

ENLACE QUÍMICO



Walter Kossel 1888-1956



Gilbert N. Lewis 1875-1946



Fritz Haber 1868-1934



Max Born 1882-1954

1.1 DEFINICIÓN DE ENLACE QUÍMICO

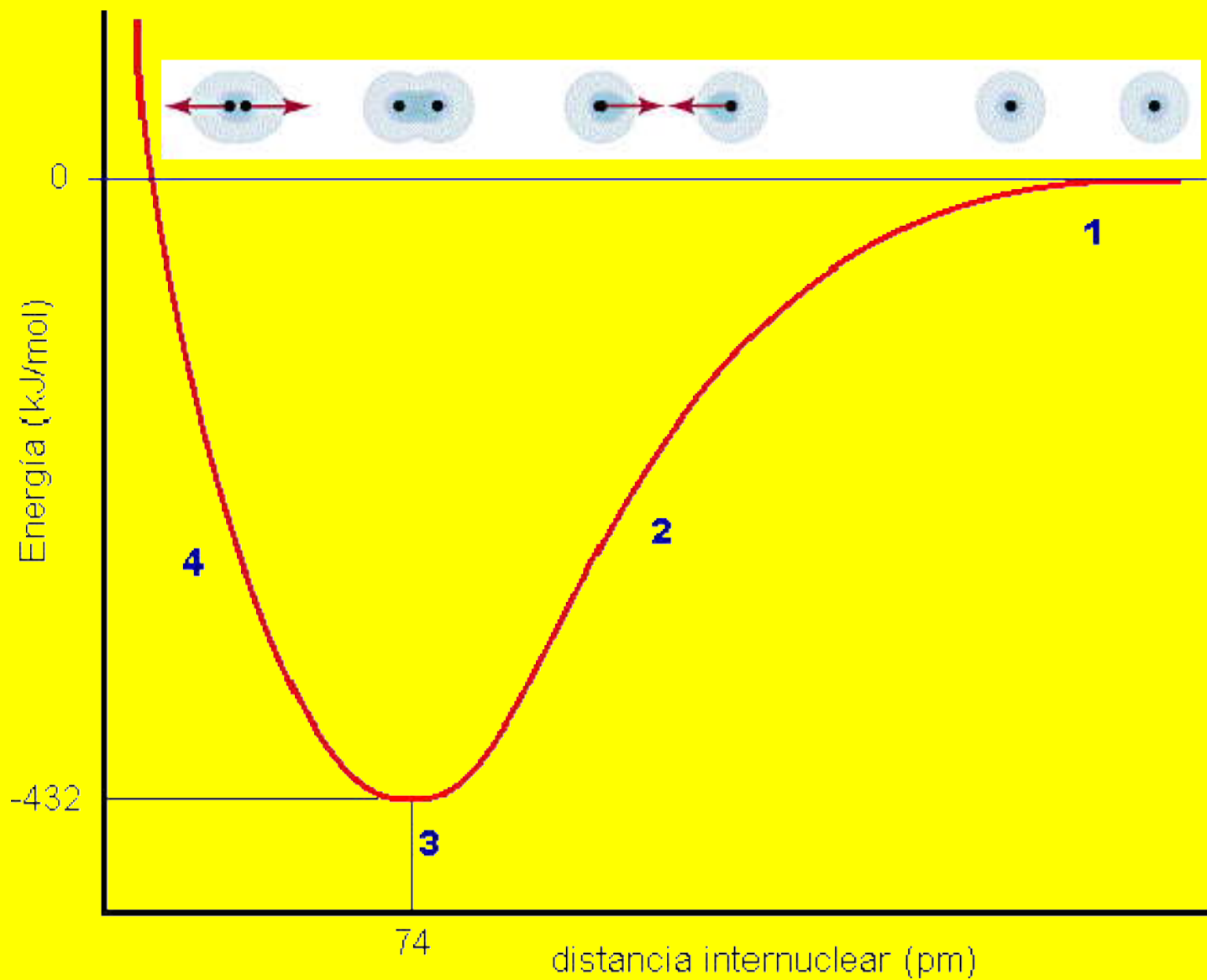
Un **enlace químico** es la unión entre dos o más **átomos** para formar una entidad de orden superior, como una **molécula** o una **estructura cristalina**.

El **compuesto** que resulta de este enlace es químicamente y físicamente **único** y diferente de sus átomos originarios.

La formación de enlaces se produce siempre por un **balance favorable de energía**, es decir, los átomos enlazados constituyen un sistema de menos energía que los átomos por separado.



Gráfica de energía correspondiente a la formación del H_2



En la figura se observa:

- (1) La **interacción** entre los dos átomos es prácticamente **nula** cuando la **distancia internuclear** es **grande**.
- (2) Al aproximarse los átomos aparecen **interacciones atractivas**. De esta forma, **la energía** del sistema **disminuye** y el sistema se va estabilizando.
- (3) Cuando los átomos se encuentran a una **determinada distancia**, se alcanza el **mínimo de energía**. Esa situación corresponde a la formación del **enlace químico**, el solapamiento entre los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno será el más favorable.

(4) Finalmente, si consideramos la posibilidad de acercar los átomos una **distancia menor a la de enlace**, aparecerán, por un lado, **repulsiones** entre los núcleos de los átomos y, por otro, entre las zonas de densidad de carga negativa debida a los electrones. Estas repulsiones provocarían la desestabilización del sistema, **aumentando su nivel energético** y por ello, el sistema tendría tendencia a volver a la situación de equilibrio.

Ejemplo. El elemento **sodio** es un metal de color plateado que reacciona tan violentamente con el agua que produce llamas cuando el sodio se moja. El elemento **cloro** es un gas de color verdoso que es tan venenoso que fue usado como un arma en la Primera Guerra Mundial.

Cuando estos elementos se enlazan, estas dos peligrosas substancias forman un compuesto, el **cloruro de sodio**. ¡Es tan inofensivo que lo comemos todos los días - la **sal** de mesa común!



+



Metal de sodio

Gas de Cloro

Sal de mesa

1.2 TIPOS DE ENLACE QUÍMICO

- **Enlace iónico.** Debido a la atracción electrostática entre iones. Típico de la combinación de elementos metálicos con elementos no metálicos.
- **Enlace covalente.** Debido a la compartición de pares de electrones. Típico de la unión entre elementos no metálicos.
- **Enlace metálico.** Debido a la compartición de electrones de forma colectiva. Típico de los elementos metálicos.

2. TEORÍA DE LEWIS DEL ENLACE QUÍMICO

En 1916, de manera independiente, los científicos **Walter Kossel** y **Gilbert Lewis** explicaron el enlace químico a través de la **Regla del Octeto**.

"Cuando se forma un enlace químico los átomos **reciben, ceden, o comparten** electrones de tal forma que la **capa más externa de cada átomo contenga ocho electrones**, y así adquieran la estructura electrónica del gas noble más cercano en el sistema periódico"

2.1.SIMBOLOS Y ESTRUCTURAS DE LEWIS

Se llama símbolo de Lewis, o diagrama de puntos, a una notación química en la que se indican los electrones de valencia de un determinado elemento químico. Consiste en el símbolo del elemento rodeado de tantos puntos como electrones tiene en la capa de valencia.

Ejemplo:



La formula o estructura de Lewis es una combinación de símbolos que representa un enlace químico por transferencia, en el enlace iónico, o por compartición en el enlace covalente.



2.2 LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE LEWIS

La regla del octeto no es de validez universal.

No se cumple en los siguientes casos:

- Los elementos de transición cuando forman enlaces iónicos y covalentes incumplen esta regla, ya que se están llenando orbitales d con capacidad para $10 e^-$.
- Otros elementos como Be , B tienen tendencia a quedar con estructuras electrónicas que no llegan al gas noble, en moléculas como $BeCl_2$ o BF_3 .
- Elementos como el P y el S forman algunos compuestos como PCl_5 , y SF_6 que tienen 10 o 12 e^- de valencia.

3.1 DEFINICIÓN DE ENLACE IÓNICO

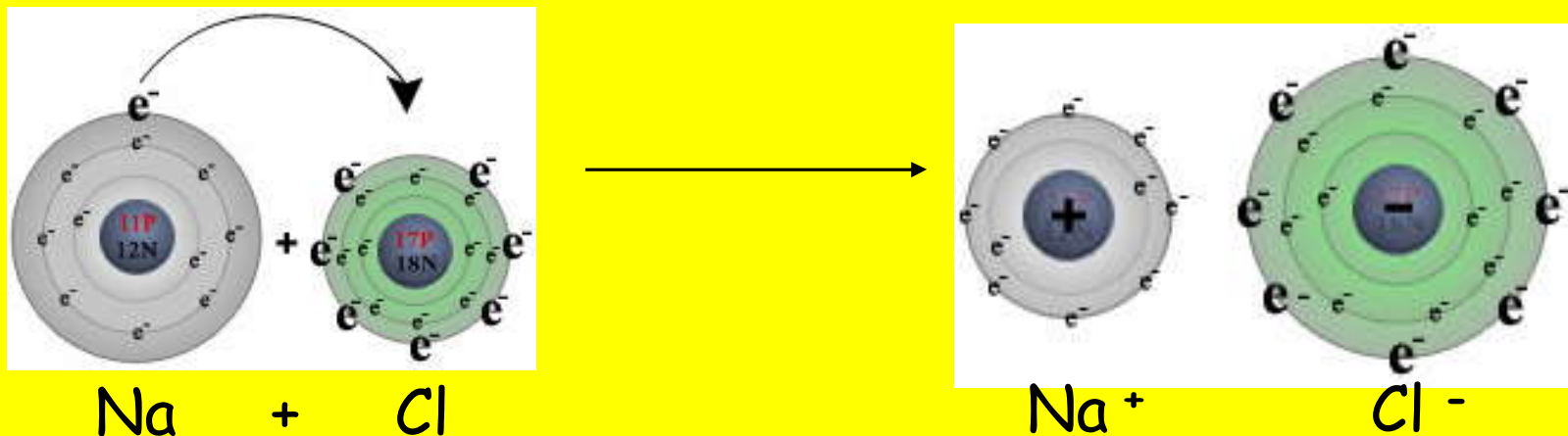
Es la unión química formada por la atracción electrostática entre iones de carga opuesta.

En los enlaces iónicos, los electrones se transfieren completamente de un átomo a otro.

Los átomos que reaccionan forman iones. Los iones cargados de manera opuesta se atraen entre ellos a través de fuerzas electrostáticas que son la base del enlace iónico.

Este enlace se produce entre átomos con una diferencia de electronegatividad mayor a 1,7. Esto ocurre entre elementos de las dos primeras columnas de la tabla periódica cuando se combinan con elementos de las dos últimas columnas de la tabla periódica.

Por ejemplo, durante la reacción del sodio con el cloro:



El Na cuando pierde su electrón de valencia se hace mas pequeño mientras que el Cl al captarlo se hace mas grande (ver propiedades periódicas).

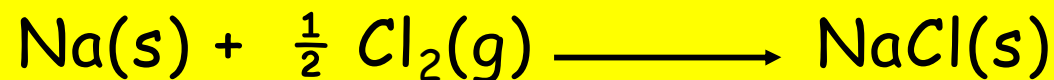
Después que la reacción tiene lugar, los iones cargados Na⁺ y Cl⁻ se sujetan gracias a las fuerzas electrostáticas.

Se llama **valencia iónica** de un elemento al número de electrones que gana o que pierde al enlazarse iónicamente.

3.1. BALANCE ENERGÉTICO DE UN PAR IÓNICO. CONCEPTO DE ENERGÍA DE RED CICLO DE BORN-HABER

Lo fundamental para explicar el enlace iónico es comprender el porqué se produce un balance energético favorable para su formación.

Así, vamos a analizar los aspectos energéticos del enlace iónico, examinando la energía puesta en juego en la formación de un sólido iónico modelo, como es el cloruro sódico (NaCl), a partir de sus elementos constituyentes en sus formas más estables en condiciones ordinarias:



Este análisis energético se puede plantear por dos posibles caminos:

(A) Transformación directa:



ΔH_f = Calor de formación del NaCl(s)

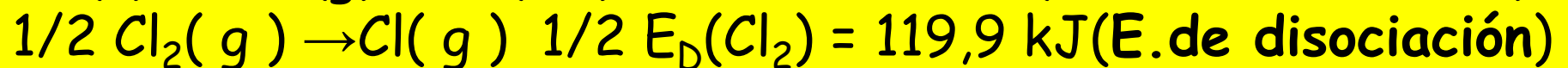
Mediante el análisis de esta transformación directa se observa que el proceso es exotérmico (calor de formación negativo) indicando que el producto resultante es de menor energía que la suma de las energías de las sustancias que reaccionan, lo cual indica que la formación del enlace iónico está favorecida energéticamente, pero no se puede obtener ninguna información adicional. Por lo que es más interesante el análisis energético por el camino de transformación por etapas.

