

## 4 El enlace químico

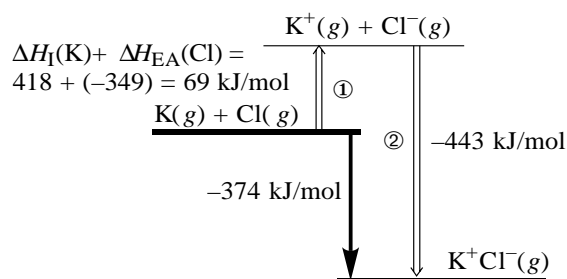
- 4.1 La formación de pares iónicos
- 4.2 La formación de sólidos iónicos: entalpía de red
- 4.3 Influencia de la entalpía de red en algunas propiedades de los compuestos iónicos
- 4.4 El enlace covalente: el enlace del par de electrones
- 4.5 Parámetros de los enlaces covalentes
- 4.6 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos

Las fuerzas de atracción que mantienen juntos a los átomos en los compuestos, se llaman *enlaces químicos*. Cuando dos átomos se enlazan, los electrones se redistribuyen para que aumente su atracción por ambos núcleos, haciendo disminuir la energía total del conjunto por debajo de la de los dos átomos por separado. Los dos modelos extremos de redistribución de los electrones son el *iónico* y el *covalente*. La mayor parte de enlaces no se ajustan perfectamente a cada modelo por separado y se describen mejor considerando una mezcla de carácter iónico y de carácter covalente.

### 4.1 La formación de pares iónicos

El *enlace iónico* es la atracción debida a las cargas opuestas de cationes y aniones. Los *compuestos iónicos* son los formados por enlaces iónicos. Ningún enlace es puramente iónico.

La formación de un par de iones es más sencilla cuando átomos de *bajas* energías de ionización reaccionan con átomos de *altas* afinidades electrónicas. La energía necesaria para ionizar los átomos es compensada por la energía liberada por las atracciones electrostáticas entre catión y anión (figura 4.1).



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

**Figura 4.** Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de  $K^+Cl^-(g)$ . La suma de las entalpías por el camino largo (blanco) es igual a la suma de las entalpías por el camino directo (negro). La energía ② ha sido estimada mediante la ecuación derivada de la ley de Coulomb:

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

$z_+/z_-$  = Carga del catión/anión  
 $e$  = unidad elemental de carga =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 $d$  = distancia entre catión y anión  
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

$\Delta H_I$  = entalpía de ionización  
 $\Delta H_{EA}$  = entalpía de electroafinidad

**Carga iónica.** La carga que adquiere un elemento en un compuesto iónico aumenta hasta que el incremento que se produce en la atracción entre los iones no compense la energía que se precisa para arrancar o tomar el electrón. Normalmente, los elementos de los grupos principales aumentan su carga iónica hasta alcanzar una configuración de gas noble (o de pseudogas noble en el caso de algunos metales de transición). Sobrepasar esta configuración cuesta mucha energía, y ésta no es compensada por el aumento en la atracción entre los iones. 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  $d$ .

### 4.2 La formación de sólidos iónicos: entalpía de red

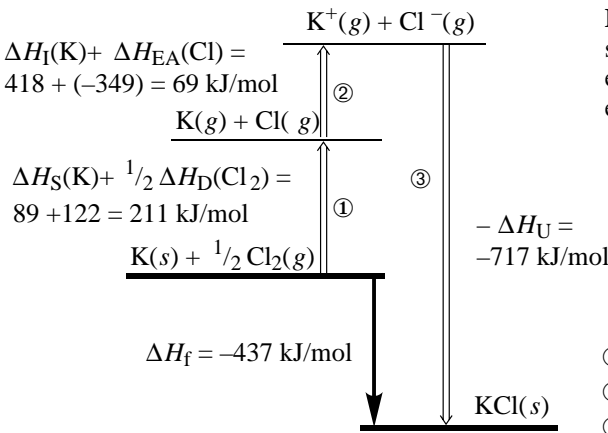
Los iones se agrupan en *redes tridimensionales* con un elevado número de cationes y de aniones fuertemente unidos entre sí, y en las que cada catión intenta rodearse del máximo número de aniones y cada anión del máximo número de cationes. Los tipos de redes iónicas se estudian en el tema 7.

**Entalpía de red.** La estabilidad de un sólido iónico viene fundamentalmente dada por la fuerte atracción

entre iones de carga opuesta. La *entalpía de red* ( $\Delta H_U$ ) mide la estabilidad de una red iónica. Se define como la entalpía correspondiente al proceso de ruptura de la red en los iones gaseosos, p. ej.,  $\text{KCl(s)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ .

La *entalpía de formación* ( $\Delta H_f$ ) de una sustancia es la entalpía del proceso de formación de dicha sustancia a partir de los elementos en su forma estable en condiciones normales (25 °C y 1 atm). El proceso de formación del cloruro de potasio es  $\text{K(s)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KCl(s)}$ .

**Ciclo de Born–Haber.** El proceso de formación de un sólido iónico como el cloruro de potasio se puede descomponer formalmente en tres procesos, en el llamado ciclo de Born–Haber:



**Figura 4.2.** El ciclo de Born–Haber para la formación de KCl sólido a partir de potasio y cloro. La suma de las entalpías por el camino largo (blanco) es igual a la suma de las entalpías por el camino directo (negro).

$\Delta H_S$  = entalpía de sublimación  
 $\Delta H_D$  = entalpía de disociación  
 $\Delta H_I$  = entalpía de ionización  
 $\Delta H_{EA}$  = entalpía de electroafinidad  
 $\Delta H_U$  = entalpía de red  
 $\Delta H_f$  = entalpía de formación

① Formación de átomos gaseosos a partir de los elementos  
② Formación de los iones gaseosos a partir de los átomos gaseosos  
③ Formación de la red iónica a partir de los iones gaseosos

El ciclo de Born–Haber permite calcular la entalpía de red o cualquier otra de las entalpías intervinientes, a partir del resto (tabla 4.1). En el ejemplo anterior:

$$\Delta H_f(\text{KCl(s)}) = \Delta H_S(\text{K}) + 1/2 \Delta H_D(\text{Cl}_2(\text{g})) + \Delta H_{EA}(\text{Cl}) + \Delta H_I(\text{K}) - \Delta H_U(\text{KCl})$$

Tabla 4.1. Entalpías de red a 25°C en kilojulios por mol															
Haluros del grupo 1 y II					del grupo 2		Óxidos		Sulfuros						
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759	BeCl <sub>2</sub>	3017	Li <sub>2</sub> O	2799	BeO	4443		
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700	MgCl <sub>2</sub>	2524	Na <sub>2</sub> O	2481	MgO	3850	MgS	3406
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645	CaCl <sub>2</sub>	2255	K <sub>2</sub> O	2238	CaO	3461	CaS	3119
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887	SrCl <sub>2</sub>	2153			SrO	3283	SrS	2974

**Ecuación de Born–Landé.** La ecuación de Born–Landé, deducida teóricamente, permite estimar la entalpía de red de los compuestos iónicos:

$$\Delta H_U (\text{estimada}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$z_+/z_-$  = Carga del catión/anión  
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$   
 $N_A$  = constante de Avogadro  
 $\mathcal{M}$  = constante de Madelung  
 $d_0$  = distancia de equilibrio entre catión y anión  
 $e$  = unidad elemental de carga =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

La *constante de Madelung* ( $\mathcal{M}$ ) es un índice corrector, calculado geométricamente, que tiene en cuenta que en una red, cada ion tiene cerca más de un ion. Su valor depende del tipo de red (tabla 4.2).

