

TEMA 2º: ENLACE QUÍMICO.

1. INTRODUCCIÓN:	2
2. ENLACE QUÍMICO Y ESTABILIDAD ENERGÉTICA	2
3. ENLACE IÓNICO:	3
A. Estructuras IÓNICAS.....	4
B. Estudio energético del enlace iónico.....	5
C. Propiedades de las sustancias iónicas:	6
4. ENLACE COVALENTE.	7
A. Teoría De Lewis O Del Octeto De Electrones:.....	7
B. Teoría De Las Repulsiones De Pares De Electrones De Valencia:	8
C. Teoría De Enlace Valencia.....	9
D. Estudio De Algunas Moléculas.	10
E. Hibridación De Los Orbitales Atómicos.....	11
F. Características Del Enlace Covalente	13
G. Enlace Covalente Polar :.....	13
H. Propiedades De Las Sustancias Covalentes:	14
5. ENLACE METÁLICO.	15
A. Interpretación del enlace metálico:.....	15
B. Propiedades de los metales:	15
6. FUERZAS INTERMOLECULARES.	16
A. Enlace de hidrógeno:.....	16
B. Fuerzas de Van der Waals:.....	17
7. CUESTIONES Y PROBLEMAS.	18

TEMA 2º: ENLACE QUÍMICO.

1. INTRODUCCIÓN:

Todos los elementos y sustancias químicas, en “condiciones normales” , excepto los gases nobles, están formados por moléculas, es decir, átomos unidos entre si mediante fuerzas de diferente intensidad, pero con un origen común: La interacción entre los electrones situados en las capas más externas de los átomos. Estas fuerzas constituyen lo que conocemos con el nombre de *enlace químico*.

La unión de los átomos puede dar lugar a la formación de moléculas discretas en fase gaseosa o líquida, o bien, a compuestos sólidos en los cuales los átomos se encuentran distribuidos en redes cristalinas. Por otro lado, las moléculas aisladas pueden unirse entre si, mediante “enlaces” más débiles que los que mantienen unidos los átomos, para formar estados más condensados (líquido y sólido).

El tipo de enlace que presentan los átomos y moléculas de una sustancia determina las propiedades físicas y químicas de esa sustancia.

Por otra parte, cualquier teoría que se proponga sobre el enlace químico ha de ser capaz de explicar las características fundamentales de las moléculas:

- Las proporciones de los distintos átomos.
- La geometría molecular.
- La energía de todos y cada uno de los enlaces.
- La interacción (si la hay) entre las moléculas y cómo ésta afecta a ciertas propiedades físico-químicas.

Existen dos grupos de teorías o modelos de enlace químico: enlaces intramoleculares (covalente, iónico y metálico) y enlaces intermoleculares (enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals).

2. ENLACE QUÍMICO Y ESTABILIDAD ENERGÉTICA.

En la naturaleza todos los cuerpos tienden a conseguir de manera espontánea un estado de máxima estabilidad o, lo que es lo mismo, tienden a conseguir un estado en el cual su energía sea mínima. Si los átomos se unen en moléculas (excepto en el caso de los gases nobles) tenemos que admitir que de este modo consiguen rebajar su estado energético, consiguiendo un estado de mayor estabilidad.

Basándose en este principio general (La tendencia de todos los cuerpos a la estabilización disminuyendo su estado energético), los físicos Lewis y Kossel propusieron la llamada **regla del octeto**, según la cual todos los átomos tienden a conseguir la estructura electrónica de un gas noble, es decir, poseer ocho electrones en su nivel más externo. Por tanto, desde un punto de vista elemental se puede considerar que el enlace se forma por atracciones electrostáticas en los que están involucrados los electrones más externos, pudiendo producirse cesiones de algunos de ellos de uno a otro átomo, compartición de electrones que se sitúan entre ambos núcleos y los mantiene unidos, o distribución de los electrones por toda una red cristalina.

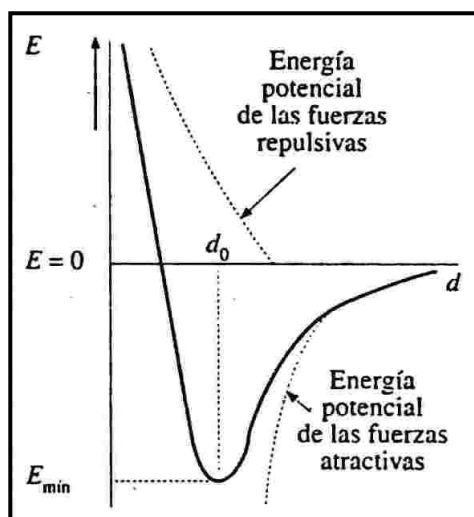
Cuando dos átomos se acercan sus capas electrónicas interactúan, esta influencia puede producir una disminución de energía, si esto sucede se ha formado un enlace químico.

Este hecho se puede visualizar en forma gráfica en las llamadas curvas de Morse, que pueden obtenerse experimentalmente, y que muestran la variación de energía que experimenta un sistema formado por dos átomos en función de la distancia que los separa.

Imaginemos dos átomos tan separados que no ejercen influencia mutua, el sistema tiene una energía inicial que puede considerarse nula. A medida que se aproximan se aprecian fuerzas atractivas de los núcleos sobre las nubes electrónicas, lo que produce una disminución de la energía.

Esta situación progresa hasta que a cierta distancia entre los átomos empiezan a cobrar más importancia las repulsiones entre nubes electrónicas y núcleos. Esto provoca inestabilidad que hace que la curva tome ese aspecto de asíntota.

El resultado de ambas interacciones origina una curva como la tenemos en

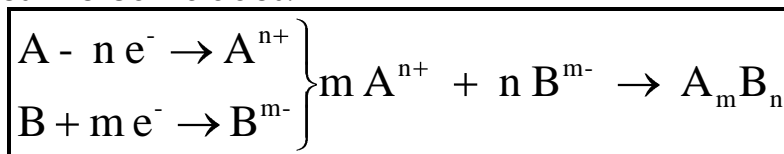


este gráfico, en la que se aprecia que existe una distancia de equilibrio en la cual el sistema es más estable. Ese valor mínimo de energía es lo que consideramos como la energía de enlace y la distancia a la cual se produce este mínimo de energía distancia o longitud de enlace. Este hecho (mínimo de energía a una determinada distancia entre los núcleos de los átomos enlazados) es una característica común en los tres tipos de enlace intramoleculares: covalente, iónico y metálico. Cuanto más profundo sea el valle de la curva más energía se habrá desprendido al formarse el enlace y, en consecuencia, para romper este enlace (es decir, separar totalmente los átomos desde la

distancia de equilibrio "d₀" a una distancia donde no existan interacciones), habrá que comunicarle una cantidad equivalente de energía a la molécula.

3. ENLACE IÓNICO:

Este enlace se produce al unirse átomos de elementos metálicos muy electropositivos con los de elementos no metálicos muy electronegativos. Se caracteriza porque el metal es capaz de ceder electrones (transformándose en un ion positivo) al no-metal, que al tomarlos se convierte en un ion negativo, de esta manera los elementos completan su capa electrónica más externa y quedan unidos por fuerzas de atracción electrostática. Se llama electrovalencia o valencia iónica al nº de electrones intercambiados.

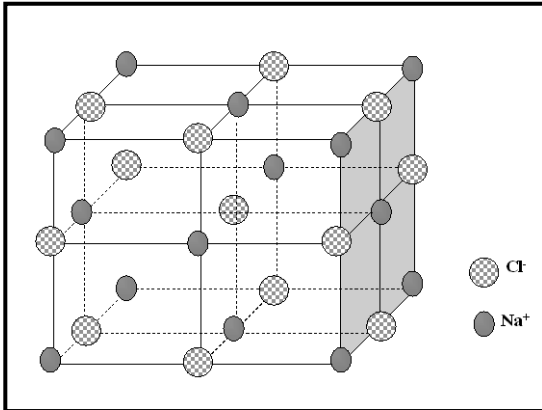


Una característica fundamental de los compuestos iónicos es que están formados por un conjunto de aniones (iones negativos) y cationes (iones positivos) que se disponen ordenadamente formando una estructura tridimensional que

llamamos red cristalina, donde los iones de un signo están rodeados por los del signo contrario. Por tanto, la fórmula de un compuesto iónico no indica el número de iones de cada tipo que forman una "molécula" sino la proporción en que los iones se encuentran formando un cristal.

