

ENLACE QUÍMICO

ENLACE IÓNICO

Comisiones 3 y 4
Prof. Daier

1

ENLACE QUÍMICO

Fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas de elementos (O_2 , N_2), de compuestos y de metales

ENLACE QUÍMICO

↓ **FUERZAS PRIMARIAS:** Entre átomos para dar lugar a compuestos.
Atractivas y fuertes

ENLACE IÓNICO: cristales iónicos por agrupación de iones

ENLACE COVALENTE: Compartición de electrones entre átomos

ENLACE METÁLICO: Compartición de electrones en metales

↓ **FUERZAS SECUNDARIAS:** Entre moléculas formadas

2

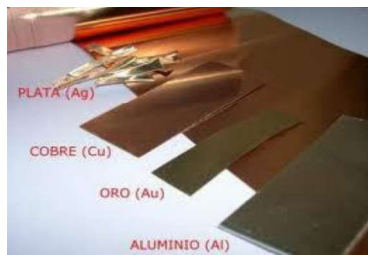
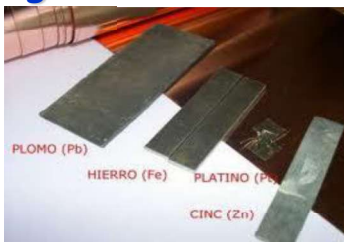
Enlace químico



sal de mesa, NaCl , no conduce la corriente eléctrica en estado sólido, pero sí fundida o disuelta en agua



azúcar, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, no conduce la corriente eléctrica ni sólida, ni fundida ni disuelta en agua



metales: insolubles en agua, conducen la corriente eléctrica en estado sólido

3

Clasificación de enlaces químicos

Enlace iónico: fuerzas electrostáticas entre iones de carga opuesta → se forman por transferencia de electrones de un átomo a otro. Las sustancias iónicas casi siempre se forman por interacción entre metales y no metales muy alejados en la TP. Ej.: NaCl , CsF

Enlace covalente: compartición de electrones entre átomos. Ej.: Cl_2 , H_2O , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacarosa)

Enlace metálico: se llama así al enlace que une a los átomos en los metales. Los electrones de enlace tienen relativa libertad para moverse dentro de la estructura tridimensional. Ej.: Fe , Cu , Na

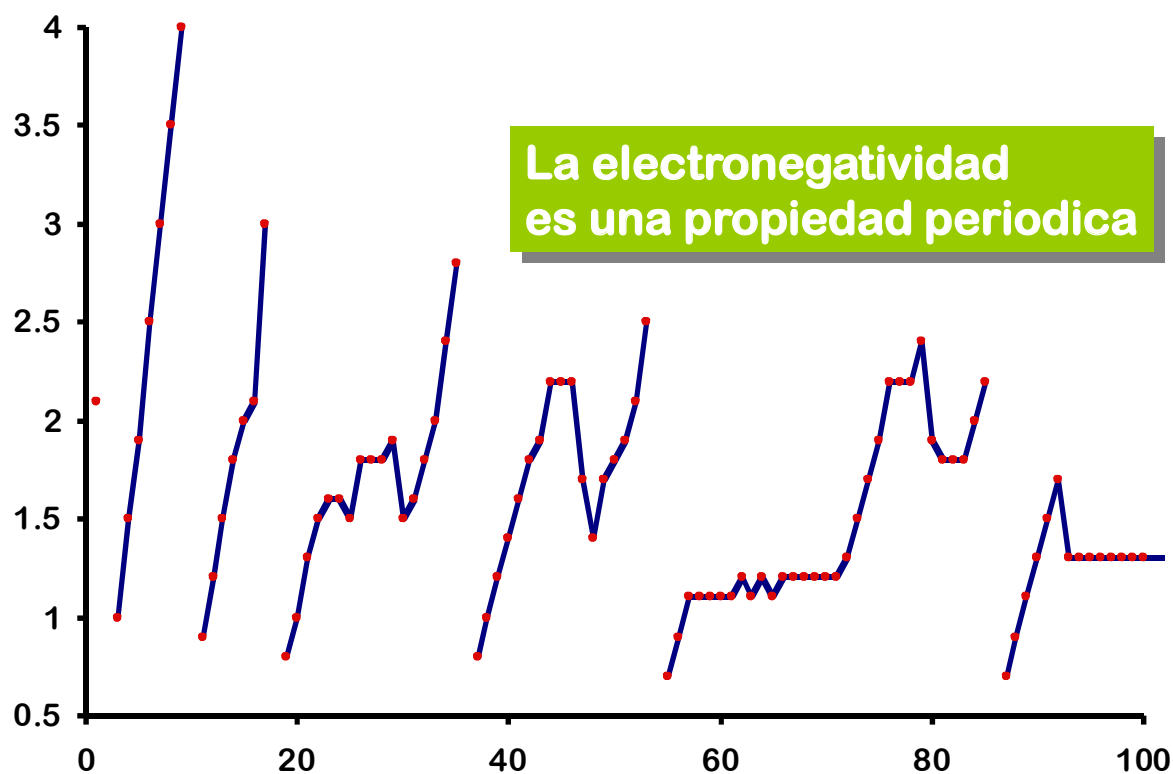
4

Electronegatividad de Pauling

Medida de la capacidad de un átomo en una molécula para atraer los electrones del enlace hacia sí mismo. A mayor electronegatividad de un átomo, mayor es su capacidad de atraer electrones

- ✓ **A mayor electronegatividad, mayor atracción.**
- ✓ **Se relaciona con la energía de ionización y con la afinidad electrónica**
- ✓ **No puede medirse directamente**
- ✓ **No tiene unidades**

5

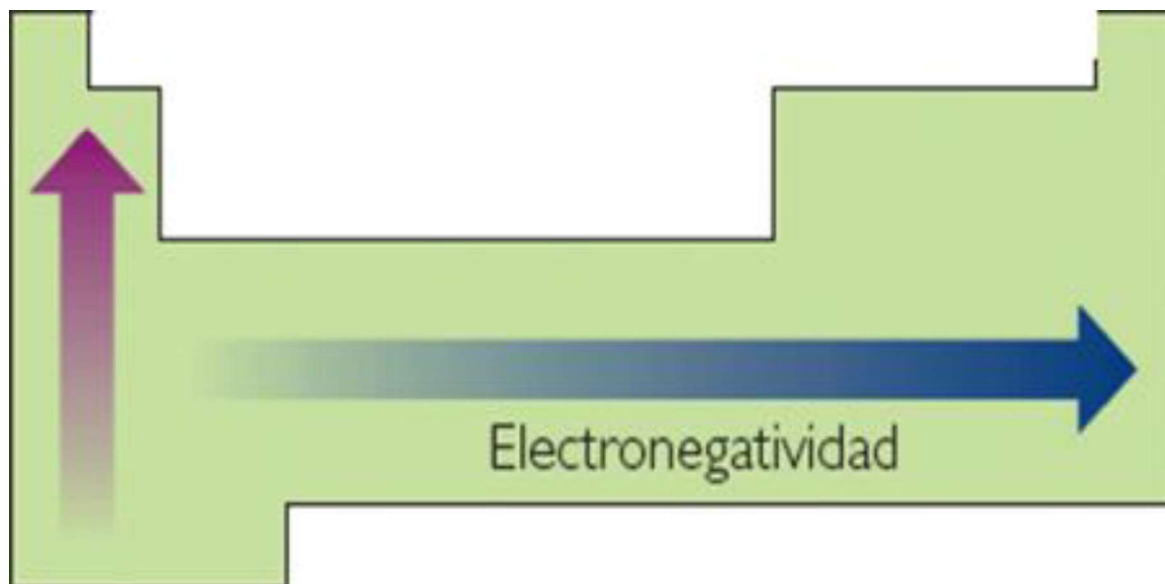


6

Electronegatividad

Al aumentar la Z_{ef} aumenta la ELECTRONEGATIVIDAD

Al disminuir el radio aumenta la AE



Valores de electronegatividad (escala de Pauling)

Electronegatividad

H 2,1																	He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
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
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
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0	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 2,1	Rn



A mayor diferencia de electronegatividad, mas polar el enlace
 Si la diferencia es lo suficientemente grande, los electrones se transfieren del menos electronegativo, al mayor. Enlace iónico.

Sólo si los átomos tienen la misma electronegatividad, el enlace será no polar.

Determine la diferencia de electronegatividad entre los átomos unidos en estos compuestos:

KCl $EN_K = 0.8$ $EN_{Cl} = 3,1$ $\Delta = 2,3$

H₂O $EN_H = 2.2$ $EN_o = 3.5$ $\Delta = 1.3$

CH₄ $EN_C = 2.5$ $EN_H = 2.2$ $\Delta = 0.3$

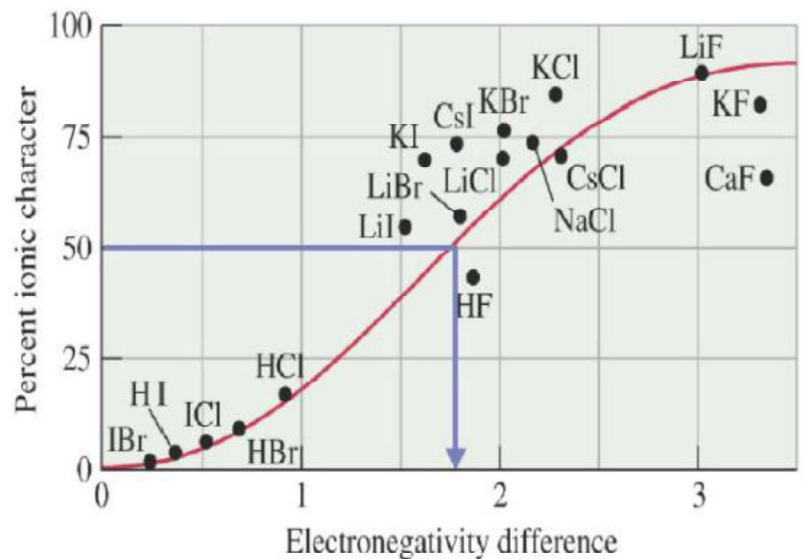
9

		Metal										Metaloide				No metal				
H																	He			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac-Lr																		

10

Pauling introdujo la idea de que el carácter iónico de un enlace varía con la diferencia de electronegatividad

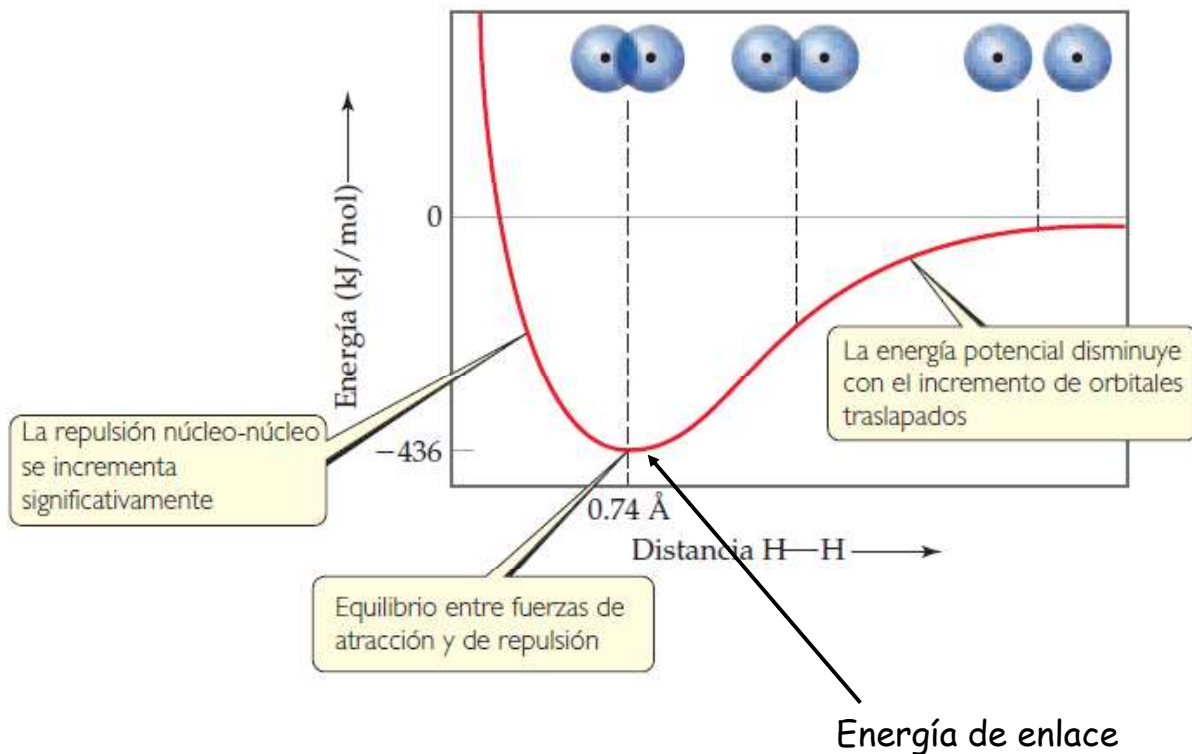
% de carácter iónico para compuestos binarios
($\Delta EN \geq 1,7 \Rightarrow$ enlace iónico)



Diferencia de electronegatividad, % de carácter iónico y calor de formación

Compuesto	$\Delta\chi$	% carácter iónico	ΔG_f^0 kJ/mol	ΔH_f^0 kJ/mol
LiF(s)	3	89,5	-584,1	-612,1
LiCl(s)	2,18	69,5	-384	-408,8
LiBr(s)	1,98	62,5	-342	-351
LiI(s)	1,68	50	-270	-271

Curva de energía potencial vs distancia internuclear al aproximarse iones de carga opuesta



13

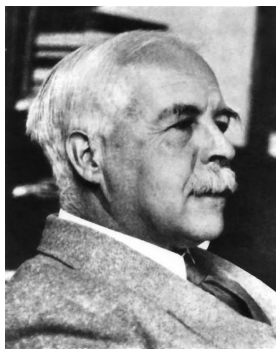
La formación de enlaces implica interacciones de los electrones más externos de los átomos, llamados "electrones de valencia".

Una forma conveniente de mostrar los electrones de valencia es mediante los **símbolos de Lewis** o de electrón-punto.

El símbolo de Lewis para un elemento consiste en el símbolo químico del elemento (que representa el núcleo + el core de electrones) con un punto por cada e^- de valencia, colocados alrededor de dicho símbolo.