(B) Transformación por etapas: La transformación directa se desglosa en una serie de etapas o transformaciones intermedias, para un análisis más detallado:

1.- Formación de átomos gaseosos:



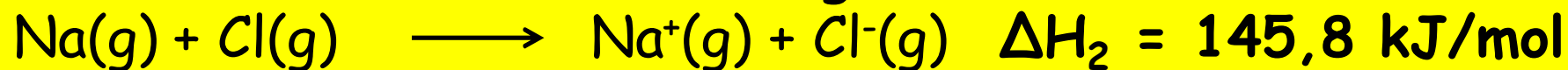
Obtención de los átomos en estado gaseoso y monoatómico a partir de los estados ordinarios de los elementos:



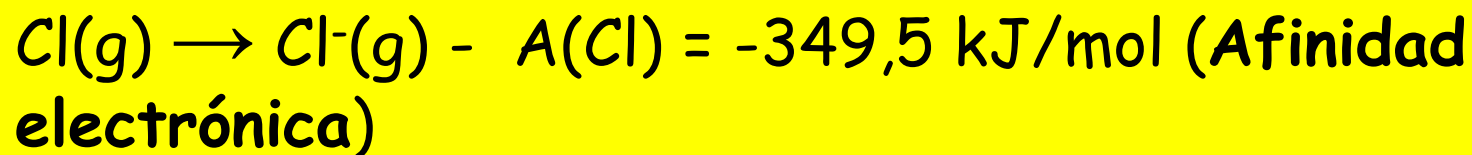
$$\Delta H_1 = E_s(\text{Na}) + \frac{1}{2} E_D(\text{Cl}_2) = 108,7 \text{ kJ/mol} + 119,9 \text{ kJ} = 228,6 \text{ kJ/mol}$$

Se observa que es una etapa endotérmica, $\Delta H_1 > 0$, por lo que no está favorecida energéticamente.

2.- Ionización de los átomos gaseosos:



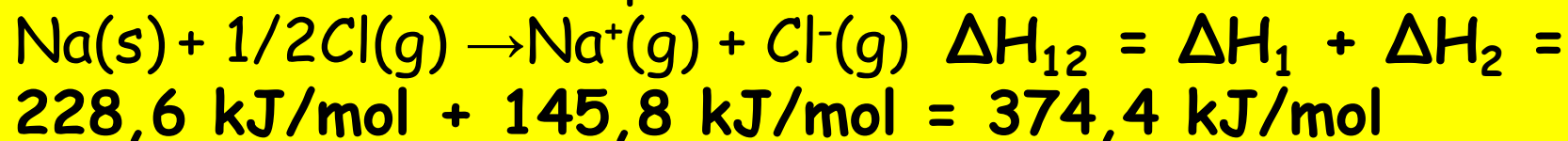
Obtención de los iones correspondientes en estado gaseoso a partir de los átomos neutros en estado gaseoso:



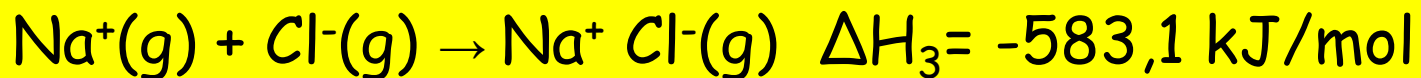
$$\Delta H_2 = I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl}) = 495,3 \text{ kJ/mol} - 349,5 \text{ kJ/mol} = 145,8 \text{ kJ/mol}$$

Se observa que también es una etapa endotérmica, como la etapa 1.

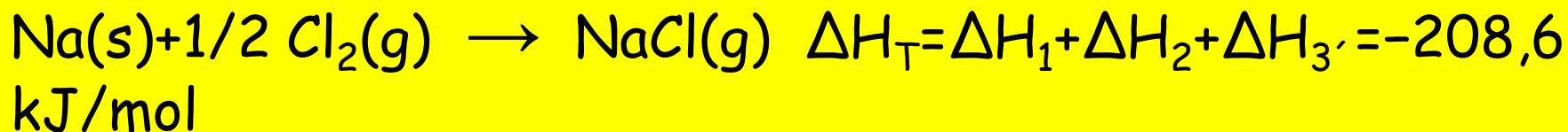
La suma de ambas etapas, 1+2:



3' .- Atracción electrostática entre los iones:



Podemos ver que no sólo la etapa 3' es exotérmica, sino también con la suma de las dos etapas endotérmicas anteriores: etapa 1+2+3' :



Es decir, el proceso total es favorable energéticamente, siendo más estable la molécula NaCl(g) que los elementos constituyentes y, por tanto, se produce el enlace iónico.

Si bien la molécula NaCl(g) es estable, en condiciones ordinarias el cloruro sódico se presenta formando redes cristalinas sólidas en vez de formando moléculas gaseosas aisladas.

La razón de este hecho es que, en una red iónica un catión interacciona con todos los aniones presentes en la red (aunque no con igual intensidad) y viceversa; esta "unión generalizada" determina un descenso de la energía potencial del sistema aún mayor que en el caso aislado. Así podemos sustituir la etapa 3' por:

3.- Formación de la red cristalina:



El calor desprendido en esta etapa, se denomina Energía reticular o de red, U_0 , y se define como: "Energía que se libera cuando el número adecuado de aniones y cationes en estado gaseoso condensan para formar un mol del compuesto iónico en estado sólido".

El proceso global, que constituye la suma de las etapas 1, 2



$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -390,4 \text{ kJ/mol}$$

Se observa que ΔH_T es más negativo que ΔH_T° , lo que indica que la red cristalina para el NaCl (y para cualquier compuesto con enlace iónico) es un estado energético más estable que el estado de moléculas gaseosas, por lo que el NaCl en condiciones ordinarias se presenta como un sólido iónico. Las moléculas NaCl (g) sólo existen a muy bajas presiones.

Los valores de las energías reticulares son siempre **negativos**.

El valor absoluto de U_0 aumenta:

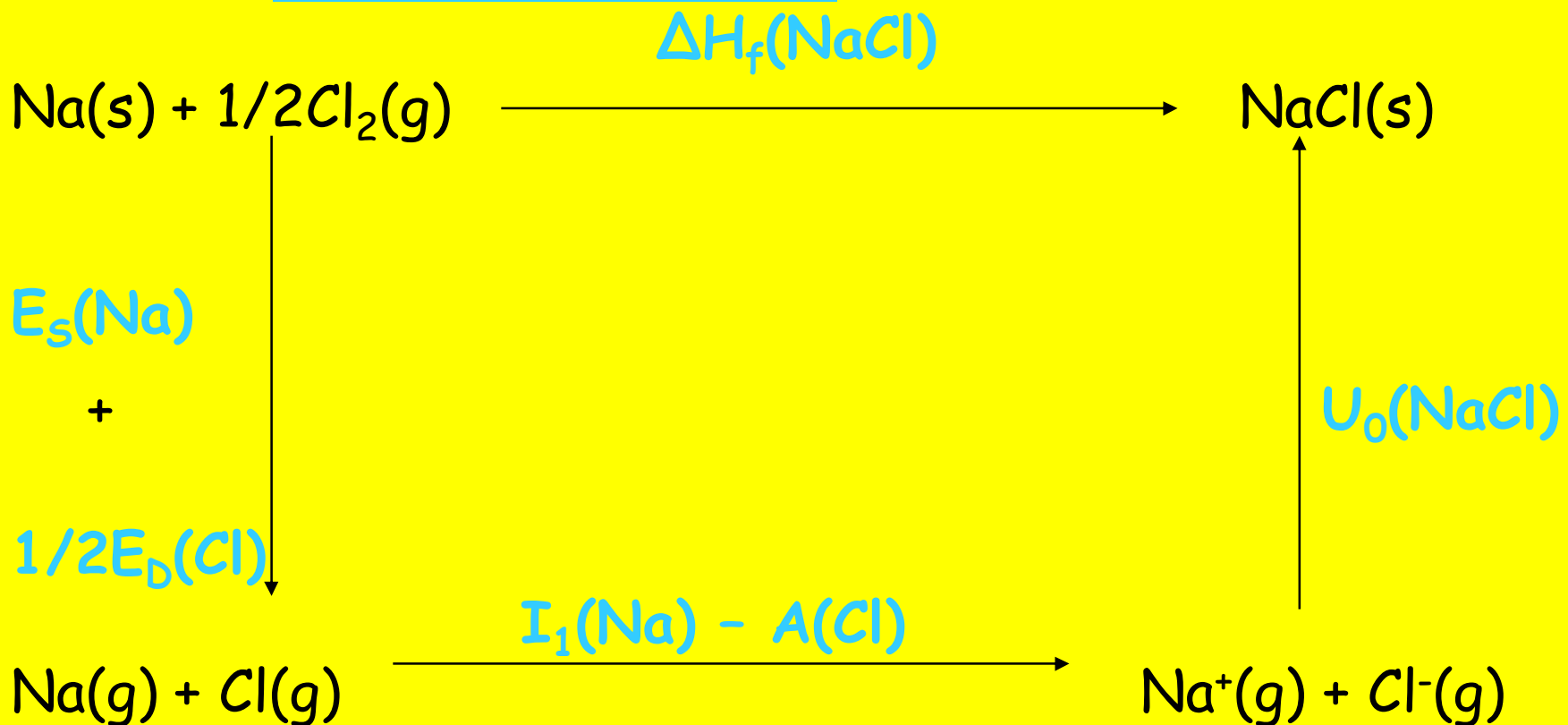
- Cuando aumenta la carga neta de los iones.
- Cuando para un mismo ión, a igual carga neta, a medida que disminuye el tamaño del otro ión. Esto se debe a que la distancia entre iones disminuye y la fuerza de atracción se hace más intensa.

Valores absolutos de energía reticular ($-U_0$) de los haluros de metales alcalinos y de los óxidos y sulfuros de metales alcalinotérreos, calculados mediante el ciclo de Born-Haber

<i>(kcal/mol)</i>	F⁻¹	Cl⁻¹	Br⁻¹	I⁻¹
Li⁺¹	238	192	182	170
Na⁺¹	214	179	171	160
K⁺¹	189	163	157	148
Rb⁺¹	181	158	151	143
Cs⁺¹	172	148	142	135

<i>(kcal/mol)</i>	O⁻²	S⁻²
Be⁺²	1080	893
Mg⁺²	940	778
Ca⁺²	835	722
Sr⁺²	791	687
Ba⁺²	747	656

Se puede establecer un ciclo cerrado para la formación de un compuesto iónico a partir de sus constituyentes, que se denomina ciclo de Born-Haber,