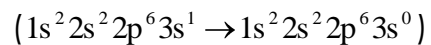
A. ESTRUCTURAS IÓNICAS

La descripción geométrica de estos compuestos se hace en función del tipo de malla u ordenación regular que adoptan los iones y del número o **índice de coordinación**, que es el número de iones de un signo que rodean a un ion de signo contrario, pudiendo ser distinto para cada ion y en cada red. Así, en la red del cloruro sódico el índice de coordinación de ambos iones es 6.

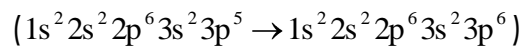


Esta figura correspondería a la red cristalina del cloruro sódico.

El átomo de sodio transfiere un electrón, el que está en su orbital 3s, adquiriendo la configuración electrónica del gas noble anterior:



El cloro recibe un electrón adquiriendo configuración de gas noble al completar su última capa:



Existen una gran variedad de formas cristalinas o redes, en los cuales cada ion se rodea de iones del signo opuesto. La forma espacial en que se disponen los iones depende de:

- Tamaño de los iones (radios iónicos, relación r^+/r^-).
- La necesidad de que el cristal sea neutro.

En general, cada estructura permite que la intensidad de las repulsiones sea mínima y la de las atracciones máxima. A modo de ejemplo:

Tipo de red cristalina	r^+/r^-	Índice de coordinación	Compuestos representativos
Cúbica centrada en el cuerpo	>0.73	8	CsCl, CsBr, CsI
Cúbica centrada en las caras	0.73-0.41	6	NaCl, NaBr, NaI, MgO, CaO
Tetraédrica	0.41-0.22	4	ZnS, BeO, BeS
Tipo fluorita	0.22-0.15	catión = 8 anión = 4	CaF ₂ , SrF ₂ , BaCl ₂
Tipo rutilo	<0.15	catión = 6 anión = 3	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂

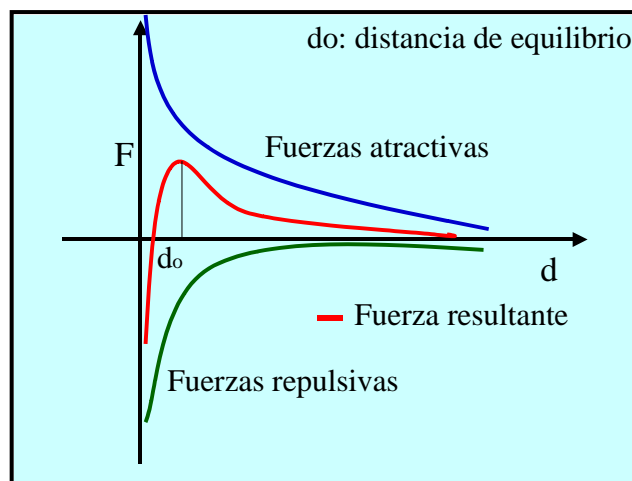
A. ESTUDIO ENERGÉTICO DEL ENLACE IÓNICO

La formación de un cristal iónico ha de ser un proceso "favorable" desde el punto de vista energético, es decir, la energía del mismo ha de ser inferior a la de los átomos aislados, pues en caso contrario no se formaría la red cristalina y en consecuencia el compuesto iónico.

- **Energía reticular.**

Es la energía necesaria para separar totalmente los iones que forman una red cristalina hasta una distancia infinita. Aunque también puede definirse a la inversa, es decir, como la energía desprendida al formarse un cristal iónico a partir de los iones en estado gaseoso. Normalmente el valor de la energía se da referido a un mol de compuesto:

Dados dos iones de signo contrario, a una distancia lo suficientemente grande donde no se atraen, al ir acercándolos aparecen y se van incrementando las fuerzas de Coulomb, en un principio, atractivos pero si continúan acercándose los iones, las nubes electrónicas respectivas estarán lo suficientemente cerca como para experimentar fuerzas repulsivas que se harán mayores a medida que los iones se sigan acercando. De este modo los iones pueden quedar separados a una distancia, d_0 , denominada de equilibrio donde la fuerza resultante que une a los iones es máxima. Esto puede verse en la figura adjunta.



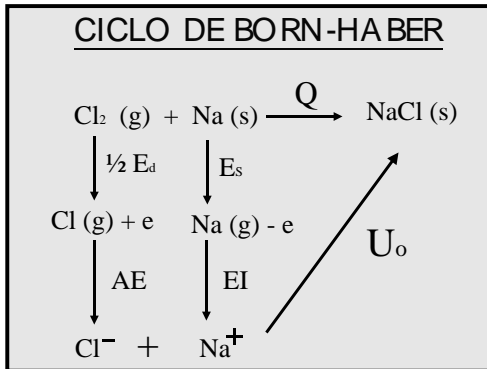
Si consideramos dos iones la energía reticular desprendida al unirse se calcula matemáticamente a partir de los datos que proporcionan las fuerzas atractivas y repulsivas para el punto d_0 (de equilibrio). Esta energía se representa como U_0 y viene dada por la expresión:

fórmula de Born
$$U_0 = \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$
 siendo **n**: factor de compresibilidad.

Los dos iones están no se encuentran aislados sino que están rodeados por multitud de iones de ambos signos formando estructuras muy concretas por lo que en la expresión anterior debe introducirse un factor de corrección que se conoce con el nombre de **constante de Madelung, A**, cuyo valor depende de la estructura cristalina del compuesto considerado. Con objeto de referir la energía reticular a un mol de compuesto se multiplica además la expresión de Born por el número de Avogadro:

$$U_0 = \frac{N_A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \cdot A \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Los estudios energéticos de la formación de un sólido iónico se suele realizar por medio de los ciclos de Born-Haber. Supongamos que queremos obtener una sustancia como el NaCl, para ello haríamos reaccionar aquellos elementos que lo forman. Este proceso químico conlleva una variación en la energía, y lo podemos dividir en varias etapas y analizarlas de forma independiente desde el punto de vista energético:



1. Sublimación del sodio metálico (sólido) para obtener átomos individuales (gas): energía de sublimación del metal E_s
2. Disociación de las moléculas diatómicas de cloro, Cl_2 , en átomos de cloro individuales. Es necesaria la energía de disociación: E_d .
3. Ionización de los átomos de sodio por pérdida de un electrón: energía de ionización, E_i .
4. Ionización de los átomos de cloro por adición de un electrón: Afinidad electrónica, AE .
5. Aproximación de los iones hasta la distancia a la que se encuentran en el cristal: energía reticular, U_o .

La energía total del proceso o energía de formación del compuesto será:

$$Q = E_s + \frac{1}{2} E_d + AE + EI + U_o$$

C. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS IÓNICAS:

Las propiedades de los compuesto iónicos se derivan de su propia estructura y de la naturaleza electrostática del enlace entre los iones.

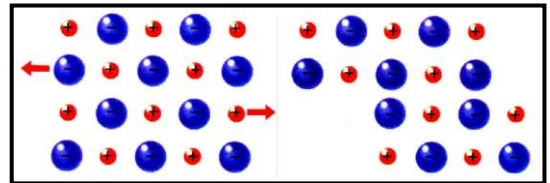
- Son sólidos de altos puntos de fusión y ebullición. Para provocar la fusión de una sustancia iónica hay que desmoronar la estructura cristalina de la misma, esto supone romper enlaces muy fuertes en todas las direcciones. Por ello, se necesita alcanzar una gran temperatura para conseguirlo.

Na F	988°C
Na Cl	800°C
NaBr	740°C
NaI	660°C

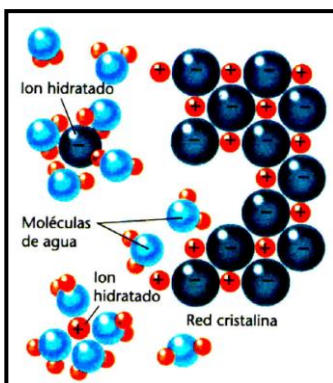
Algunos ejemplos pueden ser los puntos de fusión de los halógenos que forman enlace iónico con el Na. Observese que a medida que bajamos en el sistema periódico, el punto de fusión va disminuyendo, la razón de este comportamiento está

en que el halógeno que se enlaza es de mayor tamaño y la fuerza del enlace menor.

