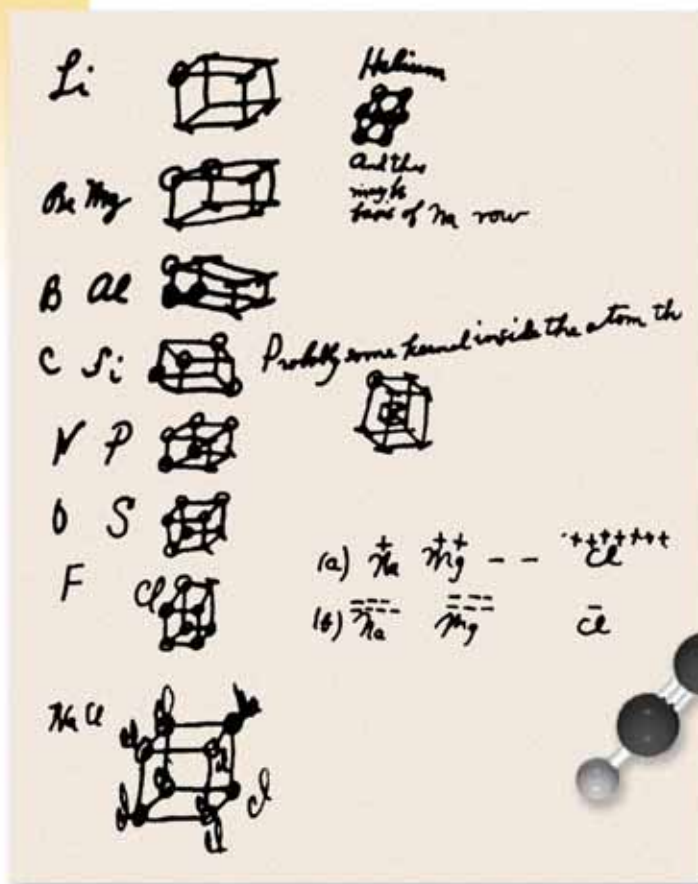
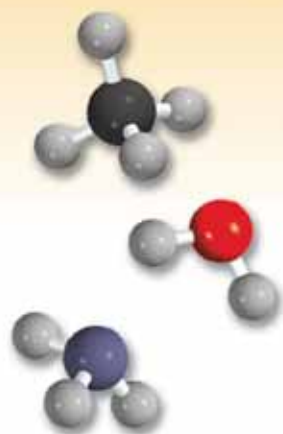
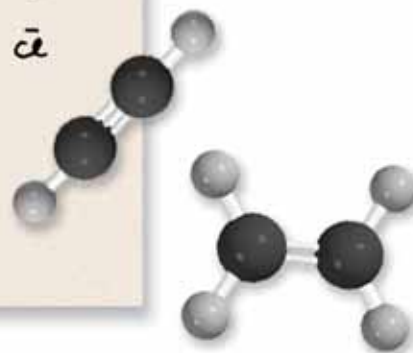


9



Lewis esbozó por primera vez la idea de la regla del octeto al revés de un sobre.

Los modelos muestran moléculas de agua, amoníaco, metano, etileno y acetileno.



Enlace químico I

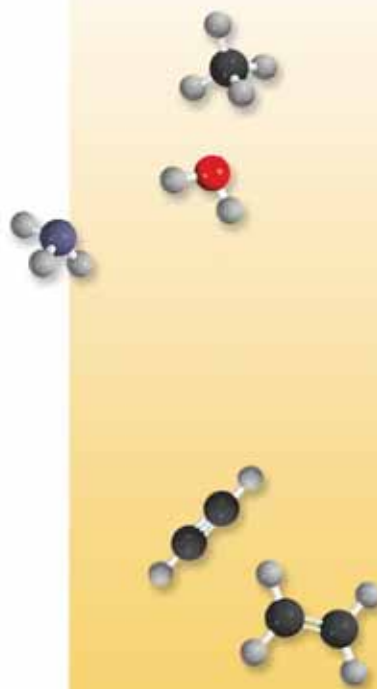
Conceptos básicos

- | | | | |
|------------|---|-------------|---------------------------------------|
| 9.1 | Símbolos de puntos de Lewis | 9.6 | Escritura de las estructuras de Lewis |
| 9.2 | El enlace iónico | 9.7 | Carga formal y estructura de Lewis |
| 9.3 | Energía reticular de los compuestos iónicos | 9.8 | El concepto de resonancia |
| 9.4 | El enlace covalente | 9.9 | Excepciones a la regla del octeto |
| 9.5 | Electronegatividad | 9.10 | Entalpía de enlace |

AVANCE DEL CAPÍTULO

- El estudio del enlace químico comienza con una introducción a los símbolos de puntos de Lewis, los cuales muestran los electrones de valencia en un átomo. (9.1)
- Después, se estudiará la formación de enlaces iónicos y se aprenderá a determinar la energía reticular, la cual es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos. (9.2 y 9.3)
- Luego, el capítulo se enfocará en la formación de los enlaces covalentes. Se aprenderá a escribir las estructuras de Lewis, las cuales están regidas por la regla del octeto. (9.4)
- Se verá que la electronegatividad es un concepto importante para la comprensión de las propiedades de las moléculas. (9.5)
- Se continuará con la práctica de la escritura de las estructuras de Lewis para las moléculas e iones, y se utilizarán las cargas formales para estudiar la distribución de los electrones en estas especies. (9.6 y 9.7)
- Además, se aprenderán aspectos de la escritura de las estructuras de Lewis en términos de estructuras de resonancia, las cuales son estructuras de Lewis alternativas para representar una molécula. También se verá que hay excepciones importantes a la regla del octeto. (9.8 y 9.9)
- El capítulo finaliza con un examen de la fuerza de los enlaces covalentes, que conduce al uso de las entalpías de enlace para determinar la entalpía de una reacción. (9.10)

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos? ¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos? ¿Qué formas adoptan? Éstas son algunas de las preguntas que se formularán en este capítulo y en el siguiente. Empezaremos por analizar dos tipos de enlaces: el iónico y el covalente, y las fuerzas que los estabilizan.



9.1 Símbolos de puntos de Lewis

El desarrollo de la tabla periódica y el concepto de configuración electrónica dieron a los químicos los fundamentos para entender cómo se forman las moléculas y los compuestos. La explicación propuesta por Gilbert Lewis¹ es que los átomos se combinan para alcanzar una configuración electrónica más estable. La estabilidad máxima se logra cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble.

Cuando los átomos interactúan para formar un enlace químico, sólo entran en contacto sus regiones más externas. Por esta razón, cuando se estudian los enlaces químicos se consideran sobre todo los electrones de valencia. Para reconocer los electrones de valencia y asegurarse de que el número total de electrones no cambia en una reacción química, los químicos utilizan el sistema de puntos desarrollado por Lewis. Un *símbolo de puntos de Lewis* consta del símbolo del elemento y un punto por cada electrón de valencia de un átomo del elemento. La figura 9.1 indica los símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. Observe que, con excepción del helio, el número de electrones de valencia de cada átomo es igual al número de grupo del elemento. Por ejemplo, el Li es un elemento del grupo 1A y tiene un punto para un electrón de valencia; el Be es un elemento del grupo 2A y tiene dos electrones de valencia (dos puntos), y así sucesivamente. Los elementos de un mismo grupo poseen configuraciones electrónicas externas similares y, en consecuencia, también se asemejan los símbolos de puntos de Lewis. Los metales de transición, lantánidos y actínidos, tienen capas internas incompletas y en general no es posible escribir símbolos sencillos de puntos de Lewis para ellos.

En este capítulo se aprenderá a utilizar las configuraciones electrónicas y la tabla periódica para predecir qué tipo de enlaces formarán los átomos, así como el número de enlaces de un átomo que se pueden construir de un elemento particular y qué tan estable es el producto.

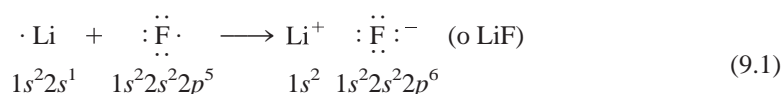
¹ Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico estadounidense. Lewis realizó importantes contribuciones en las áreas del enlace químico, termodinámica, ácidos y bases, y espectroscopia. A pesar de la importancia del trabajo de Lewis, nunca se le otorgó el premio Nobel.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
•H	•Be•											•B•	•C•	•N•	•O•	:F•	He:
•Li	•Mg•											•Al•	•Si•	•P•	•S•	:Cl•	•Ar•
•Na	•Ca•											•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•
•K	•Sr•											•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•
•Rb	•Ba•											•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn•
•Cs	•Ra•																
•Fr																	

Figura 9.1 Símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. El número de puntos despareados corresponde al número de enlaces que un átomo del elemento puede formar en un compuesto.

9.2 El enlace iónico

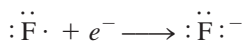
En el capítulo 8 se vio que los átomos de los elementos con bajas energías de ionización tienden a formar cationes; en cambio, los que tienen alta afinidad electrónica tienden a formar aniones. Los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen más probabilidad de formar cationes en los compuestos iónicos, y los más aptos para formar aniones son los halógenos y el oxígeno. En consecuencia, la composición de una gran variedad de compuestos iónicos resulta de la combinación de un metal del grupo 1A o 2A y un halógeno u oxígeno. La *fuerza electrostática que une a los iones en un compuesto iónico* se denomina **enlace iónico**. Por ejemplo, la reacción entre litio y flúor produce fluoruro de litio, un polvo blanco venenoso que se usa para disminuir el punto de fusión de la soldadura y en la fabricación de cerámica. La configuración electrónica del litio es $1s^2 2s^1$ y la del flúor es $1s^2 2s^2 2p^5$. Cuando estos átomos entran en contacto, el electrón de valencia $2s^1$ del litio se transfiere al átomo de flúor. Al usar los símbolos de puntos de Lewis, la reacción se representa como:



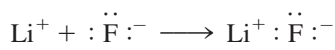
Por conveniencia, imagine que esta reacción sucede en dos pasos. Primero se ioniza el litio:



y en seguida el flúor acepta un electrón:



Luego, suponga que los dos iones separados se enlazan para formar la unidad de LiF:

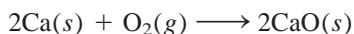


Observe que la suma de estas tres reacciones es:

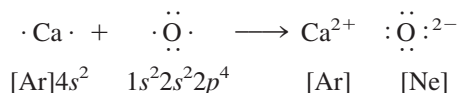


la cual es la misma que la ecuación (9.1). El enlace iónico en el LiF es la atracción electrostática entre el ion litio con carga positiva y el ion fluoruro con carga negativa. A su vez, el compuesto es eléctricamente neutro.

Numerosas reacciones comunes llevan a la formación de enlaces iónicos. Por ejemplo, la combustión de calcio en oxígeno produce óxido de calcio:



Suponga que la molécula diatómica de oxígeno O_2 se separa primero en átomos de oxígeno (las características energéticas de este paso se estudiarán después), entonces se puede representar la reacción con los símbolos de Lewis:



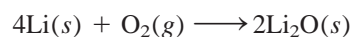
Hay una transferencia de dos electrones del átomo de calcio al átomo de oxígeno. Advierta que el ion calcio (Ca^{2+}) tiene la configuración electrónica del argón, el ion óxido (O^{2-}) es isoelectrónico con el neón y el compuesto (CaO) es eléctricamente neutro.



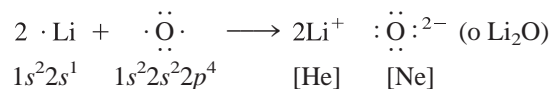
Fluoruro de litio. Industrialmente, el LiF (como la mayoría de los demás compuestos iónicos) se obtiene al purificar minerales que contienen el compuesto.

Normalmente se escribe la fórmula empírica de los compuestos iónicos sin mostrar las cargas. Los signos + y - se indican para enfatizar la transferencia de electrones.

En muchos casos, el catión y el anión de un compuesto no llevan la misma carga. Por ejemplo, cuando el litio se quema en aire y forma óxido de litio (Li_2O), la ecuación balanceada de la reacción es

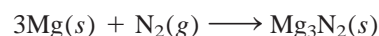


Al usar los símbolos de puntos de Lewis se escribiría así:

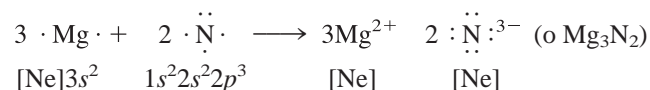


En este proceso, el átomo de oxígeno recibe dos electrones (uno de cada átomo de litio) para formar el ión óxido. El ion litio Li^+ es isoelectrónico con el helio.

Cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno a temperatura elevada se forma el nitruro de magnesio (Mg_3N_2), un compuesto sólido blanco:



o



En la reacción hay una transferencia de seis electrones (dos de cada átomo de magnesio) a dos átomos de nitrógeno. Los iones magnesio (Mg^{2+}) y nitruro (N^{3-}) formados son isoelectrónicos con el neón. Como hay tres iones +2 y dos iones -3, las cargas se igualan y el compuesto es eléctricamente neutro.

En el ejemplo 9.1 se aplican los símbolos de puntos de Lewis para estudiar la formación de un compuesto iónico.



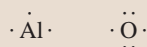
Mineral corindón (Al_2O_3).

Ejemplo 9.1

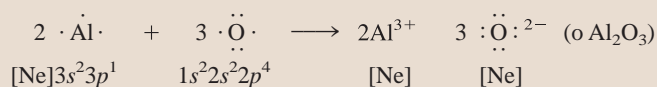
Utilice los símbolos de puntos de Lewis para explicar la formación del óxido de aluminio (Al_2O_3).

Estrategia La regla de electroneutralidad se emplea como guía para escribir las fórmulas de los compuestos iónicos, es decir, las cargas positivas totales en los cationes deben ser iguales a las cargas negativas totales de los aniones.

Solución De acuerdo con la figura 9.1, los símbolos de puntos de Lewis para Al y O son:



Debido a que el aluminio tiende a formar el catión (Al^{3+}) y el oxígeno el anión (O^{2-}) en el compuesto iónico, la transferencia de electrones es del Al al O. Cada átomo de Al tiene tres electrones de valencia y cada átomo de O necesita dos electrones para formar el ion O^{2-} , el cual es isoelectrónico con el neón. Así, la razón de neutralización más simple entre Al^{3+} y O^{2-} es 2:3; dos iones Al^{3+} tienen una carga total de +6, y tres iones O^{2-} suman una carga total de -6. Por lo tanto, la fórmula empírica del óxido de aluminio es Al_2O_3 , y la reacción es



(continúa)

Verificación Compruebe que el número de electrones de valencia (24) sea igual en ambos lados de la ecuación. ¿Los subíndices en Al_2O_3 se redujeron a los números enteros más pequeños posibles?

Ejercicio de práctica Utilice los símbolos de puntos de Lewis para representar la reacción que forma hidruro de bario.

Problemas similares: 9.17, 9.18.

9.3 Energía reticular de los compuestos iónicos

Con los valores de energía de ionización y de afinidad electrónica de los elementos es posible predecir qué elementos forman compuestos iónicos, pero, ¿cómo se evalúa la estabilidad de un compuesto iónico? La energía de ionización y la afinidad electrónica están definidas para procesos que ocurren en fase gaseosa, aunque todos los compuestos iónicos son sólidos a 1 atm y 25°C. El estado sólido es una condición muy distinta porque cada catión se rodea de un número específico de aniones y viceversa. En consecuencia, la estabilidad global del compuesto iónico sólido depende de las interacciones de todos los iones y no sólo de la interacción de un catión con un anión. Una medida cuantitativa de la estabilidad de cualquier sólido iónico es su **energía reticular**, que se define como *la energía necesaria para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso*.

Ciclo de Born-Haber para determinar energías reticulares

No es posible medir la energía reticular directamente. Sin embargo, si se conoce la estructura y la composición de un compuesto iónico, es factible calcular su energía reticular mediante la aplicación de la **ley de Coulomb**,² la cual establece que *la energía potencial (E) entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la distancia que los separa*. Para los iones individuales de Li^+ y F^- separados por una distancia r , la energía potencial del sistema está dada por

$$\begin{aligned} E &\propto \frac{Q_{\text{Li}^+}Q_{\text{F}^-}}{r} \\ &= k \frac{Q_{\text{Li}^+}Q_{\text{F}^-}}{r} \end{aligned} \quad (9.2)$$

donde Q_{Li^+} y Q_{F^-} son las cargas de los iones Li^+ y F^- , y k es una constante de proporcionalidad. Dado que Q_{Li^+} es positiva y Q_{F^-} es negativa, E es una cantidad negativa, y la formación de un enlace iónico entre Li^+ y F^- es un proceso exotérmico. En consecuencia, para invertir el proceso se debe aportar energía (es decir, la energía reticular del LiF es positiva); por lo tanto, el par de iones Li^+ y F^- enlazados es más estable que los iones separados.

También es viable determinar la energía reticular indirectamente si se supone que un compuesto iónico se forma en varias etapas. Este procedimiento se conoce como **ciclo de Born-Haber**, el cual relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, afinidad electrónica y otras propiedades atómicas y moleculares.

Como energía = fuerza \times distancia, la ley de Coulomb también se puede expresar como

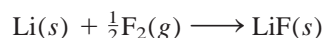
$$F = k \frac{Q_{\text{Li}^+}Q_{\text{F}^-}}{r^2}$$

donde F es la fuerza entre los iones.

² Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Físico francés. Coulomb realizó investigaciones en electricidad y magnetismo y aplicó el cuadrado del inverso de la ley de Newton a la electricidad. También inventó la balanza de torsión.

Este método se basa en la ley de Hess y fue desarrollado por Max Born³ y Fritz Haber⁴ (véase la sección 6.6). El ciclo de Born-Haber define las distintas etapas que preceden a la formación de un sólido iónico. En la siguiente reacción se muestra su aplicación para encontrar la energía reticular del fluoruro de litio.

Examine la reacción entre el litio y el flúor:



El cambio de entalpía estándar para esta reacción es de -594.1 kJ/mol. (Dado que los reactivos y productos están en sus estados estándar, es decir, a 1 atm, el cambio de entalpía es también la entalpía estándar de formación del LiF.) Al recordar que la suma de los cambios de entalpía de las etapas es igual al cambio de entalpía de la reacción global (-594.1 kJ/mol), es posible seguir la formación del LiF a partir de sus elementos a través de cinco etapas. Tal vez el proceso no suceda exactamente de esta forma, pero junto con la ley de Hess, la siguiente ruta permite analizar los cambios de energía en la formación del compuesto iónico.

1. Conversión del litio sólido a vapor (la conversión directa de un sólido a un gas se denomina sublimación):



La energía de sublimación del litio es de 155.2 kJ/mol.

2. Disociación de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 gaseoso en átomos de F gaseoso:



Para romper los enlaces en 1 mol de moléculas de F_2 se necesita una energía de 150.6 kJ. Como aquí se rompen los enlaces en medio mol de F_2 , el cambio de entalpía es $150.6/2$, o 75.3 kJ.

3. Ionización de 1 mol de átomos de Li gaseoso (véase la tabla 8.3):

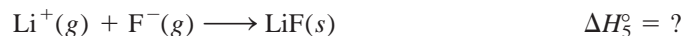


Esta etapa corresponde a la primera ionización del litio.

4. Adición de 1 mol de electrones a 1 mol de átomos de F gaseoso. Como se analizó en la página 333, el cambio de energía para este proceso es justo lo contrario de la afinidad electrónica (véase la tabla 8.3):



5. Combinación de 1 mol de Li^+ y 1 mol de F^- para formar 1 mol de LiF sólido:



La etapa inversa del paso 5,

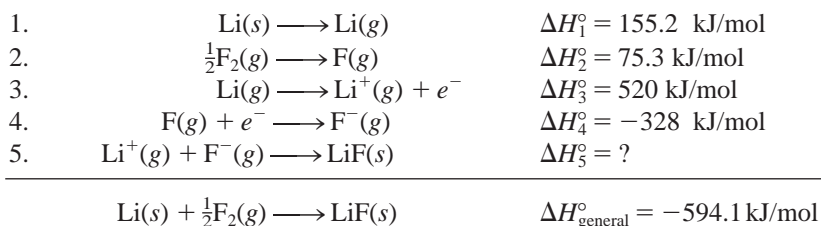


Los átomos de F en una molécula de F_2 están unidos entre sí mediante un enlace covalente. La energía requerida para romper este enlace se denomina entalpía de enlace (sección 9.10).

³ Max Born (1882-1970). Físico alemán. Born fue uno de los fundadores de la física moderna. Su trabajo abarcó una amplia variedad de temas. Recibió el premio Nobel de Física en 1954 por su interpretación de la función de onda para partículas.

⁴ Fritz Haber (1868-1934). Químico alemán. El proceso de Haber para sintetizar el amoníaco a partir del nitrógeno atmosférico sostuvo el abasto de nitratos para la fabricación de explosivos durante la Primera Guerra Mundial en Alemania. También realizó trabajos sobre armas químicas. En 1918 recibió el premio Nobel de Química.

define la energía reticular del LiF. Así, la energía reticular debe tener la misma magnitud que ΔH_5° pero de signo contrario. Aunque no se determina ΔH_5° directamente, se calcula su valor con el siguiente procedimiento:



De acuerdo con la ley de Hess, se escribe

$$\Delta H_{\text{general}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

o

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 155.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

Por lo tanto

$$\Delta H_5^\circ = -1\,017 \text{ kJ/mol}$$

y la energía reticular del LiF es +1 017 kJ/mol.

La figura 9.2 sintetiza el ciclo de Born-Haber para el LiF. En los pasos 1, 2 y 3 es necesario aportar energía; en tanto que los pasos 4 y 5 liberan energía. Dado que ΔH_5° es una cantidad negativa grande, la energía reticular del LiF es una cantidad positiva grande, lo cual explica la estabilidad de este sólido. Cuanto mayor sea la energía reticular, más estable será el compuesto iónico. Conviene tener presente que la energía reticular siempre es una cantidad positiva porque la separación de los iones de un sólido en sus iones en fase gaseosa es, por la ley de Coulomb, un proceso endotérmico.

La tabla 9.1 incluye las energías reticulares y los puntos de fusión de algunos compuestos iónicos comunes. Existe cierta correlación entre la energía reticular y el punto de fusión. Cuanto mayor es la energía reticular, más estable es el sólido y los iones se enlazan con más fuerza. Por ello, se requiere más energía para fundir dicho sólido y su punto de fusión será

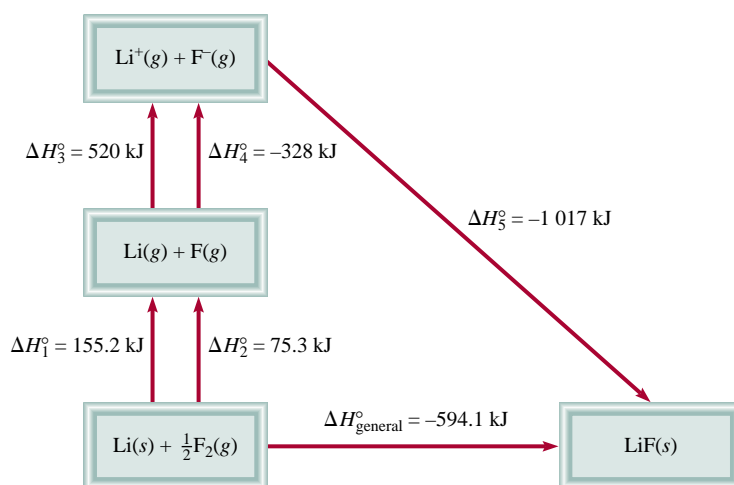


Figura 9.2 Ciclo de Born-Haber para la formación de 1 mol de LiF sólido.

TABLA 9.1 Energías reticulares y puntos de fusión de algunos halogenuros y óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos

Compuesto	Energía reticular (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
LiF	1 017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2 527	714
Na ₂ O	2 570	Sub*
MgO	3 890	2 800

* Na₂O se sublima a 1 275°C.

mayor que el de un sólido que tenga menor energía reticular. Advierta que MgCl₂, Na₂O y MgO tienen energías reticulares excepcionalmente altas. El primero de estos compuestos iónicos posee un catión con dos cargas (Mg²⁺) y el segundo un anión con dos cargas (O²⁻); en el tercero hay interacción entre dos especies con carga doble (Mg²⁺ y O²⁻). Las atracciones coulombicas entre dos especies con carga doble, o entre un ion con dos cargas y un ion con una carga, son mucho más fuertes que las atracciones entre aniones y cationes de una sola carga.

Energía reticular y fórmulas de los compuestos iónicos

La energía reticular es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos, de modo que su magnitud puede ayudar a explicar las fórmulas de tales compuestos. Se ha visto que la energía de ionización de un elemento aumenta con rapidez conforme se liberan los electrones de sus átomos. Por ejemplo, la primera energía de ionización del magnesio es de 738 kJ/mol, y la segunda energía de ionización es de 1 450 kJ/mol, casi el doble de la primera. Se podría preguntar, desde el punto de vista energético, ¿por qué el magnesio no prefiere formar iones monopositivos en sus compuestos? ¿Por qué el cloruro de magnesio no tiene la fórmula MgCl (que contiene el ion Mg⁺) en lugar de MgCl₂ (que contiene el ion Mg²⁺)? Por supuesto, el ion Mg²⁺ tiene la configuración de gas noble [Ne], que representa estabilidad por sus capas totalmente llenas, pero la estabilidad así ganada no supera la energía necesaria para quitarle un electrón al ion Mg⁺. La causa de que la fórmula sea MgCl₂ se debe a la estabilidad adicional ganada al formarse el cloruro de magnesio sólido. La energía reticular del MgCl₂ es de 2 527 kJ/mol, más que suficiente para compensar la energía necesaria para quitar los primeros dos electrones de un átomo de Mg (738 kJ/mol + 1 450 kJ/mol = 2 188 kJ/mol).

¿Qué sucede con el cloruro de sodio? ¿Por qué su fórmula es NaCl y no NaCl₂ (que contiene el ion Na²⁺)? Aunque el Na²⁺ no posee la configuración electrónica de un gas noble se esperaría que el compuesto fuera NaCl₂, ya que el Na²⁺ tiene más carga y, por lo tanto, el hipotético NaCl₂ podría tener mayor energía reticular. De nuevo, la respuesta se halla en el balance entre el suministro de energía (es decir, las energías de ionización) y la esta-

LA QUÍMICA *en acción*

Cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante

El cloruro de sodio es mejor conocido como sal de mesa. Se trata de un compuesto iónico típico, un sólido quebradizo con un punto de fusión alto (801°C) que conduce la electricidad en estado líquido y en disolución acuosa. La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.

Una fuente de cloruro de sodio es la sal de roca, que se encuentra en depósitos subterráneos de cientos de metros de espesor. También se obtiene del agua marina o de la salmuera (una disolución concentrada de NaCl) mediante la evaporación solar. El cloruro de sodio también se presenta en la naturaleza en forma del mineral *halita*.

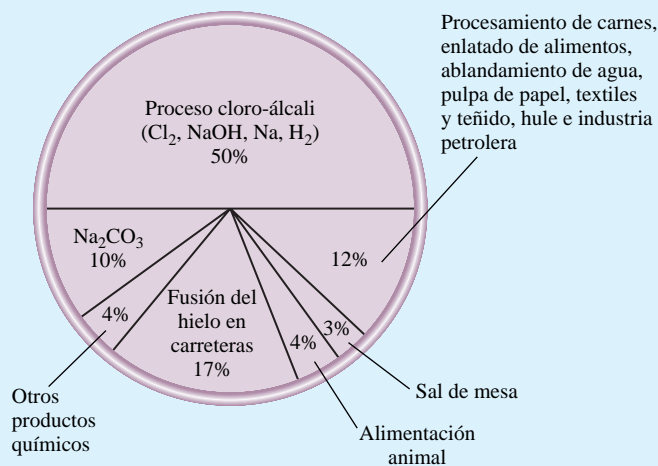
El cloruro de sodio se utiliza con más frecuencia que cualquier otro material en la fabricación de productos químicos inorgánicos. El consumo mundial de esta sustancia es alrededor de 150 millones de toneladas al año. El principal uso del cloruro de sodio es en la producción de otros productos químicos inorgánicos esenciales como el cloro gaseoso, el hidróxido de sodio, el sodio metálico, el hidrógeno gaseoso y el carbonato de sodio. También se emplea para fundir el hielo y la nieve de las carreteras y autopistas. Sin embargo, debido a que el cloruro de sodio es dañino para la vida vegetal y facilita la corrosión de los automóviles, su uso para este fin causa considerables problemas ambientales.



Mina subterránea de sal de roca.



Proceso de evaporación solar para la obtención del cloruro de sodio.



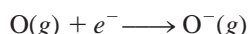
Usos del cloruro de sodio.

bilidad ganada con la formación del sólido. La suma de las dos primeras energías de ionización del sodio es

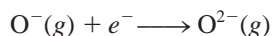
$$496 \text{ kJ/mol} + 4\,560 \text{ kJ/mol} = 5\,056 \text{ kJ/mol}$$

El compuesto NaCl₂ no existe, pero si suponemos que su energía reticular es de 2 527 kJ/mol (la misma que para el MgCl₂), se observa que la energía producida sería demasiado pequeña para compensar la energía que demanda formar el ion Na²⁺.

Lo que se ha dicho respecto de los cationes también aplica a los aniones. En la sección 8.5 se advierte que la afinidad electrónica del oxígeno es de 141 kJ/mol, lo cual significa que el proceso siguiente libera energía (y por lo tanto es favorable):



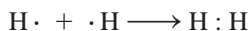
Como se podría esperar, añadir otro electrón al ion O^{-}



es desfavorable porque aumenta la repulsión electrostática; de hecho, la afinidad electrónica del O^{-} es negativa. Aun así, existen los compuestos que contienen el ion óxido (O^{2-}) y son muy estables; en cambio, no se conocen compuestos que contengan el ion O^{-} . De nuevo, la alta energía reticular debida a la presencia de iones O^{2-} en compuestos como Na_2O y MgO supera con mucho la energía necesaria para formar el ion O^{2-} .

9.4 El enlace covalente

Aunque el concepto de molécula se remonta al siglo XVII, no fue sino a principios del siglo XX que los químicos empezaron a comprender cómo y por qué se forman las moléculas. El primer avance importante en este sentido surgió con la proposición de Gilbert Lewis de que la formación de un enlace químico implica que los átomos compartan electrones. Lewis describió la formación de un enlace químico en el hidrógeno como:

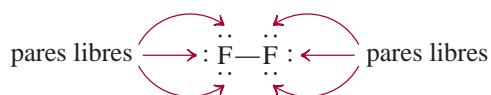


Este tipo de apareamiento de electrones es un ejemplo de **enlace covalente**, un enlace en el que dos electrones son compartidos por dos átomos. Los **compuestos covalentes** son aquellos que sólo contienen enlaces covalentes. Para simplificar, el par de electrones compartidos se representa a menudo como una sola línea. Así, el enlace covalente de la molécula de hidrógeno se escribe como $\text{H}-\text{H}$. En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos en la molécula de H_2 y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas.

En los enlaces covalentes entre átomos polieletrónicos sólo participan los electrones de valencia. Considere por ejemplo la molécula de flúor, F_2 . La configuración electrónica del F es $1s^2 2s^2 2p^5$. Los electrones $1s$ son de baja energía y pasan la mayor parte del tiempo cerca del núcleo, por lo que no participan en la formación del enlace. En consecuencia, cada átomo de F tiene siete electrones de valencia (los electrones $2s$ y $2p$). De acuerdo con la figura 9.1, sólo hay un electrón no apareado en F, de modo que la formación de la molécula de F_2 se representa como sigue:



Observe que para formar F_2 sólo participan dos electrones de valencia. Los demás, electrones no enlazantes, se llaman **pares libres**, es decir, *pares de electrones de valencia que no participan en la formación del enlace covalente*. Así, cada átomo de F en la molécula de F_2 tiene tres pares libres de electrones:

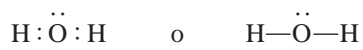


Las estructuras con las que se representan los compuestos covalentes, como H_2 y F_2 , se conocen como estructuras de Lewis. Una **estructura de Lewis** es una representación de un

Este análisis se aplica sólo a los elementos representativos. Recuerde que para esos elementos, el número de electrones de valencia es igual al número del grupo (grupos 1A-7A).

enlace covalente, donde el par de electrones compartidos se indica con líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares libres no compartidos se indican como pares de puntos en los átomos individuales. En una estructura de Lewis sólo se muestran los electrones de valencia.

Considere la estructura de Lewis para la molécula de agua. La figura 9.1 señala el símbolo de puntos de Lewis para el oxígeno con dos puntos no apareados o dos electrones no apareados, por lo que se espera que el oxígeno pueda formar dos enlaces covalentes. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, sólo puede formar un enlace covalente. De modo que la estructura de Lewis para el agua es



En este caso, el átomo de O tiene dos pares libres, en tanto el átomo de hidrógeno carece de pares libres porque usó su único electrón para formar un enlace covalente.

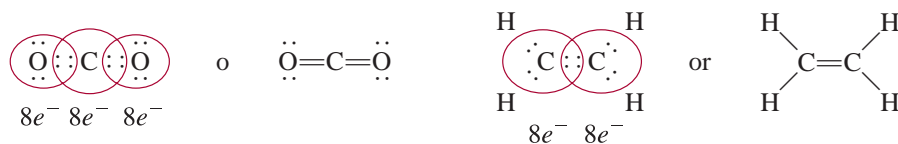
Los átomos de F y O adquieren la configuración de gas noble en las moléculas de F_2 y H_2O al compartir electrones:



La formación de estas moléculas ilustra la **regla del octeto**, propuesta por Lewis: *un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia*, es decir, se forma un enlace covalente cuando no hay suficientes electrones para que cada átomo individual complete su octeto. Al compartir electrones en un enlace covalente, cada átomo completa su octeto. Para el hidrógeno, el requisito es que obtenga la configuración electrónica del helio o un total de dos electrones.

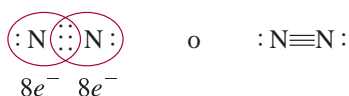
La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos sólo tienen subniveles $2s$ y $2p$, en los que puede haber un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, obtiene la configuración electrónica de gas noble [Ne] compartiendo electrones con otros átomos del mismo compuesto. Más adelante se analizarán varias excepciones importantes a la regla del octeto que darán mayor información acerca de la naturaleza del enlace químico.

