

El Enlace Químico

TEMA 4: EL ENLACE QUÍMICO

1 ENERGÍA Y ENLACE QUÍMICO

Todos los cuerpos en la naturaleza tienden a conseguir un estado de **máxima estabilidad** o de **mínima energía**.

Los físicos Lewis y Kossel propusieron en 1916 la llamada **Teoría del Octeto** (o Teoría del Octeto), por la cual, todos los átomos tienden a conseguir la estructura de gas noble ($1s^2$ o ns^2np^6), adquiriendo su máxima estabilidad, y por esa razón se unen entre sí, con objeto de lograr que todos ellos tengan su última capa electrónica **completa**. Esto lo consiguen **cediendo**, **captando** o **compartiendo** electrones de su último nivel energético.

Cuando dos átomos se aproximan, sus capas electrónicas comienzan a influirse mutuamente. Esta influencia puede conducir a una disminución de energía del sistema. En otras palabras, el sistema formado por los dos átomos unidos, puede ser más estable que los dos átomos separados. Se dice que las fuerzas atractivas dan lugar a **enlaces químicos**.

A una determinada distancia, las fuerzas repulsivas entre los núcleos y entre los propios electrones comienzan a actuar, incrementándose la energía y desfavoreciendo la unión atómica.

Las fuerzas atractivas y repulsivas, determinan la distancia (distancia de equilibrio) a la que se sitúan al fin los átomos; la distancia se conoce como **longitud de enlace**.

A la capacidad que tiene un átomo para combinarse con otros se la denomina **valencia**. Se mide por el número de electrones que es capaz de captar (**electrovalencia negativa**), perder (**electrovalencia positiva**), o compartir (**covalencia**), para adquirir una estructura estable.

Existen tres tipos principales de enlace químico:

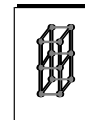
1. **Enlace iónico**: caracterizado porque la fuerza atractiva se produce entre cationes y aniones.
2. **Enlace covalente**: supone una compartición de electrones.

Hay muchos compuestos cuyos enlaces son intermedios entre el enlace iónico y el enlace covalente, y en los cuales conviene especificar **el tanto por ciento** de carácter iónico o covalente que poseen.

3. **Enlace metálico**: propio de metales y aleaciones, que se caracteriza por la gran movilidad de algunos de sus electrones.

Otros tipos de enlaces que también estudiaremos son los enlaces intermoleculares (atracciones entre moléculas ya formadas):

4. **Enlace de hidrógeno**: que sirve de unión entre las moléculas de algunas sustancias hidrogenadas.

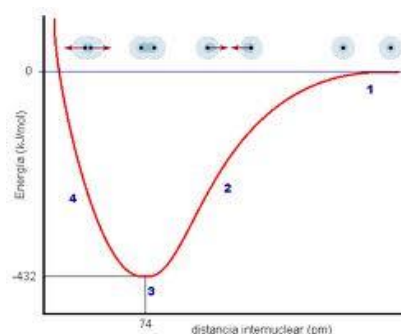


El Enlace Químico

5. **Fuerzas de Van der Waals:** que se ejercen entre cualquier tipo de molécula y que son responsables de la unión entre ellas. Se distinguen dos tipos: las fuerzas dipolo-dipolo (o de dipolo permanente) y las fuerzas de dispersión de London (o de dipolo inducido).

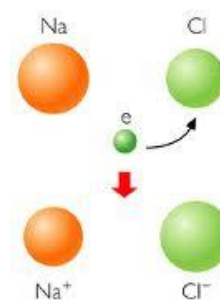
En la figura se muestra la curva de energía potencial de la molécula de H₂:

Al disminuir la distancia entre los núcleos, disminuye la energía potencial E_p , debido a la atracción nube electrónica-núcleo, y a continuación aumenta debido a la repulsión núcleo-núcleo. La longitud de enlace en equilibrio es la longitud del enlace en el mínimo de E_p .



2 EL ENLACE IÓNICO

El enlace iónico consiste en la unión por fuerzas electrostáticas (fuerzas de Coulomb) entre iones de distinto signo. El enlace se producirá entre átomos de elementos que posean diferentes electronegatividades. El compuesto resultante forma una **red tridimensional** sólida, muy estable llamada **crystal**. En la figura se muestra la formación de la red correspondiente al cloruro de sodio.

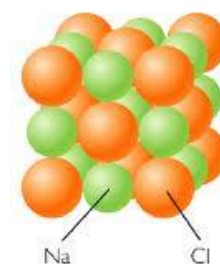


2.1 ESTUDIO ENERGÉTICO DEL ENLACE IÓNICO

Un metal necesita una cierta energía para liberar uno o varios electrones (E.I.), mientras que un no metal capta uno o varios electrones desprendiendo energía (A.E.). Se podría pensar que sólo se forman compuestos iónicos en el caso de que $A.E. > E.I.$, sin embargo, esto sólo sucede en muy contadas ocasiones, como el de la formación del compuesto fluoruro de cesio:

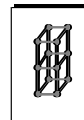
$$E.I. = 3,9 \text{ eV} \text{ y } A.E. = -4,12 \text{ eV.}$$

Lo más frecuente, en la mayoría de los compuestos iónicos es que $E.I. > A.E.$. Luego, deben intervenir otros factores en la formación del sólido iónico.



Ejercicio 1.- Hacer un estudio previo del posible enlace que formarían el cloro ($Z = 17$) y el sodio ($Z = 11$). La E.I. del sodio es 5,12 eV y el A.E. del cloro -3,78 eV. (Escribir las configuraciones electrónicas).

Se define la energía reticular (U) como "la energía liberada cuando se forma un mol de compuesto iónico a partir de sus iones componentes en estado gaseoso". La energía reticular es una buena medida de la cohesión que mantiene unidos a los iones en el cristal.



El Enlace Químico



La energía reticular (U) la calcularon por primera vez en 1918, Max Born y Alfred Lande, de forma aproximada, mediante una fórmula de la que se deduce que aumenta al hacerlo la carga de los iones y al disminuir el radio de los mismos:

$$U = N_A \cdot M \cdot K \cdot \frac{q_a \cdot q_c}{d_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

En esta ecuación, N_A es el número de Avogadro, M la constante de Madelung, K es la constante de Coulomb en el vacío, q_a es la carga del anión, q_c es la carga del catión, d_e es la distancia de enlace ($d_e = r_{\text{anión}} + r_{\text{catión}}$) y n es el factor de compresibilidad o de Born-Landé.

La constante de Madelung (M) representa las interacciones eléctricas de un ión en concreto con los iones más alejados. El factor de compresibilidad (n) representa las repulsiones entre las capas electrónicas de los iones en contacto

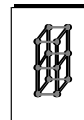
Podemos analizar los valores de la energía reticular en función del radio y de la carga del catión, manteniendo el mismo anión, para diferentes compuestos iónicos:

Compuesto	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
Radio del catión (nm)	0,031	0,066	0,099	0,113	0,095	0,066	0,054
Carga del catión	+2	+2	+2	+2	+1	+2	+3
U (kJ/mol)	3004	2477	2268	2142	787	2477	5376

Los factores de los que depende la energía reticular son (al ser siempre negativa consideraremos siempre valores absolutos):

* **A menor tamaño de los iones mayor será "U"**: Así el BeCl₂ (Be²⁺ y Cl⁻) tendrá "U" mayor que el SrCl₂ (Sr²⁺ y Cl⁻).

* **A mayor carga de los iones mayor será "U"**: Así el AlCl₃ (Al³⁺ y Cl⁻) tendrá "U" mayor que el NaCl (Na¹⁺ y Cl⁻).



El Enlace Químico

Ciclo de Born-Haber

La mayoría de las veces el cálculo de la energía reticular mediante la ecuación anterior resulta inexacto, ya que no se conocen con precisión la constante de Madelung ni el factor de compresibilidad del cristal. Por ello, se suele recurrir a un método basado en el balance energético del proceso de formación del cristal, conocido como ciclo de Born-Haber.

El ciclo de Born-Haber se basa en el hecho de que la energía asociada a una reacción química es la misma si la reacción se verifica directamente, en una sola etapa, como si tiene lugar a través de varias etapas. Este enunciado constituye la Ley de Hess.

Los factores que influyen en la formación de los compuestos iónicos, están relacionados con los estados de agregación de la materia (sólido, líquido, gaseoso):

- El metal se encuentra inicialmente en estado sólido.
- El no metal, que puede ser gaseoso, ya se presenta en forma diatómica.
- Las sustancias iónicas formadas no son gaseosas, sino sólidas, agrupados los iones en redes relativamente rígidas.

Todos los factores enumerados que intervienen quedarían expuestos de la siguiente forma:

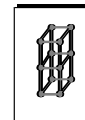
a) **Sublimación (S)**: paso del estado sólido al gaseoso por parte del metal, supone absorción de energía.

b) **Disociación (D)**: por parte de las moléculas del no metal. Si son diatómicas se necesitará absorber la mitad del calor de disociación.

c) **Ionización del metal gaseoso (E.I. también llamada potencial de ionización P.I.)**: equivale a suministrar energía coincidente con la energía o potencial de ionización.

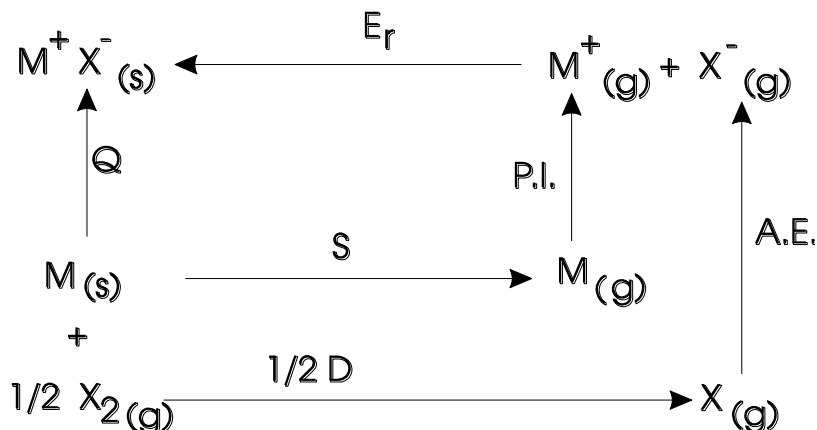
d) **Ionización de los átomos no metálicos gaseosos (A.E.)**: donde se libera una energía coincidente con la afinidad electrónica.

e) **Ordenación de los iones gaseosos (E_r)**: para originar el cristal iónico. Supone la liberación de una energía llamada energía de red (representada por E_r o U), puesto que el cristal es más estable que la forma gaseosa. Esta energía es la que se desprende cuando se forma el cristal, es por tanto una medida de la estabilidad de éste. Tiene un origen fundamentalmente electrostático, por lo que se verá favorecida por la mayor carga de los iones y debilitada cuando aumente la distancia entre ellos (mayor radio iónico).