- Dureza. Como sabemos es la resistencia a ser rayado. En general, los sólidos iónicos



son muy duros, porque rayarlos significa romper enlaces. Sin embargo, los sólidos iónicos suelen ser quebradizos, ello se debe a que al ser sometidos a tracción los iones del mismo signo se aproximan con la consecuente repulsión.



- Solubilidad. Los compuestos iónicos son solubles en disolventes polares e insolubles en los apolares. Cuando una sustancia iónica se introduce en un

disolvente polar los iones de la superficie se ven atraídos por las moléculas del disolvente, los iones de la red se desmoronan y son rodeados por las moléculas del disolvente (solvatación).

- Conductividad eléctrica. Los compuestos iónicos no son conductores de la electricidad, pues aunque en su interior existen cargas éstas carecen de movilidad. Solo son conductores en disolución o estado fundido.

4. ENLACE COVALENTE.

Existe una gran cantidad de sustancias cuyos enlaces no pueden explicarse por un modelo de enlace iónico (H_2 , Cl_2 , CH_4 ,...). Se trata, en general, de sustancias cuyos átomos implicados no tienen entre sí valores de electronegatividad muy diferentes. Para explicar la naturaleza de estos enlaces se introdujo el modelo de enlace covalente.

Este modelo supone esencialmente que los átomos comparten electrones, de manera que la energía del sistema debe disminuir respecto a la de los átomos separados.

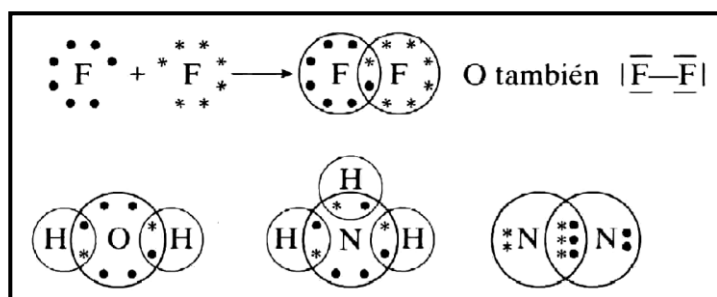
A. TEORÍA DE LEWIS O DEL OCTETO DE ELECTRONES:

Según Lewis el enlace covalente consiste en la unión de átomos que mediante compartición de pares de electrones (dobletes electrónicos) adquieren una configuración electrónica de gas noble: regla del octeto.

Lewis creó unas notaciones abreviadas para facilitar la descripción de las uniones entre átomos, son los diagramas o estructuras de Lewis. Estos diagramas consisten en indicar el símbolo de cada átomo rodeado de puntos o aspás que indican el número de electrones que poseen en el último nivel o capa de valencia.



	<i>Configuración electrónica</i>	<i>Estructura de Lewis</i>
$_{11}Na:$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$Na\bullet$
$_{20}Ca:$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$Ca\bullet\bullet$
$_8O :$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\bullet\bullet\ddot{O}\bullet\bullet$
$_{17}Cl:$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$\bullet\bullet\ddot{Cl}\bullet$

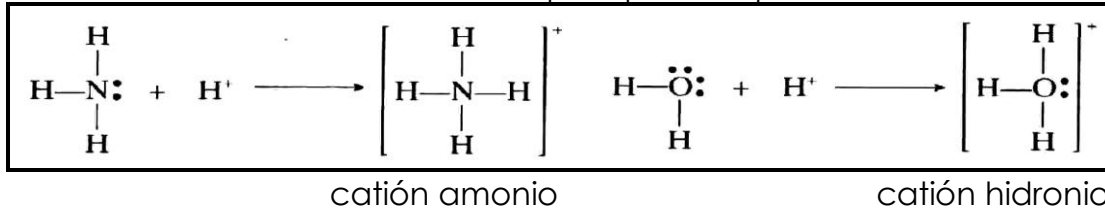


Cuando se produce un enlace covalente se suele representar como en la figura.

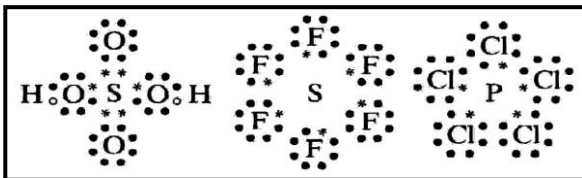
De esta manera cada átomo enlazado queda rodeado de ocho electrones. Se llama *covalencia* de un átomo al número de electrones compartidos por él.

En algunos casos puede darse un **enlace covalente coordinado o dativo**, en el que sólo uno de los átomos cede los dos electrones con que se forma el enlace, es el caso de algunos iones, o de los oxácidos del cloro. En diagramas de Lewis esta

situación se representa colocando una flecha en lugar de un guión, esta flecha indica además cuál de los átomos es el que aporta el par de electrones.



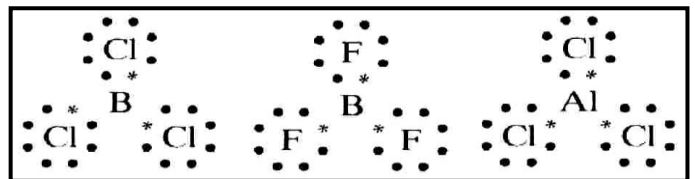
Excepciones a la regla:



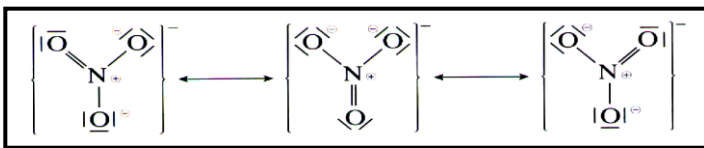
La regla del octeto no se cumple en el caso del hidrógeno que es estable con tan solo dos electrones. Algunos elementos a partir del tercer período al tener orbitales *d* pueden rodearse de más de ocho electrones. Por

ejemplo el PCl₅:

Otros elementos se estabilizan sin llegar a completar el octeto como el BF₃:



Estructuras de resonancia. En bastantes ocasiones se puede escribir más de una estructura de Lewis para la misma molécula o ion. Como ocurre con el ion nitrato. Las tres estructuras solo se diferencian en la posición del doble enlace. Para

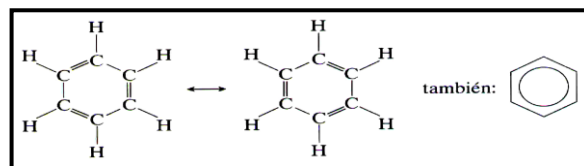


representar el ion se debe utilizar las tres formas posibles debido a que experimentalmente se sabe que las tres longitudes de enlace N-O son iguales, se considera que el ión es una

mezcla de las tres formas, constituye un **híbrido en resonancia** y cada forma se le denomina **forma o estructura de resonancia**.



El caso más conocido es el del benceno, cuyas estructuras de resonancia fueron ya propuestas por August Friedrich Kekulé von Stradonitz:



B. TEORÍA DE LAS REPULSIONES DE PARES DE ELECTRONES DE VALENCIA:

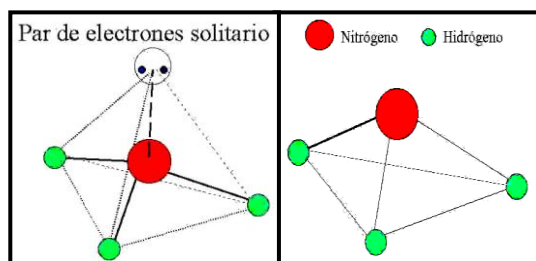
Para completar el tratamiento clásico del enlace covalente introduciremos este método de cierta utilidad para predecir la geometría de algunas moléculas. Se basa fundamentalmente en los siguientes puntos:

- Tanto los pares de electrones que forman enlaces como los que no lo forman se sitúan lo más alejados posible unos de otros debido a la repulsión que se ejercen.

- La repulsión entre los distintos pares de electrones siguen el ordenamiento siguiente (entre pares de electrones):
 $(p.s. - p.s.) > (p.s. - p.e.) > (p.e. - p.e.)$
- Los dos pares de electrones de un doble enlace o los tres de un triple enlace mantienen unidos los átomos en las mismas posiciones que en un enlace simple.

Así, para cada tipo de molécula se establecen unas formas geométricas en las cuales las repulsiones entre los pares de electrones enlazados y solitarios entorno al átomo central serían mínimas.