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un **enlace sencillo**, dos átomos se unen por medio de un par de electrones. En muchos compuestos se forman **enlaces múltiples**, es decir, cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. Si dos átomos comparten dos pares de electrones, el enlace covalente se denomina **enlace doble**. Estos enlaces se encuentran en moléculas como dióxido de carbono (CO_2) y etileno (C_2H_4):



Un poco más adelante se presentarán las reglas para la escritura adecuada de las estructuras de Lewis. La intención aquí es simplemente familiarizarse con el lenguaje de éstas.

Un **enlace triple** surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones, como en la molécula de nitrógeno (N_2):



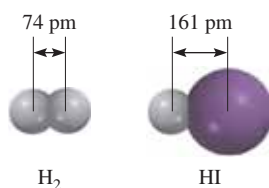
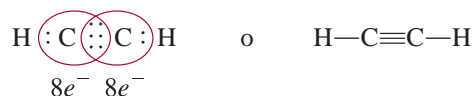


Figura 9.3 Longitud de enlace (en pm) en H_2 y HI.

La molécula de acetileno (C_2H_2) también tiene un enlace triple, en este caso entre dos átomos de carbono:



Advierta que en el etileno y el acetileno todos los electrones de valencia son enlazantes; no hay pares libres en los átomos de carbono. De hecho, a excepción del monóxido de carbono, las moléculas estables de carbono no tienen pares libres en estos átomos.

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos. La **longitud de enlace** se define como la *distancia entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula* (figura 9.3). En la tabla 9.2 se muestran algunas longitudes de enlace determinadas en forma experimental. Para un par dado de átomos, como carbono y nitrógeno, los enlaces triples son más cortos que los dobles, que a su vez son más cortos que los enlaces sencillos. Además, los enlaces múltiples más cortos son más estables que los enlaces sencillos, como se verá después.

Comparación de las propiedades de los compuestos covalentes y los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos y covalentes exhiben marcadas diferencias en sus propiedades físicas generales debido a que sus enlaces son de distinta naturaleza. En los compuestos covalentes existen dos tipos de fuerzas de atracción. Una de ellas es la que mantiene unidos a los átomos de una molécula. Una medida cuantitativa de esta atracción es la energía de enlace, que se estudiará en la sección 9.10. La otra fuerza de atracción opera *entre* las moléculas y se llama *fuerza intermolecular*. Como las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula, las moléculas de un compuesto covalente se unen con menos fuerza. En consecuencia, los compuestos covalentes casi siempre son gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Por otro lado, las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un compuesto iónico por lo común son muy fuertes, de modo que los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión elevados. Muchos compuestos iónicos son solubles en agua, y sus disoluciones acuosas conducen la electricidad debido a que estos compuestos

Si las fuerzas intermoleculares son débiles, es relativamente sencillo separar los agregados de moléculas para formar líquidos (a partir de sólidos) y gases (a partir de líquidos).

TABLA 9.2

Longitudes de enlace promedio de algunos enlaces comunes simples, dobles y triples

Tipo de enlace	Longitud de enlace (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

TABLA 9.3

Comparación de algunas propiedades generales entre un compuesto iónico y un compuesto covalente

Propiedad	NaCl	CCl ₄
Apariencia	Sólido blanco	Líquido incoloro
Punto de fusión (°C)	801	-23
Calor molar de fusión* (kJ/mol)	30.2	2.5
Punto de ebullición (°C)	1 413	76.5
Calor molar de vaporización* (kJ/mol)	600	30
Densidad (g/cm ³)	2.17	1.59
Solubilidad en agua	Alta	Muy baja
Conductividad eléctrica		
Sólido	Pobre	Pobre
Líquido	Buena	Pobre

* El calor molar de fusión y el calor molar de vaporización son las cantidades de calor necesarias para fundir 1 mol de sólido y para vaporizar 1 mol de líquido, respectivamente.

son electrólitos fuertes. La mayoría de los compuestos covalentes son insolubles en agua, o si se llegan a disolver, sus disoluciones acuosas por lo general no conducen electricidad porque estos compuestos son no electrólitos. Los compuestos iónicos fundidos conducen electricidad porque contienen cationes y aniones que se mueven libremente; los compuestos covalentes líquidos o fundidos no conducen electricidad porque no hay iones presentes. En la tabla 9.3 se comparan algunas propiedades generales de un compuesto iónico común, el cloruro de sodio, con las de un compuesto covalente, el tetracloruro de carbono (CCl_4).

9.5 Electronegatividad

Un enlace covalente, como se indicó antes, es el enlace que forman dos átomos que comparten un par de electrones. En una molécula como el H_2 , donde los dos átomos son idénticos, cabe esperar que los electrones se compartan en forma equitativa, es decir, que los electrones pasen el mismo tiempo alrededor de cada átomo. Sin embargo, en el enlace covalente de la molécula de HF, los átomos de H y F no comparten por igual los electrones porque son átomos distintos:



El enlace en HF se denomina **enlace covalente polar**, o simplemente **enlace polar** porque *los electrones pasan más tiempo en la vecindad de un átomo que del otro*. La evidencia experimental indica que en la molécula de HF, los electrones pasan más tiempo cerca del átomo de flúor (F). Este reparto desigual de electrones es comparable a una transferencia parcial de electrones o un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F, como suele representarse (figura 9.4). Como consecuencia del “reparto desigual” del par de electrones de enlace, alrededor del átomo de flúor hay una densidad electrónica hasta cierto punto mayor, y en forma correspondiente, una menor densidad electrónica cerca del hidrógeno. A menudo se piensa en el enlace de HF y otros enlaces polares como un punto intermedio entre un enlace covalente (no polar), donde los electrones se comparten en forma equitativa, y un enlace iónico, donde la *transferencia de electrón(es) es casi completa*.

Una propiedad útil para distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar es la **electronegatividad**, es decir, *la capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico*. Los elementos con electronegatividad alta tienen más tendencia para atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como es de esperarse, la electronegatividad se relaciona con la afinidad electrónica y la energía de ionización. Así, un átomo como el flúor, que tiene la mayor afinidad electrónica (tiende a tomar electrones fácilmente) y una energía de ionización alta (no pierde electrones con facilidad), tiene electronegatividad alta. Por lo contrario, el sodio tiene baja afinidad electrónica, baja energía de ionización y baja electronegatividad.

La electronegatividad es un concepto relativo, en el sentido de que la electronegatividad de un elemento sólo se puede medir respecto de la de otros elementos. Linus Pauling⁵ desarrolló un método para calcular las electronegatividades *relativas* de la mayoría de los elementos. Estos valores se muestran en la figura 9.5. Un análisis cuidadoso de esta tabla indica las tendencias y relaciones entre los valores de electronegatividad de distintos elementos. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica, y coincide con la disminución del carácter metálico de los elementos. En cada grupo, la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico y

⁵ Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense. Considerado por muchos como el químico más influyente del siglo XX, realizó investigaciones en una gama notablemente amplia de temas, desde la fisicoquímica hasta la biología molecular. Pauling recibió el premio Nobel de Química en 1954 por su trabajo sobre la estructura de las proteínas y el premio Nobel de la Paz en 1962. Es la única persona que ha recibido dos premios Nobel de forma individual.

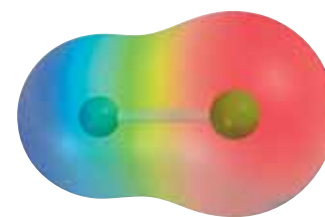


Figura 9.4 Mapa de potencial electrostático de la molécula de HF. La distribución varía de acuerdo con los colores del arco iris. La región más rica en electrones es roja; la región más pobre en electrones es azul.

El fluoruro de hidrógeno es un líquido claro y fumante que hierve a 19.8°C. Se utiliza para fabricar refrigerantes y para preparar ácido fluorhídrico.

Los valores de electronegatividad no tienen unidades.

Aumento de la electronegatividad

1A												8A																							
H	2.1	2A												3A	4A	5A	6A	7A																	
Li	1.0	Be	1.5											B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0												
Na	0.9	Mg	1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5	Cl	3.0													
K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.5	V	1.6	Cr	1.6	Mn	1.5	Fe	1.8	Co	1.9	Ni	1.9	Cu	1.9	Zn	1.6	Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4	Br	2.8	Kr	3.0
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.4	Nb	1.6	Mo	1.8	Tc	1.9	Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.7	Sn	1.8	Sb	1.9	Te	2.1	I	2.5	Xe	2.6
Cs	0.7	Ba	0.9	La-Lu	1.0-1.2	Hf	1.3	Ta	1.5	W	1.7	Re	1.9	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	1.8	Pb	1.9	Bi	1.9	Po	2.0	At	2.2		
Fr	0.7	Ra	0.9																																

Figura 9.5 Electronegatividad de los elementos comunes.

el carácter metálico. Observe que los metales de transición no siguen esta tendencia. Los elementos más electronegativos como los halógenos, oxígeno, nitrógeno y el azufre, se ubican en el ángulo superior derecho de la tabla periódica, y los elementos menos electronegativos (los metales alcalinos y alcalinotérreos) se agrupan en el ángulo inferior izquierdo. Estas tendencias son fácilmente aparentes en un gráfico, como se ilustra en la figura 9.6.

Los átomos de los elementos con grandes diferencias de electronegatividad tienden a formar enlaces iónicos (como los que existen en el NaCl y CaO) entre sí, porque el átomo del elemento menos electronegativo cede su(s) electrón(es) al átomo del elemento más electronegativo. Un enlace iónico por lo general une a un átomo de un elemento metálico con un átomo de un elemento no metálico. Los átomos de elementos con electronegatividades parecidas tienden a formar entre ellos enlaces covalentes polares porque el desplazamiento de la densidad electrónica suele ser pequeño. En la mayoría de los enlaces covalentes par-

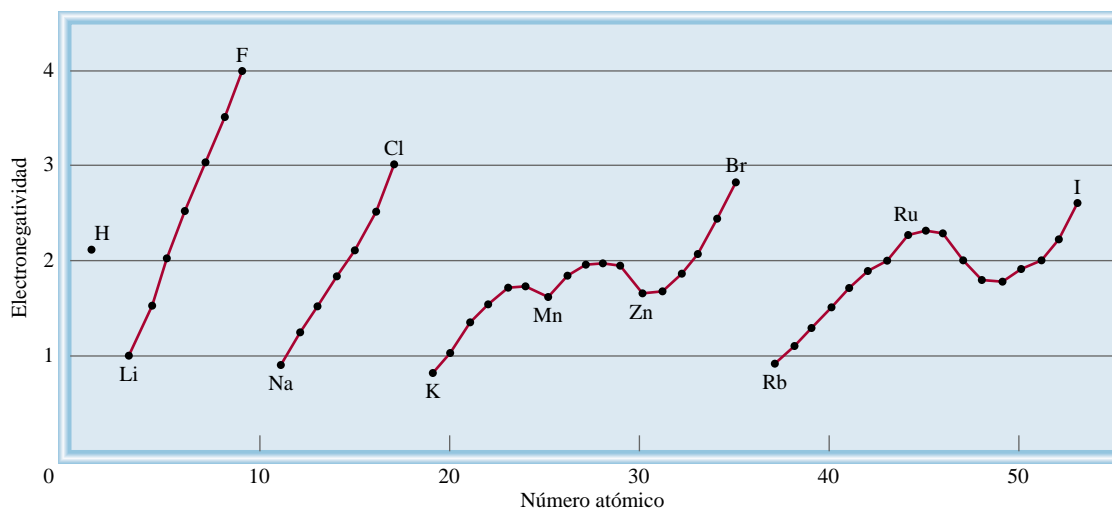


Figura 9.6 Variación de la electronegatividad con el número atómico. Los halógenos tienen las electronegatividades más altas, y los metales alcalinos, las más bajas.

tipican átomos de elementos no metálicos. Sólo los átomos del mismo elemento, con igual electronegatividad, se unen por medio de un enlace covalente puro. Estas tendencias y características son de esperar, por lo que se sabe de la energía de ionización y afinidad electrónica.

Aunque no hay una distinción tajante entre un enlace polar y un enlace iónico, la siguiente regla ayuda a distinguirlos. El enlace iónico se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos enlazados es de 2.0 o más. Esta regla se aplica para la mayoría pero no para todos los compuestos iónicos. A veces, los químicos emplean el término de *carácter iónico porcentual* para describir la naturaleza de un enlace. Un enlace iónico puro tendría un carácter iónico de 100%, aunque no se conoce dicho enlace, en tanto que un enlace covalente puro o no polar tiene 0% de carácter iónico. En la figura 9.7 se muestra la correlación que existe entre el carácter iónico porcentual de un enlace y la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados.

Los conceptos de electronegatividad y afinidad electrónica están relacionados pero son diferentes. Ambas propiedades indican la tendencia de un átomo para atraer electrones. Sin embargo, la afinidad electrónica se refiere a la atracción de un átomo aislado por un electrón adicional, en tanto que la electronegatividad es una medida de la habilidad de un átomo (enlazado con otro átomo) para atraer los electrones compartidos. Además, la afinidad electrónica es una cantidad susceptible de medirse en forma experimental, en tanto que la electronegatividad es un valor estimado que no se puede medir.

El ejemplo 9.2 muestra cómo el conocimiento de la electronegatividad ayuda a determinar si un enlace químico es covalente o iónico.

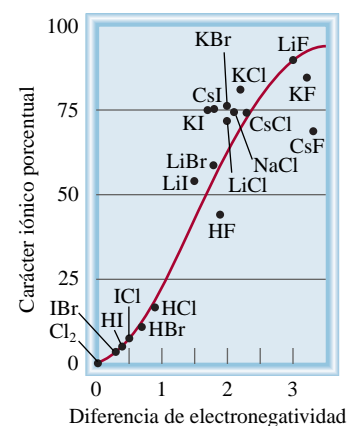


Figura 9.7 Relación entre el carácter iónico porcentual y la diferencia de electronegatividad.

Ejemplo 9.2

Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes puros: *a)* el enlace en HCl, *b)* el enlace en KF y *c)* el enlace CC en H_3CCH_3 .

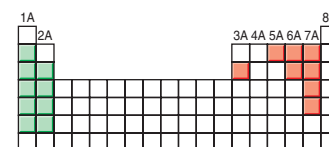
Estrategia Se sigue la regla de la diferencia de electronegatividad igual a 2.0 y se buscan los valores en la figura 9.5.

Solución *a)* La diferencia de electronegatividad entre H y Cl es 0.9, la cual es apreciable pero no suficiente (por la regla de la diferencia igual a 2.0) para clasificar al HCl como un compuesto iónico. Por consiguiente, el enlace entre H y Cl es covalente polar.

b) La diferencia de electronegatividad entre K y F es 3.2, muy superior a 2.0, el valor de referencia, por tanto, el enlace entre K y F es iónico.

c) Los dos átomos de C son idénticos en todos aspectos: están enlazados entre sí y cada uno se halla unido a tres átomos de H. En consecuencia, el enlace que los une es covalente puro.

Ejercicio de práctica De los enlaces siguientes, ¿cuál es covalente?, ¿cuál es covalente polar? y ¿cuál es iónico? *a)* el enlace en CsCl, *b)* el enlace en H_2S , *c)* el enlace NN en H_2NNH_2 .



Los elementos más electronegativos son los no metales (grupos 5A-7A) y los elementos menos electronegativos son los metales alcalinos y alcalinotérreos (grupos 1A-2A), y el aluminio. El berilio es el primer miembro del grupo 2A, y principalmente forma compuestos covalentes.

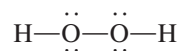
Problemas similares: 9.39, 9.40.

Electronegatividad y número de oxidación

En el capítulo 4 se presentaron las reglas para asignar números de oxidación a los elementos que están formando compuestos. El concepto de electronegatividad se basa en estas reglas. En esencia, el número de oxidación se refiere al número de cargas que tendría un átomo si los electrones fueran transferidos por completo al átomo más electronegativo de los átomos que forman una molécula.

Examine la molécula de NH_3 , donde el átomo de N forma tres enlaces sencillos con los átomos de H. Como el N es más electronegativo que el H, la densidad electrónica se desplazará desde H hacia N. Si la transferencia de carga fuera completa, cada H donaría un electrón al N, que tendría una carga total de -3 , en tanto que cada H tendría una carga de $+1$. Así, en la molécula de NH_3 , al N se le asigna un número de oxidación de -3 y al H un número de oxidación de $+1$.

El oxígeno suele tener un número de oxidación de -2 en sus compuestos, excepto en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuya estructura de Lewis es:



Un enlace entre átomos idénticos no contribuye al número de oxidación de esos átomos porque el par de electrones del enlace está *igualmente* compartido. Como el H tiene un número de oxidación de $+1$, cada átomo de O tiene un número de oxidación de -1 .

¿Queda claro por qué el flúor siempre tiene un número de oxidación de -1 ? Es el elemento más electronegativo conocido y *siempre* forma un enlace sencillo en sus compuestos. Por lo tanto, siempre llevará una carga de -1 suponiendo una transferencia completa del electrón.