El Enlace Químico

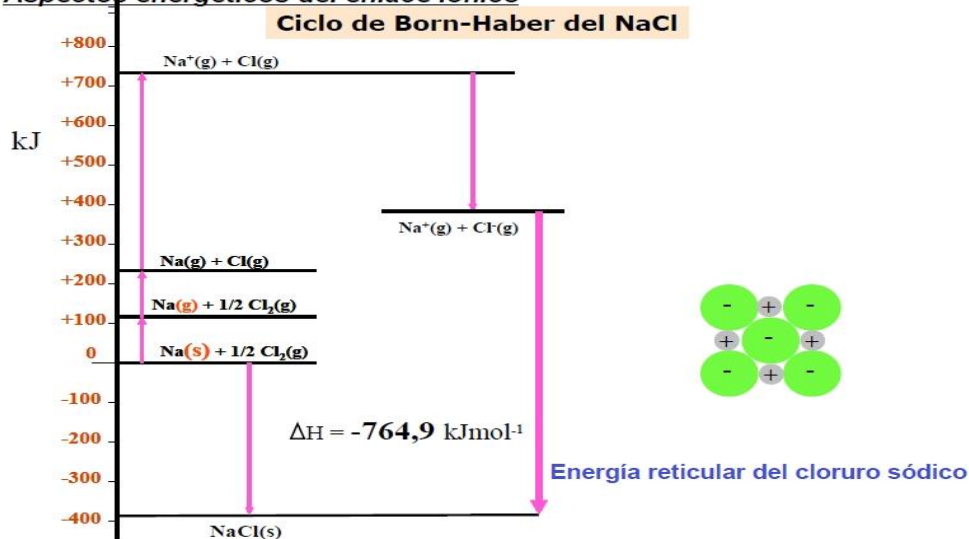
El balance energético (**Ciclo de Born-Haber**) quedaría esquematizado:



Podemos escribir: Q (calor de formación) = $S + 1/2 D + \text{P.I.} + \text{A.E.} + E_r$

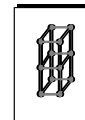
Las energías desprendidas (A.E., E_r y Q) se consideran negativas, mientras que las energías absorbidas (S , D , P.I.) son positivas. Los valores elevados de la energía de red **compensan** con creces el desfavorable balance energético de la formación de un ión positivo y otro negativo, se dice que es un **proceso exotérmico**.

Aspectos energéticos del enlace iónico



Ejercicio 2.- Calcular la energía de formación del cloruro de sodio sabiendo que $S_{(\text{Na})} = 26 \text{ kcal/mol}$; $D_{(\text{Cl}_2)} = 57,6 \text{ kcal/mol}$; $E.I._{(\text{Na})} = 119,6 \text{ kcal/mol}$; $A.E._{(\text{Cl})} = -87 \text{ kcal/mol}$; $E_r_{(\text{NaCl})} = -184 \text{ kcal/mol}$.

Ejercicio 3.- Haz un esquema del ciclo de Born- Haber para el CaCl_2 y calcula ΔH_f de $\text{CaCl}_2(s)$ utilizando los valores de las energías de los procesos: Sublimación del calcio= $178,2 \text{ kJ/mol}$; Disociación de la molécula de cloro= $243,2 \text{ kJ/mol}$; Primera energía de ionización del calcio= 590 kJ/mol ; Segunda energía de ionización del calcio= 1145 kJ/mol ; Afinidad electrónica del cloro= $-348,0 \text{ kJ/mol}$; Energía de red del $\text{CaCl}_2 = -2223 \text{ kJ/mol}$



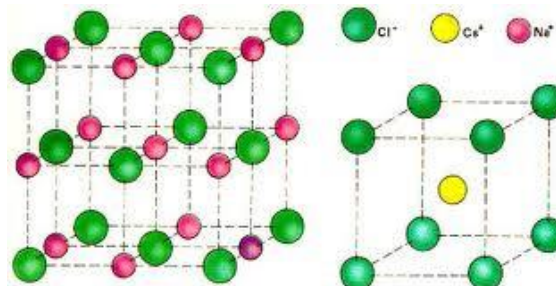
El Enlace Químico

3 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

3.1 Redes cristalinas

En el cristal iónico, cada ion de un elemento se encuentra rodeado de otros iones del mismo y diferente signo.

Se denomina **índice de coordinación, IC**, al número de iones de un signo que se sitúa alrededor de otro signo opuesto. Este número, así como la disposición espacial de los iones, depende del tamaño de los propios iones, y de la necesidad de que se conserve la neutralidad eléctrica de la red.



Al cristalizar (por ejemplo) el cloruro de sodio, los iones de sodio ocupan los vértices y los centros de las caras de un cubo. Los iones de signo contrario (cloro), se colocan en los centros de las aristas y en el centro geométrico del cubo. Cada ión de un signo, por tanto, se rodea de 6 iones de signo contrario: $IC = 6$. Se obtiene una **red cúbica centrada en las caras**, donde cada ión ocupa el centro de un **octaedro regular** en cuyos vértices se sitúan los iones de signo contrario.

Al cristalizar el cloruro de cesio su índice es 8, un ión de un signo situado en el centro de un cubo, se rodea de 8 iones de signo contrario situados en los vértices de dicho cubo. La red cristalina es distinta a la del cloruro de sodio, siendo una **red cúbica centrada en el espacio**, en la que cada ión se encuentra en el centro de un cubo, en cuyos vértices se sitúan iones de carga opuesta. A continuación se muestran algunos ejemplos de redes cristalinas iónicas:

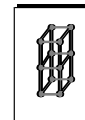
Tipo de red cristalina	Índice de coordinación (catión, anión)	Compuestos iónicos representativos
Cúbica centrada en las caras	(6,6)	NaCl, LiCl
Cúbica centrada en el cuerpo	(8,8)	CsCl, CsBr
Tetraédrica	(4,4)	ZnS, BeO
Tipo fluorita (CaF ₂)	(8,4)	CaF ₂ , BaCl ₂
Tipo rutilo (TiO ₂)	(6,3)	TiO ₂ , SrO ₂

La estabilidad de la red cristalina dependerá del tamaño de los iones (cuanto más compacta sea la red cristalina y, por tanto, cuanto más parecidos sean el tamaño del anión y del catión) y de la diferencia de electronegatividades (cuanto mayor sea la diferencia entre los átomos de partida).

3.2 Puntos de fusión y ebullición

Debido a que las fuerzas electrostáticas son elevadas, sólo a temperaturas altas podrá adquirirse la energía necesaria para vencer las fuerzas de atracción. Por tanto los puntos de fusión y ebullición de los compuestos iónicos son **elevados**.

Sustancia	Li F	Na Cl	Mg Cl ₂	K I
P.F. (°C)	870	801	716	681
P.E. (°C)	1 681	1 442	1 418	1 324



El Enlace Químico

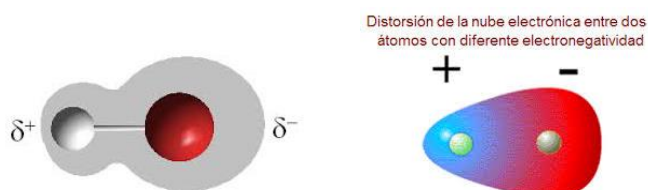
3.3 Otras propiedades

Su dureza es alta, y poseen coeficientes de dilatación pequeños.

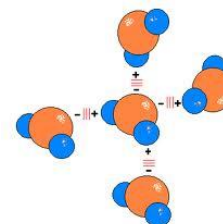
Su conductividad eléctrica es buena, cuando están fundidos (**conductores de segunda clase**).

Su solubilidad es alta en disolventes **polares** (una sustancia es polar si su carga está repartida en zonas determinadas en el interior de la molécula, como es el caso del agua, amoníaco,...); en cambio, es baja, en disolventes **apolares** (carga repartida por toda la molécula (benceno C_6H_6 , tetracloruro de carbono CCl_4 ,...)).

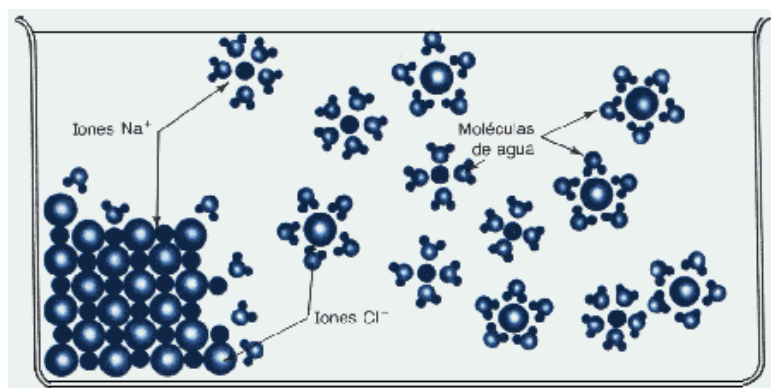
El carácter iónico de un enlace está relacionado con una magnitud vectorial llamada **momento dipolar**, cuya dirección es la de la línea de enlace, y cuyo sentido va de la carga positiva a la negativa:

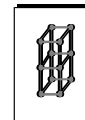


Su módulo vendrá dado por: $\mu = q \cdot d$, donde q es la carga y d la distancia que los separa; su unidad es el debye ($1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C m$). En la figura se muestran varias moléculas polarizadas de agua:



Una vez disuelto, cada ión queda en disolución rodeado de moléculas dipolares (forman dipolos eléctricos) del disolvente. En este caso se dice que el ión está **solvatado**. El fenómeno es debido a que cuando en un disolvente polar, se introduce un compuesto iónico, los iones de su superficie atraen a las moléculas dipolares del disolvente, y en esa interacción se desprende una cierta cantidad de energía, que en caso de ser superior a la de la red, provoca el **desmoronamiento** del cristal iónico y su disolución:





El Enlace Químico

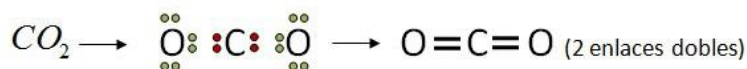
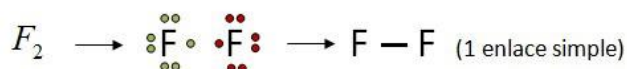
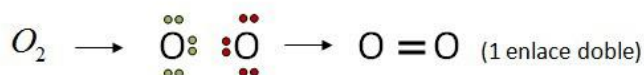
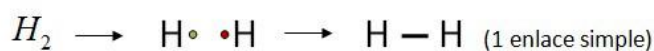
4 EL ENLACE COVALENTE. TEORÍA DE LEWIS.

El enlace iónico no es el más frecuente, siendo mucho más abundantes aquellas sustancias que no se disocian por simple fusión o disolución, y que, por lo tanto, en esas condiciones no son conductoras de la corriente eléctrica.

Por otra parte, el enlace entre átomos no metálicos no puede explicarse con una transferencia de electrones, ya que ambos elementos necesitan un aporte electrónico que les permita adquirir la configuración de gas noble.

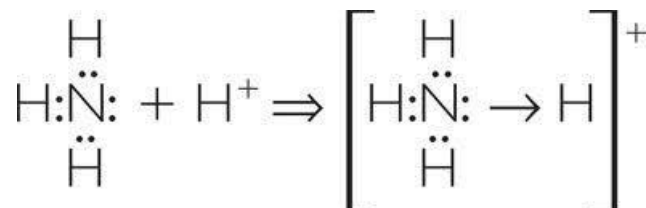
Se denomina **enlace covalente** al tipo de enlace donde los átomos **comparten electrones**, alcanzando así, la estructura de gas noble.

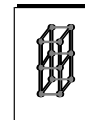
La propuesta fue lanzada por G. N. Lewis, de este modo:



El enlace covalente consiste en la unión de átomos, que mediante compartición de electrones, adquieren configuración electrónica estable. Es posible, por tanto, la formación de enlaces múltiples, a cada par de electrones compartidos se le llama **doblete electrónico**. Se denomina **covalencia** de un átomo al número de pares de electrones que comparte con otros átomos.