Tabla 4.2. Valores de la constante de Madelung para algunos tipos de red iónica					
Tipo de red	Blenda de cinc (ZnS)	Cloruro de sodio	Cloruro de cesio	Fluorita (CaF <sub>2</sub> )	Rutilo (TiO <sub>2</sub> )
$\mathcal{M}$	1,63806	1,74756	1,76267	2,51939	2,408

El *factor de Landé* ( $n$ ) refleja las repulsiones entre las esferas electrónicas de los iones, y puede ser estimado a partir de su configuración electrónica externa (tabla 4.3). Para una red que contiene iones de diferente configuración, se toma la media de los valores de sus iones. Así, para NaCl  $n = (7 + 9)/2 = 8$ .

Tabla 4.3. Valores del factor de Landé para algunos iones					
Configuración	He	Ne	Ar, Cu <sup>+</sup>	Kr, Ag <sup>+</sup>	Xe, Au <sup>+</sup>
$n$	5	7	9	10	12
Ejemplos	Li <sup>+</sup>	F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup> , Rb <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>

Los valores de entalpía de red estimados mediante la ecuación de Born–Landé para sólidos muy iónicos,

concuerdan bastante bien (tabla 4.4) con los valores experimentales del ciclo de Born–Haber (ver 4.6).

**Tabla 4.4. Comparación de las entalpías de red experimentales y teóricas de haluros alcalinos**

Compuesto	LiF	NaF	KF	LiI	NaI	KI
Entalpía de red experimental en kJ/mol	1046	929	826	759	700	645
Entalpía de red teórica en kJ/mol	1032	901	790	709	672	622

### 4.3 Influencia de la entalpía de red en algunas propiedades de los compuestos iónicos

**Puntos de fusión.** Si se comparan los puntos de fusión de varios sólidos iónicos, se espera que éstos aumenten en el mismo sentido que la entalpía de red. De acuerdo con la ecuación de Born-Landé, en compuestos puramente iónicos la entalpía de red debe aumentar al aumentar la carga de los iones y al disminuir su tamaño. Por tanto sus puntos de fusión deberían modificarse en el mismo sentido (tabla 4.5).

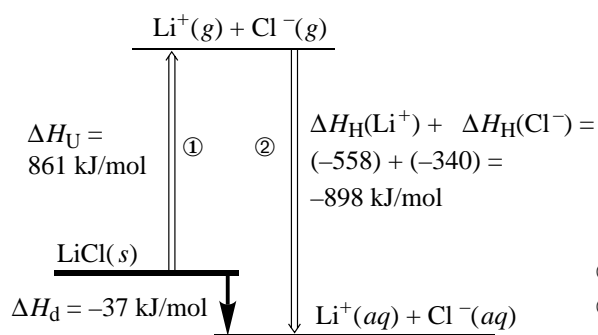
**Tabla 4.5. Variación del radio del haluro y el punto de fusión para los haluros de sodio**

Sustancia	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Radio del anión (Å)	1,36	1,81	1,95	2,16
Punto de fusión (°C)	990	801	755	651

Sin embargo, la apreciable participación de enlace covalente en muchos compuestos iónicos hace que este comportamiento no se pueda generalizar, tal como se discute en el apartado 4.6.

**Solubilidad.** Muchos compuestos iónicos son solubles en disolventes polares como el agua. La *entalpía de disolución* ( $\Delta H_d$ ) es la entalpía del proceso de disolución de un sólido iónico. Para el cloruro de litio es la entalpía del proceso  $\text{LiCl(s)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , donde  $\text{Li}^+(\text{aq})$  y  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  son los iones *hidratados*. Se llama *hidratación* (para el agua) o *solvatación* (en general) al proceso por el cual un ion se rodea de moléculas de disolvente, de forma que se produce una atracción mutua. Se llama *entalpía de hidratación* ( $\Delta H_H$ ) de un ion a la entalpía de este proceso, que para el catión litio es  $\text{Li}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq})$ .

El proceso de disolución en agua de un sólido iónico se puede descomponer en dos etapas (figura 4.3). Para el LiCl, la entalpía de disolución se relaciona con las de hidratación y de red mediante la ecuación  $\Delta H_d(\text{LiCl}) = \Delta H_H(\text{Li}^+) + \Delta H_H(\text{Cl}^-) + \Delta H_U(\text{LiCl})$ .



**Figura 4.3.** El ciclo de termoquímico para la disolución del LiCl sólido. Los compuestos iónicos se disuelven debido a que sus iones se hidratan.

$\Delta H_H$  = entalpía de hidratación  
 $\Delta H_U$  = entalpía de red  
 $\Delta H_d$  = entalpía de disolución

- ① Ruptura de la red iónica para producir los iones gaseosos  
 ② Hidratación de los iones gaseosos

El aumento de la carga y la disminución del radio iónico favorecen la hidratación de los iones (tabla 4.6), pero dificultan la ruptura de la red. Este efecto contradictorio hace difícil predecir la variación de la entalpía de disolución y de la solubilidad de las sales iónicas (tabla 4.7).

**Tabla 4.6. Entalpías de hidratación en kilojulios por mol de algunos iones**

Ion	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
Entalpía de hidratación	-558	-444	-361	-340	-309	-296	-558	-1435	-2537

**Tabla 4.7. Variación de la solubilidad de algunos haluros alcalinos**

Compuesto	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	KCl	RbCl
Entalpía de hidratación en kJ/mol	-1041	-898	-867	-783	-701	-675
Entalpía de red en kJ/mol	1046	861	818	787	717	692
Entalpía de disolución en kJ/mol	5	-37	-49	4	16	17
Solubilidad (mol/l)	0,06	14	10	5,4	4,2	6,0

#### 4.4 El enlace covalente: el enlace del par de electrones

**Compartición de electrones.** El modelo iónico no puede explicar la formación de muchos enlaces. La mayoría de compuestos existentes no están formados por partículas iónicas sino por partículas neutras llamadas *moléculas*. La compartición de electrones es un modelo alternativo a la formación de iones.

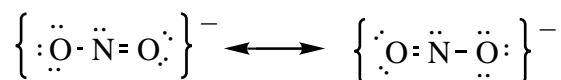
**Teoría de Lewis.** En 1916, Lewis propone que la formación de un *enlace covalente* se produce por compartición de *dos* electrones. El descubrimiento posterior del principio de Pauli justificará que los electrones a compartir sean dos. Dos átomos pueden formar un enlace *simple*, compartiendo un sólo par de electrones, o enlaces *múltiples* (*doble*, *triple*, etc.), compartiendo dos o más pares. El número de pares electrónicos compartidos en un enlace se llama *orden de enlace*.