Las tendencias de los átomos a ganar, perder o compartir sus electrones de valencia con frecuencia siguen la regla del octeto, que puede verse como un intento por parte de los átomos de alcanzar la configuración electrónica del gas noble más cercano en la TP.

14



Gilbert Lewis
(1875-1946)

Visión general de la teoría de Lewis

- * Los electrones de valencia juegan un rol fundamental en el enlace químico
- * La transferencia de electrones lleva a un enlace iónico

* Compartir electrones lleva a un enlace covalente

* Los electrones son transferidos o compartidos para dar a cada átomo la configuración de gas noble (muy estable): regla del octeto (hay excepciones a esta regla).

REGLA DEL OCTETO: los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones hasta estar rodeados por ocho electrones de valencia: subcapas s y p llenas (configuración de gas noble)

15

Los símbolos de Lewis se escriben en general para los elementos de los grupos principales y en raras ocasiones para los elementos de transición. Símbolo químico del elemento más un punto por cada electrón de valencia

Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
O	[He]2s ² 2p ⁴	·O·	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	·S·
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	·Ne·	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	·Ar·

Una estructura de Lewis es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o la compartición de electrones en un enlace químico.

16

Símbolo químico del elemento más un punto por cada electrón de valencia.

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

Regla del octeto: los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones hasta estar rodeados por ocho electrones de valencia: **subcapas s y p llenas (configuración de gas noble).**

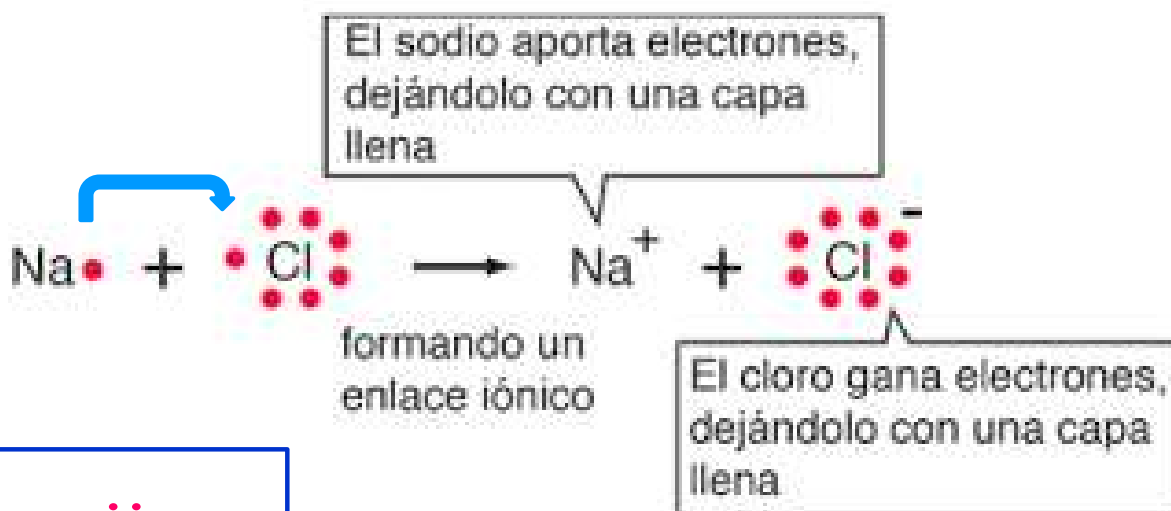
17

Enlace iónico

Fuerzas electrostáticas entre iones de carga opuesta. Se forman por transferencia de electrones de un átomo a otro.

Na: Baja ΔH_I . Baja electronegatividad. Cede e^-

Cl: Alta ΔH_{AE} . Alta electronegatividad. Acepta e^-

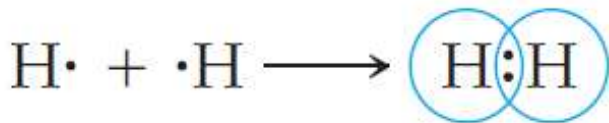


18

Enlace covalente.

Compartición de electrones de valencia entre átomos.

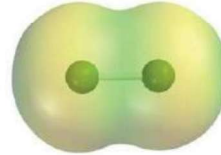
Covalente puro: no hay transferencia de electrones



e- compartidos



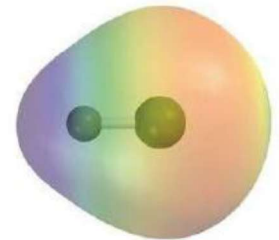
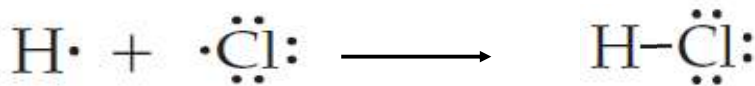
Cl:Cl



$\delta^+\text{H} - \text{Cl}\delta^-$

[H:Cl]

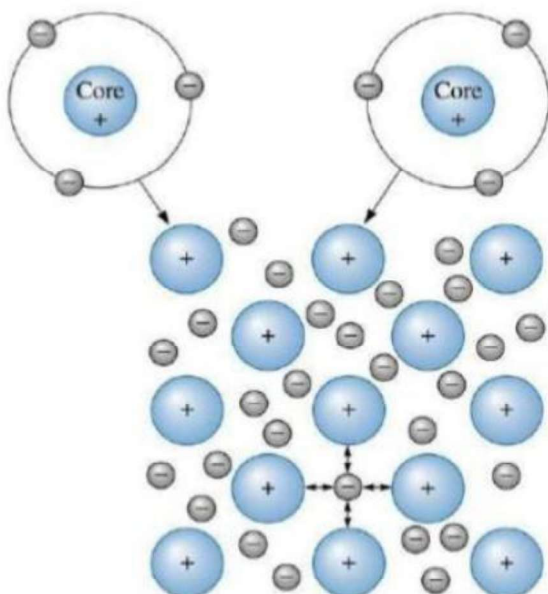
Covalente polar: distribución desigual de los e-



19

Enlace metálico

Enlace que une a los átomos en los metales. Los átomos ceden sus electrones de valencia, que forman un mar de electrones. Los núcleos quedan enlazados por atracción mutua.

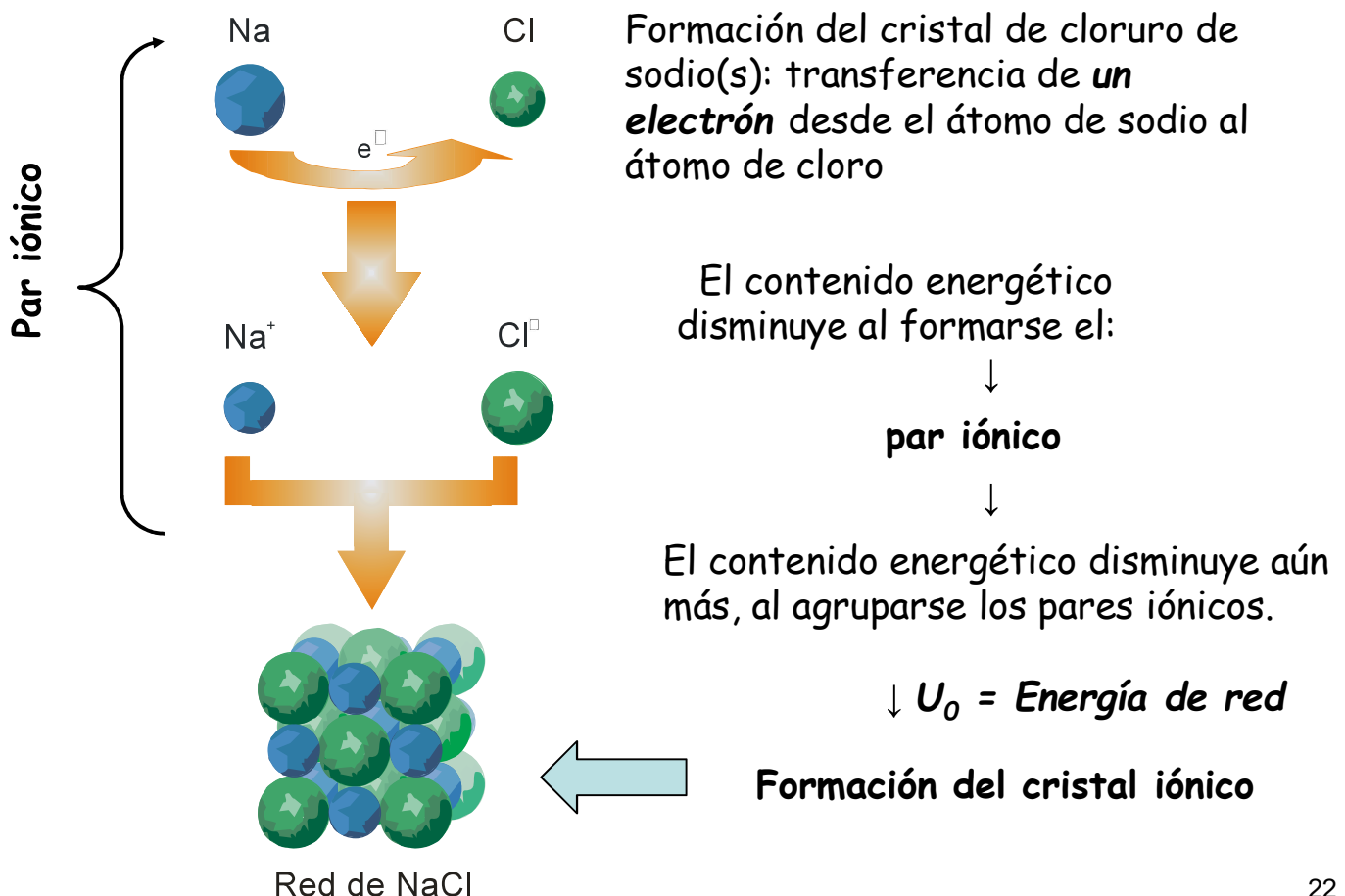


20

Algunas propiedades de los compuestos iónicos

- * formados por iones, no existe la molécula (ej.: en un cristal de NaCl no existe ninguna entidad discreta constituida por un Cl^- y un Na^+)
- * sólidos a temperatura ambiente
- * duros y quebradizos
- * tienen alto punto de fusión (ej.: NaCl funde a $801\text{ }^\circ\text{C}$)
- * tienden a ser más solubles en solventes polares que no polares
- * no conducen la corriente eléctrica como sólidos, sí fundidos o en solución acuosa
- * disueltos en agua son electrolitos fuertes (totalmente disociados).

21



22

Energía de red (U o ΔH_{red}):

Cantidad de energía liberada cuando se forma un mol de compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso.



Depende de: $\left\{ \begin{array}{l} \text{carga de iones,} \\ \text{tamaño iones} \\ \text{disposición en el sólido} \end{array} \right.$

Muy difícil de determinar experimentalmente. Se calcula:

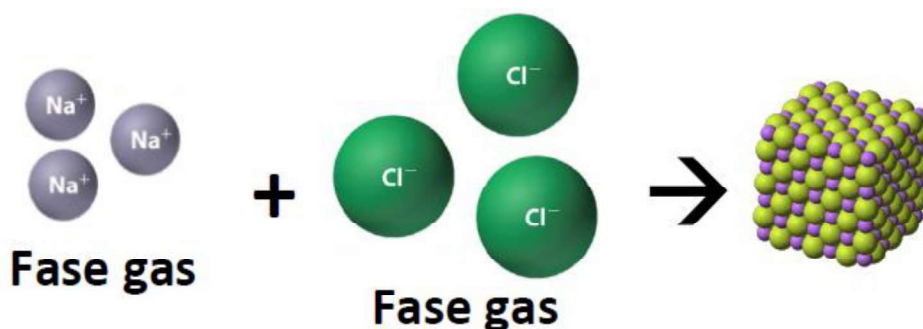
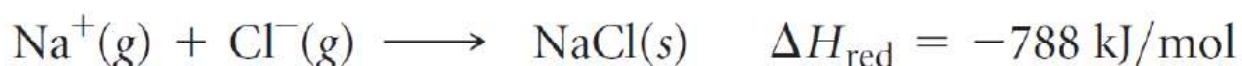
- 1.- Ciclo de Born- Haber. Usando la ley de Hess
- 2.- Cálculos teórico- electrostáticos: Born- Landé

Kaputinskii

23

Energía de red (U o ΔH_{red}):

ΔH_{red} = Energía liberada al formarse un mol del sólido iónico a partir de los iones gaseosos.



24

Energía de red

A mayor energía de red,
mayor atracción de los
iones en el compuesto

Compuesto	Energía de red kJ/mol
LiCl	-834
NaCl	-769
KCl	-701
NaBr	-732
Na ₂ O	-2481
Na ₂ S	-2192
MgCl ₂	-2326
MgO	-3795

25

Las energías de red de compuestos iónicos son valores grandes, lo que indica que los iones experimentan fuerte atracción entre sí en estos sólidos. La energía liberada por la atracción entre iones con carga distinta compensa con creces la naturaleza endotérmica de las energías de ionización y hace que la formación de compuestos iónicos sea un proceso exotérmico.

La magnitud de la energía de red de un sólido depende de las cargas de los iones, sus tamaños y su disposición en el sólido.

La energía potencial de dos partículas cargadas que interactúan está dada por:

$$E = k (Q_1 \cdot Q_2) / d$$

Q_1 y Q_2 : cargas de las partículas, d : distancia entre sus centros, k es una cte
 $= 8,99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$

Lo que más influye en las energías de red son las cargas, porque la variación de los radios iónicos no es muy grande.

26

Cálculo de la energía de red (estado sólido)

*cuando se sabe la estructura cristalina del compuesto :

Ecuación de Born-Landé

$$U = 120.000 \frac{\nu z^+ z^-}{d_0} \left(1 - \frac{34,5}{d_0} \right)$$

* cuando no se conoce la estructura cristalina del compuesto:

Ecuación de Kapustinskii

$$U_0 = 138900 \cdot \frac{z^+ z^- M}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

U = energía reticular expresada en kJ/mol de fórmula unidad

ν = número de iones por fórmula unidad del compuesto

z^+ , z^- = cargas del catión y del anión respectivamente

d_0 = distancia interiónica de equilibrio expresada en picómetros.

27

La ecuación de Born-Landé es una forma de calcular la energía de red de un compuesto iónico cristalino. En 1918 Max Born y Alfred Landé propusieron que la energía de red se podría derivar del potencial electrostático de la red iónica y un término de energía potencial repulsiva

$$E = - \frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

N_A = Constante de Avogadro

M = Constante de Madelung, relacionada con la geometría del cristal.