9.6 Escritura de las estructuras de Lewis

Aunque la regla del octeto y las estructuras de Lewis no dan una visión completa del enlace covalente, son de gran utilidad para representar los enlaces en muchos compuestos y explicar las propiedades y reacciones de las moléculas. Por esta razón, es conveniente practicar la escritura de las estructuras de Lewis de los compuestos. Los pasos básicos son los siguientes:

1. Escriba la estructura fundamental del compuesto mediante símbolos químicos para mostrar qué átomos están unidos entre sí. Para compuestos sencillos, esto es relativamente fácil. Para compuestos complejos, es preciso tener más información o hacer predicciones razonables. En general, el átomo menos electronegativo ocupa la posición central. El hidrógeno y el flúor suelen ocupar las posiciones terminales en las estructuras de Lewis.
2. Cuente el número total de electrones de valencia presentes y, si fuera necesario, consulte la figura 9.1. En los aniones poliatómicos, sume el número total de cargas negativas. (Por ejemplo, en el ion CO_3^{2-} se añaden dos electrones porque la carga $2-$ indica que hay dos electrones adicionales, además de los que aportan los átomos neutros.) En los cationes poliatómicos se resta el número de cargas positivas del total. (Así, para el NH_4^+ se resta un electrón porque la carga $+1$ indica la pérdida de un electrón del grupo de los átomos neutros.)
3. Dibuje un enlace covalente sencillo entre el átomo central y cada uno de los átomos que lo rodean. Complete los octetos de los átomos enlazados al átomo central. (Tenga presente que la capa de valencia del átomo de hidrógeno se completa con sólo dos electrones.) Los electrones pertenecientes al átomo central o a los átomos que lo rodean deben quedar representados como pares libres si no participan en el enlace. El número total de electrones empleados es el que se determinó en el paso 2.
4. Después de terminar los pasos 1-3, si el átomo central tiene menos de ocho electrones, trate de formar enlaces dobles o triples entre el átomo central y los átomos que lo rodean, utilizando los pares libres de los átomos circundantes para completar el octeto del átomo central.

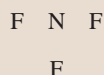
Los ejemplos 9.3, 9.4 y 9.5 muestran el procedimiento de cuatro pasos para escribir las estructuras de Lewis de un compuesto y de un ion.

Ejemplo 9.3

Escriba la estructura de Lewis del trifluoruro de nitrógeno (NF_3), donde los tres átomos de F están enlazados al átomo de N.

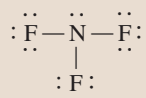
Solución Se sigue el procedimiento anterior para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: El átomo de N es menos electronegativo que el F, así que la estructura básica del NF_3 es



Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas del N y F son $2s^2 2p^3$ y $2s^2 2p^5$, respectivamente. Así que hay $5 + (3 \times 7)$, o 26, electrones de valencia para el NF_3 .

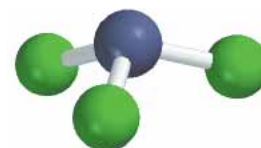
Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el N y cada F y se completan los octetos para los átomos de F. Los dos electrones que restan se colocan en el N:



Debido a que la estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos, no es necesario el paso 4.

Verificación Cuente los electrones de valencia en el NF_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 26, el mismo número de electrones de valencia en los tres átomos de F ($3 \times 7 = 21$) y en un átomo de N (5).

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el disulfuro de carbono (CS_2).



El NF_3 es un gas incoloro, inodoro e inerte.

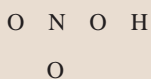
Problema similar: 9.45.

Ejemplo 9.4

Escriba la estructura de Lewis para el ácido nítrico (HNO_3), donde los tres átomos de O están enlazados al átomo central de N y el átomo de H que se ioniza se enlaza con uno de los átomos de O.

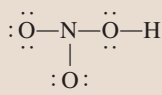
Solución Se sigue el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: La estructura básica del HNO_3 es

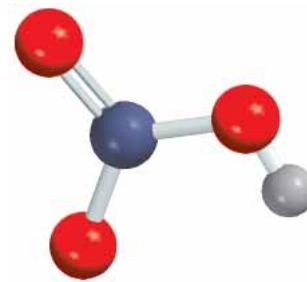


Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de N, O y H son: $2s^2 2p^3$, $2s^2 2p^4$ y $1s^1$, respectivamente. De modo que hay $5 + (3 \times 6) + 1$, o 24 electrones de valencia que se deben tomar en cuenta en el HNO_3 .

Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el N y cada uno de los tres átomos de O y entre uno de estos átomos y el átomo de H. Enseguida se llena con los electrones necesarios para satisfacer la regla del octeto para los átomos de O:

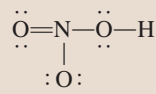


(continúa)



HNO_3 es un electrólito fuerte.

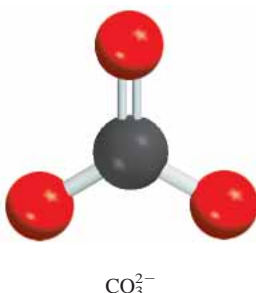
Paso 4: Se observa que esta estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos de O pero no para el átomo N, que sólo tiene seis electrones. Por lo tanto, se mueve un par libre de electrones de uno de los átomos de O de los extremos para formar otro enlace con el N. Así, la regla del octeto también se cumple para este átomo:



Verificación Debe asegurarse de que todos los átomos (excepto el H) cumplan con la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia en el HNO_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de N (5) y un átomo H (1).

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ácido fórmico (HCOOH).

Problema similar: 9.45.

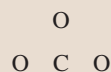


Ejemplo 9.5

Escriba la estructura de Lewis para el ion carbonato (CO_3^{2-}).

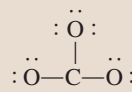
Solución Se sigue el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis y se observa que éste es un anión con dos cargas negativas.

Paso 1: Se puede deducir la estructura básica del ion carbonato ya que se sabe que el C es menos electronegativo que el O. Por lo tanto, es más probable que ocupe la posición central, como sigue:



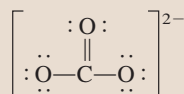
Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de C y O son $2s^22p^2$ y $2s^22p^4$, respectivamente, y el ion en sí tiene dos cargas negativas. Entonces, el número total de electrones es $4 + (3 \times 6) + 2$, o 24.

Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre el C y cada O y se cumple con la regla del octeto para los átomos de O:



Esta estructura muestra los 24 electrones.

Paso 4: La regla del octeto se satisface para los átomos de O, mas no para el átomo de C. Por lo tanto, se debe mover un par libre de uno de los átomos de O para formar otro enlace con C. Así, la regla del octeto también se satisface para el átomo de C:



Verificación Asegúrese de que todos los átomos satisfagan la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia del CO_3^{2-} (en enlaces químicos y en pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de C (4) y dos cargas negativas (2).

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ion nitrito (NO_2^-).

Se utilizan los corchetes para indicar que la carga -2 se encuentra en la molécula completa.

Problema similar: 9.44.

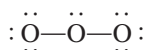
9.7 Carga formal y estructura de Lewis

Cuando se compara el número de electrones de un átomo aislado con los electrones asociados al mismo átomo en una estructura de Lewis, es posible determinar la distribución electrónica en la molécula y dibujar la estructura de Lewis más probable. El procedimiento para contar los electrones es como sigue: en un átomo aislado, el número de electrones asociados es simplemente el número de electrones de valencia. (Como siempre, no es necesario considerar los electrones internos.) En una molécula, los electrones asociados a un átomo son sus pares libres más los electrones del par o los pares de enlace entre ese átomo y otro átomo o átomos. Sin embargo, como los electrones se comparten en un enlace, los electrones del par enlazante se deben dividir equitativamente entre los átomos que forman el enlace. La *diferencia entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número de electrones asignados a ese átomo en una estructura de Lewis* es la **carga formal** del átomo.

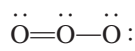
Para asignar el número de electrones a un átomo en una estructura de Lewis, se procede de la siguiente forma:

- Todos los electrones no enlazantes del átomo se asignan al átomo.
- Se rompen los enlaces entre el átomo y los otros átomos y se asigna la mitad de los electrones enlazantes al átomo.

El concepto de carga formal se muestra con la molécula de ozono (O_3). Siguiendo los pasos que se usaron en los ejemplos 9.3 y 9.4, se dibuja la estructura básica del O_3 y enseguida se agregan enlaces y electrones para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de los extremos:



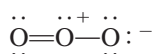
Se observa que aunque se utilizaron todos los electrones disponibles, la regla del octeto no se cumplió para el átomo central. Para resolver esto, se convierte un par libre de uno de los átomos terminales en un segundo enlace entre ese átomo y el átomo central, como sigue:



Ahora se puede calcular la carga formal de cada átomo del O_3 mediante el siguiente esquema:

	$\ddot{O} \overset{\curvearrowright}{\text{---}} \overset{\curvearrowright}{\text{---}} \ddot{O} \overset{\curvearrowright}{\text{---}} \ddot{O} :$
e^- de valencia	6 6 6
e^- asignados al átomo	6 5 7
Diferencia (carga formal)	0 +1 -1

donde las líneas onduladas rojas denotan la ruptura de los enlaces. Observe que la ruptura de un enlace sencillo da como resultado la transferencia de un electrón, la ruptura de un enlace doble produce la transferencia de dos electrones a cada uno de los átomos enlazados, y así sucesivamente. Así, las cargas formales de los átomos en O_3 son



Para una sola carga positiva o negativa se omite el número 1.



Ozono líquido por debajo de su punto de ebullición (-111.3°C). El ozono es un gas tóxico color azul y de olor acre.

Asigne la mitad de los electrones enlazantes a cada átomo.

Las siguientes reglas son útiles para escribir las cargas formales:

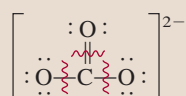
1. En las moléculas neutras, la suma de las cargas formales debe ser cero. (Esta regla se aplica, por ejemplo, para la molécula de O_3 .)
2. En los cationes, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga positiva.
3. En los aniones, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga negativa.

No olvide que las cargas formales no representan la separación de carga real dentro de las moléculas. En la molécula de O_3 , por ejemplo, no hay evidencias de que el átomo central tenga una carga neta de +1, o que uno de los átomos terminales tenga una carga de -1. Señalar las cargas de los átomos en la estructura de Lewis es sólo un recurso para seguir la pista de los electrones de valencia en una molécula.

Ejemplo 9.6

Escriba las cargas formales en el ion carbonato.

Estrategia La estructura de Lewis del ion carbonato se desarrolló en el ejemplo 9.5:



Las cargas formales de los átomos se calculan mediante el procedimiento descrito.

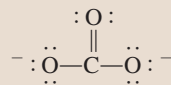
Solución Se resta el número de electrones no enlazantes y la mitad de los electrones de enlace a los electrones de valencia de cada átomo.

El átomo de C: El átomo de C tiene cuatro electrones de valencia y no hay electrones no enlazantes en el átomo en la estructura de Lewis. La ruptura del enlace doble y de dos enlaces sencillos produce la transferencia de cuatro electrones al átomo de C. Así, la carga formal es $4 - 4 = 0$.

El átomo de O en $C=O$: El átomo de O tiene seis electrones de valencia y hay cuatro electrones no enlazantes en el átomo. La ruptura del enlace doble da como resultado la transferencia de dos electrones al átomo de O. Aquí la carga formal es $6 - 4 - 2 = 0$.

El átomo de O en $C-O$: Este átomo tiene seis electrones no enlazantes y la ruptura del único enlace le transfiere otro electrón. Así, la carga formal es $6 - 6 - 1 = -1$.

Por lo tanto, la estructura de Lewis para CO_3^{2-} con cargas formales es:



Verificación Observe que la suma de las cargas formales es -2, la misma que la carga en el ion carbonato.

Ejercicio de práctica Escriba las cargas formales para el ion nitrito (NO_2^-).

Problema similar: 9.46.

Algunas veces, una especie dada puede tener más de una estructura de Lewis. En ese caso, se selecciona la más adecuada a partir de las cargas formales y las siguientes reglas:

- Para moléculas neutras, es preferible la estructura de Lewis que no tenga cargas formales en vez de aquella en la que haya cargas formales.

- Las estructuras de Lewis con cargas formales grandes (+2, +3 o -2, -3 o más) son menos probables que las que tienen cargas formales pequeñas.
- Cuando existen varias estructuras de Lewis con la misma distribución de cargas formales, la estructura más razonable es la que lleve las cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.

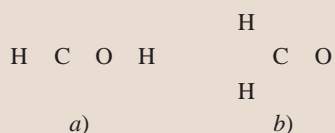
El ejemplo 9.7 muestra la utilidad de las cargas formales para facilitar la elección de la estructura de Lewis correcta para una molécula.

Ejemplo 9.7

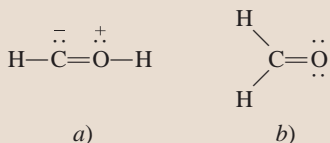
El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor desagradable, que tradicionalmente se ha utilizado para preservar animales de laboratorio. Dibuje la estructura de Lewis más probable para este compuesto.

Estrategia Una estructura de Lewis probable debe satisfacer la regla del octeto para todos los elementos, con excepción del H, y sus cargas formales (si es que las hay) deben estar distribuidas de acuerdo con los lineamientos de la electronegatividad.

Solución Las dos posibles estructuras básicas son



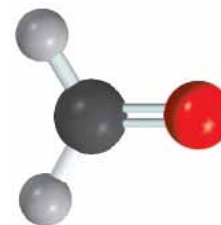
Primero se dibujan las estructuras de Lewis para cada una de estas posibilidades:



Para mostrar las cargas formales, se sigue el procedimiento del ejemplo 9.6. En *a*) el átomo de C tiene un total de cinco electrones (un par libre más tres electrones de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el C tiene cuatro electrones de valencia, la carga formal en el átomo es $4 - 5 = -1$. El átomo de O tiene un total de cinco electrones (un par libre y tres electrones provenientes de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el O tiene seis electrones de valencia, la carga formal del átomo es $6 - 5 = +1$. En *b*) el átomo de C tiene un total de cuatro electrones de la ruptura de los dos enlaces sencillos y del enlace doble, por lo que su carga formal es $4 - 4 = 0$. El átomo de O tiene un total de seis electrones (dos pares libres y dos electrones de la ruptura del enlace doble). Así, la carga formal en el átomo es $6 - 6 = 0$. Aunque ambas estructuras satisfacen la regla del octeto, *b*) es la estructura más probable debido a que no presenta cargas formales.

Verificación En cada caso asegúrese de que el número total de electrones de valencia sea 12. Sugiera otras dos razones por las cuales la estructura *a*) es la menos probable.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis más adecuada para una molécula que contiene un átomo de N, un átomo de C y un átomo de H.

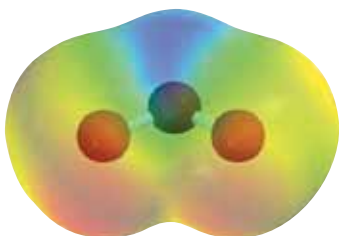


CH_2O

Problema similar: 9.47.

9.8 El concepto de resonancia

Al dibujar la estructura de Lewis del ozono (O_3) se satisface la regla del octeto para el átomo central porque se coloca un enlace doble entre este átomo y uno de los dos átomos de



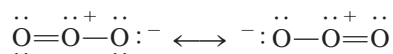
Mapa del potencial electrostático del O_3 . La densidad electrónica está distribuida de manera uniforme entre los dos átomos de O de los extremos.

O externos. De hecho, el enlace doble se puede colocar en cualquier extremo de la molécula, como se muestra en estas estructuras de Lewis equivalentes:



Sin embargo, ninguna de estas dos estructuras explica las longitudes de enlace conocidas en el O_3 .

Se esperaría que el enlace $O-O$ en el O_3 fuera más largo que el enlace $O=O$ debido a que se sabe que los enlaces dobles son más cortos que los sencillos. No obstante, los resultados experimentales indican que los dos enlaces oxígeno-oxígeno tienen la misma longitud (128 pm). Para resolver esta discrepancia se escriben *ambas* estructuras de Lewis para representar la molécula de ozono:

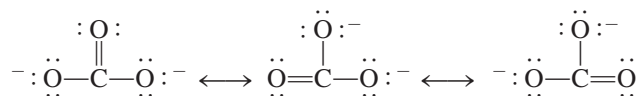


Cada una de estas estructuras se conoce como estructura de resonancia. Una **estructura de resonancia** es entonces *una de dos o más estructuras de Lewis para una sola molécula que no se puede representar exactamente con una sola estructura de Lewis*. La doble flecha señala que las estructuras mostradas son estructuras de resonancia.

El término **resonancia** ya sugiere que *se utilizan dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula particular*. Como el viajero medieval europeo que regresó de África y describió al rinoceronte como una cruz entre un grifón y un unicornio (dos animales familiares pero imaginarios), en forma similar se describe al ozono, una molécula real en términos de dos estructuras familiares pero que no existen.

El error más frecuente sobre el concepto de resonancia es creer que una molécula como el ozono cambia rápido de una a otra estructura. Recuerde que *ninguna* de las estructuras de resonancia representa realmente a la molécula, ésta tiene su propia estructura estable única. La “resonancia” es una invención humana, diseñada para indicar las limitaciones de estos sencillos modelos de enlace. Siguiendo con la analogía recién descrita, un rinoceronte es una criatura distinta, ¡no una oscilación entre un grifón y un unicornio míticos!

El ion carbonato proporciona otro ejemplo de resonancia:

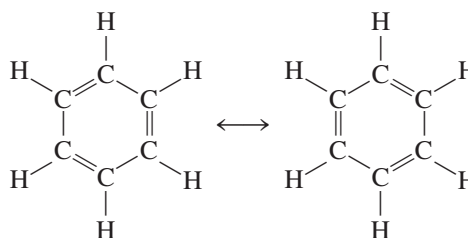


De acuerdo con la evidencia experimental, todos los enlaces carbono-oxígeno en el CO_3^{2-} son equivalentes. Por lo tanto, las propiedades del ion carbonato se explican mejor tomando sus estructuras de resonancia en forma conjunta.