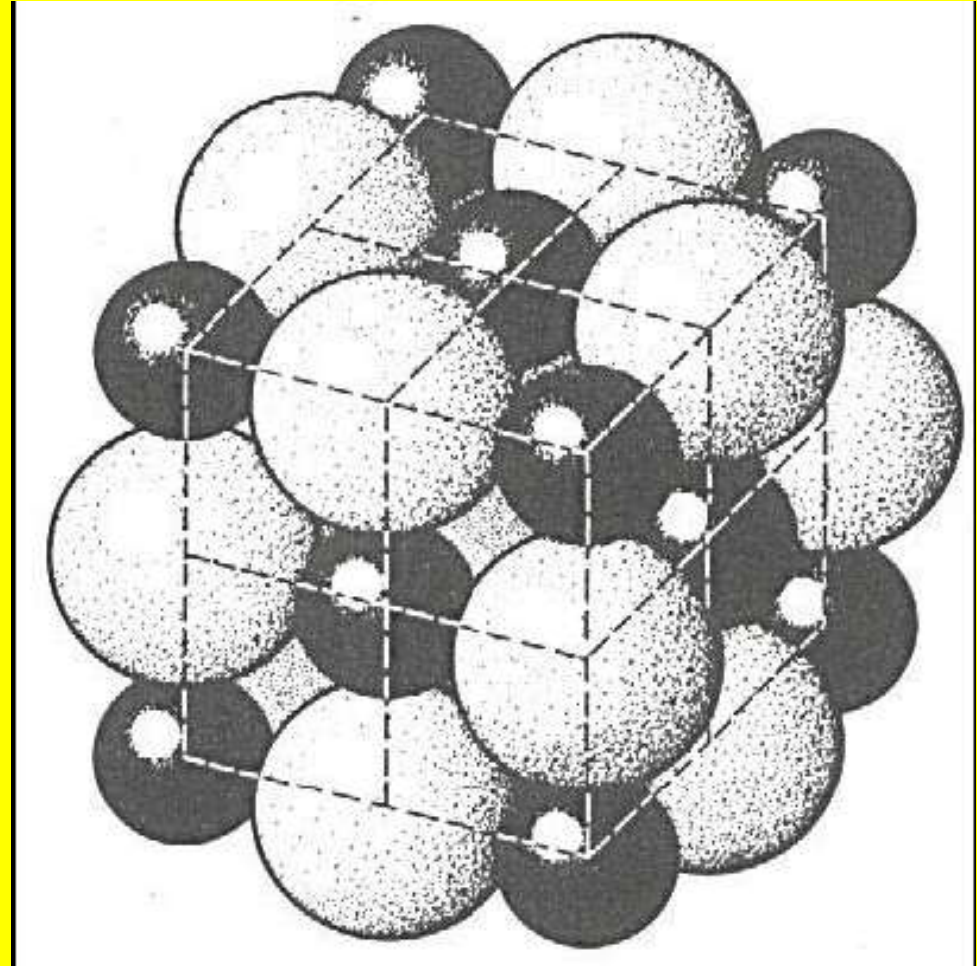


A partir de este ciclo se pueden obtener magnitudes no accesibles experimentalmente, como suele ser el caso de la afinidad electrónica o la U_0 . Se cumple siempre que:

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = E_s(\text{Na}) + \frac{1}{2}E_D(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl}) + U_0(\text{NaCl})$$

3.2. REDES CRISTALINAS IÓNICAS

Usando rayos X para determinar estructuras de sólidos iónicos los químicos establecieron que las estructuras de compuestos iónicos (como NaCl, CsCl, CaO,) podían explicarse por la acumulación de iones de un signo alrededor de los iones de signo opuesto.



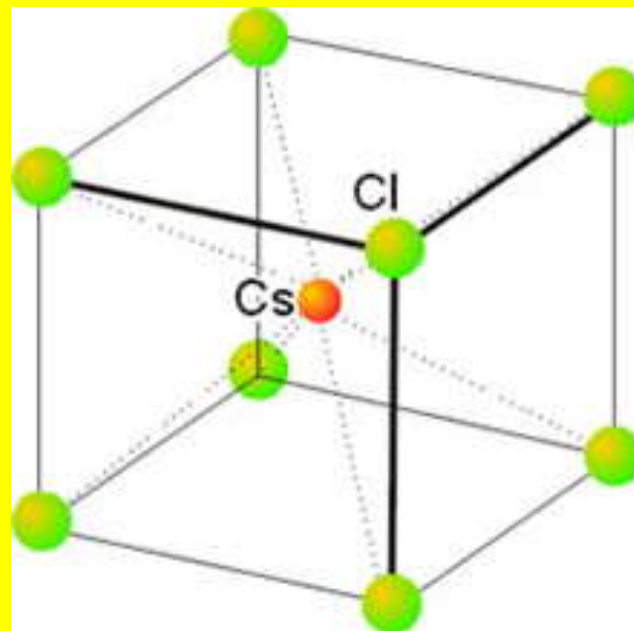
Este modelo considera a los iones como esferas cargadas, cada una con un radio determinado (radio iónico). Se supone que estas esferas están en contacto. Así se formarán "estructuras en las que en torno a un ión dado se disponen, tangencialmente al mismo, el mayor número posible de iones de carga opuesta y de la forma más simétrica posible".

La red cristalina de un sólido iónico viene caracterizada por el número de aniones que pueden disponerse como máximo en íntimo contacto en torno al catión, índice de coordinación del catión) y viceversa (IC del anión).

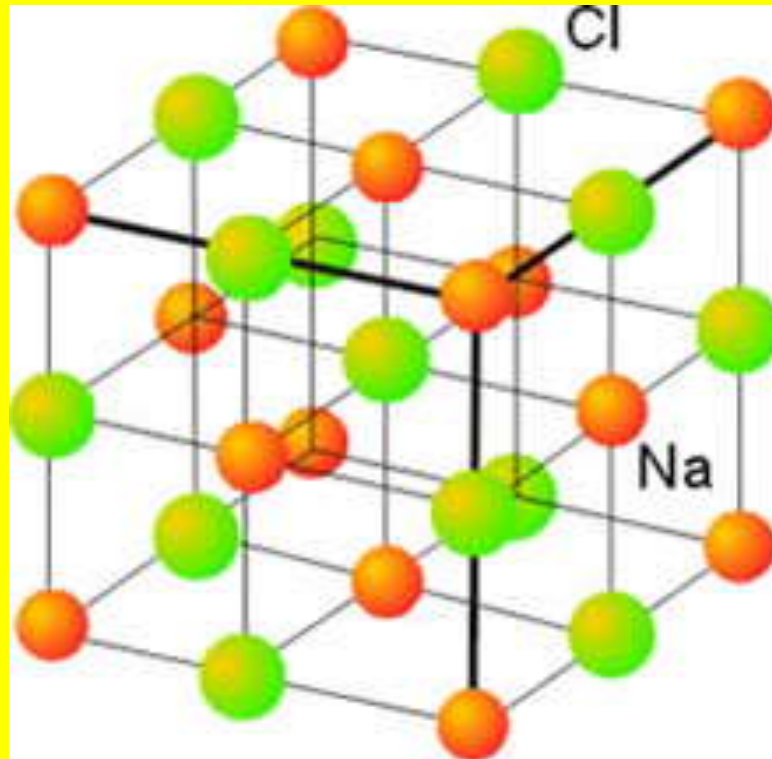
La estructura de cada red cristalina viene determinada fundamentalmente por la **estequiometría** del compuesto (derivada de la condición de electroneutralidad) y por factores de tipo geométrico, entre los que resulta determinante la **relación de los radios iónicos** (r^+/r^-)

Para **compuestos iónicos de estequiometría AB** caben tres disposiciones tridimensionales en las que los cationes se alojan exactamente en los huecos que dejan entre sí los aniones que los rodean y viceversa:

- **Estructura cúbica:** Presenta índice de coordinación del catión y del anión 8:8. El compuesto modelo es el CsCl . Los valores límite teóricos de la relación de radios iónicos para este tipo de estructura es: $1 > r^+/r^- > 0,732$.



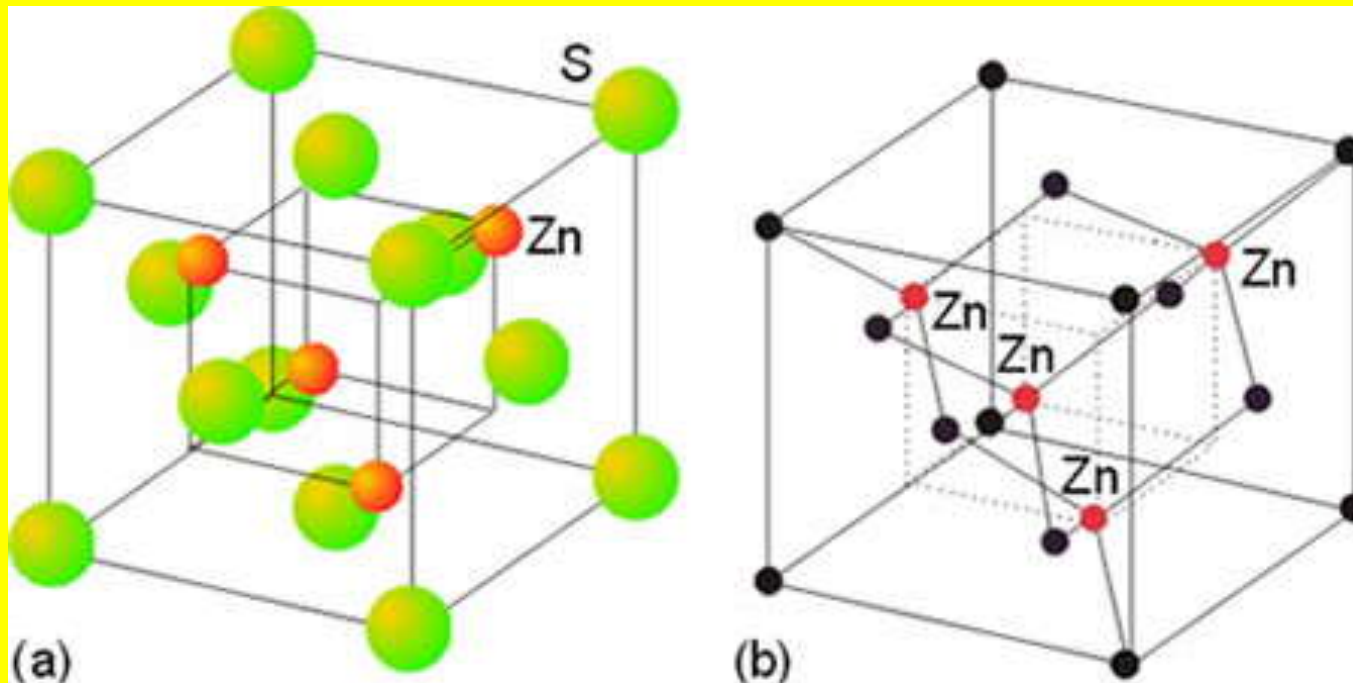
- **Estructura octaédrica:** El compuesto modelo es el NaCl.
Índice de coordinación 6:6
Los valores de la relación de radios es: $0,732 > r_+/r_- > 0,414$



- **Estructura tetraédrica:** El compuesto modelo es el SZn .

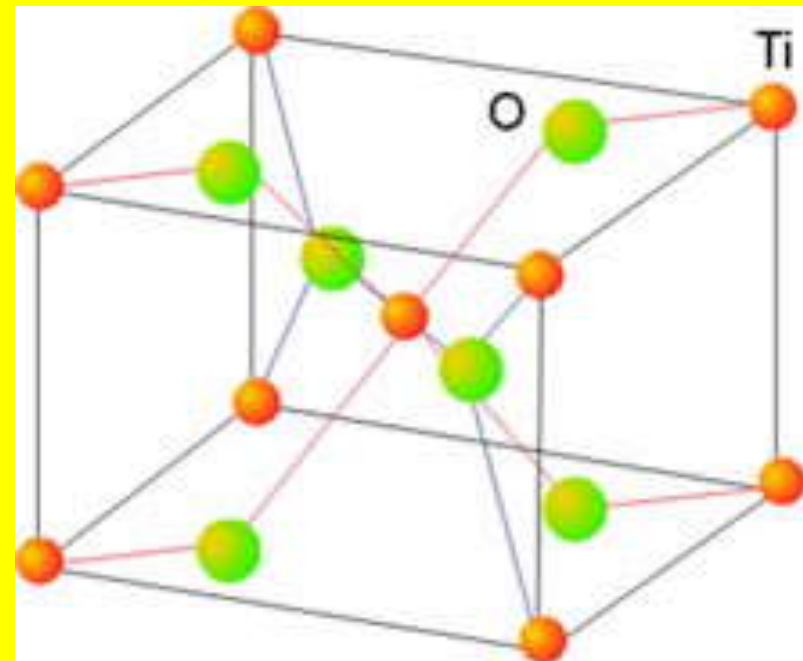
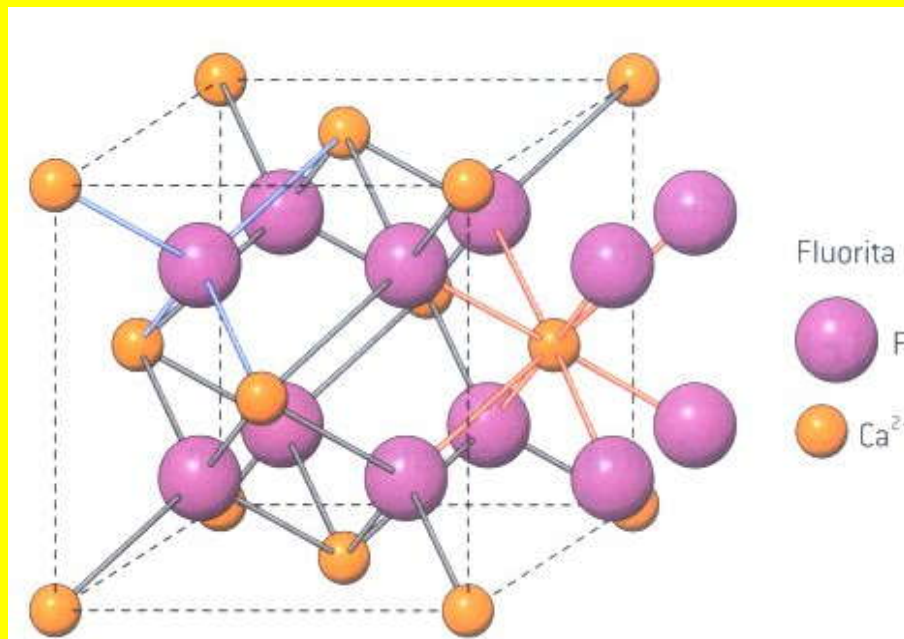
Indicie de coordinación 4:4