Z^+ = número de carga del catión

Z^- = número de carga del anión

e = carga elemental: $1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

ϵ_0 = permitividad del vacío; $4 \pi \epsilon_0 = 1.112 \times 10^{-10} \text{ C}^2 / (\text{J} \cdot \text{m})$

r_0 = distancia al ion más cercano

n = Exponente de Born, un número entre 5 y 12, determinado experimentalmente mediante la medición de la compresibilidad del sólido, o derivado teóricamente

28

Variación de la Energía de Red con la distancia interiónica

Compuesto	ΔH_f^0 kJ/mol	$r_+ + r_-$ pm	ΔH_{red}^0 kJ/mol
LiF(s)	-612,1	209	-1030
LiCl(s)	-408,8	257	-834
LiBr(s)	-351	272	-788
LiI(s)	-271	296	-730

29

13. ENERGÍA DE RED U_0 kJ/mol

En la tabla aparecen los valores obtenidos a partir de un ciclo termodinámico de Born-Haber.

* Valor calculado a partir de la ecuación de Born-Landé

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻
Li ⁺	-1036	-853	-807	-757	-2799*	-2472	-1039	-2269	-2560	-872
Na ⁺	-923	-786	-747	-704	-2481*	-2203	-900	-2030	-2305	-796
K ⁺	-821	-715	-682	-649	-2238*	-2052	-804	-1858	-2078	-725
Rb ⁺	-785	-689	-660	-630	-2163*	-1949	-773	-1795	-2006	-995
Cs ⁺	-740	-659	-631	-604	---	-1850	-724	-1702	-1861	-668
Ag ⁺	-967	-915	-904	-889	-3002*	-2677	-918*	---	---	---
Cu ⁺	---	-996	-979	-966	-3273*	-2865	-1006*	---	---	---
Mg ²⁺	-2957	-2526	-2440	-2327	-3791	---	-3006	-3122	-3526	---
Ca ²⁺	-2630	-2258	-2176	-2074	-3401	---	-2645	-2810	-3133	---

El ciclo de Born-Haber

Es un ciclo de reacciones químicas desarrollado en un principio por el físico Max Born y el químico alemán Fritz Haber en 1917.

El ciclo de Born-Haber comprende la formación de un compuesto iónico desde la reacción de un metal (normalmente un elemento del grupo 1 o 2) con un no metal (como halógenos, oxígeno, etc.).

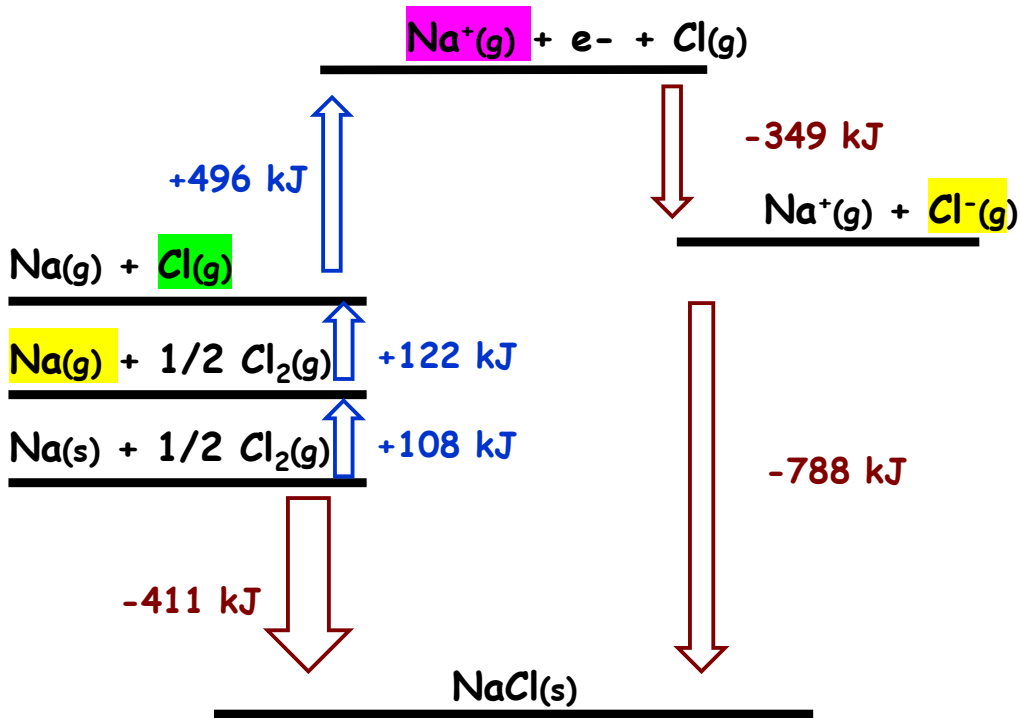
Los ciclos de Born-Haber se usan principalmente como medio para calcular la energía reticular que, en general, es muy difícil de determinar experimentalmente.

31

Energía y formación del enlace iónico

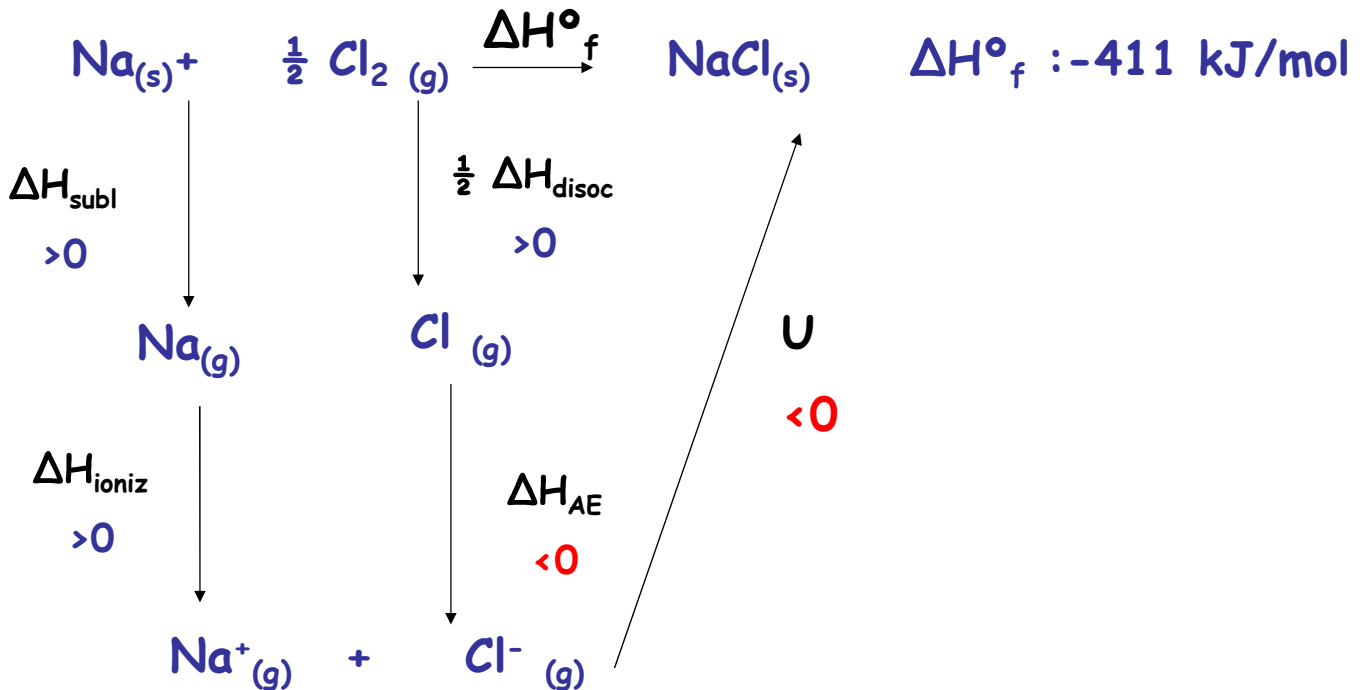
		$\Delta H^\circ, \text{kJ}$
Sublimación de sodio	$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$	+92
Disociación de moléculas de cloro	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)}$	+121
Ionización de sodio (PI)	$\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+496
Adición de un electrón al cloro (AE)	$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349
Formación de NaCl (U)	$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	-771
$\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$		-411³²

Ciclo de Born-Haber para la formación de un sólido iónico a partir de sus elementos: $\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$



$$\Delta H_{\text{red NaCl}} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{NaCl(s)} - (\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{Na(g)} + \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{Cl(g)} + I_1 \text{Na} + EA_1 \text{Cl})$$

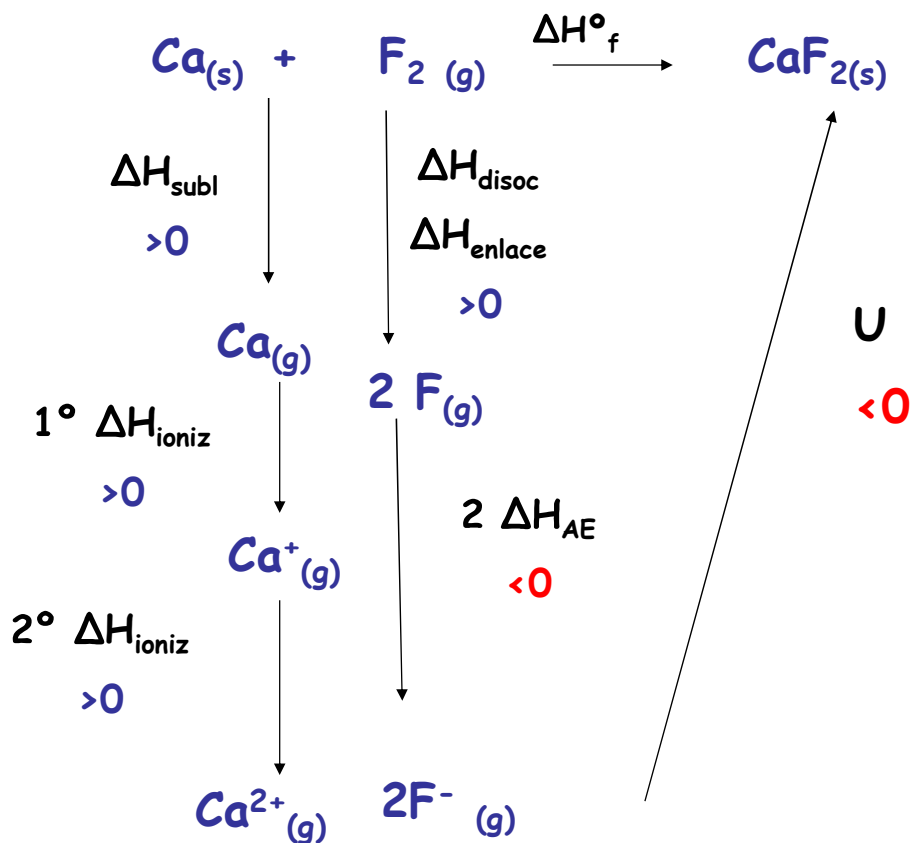
33



Ley Hess

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} : \Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + \Delta H_{\text{ioniz}} + \Delta H_{\text{AE}} + U$$

34



$$\Delta H_f^\circ : \Delta H_{\text{subl}} + 1^\circ \Delta H_{\text{ioniz}} + 2^\circ \Delta H_{\text{ioniz}} + \Delta H_{\text{disoc}} + 2\Delta H_{\text{AE}} + U$$

35

9. POTENCIALES DE IONIZACIÓN (kJ/mol)

Nº atómico	Elemento	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
1	H	1312,0					
2	He	2372,3	5250,4				
3	Li	520,3	7298,1				
4	Be	899,5	1757,1	14848,7			
5	B	800,6	2427,0	3659,8			
6	C	1086,4	2352,6	4620,5	6222,6		
7	N	1402,3	2856,1	4578,1	7475,1	9444,9	
8	O	1314,0	3388,2				
9	F	1681,0	3374,2				
10	Ne	2080,7	3952,3				
11	Na	495,8	4562,4				
12	Mg	737,7	1450,7	7732,8			
13	Al	577,6	1816,7	2744,8	11578,0		
14	Si	786,5	1577,1	3231,6	4355,5		
15	P	1011,8	1903,2	2912,0	4957,0	6273,9	
16	S	999,6	2251,0	3361,0	4564,0	7013,0	8495,6
17	Cl	1251,1					
19	K	418,9	3051,4				
20	Ca	589,8	1145,4	4912,0			

10. AFINIDADES ELECTRÓNICAS (kJ/mol)

Los cambios entálpicos de esta tabla corresponden al proceso de adicionar un electrón al átomo o ion correspondiente en estado gaseoso. Usualmente, se tabulan los potenciales de ionización de los iones -1 (-2 y -3 , cuando corresponde), que corresponden al proceso inverso, quedando los signos invertidos.