En la formación del enlace covalente es posible que sea uno de los átomos el que ceda los dos electrones que forman el enlace, en este caso, se trata de un **enlace covalente coordinado o dativo**. Esto ocurre en la formación del ión amonio:





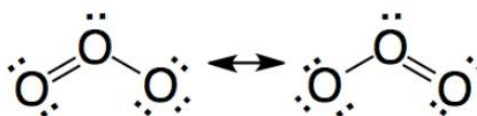
El Enlace Químico

Algunas especies químicas se pueden representar de varias formas alternativas, de manera que, aunque ninguna de ellas nos proporcione la imagen exacta de lo que ocurre, se considera que su comportamiento es intermedio entre todas ellas. En este caso se dice que la especie en cuestión es un **híbrido de resonancia** de todas las formas alternativas.

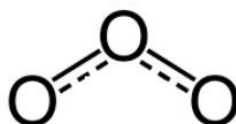
Además, estas especies químicas se representan mediante una estructura que tiene **enlaces deslocalizados**, es decir, en ella los electrones del enlace no están asignados a ningún par de átomos en concreto, sino que son compartidos por toda la molécula, lo que se representa con una línea discontinua.

OZONO

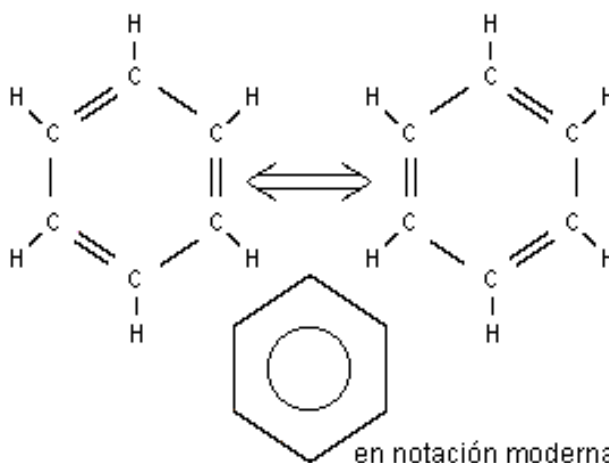
O_3



Experimentalmente se sabe que los dos enlaces son iguales.

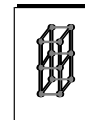


ESTRUCTURA RESONANTE



Ejercicio 4: Dibuja las estructuras de Lewis para los siguientes iones y moléculas: ClO^- , C_2H_6 , HCN , CO_3^{2-} , CO_2 , N_2 , NO , PO_4^{3-} , SeF_4 , CS_2 , BF_4^- , CCl_4 , SO_4^{2-} .

La Teoría de Lewis para el enlace covalente, aunque interpreta bastante bien algunas de las características de estos compuestos, no explica adecuadamente otras; por ejemplo, no justifica la ordenación espacial de algunos compuestos como pueden ser la estructura angular de la molécula de agua o la formación piramidal de la molécula de amoníaco.



El Enlace Químico

4.1 MÉTODO DE V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Para predecir la geometría de las moléculas se hace uso de unas reglas sencillas basadas en la **Teoría de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia** (RPECV).

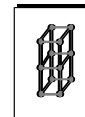
Según esta teoría, las moléculas adoptan la estructura geométrica idónea en función del número de pares de electrones alrededor de un átomo (según la Teoría de Lewis), ya sean enlazantes o no enlazantes, adquiriendo una estructura que haga minimizar las repulsiones entre dichos electrones y adquiriendo la forma más estable de los ángulos de enlace dentro de ella. Si se representa por **PS** al par solitario de electrones y por **PE** al par enlazante de electrones, las repulsiones decrecen en el orden: **PS-PS > PS-PE > PE-PE**.

Así es posible encontrar las estructuras regulares: lineal, plana trigonal, tetraédrica, bipirámida trigonal y octaédrica y bipirámida pentagonal.

Cuando los átomos o grupos de átomos son diferentes o cuando algunas de las posiciones están ocupadas por PS de electrones, resultan desviaciones de las formas regulares, así nos encontramos con geometrías: en V, piramidal trigonal, tetraedro irregular, forma de T, lineal, piramidal cuadrada y plano cuadrada.


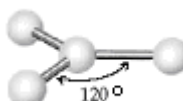
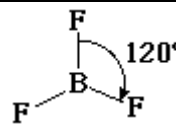
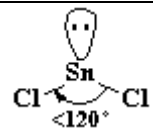
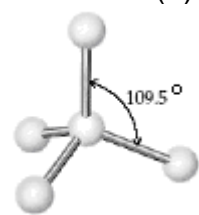
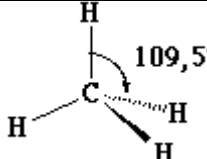
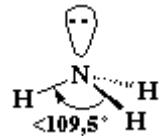
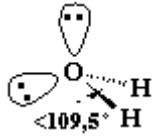
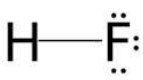
En la página siguiente se muestran las geometrías más importantes de algunas moléculas sencillas, donde el átomo A es el central, X el átomo que se une a él (mediante PE) y E el número de electrones desapareados (PS).

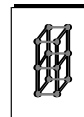
Ejercicio 5: Predecir la geometría de las moléculas siguientes según la teoría de V.S.E.P.R.: BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , SnCl_2 , NH_3 y H_2O .



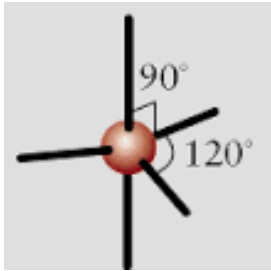
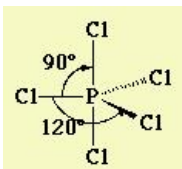
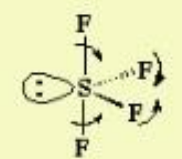
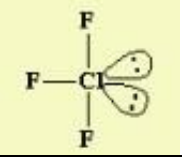
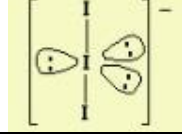
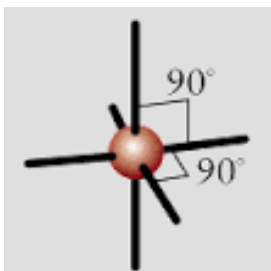
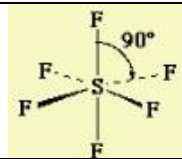
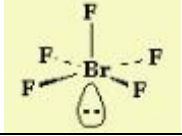
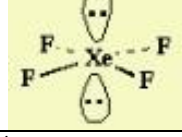
El Enlace Químico

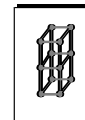
TEORÍA DE REPULSIÓN DE LOS ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA MODELO VSEPR

ORDENAMIENTO GENERAL (pares de electrones de valencia del átomo central)	Pares de electrones enlazantes (X) y no enlazantes (E)	Geometría de la molécula	EJEMPLO
Lineal (2) 	2 pares enlazantes AX_2	Lineal	$BeCl_2$ $Cl-Be-Cl$
Triangular (3) 	3 pares enlazantes AX_3	Triángulo equilátero	BF_3 
	2 pares enlazantes + 1 par no enlazante AX_2E	Angular	$SnCl_2$ 
Tetraedro (4) 	4 pares enlazantes AX_4	Tetraedro regular	CH_4 
	3 pares enlazantes + 1 par no enlazante AX_3E	Pirámide trigonal	NH_3 
	2 pares enlazante + 2 pares no enlazantes AX_2E_2	Angular	H_2O 
	1 par enlazante + 3 pares no enlazante AXE_3	Lineal	HF 



El Enlace Químico

ORDENAMIENTO GENERAL (pares de electrones de valencia del átomo central)	Pares de electrones enlazantes (X) y no enlazantes (E)	Geometría de la molécula	EJEMPLO
<p style="text-align: center;">Bipirámide triangular (5)</p> 	5 pares enlazantes AX_5	Bipirámide trigonal	PCl_5 
	4 pares enlazantes + 1 par no enlazante AX_4E	Forma de Balancín	SF_4 
	3 pares enlazantes + 2 pares no enlaz. AX_3E_2	Forma de T	ClF_3 
	2 pares enlazantes + 3 pares no enlaz. AX_2E_3	Lineal	$(I_3)^{1-}$ 
	1 par enlazante + 4 pares no enlazantes AXE_4	Lineal	$(XeF)^{1-}$
<p style="text-align: center;">Bipirámide cuadrangular u octaedro (6)</p> 	6 pares enlazantes AX_6	Bipirámide cuadrangular	SF_6 
	5 pares enlazantes + 1 par no enlazante AX_5E	Pirámide cuadrangular	BrF_5 
	4 pares enlazantes + 2 pares no enlaz. AX_4E_2	Cuadrangular	XeF_4 
	3 pares enlazantes + 3 pares no enlaz. AX_3E_3	Forma de punta de flecha	$(XeF_3)^{1-}$
	2 pares enlazantes + 4 pares no enlaz. AX_2E_4	Lineal	$(XeF_2)^{2-}$
	1 par enlazante + 5 pares no enlazantes AXE_5	Lineal	$(XeF)^{3-}$

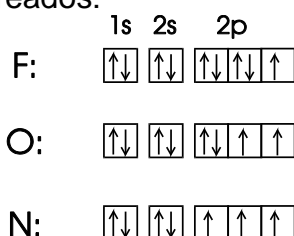


El Enlace Químico

4.2 TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA CON ORBITALES ATÓMICOS

Fue desarrollada por Heitler y London (1927), y ampliada y mejorada por Pauling y Slater (1931). Su base es la **mecánica cuántica**, y se basa en considerar que cuando dos átomos se aproximan sus orbitales atómicos se **solapan** entre sí, produciéndose un enlace siempre que los electrones de cada orbital sean antiparalelos (spines opuestos): al interpenetrarse los orbitales atómicos y producirse su solapamiento tiene lugar un **aumento de la densidad electrónica** en el espacio comprendido entre los dos núcleos, con lo que disminuye la fuerza de repulsión entre ellos, formándose un enlace. Los electrones ya apareados en los átomos, no formarán parte en el enlace covalente.

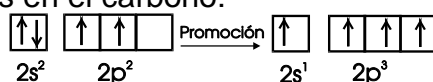
Un átomo puede formar un número de enlaces covalentes igual al número de electrones sin emparejar que posea. Este número se designa con el nombre de covalencia. El flúor, el oxígeno y el nitrógeno, tienen, respectivamente, unos, dos y tres electrones desapareados:



Las covalencias respectivas son 1, 2 y 3, y pueden formar ese mismo número de enlaces covalentes.

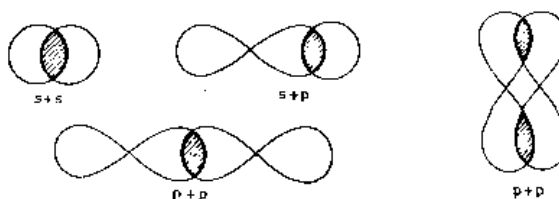
Hay veces en que electrones situados en orbitales próximos energéticamente hablando, promocionan de uno a otro orbital, multiplicándose las valencias de dicho elemento. Por ejemplo, si en lugar de tratarse del flúor (que no tiene orbitales d por ser del periodo 2), se tratase del cloro, muy próximos a los orbitales 3p se sitúan los 3d, por lo que el cloro puede promocionar electrones a estos orbitales, quedando desapareados 1, 3, 5 ó 7 electrones, de ahí las valencias múltiples del cloro.

Otro ejemplo lo tenemos en el carbono:

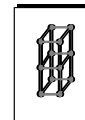


El enlace será tanto más fuerte cuanto mayor sea el solapamiento entre los orbitales. Si es grande, el enlace se llama σ (sigma), si el solapamiento es pequeño, se denomina π (pi).

En la figura se observa que los enlaces σ se forman por **solapamiento frontal** de dos orbitales (**s + s**, **s + p**, **p + p** con el mismo eje); por el contrario, cuando se solapan dos orbitales p con ejes paralelos, **solapamiento lateral**, el enlace será π .