Existen algunos casos muy particulares como el de la molécula de NH_3 , el N tiene a su alrededor cuatro pares de electrones, tres enlazados y un par solitario. Según el modelo expuesto la geometría electrónica es tetraédrica, pero uno de los vértices del tetraedro estaría ocupado por un par solitario, por ello la molécula sería una pirámide truncada.



Además, en este caso el par de no enlace tiene tendencia a colocarse más cerca del átomo central con lo que provoca un aumento de la repulsión con los otros pares flexionando ligeramente los ángulos.

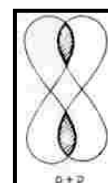
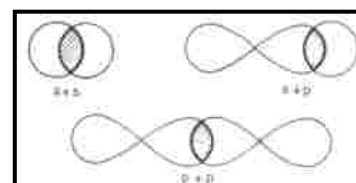
Número de pares de electrones	Disposición de los pares de electrones	Ejemplos
2 pares	Lineal 	BeF_2
3 pares	Plana trigonal 	BeF_2
4 pares	Tetraédrica 	CH_4, NH_3, H_2O
5 pares	Bipiramidal trigonal 	PCl_5, SF_4
6 pares	Octaédrica 	SF_6, XeF_4

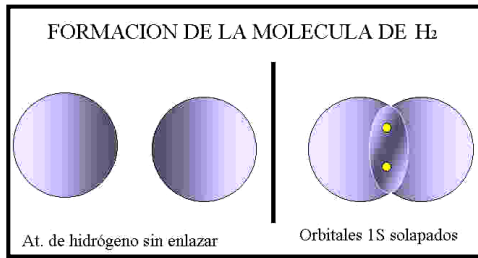
C. TEORÍA DE ENLACE VALENCIA.

La explicación de un enlace covalente a partir de la existencia de orbitales fue introducida por las teorías del **enlace de valencia** y del **orbital molecular**. En este tema vamos a estudiar la primera teoría que fue desarrollada por Heitler y London en 1927, y modificada posteriormente por Pauling y Slater para considerar la geometría y disposición de los enlaces en el espacio. En esta teoría **el enlace se forma debido a la intersección o solapamiento de dos orbitales pertenecientes a los átomos que se enlazan, cada uno de ellos con un electrón. El resultado es el apareamiento de ambos electrones que se sitúan en la zona de solapamiento de los orbitales, es decir en la zona del espacio entre los núcleos de los átomos enlazados.**

Pueden darse dos tipos de solapamiento:

- **Enlace σ** : Se produce cuando los orbitales solapan siguiendo la línea que une los núcleos de los átomos.
- **Enlace π** : Se produce cuando el solapamiento es lateral, de forma papelera al eje internuclear. En este caso el solapamiento es menor y en consecuencia la fuerza que une los átomos es menor. La fuerza del enlace está relacionada con la extensión del solapamiento. A mayor solapamiento el enlace suele ser más fuerte.





Al interpenetrarse ambos orbitales se produce un aumento de la densidad electrónica en la región comprendida entre ambos núcleos, disminuye la fuerza de repulsión entre ellos y se produce un enlace.

Un átomo puede formar, en principio, un número de enlaces igual al de electrones sin aparear que posea. Este número se llama

covalencia.

A veces algunos átomos pueden alterar su covalencia. Así, el carbono cuya configuración electrónica es:

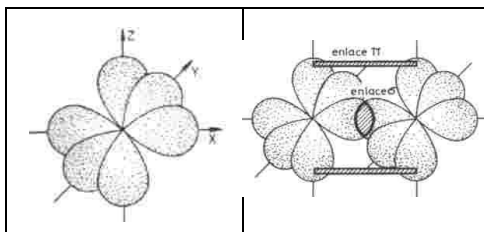
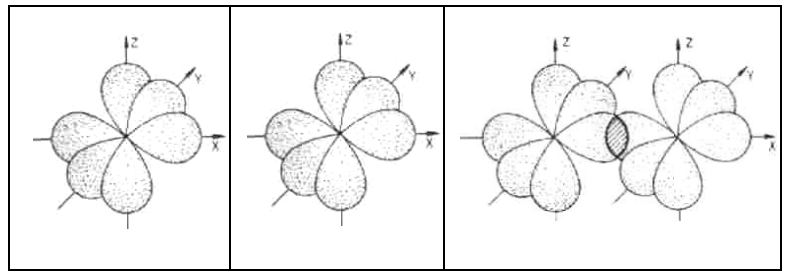


Sin embargo, el carbono forma moléculas en las que utiliza covalencia cuatro, como en el CH_4 . Este hecho se explica admitiendo que uno de los dos electrones del orbital 2s salta a los orbitales 2p, lo cual, sólo es posible entre orbitales cuya diferencia de energía sea pequeña.



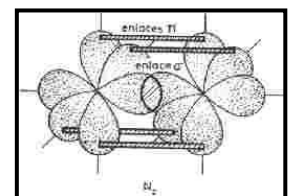
D. ESTUDIO DE ALGUNAS MOLÉCULAS.

- molécula de F_2 :** El flúor tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^5$ su covalencia es 1, que corresponde al electrón desapareado de uno de los orbitales 2p. Al aproximarse dos átomos de flúor se produce un enlace por solapamiento de estos orbitales.



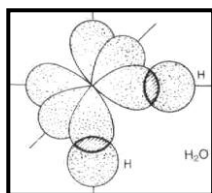
- molécula de O_2** La configuración del oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$ cov: 2 . En este caso se pueden producir dos solapamientos entre los orbitales del tipo p, pero por la especial disposición espacial de los mismos uno ha de ser del tipo sigma y el otro de tipo pi.

- molécula de N_2 :** El nitrógeno según su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^3$ tiene tres electrones por emparejar (cov : 3). Por la disposición espacial de los tres orbitales p se produce un solapamiento tipo sigma o frontal y dos del tipo pi o lateral.



- **molécula de H₂O:** Veamos las configuraciones electrónicas de los dos elementos implicados en esta molécula.

Oxígeno $1s^2 2s^2 2p^4$ cov: 2 hidrógeno $1s^1$ cov: 1

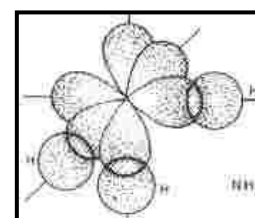


En este caso se produce un solapamiento sigma entre cada uno de los orbitales 1s correspondientes a los átomos de H y los orbitales 2p del átomo de O, que adopta una posición central.

La molécula de H₂O es angular y presenta un ángulo de unos 104° 40'. Esta situación se interpreta considerando que aunque a juzgar por los orbitales que solapan debería tener un enlace de 90° ,

los átomos de hidrógeno se repelen.

- **molécula de NH₃ :** En este caso el N cuya configuración ya hemos analizado aparea sus tres electrones con cada uno de los situados sobre los orbitales 1s del átomo de hidrógeno. Experimentalmente esta molécula presenta un ángulo de enlace de 108° y forma piramidal. La desviación respecto al ángulo previsto de 90° se justifica de igual manera que en la molécula de agua.

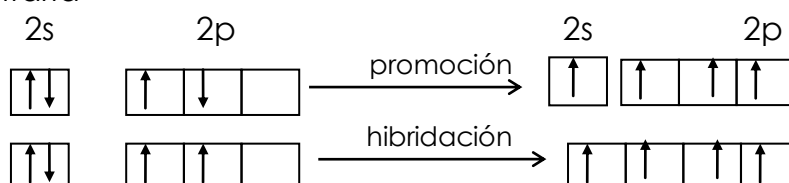


E. HIBRIDACIÓN DE LOS ORBITALES ATÓMICOS.

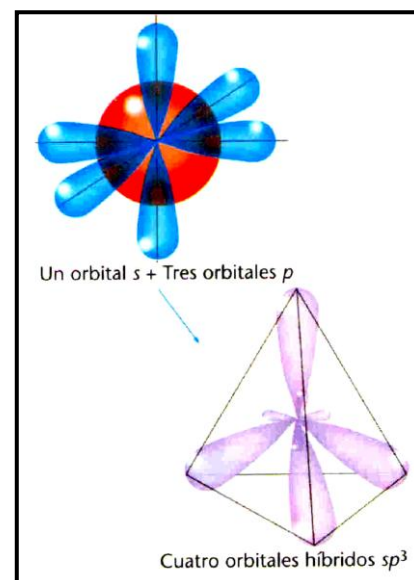
Existe un buen número de moléculas cuya geometría no se puede explicar adecuadamente con lo expuesto hasta aquí. Una de ellas es el metano CH₄. El átomo de carbono que es el central tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ esto supone covalencia dos, pero se aprecia la formación de cuatro enlaces. Un primer intento de explicación de su estructura podría ser el suponer la promoción de un electrón del orbital 2s al 2p. De ese modo se podrían formar los cuatro enlaces, pero dos de ellos serían con orbitales p y otros dos con orbitales s. En la práctica, se sabe que los cuatro enlaces son equivalentes y que forman un ángulo de enlace HCH de 109,5°, como si el átomo de carbono ocupase la parte central de un tetraedro y los hidrógenos en los vértices.

