.

$$\Delta H_E(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{Cl-Cl}) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{O=O}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{N}\equiv\text{N}) = 944 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_E(\text{H-Cl}) = 431 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{N-H}) = 388 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_E(\text{N-O}) = 200 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2.4 Estima las entalpías de combustión de cada uno de los siguientes compuestos gaseosos:

a) acetileno, b) octano, c) metanol.

$$\Delta H_E(\text{O=O}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{C-H}) = 412 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{C-C}) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{C}\equiv\text{C}) = 837 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H_E(\text{C-O}) = 360 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{C=O}) = 743 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

escalas de electronegatividad

2.5 Calcula la diferencia de electronegatividad entre el cloro y el hidrógeno en la escala de Pauling, a partir de la entalpía de enlace del HCl(g) (431 kJ mol⁻¹), del Cl₂(g) (242 kJ mol⁻¹) y del H₂(g) (436 kJ mol⁻¹).

2.6 Calcula las cargas parciales de H y Cl en la molécula de cloruro de hidrógeno, por el método de Sanderson de igualación de electronegatividades.

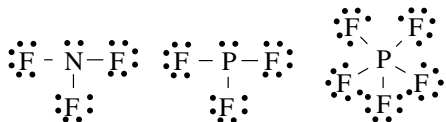
Soluciones a los seminarios

2.1 a) K⁺, Ca²⁺, Sc³⁺; b) S²⁻, Cl⁻; c) KCl, CaS, etc.

2.2 NaF, KCl, RbBr, CsI.

2.3 Ca₂O₃, NaBr₂ y AlF₄ porque tienen cationes Na²⁺, Ca³⁺ y Al⁴⁺. Para obtener estos cationes se precisa arrancar un electrón de una estructura electrónica de gas noble.

2.4 a)



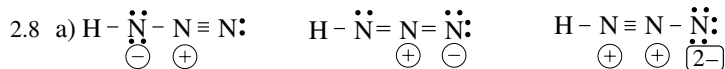
b) En ambos casos hay 10 electrones en torno al N ó P. El N pertenece al 2º período, por lo que sólo puede alojar 8 electrones en su capa de valencia (orbitales 2s y 2p). Usar los orbitales 3s es energéticamente muy desfavorable. El P dispone de los orbitales 3s y 3p pero también de los 3d.

c) No es de esperar que existan OF₄ y OF₆ ya que el oxígeno es del 2º período.