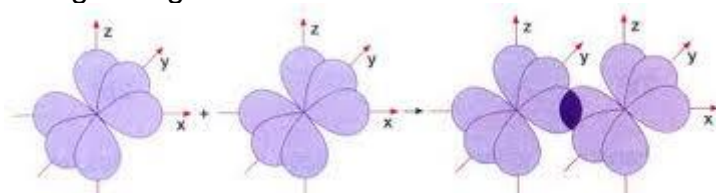
Cuando dos átomos de flúor se acercan, se produce un solapamiento frontal entre sus orbitales 2p semillenos, lo que se traduce en la formación de un orbital σ ,



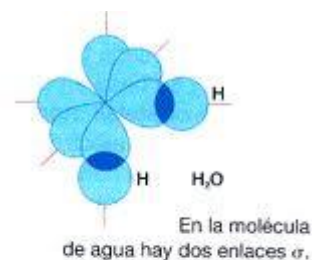
El Enlace Químico

que mantiene unidos los dos átomos de flúor, originando la molécula F_2 , la cual es **lineal**.

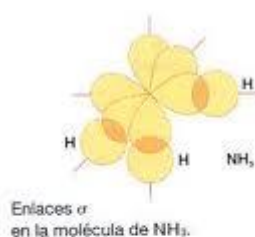
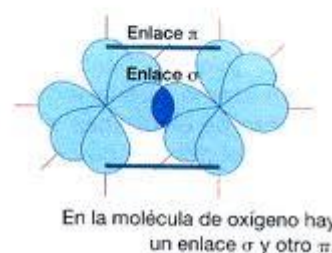
Se aprecia en la figura siguiente:



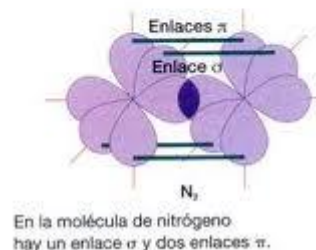
El oxígeno, ya que su covalencia es 2, puede formar dos enlaces covalentes; cuando dichos enlaces tienen lugar con otros átomos distintos como, por ejemplo, el hidrógeno, se producen mediante solapamientos frontal de orbitales (enlace σ). A la vista de lo expuesto se deduce que la molécula de agua es **angular**, pues proviene del solapamiento con dos orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno, de dos orbitales 2p del oxígeno dirigidos perpendicularmente, si bien el ángulo observado experimentalmente, **$104^\circ 40'$** , difiere del teórico (**90°**), debido a las posibles repulsiones entre las nubes y entre los núcleos:



Si se unen dos átomos de oxígeno entre sí, para formar la molécula O_2 , dos orbitales 2p (de cada átomo), se solapan frontalmente (enlace σ), y otros dos lateralmente (enlace π). La suma de estos enlaces se conoce como **enlace doble** ($O=O$), más fuerte y de menor longitud que uno sencillo, si bien su energía es menos del doble de la que corresponde a un enlace sencillo:



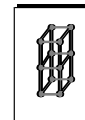
El nitrógeno, que tiene tres electrones sin emparejar, cuando se une con otros átomos, como por ejemplo, flúor o hidrógeno, forma tres enlaces covalentes σ . En la figura, se representa la geometría de la molécula de amoníaco. La molécula es **piramidal**, con ángulos de **108°** , algo mayores que los teóricos (**90°**), a causa de las repulsiones entre las nubes electrónicas y los núcleos:



También se pueden unir dos átomos de nitrógeno entre sí, originando la molécula de N_2 . En este caso se solapan frontalmente dos orbitales p (uno de cada átomo), y los orbitales p restantes se solapan lateralmente; se forman, en consecuencia, un enlace σ y otros dos π ; la suma de los tres se conoce como **enlace triple** ($N \equiv N$), el cual confiere a la molécula una gran

estabilidad:

Ejercicio 6: Señalar cómo deben ser el solapamiento de orbitales para formar las moléculas de los compuestos Cl_2 y PH_3 .



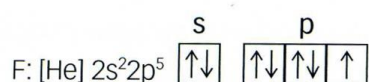
El Enlace Químico

4.3 TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA CON ORBITALES HÍBRIDOS

La teoría del enlace de valencia con orbitales atómicos sirve para justificar la geometría molecular de algunas moléculas, pero no de otras. Por ejemplo, en la molécula de BeF_2 :

- 1) ¿Cómo es posible que el berilio forme enlace si sus dos electrones de valencia se encuentran apareados?

Es aquí donde entra en juego el concepto de promoción electrónica. Ésta consiste en aportar energía extra a los electrones apareados de la capa de valencia para que ocupen un orbital de mayor energía y permitan al átomo tener más electrones desapareados y, por tanto, formar el número de enlaces que necesita.

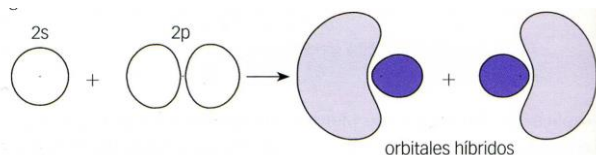


- 2) ¿Cómo es posible que la geometría sea lineal y con la distancia de enlace Be-F igual para los dos átomos de flúor?

La Teoría de Enlace de Valencia introduce el concepto de hibridación de orbitales para explicar los datos experimentales de las moléculas (distancias y ángulos de enlace).

La hibridación consiste en hacer una combinación de los orbitales del átomo central para formar unos orbitales híbridos (semejantes) que cumplan con los datos experimentales del enlace. Se forman tantos orbitales híbridos como orbitales atómicos se combinen. Todos son isoenergéticos, es decir, los electrones alojados en ellos tienen la misma energía. En los orbitales híbridos también se cumple el principio de exclusión de Pauli y, por tanto, cada orbital solo podrá alojar dos electrones, que se diferenciarán en su número de espín (+1/2 o -1/2).

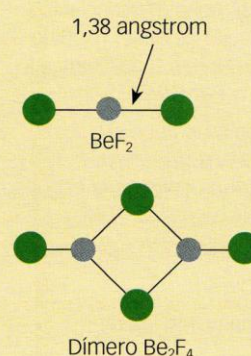
En el caso de la molécula de BeF_2 , necesitamos formar dos orbitales híbridos lineales con un orbital 2s y un orbital 2p del berilio (átomo central), de la siguiente manera:

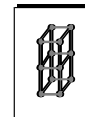


Según Linus Pauling (1931) para construir los orbitales híbridos se procede de la siguiente forma: se hace la configuración electrónica del átomo central, se sitúan los electrones de valencia en sus correspondientes orbitales (en forma de casilleros), posteriormente se distribuyen de tan forma que queden el mayor número de ellos desapareados (en disposición de formar enlace), aunque para ello haya que promocionarlos; por último se hibridan, es decir, se mezclan todos aquellos orbitales

Aunque en principio podríamos pensar que el enlace entre el Be y el F es iónico, se sabe experimentalmente que forma dimeros, Be_2F_4 , y clústers con unidades variables de BeF_2 , $(\text{BeF}_2)_n$.

A una temperatura elevada forma moléculas lineales de BeF_2 , lo que confirma su carácter covalente, con una distancia de enlace Be-F de 2,608 bohr, que equivale a 1,38 angstrom.





El Enlace Químico

que tengan un electrón desapareado. El resultado tiene que dar tantos orbitales híbridos como orbitales originales hayamos hibridado

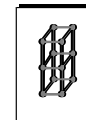
La geometría de la molécula suele coincidir con la predicha por la teoría de RPECV, pero ahora parece mucho más lógica.

Hibridación sp	Hibridación sp ²	Hibridación sp ³
<p>Combinación: 1 orbital tipo s con 1 orbital tipo p</p>	<p>Combinación: 1 orbital tipo s con 2 orbitales tipo p</p>	<p>Combinación: 1 orbital tipo s con 3 orbitales tipo p</p>
<p>Hibridación en la dirección del eje OX</p>	<p>Hibridación en el plano OXY</p>	<p>Hibridación en todas las direcciones del espacio</p>
<p>Al hacer coincidir los centros de los 2 orbitales híbridos sp, el ángulo que forman sus ejes es 180°.</p> <p>$\alpha = 180^\circ$</p>	<p>Al hacer coincidir los centros de los 3 orbitales híbridos sp², el ángulo que forman sus ejes es 120°.</p> <p>$\alpha = 120^\circ$</p>	<p>Al hacer coincidir los centros de los 4 orbitales híbridos sp³, el ángulo que forman sus ejes es 109° 28' 16" ≈ 109,5°.</p> <p>$\alpha \approx 109,5^\circ$</p>

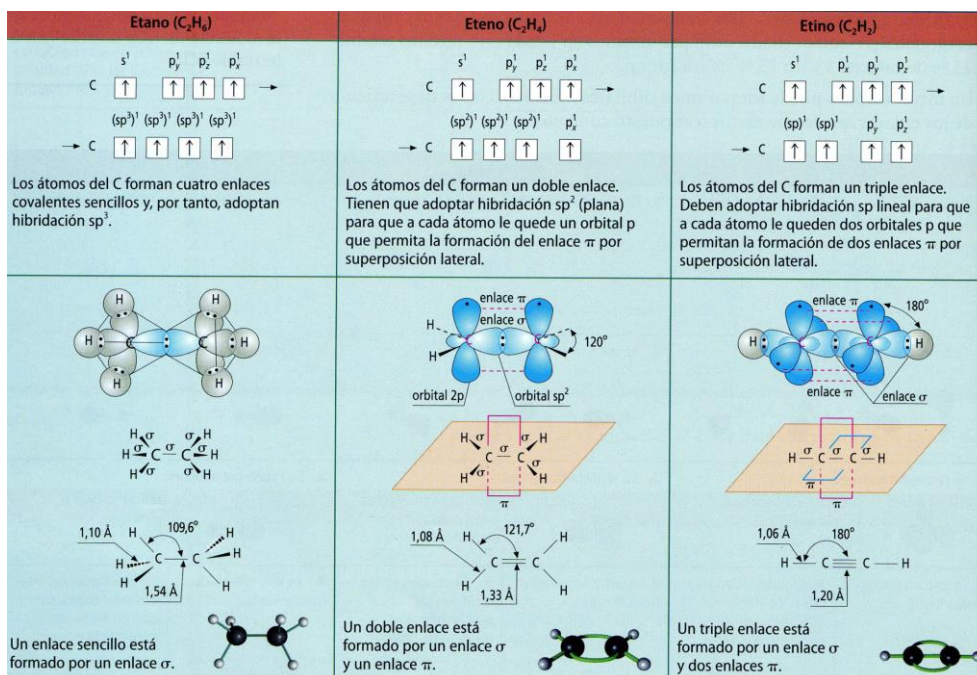
Algunos ejemplos de hibridación:

	(1)	(2)	(3)
(a) Tipo de hibridación	<p>C</p>	<p>B</p>	<p>Be</p>
(b) Orientación de los orbitales híbridos			
(c) Geometría de la molécula	<p>Tetraédrica</p>	<p>Triangular plana</p>	<p>Lineal</p>

Se vuelve a tratar los orbitales híbridos en el apartado 2 del Tema 8 "Química del carbono".



El Enlace Químico



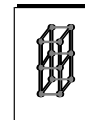
Ejercicio 7: Indica el tipo de hibridación que debe tener el átomo central en cada uno de los compuestos del ejercicio 5 para justificar la geometría de la molécula (BeCl₂, BCl₃, CCl₄, SnCl₂, NH₃ y H₂O).