**Regla del octeto.** Es una regla empírica que se cumple en muchos casos, pero no es universal. “Cuando los átomos reaccionan, tienden a conseguir una esfera externa de ocho electrones.” Existen dos tipos de excepciones a la regla del octeto. El primero es el de los compuestos de *octeto expandido*, como el  $\text{PCl}_5$  en el que el fósforo está rodeado de 10 electrones. Todos los elementos a partir de período 3 pueden expandir su octeto debido a que además del orbital *ns* y de los tres orbitales *np*, tienen cinco orbitales *nd* que pueden participar en enlaces. El segundo tipo de excepción es la de los compuestos con *octeto incompleto*, como el  $\text{BF}_3$  donde el boro sólo está rodeado de 6 electrones. El tercer tipo de excepción a la regla del octeto es el de aquellas moléculas que, como el NO, tienen un número impar de electrones.

**Estructuras de Lewis.** Las estructuras de Lewis son representaciones de los electrones de valencia de la molécula en las que los electrones se indican mediante puntos. Los pares de enlace se suelen dibujar mediante guiones. Para escribir una estructura de Lewis, sigue estas instrucciones:

- 1 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.
- 2 Cuenta el número total de electrones de valencia, considerando la carga iónica.
- 3 Resta los pares electrónicos de los enlaces simples, ya distribuidos en el punto 1.
- 4 Distribuye el resto de electrones hasta completar el octeto, si fuera posible. Si el átomo central es del tercer periodo o superior, puede alojar más de cuatro pares electrónicos.
- 5 En el caso de octetos incompletos, pon enlaces múltiples, si fuera posible. El número de enlaces múltiples necesarios para que se cumpla la regla del octeto es igual a  $(\text{número de átomos} \times 8 \text{ (ó } \times 2) - \text{número de electrones}) / 2 - \text{número de enlaces simples}$ . Sólo es razonable poner dobles enlaces cuando al menos uno de los dos átomos es cabecera de grupo (fundamentalmente C, N y O), o es azufre.

**Resonancia.** A veces es posible escribir varias estructuras de Lewis razonables para la misma molécula. El caso más evidente es cuando tenemos dos estructuras idénticas en energía:



Los experimentos muestran que la estructura real es una media de las dos estructuras de Lewis (así, por ejemplo, los dos enlaces N–O son idénticos). A esta media se le llama *resonancia* y a la estructura resultante de la media se le llama *híbrido de resonancia*. Las estructuras de resonancia sólo se diferencian en la asignación de la posición de los pares electrónicos, *nunca* en las posiciones de los átomos.

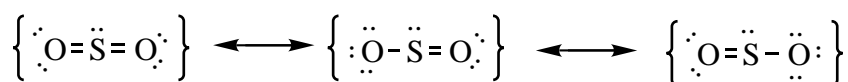
El híbrido de resonancia tiene una energía menor que cada una de las formas resonantes. Esta diferencia de energía recibe el nombre de *energía de resonancia*.

**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 una igual compartición) y por los *dos* electrones de cada uno de sus *pares solitarios* (que sólo le pertenecen a él). Empíricamente, se observa que las estructuras más estables son normalmente las que:

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

Este criterio, junto a la regla del octeto, permite estimar cuál o cuáles son las estructuras de Lewis más razonables para un compuesto, y justifica por qué moléculas como  $\text{BF}_3$  no forman enlaces dobles para completar su octeto, u otras como el  $\text{SO}_2$  forman posiblemente octetos expandidos (ver debajo).

**Resonancia entre formas de diferente energía.** En el caso de resonancia descrito anteriormente, las dos estructuras propuestas son de idéntica energía y ambas participan por igual en la descripción del híbrido. A veces, interesa describir una molécula como un híbrido de resonancia de estructuras diferentes:



La primera estructura cumple con el criterio de las cargas formales, mientras que la segunda y tercera cumplen la regla del octeto. La estructura real será una mezcla de las señaladas y se parecerá más a la estructura de menor energía (que *a priori* no sabemos cuál es). Eso se expresa diciendo que la estructura de más baja energía tiene más peso en la descripción del híbrido de resonancia.

**El enlace covalente coordinado.** Un enlace covalente coordinado o dativo es aquel en el que el par de electrones lo aporta uno de los dos átomos. El comportamiento químico de un enlace coordinado es significativamente diferente al de un enlace covalente normal.

#### 4.5 Parámetros de los enlaces covalentes

Se llaman *parámetros de enlace* a aquellas propiedades características de los enlaces que dependen de los átomos específicos que se enlazan pero que varían poco de compuesto a compuesto.

**Longitud de enlace.** La *longitud de un enlace* covalente puede ser estimada aproximadamente mediante la suma de los radios covalentes:  $r_c(\text{C}) = 0,77 \text{ \AA}$ ,  $r_c(\text{H}) = 0,37 \text{ \AA} \Rightarrow d(\text{C-H}) = 1,14 \text{ \AA}$ . Este valor de distancia C-H es prácticamente independiente del compuesto considerado. Sin embargo, la longitud de un enlace disminuye al aumentar el orden de enlace, lo que se utiliza como criterio para estimar la multiplicidad del enlace.

**Tabla 4.8. 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
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* ( $\Delta H_E$ ) 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 4.9).

**Tabla 4.9. 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
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

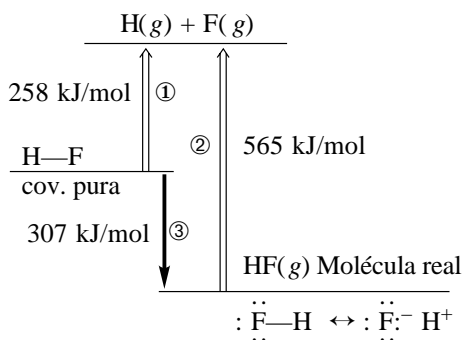
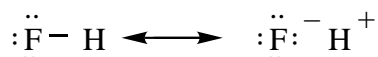
#### 4.6 El carácter iónico de los enlaces covalentes y el carácter covalente de los enlaces iónicos

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

**Electronegatividad.** Los enlaces de moléculas homodiatómicas como  $\text{H}_2$  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 distribución de cargas dependerá de la capacidad de cada átomo de atraer los electrones del enlace covalente. A esta capacidad se le llama electronegatividad.

Existen varias escalas de electronegatividad. La escala de Pauling se basa en analizar el carácter iónico de un enlace covalente en términos de resonancia:



**Figura 4.4.** 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*.

La entalpía de resonancia iónica (figura 4.4) es una medida de la participación iónica en el enlace y, por tanto, de la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Pauling definió su escala de forma que la diferencia de electronegatividad se obtiene mediante la ecuación

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

Arbitrariamente se fija  $\chi_{\text{H}} = 2,1$ , por lo que  $\chi_{\text{F}} = 4,0$  (figura 4.5).

