



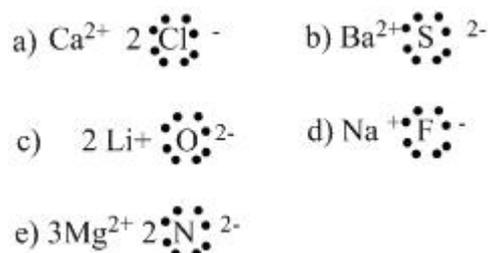
Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

1. Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes compuestos iónicos: (a) cloruro de calcio; (b) sulfuro de bario; (c) óxido de litio; d) fluoruro de sodio; e) nitruro de magnesio

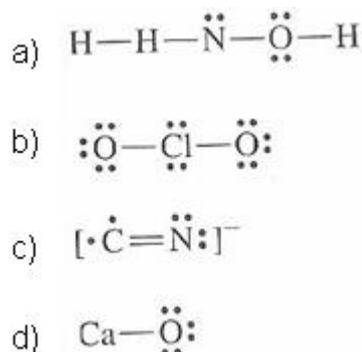
Todas estas estructuras son iónicas, es decir, en la molécula los átomos metálicos están en forma catiónica y los átomos no metálicos en su forma aniónica.

Fórmula empírica: a) CaCl_2 ; b) BaS ; c) Li_2O ; d) NaF ; e) Mg_3N_2

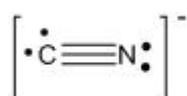
Estructuras de Lewis:



2. Indique qué está equivocado de cada una de las siguientes estructuras de Lewis.



- a) *Es imposible que el hidrógeno no sea un átomo periférico, es decir que esté rodeado de más de dos electrones*
b) *El número de electrones de enlace que se reflejan en la molécula (20) no se corresponde con el número de electrones de valencia de sus átomos: $6+7+6 = 19$.*
c) *La molécula presenta un átomo de carbono con hipovalencia. Sólo está rodeado de 6 electrones. Es posible que este átomo esté rodeado de 8 electrones si el nitrógeno comparte con el C un par de sus electrones de valencia, formando un triple enlace CN.*



Nota: la estructura de Lewis que da el problema debe tener una pequeña participación en la estructura electrónica molecular, lo que permite explicar las características experimentales del enlace (polaridad y distancia de enlace)

- d) El enlace entre el calcio y el oxígeno es iónico, por tanto no puede dibujarse entre ellos un guión que significa un par de electrones compartidos entre los núcleos

3. Escribir las estructuras de Lewis del monóxido de carbono y del monóxido de azufre. Determinar la carga formal de cada átomo.

Monóxido de Carbono:CO

Construcción de la estructura de Lewis molecular:

Número de electrones de valencia del C: 4

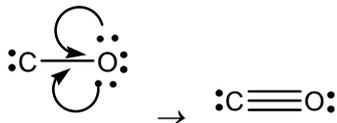
Número de electrones de valencia del O: 6

Número de elec. de val. totales :10

Formación del enlace sencillo C-O y distribución de los pares de electrones entre los átomos:



Distribución de los electrones para cumplir la regla del octeto:



Carga formal sobre el C: $4 - 5 = -1$

Carga formal sobre el O: $6 - 5 = 1$

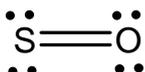
Monóxido de Azufre

Número de electrones de valencia del S: 6

Número de electrones de valencia del O: 6

Número de elec. de val. totales :12

Distribución de los electrones para cumplir la regla del octeto:



Carga formal sobre el S: $6 - 6 = 0$

Carga formal sobre el O: $6 - 6 = 0$

4. Escribir las estructuras de Lewis de los iones amonio, $[\text{NH}_4]^+$ y borohidruro, $[\text{BH}_4]^-$. Determinar la carga formal de cada átomo.

Ión Amonio:

Átomo central: N

Ligandos: los cuatro átomos de H

Número de e de valencia: 5 del Al

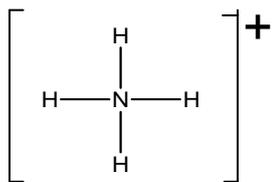
+ 4 de los 4 átomos de H

-1 de la carga del catión

8 electrones de valencia

Cuatro enlaces, entre el N y los cuatro átomos de hidrógeno, necesitan los 8 electrones de valencia que tiene la molécula. Por tanto todos los enlaces son **sencillos**.

Estructura de Lewis del ión amonio:



Carga formal sobre el N: $5 - 4 = +1$

Carga formal sobre el H: $1 - 1 = 0$

Ión Borohidruro

Átomo central: B

Ligandos: los cuatro átomos de H

Número de e de valencia: 3 del B

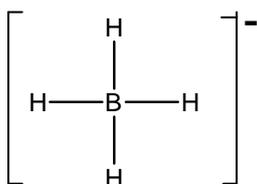
+ 4 de los 4 átomos de H

+1 de la carga del anión

8 electrones de valencia

Cuatro enlaces, entre el B y los cuatro átomos de hidrógeno, necesitan los 8 electrones de valencia que tiene la molécula. Por tanto todos los enlaces son **sencillos**.