4.4 POLARIDAD

Para explicar el comportamiento de las sustancias covalentes es muy importante tener en cuenta la polaridad de las moléculas. Aunque ya avanzamos algo cuando explicamos la solvatación de los compuestos iónicos, es ahora cuando tenemos que estudiarla más detenidamente.

Tanto en el modelo de RPECV, como el del enlace de valencia, siempre obtenemos una geometría molecular con una distribución determinada de los átomos dentro de la molécula. Hay que tener en cuenta la electronegatividad de cada uno de esos átomos, y, cuando la diferencia sea considerable, habrá que tener en cuenta la polarización del enlace.

La molécula resultante puede o no ser polar, dependerá de la geometría y de la distribución de los enlaces dentro de la molécula. Por ejemplo, la molécula de metano CH₄ no es polar, fundamentalmente porque sus enlaces no lo son, las electronegatividades del carbono y del hidrógeno son muy parecidas. Sin embargo, esto no ocurre en el tetracloruro de carbono, pues el enlace carbono-cloro está fuertemente polarizado, pero, como la molécula es simétrica en cuanto a su estructura espacial, la molécula en su conjunto resulta apolar. Esto no ocurre, por ejemplo, en el agua, o en el amoníaco, pues aunque la distribución de sus pares de electrones es tetraédrica, la molécula no es simétrica y resulta, pues, polar.



El Enlace Químico

Ejercicio 8: Indica la polaridad en cada uno de los compuestos del ejercicio 5 (BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , SnCl_2 , NH_3 y H_2O).

4.5 CARACTERÍSTICAS DE LAS SUSTANCIAS COVALENTES MOLECULARES.

El hecho fundamental de la compartición de electrones hace que las fuerzas de unión entre los átomos que los comparten, sea mucho mayor que las que unen los iones. De ahí que el enlace covalente se presente más fuerte que el enlace iónico, siendo los compuestos covalentes más estables. En cambio, las fuerzas intermoleculares son más débiles, las consecuencias son:

- 1.- **Formación de moléculas**, que pueden existir como unidades aisladas.
- 2.- Al ser las fuerzas de cohesión molecular débiles, los compuestos covalentes son **gaseosos** o **líquidos**. Si son sólidos, su punto de fusión es muy bajo.
- 3.- No son solubles en agua, ni conducen la corriente eléctrica en disolución, ni fundidos, debido a que **no existen cargas eléctricas**.

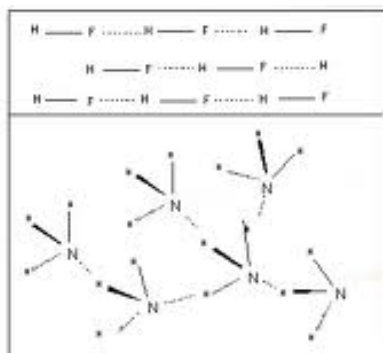
5 ENLACE DE HIDRÓGENO

Si analizamos los puntos de fusión y ebullición de los hidruros de la familia del oxígeno, se observa que aumentan con su masa molecular. Si embargo, el agua constituye una excepción, pues, aunque le corresponderían valores inferiores, la realidad es que funde y hierve a temperaturas muy altas:

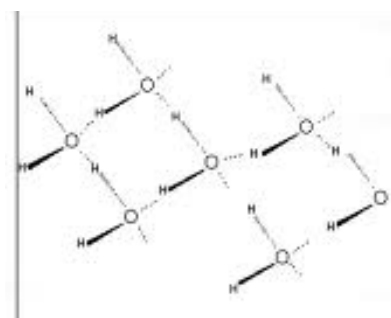
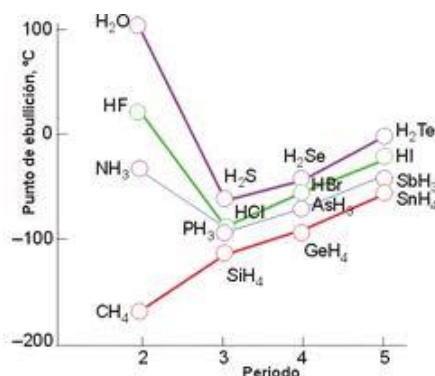
Las moléculas de agua han de encontrarse atraídas entre sí por fuerzas más intensas que en los demás hidruros de su grupo. Estas fuerzas son las que reciben el nombre de **enlace de hidrógeno** o **puentes de hidrógeno**. La naturaleza del enlace es electrostático.

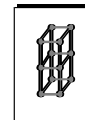
El hidrógeno sólo puede formar este tipo de enlace con átomos muy electronegativos (F, O, N,...), siendo tanto más fuerte el enlace cuanto mayor sea la electronegatividad del elemento. La explicación es que cuando el hidrógeno se une con un elemento muy electronegativo, éste atraerá hacia sí el par de electrones del enlace, de forma que el hidrógeno adquiere una cierta **carga parcial positiva**, capaz de atraer un átomo con carga parcial negativa de otra molécula.

El enlace de hidrógeno se representa mediante una línea de puntos, y lo presentan compuestos como el amoníaco, agua y fluoruro de hidrógeno:



El enlace de hidrógeno se presenta en muchos compuestos orgánicos: alcoholes, aminas, amidas, ácidos orgánicos, ácidos nucleicos,...





El Enlace Químico

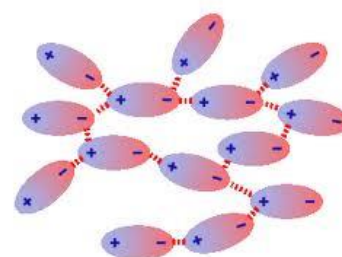
Ejercicio 9: En la tabla se muestran los puntos de ebullición de los hidruros del grupo de los nitrogenoideos:

Compuesto	Punto de ebullición (°C)
H ₃ N	-33,4
H ₃ P	-87,4
H ₃ As	-55
H ₃ Sb	-17
H ₃ Bi	-22

¿A qué se debe que el amoníaco posea un punto de ebullición tan alto?

6 FUERZAS DE VAN DER WAALS

Se producen por la atracción electrostática entre las cargas opuestas de dipolos, que se encuentran a pequeñas distancias. Son fuerzas que unen entre sí a las moléculas neutras, tanto apolares (gases nobles o halógenos), como polares (cloruro de hidrógeno).



Fuerzas dipolo-dipolo o dipolo permanente

En esta interacción se atraen electrostáticamente el extremo positivo de un dipolo permanente con el extremo negativo de la molécula de al lado, y así sucesivamente. Se producen entre moléculas polares, por ejemplo: HCl, CO, SO₂, HBr, etc. Son fuerzas más débiles que las formadas por puentes de hidrógeno.

Fuerzas de dispersión de London o de dipolo inducido.

Este tipo de fuerza intermolecular, explicada por F. London en 1930, es la más importante, ya que está presente en todas las moléculas, sean o no polares. Su naturaleza resulta inexplicable en el marco de la física clásica, ya que ésta no prevé ningún mecanismo de atracción eléctrica entre dos cuerpos neutros que carecen de polos en su interior.

El mecanismo de atracción sí puede ser explicado por la mecánica cuántica que contempla la existencia de dipolos instantáneos en cualquier átomo o molécula como consecuencia de fluctuaciones espontáneas y aleatorias de las nubes electrónicas.

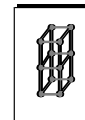
Estas fluctuaciones, que son muy rápidas, provocan asimetrías en la distribución de la carga eléctrica. Y aunque estas asimetrías duran una minúscula fracción de tiempo, menos de 10^{-12} s, son suficientes para ocasionar la aparición de un momento dipolar en la molécula.

A su vez, este dipolo, aunque sea instantáneo, provoca la formación de dipolos inducidos en las moléculas vecinas.

Las fuerzas de dispersión de London se deben a atracciones entre dipolos instantáneos y dipolos inducidos.

Estas fuerzas son muy débiles aunque aumentan con la facilidad de polarización instantánea de las moléculas y esto ocurre con el aumento en el tamaño de las moléculas (masa y volumen).

En el caso de las moléculas polares, las fuerzas de dispersión de London se suman a los dipolos permanentes, incrementándose su valor.



El Enlace Químico

7 ELECTRONEGATIVIDAD Y ENLACE QUÍMICO

Cuando dos átomos diferentes se unen para formar un compuesto, los electrones del enlace se ven atraídos en mayor o menor medida por uno u otro átomo, según su electronegatividad.

Cuando los electrones no están compartidos por igual, se origina un dipolo en la molécula, debido a la separación de cargas; el enlace formado será iónico, en caso contrario, covalente.

Se ha fijado el valor **1,7** como valor que separa el enlace iónico del covalente. Si la diferencia de electronegatividad es **mayor** que 1,7 el enlace será predominantemente **iónico**. Si la diferencia es **menor** que 1,7, diremos que el enlace tiene predominio **covalente**.

Diferencia de electronegatividad	Valores de electronegatividad	Tipo de enlace
grande	altos(anión) y bajos (catión)	iónico
pequeña	altos	covalente
pequeña	bajos	metálico

Ejercicio 10: Utilizando la tabla de electronegatividades de Pauling, predecir qué tipo de enlace cabe esperar en los casos siguientes:

a.- O y O

d.- F y Cl

g.- Rb y Br

b.- C e H

e.- Ca y O

h.- Cs y Cl

c.- Na e H

f.- I e H

i.- F y F.

8 EL ENLACE METÁLICO

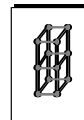
8.1 PROPIEDADES

Los metales son un conjunto de elementos del sistema periódico que se caracterizan por una serie de propiedades físicas: brillo, ductilidad (facilidad de ser estirados en hilos), maleabilidad (facilidad de extenderlos en formas de láminas), tenacidad, conductividad eléctrica y térmica, facilidad de emisión de electrones por calentamiento (efecto termoiónico), o por la acción de la luz (efecto fotoeléctrico),...

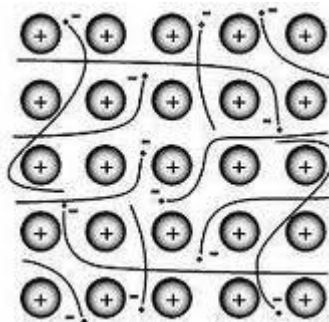
Todas estas propiedades sugieren la existencia de un tipo de enlace distinto del iónico y del covalente, y que se conoce como **enlace metálico**.

Un sólido metálico está formado por una gran cantidad de átomos con carga neutra, estando los átomos muy próximos entre sí lo que hace que la densidad de los metales sea muy elevada.

La característica más importante de este enlace es que los electrones de la capa de valencia no están localizados alrededor del átomo (los metales poseen pocos electrones en la capa de valencia), sino que pueden desplazarse por el sólido, comportándose como una **nube** o **gas electrónico**. Esta movilidad explica las distintas propiedades expuestas anteriormente.



El Enlace Químico



El mecanismo de conducción de un metal se explica por la existencia de la **nube de electrones** o **electrones libres**. Si en los extremos de una barra o hilo metálico se aplica una diferencia de potencial, los electrones se desplazan, entre los cationes metálicos, desde el extremo de menor potencial al de mayor. Constituye la **corriente eléctrica**.

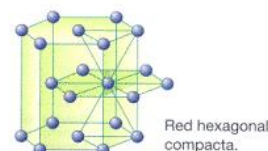
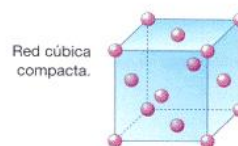
Otra propiedad de los metales es su maleabilidad. Al golpearlos se deforman, pero no se rompen como un sólido (cristal) iónico, sino que se aplastan. Veamos en la figura el proceso en ambos compuestos:

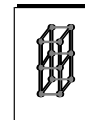


La capa de cationes se desplaza, pero no aparecen fuerzas repulsivas, pues lo impide la nube electrónica, sólo se deforma. En el caso del sólido iónico, al desplazarse la estructura iónica, quedan enfrentados iones del mismo signo, que al repelerse, rompen la estructura.