<b>1</b>																		<b>18</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>H</b> 2,1																		<b>He</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>Li</b> 1,0		<b>Be</b> 1,5																<b>Ne</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>Na</b> 1,0		<b>Mg</b> 1,2																<b>Ar</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>K</b> 0,9		<b>Ca</b> 1,0		<b>Sc</b> 1,3		<b>Ti</b> 1,4		<b>V</b> 1,5		<b>Cr</b> 1,6		<b>Mn</b> 1,6		<b>Fe</b> 1,7		<b>Co</b> 1,7		<b>Ni</b> 1,8		<b>Cu</b> 1,8		<b>Zn</b> 1,6		<b>Ga</b> 1,7		<b>Ge</b> 1,9		<b>As</b> 2,1		<b>Se</b> 2,4		<b>Br</b> 2,8		<b>Kr</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>Rb</b> 0,9		<b>Sr</b> 1,0		<b>Y</b> 1,2		<b>Zr</b> 1,3		<b>Nb</b> 1,5		<b>Mo</b> 1,6		<b>Tc</b> 1,7		<b>Ru</b> 1,8		<b>Rh</b> 1,8		<b>Pd</b> 1,8		<b>Ag</b> 1,6		<b>Cd</b> 1,6		<b>In</b> 1,6		<b>Sn</b> 1,8		<b>Sb</b> 1,9		<b>Te</b> 2,1		<b>I</b> 2,5		<b>Xe</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>Cs</b> 0,8		<b>Ba</b> 1,0		<b>La</b> 1,1		<b>Hf</b> 1,3		<b>Ta</b> 1,4		<b>W</b> 1,5		<b>Re</b> 1,7		<b>Os</b> 1,9		<b>Ir</b> 1,9		<b>Pt</b> 1,8		<b>Au</b> 1,9		<b>Hg</b> 1,7		<b>Tl</b> 1,6		<b>Pb</b> 1,7		<b>Bi</b> 1,8		<b>Po</b> 1,9		<b>At</b> 2,1		<b>Rn</b>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
<b>Fr</b> 0,8		<b>Ra</b> 1,0		<b>Ac</b> 1,1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														</	

**Figura 4.5.** 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.

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.

**Polarización.** Los cationes pueden distorsionar la distribución de carga de un anión, atrayéndola hacia sí. Si la distorsión es muy grande, obtenemos un enlace covalente. Los átomos o aniones que se distorsionan fácilmente decimos que son *altamente polarizables*. Los cationes que causan grandes distorsiones se dice que tienen *alto poder polarizante*.

- Los aniones grandes y de alta carga serán muy polarizables.
- Los cationes pequeños y de alta carga serán muy polarizantes.
- Los cationes de metales de transición son más polarizantes que los de los grupos principales.

**Algunas consecuencias de la polarización.** La presencia de carácter covalente apreciable explica las anomalías que se observan en algunas de las siguientes series de puntos de fusión (dados en °C) con respecto a lo que esperaríamos para compuestos iónicos puros.

BeCl <sub>2</sub>	405	NaBr	755	LiF	870	LiBr	547
CaCl <sub>2</sub>	772	MgBr <sub>2</sub>	700	LiCl	613	NaBr	755
HgCl <sub>2</sub>	276	AlBr <sub>3</sub>	975	LiBr	547	KBr	730
				LiI	446		

Por la misma razón, los dihaluros de la tabla 4.10 presentan valores de entalpía de red muy diferentes de los calculados mediante la ecuación de Born–Landé, pues no se ajustan adecuadamente al modelo iónico.

**Tabla 4.10. Entalpías de red calculadas y experimentales para algunos dihaluros**

Compuesto	MgBr <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub>
Entalpía de red experimental en kJ/mol	2395	2315	2441	2382
Entalpía de red teórica en kJ/mol	2140	1985	2177	2010

## Bibliografía

Atkins, págs. 277–317; Dickerson, págs. 318–322, 349–367, 506–507; Masterton, págs. 242–269; Russell, págs. 183–212; Whitten, págs. 145–175, 447–449.

### iones

- 4.1 Da la fórmula de:
  - a) los cationes formados por K, Ca y Sc.
  - b) los aniones formados por S y Cl.
  - c) los compuestos iónicos que contienen un catión de a) y un anión de b).
- 4.2 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).
- 4.3 Indica cuáles de las siguientes fórmulas no representa un compuesto iónico estable y por qué:
  - a) BaCl<sub>2</sub>, b) KF, c) SrS, d) Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e) NaBr<sub>2</sub>, f) Li<sub>2</sub>S, g) AlF<sub>4</sub>.

### entalpía de red

- 4.4 Explica el orden de entalpía de red de los siguientes compuestos:
  - a)  $\Delta H_U(\text{MgO}) = 3850 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_U(\text{BaO}) = 3114 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
  - b)  $\Delta H_U(\text{MgO}) = 3850 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_U(\text{MgS}) = 3406 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.5 Ordena los siguientes compuestos por su entalpía de red:
  - a) KCl, b) LiCl, c) KBr, d) NaCl, e) KI.
- 4.6 Ordena los haluros de plata por su entalpía de red.
- 4.7 Explica la variación de los puntos de fusión en los siguientes compuestos iónicos:
  - a) NaF (1 261 K) y MgO (3 073 K), b) NaF (1 261 K), NaCl (1 074 K), NaBr (1 028 K) y NaI (924 K).
- 4.8 Observa los siguientes datos experimentales:

Compuesto:	Punto de fusión	Solubilidad en agua
KCl	776 °C	34,7 g/100 ml (a 20°C)
KBr	730 °C	53,5 g/100 ml (a 20°C)
KI	686 °C	127,5 g/100 ml (a 20°C)

Relaciona el orden de puntos de fusión y de solubilidad encontrado con el previsto para la entalpía de red por la ecuación de Born–Landé. De acuerdo a lo que sabes, ¿te hubiera sorprendido encontrar un orden de solubilidad contrario?

- 4.9 Define: carga iónica, entalpía de red, entalpía de formación, entalpía de disociación, entalpía de hidratación, entalpía de disolución.

### estructuras de Lewis, regla del octeto, carga formal, resonancia

- 4.10 El nitrógeno forma el trifluoruro NF<sub>3</sub>, mientras que NF<sub>5</sub> no existe. Del fósforo se conocen ambos, PF<sub>3</sub> y PF<sub>5</sub>.