La relación de radios es: $0,414 > r^+/r^- > 0,225$



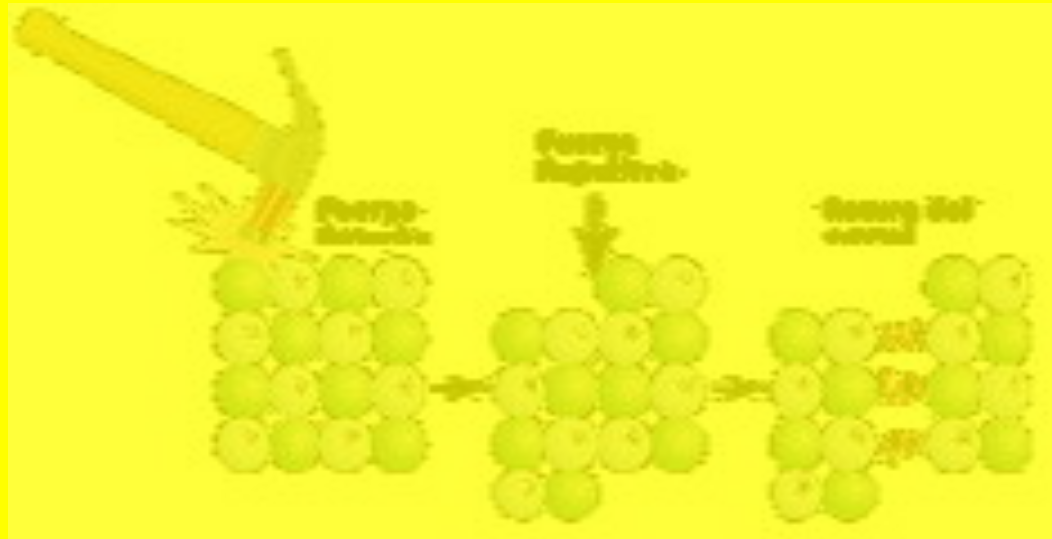
Para compuestos iónicos de estequiometría AB_2 las estructuras más comunes son:

- **Estructura tipo fluorita, CaF_2 :** Cada catión se rodea de 8 aniones y cada anión de 4 cationes, con lo que la electroneutralidad se mantiene.
- **Estructura tipo rutilo, TiO_2 :** Cada catión se rodea de 6 aniones y cada anión de 3 cationes.



3.3. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

- Todos los compuestos iónicos son **sólidos** a temperatura ambiente, debido a la elevada energía reticular.
- Presentan **alta dureza** (resistencia a ser rayados), ya que para rayar el cristal iónico hay que romper muchos enlaces de bastante energía. La dureza aumenta con el valor absoluto de la energía reticular.
- Son sólidos **frágiles**, es decir, se rompen con facilidad cuando se pretende deformarlos; esto es debido a las intensas fuerzas repulsivas que se originan entre iones del mismo signo al producirse pequeñas dislocaciones en la distribución de los iones en la red cristalina.



- Presentan **elevados puntos de fusión**, debido a las intensas fuerzas electrostáticas presentes en el sólido; a mayor valor absoluto de la energía de red mayor temperatura de fusión.
- Los **puntos de ebullición** también son **elevados**, siendo sustancias poco volátiles, ya que los iones persisten en la masa fundida y, por tanto, las fuerzas electrostáticas siguen siendo intensas.
- Son **malos conductores de la electricidad en estado sólido**, debido a que los iones no pueden desplazarse en la red cristalina.

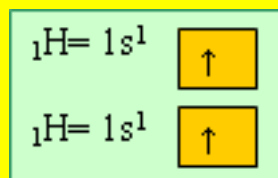
- **En estado fundido y en disolución son buenos conductores de la electricidad**, ya que cuando la red cristalina se funde o se disuelve en líquidos polares los iones quedan libres para moverse y, así, pueden conducir la electricidad por conducción iónica.
- Son **muy solubles en disolventes polares**, como el agua, debido a que las fuerzas de atracción entre iones se ven muy debilitadas por la alta constante dieléctrica que presentan los disolventes polares ($\epsilon_{\text{agua}} \approx 80$).

4. TEORÍA DEL ENLACE COVALENTE.

4.1 ESTRUCTURAS DE LEWIS

En la teoría de Lewis del enlace covalente, los electrones son siempre **compartidos por parejas**. Cada par de electrones compartidos es un enlace covalente. Este tipo de enlace se forma cuando la diferencia de electronegatividad no es suficientemente grande como para que se efectúe transferencia de electrones, **menor de 1,7**.

Veamos, por ejemplo la reacción entre dos átomos de hidrógeno para formar la molécula diatómica de hidrógeno: cada átomo de hidrógeno aislado tiene la siguiente configuración electrónica:

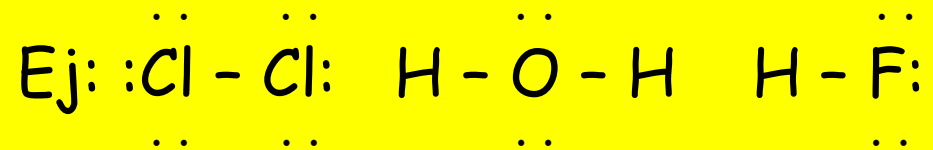


Cada átomo suministra un electrón, los cuales se comparten entre los dos átomos de hidrógeno en la formación de un solo enlace covalente.



Así cada átomo de hidrógeno adquiere la configuración del gas noble helio

Para simplificar las estructuras de Lewis, cada par de **electrones compartidos** se representa por un **guión**.



Por otro lado, esta teoría prevé que dos átomos puedan compartir una dos o tres parejas de electrones en los llamados **enlaces covalentes múltiples**.



Geometría molecular En las especies **diatómicas**, todos los átomos que intervienen son necesariamente **terminales**. En especies **triatómicas**, la experiencia demuestra que la estructura suele ser de **tipo cadena** y no de forma triangular. Por tanto, debemos conocer que átomo ocupa la posición central de la cadena.

El orden de enlace, es el número de enlaces covalentes existentes entre dos átomos, se trata por tanto de un número entero menor que cuatro.

4.1.1 LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE LEWIS.

-Las estructuras de Lewis nos muestran, que átomos están unidos entre sí y cuál es el orden de enlace, pero **no indica la forma geométrica de las moléculas**.

-La regla del octeto no es de validez universal, así, los **elementos de transición**, cuando forman enlaces covalentes **incumplen esta ley**.

Otros elementos ligeros como Be, y B tienen tendencia a quedar con estructuras electrónicas que no llegan a las de gas noble.

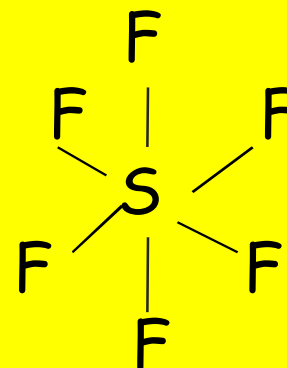
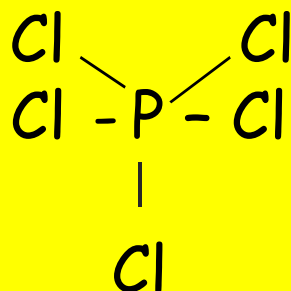
Así las moléculas BeCl_2 y BF_3 tienen las siguientes estructuras:



Donde Be y B tienen 4 y 6 e^- , respectivamente, en sus capas de valencia.

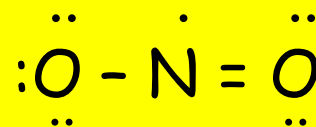
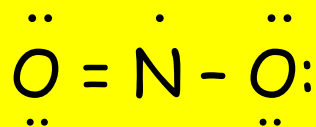
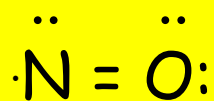
En otras moléculas se incumple la regla del octeto por exceso y tienen 10 o 12 e^- de valencia.

Ej: PCl_5 ; SF_6 ;



Si una molécula tiene un número impar de e^- , ninguna estructura puede cumplir la regla del octeto.

Ej: NO , $11e^-$, NO_2 , $17 e^-$, las posibles estructuras son:



El N queda con $7e^-$ y además la molécula NO_2 presenta dos estructuras posibles, fenómeno que veremos a continuación.

Resonancia

Como acabamos de ver para determinadas moléculas son posibles más de una estructura (NO_2), en estos casos se dice que existen **formas resonantes** y que la estructura correcta es un **hibrido de resonancia** entre todas ellas.

Así en el caso del NO_2 cada forma resonante se representa entre corchetes:



La estructura correcta es una combinación de las dos.

Cuando hay resonancia, el **orden de enlace** es el promedio del valor entre las fórmulas resonantes. Así en el NO_2 el orden de enlace N - O es $(2 + 1)/2 = 3/2$.

Luego el concepto de resonancia introduce los **ordenes de enlace fraccionarios**.

Una extensión de la teoría de Lewis que permite predecir la geometría de las moléculas es el:

Método de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia (RPECV)

La hipótesis en la que se basa el método es que:

Las nubes electrónicas de los pares de electrones de la capa de valencia que rodean al átomo central se repelen entre sí, adoptando una disposición espacial en la que la repulsión eléctrica es mínima.

Para predecir la forma geométrica de una molécula o ión molecular, por este método, se aplican las siguientes reglas:

1. Se obtiene la **estructura de Lewis**
2. Se cuenta el **número de regiones** o zonas de alta densidad electrónica en torno al átomo central sin distinguir entre enlaces y pares de electrones solitarios.
3. Se **representan gráficamente** las orientaciones espaciales de mínima repulsión.

4. Se colocan **los átomos que rodean al átomo central** en los extremos de algunas o todas las nubes electrónicas, según los casos.
5. Se obtiene la **forma geométrica** de la molécula o ión molecular a partir de la disposición espacial de los núcleos de los átomos presentes, no de las nubes electrónicas.

Al aplicar este método hay que distinguir dos casos según que el átomo central tenga o no pares solitarios.

a) Moléculas cuyo átomo central carece de pares de electrones solitarios.

Una vez determinado cuál es el átomo central. La forma geométrica de la molécula coincide con la distribución de las nubes electrónicas.

La formula general de estas moléculas será AB_n donde A es el átomo central y n va desde 2 a 6, para $n = 1$ tenemos una molécula diatómica que obligatoriamente es de tipo lineal.

La tabla recoge las posibles orientaciones de las nubes electrónicas alrededor del átomo central.

Nubes de electrones	Geometría	Tipo de molécula
2	Lineal	AB_2
3	Plana Trigonal	AB_3
4	Tetraédrica	AB_4
5	Bipirámide trigonal	AB_5
6	Octaédrica	AB_6

Ejemplos:

Tipo AB₂, como BeCl₂, CO₂, N₂O. En todos los casos la forma de la molécula es **lineal**. Así en el BeCl₂, tenemos:

$\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$ El Be está rodeado de dos zonas de alta densidad electrónica que se orientan hacia los extremos opuestos de una línea recta.

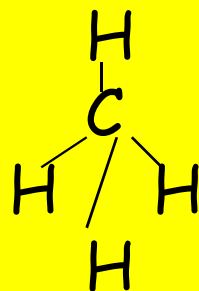
La molécula será lineal con ángulo de enlace de 180°

Tipo AB₃, como BF₃, SO₃, NO₃⁻. Son moléculas planas con forma **triangular**. Así el BF₃ será:

$\text{F} - \text{B} - \text{F}$ hay tres zonas de alta densidad electrónica en torno al boro que se orientan hacia los vértices de un triángulo equilátero.