El concepto de resonancia se aplica igualmente bien a sistemas orgánicos. Un ejemplo conocido es la molécula de benceno (C_6H_6):



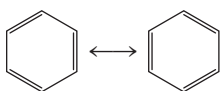
La estructura hexagonal del benceno fue propuesta por primera vez por el químico alemán August Kekulé (1829-1896).



Si una de estas estructuras de resonancia pudiera corresponder a la estructura real del benceno, habría dos longitudes de enlace diferentes entre los átomos de C adyacentes: una sería característica de un enlace sencillo y la otra tendría la longitud de un enlace doble. De

hecho, la distancia entre todos los átomos de C adyacentes en el benceno es de 140 pm, un valor que está entre la longitud de un enlace C—C (154 pm) y de un enlace C=C (133 pm).

Una forma más simple de dibujar la estructura de la molécula de benceno y de otros compuestos que contienen el “anillo benceno” es exponer sólo el esqueleto y no los átomos de carbono e hidrógeno. Con esta convención, las estructuras de resonancia quedarán representadas por



Observe que se han omitido los átomos de C en los vértices del hexágono y todos los átomos de H, aunque se sobreentiende que existen. Sólo se muestran los enlaces entre los átomos de C.

Es importante recordar esta regla al dibujar estructuras de resonancia: las posiciones de los electrones, pero no las de los átomos, se pueden redistribuir en estructuras de resonancia distintas. En otras palabras, los mismos átomos deben estar enlazados entre sí en todas las estructuras de resonancia de una especie dada.

El ejemplo 9.8 ilustra el procedimiento para dibujar estructuras de resonancia de una molécula.

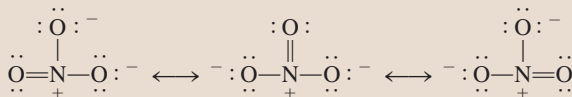
Ejemplo 9.8

Dibuje las estructuras de resonancia (con sus cargas formales) para el ion nitrato, NO_3^- , que tiene la siguiente distribución básica:



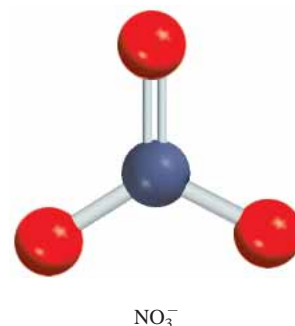
Estrategia Se sigue el procedimiento que se utiliza para dibujar las estructuras de Lewis y calcular las cargas formales en los ejemplos 9.5 y 9.6.

Solución Como en el caso del ion carbonato, se pueden dibujar tres estructuras de resonancia equivalentes para el ion nitrato:



Verificación Dado que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, cada oxígeno cuenta con seis electrones de valencia y hay una carga neta negativa, el número total de electrones de valencia es $5 + (3 \times 6) + 1 = 24$, el mismo que el número de electrones de valencia en el ion NO_3^- .

Ejercicio de práctica Dibuje las estructuras de resonancia para el ion nitrito (NO_2^-).



Problemas similares: 9.51, 9.56.

9.9 Excepciones a la regla del octeto

Como se mencionó antes, la regla del octeto se aplica principalmente a los elementos del segundo periodo. Las excepciones a la regla del octeto caen en tres categorías que se distinguen por un octeto incompleto, un número impar de electrones o más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central.



El berilio, a diferencia de los demás elementos del grupo 2A, forma principalmente compuestos covalentes, de los cuales el BeH_2 es un ejemplo.

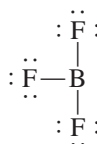
El octeto incompleto

En algunos compuestos el número de electrones que rodean al átomo central de una molécula estable es inferior a ocho. Considere, por ejemplo, el berilio, un elemento del grupo 2A (y del segundo periodo). La configuración electrónica del berilio es $1s^2 2s^2$; tiene dos electrones de valencia en el orbital $2s$. En fase gaseosa, el hidruro de berilio (BeH_2) existe como moléculas discretas. La estructura de Lewis del BeH_2 es

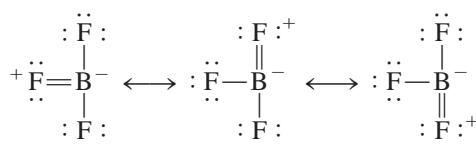


Como se observa, sólo cuatro electrones rodean al átomo de Be y no hay forma de satisfacer la regla del octeto para el berilio en esta molécula.

Los elementos del grupo 3A, en particular boro y aluminio, también tienden a formar compuestos en los que sus átomos se rodean de menos de ocho electrones. Tome al boro como ejemplo. En virtud de que su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^1$, tiene en total tres electrones de valencia. El boro reacciona con los halógenos y forma un tipo de compuestos que tienen la fórmula general BX_3 , donde X es un átomo de halógeno. Así, en el trifluoruro de boro sólo seis electrones rodean al átomo de boro:

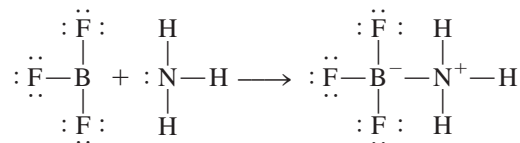


Las siguientes estructuras de resonancia contienen un enlace doble entre B y F y satisfacen la regla del octeto para el boro:



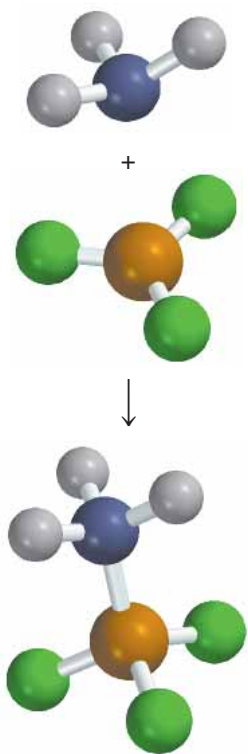
El hecho de que la longitud de enlace B—F en el BF_3 (130.9 pm) sea más corta que la de un enlace sencillo (137.3 pm) favorece a las estructuras de resonancia, aunque cada una tenga la carga formal negativa sobre el átomo de B y la carga formal positiva en el átomo de F.

Aunque el trifluoruro de boro es estable, reacciona rápidamente con amoníaco. Esta reacción se representa mejor con estructuras de Lewis en donde el boro tiene sólo seis electrones de valencia alrededor:



Al parecer, las propiedades del BF_3 se explican mejor por las cuatro estructuras de resonancia.

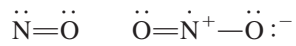
El enlace B—N en el compuesto anterior es diferente de los enlaces covalentes presentados hasta ahora porque el átomo de N aporta los dos electrones. Este tipo de enlace se denomina **enlace covalente coordinado** (también conocido como *enlace dativo*), y se define como un *enlace covalente en el que uno de los átomos cede los dos electrones*. Aunque las propiedades de un enlace covalente coordinado son parecidas a las de un enlace covalente



normal (dado que todos los electrones son iguales, sin importar su origen), la distinción es útil para hacer un seguimiento de los electrones de valencia y asignar cargas formales.

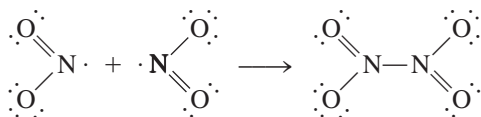
Moléculas con número impar de electrones

Algunas moléculas contienen un número *impar* de electrones. Entre ellas se encuentra el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂):



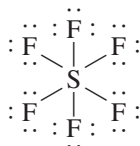
Puesto que se requiere un número par de electrones para completar ocho, la regla del octeto no puede cumplirse para todos los átomos en cualquiera de estas moléculas.

Las moléculas con número impar de electrones algunas veces se denominan *radicales*. Muchos radicales son altamente reactivos. La razón es que el electrón desapareado tiende a formar un enlace covalente con un electrón desapareado de otra molécula. Por ejemplo, cuando dos moléculas de dióxido de nitrógeno chocan, forman tetróxido de dinitrógeno en el cual la regla del octeto se satisface para los átomos de N y de O.

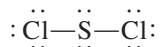


El octeto expandido

Los átomos de los elementos del segundo periodo no tienen más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central, pero los átomos de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica en adelante forman algunos compuestos en los que hay más de ocho electrones alrededor del átomo central. Además de los orbitales *3s* y *3p*, los elementos del tercer periodo también tienen orbitales *3d* que pueden formar enlaces. Estos orbitales permiten que un átomo forme un *octeto expandido*. Entre los compuestos que poseen este tipo de octeto se encuentra el hexafluoruro de azufre, un compuesto muy estable. La configuración electrónica del azufre es [Ne]*3s*²*3p*⁴. En el SF₆, cada uno de los seis electrones de valencia del azufre forma un enlace covalente con un átomo de flúor, de tal forma que hay doce electrones alrededor del átomo central de azufre:



En el capítulo 10 se verá que estos doce electrones, o seis pares de enlace, se acomodan en seis orbitales provenientes de un orbital *3s*, tres *3p* y dos de los cinco orbitales *3d*. El azufre también forma muchos compuestos en los que se cumple la regla del octeto. Por ejemplo, en el dicloruro de azufre, el S está rodeado por sólo ocho electrones:

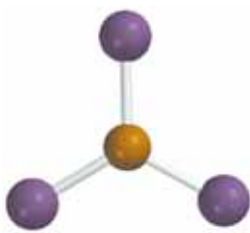


Los ejemplos 9.9-9.11 se refieren a compuestos que no siguen la regla del octeto.

1A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
	2A															

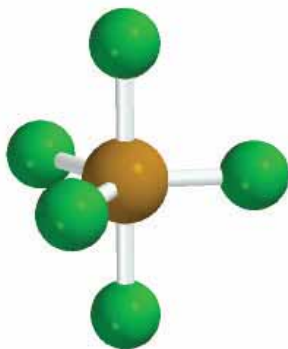
Amarillo: los elementos del segundo periodo no pueden tener un octeto expandido. Azul: los elementos del tercer periodo y los que les siguen pueden tener un octeto expandido. Verde: los gases nobles por lo general sólo tienen un octeto expandido.

El dicloruro de azufre es un líquido tóxico, de olor pestilente y de color rojo cereza (punto de ebullición: 59°C).



El AlI_3 tiene tendencia a dimerizarse o a formar dos unidades, como Al_2I_6 .

Problema similar: 9.62.



El PF_5 es un compuesto gaseoso reactivo.

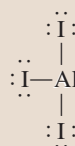
Problema similar: 9.64.

Ejemplo 9.9

Dibuje la estructura de Lewis para el triyoduro de aluminio (AlI_3).

Estrategia Se siguen los procedimientos que se emplearon en los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del Al y del I son $3s^23p^1$ y $5s^25p^5$, respectivamente. El número total de electrones de valencia es $3 + (3 \times 7) = 24$. Como el Al es menos electronegativo que el I, ocupa la posición central y forma tres enlaces covalentes con los átomos de I como sigue:



Se puede observar que no hay cargas formales en los átomos de Al y de I.

Verificación A pesar de que la regla del octeto se satisface para los átomos de I, sólo hay seis electrones de valencia alrededor del átomo de Al. Esta molécula es un ejemplo de octeto incompleto.

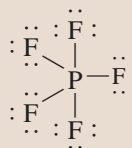
Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el BeF_2 .

Ejemplo 9.10

Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de fósforo (PF_5), donde los cinco átomos de F están enlazados directamente al átomo de P.

Estrategia Observe que el P es un elemento del tercer periodo. Se sigue el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del P y F son $3s^23p^3$ y $2s^22p^5$, respectivamente, de modo que el número total de electrones de valencia es $5 + (5 \times 7)$, o 40. El fósforo es, igual que el azufre, un elemento del tercer periodo y en consecuencia puede tener un octeto expandido. La estructura de Lewis del PF_5 es:



Observe que no hay cargas formales en los átomos de P y F.

Verificación Aunque la regla del octeto se cumple para los átomos de F, hay 10 electrones de valencia alrededor del átomo de P, lo que da lugar a un octeto expandido.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

Ejemplo 9.11

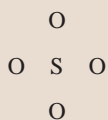
Dibuje una estructura de Lewis para el ion sulfato (SO_4^{2-}), donde los cuatro átomos de O estén enlazados al átomo central de S.

(continúa)

Estrategia Recuerde que el S es un elemento del tercer periodo. Se sigue el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

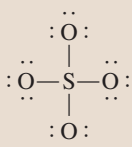
Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del S y O son $3s^23p^4$ y $2s^22p^4$, respectivamente.

Paso 1: La estructura básica del (SO_4^{2-}) es:

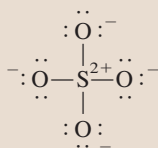


Paso 2: Tanto el O como el S son elementos del grupo 6A, de modo que cada uno tiene seis electrones de valencia. Incluyendo las dos cargas negativas, en el SO_4^{2-} debe haber un total de $6 + (4 \times 6) + 2$ o 32 electrones de valencia.

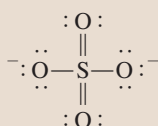
Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados:



Enseguida se escriben las cargas formales en los átomos de S y O:

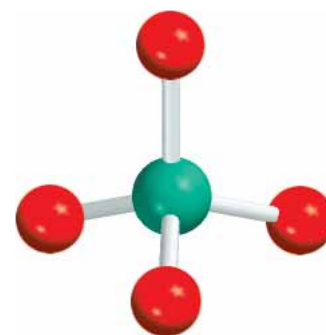


Verificación Una de las otras seis estructuras equivalentes para el SO_4^{2-} es:



El S tiene un octeto expandido en esta estructura, y se considera la más aceptable porque tiene menos cargas formales. Sin embargo, los detallados cálculos teóricos demuestran que la estructura más probable es la que satisface la regla del octeto, aunque estén más separadas las cargas formales. Para los elementos del tercer periodo en adelante, la regla general dicta que una estructura de resonancia que sigue la regla del octeto sea preferible en lugar de una que tenga octeto expandido aunque lleve menos cargas formales.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis del ácido sulfúrico (H_2SO_4).



SO_4^{2-}

Problema similar: 9.85.

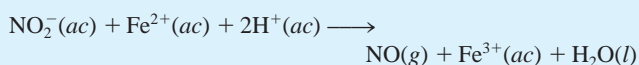
Una observación final acerca del octeto expandido: cuando se dibujan las estructuras de Lewis de compuestos que contienen un átomo central del tercer periodo y sucesivos, algunas veces se presenta el caso de que se satisface la regla del octeto para todos los átomos pero que sigue habiendo electrones de valencia que faltan por ubicarse. En tales casos, los electrones restantes deben colocarse como pares libres en el átomo central. El ejemplo 9.12 muestra este método.

LA QUÍMICA

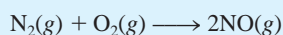
en acción

Sólo diga NO

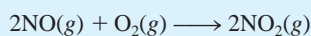
El óxido nítrico (NO), el óxido de nitrógeno más sencillo, es una molécula con número impar de electrones, y por lo tanto es paramagnética. El NO es un gas incoloro (punto de ebullición -152°C) que puede prepararse en el laboratorio haciendo reaccionar nitrito de sodio (NaNO_2) con un agente reductor como el Fe^{2+} en un medio ácido.



Entre las fuentes ambientales del óxido nítrico se encuentran la ignición de combustibles fósiles que contienen compuestos de nitrógeno y la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno en el interior de un motor de automóvil a altas temperaturas



Los relámpagos también contribuyen a la concentración atmosférica del NO. El óxido nítrico expuesto al aire forma con rapidez un gas color café de dióxido de nitrógeno:



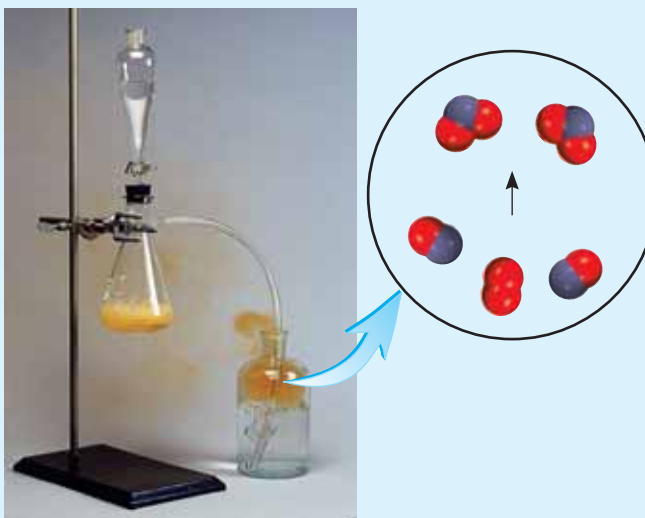
El dióxido de nitrógeno es un componente principal de la contaminación atmosférica.

Hace 24 años, mientras estudiaban la relajación muscular, algunos científicos descubrieron que nuestro cuerpo produce óxido nítrico para usarlo como neurotransmisor. (Un *neurotransmisor* es una pequeña molécula que sirve para facilitar la comunicación entre las células.) Desde entonces, se ha detectado en al menos una docena de tipos celulares en varias partes del organismo. Las células del cerebro, el hígado, el páncreas, el tracto gastrointestinal y los vasos sanguíneos pueden sintetizar óxido nítrico. Esta molécula también funciona como una toxina celular para matar bacterias dañinas. Y eso no es todo: en 1996 se informó que el NO se une a la hemoglobina, la proteína transportadora de oxígeno en la sangre. Sin duda, también ayuda a regular la presión sanguínea.