- a) Escribe las estructuras de Lewis del  $\text{NF}_3$ ,  $\text{PF}_3$  y  $\text{PF}_5$ .
- b) Da explicaciones al hecho de que el  $\text{PF}_5$  sea estable pero no el  $\text{NF}_5$ .
- c) A la luz de dichas explicaciones, ¿cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que no existan?:  $\text{OF}_2$ ,  $\text{OF}_4$ ,  $\text{OF}_6$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ . Escribe, en cada caso, la estructura de Lewis acompañada de los comentarios oportunos.
- 4.11 ¿Cuáles de los siguientes elementos podrían tener octetos expandidos?  
a) C, b) P, c) O, d) F, e) Cl, f) B, g) Se, h) Sn.
- 4.12 Define: octeto expandido, octeto incompleto, carga formal, par de enlace, par solitario.
- 4.13 ¿Qué significa el concepto de resonancia?
- 4.14 Una de las estructuras de Lewis posibles para el ácido hidrazoico es  $\text{H}-\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}:$   
a) Dibuja otras dos estructuras de resonancia para esta molécula.  
b) ¿Es  $\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}-\text{N}-\text{H}$  otra forma de resonancia para el ácido hidrazoico?
- 4.15 Selecciona de cada par de estructuras de Lewis, la que posiblemente haga una contribución dominante a un híbrido de resonancia.
- a)  $:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{F}}:$  o  $:\ddot{\text{F}}=\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{F}}:$  d)  $:\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:$  o  $:\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$
- b)  $:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$  o  $:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$
- c)  $:\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}:$  o  $:\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}:$  e)  $\left\{ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}-\text{P}=\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right\}^{3-}$  o  $\left\{ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}=\text{P}=\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right\}^{3-}$
- 4.16 a) Dibuja las tres estructuras resonantes posibles para el ion cianato,  $\text{NCO}^-$ . En base a las cargas formales, decide cuál es la estructura que tiene una distribución de carga más razonable.  
b) El anión fulminato,  $\text{CNO}^-$ , 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.
- 4.17 Escribe estructuras de Lewis para las siguientes moléculas. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.  
a)  $\text{BrF}$ , b)  $\text{S}_2$ , c)  $\text{Cl}_2$ , d)  $\text{P}_2$ , e)  $\text{BeCl}_2$ , f)  $\text{CS}_2$ , g)  $\text{SO}_3$ , h)  $\text{ICl}_3$ , i)  $\text{BF}_3$ , j)  $\text{CBr}_4$ , k)  $\text{SiH}_4$ , l)  $\text{NCl}_3$ , m)  $\text{SeF}_6$ , n)  $\text{PF}_3$ , o)  $\text{SF}_2$ , p)  $\text{XeO}_3$ , q)  $\text{SO}_2$ , r)  $\text{SF}_6$ , s)  $\text{ClO}_2$ , t)  $\text{IF}_5$ , u)  $\text{OF}_2$ , v)  $\text{H}_2\text{Te}$ , w)  $\text{N}_2\text{F}_2$ , x)  $\text{POBr}_3$ .
- 4.18 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes oxoácidos. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.  
a)  $\text{HClO}_3$ , b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- 4.19 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes iones. En el caso que proceda, muestra las estructuras resonantes.  
a)  $\text{CN}^-$ , b)  $\text{BF}_4^-$ , c)  $\text{CH}_3^-$ , d)  $\text{PH}_4^+$ , e)  $\text{ClO}^-$ , f)  $\text{SO}_4^{2-}$ , g)  $\text{PO}_4^{3-}$ , h)  $\text{HSO}_3^-$ , i)  $\text{CO}_3^{2-}$ , j)  $\text{O}_2^-$ .
- 4.20 Escribe las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias orgánicas:  
a)  $\text{CHClF}_2$  (un clorofluorocarbono), b)  $\text{HCOOH}$  (ácido fórmico), c)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$  (acetonitrilo), d)  $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$  (metanol), e)  $\text{H}_2\text{CCHCl}$  (cloruro de vinilo).
- 4.21 Escribe estructuras de Lewis para los siguientes sales.  
a)  $\text{NaClO}$ , b)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , c)  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ .

**orden de enlace, energía de enlace, longitud de enlace**

- 4.22 Define: orden de enlace, entalpía de enlace.
- 4.23 Escribe la estructura de Lewis del  $\text{S}_2$ . ¿Es de esperar que la energía de enlace del  $\text{S}_2$  sea mayor o menor

que la del  $\text{Cl}_2$ ?

4.24 ¿En qué molécula es el enlace N–N más corto y en cuál más fuerte?

a)  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ , b)  $\text{N}_2$ , c)  $\text{NNO}$ .

4.25 Considera los enlaces carbono–oxígeno en el formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) y en el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). ¿En qué molécula es el enlace carbono–oxígeno más corto? ¿En cuál es más fuerte?

4.26 Considera los enlaces nitrógeno–oxígeno en  $\text{NO}_2^+$  y en  $\text{NO}_3^-$ . ¿En qué ion es el enlace nitrógeno–oxígeno más corto?

4.27 Compara las longitudes de los enlaces carbono–oxígeno en el anión formiato,  $\text{HCO}_2^-$ , y en el anión carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . ¿En qué ion es el enlace carbono–oxígeno más corto?

4.28 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.

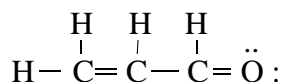
4.29 En la molécula  $\text{ONNO}_2$  hay dos distancias de enlace nitrógeno–oxígeno claramente diferentes, una más corta (1,14 Å) y la otra más larga (1,22 Å). ¿Podrías decir a qué enlace o enlaces N–O corresponde la distancia más corta?

#### electronegatividad y polarización

4.30 ¿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?:  $\text{IBr}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}$ .

4.31 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.

4.32 La molécula de debajo es la acroleína, el material de partida para algunos plásticos.



¿Cuál es el enlace más polar en la molécula?

4.33 Ordena los siguientes cationes en orden creciente de poder polarizante:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$ .

4.34 Ordena los siguientes aniones en orden creciente de polarizabilidad:  $\text{F}^-$ ,  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

4.35 Elige el compuesto de cada pareja que tenga mayor carácter iónico:

a)  $\text{CaO}$  o  $\text{MgO}$ , b)  $\text{CaO}$  o  $\text{CaS}$ , c)  $\text{MgO}$  o  $\text{MgS}$ , d)  $\text{CaS}$  o  $\text{MgS}$ .

4.36 Clasifica los siguientes compuestos como principalmente iónicos o significativamente covalentes:

a)  $\text{AgF}$ , b)  $\text{AgI}$ , c)  $\text{AlCl}_3$ , d)  $\text{AlF}_3$ , e)  $\text{BeCl}_2$ , f)  $\text{CaCl}_2$ , g)  $\text{FeCl}_3$ , h)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

4.37 Señala el estado de oxidación y la carga formal de los átomos del  $\text{HCl}$ . ¿Con qué modelo de enlace, iónico o covalente, se corresponde cada uno? ¿Y la carga parcial?