La explicación de este hecho consiste en admitir que se forman cuatro orbitales híbridos equivalentes entre el orbital 2s y los tres orbitales 2p del átomo de carbono. Estos orbitales serían híbridos sp^3 los cuales se dirigen en el espacio hacia los vértices de un tetraedro y que albergarían un electrón desapareado cada uno. Estos híbridos solaparían frontalmente con los orbitales 1s de cada átomo de hidrógeno.

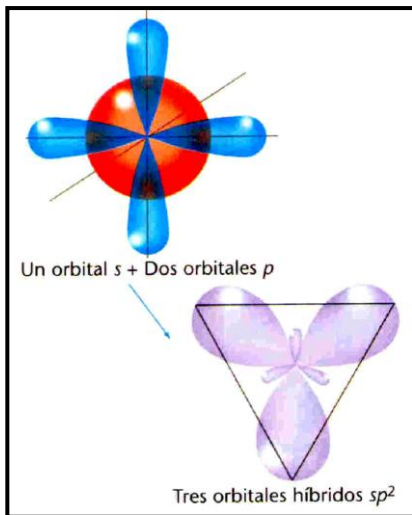
Desde un punto de vista gráfico el proceso se representaría



sp^3

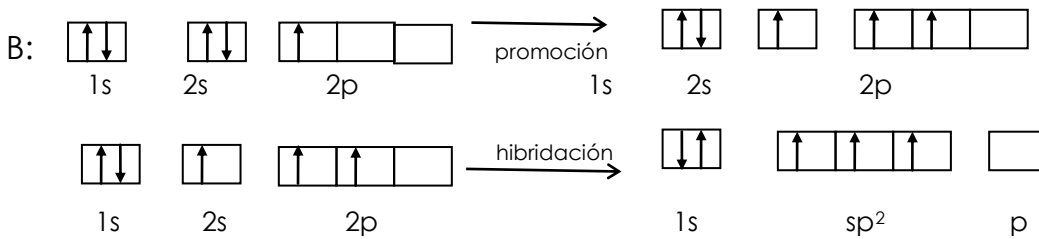


Es importante señalar que se obtienen tantos orbitales híbridos como atómicos participan en su constitución.

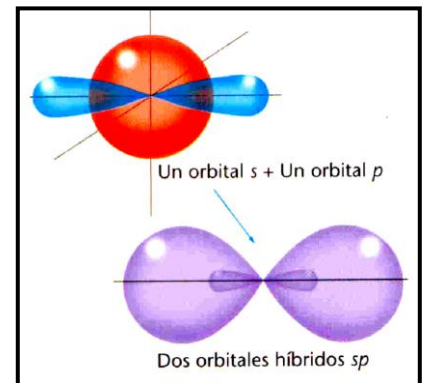


Existen otros tipos de orbitales híbridos como los sp^2

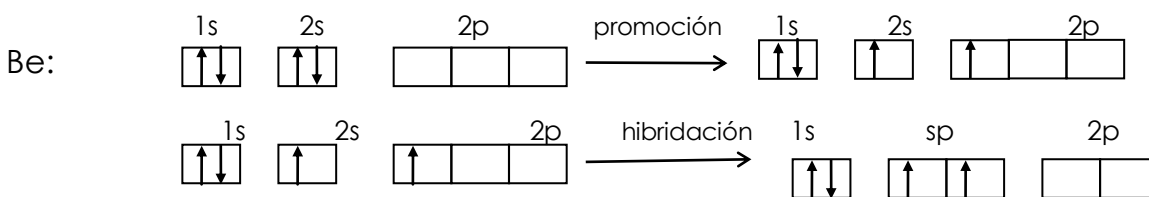
El boro forma compuestos en los cuales no podemos interpretar su enlace más que con la ayuda de los orbitales híbridos. Tal es el caso de la molécula de BF_3 , el átomo de flúor tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^5$ (cov: 1); y el Boro $1s^2 2s^2 2p^1$ (cov: 1) Suponiendo la promoción de un electrón aumenta la covalencia, pero no se explica el hecho de que los tres enlaces sean iguales y tampoco su geometría plana con un ángulo de enlace 120° . El átomo de boro sufre hibridación sp^2 .



Cada orbital híbrido sp^2 solapa con cada uno de los orbitales p con electrón desapareado de los átomos de F.



Por último, hablaremos de la hibridación sp . Este tipo de orbitales híbridos surge en moléculas como el BeH_2 , esta molécula es lineal y presenta dos enlaces $Be-H$ iguales. Si analizamos la configuración del Be $1s^2 2s^2$ su cov: 0. No obstante, podemos suponer de nuevo la promoción e hibridación para explicar sus enlaces.



Resumimos a continuación los principales tipos de hibridación expuestos y sus características. (existen otros tipos de hibridación en los que intervienen orbitales d)

Hibridación	Geometría espacial	Ángulos	Ejemplos
sp	Lineal	180°	CO_2 , $BeCl_2$, BeH_2
sp^2	Triangular plana	120°	SO_3 , $CH_2=CH_2$
sp^3	Tetraédrica	$109,5^\circ$	CH_4 , H_2O , H_2S

Los orbitales híbridos no sólo se utilizan para formar enlaces covalentes, sino que pueden alojar también pares de electrones no compartidos (pares solitarios). En

los casos de las moléculas de agua y amoníaco, que ya fueron interpretadas antes sin usar híbridos, podemos mejorar esa interpretación admitiendo que uno de los orbitales sp^3 o dos albergan los pares de electrones libres.

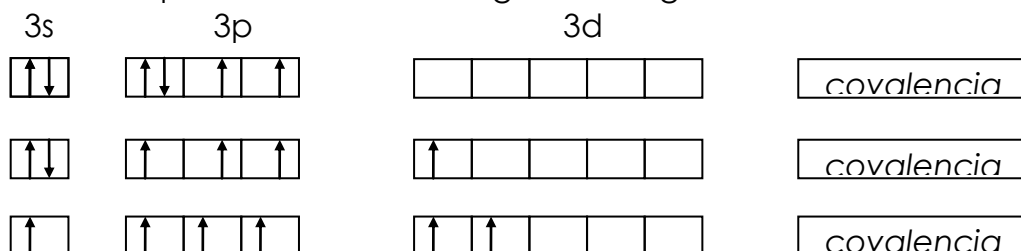
A la vista de todo lo expuesto podríamos hacernos alguna otra pregunta:

¿ Por qué los gases nobles no suelen formar enlaces?.

La respuesta es simple la única forma de enlazar sería aumentar su covalencia por promoción de electrones a niveles superiores, pues su covalencia es cero. Esto supondría un aporte energético demasiado alto en el caso de estos gases, y desde el punto de vista energético no se vería compensado por la formación del enlace.

¿ Por qué el S puede exhibir covalencia 2, 4, 6, mientras que el oxígeno de su misma familia sólo tiene covalencia 2 ?

Esto se debe a que el azufre está en el tercer período en el cual existen orbitales d, no demasiado alejados de los últimos orbitales llenos del átomo, pudiendo producirse promociones con un gasto energético no demasiado elevado.



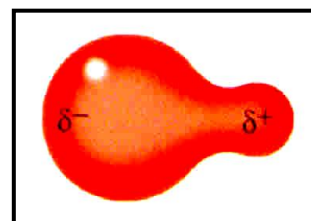
F. CARACTERÍSTICAS DEL ENLACE COVALENTE

Un enlace covalente entre dos átomos determinados tiene unas ciertas características que se mantienen más o menos constantes independientemente de la molécula en la que se presente.