N° atómico	Elemento	ΔH_{E1}	ΔH_{E2}	ΔH_{E3}
1	H	-72,8		
3	Li	-59,6		
5	B	-26,7		
6	C	-121,9		
7	N	-7,0	673,0	1070,0
8	O	-141,0	744,0	
9	F	-328,0		
11	Na	-52,9		
13	Al	-42,5		
14	Si	-133,6		
15	P	-72,0	468,0	886,0
16	S	-200,4	456,0	
17	Cl	-349,0		
19	K	-48,4		
21	Sc	-18,1		
22	Ti	-7,6		
23	V	-50,6		
24	Cr	-64,3		
26	Fe	-15,7		
27	Co	-63,7		
28	Ni	-111,5		
29	Cu	-118,4		

Pag 27 Tabla de constantes

37

11. CALORES DE FORMACIÓN (kJ/mol)

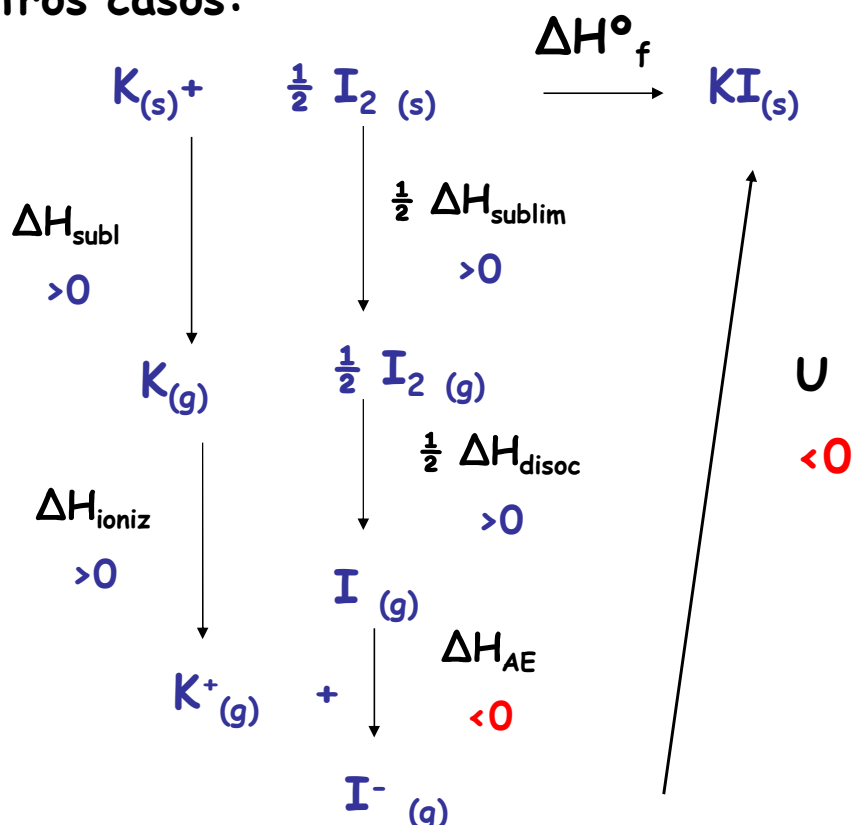
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻
Li ⁺	-615,9	-408,8	-351,0	-270,3	-597,9	-500,0	-484,9	-1215,9	-634,3	---
Na ⁺	-573,6	-410,9	-361,1	-287,9	-414,2	-364,8	-425,5	-1130,5	-510,9	-260,2
K ⁺	-567,4	-436,8	-393,7	-328,0	-361,5	-380,7	-424,7	-1151,0	-494,1	-284,9
Rb ⁺	-557,7	-435,1	-394,6	-333,9	-338,9	-360,7	-418,2	-1129,3	-472,0	-278,7
Cs ⁺	-553,5	-443,1	-395,0	-346,4	-345,8	-359,8	-417,2	---	-402,8	-286,2
Ag ⁺	-204,6	-127,2	-100,4	-61,9	-31,0	-32,6	---	---	-24,3	---
Cu ⁺	---	-137,2	-104,6	-67,8	-168,6	-79,5	---	---	---	---
Be ²⁺	-1026,8	-490,4	-353,5	-192,5	-609,6	-234,3	-903,7	-1025,1	---	---
Mg ²⁺	-1123,4	-641,4	-524,3	-364,0	-601,7	-346,0	-887,0	-1095,8	---	---
Ca ²⁺	-1219,6	-795,8	-682,8	-533,5	-635,1	-482,4	-986,2	-1207,1	-652,7	---
Sr ²⁺	-1216,3	-828,9	-717,6	---	-592,0	-472,4	-959,0	-1220,1	-633,5	---
Ba ²⁺	-1207,1	-858,6	-757,3	-602,1	-563,2	-460,2	-944,7	-1216,3	-634,3	---
Cu ²⁺	-542,7	-220,1	-141,8	---	-157,3	-53,1	-449,8	-595,4	---	---
Zn ²⁺	-764,4	-415,1	-328,9	-207,9	-348,1	-192,5	-641,8	-813,0	---	---
Cd ²⁺	-700,4	-391,5	-316,2	-203,3	-258,2	-161,9	-560,7	-750,6	---	---

Handbook of Chemistry and Physics, 68 th ed., CRC Press, 1987-1988

Pag 28 Tabla de constantes

38

Otros casos:



$$\Delta H^\circ_f : \Delta H_{\text{subl K}^+} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{subl I}_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc I}_2} + P_{\text{I}^-} + \Delta H_{\text{AE}} + U$$

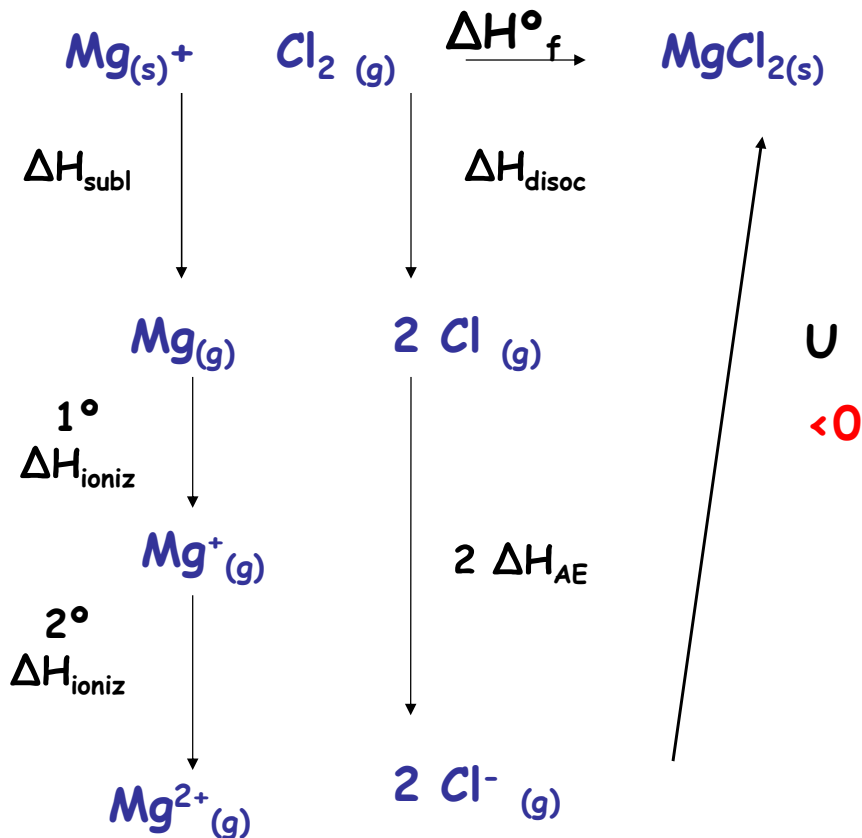
39

Sustancia	ΔH°_f kJ/mol	ΔG°_f kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
Iodo				
I ₂ (s)	0.0	0.0	116.1	54.4
I ₂ (g)	62.4	19.3	260.7	36.9
I (g) (atómico)	106.8	70.2	180.8	20.8
IO (g)	126.0	102.5	239.6	32.9

17. ENERGÍAS DE ENLACE PROMEDIO (kJ/mol)

Enlace	ΔH_{enl}	Enlace	$\Delta H_{\text{enl}}^{2000}$	Enlace	ΔH_{enl}	Enlace	$\Delta H_{\text{enl}}^{2000}$
Enlaces simples							
C-H	413	N-H	391	O-H	463	F-F	155
C-C	348	N-N	163	O-O	146	Cl-F	253
C-N	293	N-O	201	O-F	190	Cl-Cl	242
C-O	358	N-F	272	O-Cl	203	Br-F	237
C-F	485	N-Cl	200	O-I	234	Br-Cl	218
C-Cl	328	N-Br	243	S-H	339	Br-Br	193
C-Br	276	H-H	436	S-F	327	I-Cl	208
C-I	240	H-F	567	S-Cl	253	I-Br	175
C-S	259	H-Cl	431	S-Br	218	H-I	151
Si-H	323	H-Br	366	S-S	266		
Si-Si	226	H-I	299				
Si-C	301						
Si-O	368						
Si-Cl	454						

40



$$\Delta H^\circ_f : \Delta H_{\text{subl Mg}} + \Delta H_{\text{disocCl}_2} + 1^\circ \text{PI} + 2^\circ \text{PI} + 2\Delta H_{\text{AE}} + U$$

41

Calor de atomización ($\Delta H^\circ_{\text{at}}$)

Es la energía requerida para producir **1 mol de átomos gaseosos** de un elemento a partir del estado de agregación que presenta a temperatura ambiente y presión de 1 atmósfera.

A 25°C P = 1,0 atm

Elemento (E)	Calor de atomización $\Delta H^\circ_{\text{at}}$ (kJ/mol)
Na (s)	107,3
Cl (g)	122
Sc(s)	378
Hg (l)	64
Ga(l)	277
O (g)	249

42

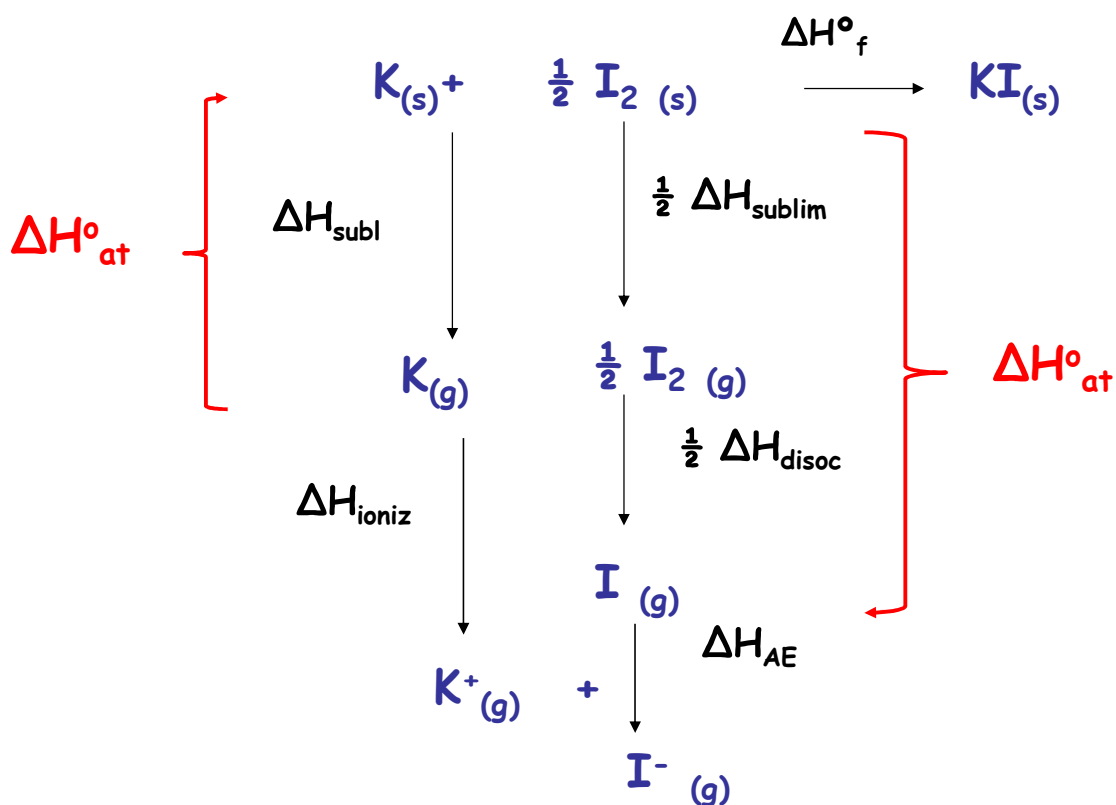
12. CALORES DE ATOMIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS

Los calores de atomización tabulados corresponden a la formación de un mol de átomos del elemento independientemente de su estado de agregación inicial. En el caso de los elementos diatómicos gaseosos (F_2 , Cl_2 , O_2), el calor de atomización corresponde a 1/2 del calor de disociación del enlace.

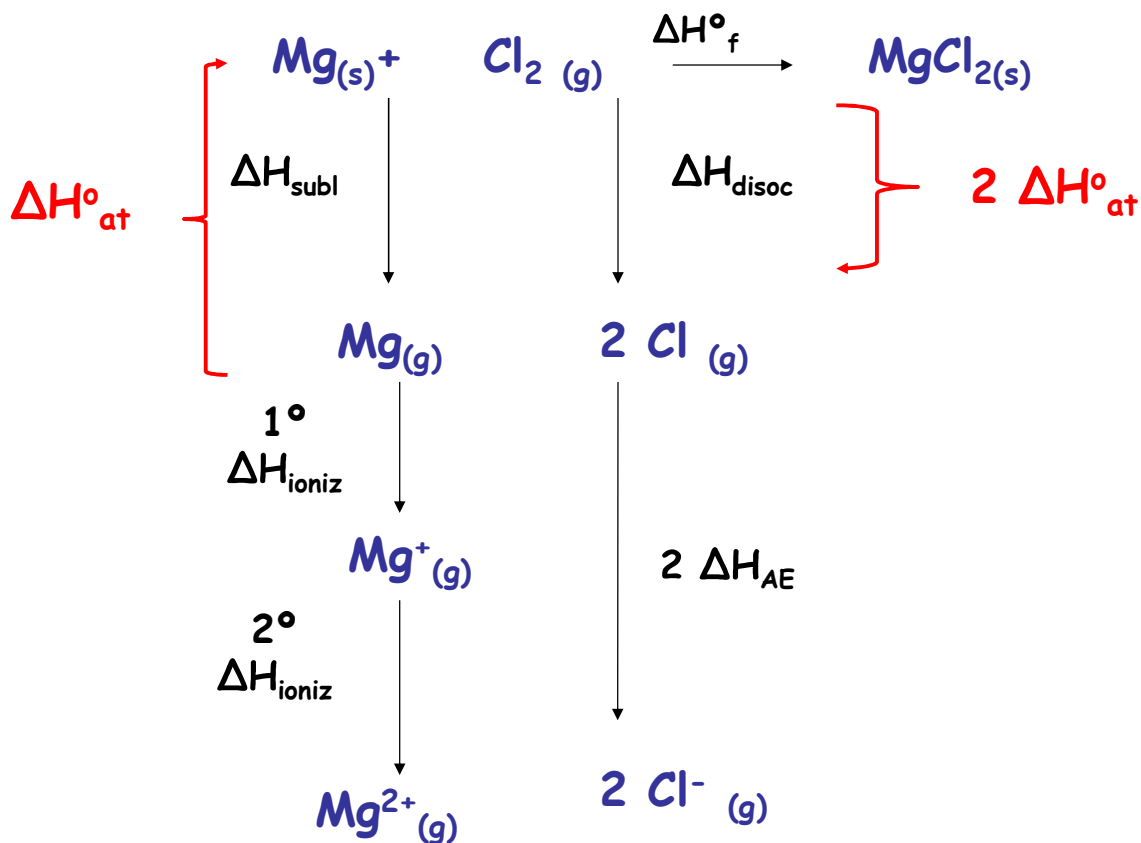
Elemento	ΔH_A (kJ/mol)	Elemento	ΔH_A (kJ/mol)
Ag	285	Li	159
As	303	Mg	146
B	563	Mn	283
Ba	182	N	473
Be	324	Na	107
Bi	207	Ni	431
Br	112	O	249
C	717	P	315
Ca	178	Pb	195