## Problemas

#### entalpía de red, ciclo de Born–Haber

4.1 a) Calcula la entalpía de red del bromuro de potasio [ $\Delta H_{\text{U}}(\text{KBr})$ ] sabiendo que su entalpía de formación [ $\Delta H_{\text{f}}(\text{KBr(s)})$ ] vale  $-392 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la entalpía de sublimación del potasio [ $\Delta H_{\text{S}}(\text{K})$ ] es  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la entalpía de disociación del bromo gaseoso [ $\Delta H_{\text{D}}(\text{Br}_2(\text{g}))$ ] es  $193 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la de evaporación [ $\Delta H_{\text{vap}}(\text{Br(l)})$ ] es  $31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La entalpía de ionización del potasio [ $\Delta H_{\text{I}}(\text{K(g)})$ ] es  $418 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la afinidad electrónica del bromo [ $EA(\text{Br})$ ] es  $323 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El bromo es líquido en condiciones normales.

b) Compara el valor obtenido en el apartado a) para la entalpía de red del bromuro de potasio con el estimado mediante la fórmula de Born–Landé. El bromuro potásico cristaliza en una red similar a la del cloruro de sodio [el valor de la constante de Madelung ( $A$ ) para dicho tipo de red es 1,74756], el radio iónico del bromuro es 1,95 Å (1 Å =  $10^{-10} \text{ m}$ ), el del potasio 1,33 Å, y el factor de Landé ( $n$ ) para el par

- bromuro–potasio vale 9,5. El número de Avogadro ( $N_A$ ) es  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y la carga elemental ( $e$ )  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . La permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ) es igual a  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ .
- 4.2 Calcula la afinidad electrónica del yodo (el yodo es sólido en condiciones normales), a partir de los siguientes datos (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\Delta H_f(\text{KI}(s)) = -327$ ;  $\Delta H_S(\text{K}(s)) = 90$ ;  $\Delta H_S(\text{I}_2(s)) = 62$ ;  $\Delta H_D(\text{I}_2(g)) = 151$ ;  $\Delta H_f(\text{K}(g)) = 418$ ;  $\Delta H_U(\text{KI}(s)) = 645$ .
- 4.3 Calcula la afinidad electrónica ( $EA$ ) del cloro, a partir de los siguientes datos (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\Delta H_f(\text{CaCl}_2(s)) = -794$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Ca}(g)) = 1734$ ;  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242$ ;  $\Delta H_S(\text{Ca}) = 171$ ;  $\Delta H_U(\text{CaCl}_2) = 2239$ .
- 4.4 Calcula la entalpía de red ( $\Delta H_U$ ) de red del  $\text{Na}_2\text{O}$ , a partir de los siguientes datos (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}(s)) = -416$ ;  $\Delta H_D(\text{O}_2(g)) = 496$ ;  $EA(\text{O}(g)) = -690$ ;  $\Delta H_S(\text{Na}) = 100$ ;  $\Delta H_f(\text{Na}(g)) = 494$ .
- 4.5 Calcula la entalpía de ionización ( $\Delta H_I$ ) para la plata, a partir de los siguientes datos (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\Delta H_f(\text{AgCl}(s)) = -127$ ;  $\Delta H_S(\text{Ag}) = 284$ ;  $EA(\text{Cl}(g)) = 349$ ;  $\Delta H_U(\text{AgCl}(s)) = 916$ ;  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242$ .
- 4.6 a) Estima, mediante la fórmula de Born–Landé, la entalpía de red para la sustancia ficticia  $\text{NaCl}_2$ . Supón una red tipo rutilo [el valor de la constante de Madelung ( $A$ ) para dicho tipo de red es 2,408] y una distancia Na–Cl de  $2,53 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). El factor de Landé ( $n$ ) para el par cloruro–sodio vale 8,0. El número de Avogadro ( $N_A$ ) es  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y la carga elemental ( $e$ )  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . La permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ) es igual a  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ .
- b) Considera la reacción hipotética  $\text{Na}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_2(g)$ , donde el producto obtenido contienen iones  $\text{Na}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ . Estima la entalpía de formación para el dicloruro de sodio y di si es o no estable [ $\Delta H_S(\text{Na}(s)) = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{I1}(\text{Na}(g)) = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{I2}(\text{Na}(g)) = 4560 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $EA(\text{Cl}) = 349 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].
- 4.7 Si los radios iónicos de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  son  $1,14$  y  $1,86 \text{ \AA}$  respectivamente ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), el  $\text{SrSe}$  cristaliza en una red de tipo cloruro de sodio, y el estroncio y el selenio son sólidos en condiciones normales:
- a) Estima el valor de la entalpía de red por el método de Born–Landé [ $A(\text{NaCl}) = 1,7476$ ;  $n = 10$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ ].
- b) Calcula el valor de la entalpía de red por el ciclo de Born–Haber [ $\Delta H_f(\text{SrSe}(s)) = -602 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $EA(\text{Se}(g)) = -425 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Sr}(g)) = 1617 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Sr}(s)) = 207 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Se}(s)) = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].
- 4.8 El  $\text{NiF}_2$  cristaliza en una estructura de tipo fluorita ( $A = 2,5194$ ).
- a) Estima el valor de la entalpía de red por el método de Born–Landé [ $d = 2,0 \text{ \AA}$ ,  $n = 8,0$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ ].
- b) Calcula el valor de la entalpía de red por el ciclo de Born–Haber [ $\Delta H_f(\text{NiF}_2(s)) = -785 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $EA(\text{F}(g)) = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Ni}(g)) = 2480 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Ni}(s)) = 355 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_D(\text{F}_2(g)) = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].

#### entalpía de red, entalpía de hidratación y entalpía de disolución

- 4.9 Calcula la entalpía de disolución del fluoruro de potasio, sabiendo que  $\Delta H_U(\text{KF}(s)) = 798 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_H(\text{K}^+) = -322 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $H$  = hidratación o solvatación con agua) y  $\Delta H_H(\text{F}^-) = -506 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### entalpías de enlace

- 4.10 Estima la cantidad de calor que hay que suministrar, a  $298 \text{ K}$ , para disociar en estado gaseoso las moléculas a)  $\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{NH}_3$ , c)  $\text{CH}_4$ . en átomos, conociendo las siguientes entalpías de enlace, a dicha temperatura:
- $\Delta H_E(\text{O–H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{N–H}) = 388 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C–H}) = 412 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.11 Estima la entalpía de la reacción  $\text{Cl}_2(g) + 3\text{F}_2(g) \rightarrow 2\text{ClF}_3(g)$ , a partir de las entalpías de enlace:
- $\Delta H_E(\text{Cl–Cl}) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{F–F}) = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{Cl–F}) = 485 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.12 Estima las entalpías de formación de cada molécula en fase gaseosa, a partir de las entalpías de enlace:

a) HCl, b) NH<sub>2</sub>OH.

$\Delta H_E(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{Cl-Cl}) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{O-O}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
 $\Delta H_E(\text{N}\equiv\text{N}) = 944 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{H-Cl}) = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{N-H}) = 388 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{N-O}) = 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

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

$\Delta H_E(\text{O-O}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C-H}) = 412 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C-C}) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C}\equiv\text{C}) = 837 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C-O}) = 360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{C=O}) = 743 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### escala de Pauling de electronegatividad

4.14 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<sup>-1</sup>), del Cl<sub>2</sub>(g) (242 kJ mol<sup>-1</sup>) y del H<sub>2</sub>(g) (436 kJ mol<sup>-1</sup>).

### Soluciones

4.1 a) K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>; b) S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>; c) KCl, CaS, etc.

4.2 NaF, KCl, RbBr, CsI.

4.3 Ca<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaBr<sub>2</sub> y AlF<sub>4</sub> porque tienen cationes Na<sup>2+</sup>, Ca<sup>3+</sup> y Al<sup>4+</sup>. Para obtener estos cationes se precisa arrancar un electrón de una estructura electrónica de gas noble.