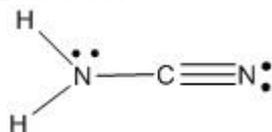
Estructura de Lewis del ión:



5. Escriba dos estructuras de Lewis para la cianamida (NH_2CN) importante productos químico de las industrias de fertilizantes y plásticos. Utilice el concepto de carga formal para elegir la estructura más probable o representativa (verosímil).

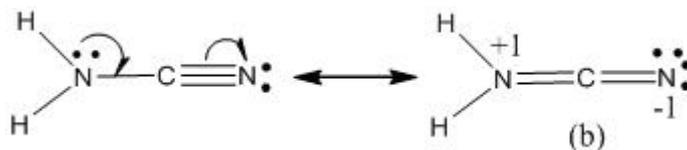
Recuerde que los átomos de hidrógeno deben ser periféricos. Claramente de los otros tres átomos, el de C es el menos electronegativo, así que será el central. Recuerde también que en Química Orgánica la fórmula de los compuestos es habitual escribirla por grupos funcionales. Si observa la molécula verá que está compuesta de dos grupos el grupo amino (NH_2) y el grupo nitrilo (CN).

Por tanto una estructura de Lewis sería:



En esta estructura la carga formal sobre cada átomo es cero.

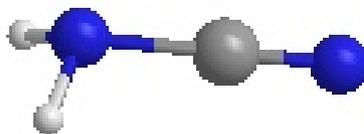
Podríamos dibujar otra estructura de Lewis similar a la que se daba en el problema 2c.



La forma b) es un dipolo; uno de los nitrógenos (el del grupo nitrilo) queda con exceso de carga negativa y el otro (el del grupo amina) queda cargado positivamente.

La estructura de Lewis más representativa de la molécula de cianamida (ciano + amina) es la primera.

La siguiente figura ilustra su estructura real.



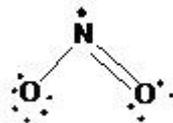
6. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el NO_2 e indique si la molécula será paramagnética o diamagnética. Dos moléculas de NO_2 pueden dimerizarse (unirse entre sí) obteniéndose el N_2O_4 . Escriba una estructura de Lewis aceptable para esta última molécula y comente sus propiedades magnéticas.

Número de electrones de valencia para formar la molécula:

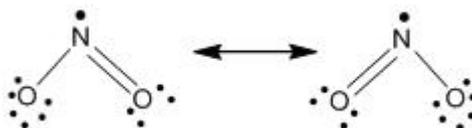
$$\begin{array}{r} \text{Nitrógeno:} \quad 5 \\ 2 \times \text{Oxígeno} = 2 \times 6 = 12 \\ \hline 17 \end{array}$$

Este número impar de electrones hará que no se cumpla la regla del octeto para el átomo central que será un radical.

Forma de Lewis más representativa de la molécula:

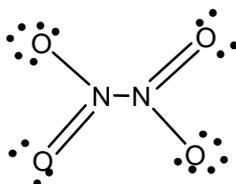


Esta molécula tiene un electrón solitario desapareado, lo que indica que la molécula ha de ser **paramagnética**. Está claro que, puesto que la molécula es simétrica el doble enlace puede formarse tanto con uno como con el otro átomo de oxígeno, por lo que la molécula será un híbrido de resonancia



El orden del enlace O-N en la molécula será $1 + 1/2 = 1,5$

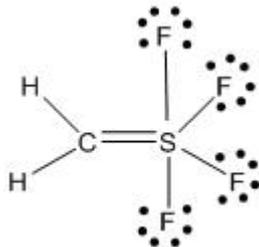
La molécula es un radical y será bastante reactiva, por esto a baja temperatura, por apareamiento de los electrones desapareados, dimeriza, produciendo



Igual que se ha dicho anteriormente para el monómero, los dobles enlaces pueden estar en estas posiciones o en otras equivalentes, por tanto el orden de enlace N-O no ha cambiado respecto al dióxido de nitrógeno, sigue siendo $1+2/4=1,5$. El orden de enlace N-N es 1.

7. Describa el enlace carbono-azufre en el H_2CSF_4 ; es decir indique si es más probable que sea simple, doble o triple.

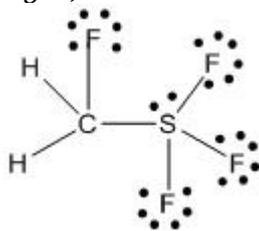
De la manera en la que se escribe la molécula da la impresión de estar formada por un grupo H_2C (metileno) y un grupo SF_4 . De manera que la estructura de Lewis más representativa de la molécula sería:



En este caso, y con un enlace doble $C=S$, la carga formal sobre cada átomo es 0. El S ha saturado su valencia máxima (6) mediante la formación de cuatro enlaces sencillos con cuatro átomos de F y un enlace doble con el átomo de C.

Con estos mismos dos grupos funcionales, la existencia de un enlace sencillo C-S implica un electrón desapareado sobre el C y otro sobre el S, lo cual no parece un estructura electrónica muy estable.

Podemos asumir un enlace C-S sencillo, si distribuimos los átomos de F de otra forma, H_2FCSF_3 , dando lugar, evidentemente, a una molécula distinta.



en donde el S actúa con valencia 4.

La formación de un triple enlace CS con el número de átomos que tenemos sería imposible. Un triple enlace, implica la desaparición de, al menos, dos de los átomos periféricos.

8. Proponer todas las estructuras de Lewis posibles, formas resonantes, para el anión sulfato. ¿Cuál sería la estructura de Lewis más representativa para dicha molécula?

Ión Sulfato: SO_4^{2-}

Electrones de valencia: $6 (S) + 24 (O) + 2 (anión) = 32$

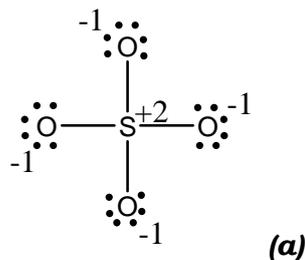
Átomo central: S

Ligandos: O

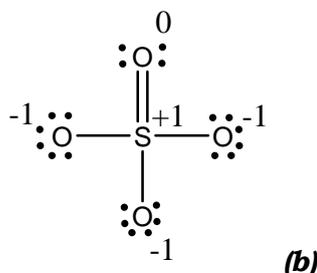
4 enlaces simples = 8 electrones

Repartir los 24 electrones entre los 4 ligandos: $24/4=6$

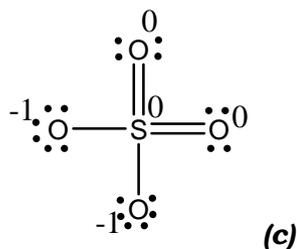
Es decir 6 electrones de par solitario sobre cada O.



Esta estructura de Lewis respeta la regla del octeto, tanto para el azufre como para los átomos de oxígeno. El cálculo de la carga formal sobre cada átomo aporta una **carga de 2+ sobre el S y de -1 sobre cada uno de los oxígenos**. Esta distribución de cargas formales indica una estructura molecular multipolar muy poco probable. Puede arreglarse esta situación situando como electrones de enlace a los pares de electrones solitarios de los átomos periféricos, ya que el elemento está en el tercer periodo, lo que implica que no tiene por qué seguir la regla del octeto (tiene orbitales 3d vacíos). Esto es lo que dicen las reglas de Lewis para las moléculas con átomos centrales con hipervalencia.



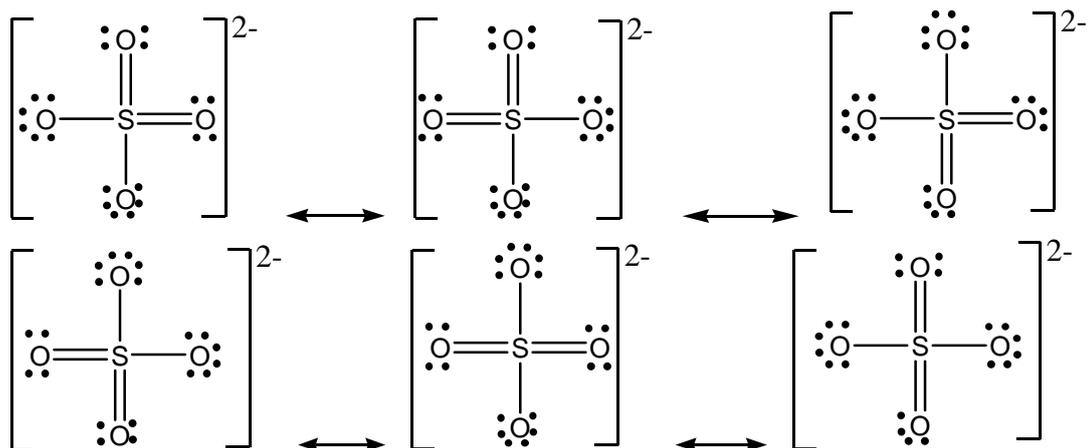
Esta otra estructura distribuye **una carga formal +1 para el S, 0 para el oxígeno con el doble enlace y -1 para el resto**. Por la misma razón que se indicó anteriormente, pueden seguirse formando otro doble enlace con un oxígeno periférico.



Esta estructura de Lewis supone la saturación de la valencia 6 del S, quedando éste con carga neta 0. Esta es la estructura de Lewis mayoritaria para el anión sulfato. La formación de más dobles enlaces entre el S y otro átomo de oxígeno implicaría carga neta negativa sobre el S y uno de los oxígenos, lo que sería bastante menos aceptable que la estructura (c).

Nota: recuerde que el anión sulfato da lugar al ácido sulfúrico SO_4H_2 , en donde los átomos de H están unidos a los átomos de oxígeno, formando enlaces OH.

Por otro lado, la forma (c) tiene diferentes estructuras resonantes equivalentes:

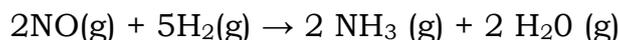


Todas estas formas tienen el mismo peso en la estructura general del anión. Así que el anión es una estructura totalmente simétrica con un orden de enlace CS

$$n_{CS} = 1 + 2/4 = 1,5$$

una carga formal 0 sobre el S y una carga formal -0,5 (-2/4) sobre cada uno de los átomos de oxígeno.

9. Conocidas las energías de disociación del enlace nitrógeno-oxígeno en NO, 631 kJ/mol; H-H en H₂, 436 kJ/mol; N-H en NH₃, 389 kJ/mol; O-H en H₂O, 463 kJ/mol, calcule el ΔH de la siguiente reacción:



En esta reacción se forman 3 enlaces NH por cada molécula de amoníaco (6 en total) y dos enlaces OH por cada molécula de agua (cuatro en total).

Además se rompe un enlace NO por cada molécula (2 en total) y un enlace por cada molécula de hidrógeno (5 en total). Así pues el balance energético será:

$$\Delta H = 2(-3 \times 389) + 2(-2 \times 463) - [2(-631) + 5(-436)] = -1.184 \text{ kJ}$$

10. Utilice sus conocimientos de electronegatividades y sin utilizar ninguna tabla o figura de los textos recomendados o los empleados en clase de teoría, ordene los siguientes enlaces según su carácter iónico creciente, Explique por qué



Hemos establecido que un enlace tendrá tanto más carácter polar cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre sus átomos. Sin comprobar el número en ninguna tabla, debemos saber que los elementos halógenos son los más electronegativos y los elementos alcalinos son los menos electronegativos (más electropositivos) de la tabla periódica. Por tanto, los enlaces NaCl y el KF están mucho más polarizados que el resto, en los que aparece un enlace entre un no metal y el H. De hecho, estos dos compuestos forman enlaces iónicos, mientras que el resto de los enlaces son covalentes más o menos polarizados.

También debemos saber que la electronegatividad dentro de un grupo, aumenta a medida que disminuye el número atómico. Así pues el F es más

electronegativo que el Cl y el K es más “electropositivo” que el Na. Con este razonamiento podríamos decir que “el enlace KF es más iónico que el NaCl”.

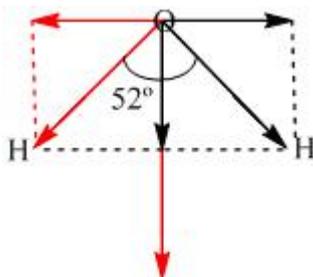
Por esta misma razón el enlace FH debe estar mucho más polarizado que el BrH, ya que el Br es menos electronegativo que el F.

El enlace menos polarizado debe ser el C-H.

Por tanto, el orden en cuanto a la polaridad del enlace sería:

$$K-F > Na-Cl > F-H > Br-H > C-H$$

11. La molécula de agua tiene un ángulo de enlace de 104° y su momento bipolar es 1,84 D. ¿Cuánto vale el momento dipolar del enlace O-H? Utilice la misma metodología para estimar el ángulo de enlace de la molécula de sulfuro de hidrógeno si sabe que su momento dipolar es 0,93 D y el momento dipolar de enlace S-H es 0,67 D.



La molécula de H_2O tiene un ángulo de enlace de 104° . Su momento dipolar es el resultado de la composición de los dos momentos dipolares de los enlaces OH. En la figura anterior se da un esquema de esta suma vectorial. Por tanto el momento dipolar del agua será:

$$\mu (H_2O) = 2 \mu (OH) \cos 52^\circ = 1,84 \text{ D}$$

$$\mu (OH) = 1,84/2 \cdot \cos 52^\circ$$

La molécula de H_2S es análoga a la molécula de agua, así que su momento dipolar vendrá dado por:

$$\mu (H_2S) = 2 \mu (SH) \cos (\alpha/2)^\circ =$$

$$0,93 = 2 \cdot 0,67 \cos (\alpha/2)^\circ$$

$$\cos (\alpha/2)^\circ = 0,69$$

$$\alpha = 2 \cdot \arccos 0,69$$