Pag 29 Tabla de constantes

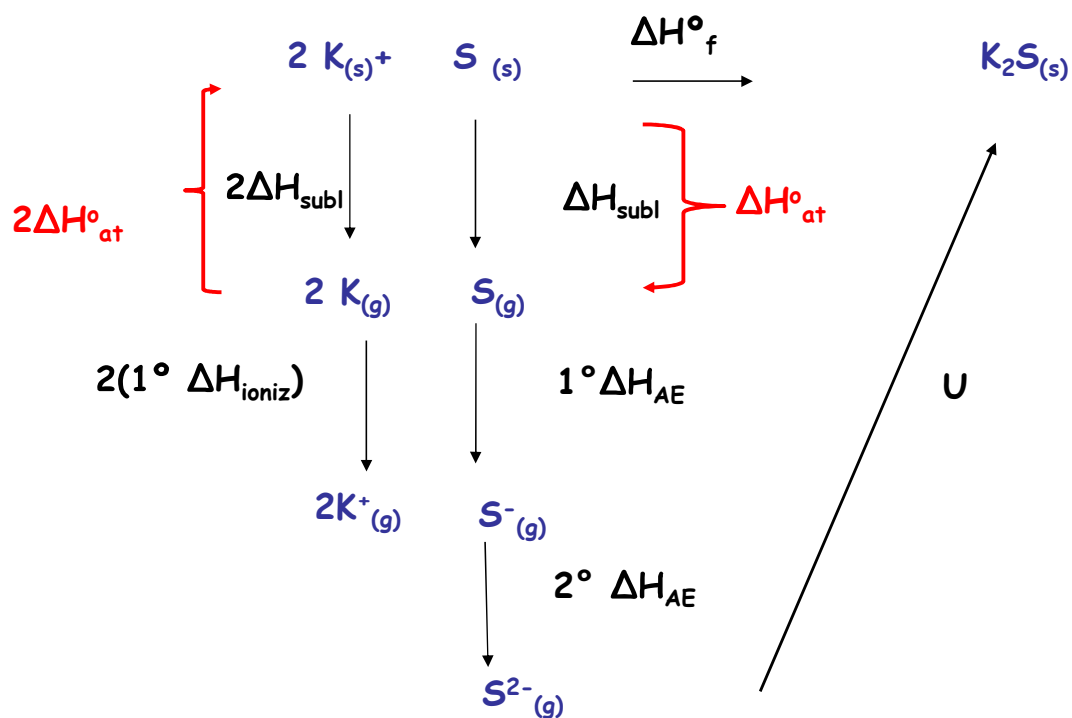
43



44



45



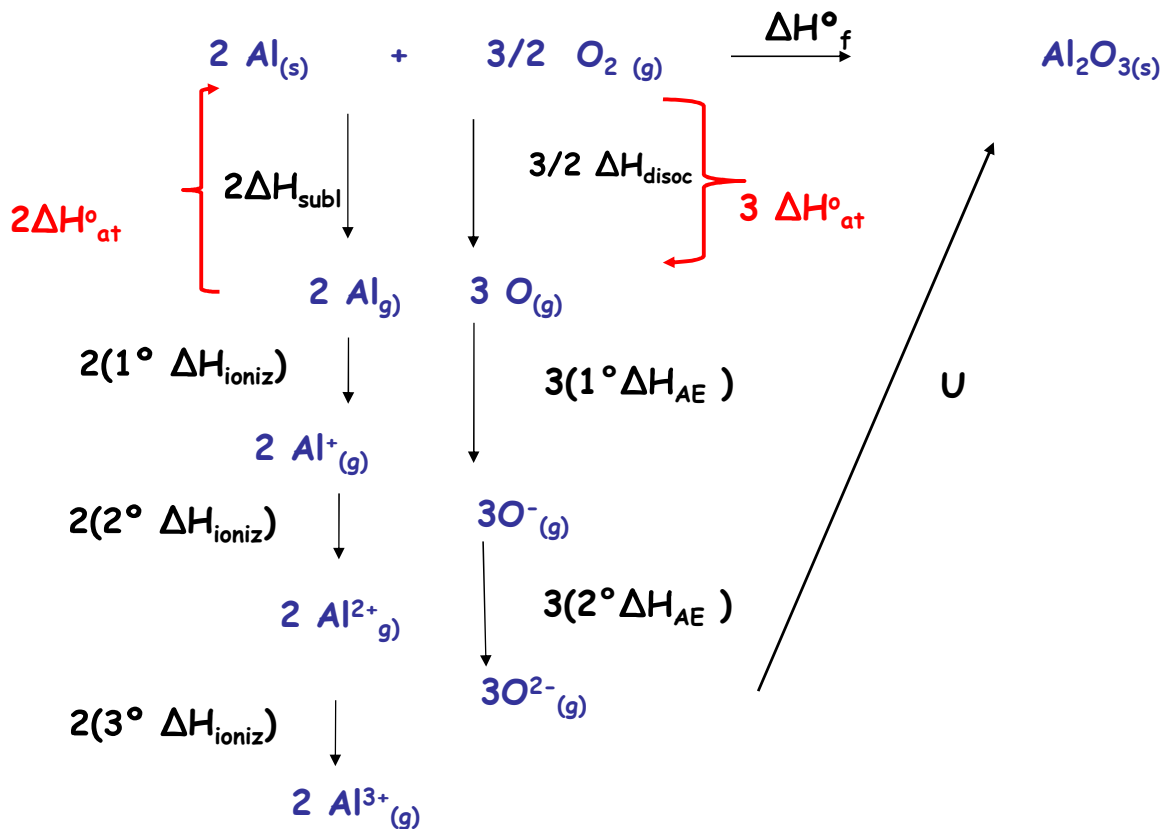
$$\Delta H^\circ_f : 2\Delta H_{\text{subl K}} + \Delta H_{\text{subl S}} + 2(1^\circ \text{PI}_K) + 1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}} + U$$

$$\Delta H^\circ_f : 2 \Delta H_{\text{at K}} + \Delta H_{\text{at S}} + 2(1^\circ \text{PI}_K) + 1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}} + U$$

$$\Delta H^\circ_f : 2(89) + 279 + 2(419) + (-200) + 456 + (-2052) = -501 \text{ kJ/mol}$$

$$U = \Delta H^\circ_f - (2\Delta H_{\text{subl K}} + \Delta H_{\text{subl S}} + 2(1^\circ \text{PI}_K) + 1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}})$$

46

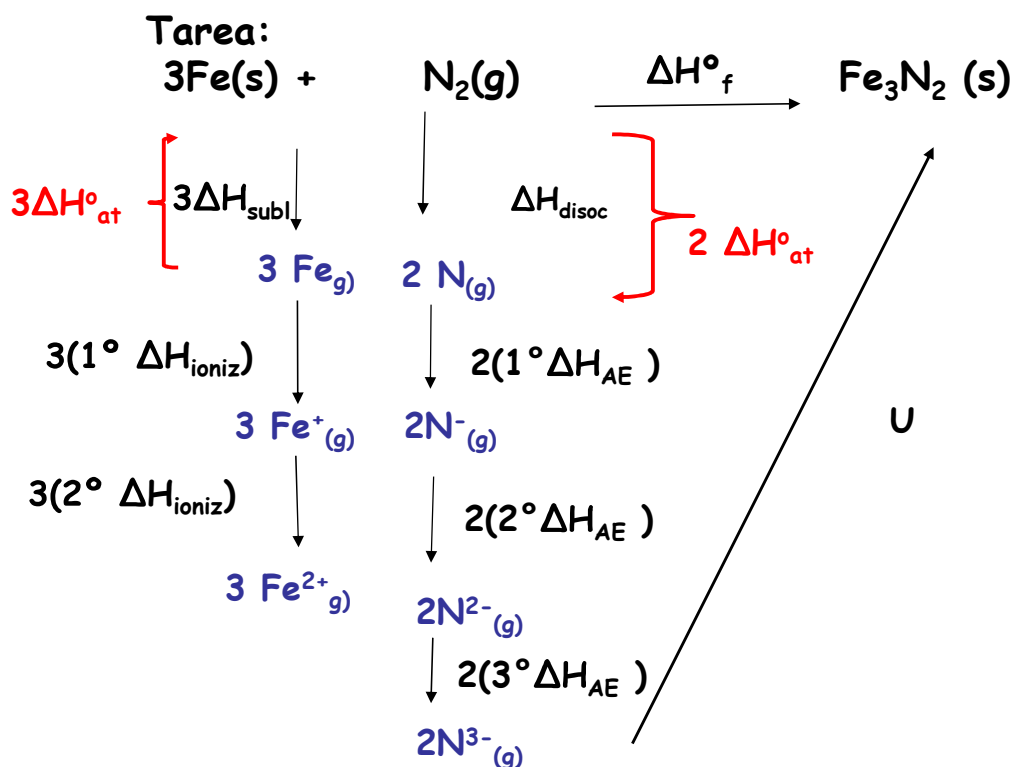


$$\Delta H^\circ_f : 2\Delta H_{\text{subl Al}} + 3/2 \Delta H_{\text{disoc O}} + 2(1^\circ \text{PI}_{\text{Al}} + 2^\circ \text{PI}_{\text{Al}} + 3^\circ \text{PI}_{\text{Al}}) + 3(1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}}) + U$$

$$\Delta H^\circ_f : 2\Delta H_{\text{at Al}} + 3\Delta H_{\text{at O}} + 2(1^\circ \text{PI}_{\text{Al}} + 2^\circ \text{PI}_{\text{Al}} + 3^\circ \text{PI}_{\text{Al}}) + 3(1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}}) + U$$

$$-1675,7 = 2 \cdot 330 + 3 \cdot 249 + 2(578+1817+2745) + 3(-141 + 744) + (-15916)$$

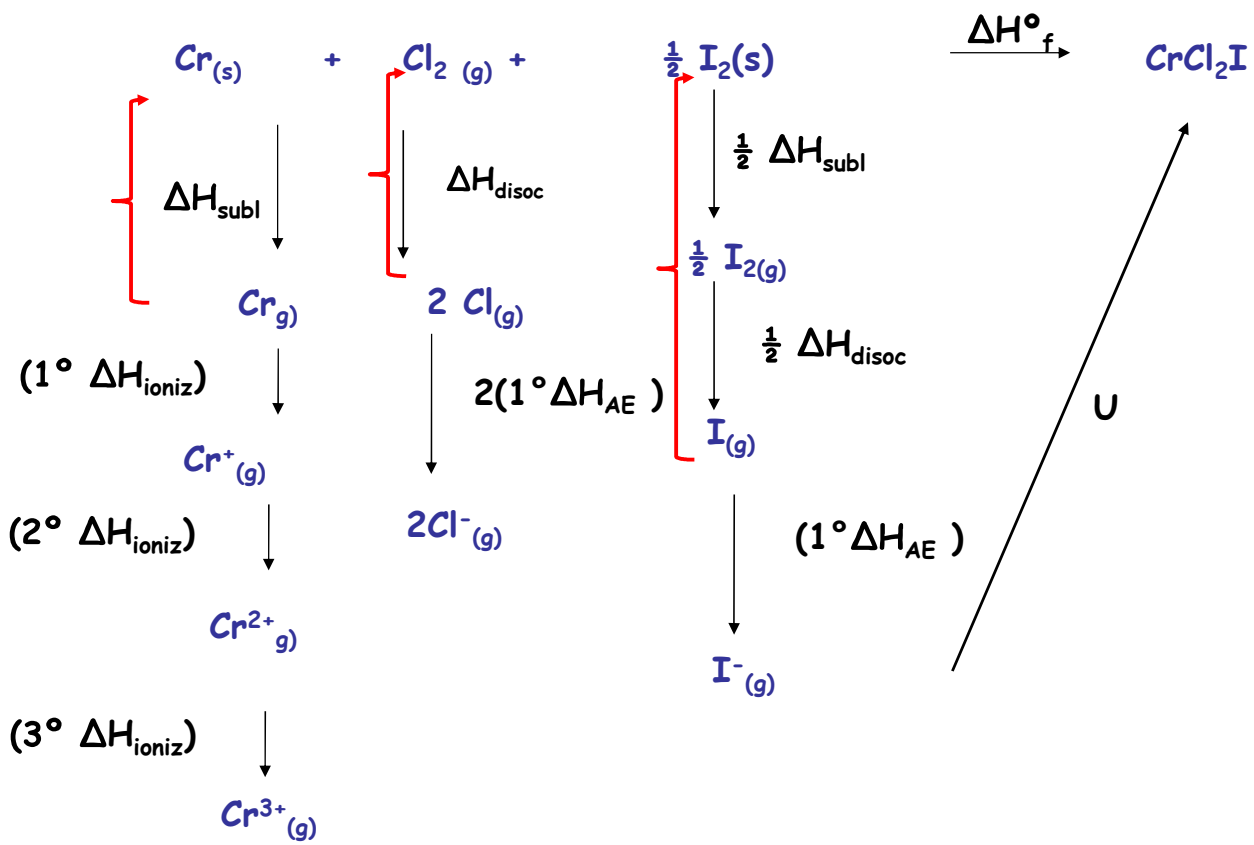
47



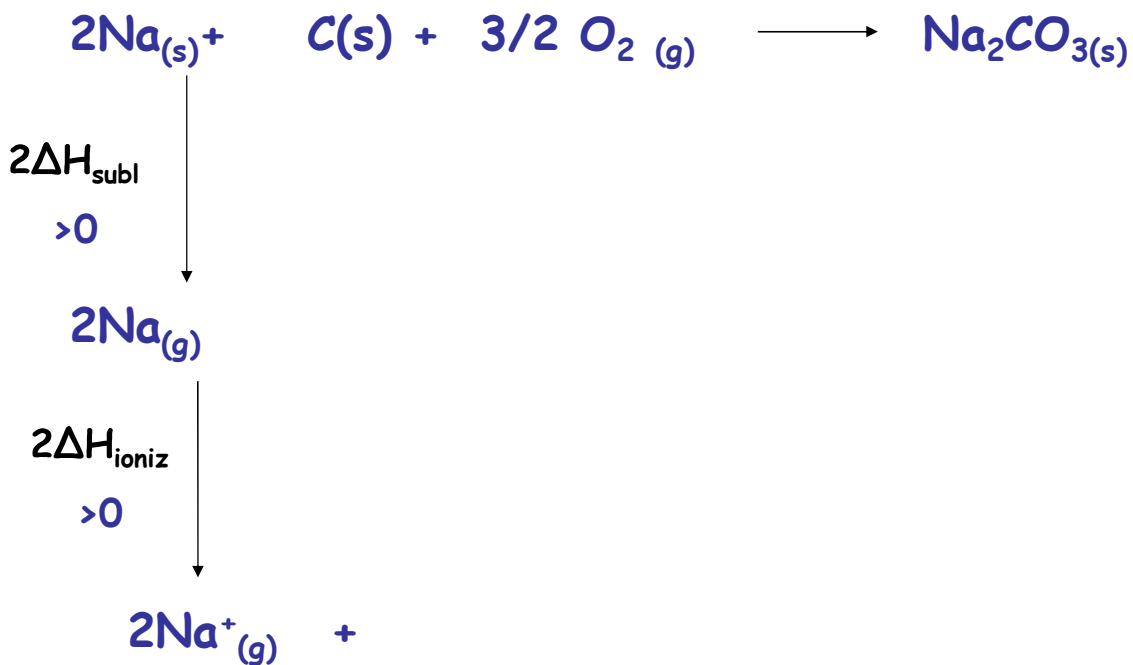
$$\Delta H^\circ_f : 3\Delta H_{\text{subl}} + \Delta H_{\text{disoc}} + 3(1^\circ \text{PI} + 2^\circ \text{PI})_{\text{Fe}} + 2(1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 3^\circ \Delta H_{\text{AE}})_{\text{N}} + U$$

$$\Delta H^\circ_f : 3\Delta H_{\text{atFe}} + 2\Delta H_{\text{atN}} + 3(1^\circ \text{PI} + 2^\circ \text{PI})_{\text{Fe}} + 2(1^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 2^\circ \Delta H_{\text{AE}} + 3^\circ \Delta H_{\text{AE}})_{\text{N}} + U$$

48



49



50

¿Por qué existe el NaCl y no el NaCl₂? ¿Por qué existe el CaCl₂ y no el CaCl?