Los metales forman estructuras características llamadas *redes*, muy compactas, aprovechándose al máximo el espacio; algunos ejemplos son:

1. **Red cúbica centrada en las caras o red cúbica compacta:** En esta disposición cada átomo posee I.C. = 12. Tienen esta estructura el cobre, la plata, el oro, el platino, el mercurio,....:
2. **Red hexagonal compacta:** Igual que la red anterior el I.C. = 12, presentándola metales como el berilio, magnesio, cinc, cadmio,....:
3. **Red cúbica centrada en el cuerpo:** En este caso el I.C. = 8. La red es típica de los metales alcalinos.

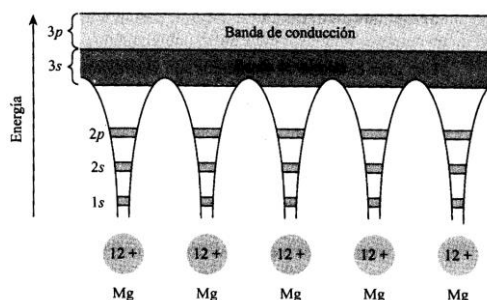




8.2 TEORÍA DE BANDAS

Para comprender mejor las propiedades de conductividad de los metales es necesario aplicar los conocimientos de la mecánica cuántica. El modelo que se utilizará para estudiar el enlace metálico es la **teoría de bandas**, llamada así porque establece que los electrones deslocalizados se mueven con libertad a través de las bandas que se forman por el solapamiento de los orbitales atómicos.

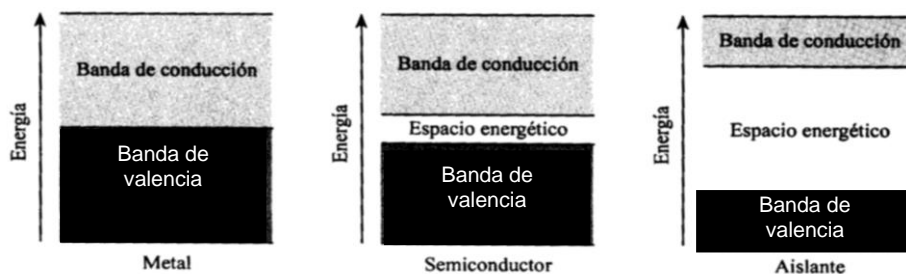
Un ejemplo de ello es el magnesio, su configuración electrónica es $[\text{Ne}] 3s^2$, de forma que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3s. En un cristal metálico los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da lugar al solapamiento de orbitales atómicos, dando lugar a su vez a orbitales moleculares.



Estos orbitales moleculares tienen energías muy parecidas y se describen mejor

como una *banda*, denominada de *valencia*.

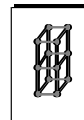
Los orbitales atómicos 3p vacíos forman la llamada *banda de conducción*.



La conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y el estado de ocupación de las bandas de energía. En el caso del magnesio y de otros metales, las bandas de valencia son adyacentes a las bandas de conducción y, por tanto, estos metales actúan fácilmente como conductores. En el caso de los aislantes, se requiere una mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción.

Los orbitales 3s y 3p se solapan formando orbitales moleculares deslocalizados.

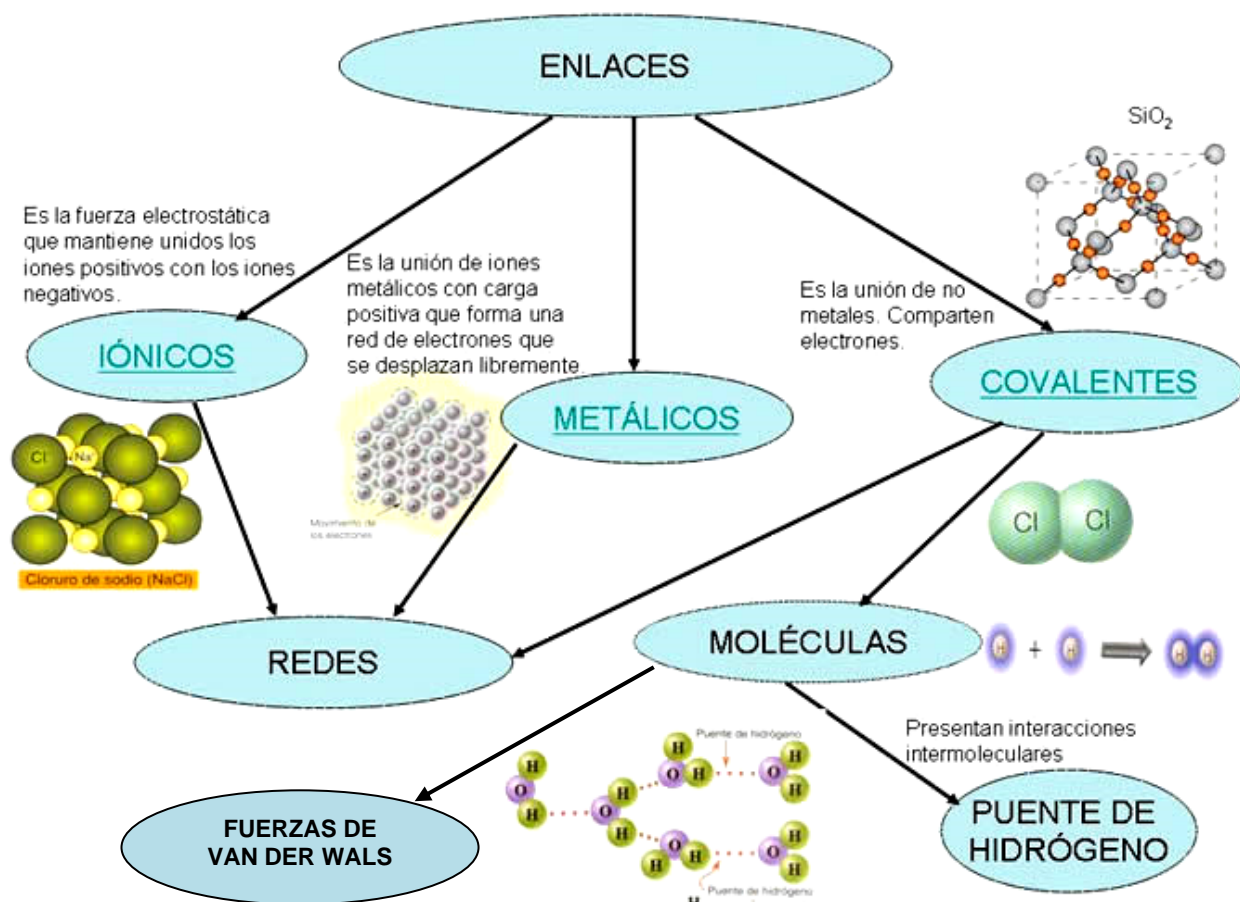
La promoción de electrones a la banda de conducción es baja energéticamente.



El Enlace Químico

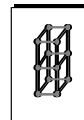
9 RELACIÓN ENTRE TIPO DE ENLACE Y PROPIEDADES

Según los distintos tipos de enlace que hemos visto a lo largo del tema, las sustancias se pueden clasificar en los siguientes tipos:



También podemos relacionar los diferentes tipos de enlace con diversas propiedades:

ENLACES	IÓNICO	MOLECULAR	ATÓMICO	METÁLICO
Partículas constituyentes	Iones positivos (cationes) y negativos (aniones)	Moléculas	Átomos	Cationes y electrones deslocalizados
Tipo y fuerza de enlace	Enlace iónico (fuerte)	Van der Waals y dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno (relativamente débiles)	Covalente (muy fuerte)	Metálico (variable)



El Enlace Químico

PROPIEDADES	IÓNICO	MOLECULAR	ATÓMICO	METÁLICO
Dureza	Duros y frágiles	Muy blandos	Muy duros	Variable
Estado de agregación a T ^a ambiente	Sólidos	Gases, líquidos sólidos	Sólidos	Sólidos, en general
P. F.	Altos	Bajos	Muy altos	A T ^a ambiente o superior
P. E.	Altos	Bajos	Muy altos	Variables y altos
Solubilidad en agua	Solubles, en general	Insolubles, en general	Insolubles	Insolubles
Solubilidad en disolventes orgánicos	Insolubles	Solubles, en general	Insolubles	Insolubles
Conductividad eléctrica	Conductores de 2 ^a clase (fundidos o disueltos)	Malos conductores	Muy malos conductores	Muy buenos conductores
Ejemplos:	NaCl, MgO, K ₂ CO ₃ ,...	H ₂ , O ₂ , Cl ₂ , H ₂ O,...	Diamante, cuarzo (SiO ₂)	Na, Fe, Cu, Ag,...

Aquellas sustancias (NaCl, HCl, ...) que disueltas en agua conducen la corriente eléctrica reciben el nombre de **electrolitos**, mientras que las no conductoras (glucosa, sacarosa,...) se conocen como **no electrolitos**.

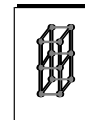
SÓLIDOS SEGÚN EL TIPO DE ENLACE

Se clasifican en cuatro grandes grupos: sólidos moleculares, sólidos covalentes o atómicos, sólidos iónicos y sólidos metálicos.

Esta clasificación, lo mismo que la del enlace químico, no está perfectamente delimitada puesto que existen tipos de enlace intermedios, por lo que habrá sustancias cuya clasificación será también intermedia entre algunos de estos cuatro grupos.

Sólidos moleculares

- Los nudos del retículo cristalino están ocupados por moléculas (o átomos en el caso de los gases nobles). Por ejemplo: Ar, Kr, H₂, O₂, N₂, Cl₂, SO₂, NH₃, PCl₃, CH₄, H₂O, CCl₄...
- Las fuerzas de atracción entre las moléculas individuales en el estado sólido, y en el líquido, son las débiles fuerzas de Van der Waals. Por tanto, tienen puntos de fusión y puntos de ebullición bajos. Son sustancias muy volátiles, blandas y fácilmente deformables.
- Los átomos que forman las moléculas están unidos por enlaces covalentes, esto supone la localización de los electrones que forman los enlaces. Así, estas sustancias son malas conductoras de la electricidad y del calor.



El Enlace Químico

- Si tienen posibilidad de formar enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno, sus puntos de fusión y de ebullición aumentan notablemente (etano: P.F.= -172 °C y P.E.= -88°C ↔ etanol: P.F.= -115°C y P.E.= -78°C).
- No suelen ser solubles en agua y sí en disolventes apolares.

Sólidos covalentes o atómicos

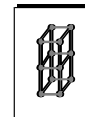
- Los nudos del retículo cristalino están ocupados por átomos neutros, unidos entre sí por enlaces covalentes, como por ejemplo el diamante (átomos de carbono unidos covalentemente a otros cuatro átomos dispuestos en un tetraedro regular).
- El enlace que mantiene unido a los átomos es muy fuerte, esto supone que estas sustancias son extremadamente duras, con alto punto de fusión y de ebullición (normalmente estos sólidos en lugar de fundir, se descomponen, pasando directamente a estado gaseoso). Puntos de sublimación: diamante (3500 °C), carburo de silicio (2500 °C), nitruro de boro (3000 °C).
- Los electrones enlazantes están completamente localizados, esto supone que estos sólidos son muy malos conductores del calor y de la electricidad.
- No existe la molécula como unidad.