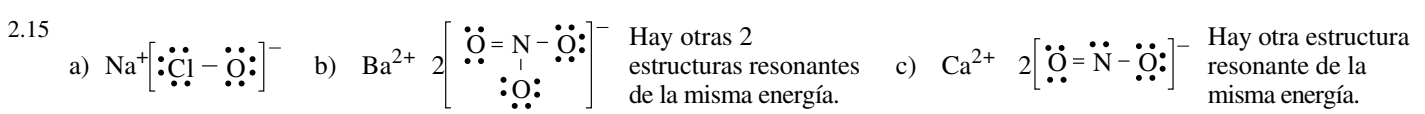
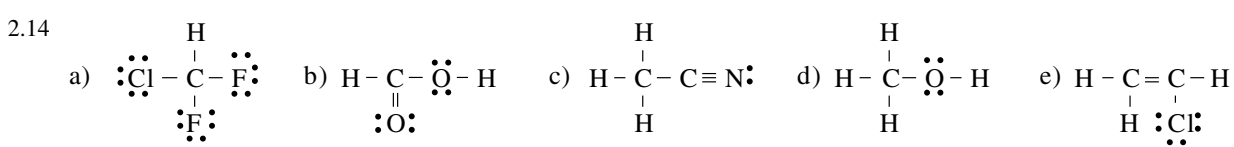
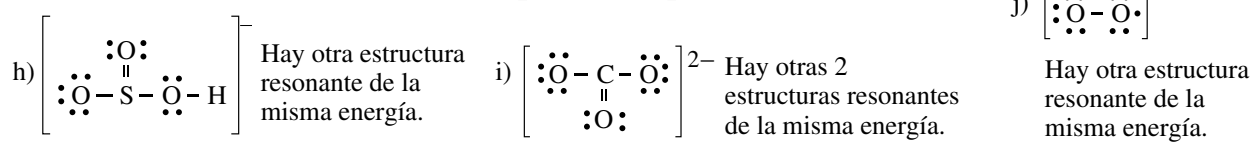
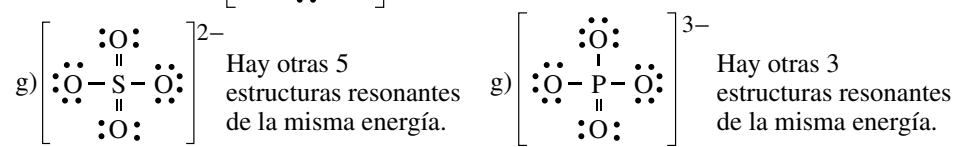
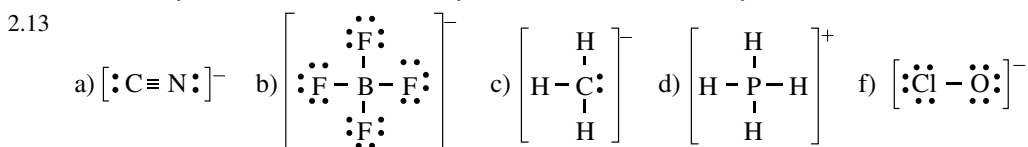
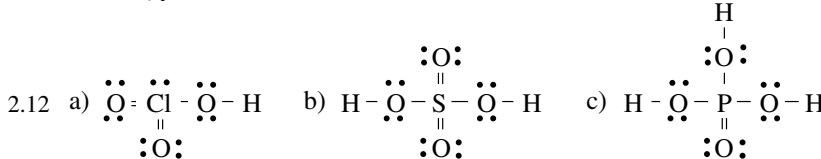
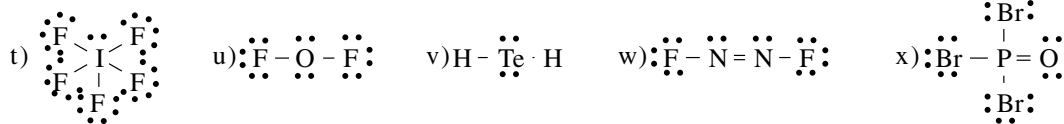
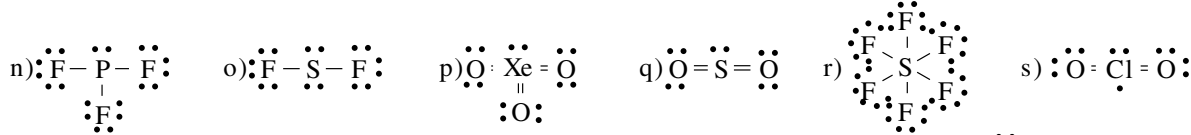
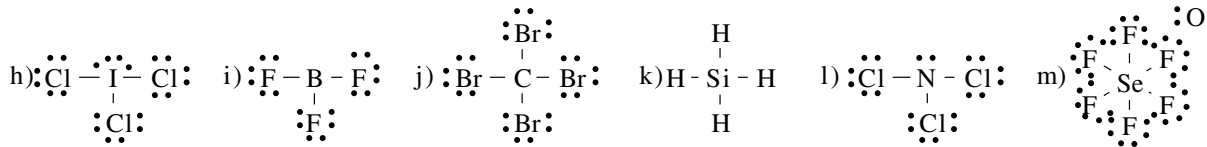
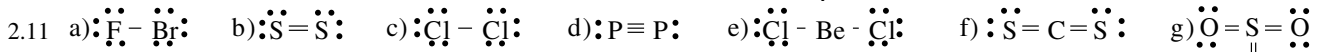
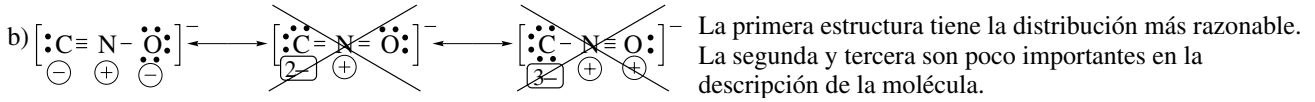
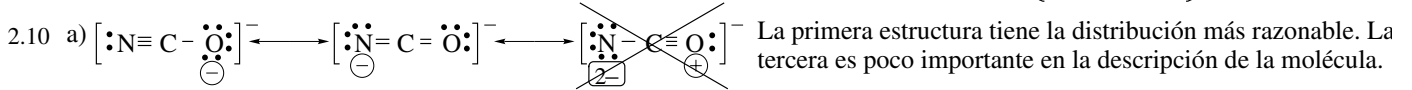
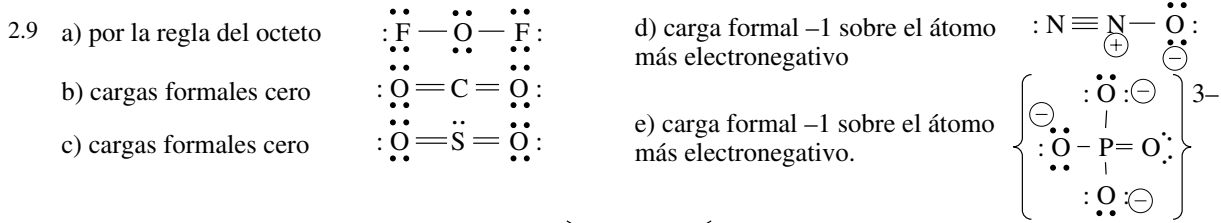
2.5 P, Cl, Se y Sn, ya que son del 3º periodo o superior.