- **Energía o entalpia de enlace.** Es la energía promedio necesaria para romper un enlace entre dos átomos dados. Se define como energía promedio ya que esta energía depende de la molécula donde se produzca la unión entre los átomos considerados.
- **Longitud de enlace.** Es la distancia entre los núcleos de los átomos enlazados. Depende del tamaño de los átomos y de la fuerza del enlace. Los enlaces simple tienen mayor longitud que los dobles y estos a su vez son más largos que los triples.
- **Angulo de enlace.** Solo se define en la moléculas de más de dos átomos y depende tanto de la cantidad de enlaces formados por un átomo como de la polaridad de éstos.
- **Polaridad del enlace.** Se produce cuando las electronegatividades difieren. Induce cargas eléctricas parciales sobre los átomos enlazados.

G. ENLACE COVALENTE POLAR :

Cuando se enlazan dos átomos con diferente valor de electronegatividad se produce un fenómeno por el cual el elemento más electronegativo es capaz de atraer más cerca de sí la nube electrónica responsable del enlace, se crea un desequilibrio electrostático en la molécula, basado en el hecho de que los electrones permanecerán en promedio más acercados al átomo con más electronegatividad. A este tipo de enlace se le llama covalente polar.

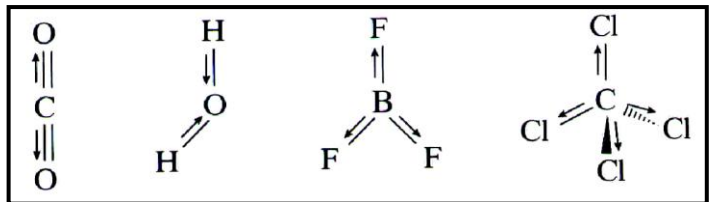


En términos electrostáticos se ha producido una separación de cargas formándose un dipolo. La magnitud física que permite cuantificar la intensidad de este dipolo eléctrico es el *momento dipolar* (μ) que es un vector que se representa desde la carga positiva a la negativa y se define como:

$$\boxed{\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad \Rightarrow \quad \vec{\mu} = \delta \cdot q \cdot \vec{r}}$$

Donde q es la carga y r las distancia que las separa. δ representa la fracción de la carga de un electrón que se ha desplazado en un enlace polarizado. Si $\delta = 0$, no hay separación de carga y se trata de un enlace covalente puro. Si $\delta = 1$, la separación de carga es la de un electrón y se trataría de un enlace iónico puro. Entre uno y otro hay una gradación de la polaridad del enlace. En algunos casos es difícil decidir si se trata de un enlace covalente muy polarizado o de un enlace prácticamente de iónico. Se acepta que una diferencia de 1.7 en las electronegatividades corresponde a un 50 % de carácter iónico.

En algunos casos, moléculas con enlaces polares dan como resultado un momento dipolar global, pero en otros, los dipolos de los enlaces se anulan unos a otros por razones de simetría y la molécula resulta ser globalmente apolar. Como podemos observar los momentos de cada uno de los enlaces de todas las moléculas, excepto en la moléculas de agua, se anulan y por ello, se trata de moléculas apolares a pesar de que tiene tres enlaces covalentes polares.



H. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS COVALENTES:

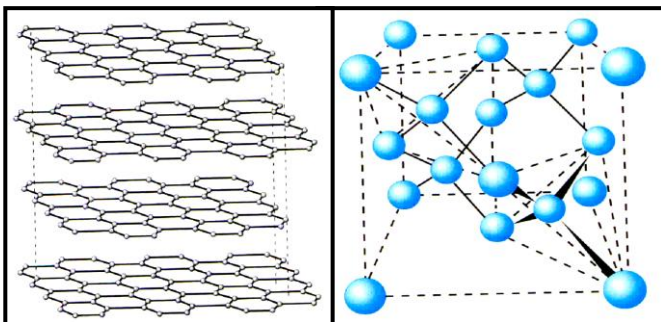
Los compuestos de naturaleza covalente no tienen la misma uniformidad con respecto a sus propiedades. Esto se debe a que existen dos modos de presentarse: formando moléculas aisladas o macromoléculas covalentes.

A) *Sustancias moleculares*: entendemos por tales aquellas que forman moléculas individualizadas. En estos casos, las propiedades físicas dependen más del tipo de fuerza intermolecular que las mantenga unidas.

Si son sustancias apolares (H_2 , CH_4 ,...) o débilmente polares (H_2S , SO_2 ,...), suelen tener bajos puntos de fusión y ebullición, insolubles en agua.

Las más polares suelen tener puntos de fusión y ebullición mayores, aunque tampoco demasiado (H_2O , HF ,...).

B) *Macromoléculas o redes covalentes*: son sustancias cuyos átomos se unen



por enlaces covalentes pero formando estructuras tridimensionales. Suelen estar formados a partir de átomos de carbono o silicio, que producen hibridaciones sp^3 ó sp^2 . Tales estructuras son muy rígidas por lo que presentan altos puntos de fusión y ebullición, muy duros, malos conductores y, normalmente, insolubles en agua.

En la figura se ven las estructuras del grafito y diamante .

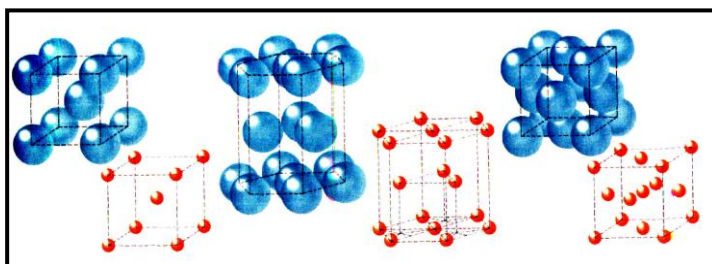
5. ENLACE METÁLICO.

Los metales son un conjunto de elementos del Sistema Periódico que se caracterizan por tener una serie de propiedades comunes: altos puntos de fusión y ebullición, brillo metálico, ductilidad, maleabilidad, tenacidad, conductividad térmica y eléctrica,... Todas estas propiedades nos indican que deben presentar un enlace común, el *enlace metálico*.

Otra característica interesante de este grupo de elementos es que presentan una elevada densidad, lo que sugiere que sus átomos deben de estar muy cercanos unos a otros, formando redes muy compactas en las que se aprovecha muy bien el espacio.

Existen tres tipos de redes:

- Cúbica centrada en el cuerpo.
- Red hexagonal compacta.
- Cúbica centrada en las caras.

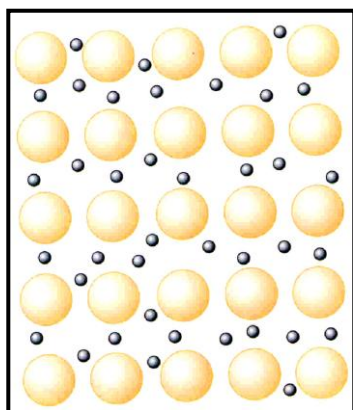


Conviene recordar que estamos hablando de sustancias elementales y que, por tanto, sus redes deben de estar formadas por átomos iguales, a diferencia de las redes iónicas.

A. INTERPRETACIÓN DEL ENLACE METÁLICO:

Para interpretar el enlace metálico parece claro que no sirven los modelos propuestos hasta ahora. No es posible sugerir una unión de naturaleza iónica, pues involucra a átomos iguales. Tampoco nos satisface el modelo covalente, lo cual se ve fácilmente con el ejemplo del sodio. El sodio tiene un único electrón desapareado con lo cual su covalencia es uno ($[\text{Ne}] 3s^1$), sin embargo, cada átomo de sodio se rodea de ocho en las redes metálicas.

Existen varios modos de interpretar el enlace metálico de los cuales nosotros sólo estudiaremos el modelo de *gas electrónico* o *mar de electrones*.



El modelo de gas electrónico supone que los metales están formados por un agrupamiento de átomos que se libran de sus electrones de valencia, de esta manera, los electrones circulan libremente alrededor de los cationes resultantes formando una especie de nube o mar de electrones. Los electrones no pertenecen a ningún átomo en concreto, sino a toda la red, decimos que están deslocalizados.

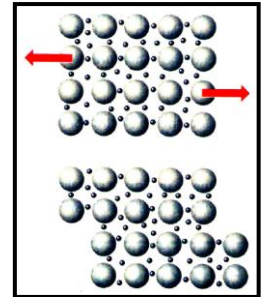
Una consecuencia importante de este modelo es que los elementos metálicos deben tener potenciales de ionización no muy altos, en caso contrario el convertirlos en cationes sería demasiado desfavorable energéticamente. Además deben presentar orbitales vacíos en la capa de valencia para facilitar la movilidad de los electrones.