Sólidos iónicos

- Las partículas que ocupan el retículo cristalino son alternativamente iones positivos y negativos, entre los que se ejercen fuertes atracciones electrostáticas.
- Por las fuertes fuerzas electrostáticas son muy poco volátiles, poseyendo por tanto unos puntos de fusión y de ebullición altos (aunque menores que la de los sólidos covalentes).
- Suelen ser duros (menos que los atómicos) y quebradizos. Una pequeña deformación en un cristal iónico produce un enfrentamiento de los iones con carga del mismo signo, lo que ocasiona una fuerte repulsión entre ellos, rompiéndose el cristal.
- Los electrones están unidos fuertemente a los respectivos iones y carecen de movilidad. Son malos conductores de la electricidad. Sin embargo los iones pueden moverse fácilmente en estado fundido o en disolución, conduciendo la corriente eléctrica.
- Las sales son buenos ejemplos de sólidos iónicos.
- No existe la molécula como unidad.

Sólidos metálicos

- En los cristales metálicos, las partículas que ocupan los nudos del retículo cristalino son cationes, estando los electrones deslocalizados, pudiéndose mover con bastante libertad a través de todo el cristal. Esto lo permite ser buenos conductores del calor y de la electricidad.
- Los cationes, después de un posible desplazamiento, quedan en posiciones equivalentes a las que tenían antes, por lo que los metales se pueden laminar sin que se rompan (maleables). Por el mismo motivo también son dúctiles.
- Poseen un punto de fusión, punto de ebullición y dureza bastante variable. Esto es debido a los diversos valores de la energía en el enlace metálico. Esta energía depende principalmente del tamaño de los cationes y del

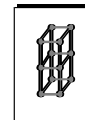


El Enlace Químico

número de los electrones de valencia. Así, los metales alcalinos, que son de gran tamaño y con un solo electrón, de valencia, son muy blandos y el P.F. ronda los 100°C excepto para el litio. Sin embargo, los metales de transición, que forman cationes más pequeños con varios electrones de valencia, son muy duros (osmio, wolframio...).

- No existe la molécula como unidad.

TIPO DE ENLACE		CUANDO SE PRODUCE	EJEMPLO
Enlace iónico		Entre metales y no metales. Produce cristales iónicos.	Entre el Na ⁺ y el Cl ⁻ en el NaCl.
Enlace covalente		Entre átomos no metálicos. Puede producir moléculas o cristales covalentes.	Entre el H y el O en el H ₂ O. Entre los átomos de C en el diamante.
Enlace metálico		Entre metales. Produce cristales metálicos.	Entre los átomos de Na metálico
Fuerzas intermoleculares	Enlaces por puentes de hidrógeno	Entre moléculas que contienen átomos de hidrógeno unidos a otros átomos muy electronegativos (F, O, N)	Entre las moléculas de H ₂ O.
	Fuerzas de Van der Waals	Fuerzas dipolo-dipolo (de dipolo permanente)	Atracción entre el extremo positivo de un dipolo permanente con el extremo negativo de la molécula de al lado.
		Fuerzas de dispersión de London (de dipolo inducido)	Atracción entre un dipolo instantáneo y el dipolo inducido en otra molécula.
			Entre las moléculas de HCl. Entre los átomos de He o entre las moléculas de N ₂ .

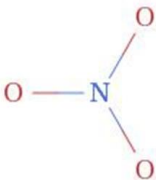
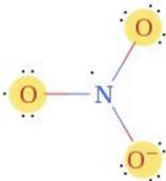
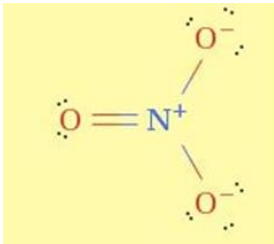


El Enlace Químico

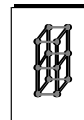
ANEXO I: REGLAS PARA LA ASIGNACIÓN DE ESTRUCTURAS DE LEWIS

1. Hacer un esquema de la molécula, o ión poliatómico, indicando cuales son los átomos que están conectados por enlaces sencillos.
2. Sumar el número de electrones de valencia de cada átomo de la molécula para calcular el número total de electrones de valencia. Si se trata de un ión, debe añadirse un electrón por cada carga negativa o restar un electrón por cada carga positiva.
3. Restar del total de electrones el número necesario para formar los enlaces sencillos entre los átomos y utilizar los electrones restantes para completar los octetos alrededor de todos los átomos, excepto para los de hidrógeno. Si el número de electrones es insuficiente para completar los octetos se deben completar en primer lugar los de los átomos más electronegativos. Asignar entonces cargas formales.
4. Si algún átomo ha quedado con el octeto incompleto deben convertirse pares de electrones no enlazantes en pares enlazantes. En otras palabras, deben utilizarse los pares no enlazantes para formar enlaces dobles o triples hasta que todos los átomos tengan octetos completos.
5. Si en la aplicación de la regla 4 se crean cargas formales nuevas, se debe utilizar la estructura que resultaba de la aplicación de la regla 3.
6. Si el átomo central pertenece al tercer periodo o posteriores, la regla del octeto no tiene que cumplirse necesariamente, normalmente debido a un exceso de electrones. Si el átomo central pertenece a los grupos 1, 2 o 13 puede no cumplirse la regla del octeto, debido normalmente a un defecto de electrones. Para eliminar tantas cargas formales como sea posible debe recurrirse a la formación de enlaces múltiples.

Ejemplo: Anión nitrato: $(\text{NO}_3)^{1-}$

1 	2 N: 5 e ⁻ un átomo..... 5 e ⁻ O: 6 e ⁻ tres átomos... 18 e ⁻ Anión: 1 e ⁻ 1 e ⁻ Total: 24 e ⁻
3 $24 \text{ e}^- - 6 \text{ e}^- = 18 \text{ e}^-$ 	4 

Nota: Es necesario conocer cómo se distribuyen los átomos antes de que sea posible representar correctamente la estructura de Lewis de una molécula o de un ión.



El Enlace Químico

ACTIVIDADES DE SELECTIVIDAD

1.-La tabla que sigue corresponde a los puntos de fusión de distintos sólidos iónicos:

Compuesto	Na F	Na Cl	Na Br	Na I
Puntos de fusión(°C)	980	801	755	651

Considerado los valores anteriores:

- indique cómo variará la energía reticular en este grupo de compuestos.
- razona cuál es la causa de esa variación.

2.- Dadas las especies químicas H_2S y PH_3 :

- Represéntelas mediante diagramas de Lewis;
- Prediga la geometría de las especies según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia;
- Indique la hibridación que presenta el átomo central de cada especie.

3.-

- Escribe la estructura de Lewis para las moléculas NF_3 y CF_4 .
- Dibuje la geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- Considerando las geometrías moleculares, razone acerca de la polaridad de ambas moléculas.

Números atómicos: C = 6; N = 7; F = 9.

4.-

- Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el NaCl.
- Calcule la energía reticular del NaCl (s), a partir de los siguientes datos:
Entalpía de sublimación del sodio = 108 kJ/mol;
Entalpía de disociación del cloro = 243,2 kJ/mol;
Entalpía de ionización del sodio = 495,7 kJ/mol;
Afinidad electrónica del cloro = -348,0 kJ/mol;
Entalpía de formación del cloruro de sodio = -401,8 kJ/mol.

5.- Dadas las siguientes moléculas: SiH_4 , NH_3 y BeH_2 :

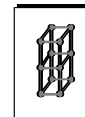
- Represente sus estructuras de Lewis.
- Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de RPECV.
- Indique la hibridación del átomo central.

6.- Dados los siguientes compuestos: CaF_2 , CO_2 y H_2O :

- Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos.
- Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.

7.- Justifique las siguientes afirmaciones:

- A 25°C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.
- El etanol es soluble en agua y el etano no lo es.
- En condiciones normales el flúor y el cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo es sólido.



El Enlace Químico

PROBLEMAS DE AMPLIACIÓN

A1: Indicar el tipo de enlace que, en estado sólido, mantiene unidas las unidades constituyentes de:

Sustancia	Tipo de enlace
1.- Neón	a.- Iónico
2.- Fluoruro de hidrógeno	b.- Covalente
3.- Cloruro de potasio	c.- Puente de hidrógeno
4.- Oxígeno	d.- Metálico
5.- Cobre	e.- Van der Waals

A2: Construir el ciclo de Born-Haber para la formación del compuesto fluoruro de calcio.

A3: Justificar la valencia 1 del hidrógeno; la 1,3, 5 y 7 del cloro y las valencias 3 y 5 del fósforo.

A4: Explicar los enlaces de las moléculas H_2 , Cl_2 , HCl y PCl_5 .

A5: Explicar la geometría y propiedades del HCl , del Cl_2 y del H_2O .

A6: ¿Qué clase de enlace presentan las siguientes sustancias: $NaBr$, H_2C , Cl_2O .

A7: Justificar las posibles valencias del azufre 2, 4 y 6.

A8: Dados los elementos A, B, C y D de números atómicos 9, 11, 16 y 36, respectivamente:

a.- Escribir los compuestos que formará B con todos los demás, justificando los enlaces.

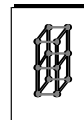
b.- Explicar si se forman enlaces de cada elemento consigo mismo e indicar qué tipos de enlaces serán.

c.- Indicar el estado de agregación habitual de los compuestos simples formados en los apartados anteriores.

A9: Calcular la energía reticular del bromuro de potasio, si $Q = -93,73$ kcal/mol, $S(K) = 19,44$ kcal/mol, $D(Br_2) = 46,3$ kcal/mol, $PI(K) = 100$ kcal/mol y $AE(Br) = -77$ kcal/mol. Construir el ciclo completo de Born-Haber.

A10: Completar la tabla siguiente:

Sust.	Q (kcal/mol)	S (kcal/mol)	D (kcal/mol)	PI o PI_1+PI_2 (kcal/mol)	AE o AE_1+AE_2 (kcal/mol)	U (kcal/mol)
KCl	-104,2	19,4	58,0	100,1	-84	
$MgCl_2$	-153,4	33,7	58,0	523,3		-600
CaO	-151,9	40,8	119,1	414,9	-165	
Na_2O	-99,4	24,0	119,1	118,5	-165	



El Enlace Químico

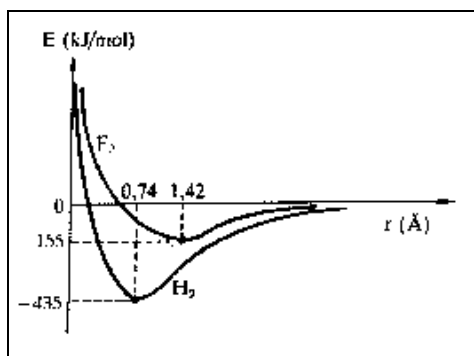
A11: Si la energía reticular aumenta al hacerlo la carga y al disminuir el radio de los iones, ordenar de mayor a menor energía reticular los siguientes compuestos: CaO, KF, CaS y KI.

A12: Teniendo en cuenta la energía reticular de los compuestos iónicos, conteste razonadamente:

- ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá mayor dureza: LiF o KBr?
- ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en agua: MgS o Na₂S?

A13: Las energías potenciales de dos átomos de hidrógeno y dos de fluor, en función de la distancia, vienen dadas por la siguiente gráfica. ¿Cuál será más estable, la molécula H₂ o la F₂?

$$E_{p\text{mínima}}(\text{F}_2) = -155 \text{ kJ/mol} \text{ y } E_{p\text{mínima}}(\text{H}_2) = -435 \text{ kJ/mol.}$$



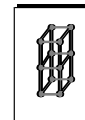
A14: Explicar la posible existencia de las especies: He₂, BeH₂, CH₄, NF₅, PF₅, Be₂, C₂H₄ y C₂H₂ según la Teoría de Enlace de Valencia. Si existen, dibujar las moléculas y explicar qué tipo de enlace se produciría (σ y π).