4.4 Si consideramos un modelo 100% iónico, se debe cumplir la ecuación de Born-Landé que predice un aumento de la entalpía de red al disminuir el radio de los iones, siempre que la carga iónica sea la misma. Por lo tanto, el orden a) es porque el radio del Mg<sup>2+</sup> es menor que el del Ba<sup>2+</sup> y el b) porque el radio del O<sup>2-</sup> es menor que el del S<sup>2-</sup>.

4.5 LiCl > NaCl > KCl > KBr > KI, ver seminario 4.4.

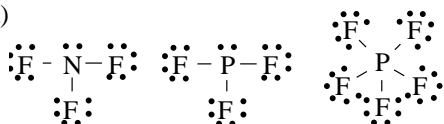
4.6 AgF > AgCl > AgBr > AgI, ver seminario 4.4.

4.7 Si consideramos un modelo 100% iónico, el aumento de la entalpía de red debe producir un aumento del punto de fusión. La entalpía de red aumenta al disminuir el radio y al aumentar la carga iónica (ver seminario 4.4). a) La carga de los iones aumenta al pasar de NaF a MgO. b) El tamaño del anión aumenta al ir de NaF a NaI.

4.8 La entalpía de red aumenta al ir de KCl a KI. Se observa una disminución del punto de fusión y un aumento de la solubilidad al disminuir la entalpía de red. La variación del punto de fusión se corresponde con lo discutido en 4.7. El aumento del radio de los aniones al ir de KCl a KI disminuye la entalpía de red, lo que favorece la solubilidad, pero también hace menos exotérmica la hidratación de los iones, lo que la dificulta. Por ello, un aumento del radio puede tanto aumentar como disminuir la solubilidad.

4.9 Ver teoría.

4.10 a)



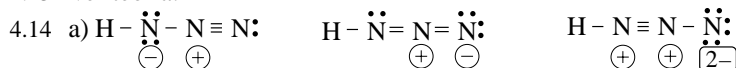
b) En ambos casos hay 10 electrones en torno al N ó P. El N pertenece al 2º período, por lo que sólo puede alojar 8 electrones en su capa de valencia (orbitales 2s y 2p). Usar los orbitales 3s es energéticamente muy desfavorable. El P dispone de los orbitales 3s y 3p pero también de los 3d.

c) No es de esperar que existan OF<sub>4</sub> y OF<sub>6</sub> ya que el oxígeno es del 2º período.

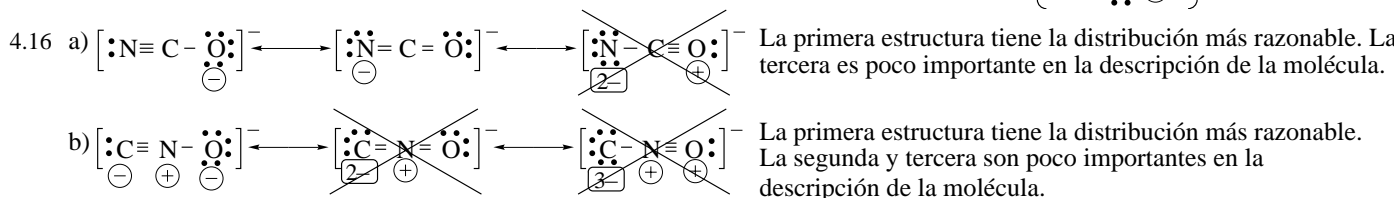
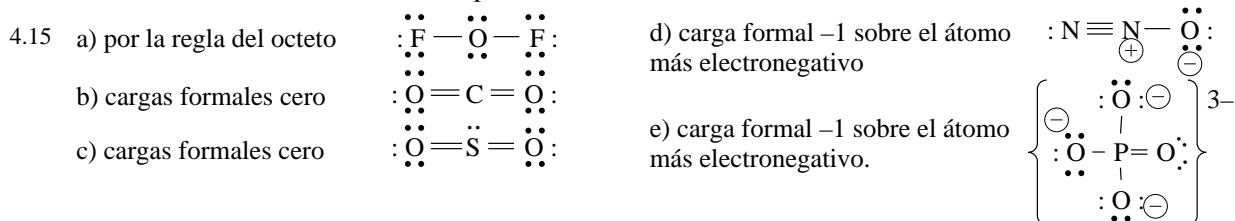
4.11 P, Cl, Se y Sn, ya que son del 3º periodo o superior.