B. PROPIEDADES DE LOS METALES:

Las propiedades de los metales son consecuencia de su electronegatividad, de su estructura y del tipo de enlace que poseen. Presentan sólo números de

oxidación positivos y destacan por su facilidad para ser oxidados. Entre sus propiedades destacan:

- Son, en su mayoría, sólidos de puntos de fusión y ebullición moderados o altos. La razón es equivalente a la de los sólidos iónicos, para fundirlos o hay que desmoronar una estructura tridimensional con enlaces bastante fuertes.
- Son buenos conductores de la electricidad. Los electrones de la red se pueden mover con facilidad lo que les hace sustancias conductoras. Sin embargo la conductividad disminuye al aumentar la temperatura debido al aumento del movimiento de oscilación de los núcleos que dificulta el libre desplazamiento de los electrones.
- El calor produce un aumento de la energía cinética de los electrones que, gracia a su movilidad, se transmite a todo el metal.
- Son dúctiles (pueden ser estirados en forma de hilos) y maleables (se pueden laminar). Estas propiedades se deben al hecho de que si intentamos desplazar un plano de átomos sobre otro, a diferencia de los compuestos iónicos, no quedan enfrentados iones del mismo signo ya que los electrones siguen envolviendo a todos los átomos por lo que las fuerzas que mantienen unidos a éstos no se ven alteradas.
- Brillo. Se debe a la capacidad de absorber y después reemitir prácticamente todas las longitudes de onda de la luz visible.
- Son insolubles en agua.



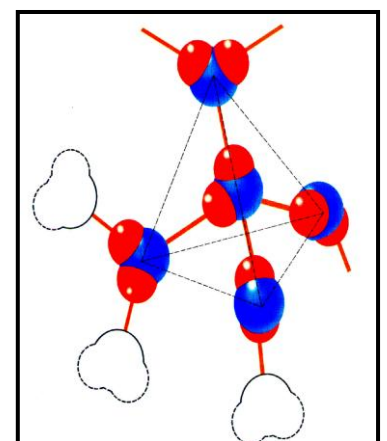
6. FUERZAS INTERMOLECULARES.

Hasta ahora hemos visto los llamados enlaces intramoleculares, es decir, que se producen entre átomos para formar moléculas aisladas (covalentes) o macromoléculas (iónicas, metálicas o covalentes). En este punto vamos a estudiar las fuerzas que mantienen unidas las moléculas aisladas entre sí, que conocemos como fuerzas intermoleculares.

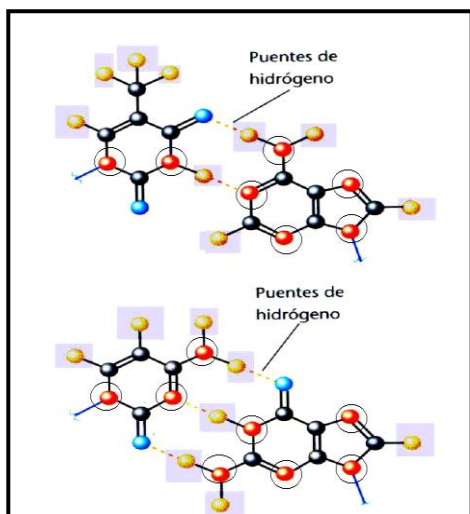
Estas fuerzas son, en general, de menor intensidad que los tres enlaces anteriormente expuestos y, aunque existen más tipos, en su estudio nos centraremos en dos:

A. ENLACE DE HIDRÓGENO:

También se le llama puente de hidrógeno y se produce entre aquellas moléculas formadas por el hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O, N). En estos casos tenemos un enlace muy polar, en el que el elemento asociado al hidrógeno atrae hacia sí la mayor parte de la nube electrónica, formando un dipolo muy intenso. Cuando hay más de una molécula cercana la parte positiva de cada dipolo se ve fuertemente atraída por la negativa de la otra molécula. La fuerza de este enlace aumenta con la electronegatividad del elemento. Así, el más fuerte es el que se presenta entre las moléculas de HF.



Los compuestos con este tipo de enlace suelen presentar anomalías en los puntos de fusión y ebullición. Así el agua (masa molecular = 18 uma) es líquida a temperatura ambiente, mientras que el ácido sulfhídrico es un gas, siendo una molécula más pesada (masa molecular = 34 uma). Esta es una interacción débil que en el caso del agua no afecta a todas las moléculas debido a la agitación térmica.



Sin embargo, al disminuir suficientemente la temperatura la fuerza de los enlaces de hidrógeno es suficiente como para ordenar las moléculas formando una estructura con muchos huecos. Por este motivo la densidad del hielo es menor que la del agua.

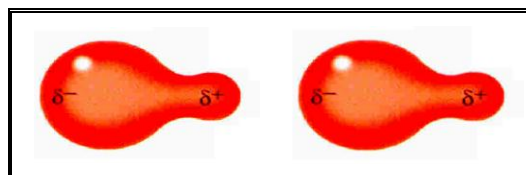
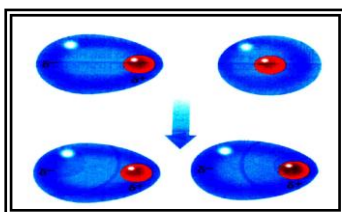
En la imagen de la izquierda están representados los enlaces de hidrógeno entre las bases nitrogenadas presentes en la doble cadena de ADN.

También pueden originarse enlaces de hidrógeno intramoleculares si existen grupos apropiados situados a una distancia conveniente, Ej.: proteínas.

B. FUERZAS DE VAN DER WAALS:

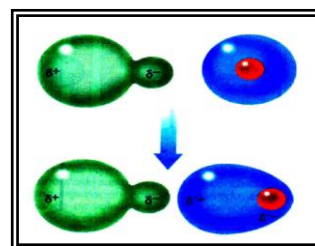
Estas interacciones fueron descubiertas en 1873 por el holandés Johannes Diderik Van der Waals. Representan interacciones electrostáticas débiles entre átomos y moléculas. A pesar de ser unas mil veces menos intensas que el enlace covalente, son las responsables de que las sustancias formadas por moléculas apolares puedan licuarse y solidificarse. Son de tres tipos:

- **Interacciones dipolo permanente – dipolo permanente**, como las que se producen entre moléculas de CO que presentan una polaridad permanente debido a las distintas electronegatividades del O y del C.



- **Interacciones dipolo permanente – dipolo inducido.** Cuando una molécula polar se aproxima a una molécula no polar se produce en esta última un desplazamiento de la nube electrónica originando un dipolo inducido. Son las que se originan entre moléculas como HCl y Cl₂.

- **Interacciones dipolo instantáneo – dipolo inducido (instantáneo).** También llamadas fuerzas de dispersión de London. Se producen entre moléculas apolares incluidas las moléculas monoatómicas de los gases nobles. Se originan cuando en un instante determinado la nube de electrones (debido a su giro alrededor del núcleo) se encuentra desplazada ligeramente respecto al núcleo o núcleos de la molécula, produciéndose un dipolo instantáneo que puede inducir otro dipolo en una molécula cercana originándose una fuerza atractiva entre las dos.



7. CUESTIONES Y PROBLEMAS.

CUESTIONES Y PROBLEMAS.

- Indica la estructura electrónica de los elementos con números atómicos 11, 12, 13, y 15. Comenta la naturaleza de los enlaces que darían estos elementos con el de nº atómico 17.
- ¿Qué tipo de enlace cabe esperar entre los elementos $Z = 17$ y $Z = 55$. ¿Sería soluble en agua?
- Dados los elementos A, B, C, y D de números atómicos 1, 8, 17 y 20 respectivamente.
 - Escriba la configuración electrónica de los mismos y en base a ella diga a que grupo y período pertenecen.
 - ¿Qué tipo de enlace formarán A-B; A-A; y C-D.
 - ¿Qué fórmulas tendrán los compuestos formados entre A-B y C-D?. Razona la respuesta.
- Ordena según su polaridad y utilizando los valores de electronegatividad dados, los enlaces siguientes: H-F, H-S, H-O, H-N, H-C, C-O, C-Cl, Cl-F, N-O.