La molécula es plana y trigonal con ángulos de enlace de 120°.

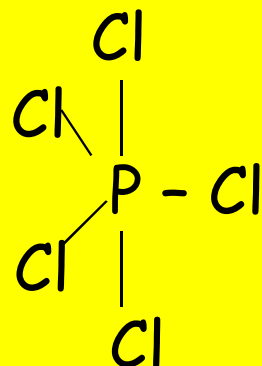
Tipo AB_4 , como CH_4 , SiF_4 , CCl_4 , son moléculas **tridimensionales**, no planas. Así el CH_4 será:



Las **cuatro zonas** electrónicas que rodean al C se orientan hacia los vértices de un **tetraedro**.

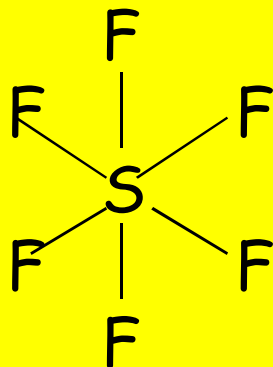
La molécula es **tetraédrica** con ángulos de enlace de $109,5^\circ$.

Tipo AB_5 , como PCl_5 y $SbCl_5$. En el PCl_5 la estructura de Lewis nos muestra cinco zonas de alta densidad electrónica.



La molécula es una **bipirámide trigonal**

Tipo AB_6 , como SF_6 , SCl_6 , SeI_6 . Así la estructura de Lewis del SF_6 es:

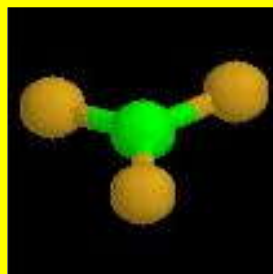


Las seis zonas de alta densidad electrónica se orientan hacia los vértices de un **octaedro**.

La molécula es un octaedro con ángulos de enlace de 90°



(a)



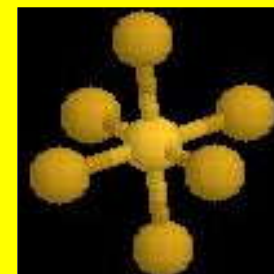
(b)



(c)



(d)



(e)

Geometrías moleculares: (a) lineal; (b) plana trigonal; (c) tetraédrica; (d) bipirámide trigonal y (e) octaédrica

b) Moléculas cuyo átomo central tiene pares de electrones solitarios.

En este caso la geometría molecular no coincide con la distribución de las nubes electrónicas.

Existen tres tipos de repulsiones: **entre pares enlazantes, entre pares enlazantes y pares solitarios, y entre pares solitarios.**

La teoría RPECV establece que las fuerzas de repulsión de las nubes disminuyen según el orden:

Repulsión entre pares solitarios > Repulsión entre par enlazante y par solitario > Repulsión entre pares enlazantes.

La fórmula molecular será del tipo AB_nE_m . Donde $m = 1,2,3,4$ y E es el símbolo que describe los pares de electrones solitarios del átomo central.

La tabla siguiente muestra las geometrías de distintos tipos de moléculas.

Tipo de Molécula	Nubes enlazantes	Pares solitarios	Nº total de nubes	Geometría molecular
------------------	------------------	------------------	-------------------	---------------------

AB_2E	2	1	3	angular
---------	---	---	---	---------

AB_3E	3	1	4	pirámide trigonal
---------	---	---	---	-------------------

AB_2E_2	2	2	4	angular
-----------	---	---	---	---------

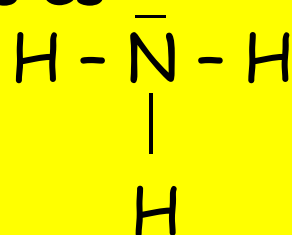
Ejemplos: Tipo AB_2E , como SO_2 , NO_2^- . Así la estructura de Lewis para la molécula de SO_2 es:



Posee dos nubes enlazantes y una de un par solitario.

La geometría de la molécula es angular.

Tipo AB_3E , como NH_3 , ClO_3^- . En el caso del NH_3 la estructura de Lewis es:

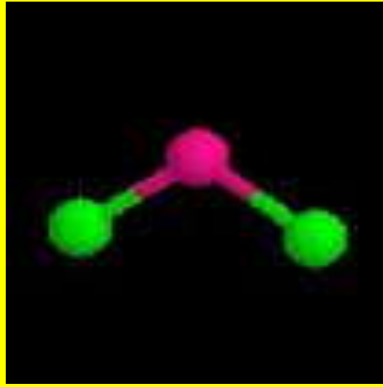


Posee tres nubes enlazantes y una de un par solitario, la geometría de la molécula es de pirámide trigonal.

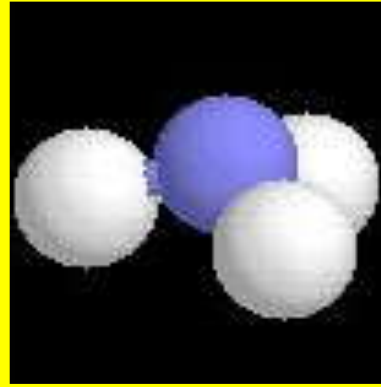
Tipo AB_2E_2 , como H_2O , OF_2 . En la molécula de agua, la estructura de Lewis es:



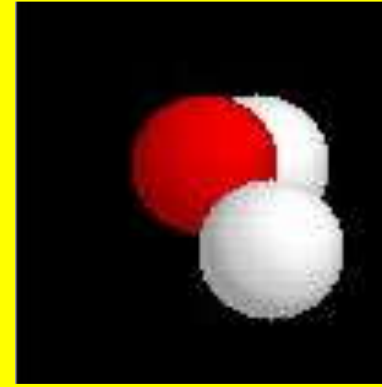
Posee 2 nubes enlazantes y dos de pares solitarios. La geometría es angular con ángulo menor que en el tipo AB_2E , por ser mayores las repulsiones.



(a) SO_2



(b) NH_3



(c) H_2O

(a) Angular con ángulo de 120° ; (b) pirámide trigonal con ángulos de $107,3^\circ$. (c) angular con ángulo de $104,5^\circ$.

4.2 TEORÍAS CUÁNTICAS DEL ENLACE COVALENTE

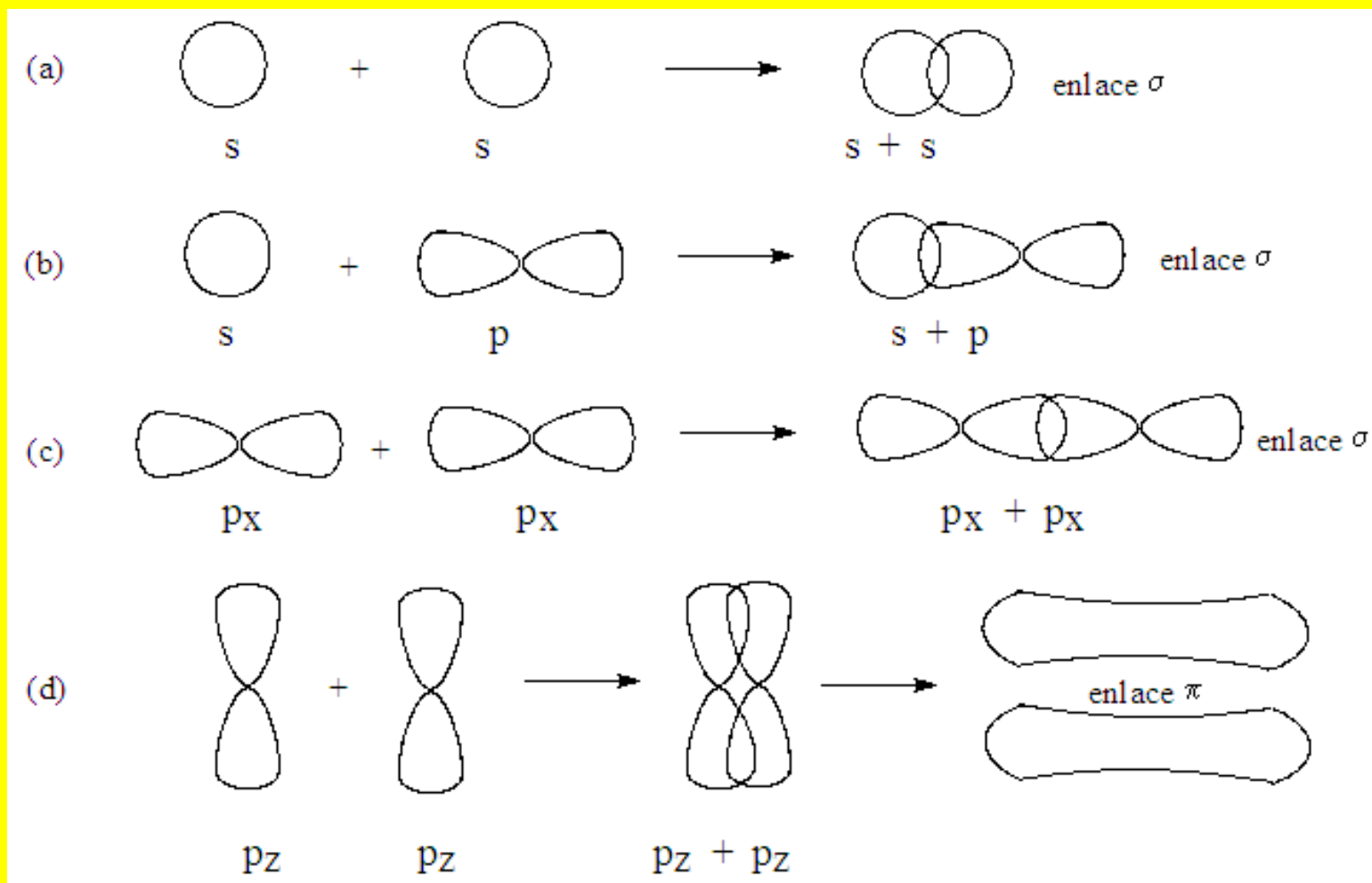
Las teorías modernas del enlace covalente emplean la mecánica cuántica. Las dos teorías más importantes son:

- a) Teoría del enlace de valencia (TEV)
- b) Teoría de orbitales moleculares (TOM)

a) Teoría del enlace de valencia (TEV)

Esta teoría considera la molécula como un conjunto de átomos enlazados. Los enlaces se forman como consecuencia de la superposición o solapamiento de los orbitales atómicos. Los orbitales que se solapan han de tener siempre electrones desapareados y con spines opuestos.

La superposición de dos orbitales atómicos, que contienen electrones de valencia, da lugar a un orbital molecular localizado o de valencia.

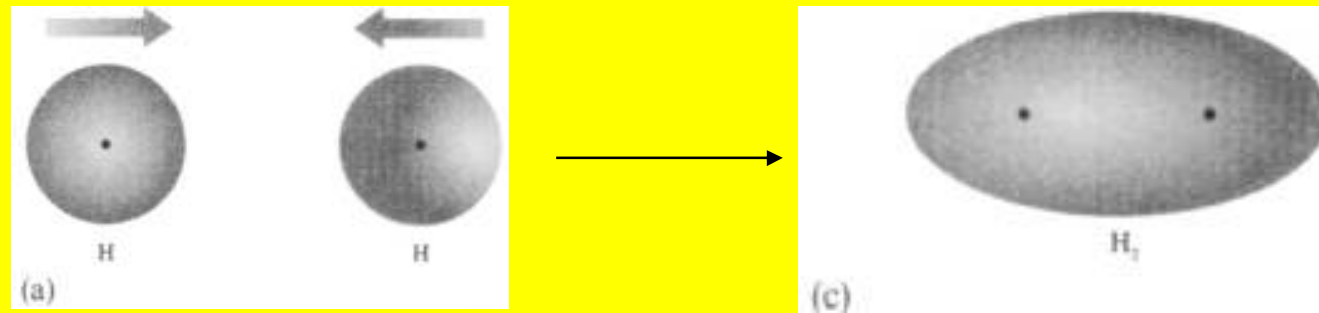
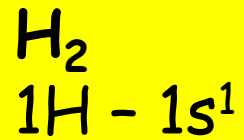


Representación esquemática de la formación por superposición de orbitales. (a), (b) y (c) superposición frontal (enlaces σ); (d) superposición lateral (enlace π)

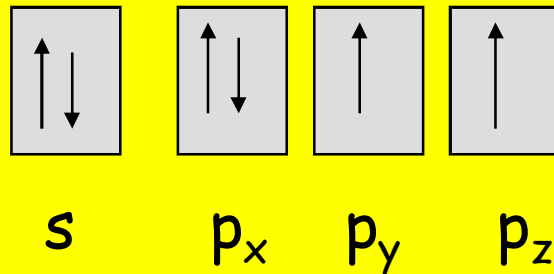
El enlace será tanto más fuerte cuanto mayor sea la superposición de orbitales. Por esta razón, las superposiciones frontales producen mayor estabilidad en la molécula que las laterales. La superposición a lo largo de un mismo eje da lugar a enlaces de tipo σ (σ), y la superposición a lo largo de ejes paralelos, a enlaces de tipo π (π).