2.6 Ver teoría.

2.7 Ver teoría.



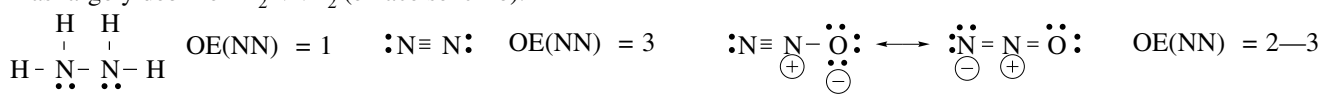
b) No. Sería otra molécula diferente. Las estructuras resonantes deben tener la misma distribución de los átomos y sólo pueden diferenciarse en la distribución de los pares electrónicos.



2.16 Ver teoría

2.17 Ver estructuras de Lewis en seminario 2.17 b) y c). Es mayor la energía de enlace en S₂ (enlace doble) que en Cl₂ (enlace sencillo).

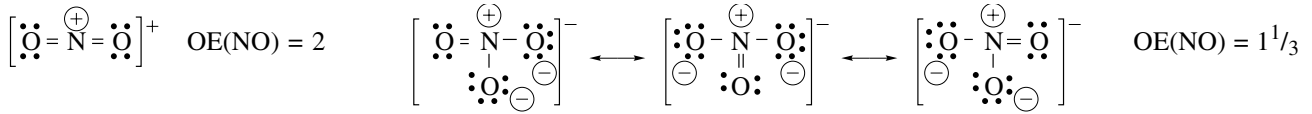
2.18 Más largo y débil en H₂NNH₂ (enlace sencillo).



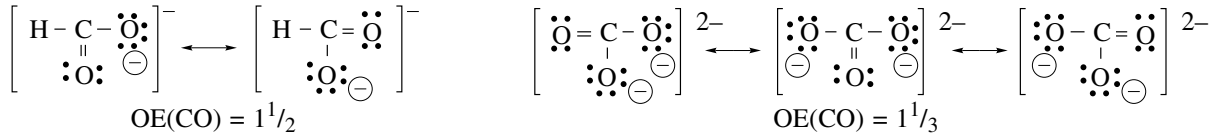
2.19 Más corto y más fuerte en el CO (mayor orden de enlace).



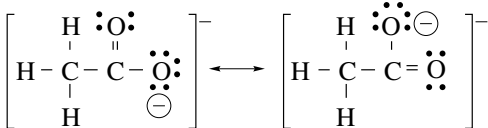
2.20 En el NO_2^+ .



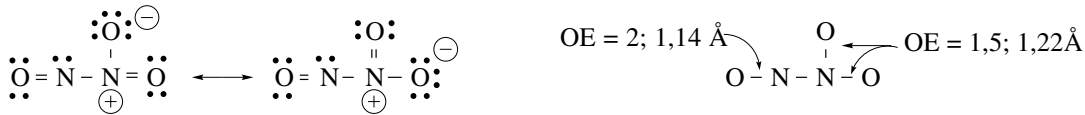
2.21 En el anión formiato.



2.22



2.23



2.24 Ver las estructuras de Lewis de estas moléculas en el seminario 4.17. Se da la geometría molecular y, entre paréntesis, la geometría electrónica cuando no coincide con la molecular: a) lineal; b) lineal; c) triangular plana; d) forma de T (bipirámide trigonal); e) triangular plana, f) tetraédrica; g) tetraédrica; h) pirámide trigonal (tetraédrica); i) octaédrica; j) pirámide trigonal (tetraédrica); k) angular (tetraédrica); l) pirámide trigonal (tetraédrica); m) angular (triangular plana); n) octaédrica; o) angular (tetraédrica); p) pirámide cuadrada (octaédrica); q) angular (tetraédrica); r) angular (tetraédrica); s) angular (triangular plana); t) tetraédrica.

2.25 Se da la geometría molecular y, entre paréntesis, la geometría electrónica cuando no coincide con la molecular: a) pirámide trigonal (tetraédrica); b) angular (tetraédrica); c) angular (trigonal); d) piramidal (tetraédrica); e) tetraédrica; f) tetraédrica; g) tetraédrica.