Elemento	F	O	Cl	N	C	S	H
Electronegatividad	4,0	3,5	3,0	3,0	2,5	2,5	2,1

- Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes sustancias: S_2C ; HCN; N_2 ; PH_3 ; HI; MgF_2 .
- Aplica la TRPEV para explicar la geometría de la molécula de agua.
- Indica qué tipo de fuerza intermolecular hemos de vencer para conseguir.
 - sublimar yodo (I_2).
 - vaporizar amoníaco líquido.
 - fundir hielo.
- Explica si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:
 - Los cristales iónicos son conductores de la electricidad.
 - La conductividad de los metales aumenta con la temperatura.
 - Los electrones de valencia de los metales están deslocalizados.
- Explica por qué siendo el enlace H-O menos polar que el enlace H-Cl, el agua es líquida mientras el cloruro de hidrógeno (HCl) es un gas a temperatura ambiente.
- ¿Por qué no forman moléculas los gases nobles?
- Sabiendo que el momento dipolar del BeH_2 es cero y que el del H_2S no lo es, ¿qué puedes deducir acerca de la geometría espacial y, por tanto, de las hibridaciones que presentarán sus orbitales?
- ¿Qué hibridación cabe esperar de los compuestos SiH_4 y BF_3 .
- El carburo de silicio (carborundo) cuya fórmula química es CSi , es una sustancia de altísimo punto de fusión y un poderoso abrasivo. ¿Cómo explicarías esto?
- Explica con la teoría de Enlace valencia y haciendo uso de orbitales híbridos la geometría y el enlace previsto para las siguientes moléculas covalentes: CCl_4 , H_2S , SCl_2 , $BeCl_2$, CH_4 ; $HC \equiv CH$.
- Predecir razonablemente el orden creciente de los puntos de fusión de las siguientes sustancias. Cl_2O , Cl_2 , $NaCl$, CCl_4 .
- Al disolver HCl, o NaCl se obtienen iones. ¿Son compuestos iónicos?
- Ordena los siguientes enlaces en función de su polaridad. F-Cl, F-F, F-Na, F-K.
- Dibujar la estructura de Lewis y determinar la geometría de las moléculas: HCl, H_2O , BF_3 , acetileno y amoníaco.
- Escribir la estructura correcta de Lewis de los iones: óxido, nitrato, carbonato y perclorato, sulfato y sulfito.
- Indicar el tipo de enlace de las siguientes sustancias: agua, cloruro sódico, acetileno, magnesio, cloro, fluoruro de cesio, óxido de calcio, carbono y plomo.
- Indicar cuales de las siguientes moléculas presentarán momento dipolar: a) cloro b) ácido fluorhídrico c) Agua d) Trifluoruro de Boro.
- Determinar la geometría de las siguientes especies utilizando la T.E.V.:
 - Tetracloruro de carbono.
 - ácido cianhídrico.
 - Nitrito.
- Ordenar según la polaridad creciente de las siguientes series moleculares:
 - HI, HF, HCl, HBr.
 - borano, agua y ácido fluorhídrico
- Dibujar la estructura de Lewis de las siguientes especies: a) ClO^- b) Etano c) NO_2 d) Disulfuro de carbono e) BF_4^- f) Seleniato
- ¿Cuál será la geometría de los siguientes iones y moléculas: a) $SiBr_4$ b) Hexafluoruro de azufre c) BF_4^- d) Pentacloruro de fósforo e) Tricloruro de fósforo
- Dadas las moléculas Tricloruro de boro y Amoníaco, indicar:
 - Hibridación utilizada

- g) Forma geométrica
h) Parejas de electrones sin enlazar
- 27 Clasificar las siguientes moléculas en lineales y angulares: a) Yoduro de berilio b) Anhídrido carbónico c) SCl_2 d) HCN e) OF_2
- 28 ¿Cuál es la explicación del hecho de que mientras el HCl es soluble en agua, no lo sean el cloro e hidrógeno?
- 29 Dadas las moléculas: H_2S , PH_3 , SCl_4 y BF_3 establecer:
a) Las correspondientes estructuras de Lewis
b) Tipo de hibridación del átomo central
- 30 Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a los orbitales híbridos:
a) Todos los orbitales híbridos están situados en el mismo plano.
b) En los compuestos orgánicos el C siempre utiliza la hibridación sp^3
c) El número total de orbitales híbridos es siempre igual al número total de orbitales atómicos puros empleados en la formación
- 31 Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:
a) Un enlace entre dos átomos recibe el nombre de triple cuando entre ellos se ha formado un enlace σ y dos π .
b) Un orbital σ sólo se puede formar cuando se combina un orbital s de un átomo con un orbital p de otro.
c) Cuando dos átomos se aproximan en la dirección del eje X sus orbitales p(x) se combinan formando un orbital π .
- 32 ¿Qué consecuencia se puede sacar del hecho de que el momento dipolar del Hidruro de berilio sea nulo y el del ácido sulfhídrico no lo sea?
- 33 Teniendo en cuenta la diferencia de electronegatividad entre los elementos de las siguientes moléculas determinar el tipo de enlace que predominan en las mismas:
- | | |
|-------------------------|-----|
| a) Fluoruro de Bario | 3.1 |
| b) Hidruro de Boro | 0.1 |
| c) Disulfuro de Carbono | 0 |
| d) Ácido sulfhídrico | 0.4 |
| e) Bromuro Potásico | 2 |
- 34 De las siguientes afirmaciones relativas al enlace entre dos átomos A y B, señálense aquellas que son correctas:
a) El enlace será iónico si las energías de ionización de ambos son pequeñas.
b) Será iónico si las electronegatividades son muy diferentes.
c) Será iónico si las energías de ionización son parecidas y elevadas.
d) Será iónico siempre que la afinidad electrónica del átomo más electronegativo sea mayor que el potencial de ionización del elemento más electropositivo.
e) El enlace será covalente si las electronegatividades son semejantes.
- 35 Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a los metales:
a) La red cristalina de los metales está formada por iones positivos y negativos.
b) Los electrones de valencia están sobre orbitales deslocalizados.
c) La red cristalina de los metales está formada únicamente por iones positivos.
d) La dureza de los metales y sus puntos de fusión relativamente elevados se explican suponiendo que los átomos metálicos se encuentran unidos por atracción electrostática.
- 36 El aumento gradual del punto de ebullición de los alcoholes se debe a:
a) Aumento de las fuerzas por puentes de H.
b) Aumento de los enlaces covalentes.
c) La hibridación de los átomos de C es mayor.
d) Aumento de las fuerzas de Van der Waals.
- 37 La molécula de N_2 tiene un P.eb. = -196°C y una energía de enlace de 940 KJ/mol. La molécula de CCl_4 tiene un P.eb. = $+77^\circ\text{C}$ y una energía de enlace C-Cl de 335 KJ/mol. Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
a) Las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de nitrógeno son muy débiles.
b) El P.eb. del nitrógeno es menor al ser mayor su energía de enlace.
c) Las fuerzas de Van der Waals se hacen mayores al aumentar el peso molecular.
d) No hay relación alguna entre las fuerzas intermoleculares y las energías de enlace.

Tema 2º: ENLACE QUÍMICO

- 38 Indicar el tipo de enlace que se da en las siguientes sustancias: Fluoruro Potásico, Aluminio, Azufre, Sulfato Amónico, Tetracloruro de Carbono y Glucosa.
- 39 Entre las siguientes sustancias: HF, Cl₂, CH₄ y NaCl Identificar:
- A la sustancia gaseosa covalente tetraédrica.
 - A la sustancia con puentes de H.
 - A la sustancia soluble en agua, que fundida conduce la corriente eléctrica.
- 40 Justifica con ayuda de un ciclo de Born-Haber la no existencia del compuesto NaO, suponiendo que su energía reticular fuese del orden de -3500 KJ/mol.

Proceso	ΔH (KJ/mol)
E.I (Na)	107
E disociación del oxígeno	498
P. I. del sodio	494
2º P.I. del sodio	4561
AE oxígeno	-141
2º AE del oxígeno	791

42. Cuál de las siguientes es la fórmula más probable del cloruro de magnesio: MgCl; MgCl₂; MgCl₃.

Datos: Energías de ionización del magnesio: 1º: 736; 2º: 1448; 3º 7740.
Sublimación del magnesio 146.
Energía de enlace del cloro 242.
Afinidad electrónica del cloro -364
Energías reticulares estimadas MgCl:-753.; MgCl₂:-2502 ; MgCl₃:-5440
Todos los datos se expresan en KJ/mol.