En los enlaces σ la máxima densidad electrónica se encuentra sobre el eje que une ambos núcleos, en cambio, en los enlaces π , la máxima densidad electrónica se encuentra sobre y bajo un plano que contiene a dicho eje, a este plano, en el cual la probabilidad de encontrar un electrón es cero, se le denomina **plano nodal**. En general podemos considerar que los enlaces sencillos son uniones σ . Un doble enlace consiste en una unión σ y una unión π , y un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π .

Ejemplos de formaciones moleculares según esta teoría:



El enlace es de tipo sigma: H - H



Completar con dibujo y decir los tipos de enlaces que se forman.

Ejercicios:

Aplicar la teoría a las moléculas N_2 , H_2O , NH_3

4.3 TEORÍA DE LA HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS

La TEV, no explica las geometrías de muchas moléculas, por eso esta teoría utiliza como herramienta la **teoría de la hibridación**.

Según esta teoría los orbitales de valencia de cada uno de los átomos que se unen se recombinan entre sí dando lugar a un nuevo tipo de orbitales, llamados **híbridos**.

Esta transformación de los orbitales atómicos en híbridos requiere conocer que:

a) Se forman **tantos orbitales híbridos** como orbitales atómicos se combinan.

b) Todos los orbitales híbridos de un mismo tipo son **idénticos** en energía y forma.

c) Están dirigidos en **determinadas direcciones**. Por tanto, solapan con orbitales atómicos o híbridos de otros átomos, obteniéndose enlaces mas fuertes que entre orbitales atómicos puros.

4.3.1 Tipos de orbitales híbridos

Los más utilizados para explicar las moléculas más conocidas son los sp^3 , sp^2 y sp .

Los **híbridos sp^3** son debidos a la combinación de un orbital s con tres orbitales p dando lugar a **cuatro orbitales híbridos**. Los nuevos orbitales formados están **dirigidos hacia los vértices de tetraedro**. Su forma es muy similar a la de los orbitales atómicos de tipo p.

Los **híbridos sp^2** , se forman por combinación de un orbital s con dos orbitales p y dan lugar a **tres orbitales híbridos**. Están dirigidos hacia los **vértices de un triángulo**. Sus formas son similares a las anteriores.

Los **híbridos sp** , se forman por combinación de un orbital s uno p, dando lugar a **dos orbitales híbridos**. Están dirigidos sobre **un eje formando un ángulo de 180°** . Formas similares a los otros híbridos.

La teoría de la hibridación se aplica a la formación de enlaces covalentes múltiples, siendo los casos mas importantes los que se dan entre átomos de carbono.

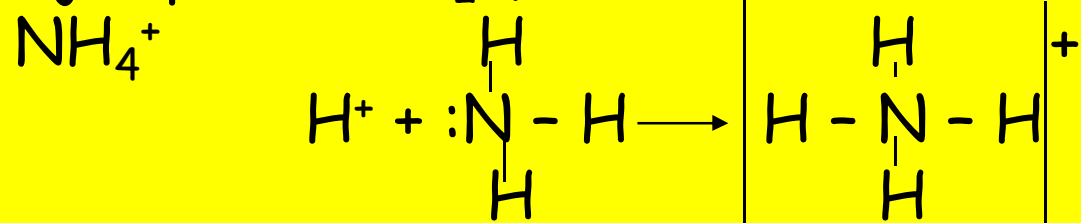
Como regla general podemos decir que en los **enlaces dobles aislados** se utiliza hibridación sp^2 y que en los **enlaces triples y dobles consecutivos** se utiliza hibridación sp .

Ejercicios: Explicar por esta teoría las moléculas H_2O , NH_3 , $BeCl_2$, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 etc.

4.4 ENLACE COVALENTE COORDINADO O DATIVO

Un enlace covalente se denomina **coordinado o dativo** cuando el par de electrones compartidos ha sido aportado por uno solo de los átomos. Es decir, el OM del enlace procede del solapamiento de dos OA, de los cuales hay uno inicialmente lleno y otro vacío.

Ejemplos: SO_2 (vistos anteriormente)



La diferencia entre el enlace covalente normal y el dativo es solamente **conceptual**, una vez formado el enlace son totalmente idénticos. Lo importante es que, en ambos casos la unión se debe a la compartición de pares de electrones.

4.4 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS COVALENTES

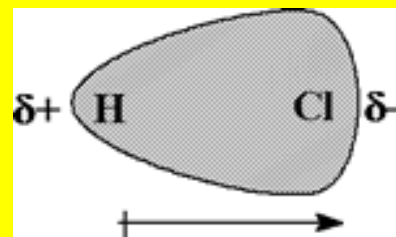
Las sustancias con enlaces covalentes se dividen en **dos grandes grupos** con propiedades totalmente diferentes.

- a) El **primer grupo** lo forman las **sustancias moleculares** que son la mayoría de las covalentes y sus propiedades son:
- **Rigidez de las moléculas.**- Las moléculas no son rígidas, es decir que los enlaces de las moléculas vibran (se alargan, se acortan y se flexionan) con **frecuencias determinadas**. La **amplitud de las vibraciones moleculares aumentan con la temperatura**. Si esta es lo suficientemente alta, se llega a romper el enlace.
 - **Propiedades magnéticas de las moléculas.**- La inmensa mayoría de las moléculas son **diamagnéticas** pues los enlaces covalentes poseen electrones apareados. En general, son **paramagnéticas** las moléculas que tienen un número impar de electrones. Caso de NO, NO₂ e iones.

Un caso excepcional de molécula paramagnética, es el O_2 , ya que tiene un número par de electrones. Ni la teoría de Lewis ni la TEV pueden explicar este hecho. Solo la teoría de orbitales moleculares es capaz de explicarlo.

- **Propiedades eléctricas de las moléculas.**- Una molécula se dice que es **apolar** cuando no contiene polos eléctricos. Esto ocurre en todas las moléculas diatómicas homonucleares; H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , etc. y en otras poliatómicas como CO_2 , $BeCl_2$, SO_3 , CH_4 . Las cargas positivas y negativas están igualmente distribuidas por la molécula.

Una molécula **polar** debe tener **enlaces covalentes polarizados**, se da en moléculas formada por átomos de diferentes electronegatividades, ejemplo HCl . Estos enlaces se caracterizan por una magnitud física vectorial denominada **momento dipolar**.

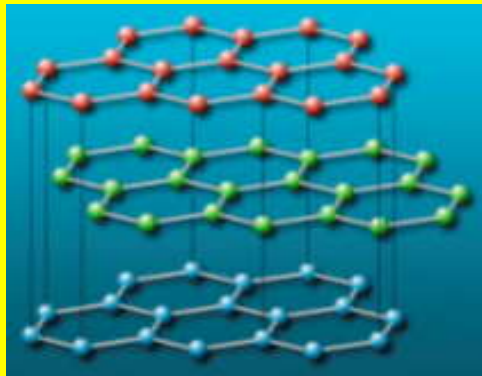


El momento dipolar se representa por un vector que va dirigido desde la carga positiva a la negativa.

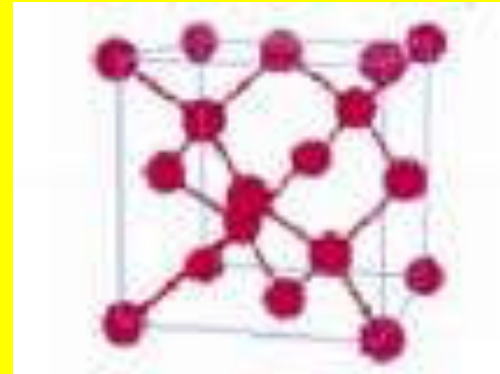
Para investigar la polaridad de una molécula deben realizarse los siguientes pasos:

1. Obtener la estructura de Lewis y aplicar el método RPECV para poder dibujar su forma geométrica.
 2. Detectar los enlaces polarizados y sumar vectorialmente los momentos dipolares de los enlaces.
 3. La presencia de pares de electrones no enlazados en el átomo central acrecienta o debilita el momento dipolar de la molécula.
 4. Ejercicios: Predecir la polaridad de las moléculas H_2O , NH_3 , NF_3 .
- b) El **segundo grupo** de sustancias covalentes no son moléculas individuales, los átomos forman una red tridimensional llamada cristal covalente.

A este grupo pertenecen las dos formas cristalinas del carbono puro, grafito y diamante, el cuarzo, SiO_2 , y el corindon, Al_2O_3



grafito



diamante

Las propiedades mas importantes son:

- Son **sólidos** a temperatura ambiente con **puntos de fusión muy elevados**, se llaman por eso sólidos covalentes.
- Los que tienen redes tridimensionales, como el diamante, son **muy duros**.
- Son **muy rígidos**, la estructura no permite la deformación, si se someten a grandes tensiones se fracturan.
- Son buenos **aislantes eléctricos** y **malos conductores del calor**. El grafito es una excepción pues conduce la corriente.

-Son **insolubles** en todo tipo de disolventes, polares y no polares, la disolución requiere la ruptura de enlaces covalentes y eso solo puede conseguirse mediante reacciones químicas.

5. FUERZAS INTERMOLECULARES

Se llaman fuerzas intermoleculares a cualquier tipo de unión entre moléculas que no implique enlace químico.

Las fuerzas intermoleculares tienen en común el ser débiles y atractivas.

5.1 Tipos de fuerzas intermoleculares

Se recogen en la siguiente tabla

Fuerza intermolecular		Se dan entre	Ej:
Fuerzas De Van Der Waals inducido	Fuerzas de dispersión	Moléculas apol. y pol.	He, N ₂
	Fuerzas dipolo-dipolo	Moléculas polares	HCl
	Fuerzas dipolo-dipolo	Mole. polares con apolar	HCl+A
Enlace H		Sustancias con X - H	H ₂ O

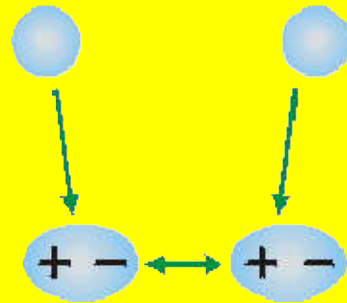
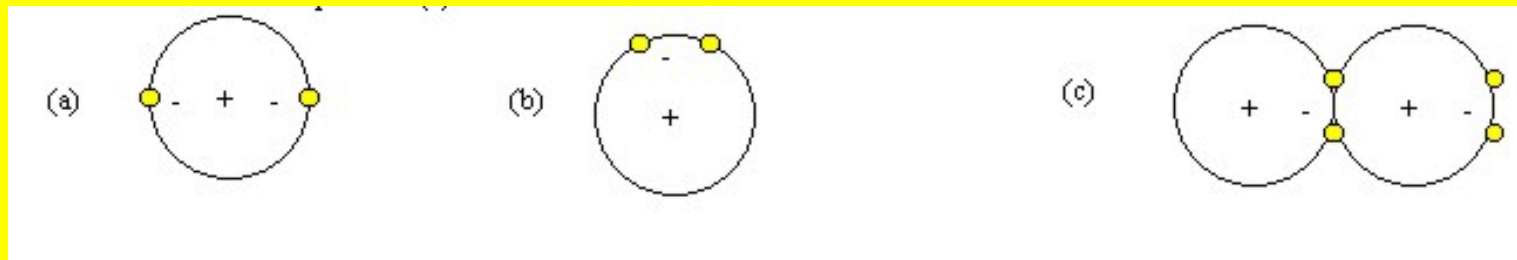
5.2 Fuerzas de dispersión o de London.-

Están presentes en todas las moléculas, sean o no polares. Son debidas a la existencia en todas las moléculas de **dipolos instantáneos** como consecuencia de fluctuaciones espontáneas y aleatorias de las nubes electrónicas, provocan asimetría en la distribución de la carga eléctrica. Estos dipolos instantáneos provocan la formación de **dipolos inducidos** en las moléculas vecinas.