El descubrimiento de la función biológica del óxido nítrico ha hecho posible que se comprenda la forma de acción de la nitroglicerina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) como fármaco. Durante muchos años, se habían prescrito tabletas de nitroglicerina para los pacientes enfermos del corazón para aliviar el dolor (*angina de pecho*) ocasionado por una breve interrupción del flujo sanguíneo al corazón, aunque su forma de acción aún no se conocía por completo. Ahora se sabe que la nitroglicerina produce óxido nítrico, el cual pro-

voca que los músculos se relajen y permite que las arterias se dilaten. En relación con este aspecto, es interesante observar que Alfred Nobel, el inventor de la dinamita (una mezcla de nitroglicerina y arcilla, que estabiliza el explosivo antes de usarse), fundador de los premios que llevan su nombre, padecía un problema cardíaco; no obstante, rechazó la recomendación de su médico de ingerir una pequeña cantidad de nitroglicerina para aliviar el dolor.

La idea de que el NO se comporta como una molécula mensajera es muy razonable. El óxido nítrico es una molécula pequeña y por lo tanto se puede difundir rápidamente entre las células. Se trata de una molécula estable, pero bajo ciertas circunstancias es altamente reactiva, lo cual explica su función protectora. La enzima que provoca la relajación muscular contiene hierro por el cual el óxido nítrico tiene una afinidad alta. El enlace del NO con el hierro es lo que activa a la enzima. Sin embargo, en las células, donde por lo general las moléculas biológicas son moléculas muy grandes, los efectos globales de una de las moléculas más pequeñas que se conocen no tienen precedentes.



El óxido nítrico es un gas incoloro, se produce mediante la acción de Fe^{2+} en una disolución ácida de nitrito de sodio. El gas se burbujea en agua y de inmediato reacciona con el oxígeno para formar NO_2 , gas color café cuando se expone al aire.

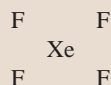
Ejemplo 9.12

Dibuje una estructura de Lewis del compuesto de un gas noble, el tetrafluoruro de xenón (XeF_4) en el cual todos los átomos de F están enlazados con el átomo central de Xe.

(continúa)

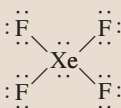
Estrategia Observe que el Xe es un elemento del quinto periodo. Para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales se seguirá el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6.

Solución *Paso 1:* La estructura básica de XeF₄ es



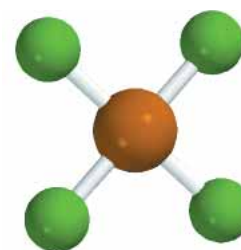
Paso 2: Las configuraciones electrónicas del nivel externo de Xe y F son $5s^25p^6$ y $2s^22p^5$, respectivamente, y por lo tanto, el número total de electrones de valencia es $8 + (4 \times 7)$ o 36.

Paso 3: Se dibuja un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados. La regla del octeto se satisface para los átomos de F, cada uno de los cuales tiene tres pares libres. La suma de los pares electrónicos libres de los cuatro átomos de F (4×6) y de los cuatro pares enlazantes (4×2) es 32. Por lo tanto, los cuatro electrones restantes se muestran como dos pares libres en el átomo de Xe:



Se puede ver que el átomo de Xe tiene un octeto expandido. No hay cargas formales en los átomos de Xe y F.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis del tetrafluoruro de azufre (SF₄).

XeF₄

Problema similar: 9.63.

9.10 Entalpía de enlace

Una medida de la estabilidad de una molécula es su **entalpía de enlace**, que es el *cambio de entalpía necesario para romper un enlace específico de un mol de moléculas gaseosas*. (Las entalpías de enlace en sólidos y líquidos se modifican por influencia de las moléculas vecinas.) Por ejemplo, la entalpía de enlace determinada en forma experimental para la molécula de hidrógeno es



Esta ecuación indica que para romper los enlaces covalentes de 1 mol de moléculas de H₂ gaseoso se necesitan 436.4 kJ de energía. Para las moléculas de cloro que son menos estables,



Las entalpías de enlace también se pueden medir directamente para moléculas diatómicas que contienen elementos diferentes, como el HCl,



así como para moléculas que contienen enlaces dobles y triples:



La estructura de Lewis del O₂ es $\text{O}=\text{O}$.

La medición de la fuerza de enlaces covalentes en moléculas poliatómicas es más complicada. Por ejemplo, en el caso del agua, las mediciones muestran que la energía necesaria para romper el primer enlace O—H es diferente de la que se requiere para romper el segundo enlace O—H:

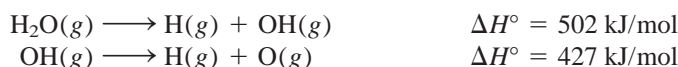


TABLA 9.4 Algunas entalpías de enlace de moléculas diatómicas* y entalpías de enlace promedio para los enlaces en moléculas poliatómicas

Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N=O	607
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O [†]	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

* Las entalpías de enlace para las moléculas diatómicas (a color) tienen más cifras significativas que las entalpías de enlace para los enlaces de moléculas poliatómicas debido a que las entalpías de enlace de las moléculas diatómicas son cantidades que se pueden medir directamente y no son valores promedio de muchos compuestos.

† La entalpía del enlace C=O en el CO₂ es 799 kJ/mol.

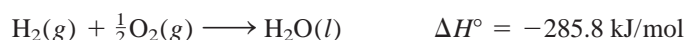
En ambos casos se rompe el enlace O—H, pero el primer paso es más endotérmico que el segundo. La diferencia entre los dos valores de ΔH° indica que el segundo enlace O—H experimenta en sí mismo un cambio debido a una modificación en el ambiente químico.

Ahora se entiende por qué cambia la entalpía de enlace de la misma unión O—H en dos moléculas diferentes, como el metanol (CH₃OH) y el agua (H₂O): su ambiente químico es distinto. Así, para moléculas poliatómicas se puede hablar sólo de la entalpía de enlace *promedio* de un enlace particular. Por ejemplo, es posible medir la energía del enlace O—H en 10 diferentes moléculas poliatómicas y obtener la energía de enlace promedio O—H dividiendo la suma de las entalpías de enlace entre 10. La tabla 9.4 enumera las entalpías de enlace promedio de varias moléculas diatómicas y poliatómicas. Como se recordará, los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles, que a su vez son más fuertes que los enlaces sencillos.

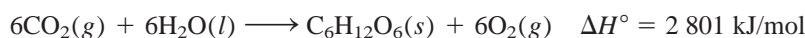
Aplicación de las entalpías de enlace en termoquímica

El análisis comparativo de los cambios termoquímicos que se presentan en distintas reacciones (capítulo 6) revela que hay mucha variación en los valores de las entalpías de dichas

reacciones. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno gaseoso en oxígeno gaseoso es muy exotérmica:



Por otro lado, la formación de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) a partir de agua y dióxido de carbono, que se lleva a cabo en la fotosíntesis, es muy endotérmica,



Para explicar estas variaciones es preciso examinar la estabilidad de las moléculas individuales de reactivos y productos. Después de todo, la mayoría de las reacciones químicas conducen a la formación y ruptura de enlaces. En consecuencia, al conocer las entalpías de enlace y, por lo tanto, la estabilidad de las moléculas, se obtiene información de la naturaleza termoquímica de las reacciones que experimentan las moléculas.

En muchos casos es posible predecir la entalpía de reacción aproximada para muchas reacciones con las entalpías de enlace promedio. Dado que la ruptura de enlaces químicos siempre demanda energía, en tanto que para formarlos siempre se libera energía, la entalpía de una reacción se puede estimar al contar el número total de enlaces que se rompen y se forman en la reacción registrando los correspondientes cambios de energía. La entalpía de reacción en la *fase gaseosa* está dada por

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Sigma \text{BE}(\text{reactivos}) - \Sigma \text{BE}(\text{productos}) \\ &= \text{energía total consumida} - \text{energía total liberada} \end{aligned} \quad (9.3)$$

donde BE representa la entalpía de enlace promedio y Σ es el símbolo de adición. La ecuación (9.3), tal como está escrita, toma en cuenta la convención de signos para ΔH° . De modo que si la energía total proporcionada es mayor que la energía total liberada, ΔH° es positiva y la reacción es endotérmica. Por lo contrario, si se libera más energía de la que se absorbe, ΔH° es negativa y la reacción es exotérmica (figura 9.8). Si los reactivos y productos son moléculas diatómicas, la ecuación (9.3) debe dar resultados exactos porque la energía de disociación del enlace para moléculas diatómicas se conoce con exactitud. Si algunos

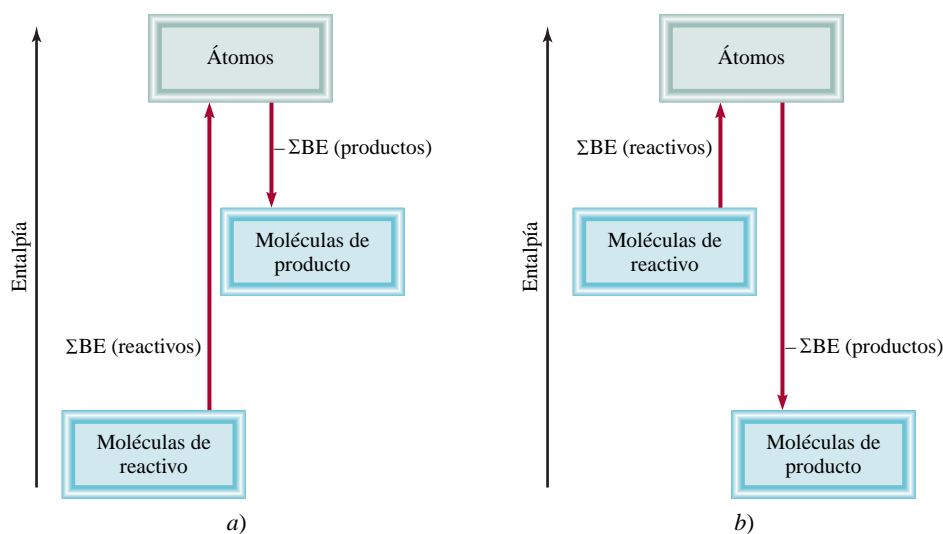
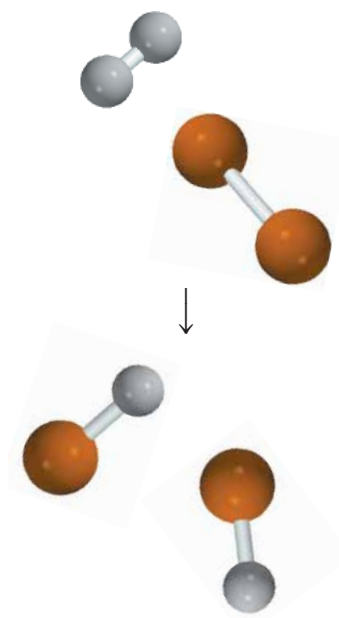


Figura 9.8 Cambios de entalpía de enlace en a) una reacción endotérmica y b) una reacción exotérmica.

o todos los reactivos y productos son moléculas poliatómicas, la ecuación (9.3) dará resultados aproximados porque en los cálculos se emplean entalpías de enlace promedio.

Para moléculas diatómicas, la ecuación (9.3) equivale a la ecuación (6.18), de tal forma que los resultados obtenidos con estas dos ecuaciones deberán ser parecidos, como se muestra en el ejemplo 9.13.

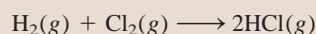


En la tabla 9.4 se señalan las entalpías de enlace de estas moléculas diatómicas.

Problema similar: 9.104.

Ejemplo 9.13

Con la ecuación (9.3) calcule la entalpía de reacción del siguiente proceso:



Compare el resultado obtenido con el que se obtendría al usar la ecuación (6.18).

Estrategia Recuerde que la ruptura de enlaces es un proceso de absorción de energía (endotérmico) y la formación de enlaces es un proceso de liberación de energía (exotérmico). Por lo tanto, el cambio global de energía es la diferencia entre estos dos procesos opuestos, descritos por la ecuación (9.3).

Solución El primer paso es contar el número de enlaces que se rompen y el número de enlaces que se forman. Este cálculo se simplifica con la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	Número de enlaces que se rompen	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Cambio de energía (kJ/mol)
H—H (H ₂)	1	436.4	436.4
Cl—Cl (Cl ₂)	1	242.7	242.7
Tipo de enlaces formados	Número de enlaces formados	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Cambio de energía (kJ/mol)
H—Cl (HCl)	2	431.9	863.8

Enseguida se obtiene la energía total consumida y la energía total liberada:

$$\begin{aligned} \text{energía total consumida} &= 436.4 \text{ kJ/mol} + 242.7 \text{ kJ/mol} = 679.1 \text{ kJ/mol} \\ \text{energía total liberada} &= 863.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Con la ecuación (9.3) se tiene

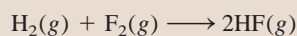
$$\Delta H^\circ = 679.1 \text{ kJ/mol} - 863.8 \text{ kJ/mol} = -184.7 \text{ kJ/mol}$$

De manera alternativa también se puede usar la ecuación (6.18) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(-92.3 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -184.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación En virtud de que los reactivos y productos son moléculas diatómicas, se espera que los resultados obtenidos con las ecuaciones (9.3) y (6.18) sean muy parecidos. La pequeña discrepancia aquí se debe a las diferentes maneras de redondeo.

Ejercicio de práctica Determine la entalpía de la reacción

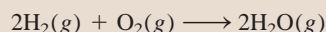


Utilice las ecuaciones a) (9.3) y b) (6.18).

En el ejemplo 9.14 se aplica la ecuación (9.3) para calcular la entalpía de una reacción donde participa una molécula poliatómica.

Ejemplo 9.14

Calcule el cambio de entalpía para la combustión del hidrógeno gaseoso:



Estrategia Básicamente se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 9.13. Sin embargo, observe que el H_2O es una molécula poliatómica, por lo que es necesario utilizar el valor de la entalpía de enlace promedio para el enlace O—H.

Solución Se construye la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	Número de enlaces que se rompen	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Cambio de energía (kJ/mol)
H—H (H_2)	2	436.4	872.8
O=O (O_2)	1	498.7	498.7
Tipo de enlaces formados	Número de enlaces formados	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Cambio de energía (kJ/mol)
O—H (H_2O)	4	460	1 840

Después, se obtiene la energía total consumida y la energía total liberada:

$$\begin{aligned} \text{energía total consumida} &= 872.8 \text{ kJ/mol} + 498.7 \text{ kJ/mol} = 1\,371.5 \text{ kJ/mol} \\ \text{energía total liberada} &= 1\,840 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Mediante la ecuación (9.3), se escribe

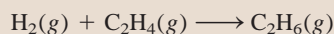
$$\Delta H^\circ = 1\,371.5 \text{ kJ/mol} - 1\,840 \text{ kJ/mol} = -469 \text{ kJ/mol}$$

Este resultado es sólo una estimación, ya que la entalpía del enlace O—H es una cantidad promedio. Alternativamente, se puede utilizar la ecuación (6.18) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

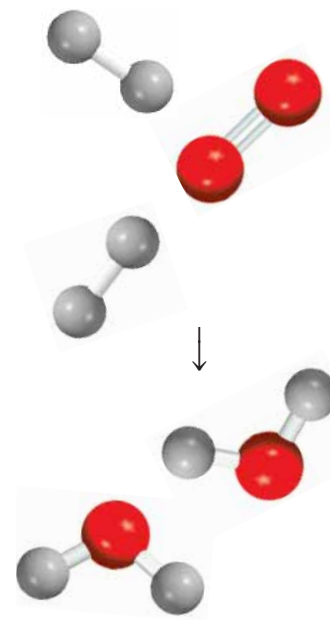
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= 2(-241.8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación Observe que el valor estimado basado en las entalpías de enlace promedio es muy cercano al valor calculado mediante los datos de ΔH_f° . En general, la ecuación (9.3) funciona mejor para las reacciones que son muy endotérmicas o muy exotérmicas, es decir, las reacciones para las cuales $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ > 100 \text{ kJ/mol}$ o para las cuales $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ < -100 \text{ kJ/mol}$.

Ejercicio de práctica Para la reacción



a) Estime la entalpía de reacción a partir de los valores de entalpía de enlace de la tabla 9.4.



Problema similar: 9.72.

Resumen de datos y conceptos

- Los símbolos de puntos de Lewis representan el número de electrones de valencia que posee un átomo de un elemento dado. Estos símbolos se usan principalmente para los elementos representativos.
- Los elementos que tienden a formar compuestos iónicos tienen valores bajos de energías de ionización (como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que forman cationes) o afinidades electrónicas elevadas (como los halógenos y el oxígeno, que forman aniones).
- Un enlace iónico es el producto de las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones positivos y negativos. Un compuesto iónico se compone de una red grande de iones donde están balanceadas las cargas negativas y las positivas. En la estructura de un compuesto iónico sólido es máxima la fuerza de atracción neta entre los iones.
- La energía reticular es una medida de la estabilidad de un sólido iónico. Se calcula por medio del ciclo de Born-Haber, que se basa en la ley de Hess.
- En un enlace covalente, dos átomos comparten dos electrones (un par). En los enlaces covalentes múltiples, dos átomos comparten dos o tres pares de electrones. Algunos átomos unidos por enlaces covalentes también tienen pares libres, es decir, pares de electrones de valencia que no participan en los enlaces. La distribución de los electro-
- nes de enlace y los pares libres alrededor de los átomos de una molécula se representa por medio de la estructura de Lewis.
- La regla del octeto predice que los átomos forman suficientes enlaces covalentes para rodearse de ocho electrones cada uno. Cuando un átomo unido por enlaces covalentes cede dos electrones al enlace, la estructura de Lewis puede incluir la carga formal de cada átomo como un recurso para seguir el rastro de los electrones de valencia. Existen excepciones para la regla del octeto, en particular para los compuestos covalentes de berilio, para los elementos del grupo 3A y para los elementos del tercer periodo y subsecuentes de la tabla periódica.
- La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones en un enlace químico.
- Para algunas moléculas o iones poliatómicos existen dos o más estructuras de Lewis con la misma estructura básica que satisfacen la regla del octeto y son químicamente aceptables. El conjunto de todas esas estructuras de resonancia representa con más exactitud a la molécula o al ion que una sola estructura de Lewis.
- La fuerza de un enlace covalente se mide en función de su entalpía de enlace. La entalpía de las reacciones se calcula con las entalpías de enlace.