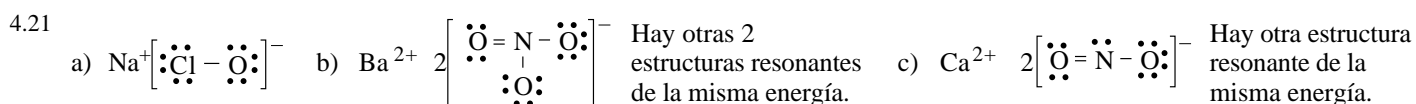
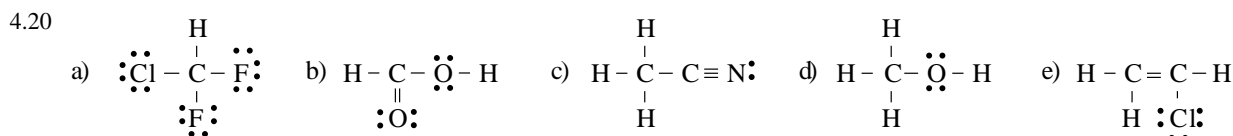
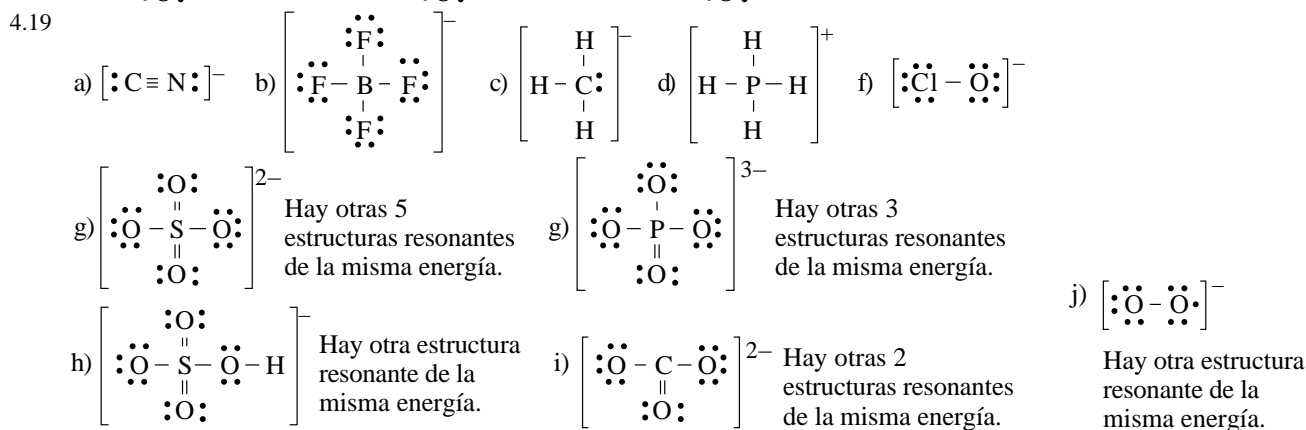
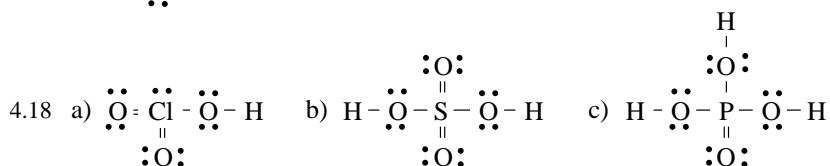
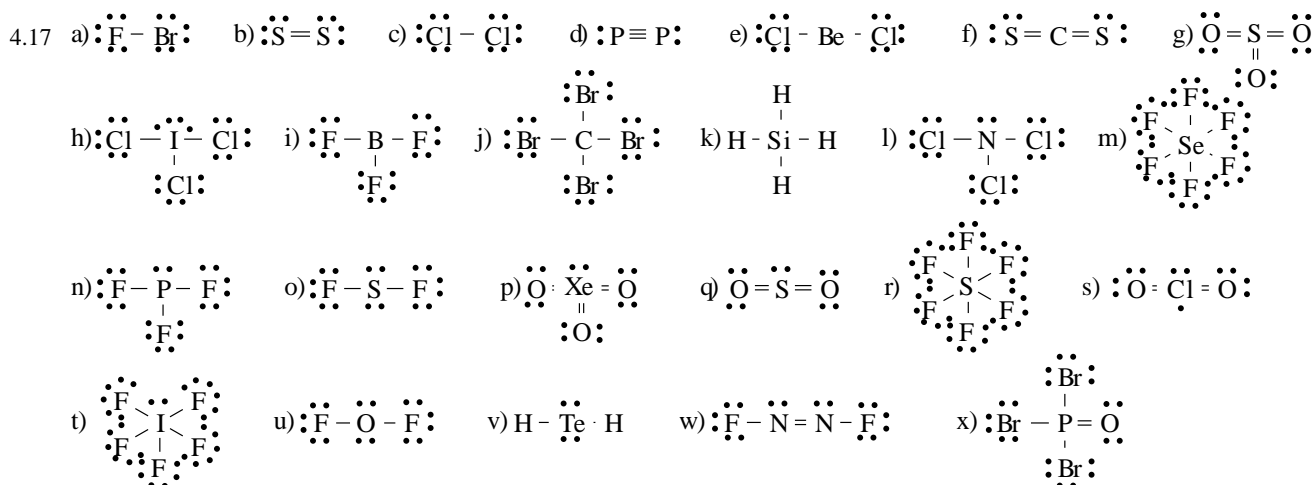
4.12 Ver teoría.

4.13 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.

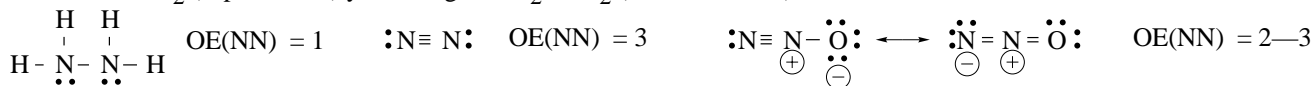




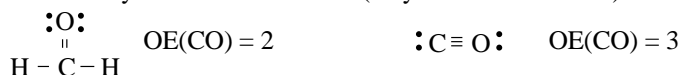
4.22 Ver teoría

4.23 Ver estructuras de Lewis en seminario 4.17 b) y c). Es mayor la energía de enlace en  $\text{S}_2$  (enlace doble) que en  $\text{Cl}_2$  (enlace sencillo).

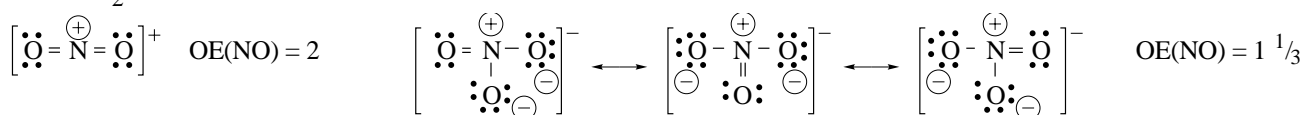
4.24 Más corto en  $\text{N}_2$  (triple enlace) y más largo en  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  (enlace sencillo).



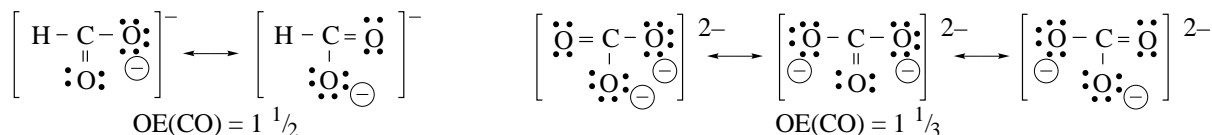
4.25 Más corto y más fuerte en el CO (mayor orden de enlace).



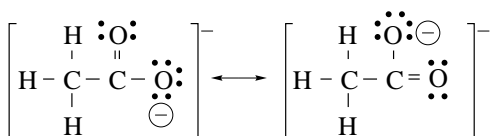
4.26 En el  $\text{NO}_2^+$ .



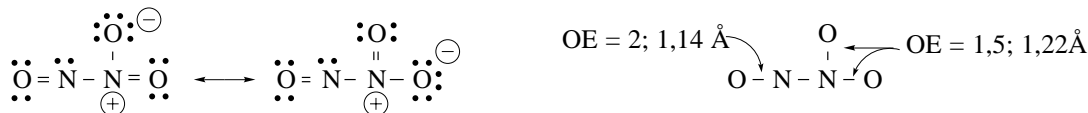
4.27 En el anión formiato.



4.28



4.29



4.30 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).

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

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

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

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

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

4.36 Principalmente iónicos (diferencia de electronegatividades mayor de 2): AgF,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ .

Significativamente covalentes (diferencia de electronegatividades menor de 2): AgI,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

4.37 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.

## Soluciones a los problemas

4.1 a)  $\Delta H_{\text{U}} = 689,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_{\text{U}} = 744 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.2  $EA = 296,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.3  $EA = 351 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.4  $\Delta H_{\text{U}} = 2541 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.5  $733 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.6 a)  $\Delta H_{\text{U}} = 2314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

b)  $\Delta H_{\text{f}} = 2384 \text{ kJ mol}^{-1}$ , no es estable.

4.7 a)  $2913 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b)  $3015 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.8 a)  $3061 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b)  $3122 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4.9  $\Delta H_{\text{d}} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

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

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

4.12 a)  $\Delta H_{\text{f}} = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ , b)  $\Delta H_{\text{f}} = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

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

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