Se deben a atracciones entre **dipolos instantáneos** y **dipolos inducidos**.

Cuanto mas **polarizable** sea una molécula mas intensa será la fuerza de dispersión y esto depende del **número de electrones** y de la **forma de la molécula**.

Por otro lado las **fuerzas de dispersión** aumentan con el **tamaño de las moléculas** (masa y volumen).

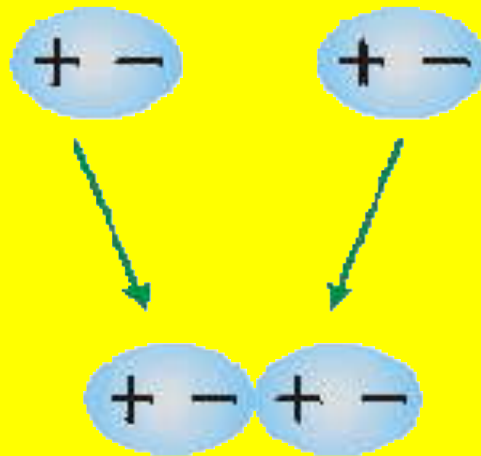


podemos pensar en el átomo de helio no polar como un átomo en el que los electrones se encuentran en los lados opuestos del núcleo y alineados con el mismo (a). En todas las demás posiciones los átomos de helio presentarán una cierta polaridad debido a que el centro de la carga negativa no coincidirá con el de la positiva (b). Si dos átomos de helio convenientemente polarizados y orientados se acercan el uno al otro lo suficiente, la fuerza de atracción eléctrica puede ser lo bastante intensa como para que se produzcan uniones intermoleculares (c).

5.3 Fuerzas dipolo-dipolo permanentes.-

Si las moléculas tiene momento dipolar permanente, a las fuerzas de dispersión se les añade un nuevo tipo de fuerzas debida a las atracciones eléctricas entre los dipolos.

Esta fuerza afecta tanto más cuanto mas polar sea la molécula y hace que una sustancia siga siendo sólida o líquida a temperaturas superiores a las que cabría esperar por su tamaño.



Como regla general conviene recordar que:

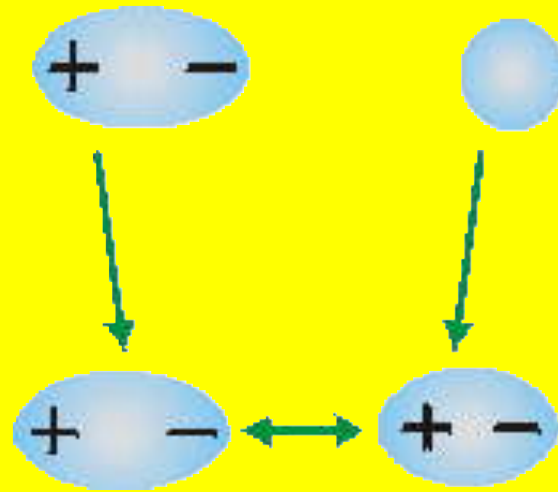
En **moléculas de masa similar**, la presencia de dipolos permanentes origina diferencias apreciables en los puntos de fusión y de ebullición.

En **moléculas de masa muy diferente**, las fuerzas de dispersión predominan sobre la contribución de los dipolos permanentes.

5.4 Fuerzas entre dipolos permanentes y dipolos inducidos.-

Esto ocurre entre moléculas, una apolar y otra polar. La molécula polar provoca la aparición de **dipolos inducidos** en las moléculas inicialmente apolares. De esta forma se produce una fuerza intermolecular adicional.

Este tipo de interacción explica la pequeña solubilidad en agua de disolventes orgánicos apolares, que deberían ser inmiscibles en ella.



Así el agua, cuya molécula es un dipolo, produce una pequeña polarización en la molécula no polar de oxígeno, la cual se transforma en un dipolo inducido. Esto hace que el oxígeno presenta cierta solubilidad en disolventes polares. Lo mismo le sucede al dióxido de carbono.

5.5 Enlace de hidrógeno.-

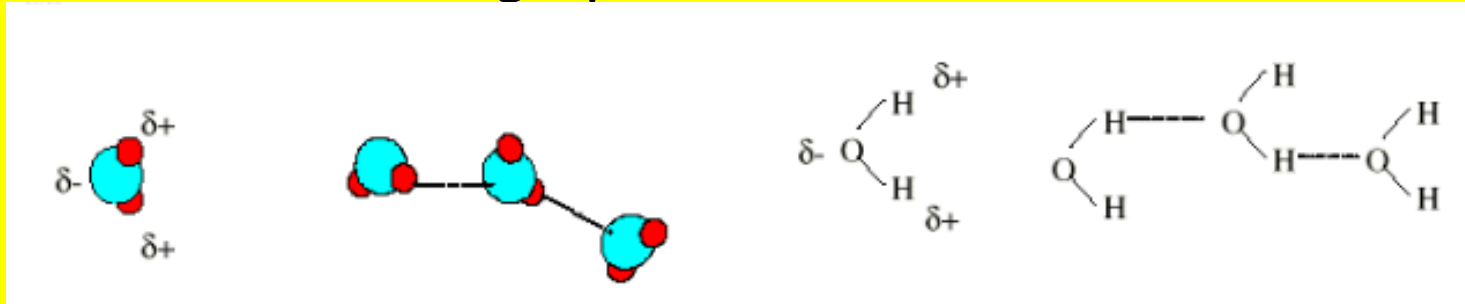
Es un tipo especial de fuerza intermolecular que confiere a las moléculas propiedades excepcionales. Es un caso extremo de **interacción dipolar** que se da entre moléculas polares solo cuando se cumplen los siguientes requisitos:

- Tiene que haber átomos de hidrógeno unidos a elementos químicos con átomos de **pequeño radio** y de carácter **muy electronegativo**. Esta situación solo se da cuando el átomo de hidrógeno está unido al flúor, al oxígeno y al nitrógeno.

- Simultáneamente se precisa que haya otros átomos pequeños y muy electronegativos que tengan pares de electrones no enlazantes. Los átomos vuelven a ser los mismos: F, O, N

El enlace de hidrógeno se produce por la fuerte atracción eléctrica entre el núcleo de hidrógeno y un par de electrones solitarios de la molécula vecina.

Simbólicamente, se representa como un enlace covalente, con una línea mas larga y discontinua.



La **energía** del enlace de hidrógeno es intermedia entre la de las fuerzas de Van der Waals y la de los enlaces covalentes. Otro aspecto importante es el **carácter direccional**. Es decir la línea de acción se dirige en una dirección del espacio, como en el enlace covalente y a diferencia del enlace iónico.

Cuando las moléculas se unen mediante enlaces de hidrógeno, las sustancias muestran **puntos de fusión y de ebullición anormalmente altos**.

El enlace de hidrógeno le confiere al agua algunas de sus propiedades mas características, que permiten la existencia de la vida en nuestro planeta.

- Elevados puntos de fusión y ebullición.
- Elevada capacidad calorífica.
- Elevada entalpía de vaporización

6. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS MOLECULARES

Son sustancias moleculares las constituidas por moléculas unidas entre sí por fuerzas intermoleculares. Se incluyen los gases nobles, que aunque están formados por átomos, se atraen igualmente por fuerzas intermoleculares.

- Los puntos de fusión y ebullición son bajos o muy bajos en comparación con los de los cristales covalentes, compuestos iónicos y metálicos.
- A temperatura ambiente, todos los gases y líquidos que se utilizan habitualmente son sustancias moleculares puras o disoluciones en las que el disolvente es molecular.

5.1 Propiedades de los sólidos moleculares. En moléculas grandes las fuerzas intermoleculares son más intensas y las sustancias son sólidas a temperatura ambiente.

-Baja densidad

-Blandos y frágiles

-Malos conductores del calor y de la electricidad

-Bajos puntos de fusión y ebullición, las moléculas apolares presentan los mas bajos puntos conocidos.

-Las moléculas polares son solubles en disolventes polares o con enlace de hidrógeno.

5.2 Propiedades de los líquidos moleculares.

Las propiedades mas importantes son la **capacidad como disolventes y la solubilidad.**

Los **líquidos polares, agua,** son capaces de disolver a los **sólidos iónicos** y producir **electrolitos.**

Es válido aquello de que “*semejante disuelve a semejante*”

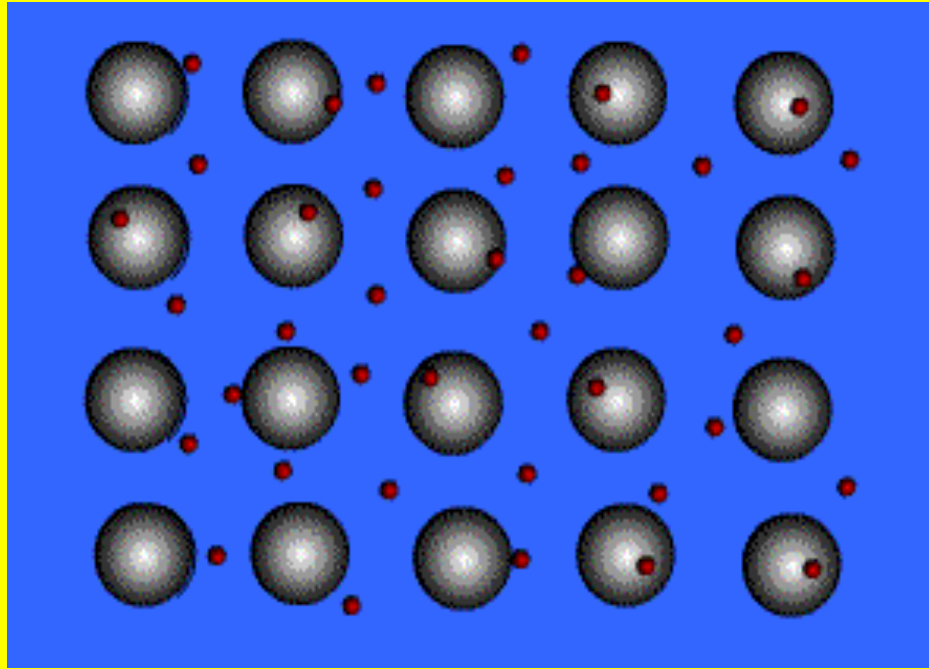
Los líquidos apolares disuelven a los apolares.

7. ENLACE METÁLICO

La mayoría de los elementos metálicos son metales, **sólidos cristalinos**, formados por **redes compactas** similares a las redes iónicas. Para explicar los enlaces que mantienen unidos los átomos en la red existen fundamentalmente dos teorías. Veremos este año la mas sencilla de ellas y dejaremos la mas compleja para el próximo curso

7.1. -TEORÍA DEL GAS ELECTRÓNICO O DE LA NUBE ELECTRÓNICA.

Como los metales tienen pocos electrones de valencia (1, 2 o 3), según esta teoría los átomos los ceden quedando como iones positivos y se forma una especie de "gas electrónico" o "nube electrónica" que se mueve entre los iones positivos. La estructura de red se forma debido a la fuerte atracción que se produce entre los cationes y los electrones que forman la nube.