Palabras clave

Carga formal, p. 375	Enlace covalente coordinado, p. 380	Enlace sencillo, p. 367	Longitud de enlace, p. 368
Ciclo de Born-Haber, p. 361	Enlace covalente polar, p. 369	Enlace triple, p. 367	Par libre, p. 366
Compuesto covalente, p. 366	Enlace doble, p. 367	Entalpía de enlace, p. 385	Regla del octeto, p. 367
Electronegatividad, p. 369	Enlace iónico, p. 359	Estructura de Lewis, p. 366	Resonancia, p. 378
Energía reticular, p. 361	Enlace múltiple, p. 367	Estructura de resonancia, p. 378	Símbolo de puntos de Lewis, p. 358
Enlace covalente, p. 366		Ley de Coulomb, p. 361	

Preguntas y problemas

Símbolos de puntos de Lewis

Preguntas de repaso

- ¿Qué es un símbolo de puntos de Lewis? ¿A qué elementos se aplica principalmente?
- Utilice el segundo miembro de los grupos 1A al 7B de la tabla periódica para mostrar que el número de electrones de valencia de un átomo de un elemento corresponde al número de grupo al que pertenece.
- Sin tomar en cuenta la figura 9.1, escriba los símbolos de puntos de Lewis para los átomos de los siguientes elementos: *a)* Be, *b)* K, *c)* Ca, *d)* Ga, *e)* O, *f)* Br, *g)* N, *h)* I, *i)* As, *j)* F.
- Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones: *a)* Li^+ , *b)* Cl^- , *c)* S^{2-} , *d)* Sr^{2+} , *e)* N^{3-} .
- Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones y átomos: *a)* I, *b)* I^- , *c)* S, *d)* S^{2-} , *e)* P, *f)* P^{3-} , *g)* Na, *h)* Na^+ , *i)* Mg, *j)* Mg^{2+} , *k)* Al, *l)* Al^{3+} , *m)* Pb, *n)* Pb^{2+} .

El enlace iónico**Preguntas de repaso**

- 9.6 Explique qué es un enlace iónico.
- 9.7 Explique cómo la energía de ionización y la afinidad electrónica determinan que los elementos se combinen entre sí para formar compuestos iónicos.
- 9.8 Dé el nombre de cinco metales y cinco no metales que puedan formar compuestos iónicos con facilidad. Escriba las fórmulas y los nombres de los compuestos que se formarían al combinar estos metales y no metales.
- 9.9 Nombre un compuesto iónico que sólo contenga elementos no metálicos.
- 9.10 Nombre un compuesto iónico que contenga un catión y un anión poliatómicos (consulte la tabla 2.3).
- 9.11 Explique por qué los iones con carga mayor que 3 rara vez se encuentran en los compuestos iónicos.
- 9.12 El término “masa molar” se introdujo en el capítulo 3. ¿Qué ventaja tiene emplear este término cuando se estudian los compuestos iónicos?
- 9.13 ¿En cuál de los siguientes estados el NaCl podría conducir electricidad? *a)* sólido, *b)* fundido, *c)* disuelto en agua. Explique sus respuestas.
- 9.14 El berilio forma un compuesto con cloro que tiene la fórmula empírica BeCl_2 . ¿Cómo se podría determinar si el compuesto es iónico o no? (El compuesto no es soluble en agua.)

Problemas

- 9.15 Entre un catión A^+ y un anión B^- se forma un enlace iónico. ¿Cómo se alteraría la energía del enlace iónico [véase la ecuación (9.2)] con los siguientes cambios?: *a)* duplicar el radio de A^+ , *b)* triplicar la carga de A^+ , *c)* duplicar las cargas de A^+ y B^- , *d)* disminuir el radio de A^+ y B^- a la mitad de sus valores originales.
- 9.16** Dé las fórmulas empíricas y nombres de los compuestos formados a partir de los siguientes pares de iones: *a)* Rb^+ e I^- , *b)* Cs^+ y SO_4^{2-} , *c)* Sr^{2+} y N^{3-} , *d)* Al^{3+} y S^{2-} .
- 9.17 Con los símbolos de puntos de Lewis muestre la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar cationes y aniones: *a)* Na y F, *b)* K y S, *c)* Ba y O, y *d)* Al y N.
- 9.18** Escriba los símbolos de puntos de Lewis de los reactivos y productos de las siguientes reacciones. (Primero balancee las ecuaciones.)
- a)* $\text{Sr} + \text{Se} \longrightarrow \text{SrSe}$
- b)* $\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$
- c)* $\text{Li} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Li}_3\text{N}$
- d)* $\text{Al} + \text{S} \longrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$
- 9.19 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o

covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre del compuesto: *a)* I y Cl, *b)* Mg y F.

- 9.20** Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre de cada compuesto: *a)* B y F, *b)* K y Br.

Energía reticular de los compuestos iónicos**Preguntas de repaso**

- 9.21 ¿Qué es la energía reticular y cómo influye en la estabilidad de los compuestos iónicos?
- 9.22 Explique cómo se puede determinar la energía reticular del compuesto iónico KCl por medio del ciclo de Born-Haber. ¿En qué ley se basa este procedimiento?
- 9.23 Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos indique cuál compuesto tiene la energía reticular más alta: *a)* KCl o MgO, *b)* LiF o LiBr, *c)* Mg_3N_2 o NaCl. Explique su respuesta.
- 9.24 Compare la estabilidad (en el estado sólido) de los siguientes pares de compuestos: *a)* LiF y LiF_2 (que contiene el ion Li^{2+}), *b)* Cs_2O y CsO (que contiene el ion O^-), *c)* CaBr_2 y CaBr_3 (que contiene el ion Ca^{3+}).

Problemas

- 9.25 Utilice el ciclo de Born-Haber descrito en la sección 9.3 para el LiF para calcular la energía reticular de NaCl. [El calor de sublimación del Na es 108 kJ/mol y $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -411$ kJ/mol. La energía necesaria para disociar $\frac{1}{2}$ mol de Cl_2 en átomos de Cl es de 121.4 kJ.]
- 9.26** Calcule la energía reticular del cloruro de calcio dado que el calor de sublimación del Ca es 121 kJ/mol y $\Delta H_f^\circ(\text{CaCl}_2) = -795$ kJ/mol. (Para más datos, véanse las tablas 8.2 y 8.3.)

El enlace covalente**Preguntas de repaso**

- 9.27 ¿Cuál es la contribución de Lewis para entender el enlace covalente?
- 9.28 Utilice un ejemplo para ilustrar cada uno de los términos siguientes: pares libres, estructura de Lewis, regla del octeto, longitud de enlace.
- 9.29 ¿Qué diferencia existe entre un símbolo de puntos de Lewis y una estructura de Lewis?
- 9.30 ¿Cuántos pares libres existen en los átomos subrayados de los siguientes compuestos? $\text{H}\underline{\text{B}}\text{r}$, $\text{H}_2\underline{\text{S}}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_4$
- 9.31 Señale los enlaces sencillo, doble y triple en una molécula y dé un ejemplo de cada uno. Para los mismos átomos enlazados, ¿cómo varía la longitud de enlace de un enlace sencillo a uno triple?
- 9.32 Compare las propiedades de los compuestos iónicos y los compuestos covalentes.

Electronegatividad y tipo de enlace**Preguntas de repaso**

- 9.33 Defina la electronegatividad y explique la diferencia entre ésta y la afinidad electrónica. Describa cómo cambia la electronegatividad de los elementos de acuerdo con su posición en la tabla periódica.
- 9.34 ¿Qué es un enlace covalente polar? Nombre dos compuestos que tengan uno o más enlaces covalentes polares.

Problemas

- 9.35 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: enlace litio-flúor en el LiF, enlace potasio-oxígeno en el K_2O , enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2 , enlace azufre-oxígeno en el SO_2 , enlace cloro-flúor en el ClF_3 .
- 9.36 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: carbono-hidrógeno, flúor-hidrógeno, bromo-hidrógeno, sodio-cloro, potasio-flúor, litio-cloro.
- 9.37 Cuatro átomos se designan arbitrariamente como D, E, F y G. Sus electronegatividades son: D = 3.8, E = 3.3, F = 2.8 y G = 1.3. Si los átomos de estos elementos forman las moléculas DE, DG, EG y DF, ¿cómo se podrían ordenar estas moléculas de acuerdo con el aumento del carácter de su enlace covalente?
- 9.38 Enumere los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: cesio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silicio-carbono.
- 9.39 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes, y justifique sus respuestas: a) enlace CC en H_3CCH_3 , b) enlace KI en KI, c) enlace NB en H_3NBCl_3 , y d) enlace CF en CF_4 .
- 9.40 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes y justifique sus respuestas: a) enlace SiSi en $Cl_3SiSiCl_3$, b) enlace SiCl en $Cl_3SiSiCl_3$, c) enlace CaF en CaF_2 , d) enlace NH en NH_3 .

Estructura de Lewis y la regla del octeto**Preguntas de repaso**

- 9.41 Sintetice las características esenciales de la regla del octeto de Lewis. Esta regla se aplica sobre todo a los elementos del segundo periodo. Explique su respuesta.
- 9.42 Dé una explicación del concepto de carga formal. ¿Las cargas formales representan una separación real de cargas?

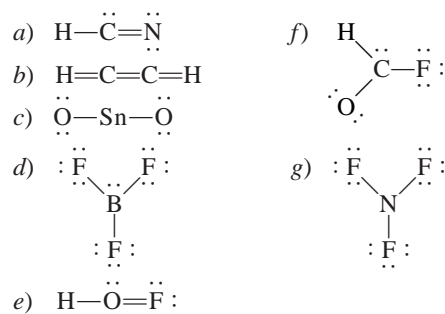
Problemas

- 9.43 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas e iones: a) NCl_3 , b) OCS , c) H_2O_2 , d) CH_3COO^- , e) CN^- , f) $CH_3CH_2NH_3^+$.
- 9.44 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas e iones: a) OF_2 , b) N_2F_2 , c) Si_2H_6 , d) OH^- , e) CH_2ClCOO^- , f) $CH_3NH_3^+$.

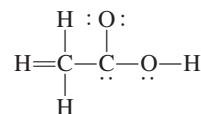
- 9.45 Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: a) ICl , b) PH_3 , c) P_4 (cada P está enlazado a otros tres átomos de P), d) H_2S , e) N_2H_4 , f) $HClO_3$, g) $COBr_2$ (el C está enlazado a los átomos de O y Br).

- 9.46 Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes iones: a) O_2^{2-} , b) C_2^{2-} , c) NO^+ , d) NH_4^+ . Indique las cargas formales.

- 9.47 Las siguientes estructuras de Lewis son incorrectas. Identifique el error en cada una y dé una estructura de Lewis correcta para la molécula. (Las posiciones relativas de los átomos son correctas.)



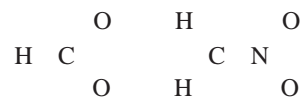
- 9.48 La estructura básica del ácido acético, que se muestra enseguida, es correcta, pero algunos enlaces son incorrectos. a) Identifique estos enlaces y explique por qué son incorrectos. b) Escriba la estructura de Lewis correcta para el ácido acético.

**El concepto de resonancia****Preguntas de repaso**

- 9.49 Defina longitud de enlace, resonancia y estructura de resonancia. ¿Cuáles son las reglas para escribir las estructuras de resonancia?
- 9.50 ¿Es posible “atrapar” experimentalmente la estructura de resonancia de un compuesto? Explique su respuesta.

Problemas

- 9.51 Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies, incluidas todas las formas de resonancia, y muestre las cargas formales: a) HCO_2^- , b) $CH_2NO_2^-$. Las posiciones relativas de los átomos son como sigue:



- 9.52 Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion clorato, ClO_3^- , y señale las cargas formales.
- 9.53 Escriba tres estructuras de resonancia para el ácido hidrazoico, HN_3 . La distribución atómica es HNNN. Indique las cargas formales.

- 9.54** Dibuje dos estructuras de resonancia para el diazometano, CH_2N_2 . Señale las cargas formales. La estructura básica de la molécula es



- 9.55 Dibuje tres estructuras de resonancia adecuadas para el ion OCN^- y señale las cargas formales.

- 9.56** Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de N_2O donde los átomos están ordenados como NNO . Indique las cargas formales.

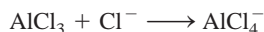
Excepciones a la regla del octeto

Preguntas de repaso

- 9.57 ¿Por qué la regla del octeto no funciona para muchos compuestos que contienen elementos del tercer periodo o subsecuentes en la tabla periódica?
- 9.58 Dé tres ejemplos de compuestos que no satisfagan la regla del octeto. Escriba una estructura de Lewis para cada uno.
- 9.59 Dado que el flúor tiene siete electrones de valencia ($2s^2 2p^5$), en principio se podrían formar siete enlaces covalentes alrededor del átomo. Dicho compuesto pudiera ser FH_7 o FCl_7 . Estos compuestos nunca se han preparado, ¿por qué razón?
- 9.60 ¿Qué es un enlace covalente coordinado? ¿Es diferente de un enlace covalente normal?

Problemas

- 9.61 La molécula de AlI_3 tiene un octeto incompleto alrededor del Al. Dibuje tres estructuras de resonancia de la molécula que satisfagan la regla del octeto para los átomos de Al y de I. Indique las cargas formales.
- 9.62** El cloruro de berilio en fase de vapor está compuesto de moléculas discretas de BeCl_2 . ¿Se satisface la regla del octeto para el Be en este compuesto? Si no fuese así, ¿se puede formar un octeto alrededor del Be dibujando otra estructura de resonancia? ¿Qué tan razonable es esta estructura?
- 9.63 De los gases nobles, se sabe que sólo Kr, Xe y Rn forman algunos compuestos con O y/o F. Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: a) XeF_2 , b) XeF_4 , c) XeF_6 , d) XeOF_4 , e) XeO_2F_2 . En cada caso, el átomo central es el Xe.
- 9.64** Escriba una estructura de Lewis para el SbCl_5 . ¿Esta molécula obedece la regla del octeto?
- 9.65 Escriba las estructuras de Lewis para SeF_4 y SeF_6 . ¿Se satisface la regla del octeto para el Se?
- 9.66** Escriba las estructuras de Lewis para los compuestos de la reacción



¿Qué clase de enlace une al Al y al Cl en el producto?

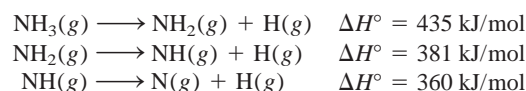
Entalpía de enlace

Preguntas de repaso

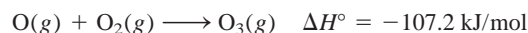
- 9.67 ¿Qué es la entalpía de enlace? Las entalpías de enlace de las moléculas poliatómicas son valores promedio, en tanto que las de las moléculas diatómicas pueden determinarse con exactitud. ¿Por qué?
- 9.68 Explique por qué la entalpía de enlace de una molécula suele definirse en función de una reacción en fase gaseosa. ¿Por qué los procesos en los que se rompen enlaces siempre son endotérmicos y en los que se forman enlaces siempre son exotérmicos?

Problemas

- 9.69 Con los siguientes datos, calcule la entalpía de enlace promedio para el enlace N—H:



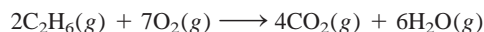
- 9.70** Para la reacción



Calcule la energía de enlace promedio en el O_3 .

- 9.71 La energía de enlace del $\text{F}_2(g)$ es 156.9 kJ/mol. Calcule el valor de ΔH_f° para el $\text{F}(g)$.

- 9.72** Para la reacción



- a) Haga una predicción de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de enlace promedio de la tabla 9.4.
- b) Calcule la entalpía de reacción a partir de las entalpías estándar de formación (véase el apéndice 3) de las moléculas de reactivos y productos, y compare los resultados con la respuesta del inciso a).

Problemas adicionales

- 9.73 Clasifique las siguientes sustancias como compuestos iónicos o como compuestos covalentes que contienen moléculas discretas: CH_4 , KF , CO , SiCl_4 , BaCl_2 .
- 9.74** ¿Cuáles de los compuestos siguientes son iónicos? ¿Cuáles son covalentes? RbCl , PF_5 , BrF_3 , KO_2 , Cl_4 .
- 9.75 Relacione cada uno de los siguientes cambios de energía con uno de los procesos siguientes: energía de ionización, afinidad electrónica, energía de enlace y entalpía estándar de formación.
- a) $\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$
- b) $\text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{F}(g)$
- c) $\text{Na}(g) \longrightarrow \text{Na}^+(g) + e^-$
- d) $\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{NaF}(s)$
- 9.76** Las fórmulas de los fluoruros de los elementos del tercer periodo son NaF , MgF_2 , AlF_3 , SiF_4 , PF_5 , SF_6 y ClF_3 . Clasifique estos compuestos como covalentes o como iónicos.