A15: Teniendo en cuenta las electronegatividades de los distintos elementos, indicar qué tipo de enlace predomina en los siguientes compuestos: BaF₂, BH₃, CS₂, H₂S, Li₃B y KBr.

Compuesto	Diferencia de electronegatividades	Tipo de enlace
BaF ₂	3,1	
BH ₃	0,1	
CS ₂	0	
H ₂ S	0,4	
Li ₃ B	1,0	
KBr	2,0	

A16: A la vista de la siguiente tabla, indicar en qué sustancias existen enlaces de hidrógeno:

Comp	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	CH ₃ -CH ₃	CH ₃ -NH ₂	CH ₃ OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	(CH ₃) ₂ NH ₂	(CH ₃) ₂ O
M	16	17	18	30	31	32	44	45	46
P.eb. (°C)	-161,4	-33	100	-88	-6,7	65	-42	7,4	-24



El Enlace Químico

A17: Entre las siguientes sustancias: HF, Cl₂, CH₄, I₂ y NaCl, identificar:

- Gas covalente formado por moléculas tetraédricas.
- Gas covalente que en disolución acuosa conduce la corriente eléctrica.
- Sustancia con enlaces de hidrógeno.
- Sustancia soluble en agua que, fundida, conduce la corriente eléctrica.

A18: Entre las siguientes sustancias: silicio, sodio, cloruro de potasio, metano y agua, escoger las más representativas de:

- Una sustancia de alta conductividad eléctrica que funde alrededor de los 100°C.
- Una sustancia covalente de punto de fusión muy elevado.
- Una sustancia cuyas moléculas están ligadas por fuerzas de Van der Waals, y que funde por debajo de la temperatura ambiente.
- Una sustancia con enlaces de hidrógeno.
- Una sustancia no conductora, que se convierte en conductora fundida.

A19: ¿Cuál de las siguientes sustancias:

- sal común
- hierro
- diamante
- sacarosa

es un sólido cristalino, frágil, soluble en agua y no conductor de la corriente eléctrica ni en estado sólido ni en disolución?

A20: ¿En cuáles de los siguientes compuestos existen enlaces de hidrógeno: HF, H₂O, CH₃-CH₂OH, CH₃-NH₂, H₂O₂, NH₃, CH₃-O-CH₃, PH₃ y CH₃-COOH?

A21: ¿Qué se puede deducir del hecho de que el momento dipolar del BeH₂ sea nulo, y el del H₂S no?

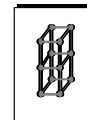
A22: Teniendo en cuenta los datos siguientes:

Molécula	PE (°C)	Energía de enlace (kJ/mol)
N ₂	-196	940 (N - N)
CCl ₄	77	335 (C - Cl)

Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de N₂ son muy débiles.
- El punto de ebullición del nitrógeno es menor que el del tetracloruro de carbono, porque su energía de enlace es mucho mayor.
- Las fuerzas de Van der Waals se hacen mayores al aumentar la masa molecular.
- No hay relación alguna entre las fuerzas intermoleculares y las energías de enlace de las moléculas correspondientes.

A23: Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a los metales:



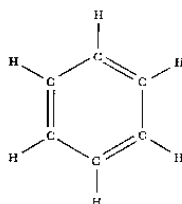
El Enlace Químico

- a.- La red cristalina de los metales está formada por iones positivos y negativos.
- b.- Los electrones de valencia de los metales están situados en orbitales deslocalizados.
- c.- La red cristalina de los metales está formada sólo por iones positivos.
- d.- La dureza de los metales y sus puntos de fusión relativamente altos, se explican suponiendo unidos por enlaces covalentes.
- e.- La red cristalina de algunos metales está formada por iones negativos.

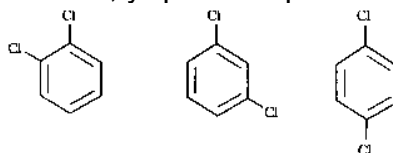
A24: ¿Qué tipo de enlace entre átomos se dará en las siguientes sustancias: KF, Al, S₈, (NH₄)₂SO₄, CCl₄, C₁₂H₂₂O₁₁?

A25: Indicar las estructuras de Lewis y la geometría predecida por la Teoría de V.S.E.P.R. para las moléculas: BeH₂; BBr₃; H₂S; PH₃; XeF₂; BrF₅; XeF₄

A26: El benceno es un compuesto orgánico de fórmula molecular C₆H₆, que posee una estructura:

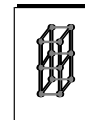


Por otra parte, existen tres *compuestos isoméricos* (que poseen la misma fórmula molecular) del diclorobenceno, C₆H₄Cl₂, y que se representan:



Donde los hidrógenos se han omitido. Se les denomina: ortodichlorobenceno, metaclorobenceno y paradichlorobenceno, respectivamente.

Pues bien, si los momentos dipolares, medidos en fase gaseosa, son: 0,00 D; 1,72 D; 2,50 D, respectivamente, hacer corresponder estos momentos dipolares con las estructuras de la figura.



El Enlace Químico

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DEL TEMA 4

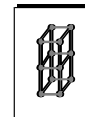
- 1- $|A.E.| < |E.I.|$ indicaría que no se unirían espontáneamente, pero sí lo hacen debido a otros factores.
- 2- -96,6 kcal/mol
- 3- -414,6 KJ/mol
- 5- BeCl₂ (lineal, 180°); BCl₃ (plana: triángulo equilátero, 120°); CCl₄ (tetraédrica, 109,5°); SnCl₂ (angular, <120°); NH₃ (pirámide trigonal, <109,5°); H₂O (angular, <109,5°)
- 6- Cl₂ (un enlace σ entre dos orbitales p); PH₃ (tres enlaces σ entre cada uno de los orbitales p del fósforo y el orbital s del hidrógeno).
- 7- BeCl₂ (sp); BCl₃ (sp²); CCl₄ (sp³); SnCl₂ (sp²); NH₃ (sp³); H₂O (sp³)
- 8- BeCl₂ (apolar); BCl₃ (apolar); CCl₄ (apolar); SnCl₂ (polar); NH₃ (polar); H₂O (polar)
- 9- A los puentes de hidrógeno.
- 10- Enlace covalente (a, i) ; Predominantemente enlace covalente (b, c, d, f) ; Predominantemente enlace iónico (e, g, h)

PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

- S1- La energía reticular (E_r) es la que se desprende cuando se forma el cristal, es por tanto una medida de estabilidad de éste. La E_r disminuye según bajamos en un grupo al aumentar el radio atómico.
- S2- H₂S (geometría angular con $\alpha < 109,5^\circ$; hibridación sp³) PH₃ (pirámide trigonal con $\alpha < 109,5^\circ$; hibridación sp³)
- S3- c) NF₃ es una molécula apolar; CF₄ es una molécula polar
- S4- b) -779,1 KJ/mol
- S5- b) y c) : SiH₄ (tetraedro, sp³) ; NH₃ (pirámide trigonal; sp³) ; BeH₂ (lineal, sp)
- S6- a) CaF₂ (e. iónico) ; CO₂ (e. covalente); H₂O (e. covalente) b) CO₂ < H₂O < CaF₂
- S7- a) Por los puentes de hidrógeno en el H₂O b) El etanol es polar y el etano no c) Por las fuerzas de Van der Waals

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

- A1- (1e); (2c); (3a); (4e); (5d)
- A2- Similar al ciclo de Born-Haber del NaCl representado en los apuntes pero con dos diferencias: se emplea la energía de disociación del F₂ (y no media energía de disociación del Cl₂) y dos veces la afinidad electrónica del flúor (y no una vez la afinidad electrónica del cloro).
- A3- H (1 electrón desapareado); Cl (electrones desapareados: 1, 3, 5 o 7); P (electrones desapareados: 3 o 5).



El Enlace Químico

A4- H₂ (enlace covalente, se comparten los dos electrones para tener 1s²); Cl₂ (enlace covalente, se comparten dos electrones para tener s²p⁶); HCl (enlace covalente, se comparten dos electrones, el H tiene 1s² y el Cl 3s²p⁶); PCl₅ (enlace covalente, el P comparte cinco electrones con los átomos de cloro).

A5- HCl: geometría lineal, molécula polar, enlace covalente, en C.N. es un gas (temperaturas de fusión y ebullición bajas), soluble en agua, conduce la corriente eléctrica; Cl₂: enlace covalente, en C.N. es un gas (temp. de fusión y ebullición bajas) geometría lineal, molécula apolar, no conduce la corriente eléctrica; H₂O: geometría angular ($\alpha < 109,5^\circ$), polar, enlace covalente (intramolecular), enlace por puentes de hidrógeno (intermolecular), conduce la corriente eléctrica, buen disolvente.

A6- NaBr: enlace iónico; H₂C: enlace covalente; Cl₂O: enlace covalente

A7- Se justifica con los posibles estados de electrones desapareados: 2, 4 o 6, en función del número de electrones que promocionen energéticamente a los orbitales 3d.

A8- a) BA; B₂C b) A₂ (covalente); B (metálico); C₈ (covalente) D (no forma enlaces) c) BA (s); B₂C (s); A₂ (g); B (s); C₈ (s); D (g)

A9- -159,32 kcal/mol

A10- Ur(KCl) = -168,7 kcal/mol; AE(MgCl₂) = -84,3 kcal/mol;
Ur(CaO) = -502,15 kcal/mol; U(Na₂O) = -278,95 kcal/mol

A11- CaO > CaS > KF > KI

A12- a) LiF mayor dureza por haber menor distancia entre los iones
b) Na₂S más soluble por tener Na⁺ mayor tamaño y menor carga que Mg²⁺

A13- H₂

A14- He₂ (no existe); BeH₂ (2 enlaces σ); CH₄ (4 enlaces σ); NF₅ (no existe); PF₅ (5 enlaces σ); Be₂ (no existe); C₂H₄ (5 enlaces σ y 1 enlace π ; supone cuatro enlaces simples y uno doble); C₂H₂ (3 enlaces σ y 2 enlaces π ; supone dos enlaces simples y uno triple)

A15- BaF₂ (iónico); BH₃ (covalente); CS₂ (covalente puro); H₂S (covalente); Li₃B (no existe); KBr (iónico)

A16- Puentes de hidrógeno más fuertes (H₂O; CH₃OH; (CH₃)₂NH₂) y puentes de hidrógeno más débiles (NH₃; CH₃-NH₂)

A17- a) CH₄ b) HF c) HF d) NaCl

A18- a) sodio b) silicio c) metano d) agua e) cloruro de potasio

A19- sacarosa

A20- HF; H₂O; CH₃-CH₂OH; CH₃-NH₂; H₂O₂; NH₃; CH₃-O-CH₃; CH₃-COOH

A21- BeH₂ (geometría lineal); H₂S (geometría angular)

A22- a) Verdadero b) Falso c) Verdadero d) Verdadero

A23- a) Falso b) Verdadero c) Falso d) Falso e) Falso

A24- KF (iónico); Al (metálico); S₈ (covalente); (NH₄)₂SO₄ (covalente); CCl₄ (covalente); C₁₂H₂₂O₁₁ (covalente)

A25- BeH₂ (lineal); BBr₃ (triangular); H₂S (angular); PH₃ (piramidal); XeF₂ (angular); BrF₅ (pirámide de base cuadrangular); XeF₄ (cuadrangular)

A26- paraclorobenceno (0,00 D); metaclorobenceno (1,72 D); ortoclorobenceno (2,50 D)