2.26 a) tetraédrica; b) triangular plana; c) lineal; d) tetraédrica; e) lineal.

2.27 a) $a \approx 120^\circ, b \approx 120^\circ$; b) $a \approx 120^\circ, b \approx 109,5^\circ, c \approx 109,5^\circ$; c) $a \approx 109,5^\circ, b \approx 120^\circ$; d) $a \approx 120^\circ, b \approx 109,5^\circ, c \approx 120^\circ$; e) $a \approx 120^\circ, b \approx 120^\circ$.

2.28 a) elementos del grupo 13, b) grupo 15, c) grupo 14, d) grupo 13, e) grupo 2, f) grupo 2, g) grupos 14 y 16.

2.29 El enlace es predominantemente iónico y los iones de carga igual tienden a alejarse mutuamente.

2.30 Menor.

2.31 a) $\text{H}-\text{C}-\text{H} > \text{H}-\text{N}-\text{H}$ (por par electrónico sobre N); b) $\text{F}-\text{O}-\text{F} < \text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$ (F más electronegativo que Cl); c) $\text{F}-\text{O}-\text{F} < \text{H}-\text{O}-\text{H}$ (F más electronegativo que H); d) $\text{H}-\text{N}-\text{H} > \text{F}-\text{N}-\text{F}$ (F más electronegativo que H); e) $\text{H}-\text{P}-\text{H} < \text{H}-\text{N}-\text{H}$ (N más electronegativo que P).

2.32 En HBr ya que es la molécula en la que hay mayor diferencia de electronegatividad entre sus átomos (ver discusión sobre la escala de Pauling en teoría).

2.33 El híbrido sp^3 tiene menor carácter s y, por tanto, mayor energía que el híbrido sp^2 . Por ello, el B cuando participa con un híbrido sp^3 en un enlace es menos electronegativo que cuando participa con un híbrido sp^2 .

2.34 a) $\text{C}^{\delta+}-\text{N}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$) es semejante en polaridad a $\text{N}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$); b) $\text{P}^{\delta+}-\text{S}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,4$) es semejante en polaridad a $\text{S}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,5$); c) $\text{Sn}^{\delta+}-\text{I}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0,7$) es más polar que C-I ($\Delta\chi = 0$).

2.35 $\text{P}-\text{P} < \text{P}-\text{C} < \text{P}-\text{N} < \text{P}-\text{O}$ (ver valores de electronegatividades).

2.36 El $\text{C}=\text{O}$.

2.37 a) Cu^{2+} ; b) Be^{2+} ; c) Ti^{4+} .

2.38 El poder polarizante de un catión aumenta al aumentar su carga iónica, y, a igual carga, al disminuir su tamaño: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$.

2.39 La polarizabilidad de un anión aumenta al aumenta al aumentar su carga iónica, y, a igual carga, al aumentar su tamaño: $\text{P}^{3-} > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$.

2.40 a) CaO (Ca es menos electronegativo que Mg), b) CaO (O es más electronegativo que S), c) MgO, d) CaS.

2.41 Principalmente iónicos (diferencia de electronegatividades mayor de 2): AgF, AlF_3 , CaCl_2 .

Significativamente covalentes (diferencia de electronegatividades menor de 2): AgI, AlCl_3 , BeCl_2 , FeCl_3 , Fe_2O_3 .

2.42 Estados de oxidación: I para H, -I para Cl. Serían sus cargas parciales si el enlace fuera 100% iónico.

Carga formal: 0 para H, 0 para Cl. Serían sus cargas parciales si el enlace fuera 100% covalente.

Las cargas parciales son las cargas que tiene realmente cada átomo y estarán entre 0 y +1 para el hidrógeno, y entre 0 y -1

para el cloro.

2.43 HI y HF.

2.44 Serán polares a), b), d), f) y g).

2.45 a) I > II > III (III no es polar); b) II no es polar.

Soluciones a los problemas

2.1 a) $\Delta H = 926 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $\Delta H = 1164 \text{ kJ mol}^{-1}$;

c) $\Delta H = 1648 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.2 $\Delta H = -2194 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.3 a) $\Delta H_f = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$, b) $\Delta H_f = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.4 a) $\Delta H = -997 \text{ kJ mol}^{-1}$, b) $\Delta H = -4170 \text{ kJ mol}^{-1}$,

c) $\Delta H = -535 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.5 $\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{H}} = 1,0$.

2.6 $\delta_{\text{H}} = -\delta_{\text{Cl}} = 0,09$.