Estrategia: calcular el ΔH°_f de cada compuesto propuesto

Datos: $\Delta H^\circ_{red} \text{CaCl}_2$: -2630 kJ/mol; $\Delta H^\circ_{red} \text{CaCl}$: -877,5 kJ/mol

$\Delta H^\circ_{red} \text{NaCl}_2$: -2234,5 kJ/mol; $\Delta H^\circ_{red} \text{NaCl}$: -769 kJ/mol

EA Cl: - 349 kJ/mol

	conf. electrónica	I ₁	I ₂	I ₃
Na	[Ne] 3s ¹	496	4560	6912
Ca	[Ar] 4s ²	590	1145	4912

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ¿Cómo es ΔS para la formación del sólido?

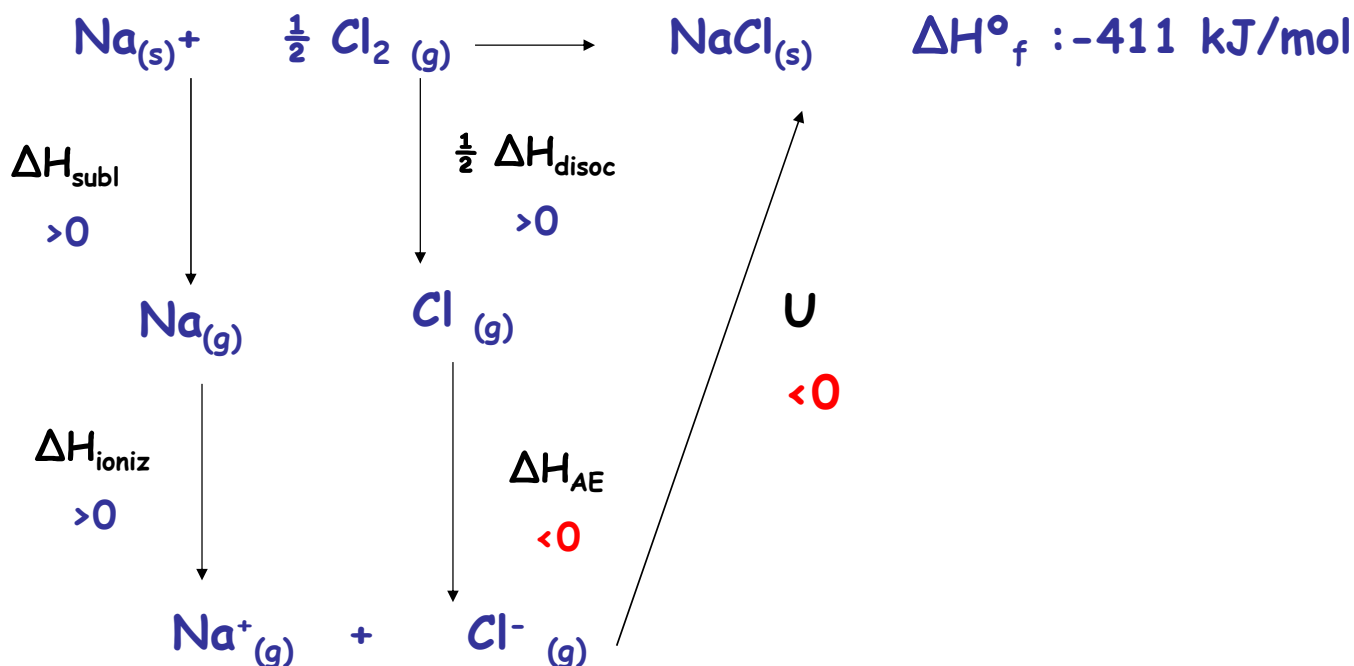
En general:

$\Delta H^\circ_f \text{ comp. iónico(s)} = \Delta H^\circ_f \text{ átomos metal(g)} + \Delta H^\circ_f \text{ átomos no metal(g)} + \Sigma(I_i \text{ metal}) + \Sigma(\text{EA}_i \text{ no metal}) + \Delta H_{red} \text{ comp. iónico}$

Respuestas numéricas: $\Delta H^\circ_f \text{CaCl}_2$: - 785 kJ/mol; $\Delta H^\circ_f \text{CaCl}$: -194 kJ/mol; $\Delta H^\circ_f \text{NaCl}_2$: +2478 kJ/mol; $\Delta H^\circ_f \text{NaCl}$: - 411 kJ/mol

51

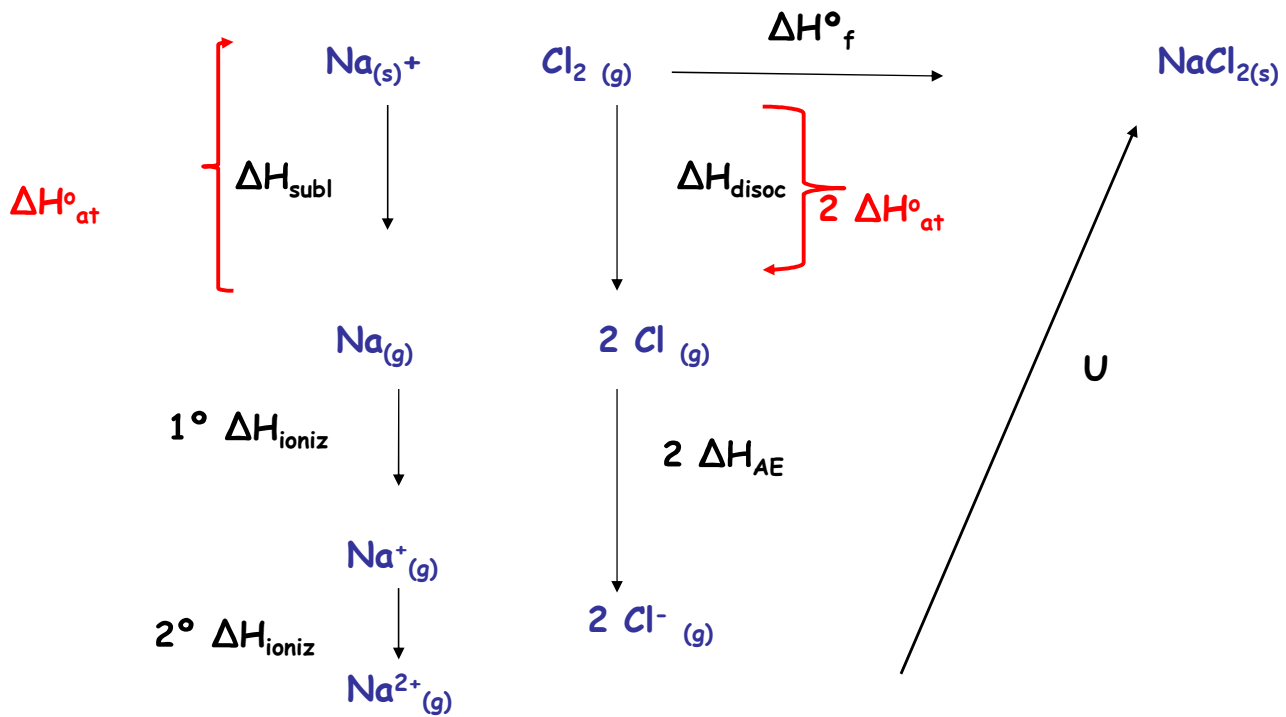
¿Por qué existe el NaCl y no el NaCl₂? ¿Por qué existe el CaCl₂ y no el CaCl?



$$\Delta H^\circ_f : \Delta H_{subl} + \frac{1}{2} \Delta H_{disoc} + \Delta H_{ioniz} + \Delta H_{AE} + U$$

$$\Delta H^\circ_f : 107 + 122 + 496 + (-349) + (-769) \text{ kJ/mol} = -393 \text{ kJ/mol}$$

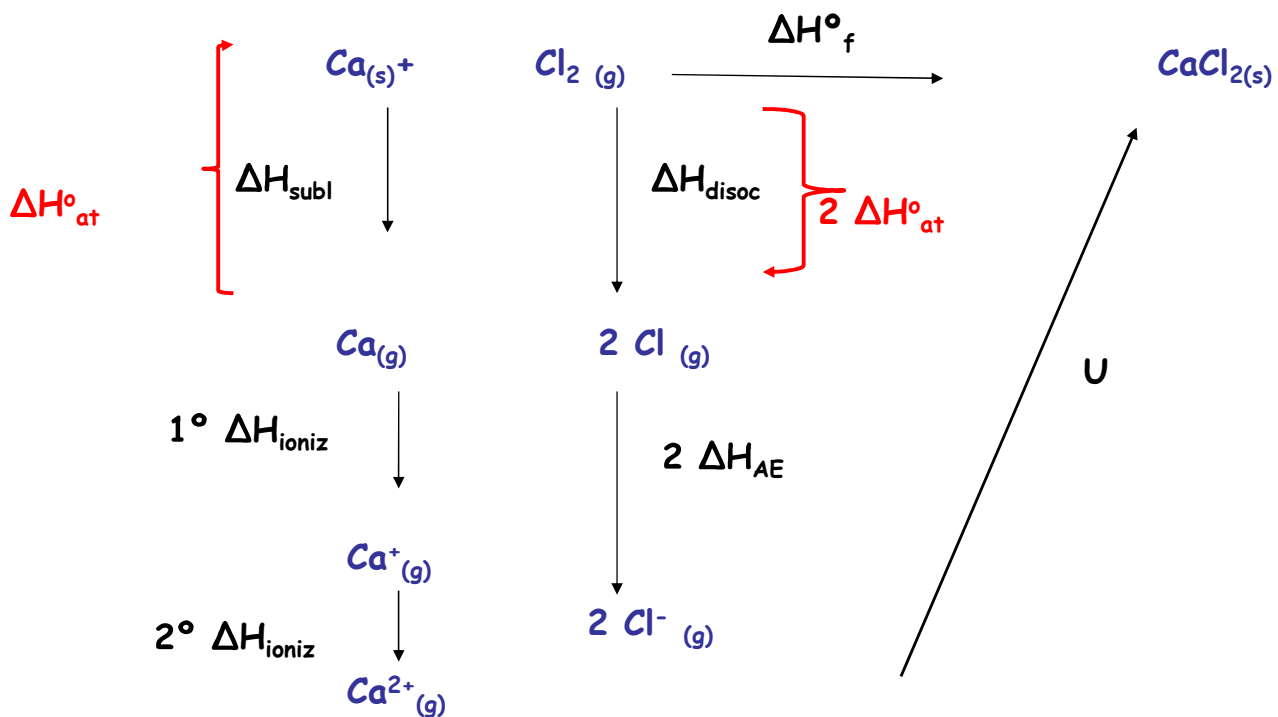
52



$$\Delta H^\circ_f \text{NaCl}_2: \Delta H_{\text{subl Na}} + \Delta H_{\text{disocCl}_2} + 1^\circ \text{PI}_{\text{Na}} + 2^\circ \text{PI}_{\text{Na}} + 2(1^\circ \Delta H_{\text{AE Cl}}) + U$$

$$\Delta H^\circ_f \text{NaCl}_2: 107 + 244 + 496 + 4562 + 2(-349) + (-2234,5) = 2476,5 \text{ kJ/mol}$$