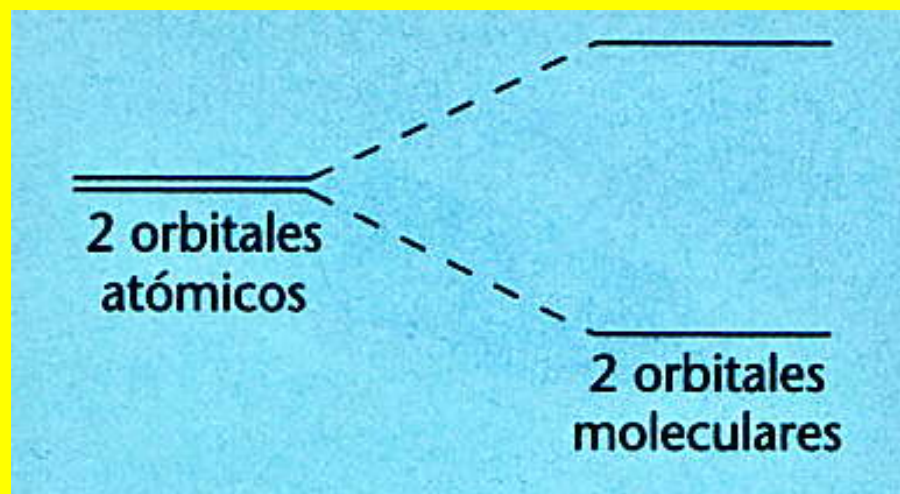


http://concurso.cnice.mec.es/cnice2005/93_iniciacion_interactiva_materia/curso/materiales/enlaces/metallico.htm

7.2.- TEORÍA DE BANDAS DE ENERGÍA

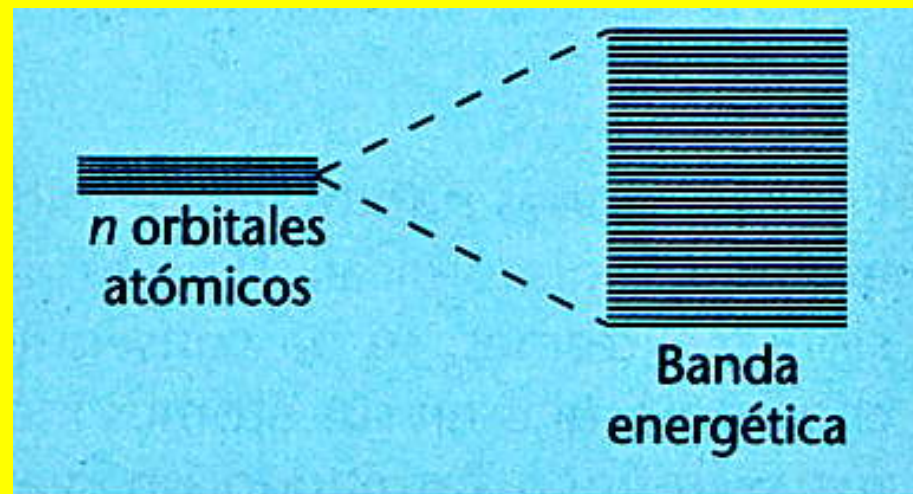
Según esta teoría los electrones de los enlaces se sitúan en **orbitales moleculares** que se han formado a partir de los **orbitales atómicos**. La mitad de estos orbitales moleculares será de **mayor energía** que los orbitales atómicos y la otra mitad de **menor energía**.

Por ejemplo, en un átomo de H a partir de sus dos orbitales 1s se forman 2 orbitales moleculares (σ y σ^*) uno de ellos tiene una energía menor y el otro energía mayor.



En el caso de que tuviéramos muchos átomos, se formarían también muchos orbitales moleculares (la mitad de mayor energía y la otra de menor energía que los orbitales atómicos), los cuales, debido a su pequeña diferencia de energías son indistinguibles experimentalmente. Estos orbitales moleculares no se tratan individualmente, sino que se consideran todos juntos como **banda de energía**.

Banda de energía por tanto se puede definir como conjunto de orbitales moleculares de energías muy próximas entre ellos indistinguibles experimentalmente y que por ello se consideran todos juntos.



Se produce una banda a partir de cada conjunto de orbitales atómicos.

Por ejemplo en el caso del litio, $1s^2, 2s^1$, se produce una banda por la combinación de los orbitales 1s, otra por combinación de los 2s y otra por combinación de los 2p. La primera estará llena, la 2ª estará a la mitad y la 3ª estará vacía.

Las bandas representan las **energías posibles de los electrones**. La zona energética entre las bandas es una **zona prohibida**.

Según los orbitales atómicos a partir de los que se forman las bandas, hay 3 tipos de bandas:

- **Bandas ocupadas:** Bandas que se forman a partir de **orbitales llenos de electrones** y que por tanto también estarán llenas de electrones. Como están llenas, los electrones no se pueden mover porque los niveles de la banda están todos llenos.

- **Banda de valencia:** se forma a partir de **orbitales atómicos parcialmente llenos** (por lo que ellas también estarán parcialmente llenas). Aquí los electrones sí que pueden moverse cuando se les aplica un campo magnético, porque la banda no está llena. Contiene electrones de valencia. Esta banda está formada por los orbitales moleculares de menor energía que los orbitales atómicos.

- **Banda de conducción:** Se forman a partir de **orbitales atómicos vacíos**. Facilitan la **conducción eléctrica** ya que los electrones de valencia pueden saltar a ellas y moverse libremente por todo el cristal metálico. Son de mayor energía que los orbitales atómicos.

Como los orbitales se van llenando de menor a mayor energía, primero se llena la banda de valencia y después la de conducción. Puede producirse que:

1. La banda de valencia está parcialmente ocupada y la banda de conducción está vacía.

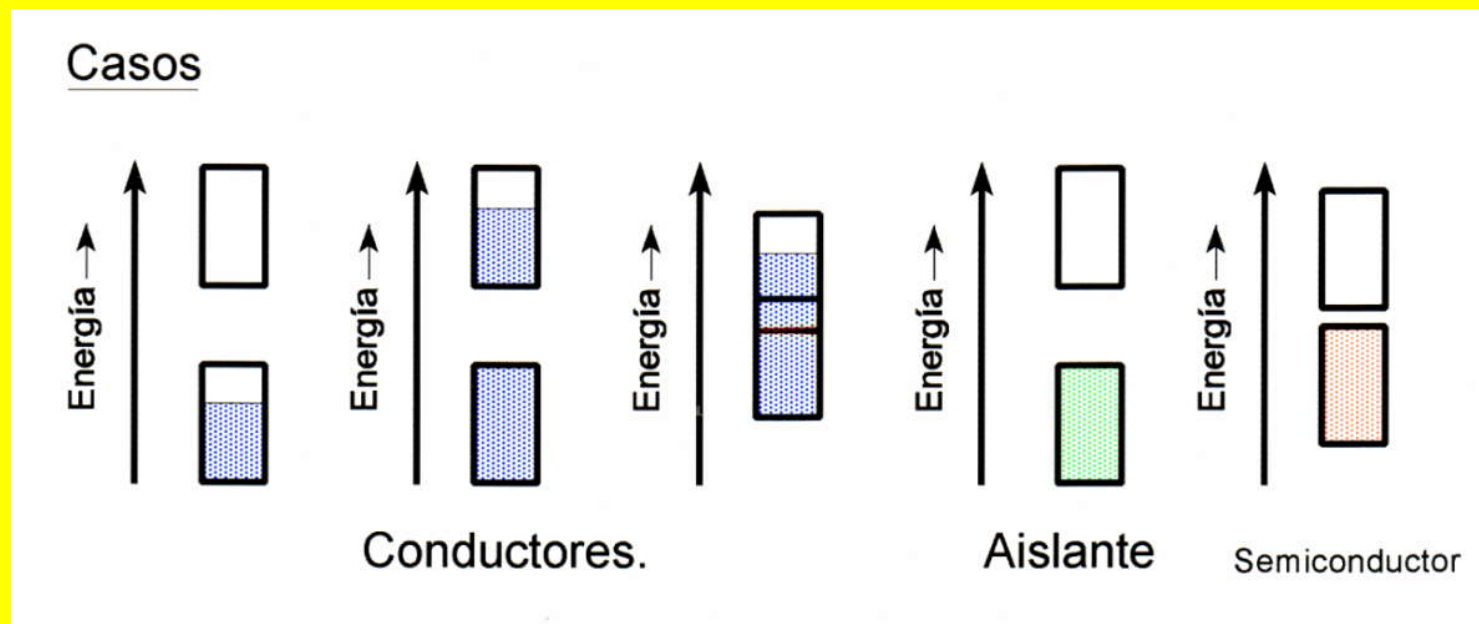
2. La banda de valencia está llena y la banda de conducción está parcialmente ocupada.

3. Las 2 bandas están solapadas.

En estos 3 casos las sustancias son conductoras de la corriente eléctrica, ya que si se les confiere energía a los electrones, suben de nivel.

4. Banda de valencia llena y banda de conducción vacía y una banda de energía prohibida lo suficientemente grande como para evitar que los electrones salten de una banda a otra. Si le damos mucha energía a los electrones pueden pasar a la banda de conducción; pero no lo consideramos conductor porque para ello se requiere mucha energía.

5. Banda de valencia llena y banda de conducción vacía y una banda de energía prohibida pequeña. En realidad es un aislante, pero si se cubren los niveles de energía prohibida con átomos se convierte en conductor. A este tipo de sustancias las denominamos semiconductoras.



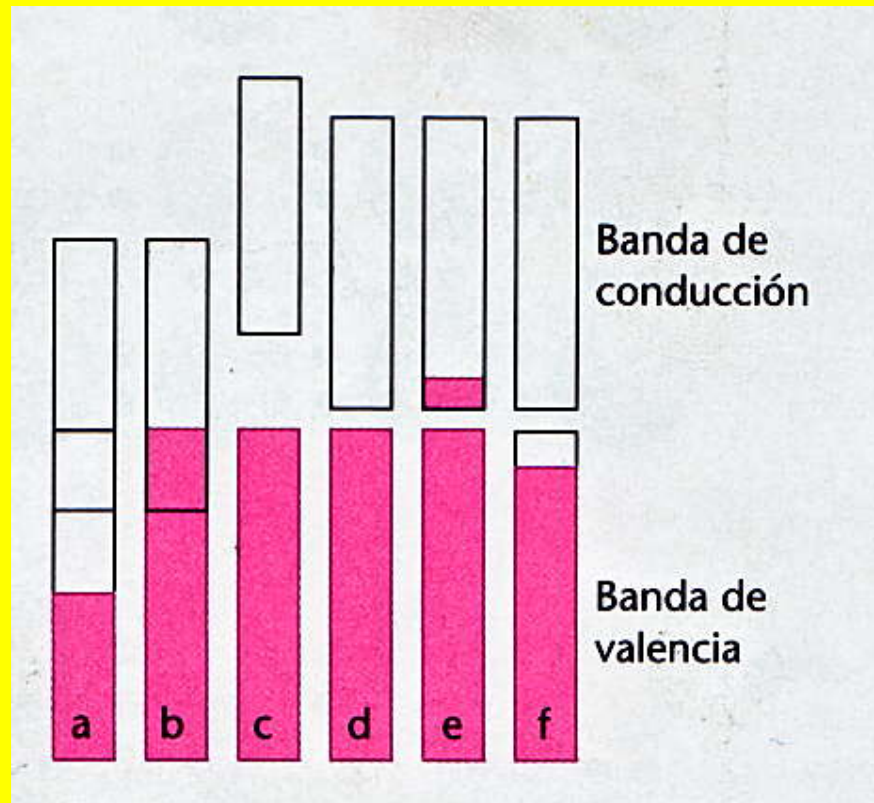


Fig. 3.35

Metal con la banda de valencia semillena y la de conducción superpuesta (a). Metal con la banda de valencia completamente llena y la de conducción superpuesta (b). No conductor con una separación energética elevada entre la banda de valencia llena y la de conducción (c). Semiconductor intrínseco con la banda de valencia llena y la de conducción a una diferencia energética escasa de la de valencia (d). Semiconductor tipo n : los electrones adicionales ocupan parte de la banda de conducción donde pueden moverse (e). Semiconductor tipo p : los defectos electrónicos vacían en parte la banda de valencia que se torna conductora (f).

7.3 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS

- Son **sólidos**, excepto el mercurio.
- Las temperaturas de **fusión** y **ebullición** son en general **altas**, dada la gran fortaleza del enlace metálico.
- La **dureza** depende de la **fortaleza del enlace**, que a su vez depende del número de electrones que formen la nube, a más electrones mayor dureza.
- Son **dúctiles y maleables**, es decir se pueden extender en hilos y laminarse con facilidad, sin que se rompan el cristal metálico, el desplazamiento de los cationes en la red metálica no produce situaciones distintas en ella de ahí su estabilidad.
- **No son solubles ni en disolventes polares ni apolares**, pues ninguno de estos disolventes interaccionan con los metales.

- Son **excelentes conductores de la corriente eléctrica**, esto es debido al movimiento de los electrones que forman la nube electrónica. Al aumentar la temperatura disminuye la conductividad pues aumenta la vibración de los iones positivos, dificultando el movimiento de los electrones a través del metal.
- Son también **conductores del calor**.