9.77 Utilice los valores de energía de ionización (véase la tabla 8.2) y afinidad electrónica (véase la tabla 8.3) para calcular el cambio de energía, en kJ, para las siguientes reacciones:

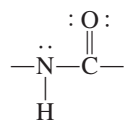


9.78 Describa algunas características de un compuesto iónico, como KF, que pudieran distinguirlo de un compuesto covalente, como el benceno (C_6H_6).

9.79 Escriba las estructuras de Lewis para BrF_3 , ClF_5 e IF_7 . Identifique en cuáles de estos compuestos no se cumple la regla del octeto.

9.80 Escriba tres estructuras de resonancia razonables para el ion azida N_3^- , donde los átomos están ordenados como NNN. Muestre las cargas formales.

9.81 El grupo amida es fundamental para determinar la estructura de las proteínas:



Dibuje otra estructura de resonancia para este grupo. Muestre las cargas formales.

9.82 Dé un ejemplo de un ion o molécula que contenga Al y que, a) satisfaga la regla del octeto, b) tenga un octeto expandido y c) tenga un octeto incompleto.

9.83 Dibuje cuatro estructuras de resonancia razonables para el ion PO_3F^{2-} . El átomo central de P está enlazado a los tres átomos de O y al átomo de F. Muestre las cargas formales.

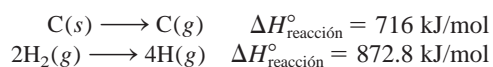
9.84 Los esfuerzos para preparar compuestos estables de CF_2 , LiO_2 , CsCl_2 , PI_5 en condiciones atmosféricas han fracasado. Sugiera alguna explicación.

9.85 Dibuje estructuras de resonancia razonables para los siguientes iones que contienen azufre: a) HSO_4^- , b) PO_4^{3-} , c) HSO_3^- , d) SO_3^{2-} . (Sugerencia: Véase el comentario de la página 383.)

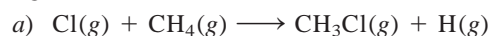
9.86 Los siguientes enunciados son falsos o verdaderos: a) Las cargas formales representan la separación real de cargas. b) El valor de $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$ puede ser estimado a partir de las entalpías de enlace de reactivos y de productos. c) Todos los elementos del segundo periodo siguen la regla del octeto en sus compuestos. d) Las estructuras de resonancia de una molécula se pueden separar unas de otras.

9.87 Una regla para dibujar las estructuras de Lewis más probables es suponer que el átomo central invariablemente es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. Explique a qué se debe esto.

9.88 Con la siguiente información, y dado que la energía de enlace promedio C—H es 414 kJ/mol, calcule la entalpía estándar de formación del metano (CH_4).



9.89 Desde el punto de vista energético, explique cuál de las siguientes reacciones sucederá con más facilidad.



(Sugerencia: Consulte tabla 9.4 y suponga que la energía de enlace promedio C—Cl es 338 kJ/mol.)

9.90 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el enlace nitrógeno-nitrógeno más corto? N_2H_4 , N_2O , N_2 , N_2O_4 . Explique su respuesta.

9.91 La mayor parte de los ácidos orgánicos se representan como RCOOH, donde COOH es el grupo carboxilo y R es el resto de la molécula. (Por ejemplo, R es CH_3 en el ácido acético, CH_3COOH .) a) Dibuje una estructura de Lewis para el grupo carboxilo. b) Tras la ionización, el grupo carboxilo se convierte en el grupo carboxilato, COO^- . Dibuje las estructuras de resonancia para el grupo carboxilato.

9.92 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas?: NH_4^+ , C_6H_6 , CO, CH_4 , N_2 , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

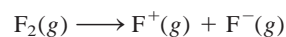
9.93 Las siguientes especies se han detectado en el espacio interestelar: a) CH, b) OH, c) C_2 , d) HNC, e) HCO. Dibuje estructuras de Lewis para estas especies e indique si son diamagnéticas o paramagnéticas.

9.94 El ion amiduro NH_2^- es una base de Brønsted. Represente la reacción entre este ion y el agua.

9.95 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: a) tetrafluoroetileno (C_2F_4), b) propano (C_3H_8), c) butadieno ($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$), d) propino (CH_3CCH), e) ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). (Para dibujar la estructura del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, sustituya un átomo de H en el benceno con un grupo COOH.)

9.96 El ion triyoduro (I_3^-) en el que los átomos de I están arreglados en línea recta es estable, pero el correspondiente ion F_3^- no existe. Explique por qué.

9.97 Compare la energía de enlace en el F_2 con el cambio de energía para el proceso siguiente:



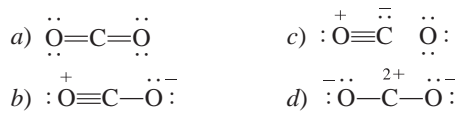
¿Cuál es la disociación preferente para el F_2 , desde el punto de vista energético?

9.98 El isocianato de metilo (CH_3NCO) es una materia prima para fabricar pesticidas. En diciembre de 1984, el agua que se filtró en un tanque de una planta química en el que se almacenaba esta sustancia produjo una nube tóxica que mató a miles de personas en Bopal, India. Dibuje las estructuras de Lewis para el CH_3NCO y muestre las cargas formales.

9.99 Se cree que las moléculas de nitrato de cloro (ClONO_2) promueven la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera sobre la Antártica. Dibuje una estructura de Lewis razonable para esta molécula.

9.100 A continuación se muestran algunas estructuras de resonancia para la molécula de CO_2 . Explique por qué algu-

nas de ellas probablemente no son relevantes para describir los enlaces en esta molécula.

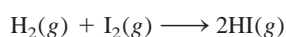


9.101 Para cada una de las siguientes moléculas orgánicas dibuje una estructura de Lewis donde los átomos de carbono estén enlazados entre sí por enlaces sencillos: a) C_2H_6 , b) C_4H_{10} , c) C_5H_{12} . Para b) y c), muestre sólo las estructuras en las que cada átomo de C esté enlazado a no más de dos átomos de carbono.

9.102 Dibuje estructuras de Lewis para los siguientes compuestos de clorofluorocarbonos (CFC), los cuales son parcialmente responsables de la disminución del ozono en la estratosfera: a) CFCl_3 , b) CF_2Cl_2 , c) CHF_2Cl , d) CF_3CHF_2 .

9.103 Dibuje las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas orgánicas: $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_3H_6 , C_4H_8 . En cada una existe un enlace $\text{C}=\text{C}$, y los demás átomos de carbono están unidos por enlaces $\text{C}-\text{C}$.

9.104 Calcule el valor de ΔH° de la reacción:



utilizando a) la ecuación (9.3) y b) la ecuación (6.18). El ΔH_f° para el $\text{I}_2(\text{g})$ es 61.0 kJ/mol.

9.105 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: a) metanol (CH_3OH); b) etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); c) tetraetilo de plomo [$\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], el cual se usa en la “gasolina con plomo”, d) metilamina (CH_3NH_2), usado en el bronceado; e) gas mostaza ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), un gas venenoso utilizado en la Primera Guerra Mundial; f) urea [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$], un fertilizante, y g) glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), un aminoácido.

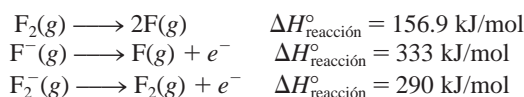
9.106 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes cuatro especies isoelectrónicas: a) CO , b) NO^+ , c) CN^- , d) N_2 . Muestre las cargas formales.

9.107 El oxígeno forma tres tipos de compuestos iónicos en los que los aniones son óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}) y superóxido (O_2^-). Dibuje las estructuras de Lewis de estos iones.

9.108 Indique qué tan correcto es el enunciado “todos los compuestos que contienen un átomo de gas noble violan la regla del octeto”.

9.109 Escriba tres estructuras de resonancia para: a) el ion cianato (NCO^-) y b) el ion isocianato (CNO^-). En cada caso, organice las estructuras de resonancia en orden creciente de importancia.

9.110 a) A partir de los datos siguientes, calcule la energía de enlace del ion F_2^- .



b) Explique la diferencia entre las entalpías de enlace de F_2 y F_2^- .

9.111 El concepto de resonancia en ocasiones se describe por la analogía de una mula, que es una cruce entre un caballo y una burra. Compare esta analogía con la utilizada en este capítulo, sobre la descripción de un rinoceronte como la cruce entre un grifón y un unicornio. ¿Cuál sería la descripción más apropiada y por qué razón?

9.112 ¿Cuáles son las otras dos razones para elegir la opción b) en el ejemplo 9.7?

9.113 En el ensayo La química en acción de la página 384 sobre el óxido nítrico, se dice que éste es una de las aproximadamente diez moléculas estables más pequeñas que se conocen. Con lo que se ha aprendido hasta ahora, escriba todas las moléculas diatómicas que conozca, nómbrelas y dibuje sus estructuras de Lewis.

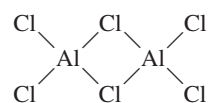
9.114 La distancia del enlace $\text{N}-\text{O}$ en el óxido nítrico es de 115 pm, lo cual es intermedio entre un enlace triple (106 pm) y uno doble (120 pm). a) Dibuje dos estructuras de resonancia para el NO y explique su importancia relativa. b) ¿Es posible dibujar una estructura de resonancia que tenga un enlace triple entre los átomos?

9.115 Aunque el dióxido de nitrógeno (NO_2) es un compuesto estable, hay la tendencia para que dos de estas moléculas se combinen y formen el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Explique la razón de esto y dibuje cuatro estructuras de resonancia para N_2O_4 que muestren las cargas formales.

9.116 Otra posible estructura básica para el ion CO_3^{2-} (carbonato), además de la que se mostró en el ejemplo 9.5, es $\text{O}=\text{C}=\text{O}=\text{O}$. ¿Por qué no se utiliza esta estructura para representar el ion CO_3^{2-} ?

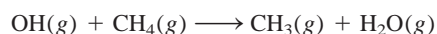
9.117 Dibuje una estructura de Lewis para el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) donde cada átomo de N esté enlazado a tres átomos de O.

9.118 En la fase gaseosa, el cloruro de aluminio existe como dímero (una unidad de dos) con la fórmula Al_2Cl_6 . Su estructura básica está dada por:



Complete la estructura de Lewis y señale los enlaces covalentes coordinados en la molécula.

9.119 El radical hidroxilo (OH) desempeña una función importante en la química de la atmósfera. Es muy reactivo y tiende a combinarse con un átomo de H de otros compuestos, con lo que éstos se degradan. Por ello, en ocasiones al OH se le conoce como un radical “detergente”, ya que ayuda a limpiar la atmósfera. a) Escriba la estructura de Lewis para este radical. b) Revise la tabla 9.4 para explicar por qué el radical tiene mayor afinidad por los átomos de H. c) Obtenga un valor aproximado del cambio de entalpía para la siguiente reacción:



d) El radical se genera cuando la luz solar choca con el vapor de agua. Calcule la máxima longitud de onda (en nanómetros) necesaria para romper un enlace $\text{O}-\text{H}$ en el H_2O .

- 9.120** Los experimentos muestran que se necesitan 1 656 kJ/mol para romper todos los enlaces del metano (CH₄) y 4 006 kJ/mol para romper todos los enlaces en el propano (C₃H₈). Con estos datos, calcule la energía promedio del enlace C—C.
- 9.121 Dibuje tres estructuras de resonancia del dióxido de azufre (SO₂). Indique cuáles son las estructuras más probables. (*Sugerencia:* Véase el ejemplo 9.11.)
- 9.122** El cloruro de vinilo (C₂H₃Cl) se distingue del etileno (C₂H₄) en que uno de los átomos de H está sustituido por un átomo de Cl. El cloruro de vinilo se utiliza para preparar policloruro de vinilo, un polímero importante para fabricar tuberías. *a)* Dibuje la estructura de Lewis del cloruro de vinilo. *b)* La unidad repetida en el policloruro de vinilo es —CH₂—CHCl—. Dibuje una parte de la molécula que señale tres de estas unidades repetidas. *a)* Calcule el cambio de entalpía cuando 1.0 × 10³ kg de cloruro de vinilo forman policloruro de vinilo.
- 9.123 En 1988, un grupo de científicos que trabajaban con un tipo especial de microscopio electrónico lograron medir la fuerza necesaria para romper un *solo* enlace químico. Si se necesitaron 2.0 × 10⁻⁹ N para romper un enlace C—, calcule la energía de enlace en kJ/mol. Suponga que la distancia del enlace aumentó en 2 Å (2 × 10⁻¹⁰ m) antes de romperse.

- 9.124** El químico americano Robert S. Mulliken propuso una definición distinta para la electronegatividad (EN) de un elemento, dada por

$$EN = \frac{IE + EA}{2}$$

donde IE es la primera energía de ionización y EA es la afinidad electrónica del elemento. A partir de esta ecuación determine los valores de electronegatividad para O, F y Cl. Compare las electronegatividades de estos elementos en la escala de Mulliken y en la escala de Pauling. (Para convertir estos valores a la escala de Pauling, divida cada valor de EN entre 230 kJ/mol.)

- 9.125 Entre los anestésicos inhalados comunes están el:

halotano: CF₃CHClBr

enflurano: CHFClCF₂OCHF₂

isoflurano: CF₃CHClOCHF₂

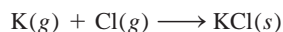
metoxiflurano: CHCl₂CF₂OCH₃

Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas.

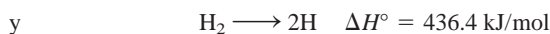
- 9.126** Un estudiante de su grupo afirma que el óxido de magnesio en realidad está compuesto por iones Mg⁺ y O⁻, no por iones Mg²⁺ y O²⁻. Sugiera algunos experimentos con los que usted pudiera demostrar que su compañero está equivocado.

Problemas especiales

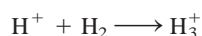
- 9.127 El ácido sulfúrico (H₂SO₄), el producto químico industrial más importante del mundo, se prepara mediante la oxidación del azufre para convertirlo en dióxido de azufre y después en trióxido de azufre. A pesar de que el trióxido de azufre reacciona con agua para formar el ácido sulfúrico, forma finas gotas de H₂SO₄ con vapor de agua que es difícil de condensar. Por otro lado, el trióxido de azufre primero se disuelve en ácido sulfúrico a 98% para formar óleum (H₂S₂O₇), el cual, por tratamiento con agua, se convierte en ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones para todos los pasos y dibuje la estructura de Lewis del óleum con base en el análisis del ejemplo 9.11.
- 9.128** Con los datos de la energía reticular del KCl de la tabla 9.1 y la energía de ionización del K y la afinidad electrónica del Cl, en las tablas 8.2 y 8.3, calcule ΔH° para la reacción



- 9.129 La especie H₃⁺ es el ion poliatómico más simple. La geometría del ion es la de un triángulo equilátero. *a)* Dibuje tres estructuras de resonancia para representar el ion. *b)* Con la siguiente información



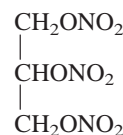
calcule ΔH° para la reacción



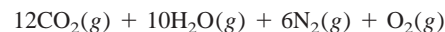
- 9.130** La entalpía de enlace del enlace C—N en el grupo amida de las proteínas (véase el problema 9.81) se puede tratar como un promedio de los enlaces C—N y C=N. Calcule la longitud de onda máxima de la luz necesaria para romper el enlace.

- 9.131 En 1999 se preparó un ion raro que contenía sólo nitrógeno (N₅⁺). Dibuje las tres estructuras de resonancia del ion, mostrando las cargas formales. (*Sugerencia:* Los átomos de N se unen en forma lineal.)

- 9.132** La nitroglicerina es uno de los explosivos que se utilizan más comúnmente, tiene la siguiente estructura



La reacción de descomposición es

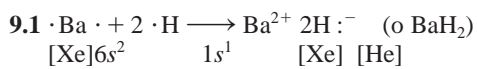


La acción explosiva es el resultado del calor liberado y del gran incremento en el volumen gaseoso. *a)* Calcule ΔH° para la descomposición de un mol de nitroglicerina utilizando los valores de entalpía estándar de formación y entalpía de enlace. Suponga que los dos átomos de O de los grupos NO₂ están unidos al N con un enlace sencillo y un enlace doble. *b)* Calcule el volumen

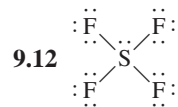
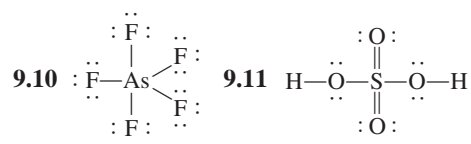
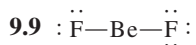
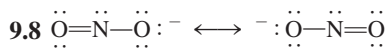
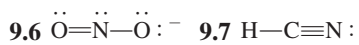
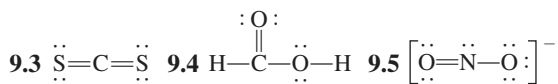
combinado de los gases a TPE. c) Suponga una temperatura de explosión inicial de 3 000 K, estime la presión ejercida por los gases mediante el resultado de b). (La

entalpía estándar de formación de la nitroglicerina es -371.1 kJ/mol.)

Respuestas a los ejercicios de práctica



9.2 a) iónico, b) covalente polar, c) covalente



9.13 a) -543.1 kJ/mol, b) -543.2 kJ/mol

9.14 a) -119 kJ/mol, b) -137.0 kJ/mol