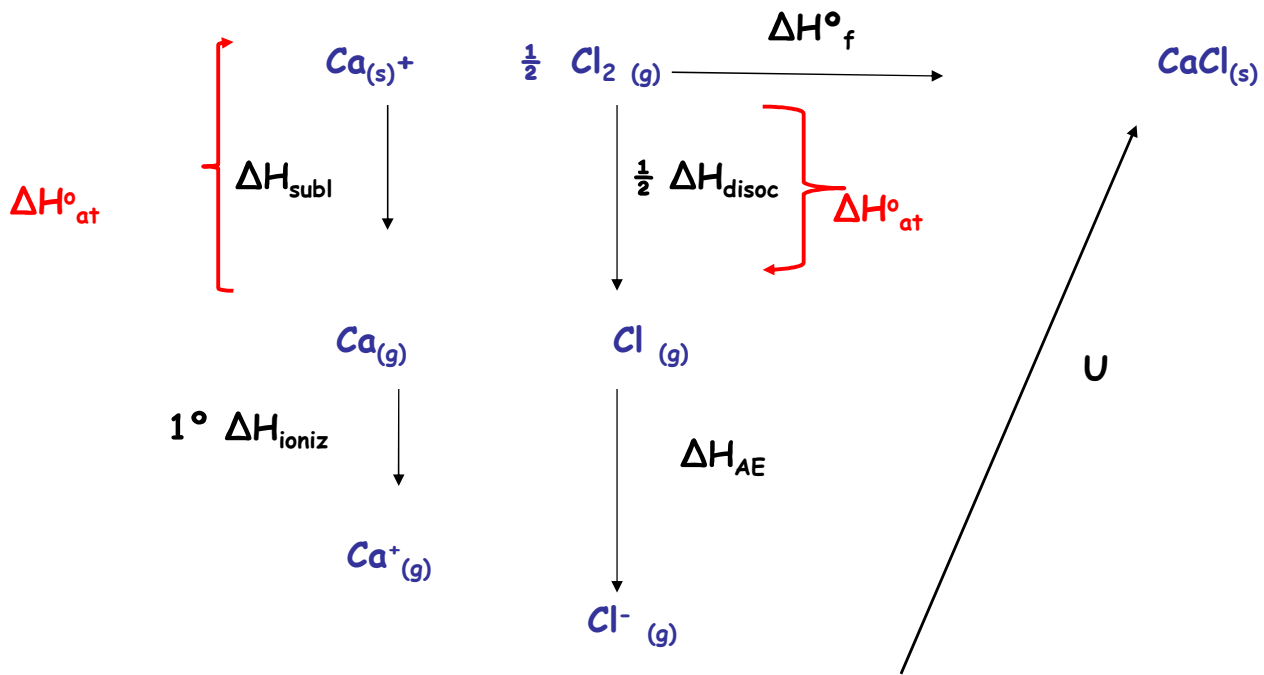
53



$$\Delta H^\circ_f \text{CaCl}_2: \Delta H_{\text{subl}} + \Delta H_{\text{disocCl}_2} + 1^\circ \text{PI}_{\text{Ca}} + 2^\circ \text{PI}_{\text{Ca}} + 2(1^\circ \Delta H_{\text{AE Cl}}) + U$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CaCl}_2: 178 + 244 + 590 + 1145 + 2(-349) + (-2630) = -1171 \text{ kJ/mol}$$

54



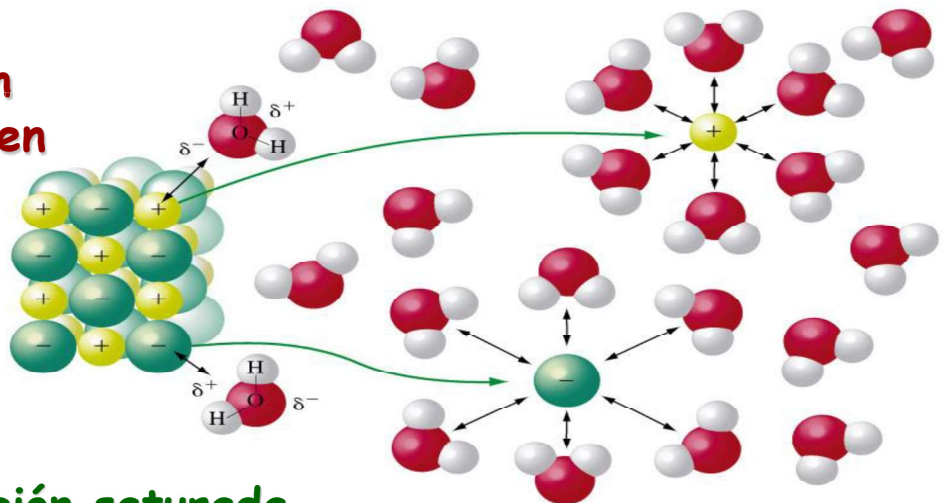
$$\Delta H_{\text{f}}^\circ \text{CaCl}_2: \Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disocCl}_2} + 1^\circ \text{PI}_{\text{Ca}} + (1^\circ \Delta H_{\text{AE Cl}}) + U$$

$$\Delta H_{\text{f}}^\circ \text{CaCl}_2: 178 + 122 + 590 + 1145 + (-349) + (-877,5) = 808,5 \text{ kJ/mol}$$

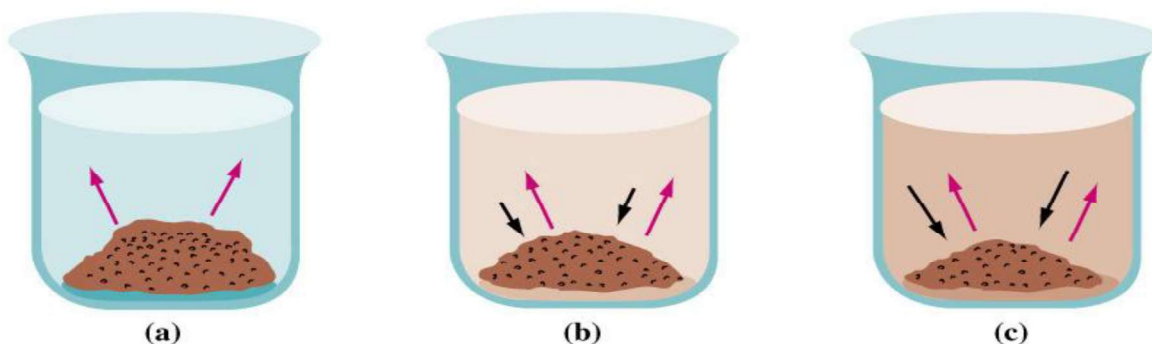
55

Solubilidad de compuestos iónicos

Esquema de la disolución de un compuesto iónico en agua



Formación de una solución saturada



56

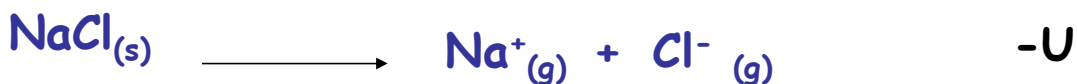
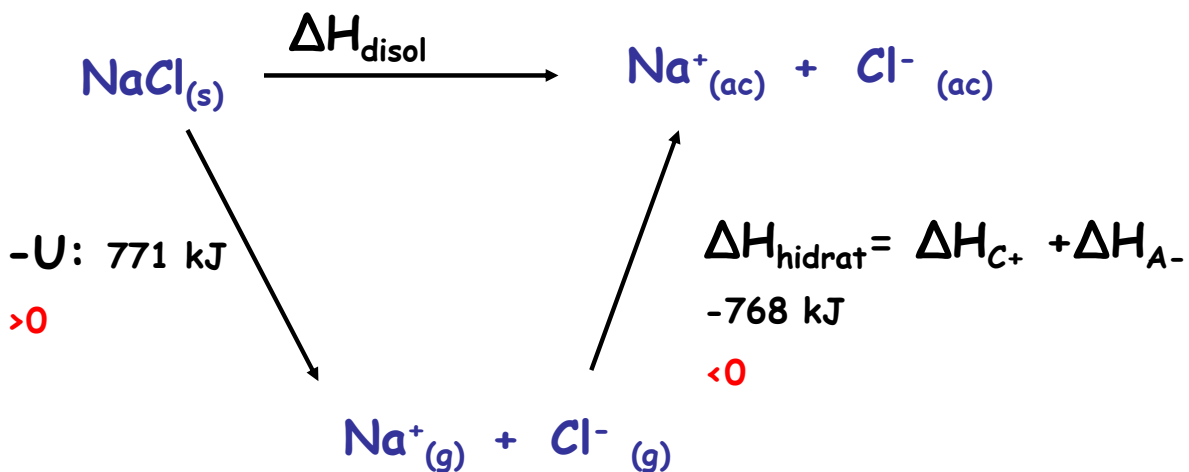
Disolución de un sólido

ΔH_{disol} : **Entalpía de disolución**: cambio de entalpía por mol de unidades fórmula cuando una sustancia se disuelve

Algunos sólidos se disuelven exotérmicamente y otros en forma endotérmica.

	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiF	+4,9
LiCl	-37
LiBr	-48,8
LiI	-63,3

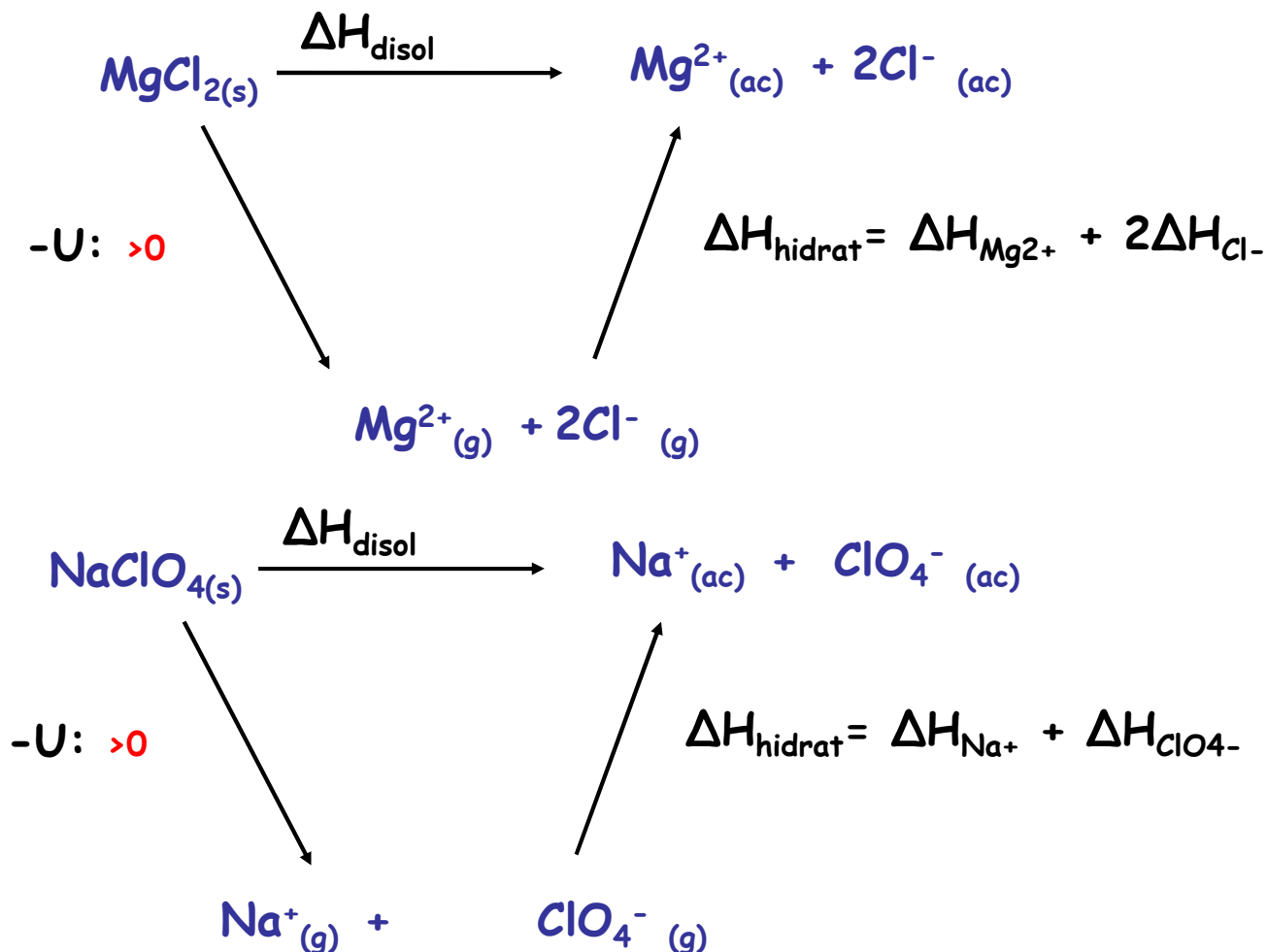
57



$$\Delta H_{\text{disol}} = \Delta H_{\text{hidrat}} + (-U) = -768 + 771 = +3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{hidrat}} = \Delta h_{\text{hidrat}}(\text{catión}) + \Delta H_{\text{hidrat}}(\text{anión})$$

58



59

14. ENTALPÍAS DE DISOLUCIÓN DE ELECTROLITOS

Handbook of Chemistry and Physics 96th Ed., 2015

Soluto	ΔH° s kJ/mol	Soluto	ΔH° s kJ/mol
HF	-61,50	KOH	-57,61
HCl	-74,84	KF	-17,73
HClO ₄	-88,86	KCl	17,22
HBr	-85,14	KClO ₄	51,04
HI	-81,67	KBr	19,87
HIO ₃	8,79	KBrO ₃	41,13
HNO ₃	-33,28	KI	20,33
CH ₃ COOH	-1,51	KIO ₃	27,74
NH ₃	-30,50	NaOH	-44,51
NH ₄ Cl	14,78	NaF	0,91
NH ₄ ClO ₄	33,47	NaCl	3,88
NH ₄ Br	16,78	NaClO ₄	13,88
NH ₄ I	13,72	NaBr	-0,60
NH ₄ NO ₃	25,69	NaBrO ₃	26,90
		NaI	-7,53
		NaIO ₃	20,29

15. ENTALPÍAS DE HIDRATACIÓN DE IONES GASEOSOS^a

Ión	ΔH°_{hid} (kJ/mol)	Ión	ΔH°_{hid} (kJ/mol)
Al ³⁺	-4665	H ⁺	-1130
Ba ²⁺	-1305	H ₂ PO ₄ ⁻	-522
Be ²⁺	-2494	HCO ₃ ⁻	-384
Br ⁻	-336	Hg ²⁺	-1824
Ca ²⁺	-1577	I ⁻	-295
Cd ²⁺	-1807	K ⁺	-322
Cl ⁻	-363	Li ⁺	-520
ClO ₃ ⁻	-331	Mg ²⁺	-1921
ClO ₄ ⁻	-238	Mn ²⁺	-1841
CO ₃ ²⁻	-1314	Na ⁺	-406
Co ²⁺	-1996	Ni ²⁺	-2105
Cr ²⁺	-1904	NO ₃ ⁻	-316
Cs ⁺	-276	OH ⁻	-519

Pag 32 Tabla de constantes

61

Reglas de solubilidad en agua para compuestos iónicos comunes

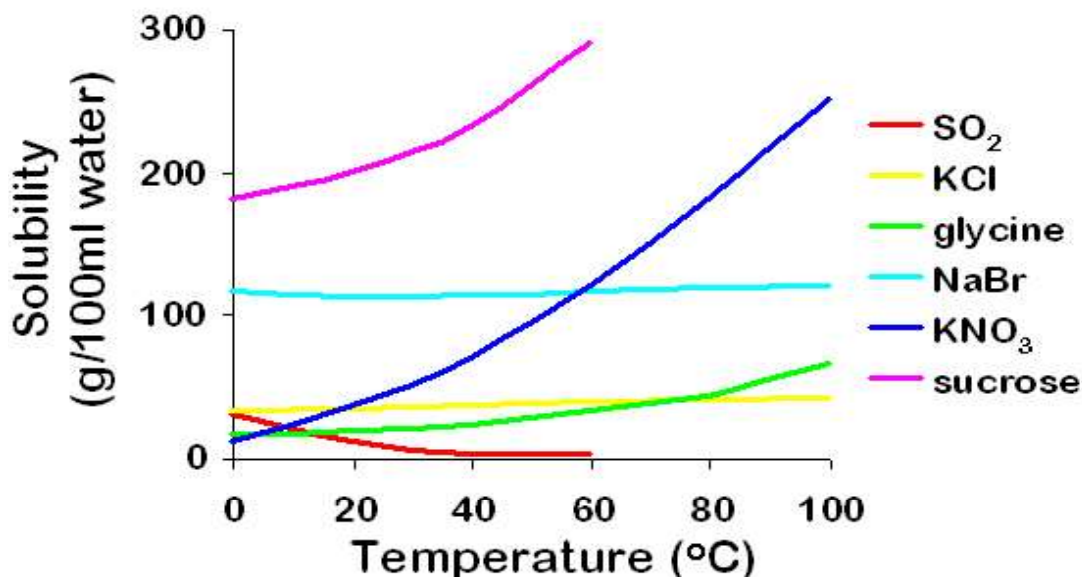
Solubilidad: máxima cantidad de una sustancia que se puede disolver en un dado volumen de solvente a una dada temperatura. **Insoluble:** solubilidad < 0,01 M (arbitrario). **No hay reglas que se basen en propiedades sencillas como carga iónica por ej. Empíricamente:**

- 1) Todos los compuestos iónicos comunes del grupo 1 y los del ión amonio son solubles en agua
- 2) Son solubles en agua:
 - Todos los nitratos y acetatos
 - Todos los cloruros (salvo AgCl, Hg₂Cl₂ y PbCl₂)
 - Todos los bromuros (salvo AgBr, Hg₂Br₂, PbBr₂ y HgBr₂)
 - Todos los ioduros (salvo: idem bromuros)
 - Todos los sulfatos (salvo los de Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ y Pb²⁺)
- 3) Principalmente insolubles en agua:
 - Sulfuros (salvo grupos 1 y 2 y amonio)
 - Carbonatos (salvo grupo 1 y amonio)
 - Fosfatos (salvo grupo 1 y amonio)
 - Hidróxidos (salvo grupo 1, Ba²⁺, Sr²⁺; Ca²⁺: poco soluble).

62

Solubilidad de algunos compuestos en función de la temperatura.

En general, la solubilidad de un sólido en agua aumenta al aumentar la temperatura (proceso endotérmico)



63

Electronegatividad de Pauling

- Medida de la capacidad de un átomo en una molécula para atraer los electrones del enlace hacia sí mismo.
- ✓ **A mayor electronegatividad, mayor atracción.**
- ✓ **Se relaciona con la energía de ionización y con la afinidad electrónica**
- ✓ **No puede medirse directamente**
- ✓ **No tiene unidades**

64

A mayor diferencia de electronegatividad, mas polar el enlace

Si la diferencia es lo suficientemente grande, los electrones se transfieren del menos electronegativo, al mayor.

Enlace iónico.

Sólo si los átomos tienen la misma electronegatividad, el enlace será no polar.

Determine la diferencia de electronegatividad entre los átomos unidos en estos compuestos:

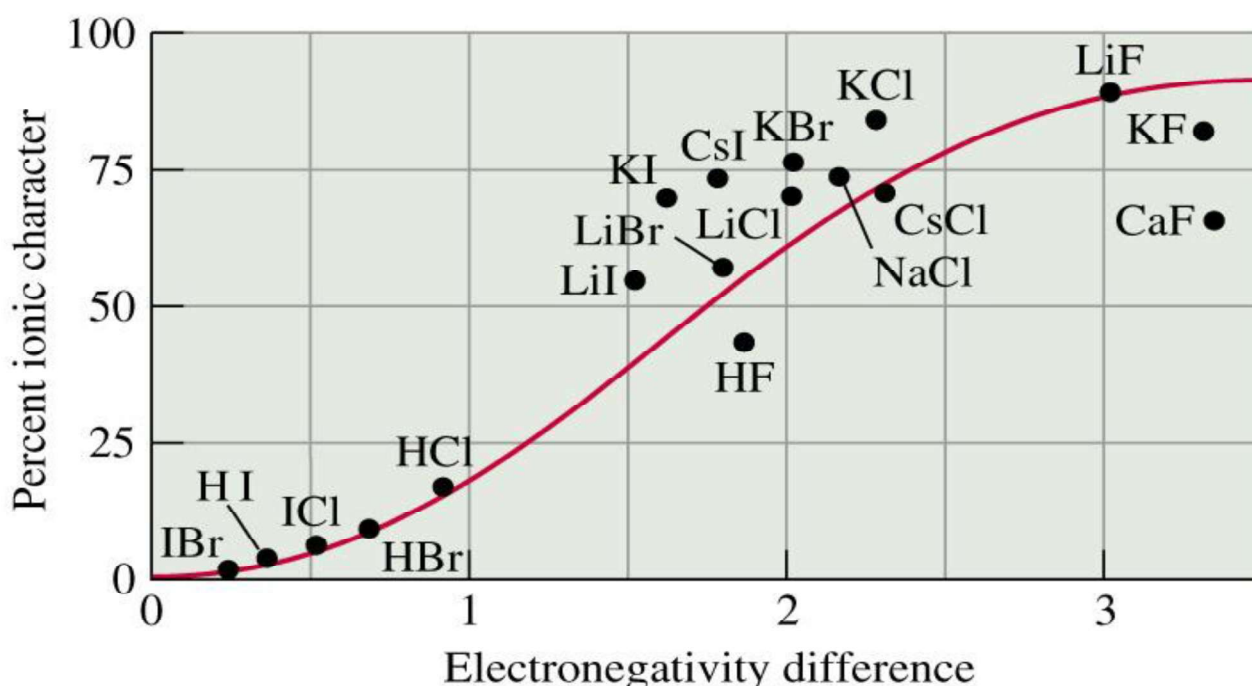
KCl $EN_K = 0.9$ $EN_{Cl} = 2.8$ $\Delta = 1.9$

H₂O $EN_H = 2.2$ $EN_O = 3.5$ $\Delta = 1.3$

CH₄ $EN_C = 2.5$ $EN_H = 2.2$ $\Delta = 0.3$

65

% de carácter iónico para compuestos binarios ($\Delta EN \geq 2 \Rightarrow$ enlace iónico)



66

Transición entre carácter iónico y covalente

La mayoría de los compuestos químicos tiene uniones intermedias entre iónicas y covalentes

Los mejores ejemplos de **uniones iónicas** se encuentran entre los metales de bajo potencial de ionización y no metales de alta afinidad electrónica (Δ electronegatividad $\geq 1,7$).

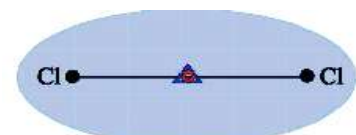
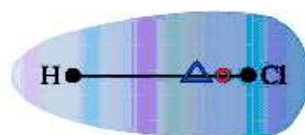
En estos casos hay una transferencia completa de electrones del átomo del metal al del no metal, formándose un cristal iónico.

Una unión **covalente pura** se forma en general en moléculas diatómicas homonucleares (ej.: Cl_2 , O_2 , etc.), ya que los átomos que forman la unión tienen la misma tendencia a atraer electrones (tienen igual electronegatividad).

67

Efectos de polarización (reglas de Fajans)

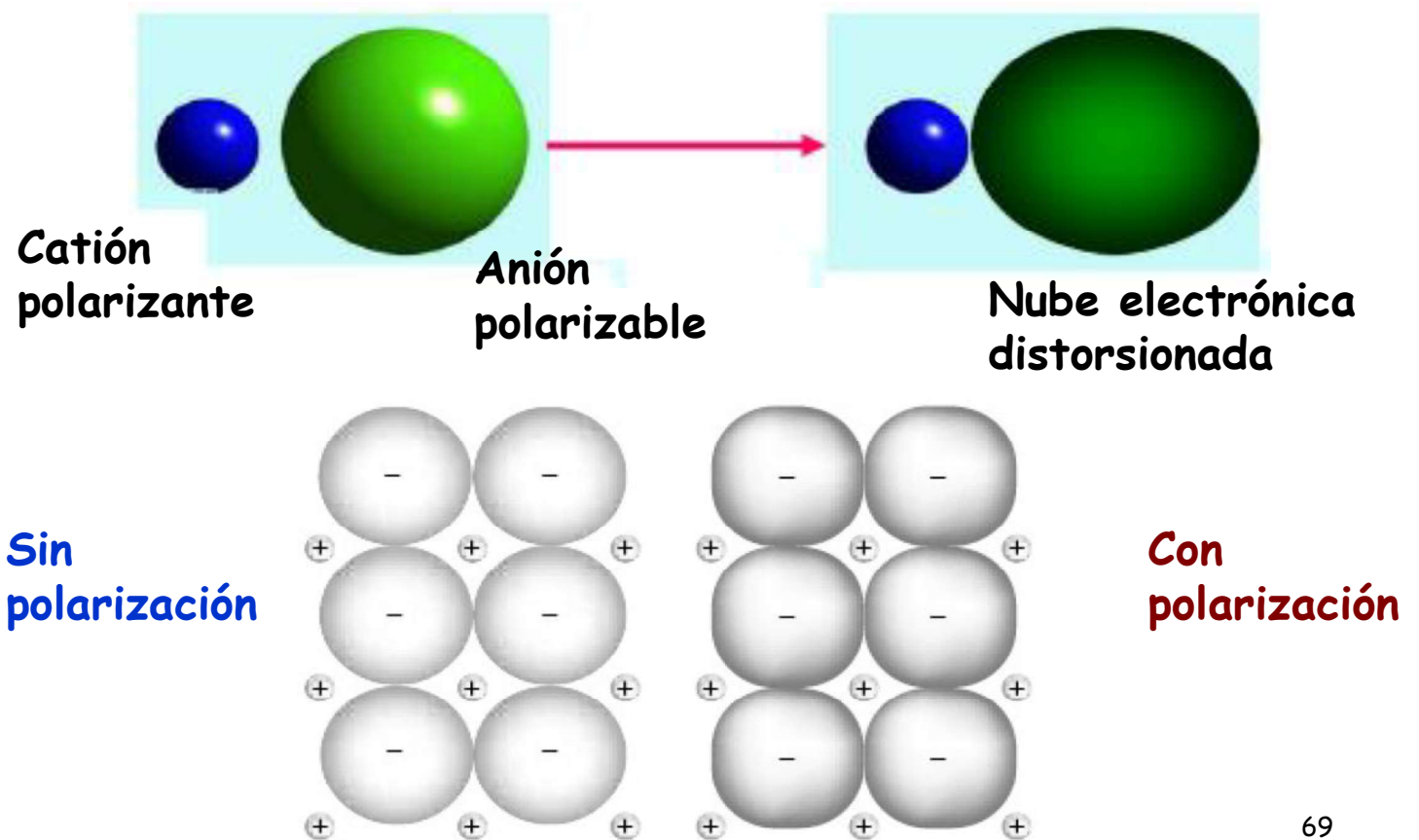
Estas reglas permiten determinar de forma aproximada el carácter covalente de un enlace iónico.



- = Atomic nucleus
- △ = Center of positive charge
- = Center of negative charge

68

Polarización del anión por la presencia del catión



69

Mayor polarización de un anión (y > carácter covalente del enlace) se favorecen por:

1) Carga eléctrica alta, ya sea en el anión o en el catión (para el catión => potencial iónico alto.
Potencial iónico: $\Phi = \text{carga}/\text{radio}$

2) catión pequeño

3) anión grande

4) catión con configuración electrónica de pseudo gas noble: > carga nuclear efectiva (ej.: elementos de transición)

El catión tiene mayor carga nuclear efectiva Z_{ef} (para radios y cargas similares, cuanto mayor Z_{ef} más polarizante es el catión, mayor carácter covalente)

Mayor polarización enlace----- enlace sea mas covalente

Mayor carácter covalente----- menor PF y P_{eb}

Compuestos iónicos tienen mayor PF y P_{eb} que los compuestos covalentes

70

Las reglas de Fajans son tres:

Regla 1: Cuanto más **polarizante** es el catión, mayor será el carácter covalente del enlace. El poder polarizante (de deformar) de un catión aumenta al aumentar la relación q/r (potencial iónico).

C^+ sea pequeño y carga grande

Regla 2: Cuanto más **polarizable** es el anión, mayor será el carácter covalente del enlace. La polarizabilidad del anión aumenta al aumentar el tamaño y la carga (facilidad para ser deformado).

A^- sea grande y carga grande

Regla 3: La polarización del enlace (y por lo tanto el carácter covalente) aumenta cuando el catión no tiene configuración de gas noble. El catión tiene mayor carga nuclear efectiva Z_{ef} (para radios y cargas similares, cuanto mayor Z_{ef} más polarizante es el catión)

catión que sea elemento de transición tiene \rightarrow carga nuclear efectiva (ej.: elementos de transición) más covalente

71

Ej. de aplicación de reglas de Fajans

Sustancia	PF (°C)	radio ión (Å)	regla/s Fajans
MgF ₂	1396	F ⁻ : 1,36	anión grande + covalente
MgI ₂	632	I ⁻ : 2,16	
BeCl ₂	440	Be ²⁺ : 0,31	+ covalente catión pequeño y de alta carga (alto Φ)
BaCl ₂	963	Ba ²⁺ : 1,35	
KCl	776	Cl ⁻ : 1,81	anión alta carga + covalente
K ₂ S	471	S ²⁻ : 1,90	
KCl	776	K ⁺ : 1,38	ión metal bloque d +covalente ($\Rightarrow Z^*$ efectivo)
CuCl	430	Cu ⁺ : 0,96	

72

Ejercicio :

En cada una de las siguientes pares de cationes, elegir el que tenga el mayor poder polarizante:



Ejercicio :

En cada una de las siguientes pares de aniones, elegir al que sea más polarizable:

