

ENLACE QUÍMICO

Ya sabemos que los cuerpos en la naturaleza , tienden a la mínima Energía Potencial ; dicho de otra forma , tienden a la máxima estabilidad.

Los átomos constituyentes de la materia no son una excepción. Salvo algunas excepciones los átomos consiguen su máxima estabilidad adquiriendo la configuración electrónica de gas noble (ns^2p^6). Lo que se conoce como regla del OCTETO . Y con este fin se unen formando agregados superiores. (Moléculas y cristales).

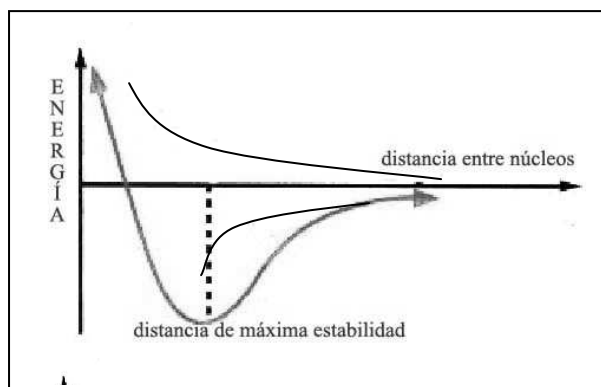
En los casos de átomos que poseen pocos electrones (H, Li , K,..) , la estabilidad se consigue alcanzando la estructura de gas noble , Helio ($1s^2$).

Cuando “n” átomos se unen entre sí es porque la Energía potencial de esos “n” átomos unidos es menor que la E_p de esos “n” átomos por separado.

Cuando dos átomos se aproximan, desde el punto de vista energético existen dos posibilidades:

1-Al aproximarse dos átomos las nubes electrónicas de ambos se ejercen influencias mutuas , que conducen a un crecimiento de la repulsión recíproca. , a medida que la distancia entre ellos disminuye. Con ello la E_p del sistema aumenta y la estabilidad por tanto disminuye. En este caso los electrones permanecerán separados y no se unirán. Ej: Dos gases nobles.(curva a)

2.-Puede ocurrir que al aproximarse dos átomos , se ejercen una serie de interacciones entre las nubes electrónicas(atracciones) y la E_p disminuye cuando disminuye la distancia . Al disminuir más la distancia , sigue disminuyendo la Energía potencial ,hasta que las repulsiones (protón-protón ; electrón-electrón) son mayores que las atracciones empezando a aumentar la E_p del sistema.



Los átomos por tanto quedan enlazados a aquella distancia para la cual la disminución de la E_p del sistema ha sido máxima . Los átomos quedan enlazados a aquella distancia para la cual la E_p es mínima. A esa distancia se le denomina DISTANCIA DE ENLACE.

A diferencia de energía entre la E_p del sistema formado por los dos átomos separados , y la energía potencial formada por los dos átomos unidos se le denomina ENERGÍA DE ENLACE.

Los átomos podrán unirse de modo general de tres formas diferentes , dando lugar a los tres tipos de enlace generales:

ENLACE IONICO: Se forma por la atracción electrostática de iones de signo opuesto. Se forma por la transferencia de electrones de elementos electropositivos a la nube electrónica de elementos electronegativos.

ENLACE COVALENTE: Característico de uniones de elementos no metálicos.(de la derecha del sistema periódico). Formado por compartición de pares de electrones entre los átomos que se unen.

ENLACE METÁLICO: Se caracteriza por la movilidad de los electrones de los átomos implicados en la red metálica.

La capacidad que tiene un átomo para combinarse con otros átomos se denomina valencia .La valencia de un átomo viene determinada por el número de electrones que el átomo es capaz de perder (electrovalencia positiva) , ganar (electrovalencia negativa) o compartir(covalencia) con el fin de adquirir una estructura estable(gas noble generalmente) .

REPRESENTACIÓN DE LEWIS DEL ENLACE .-

En 1916 se estableció un método para explicar de forma sencilla y esquemática el enlace en función de la compartición de los electrones en la capa de valencia. Este método es utilizado para explicar de forma muy sencilla el enlace de tipo covalente que estudiaremos a continuación. Como ya sabemos los átomos tienden a rodearse de ocho electrones en su capa más externas cumpliendo la regla del octeto. En concreto las estructuras de Lewis se basan en representar a los átomos rodeados por los electrones por los que están rodeados en su capa más externa.

No todos los compuestos se pueden explicar por esta teoría como veremos a continuación.

En rigor la teoría de Lewis solo la cumplen prácticamente los elementos del segundo periodo .Hay por tanto notables excepciones que iremos comentando.

Para la representación de las estructuras de Lewis se siguen los siguientes pasos:

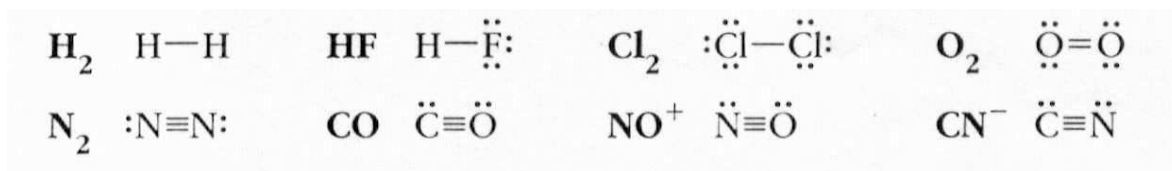
1º.Se calcula el total de los electrones de valencia implicados en la molécula. Todos aparecerán en la estructura final , bien formando pares de enlace o pares solitarios. Se añaden o quitan electrones a este balance sumando o restando la carga , si es que la especie está cargada.

2º .Se elige como átomo central el que posea mayor de valencia excepto que se trate del hidrógeno. En cuyo caso se escoge el de mayor volumen.

3º. Se disponen los electrones alrededor de cada átomo de acuerdo con la regla del octeto.

4º.Si se precisan enlaces múltiples , estos se asignan al átomo central.

5º. El hidrógeno siempre ocupa una posición terminal .al igual que el oxígeno, excepto en las uniones O-H, que es el hidrógeno.



Cada enlace representa dos electrones. Uno aportado por cada átomo.

Para el cálculo de el número de electrones de enlace utilizamos la siguiente expresión:

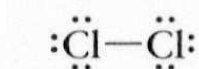
$$\text{N}^\circ \text{ de e}^- \text{enlazados} = \text{n}^\circ \text{ átomos} \times 8 + \text{n}^\circ \text{ átomos(H)} \times 2 - \text{e}^- \text{totales de valencia}$$

El número de enlaces lo calculamos a partir de la expresión:

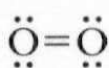
$$\text{N}^\circ \text{ de enlaces} = \text{N}^\circ \text{ de e}^- \text{enlazados} / 2$$

Ejemplos :

molécula	Nº electrones de valencia	Nº electrones enlazados	Nº electrones libres	Nº enlaces
Cl ₂	14	2	12	1
O ₂	12	4	8	2
N ₂	10	6	4	3
H ₂ O	8	4	4	2
N ₂ O	16	8	8	4
NO ₂ ⁺	17-1(+)=16	8	8	4
H ₂ S	8	4	4	2
NOCl	18	6	12	3
N ₃ ⁻	15+1(-)=16	8	8	4



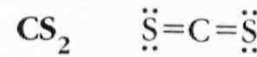
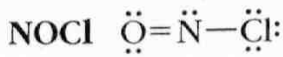
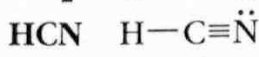
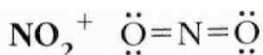
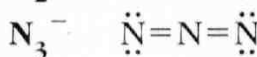
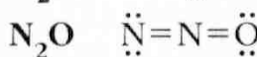
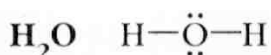
Enlace sencillo



Enlace doble



Enlace triple



Polianiones :

Hay que tener en cuenta que el átomo central no será el oxígeno aunque este sea el de mayor valencia

Ejemplos.-

Ej. 2 CO_3^{2-} carbono : grupo 4A : 4 electrones de valencia $1\text{C} \times 4 \text{e}^- = 4$

oxígeno : familia : 6A : 6 electrón de valencia , $3\text{O} \times 6 \text{ e}^- = 18$

carga negativa :2 electrones 2

por lo tanto : **Total = 24e-**

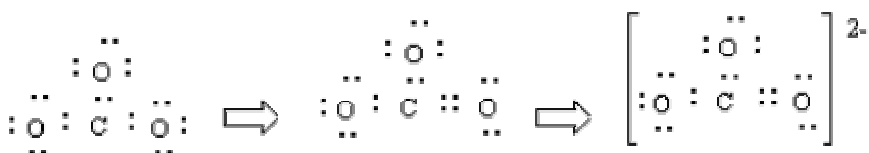
Ej. 3 NH_4^{+1} nitrógeno : grupo 5A : 5 electrones de valencia $1\text{N} \times 5 \text{ e}^- = 5$

hidrógeno : familia : 1A : 1 electrón de valencia , $4\text{H} \times 1 \text{ e}^- = 4$

carga positiva :1 electrón - 1

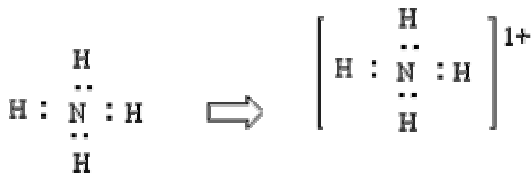
por lo tanto : **Total = 8e-**

Ej.4 CO_3^{-2} **Total = 24e-**



Estructura de Lewis

Ej. 5 NH_4^{+1} **Total = 8e-**

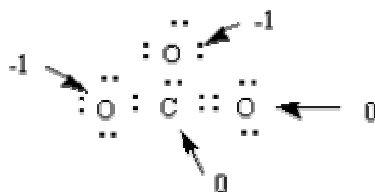


Estructura de Lewis

La diferencia entre los electrones de valencia de un átomo y el número de electrones asignado en la estructura de **Lewis** se denomina como la **carga formal** del átomo. La carga formal esta dada por la siguiente ecuación:

$\text{CF} = (\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ de valencia del átomo}) - (\text{n}^\circ \text{ total de e}^- \text{ no enlazantes del átomo}) - 1/2 (\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ enlazantes del átomo})$
--

Ej. 6 Carga formal para los átomos en CO_3^{2-} .



*Para moléculas neutras la suma de cargas formales debe ser cero.
Para cationes la suma de cargas formales debe ser igual a la carga positiva.
Para aniones la suma de cargas formales debe ser igual a la carga negativa.*

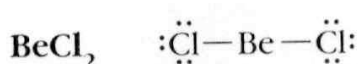
Utilizaremos casi siempre el cálculo de la carga formal para los casos en los que no se cumple la regla del octeto (elementos del periodo 3º, 4º, 5º...), la carga formal del átomo central ha de ser cero.

HIPOVALENCIA

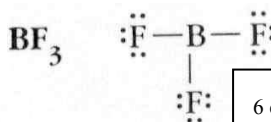
En los siguientes casos no se cumple la regla del octeto y lo mejor es aplicar la regla de igualar la carga formal del átomo central a cero.

BeCl_2 Carga formal $\text{Be} = 2 - 0 - \frac{1}{2}(4) = 0$

BF_3 Carga formal $\text{B} = 3 - 0 - \frac{1}{2}(6) = 0$



4 e- enlazados para igualar la CF a 0



6 e- enlazados para igualar la CF a 0

HIPERVALENCIA:

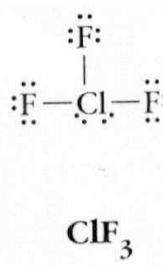
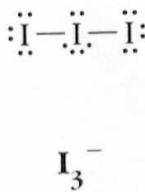
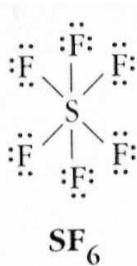
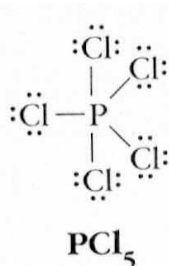
Aplicaremos los criterios de igualar la carga formal a 0.

PCl_5 Carga formal $\text{P} = 5 - 0 - \frac{1}{2}(10) = 0$

SF_6 Carga formal $\text{S} = 6 - 0 - \frac{1}{2}(12) = 0$

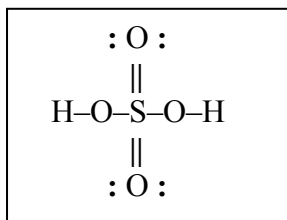
I_3^- Carga formal $\text{I} = 8 - 6 - \frac{1}{2}(4) = 0$

ClF_3 Carga formal $\text{Cl} = 7 - 4 - \frac{1}{2}(6) = 0$



Ejemplo H_2SO_4 :

Carga formal S : $6 - 0 - \frac{1}{2}(12) = 0$



1.-ENLACE COVALENTE

En el enlace químico **covalente**, los electrones de **enlace** son compartidos por ambos átomos.

Si consideramos dos átomos de hidrógeno, a medida que se aproximan entre sí, se van haciendo notar las fuerzas que atraen a cada electrón al núcleo del otro átomo, hasta que dichas fuerzas de atracción se llegan a compensar con la repulsión que los electrones sienten entre sí. En ese punto, la molécula presenta la configuración más estable.

Lo que ha sucedido es que los orbitales de ambos electrones se han solapado, de modo que ahora es imposible distinguir a qué átomo pertenece cada uno de los electrones.

Si embargo, cuando los átomos son distintos, los electrones compartidos no serán atraídos por igual, de modo que éstos tenderán a aproximarse hacia el átomo más electronegativo, es decir, aquél que tenga una mayor apetencia de electrones. Este fenómeno se denomina **polaridad**, y resulta en un desplazamiento de las cargas dentro de la molécula.

Se podría decir que al átomo más electronegativo no le gusta mucho compartir sus electrones con los demás átomos, y en el caso más extremo, deseará que el electrón le sea cedido sin condiciones formándose entonces un **enlace** iónico, de ahí que se diga que los enlaces covalentes polares tienen, en alguna medida, carácter iónico.

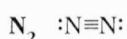
- Dos átomos unidos mediante enlace covalente tienen menos energía que los dos átomos aislados.
- Al igual que en el enlace iónico la formación de un enlace covalente va acompañada de un desprendimiento de energía.
- Se llama **energía de enlace** a la energía necesaria para romper 1 mol de un determinado tipo de enlace.
- Es siempre endotérmica (positiva).
- Ejemplo: para romper 1 mol de H_2 (g) en 2 moles de H (g) se precisan 436 kJ, $\Rightarrow E_{\text{enlace}}(\text{H-H}) = + 436 \text{ kJ}$
- La distancia a la que se consigue mayor estabilidad se llama “**distancia de enlace**”.

Tipos de enlace covalente:

Atendiendo a los pares de electrones compartidos, el enlace covalente se puede clasificar en:

- Enlace covalente normal: Este tipo de enlace cada átomo enlazado aporta un electrón a cada par compartido.
- Enlace covalente dativo o coordinado: Uno de los átomos enlazado es el que aporta el par de electrones que se comparten.

a) Dentro del enlace **covalente normal** podemos clasificar al enlace en COVALENTE PURO O APOLAR o COVALENTE POLAR. Formado por la unión de dos átomos iguales. Con lo cual la densidad de carga no se verá desplazada, sino que quedará centrada o igualmente repartida entre los dos átomos.



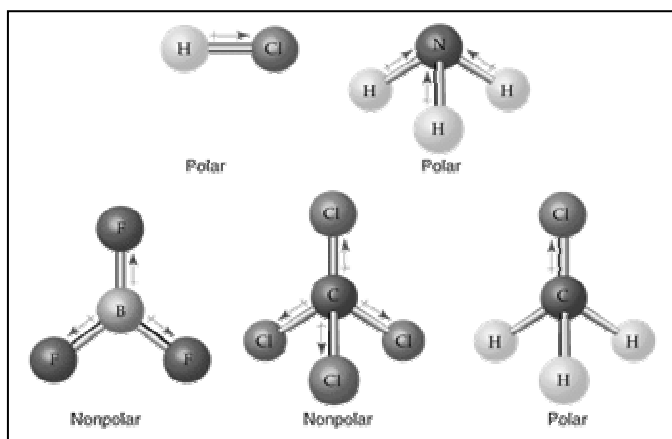
Si los átomos que se unen no son iguales los electrones no se comparten de forma equilibrada. La nube electrónica se deforma, es asimétrica, aparecen polos eléctricos (molécula POLAR). El átomo que más atrae hacia sí a la nube electrónica es el más electronegativo y queda con mayor densidad de carga negativa.

La polaridad se mide por medio del momento dipolar. Es una magnitud vectorial cuyo módulo depende del valor de cada carga. Y de la distancia de separación entre ellas. Su valor es mayor a medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre los átomos implicados en el enlace.

$$\mu = q \cdot d \text{ (unidad : Debye ; } 1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ uee)}$$

En las moléculas apolares $\mu = 0$

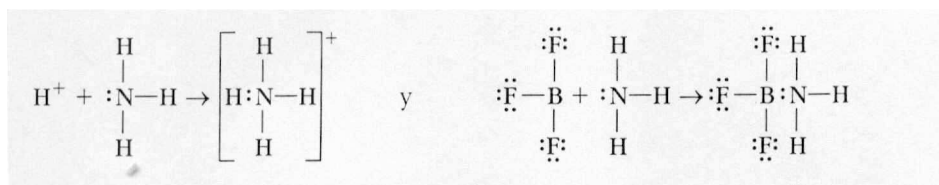
En moléculas muy polares (cercanas al carácter iónico) valores de μ altos. $\mu(\text{CsCl}) = 10.42 \text{ D}$



-Si hay pares de no enlace la molécula es polar.

-Si los pares de e^- son de enlace, la molécula es apolar, cuando los pares están distribuidos simétricamente alrededor del átomo central,

b) **Enlace covalente coordinado o dativo** , en el que un átomo aporta el par de electrones al enlace. En el ejemplo del NH_4^+ , la especie H^+ no posee electrones y por tanto los electrones los aporta el átomo de N , la carga positiva estará situada sobre el nitrógeno ya que este le cede un electrón de más al hidrógeno y se queda con defecto de carga negativa. El H^+ elimina ese defecto de carga negativa.



HECHOS A EXPLICAR EN LA TEORIA DE ENLACE:

La teoría de enlace y el modelo ha de responder a preguntas como : Formación del propio enlace , geometría molecular , energía molecular , propiedades físicas y químicas.

Realmente la teoría de Lewis no explica el carácter íntimo del enlace .No justifica el carácter intermedio de las longitudes de enlace en determinadas moléculas .No predice las geometrías moleculares. No permite razonar las características físicas y químicas de las sustancias .

Para justificar todo lo anterior se desarrollaron dos métodos mecano-cuánticos :

Teoría de ENLACE –VALENCIA

Teoría de ORBITALES MOLECULARES.

1.1.TEORIA DE ENLAVE-VALENCIA

En esta teoría se consideran solo los electrones de valencia , manteniendo los átomos su identidad y formándose enlace cuando los átomos están a la distancia óptima de enlace.

La disminución de la energía en el acercamiento de las nubes electrónicas y por tanto en el enlace se produce por el APAREAMIENTO DE DOS ELECTRONES DE VALENCIA QUE TIENE QUE ESTAR SEPARADOS EN SUS RESPECTIVOS ORBITALES ATÓMICOS. Dando lugar en el apareamiento a la aparición de un orbital molecular.

Aunque los electrones del enlace pertenecen en principio al átomo que los aporta ,estos oscilan constantemente , resonando el electrón entre los distintos átomos enlazados produciéndose así el rebajamiento de la energía del sistema .En esta teoría ese rebajamiento energético recibe el nombre de Energía de resonancia .Cuando la

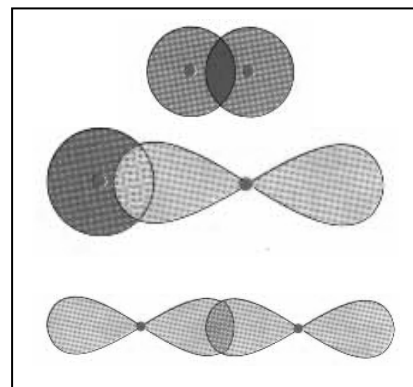
probabilidad de encontrar el par de electrones sobre un mismo átomo es grande el enlace covalente ya no será puro y se dice que hay participación de formas iónicas(heteropolar) o también que existe resonancia entre las formas covalentes y las formas iónicas posibles, siendo la estructura real intermedia entre las dos formas.

La simetría de los OM formados depende de los propios orbitales atómicos y de la forma y dirección en que solapan.

Existen dos posibilidades :

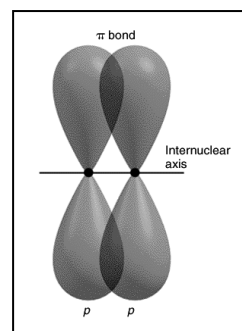
Enlace tipo sigma : Por solapamiento frontal de orbitales .

Unión de orbitales OA(s)-OA(s) , OA(s)-OA(p) ,OA (p)-OA (p)



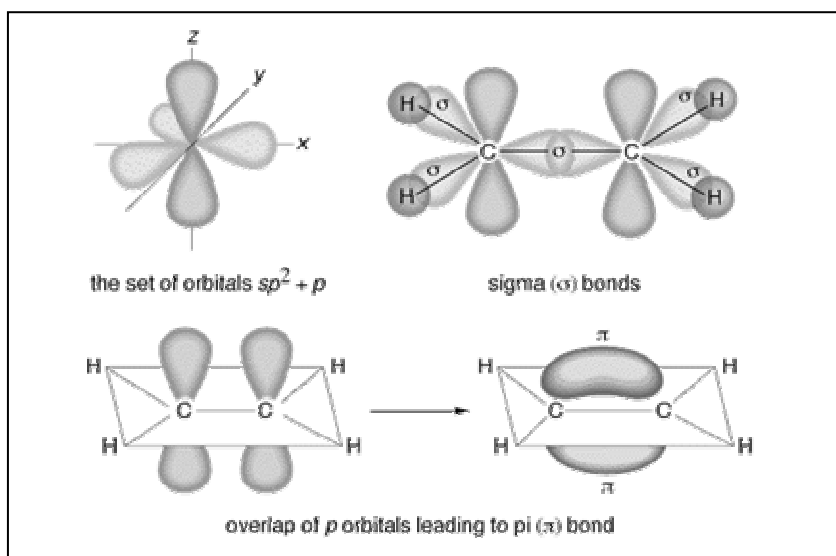
Enlace tipo pi : Ocurre por solapamiento lateral

Unión lateral OA(p)-OA(p)



Para la formación de enlaces múltiples es necesario que varios orbitales atómicos solapen simultáneamente. Pero no es posible más de un solo solapamiento frontal.

Por tanto los responsables de los enlaces múltiples serán los enlaces de tipo pi(π) o laterales. El primer par se aloja en el OM tipo sigma σ , pero los siguientes lo harán en el orbital tipo π .



La COVALENCIA o valencia covalente indica los enlaces covalentes que puede formar un elemento. Esta valencia coincide con el número de electrones desapareados.

F (Z = 9): [He] $2s^2p^5$	1s	2s	2p	Covalencia 1
	↑↓	↑↓	↑↓↑↑↑	
O (Z = 8): [He] $2s^2p^4$	1s	2s	2p	Covalencia 2
	↑↓	↑↓	↑↓↑↑↑	
N (Z = 7): [He] $2s^2p^3$	1s	2s	2p	Covalencia 3
	↑↓	↑↓	↑↑↑↑↑	

Para otros casos como el berilio el carbono en que se observan valencias diferentes a las reales (ej Be, C...), según su configuración, se establece el concepto de **promoción** de electrones a orbitales un poco superiores energéticamente.



Para el caso del Azufre $3s^2p^4$: por el criterio de promoción aparecen las valencias restantes conocidas. Sin este criterio la única valencia posible para el azufre sería 2.



Según esta la TEV el enlace se formará en la dirección en la que marcan los OA que poseen los electrones desapareados. Las posibles orientaciones de los enlaces serán por tanto en las direcciones definidas por los ejes espaciales. (px, py, pz, dxy, dyx...)

Experimentalmente se demuestra que los enlaces forman ángulos diferentes a los marcados por dichos ejes (90°). El agua por ejemplo tiene un ángulo de enlace aproximado de 104° entre sus dos enlaces. Para ello hay que hacer algunas modificaciones en la teoría que permitan explicar las geometrías moleculares correctas de las moléculas.

1.1.2. TEORÍA DE HIBRIDACIÓN.-

Complementaria a la TEV y basada en la anterior. Permite determinar ciertas geometrías de enlace que eran imposibles con la TEV. Nos basamos en el solapamiento de orbitales atómicos pero que esta vez se encontraran modificados, "hibridados".

Introducimos el concepto de orbital híbrido. Es una combinación de orbitales s , p que permiten un solapamiento total de orbitales con la geometría correcta según marcan los hechos experimentales.

Hibridación sp^3

Para la molécula CH_4 . La dirección que marcan los OA atómicos s , p_x , p_y , p_z daría lugar a una orientación anómala de los enlaces, formarían 90° (en la TEV). Realmente se sabe que estos forman un ángulo aprox. de 109° .

Ocurre que los orbitales s ascienden en energía y los p bajan formándose orbitales híbridos sp^3 . Los orbitales siguen las direcciones de un **tetraedro regular**, 109° .

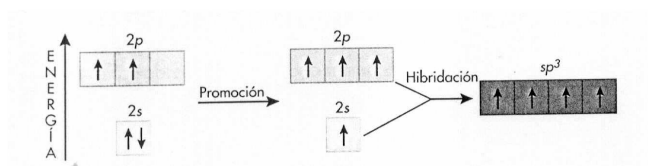
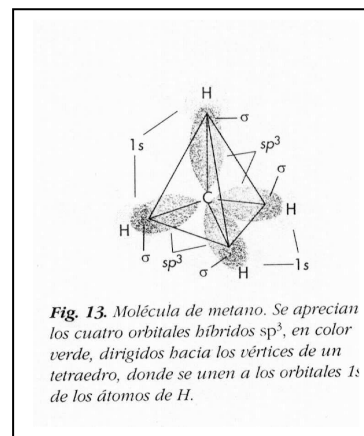


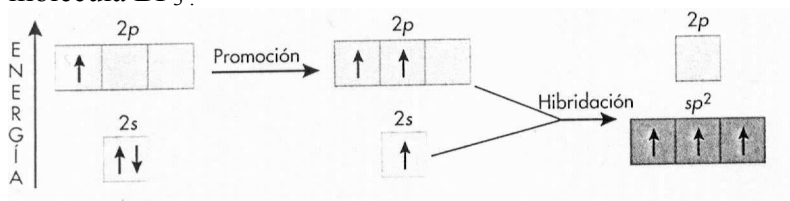
Fig. 12. Formación de orbitales híbridos sp^3 a partir de orbitales atómicos.

Según se observa en la figura anterior ahora los 4 orbitales híbridos sp^3 se pueden enlazar con los orbitales atómicos vacíos del hidrógeno.

- **sp^3**
 - 4 enlaces sencillos. Ej: CH_4
 - 3 enlaces sencillos + 1 par e^- sin compartir. Ej: NH_3
 - 2 enlaces sencillos + 2 par e^- sin compartir. Ej: H_2O

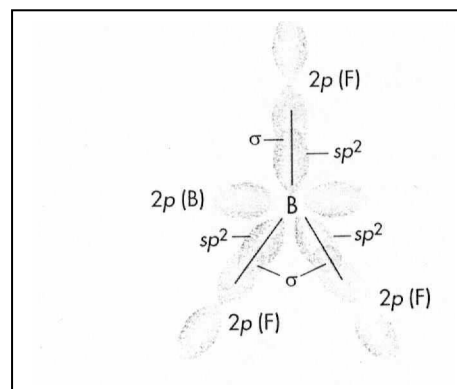
Hibridación sp^2

Como ejemplo de hibridación sp^2 lo tenemos en el átomo de boro cuando forma la molécula BF_3 .

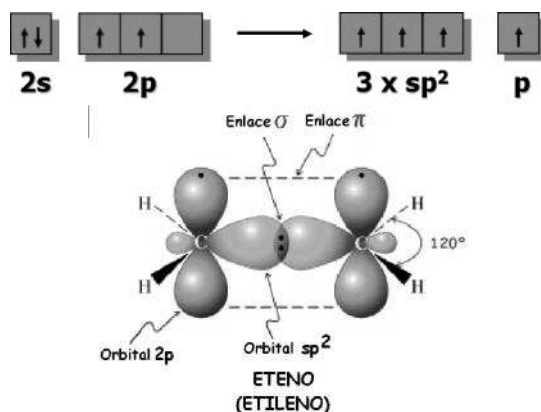


La geometría resultante es PLANA-TRIGONAL.

- **sp^2**
 - 3 enlaces sencillos. Ejemplo: BF_3



- 1 enlace doble y 2 sencillos . Ejemplo: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Hibridación sp

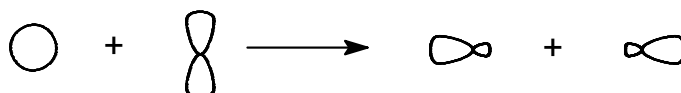
Cuando se combina un orbital s y otro p se forma el híbrido sp .

Ejemplo: BeCl_2



El Be no tiene e- desapareados disponible para el enlace ($1s^2 2s^2$) $\Rightarrow$ Se puede promover un e- desde el orbital $2s$ al $2p$ para conseguir 2 e- desapareados disponibles para el enlace con el F.

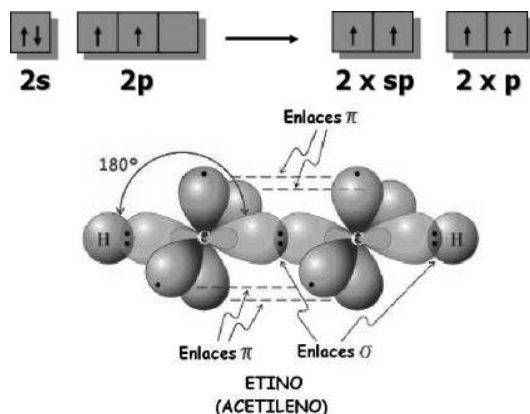
Un orbital atómico s + un orbital atómico p = Dos Orbitales híbridos sp



La geometría es LINEAL.

- sp

- 2 enlaces sencillos. Ejemplo: BeF_2
- 2 enlaces dobles. Ejemplo: CO_2
- 1 enlace triple y 1 sencillo. Ejemplo: Etino.

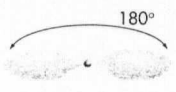
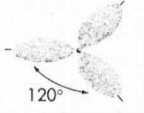
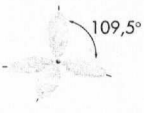
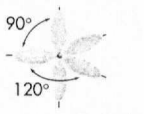
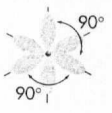


Los elementos del tercer periodo y siguientes disponen, también de los orbitales d para la formación de enlaces , porque la promoción de electrones a estos resulta accesible .Ejemplos :

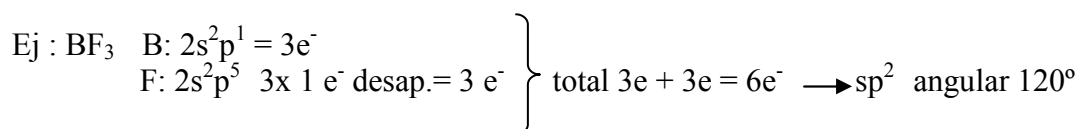
El cloro (covalencia 5 , cinco orbitales).

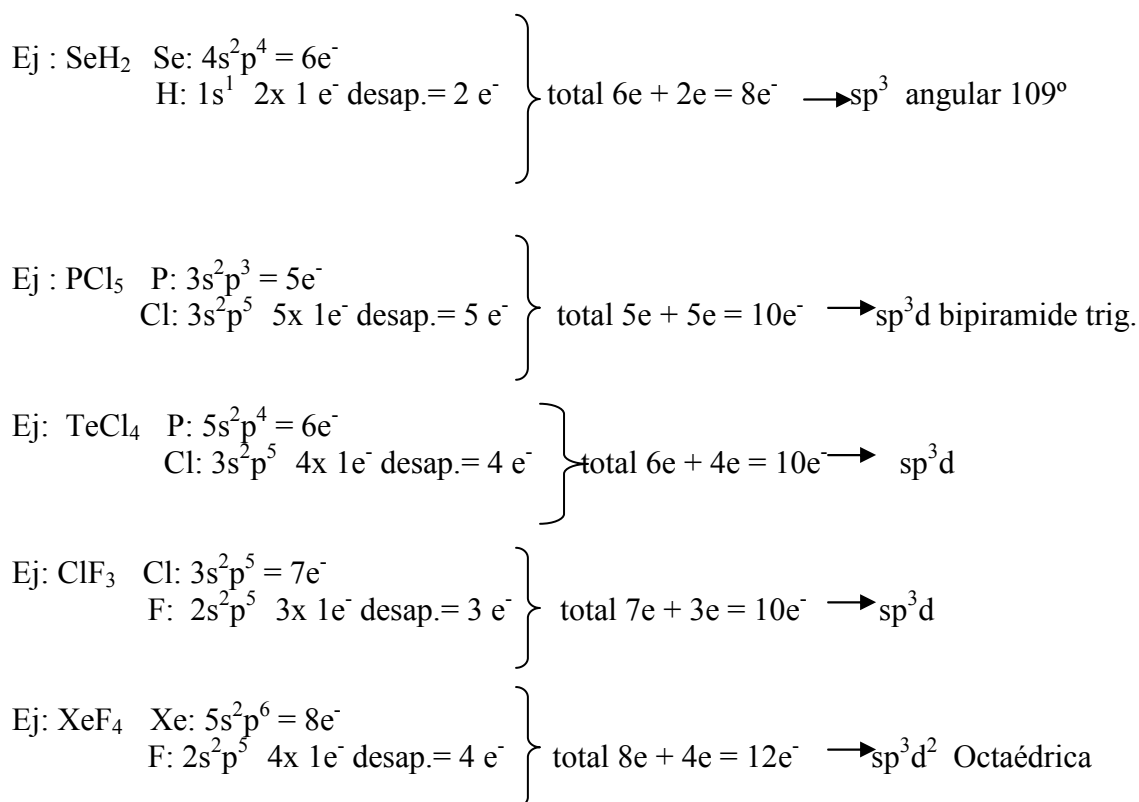
El azufre (covalencia 6, seis orbitales).

Estos orbitales pueden emplearse en la formación de híbridos , lo que da origen a nuevos tipos de hibridación sp^3d (BIPIRAMIDE TRIANGULAR) y sp^3d^2 (OCTAÉDRICA) .

Orbitales atómicos	Hibridación del átomo central	Nº de orbitales híbridos	Orientación de los orbitales híbridos
s, p	sp	2	
s, p, p	sp^2	3	
s, p, p, p	sp^3	4	
s, p, p, p, d	sp^3d	5	
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	

hibridación	Electrones totales (e⁻ valencia del átomo central + e⁻ desapareados de los ligandos)	Enlaces o pares libres.	Forma
sp	4	2	Lineal(180°)
sp^2	6	3	Angular(120°)
sp^3	8	4	Tetraédrica(109,5°)
sp^3d	10	5	Bipirámide trigonal
sp^3d^2	12	6	Octaédrica





1.1.3. TEORÍA DE REPULSIÓN DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA

Es un artificio que permite la predicción bastante exacta de la geometría molecular .

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 que minimiza la repulsión eléctrica.

El método RPECV no está basado en la mecánica cuántica y por tanto no se consideran orbitales a las regiones de densidad electrónica , por lo que podrán alojar a mas de dos electrones.

Para predecir la estructura molecular se sigue el siguiente orden de actuación:

1º Se obtiene la estructura óptima de Lewis .Teniendo en cuenta la regla del octeto y los casos de hipo e hipervalencia.

2º Se cuenta le numero de regiones de alta densidad. Sin tener en cuenta pares enlazados o de no enlace. (e^- de valencia del átomo central + e^- desapareados de átomos ligados)

3º Se representan gráficamente las orientaciones espaciales de mínima repulsión teniendo en cuenta la tabla de abajo.

4º Se colocan los átomos que rodean al átomo central en los extremos de algunas o todas las nubes electrónicas, según los casos.

5º Se obtiene la forma geométrica de la molécula o ion molecular a partir de la disposición espacial de los núcleos de los átomos, no las nubes electrónicas.

Permite saber como moléculas de fórmula similar (BF_3 ; NF_3 ; ClF_3) presentan geometría muy diferente.

-Moléculas sin pares solitarios : Estructura AB_n

La geometría coincide con estructuras geométricas definidas (Ver tabla). Son las posiciones de los enlaces con menos repulsión de las nubes electrónicas.

El átomo central es el de mayor valencia, generalmente coincide con el menos electronegativo.

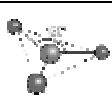
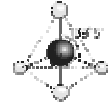
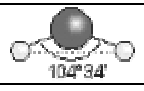
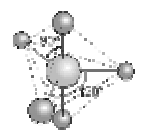
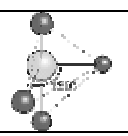
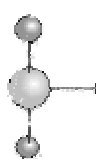
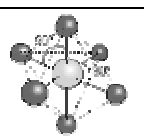
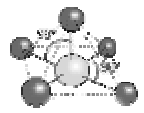
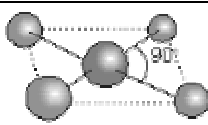
-Moléculas con pares de electrones solitarios:

La geometría molecular no coincidirá con la distribución de las nubes electrónicas. Existen ahora tres tipos de fuerzas de repulsión: Entre pares enlazantes, entre pares enlazantes y solitarios y entre pares solitarios.

Se suele utilizar la letra E para representar los pares de no enlace. La fórmula general de este tipo de moléculas será: AB_nE_m .

- La repulsión de éstos pares de e^- sin compartir es mayor que entre pares de e^- de enlace.
 - NH_3 : El N tiene 3 pares de e^- compartidos y 1 sin compartir $\Rightarrow$ Ang. enl. = $107^\circ 3' < 109^\circ 4'$ (tetraédrico)
 - H_2O : El O tiene 2 pares de e^- compartidos y 2 sin compartir $\Rightarrow$ Ang. enl. = $104^\circ 5' < 109^\circ 5'$ (tetraédrico)

TABLA : TEORIA HIBRIDACIÓN – TRPEV.

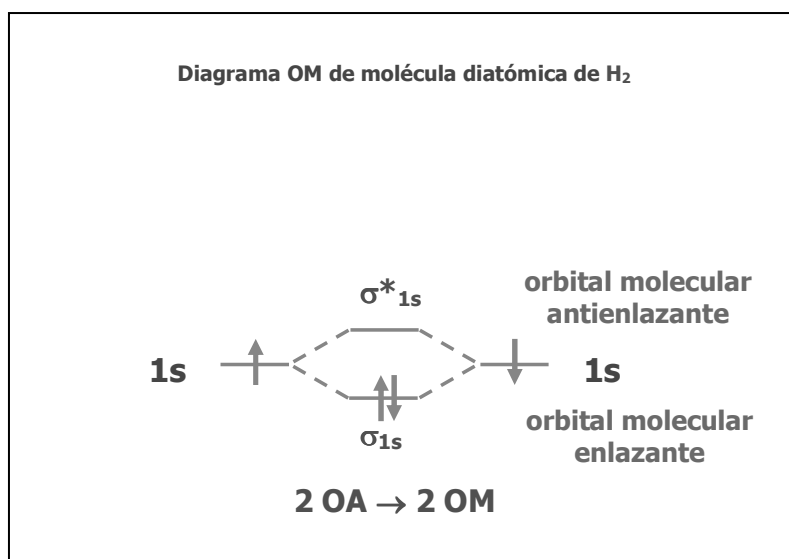
Hibridación	RPECV	Pares de e ⁻	Pares e ⁻ enlazados (B)	Pares e ⁻ libres (E)	Ejemplo	Forma	
sp	AB ₂	2	2	0	BeCl ₂	Lineal(180°)	
sp ²	AB ₃	3	3	0	BF ₃	Trigonal(120°)	
	AB ₂ E		2	1	SO ₂	Angular	
sp ³	AB ₄	4	4	0	CH ₄	Tetraédrica(109,5°)	
	AB ₃ E		3	1	NH ₃	Pirámide trigonal(107°)	
	AB ₂ E ₂		2	2	H ₂ O	Angular (104°)	
sp ³ d	AB ₅	5	5	0	PCl ₅	Bipirámide trigonal	
	AB ₄ E		4	1	SF ₄	Tetraédro distorsionado	
	AB ₃ E ₂		3	2	ClF ₃	Forma de T	
sp ³ d ²	AB ₆	6	6	0	SF ₆	Octaédro	
	AB ₅ E		5	1	BrF ₅	Pirámide cuadrada	
	AB ₄ E ₂		4	2	XeF ₄	Plana cuadrada	

1.2.TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

- Permite explicar todas la moléculas existentes.
- Consiste en fijar unos niveles energéticos para los orbitales moleculares y considerarlos “combinación lineal de orbitales atómicos” (C.L.O.A.).
- Hay tantos orbitales moleculares como atómicos y ocuparían distintas zonas espaciales.
- La mitad de ellos tendrían menor energía que la de los orbitales atómicos de los que proceden y por tanto, serían más estables (orbitales enlazantes).
- La otra mitad tendrían mayor energía que los orbitales atómicos de los que proceden y serían más inestables (orbitales antienlazantes).
- Se denomina “orden de enlace” (O.E.) a:

$$\text{O.E.} = \frac{n^{\circ} e^{-} (\text{OM enlazantes}) - n^{\circ} e^{-} (\text{OM antienlazantes})}{2}$$

- El O.E. puede ser fraccionario si combinan orbitales apareados y desapareados.

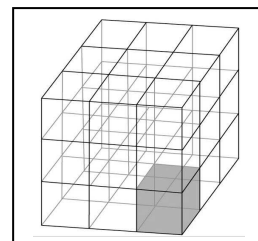


2.ENLACE IÓNICO

- Se da entre un metal que pierde uno o varios electrones y un no metal que los captura
- Resultan iones positivos y negativos que se mantienen unidos por atracciones electrostáticas, formando redes cristalinas.
- Las reacciones de pérdida o ganancia de e^- se llaman **reacciones de ionización**:
- Ejemplo:
$$\text{Na} - 1 e^- \rightarrow \text{Na}^+$$
$$\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$$

Reac. global: $\text{O} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2 \text{Na}^+$

- Formula del compuesto (empírica): **Na_2O**
- Por tanto mediante la teoría de Lewis habría que explicar el enlace como una transferencia total (no hay compartición) del electrón de el elemento más electropositivo al más electronegativo, quedando ambos cargados eléctricamente.
- Los iones en los compuestos iónicos se ordenan regularmente en el espacio de la manera más compacta posible.
- Cada ion se rodea de iones de signo contrario dando lugar a celdas o unidades que se repiten en las tres direcciones del espacio.
- Los cristales tienen formas geométricas definidas debido a que los átomos o iones, están ordenados según un patrón tridimensional definido.
- Mediante la técnica de difracción de *Rayos X*, podemos obtener información básica sobre las dimensiones y la forma geométrica de la *celda unidad*, la unidad estructural más pequeña, que repetida en las tres dimensiones del espacio nos genera el cristal.



Energía reticular (de red) de los compuestos iónicos:

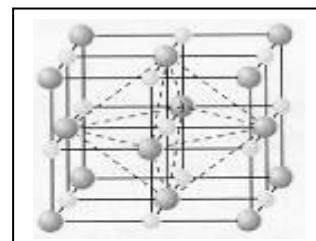
- *Es la energía desprendida en la formación de un compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso.*
- Ejemplo: En el caso de la formación de NaCl la E_r corresponde a la reacción:
- $\text{Na}^+ (\text{g}) + \text{Cl}^- (\text{g}) \rightarrow \text{NaCl} (\text{s}) + E_{\text{ret}}$ ($E_{\text{ret}} < 0$)
- Es difícil de calcular por lo que se recurre a métodos indirectos aplicando la ley de Hess. Es lo que se conoce como ciclo de Born y Haber.(Veremos más adelante)

Factores de los que depende la energía reticular(U)(en valor absoluto):

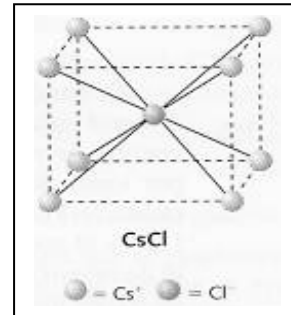
- A mayor carga de los iones mayor " U ".
- Ejemplo: Así el CaO (Ca^{2+} y O^{2-}) tendrá " U " mayor que el NaCl (Na^+ y Cl^-).
- A menor tamaño de los iones mayor " U ".
- Ejemplo: Así el NaCl (Na^+ y Cl^-) tendrá " U " mayor que el KBr (K^+ y Br^-).

Índice de coordinación

- "Es el número de iones de signo opuesto que rodean a un ion dado".
- Cuanto mayor es un ion con respecto al otro mayor es su índice de coordinación.
- NaCl (cúbica centrada en las caras para ambos iones)
 - Índice de coord. para ambos iones = 6



- CsCl (cúbica para ambos iones)
 - Índice de coord. para ambos iones = 8



- CaF₂ (cúbica centrada en las caras para el Ca²⁺ y tetraédrica para el F⁻)
 - Índice de coord. para el F⁻ = 4
 - Índice de coord. para el Ca²⁺ = 8

3.ENLACE METÁLICO

Las propiedades de los metales hay que explicarlas en base a modelos diferentes a los anteriores. El modelo ha de explicar propiedades de los metales como son:

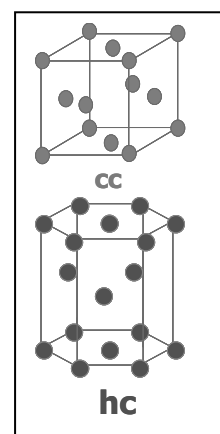
- Conductividad
- Brillo
- Temperaturas de fusión y ebullición.
- Propiedades mecánicas en general.

El metal se caracteriza por que sus átomos tienen baja electronegatividad .El carácter metálico esta asociado a la estructura electrónica , con pocos electrones de valencia .La característica fundamental es:

- Tienen bajos potenciales de ionización y por tanto ceden fácilmente los electrones de valencia , formando restos positivos típicos de las redes metálicas.
- Tienen que tener orbitales de valencia vacíos que permitan a los electrones moverse con facilidad.

Se han desarrollado dos modelos para explicar estas uniones atómicas, en forma de redes , denominadas redes metálicas. Son redes altamente compactas que caracterizan a los diferentes metales.

- 1- Modelo del gas de electrones o mar de electrones.
- 2- Teoría de bandas.



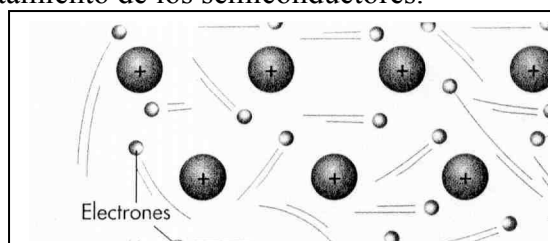
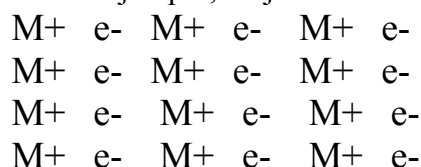
3. 1.-Modelo del mar de electrones

Es un modelo sencillo no basado en la mecánica cuántica , modelo anterior incluso a la teoría de Lewis para explicar propiedades de los metales.

Se basa en:

- Los átomos han perdido los electrones de valencia y se han transformado en especies cargadas positivamente.
- Los cationes forman una red de esferas tridimensionales ordenada y compacta, que crea un campo eléctrico uniforme. Son estructuras típicas la red hexagonal compacta y cúbica compacta.
- Los electrones de valencia ya no están asociados a cada átomo , sino al cristal entero .Se comportan como un gas de electrones alrededor de los restos positivos.
- Los electrones se mueven libremente pero sin poder liberarse del todo debido a la atracción por los restos positivos.

Este método permite explicar propiedades de los metales como la baja E de ionización , el brillo metálico . Sin embargo tiene ciertas limitaciones que resulten los modelos cuánticos. Por ejemplo, no justifica el comportamiento de los semiconductores.



3.2-Teoría de bandas.-

Modelo cuántico , que procede de la TOM. Se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente. Los electrones de valencia de todos los átomos del metal son compartidos conjuntamente .Se forman orbitales moleculares de energía tan próxima que todos en conjunto ocupan una franja o Banda de energía.

La banda se llena de electrones empezando por los niveles más bajos..

La banda de energía formada con los OA de valencia se llama banda de valencia .La banda formada por los OA vacíos se llama banda de conducción. A veces estas bandas solapan energéticamente.

En los metales conductores la banda de valencia puede estar o bien semillena (Na)o llena pero solapando con la banda de conducción(Mg).

En los semiconductores y aislantes , la banda de valencia está llena y la de conducción vacía pero no solapan. Hay una zona intermedia llamada zona prohibida o GAP donde no se alojan electrones. En los semiconductores esta banda prohibida no es muy grande y los electrones pueden promocionar de la banda de valencia a la banda de conducción con algún tipo de estimulación(eléctrica , calorífica...).

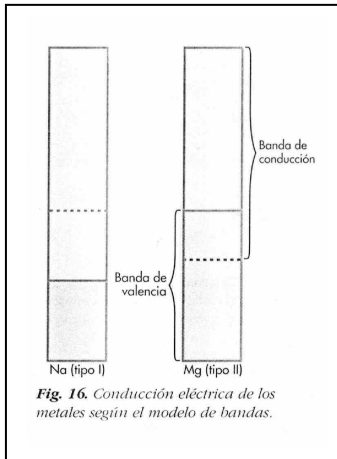
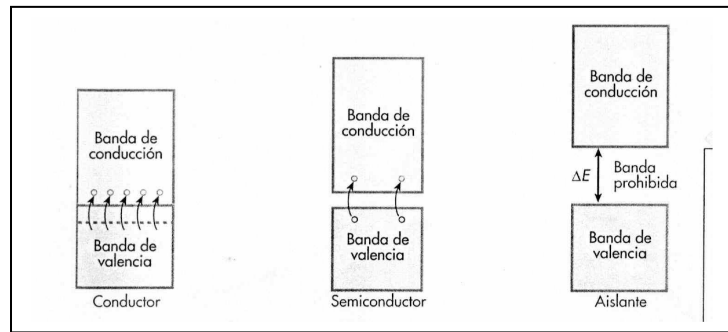


Fig. 16. Conducción eléctrica de los metales según el modelo de bandas.



4.-FUERZAS INTERMOLECULARES O FUERZAS DE VAN DER WALLS.

Los compuestos iónicos forman redes gigantes, las cuales dan lugar a las sustancias que vemos (NaCl, CaCl₂, NaOH,...)

Los compuestos covalentes están formados por moléculas (salvo unos casos concretos como la sílice y el diamante, que se verán más adelante), estas moléculas están aisladas en los gases, pero ¿cómo se unen para formar líquidos y sólidos?.

Las **fuerzas** que tienden a unir las moléculas de estos compuestos se denominan **FUERZAS INTERMOLECULARES**. Como las moléculas covalentes pueden ser polares y apolares a estas **fuerzas** se las clasifica de la siguiente forma:

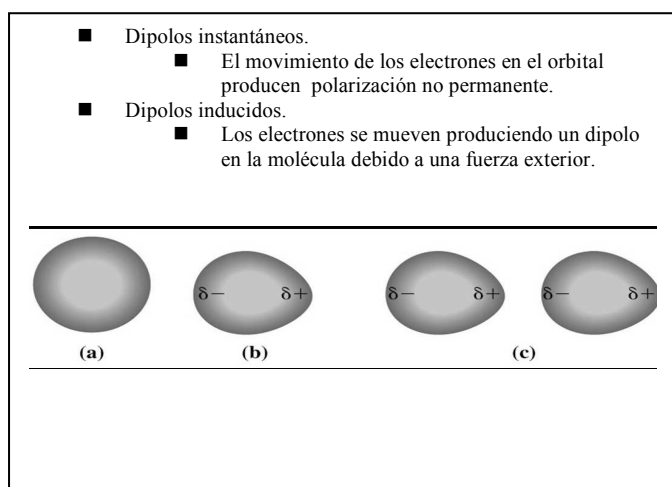
4.1.-FUERZAS DE VAN DER WAALS .

La clasificación de las fuerzas intermoleculares son las siguientes:

4.1.1 .-Fuerzas de dispersión o de London.-

- Presente en todas las moléculas, sean polares o no polares.
- En las moléculas apolares (que originan habitualmente gases) si se las aproxima lo suficiente, se puede generar un desplazamiento de la carga electrónica que provoque al formación de dipolos instantáneos, los cuales posibilitan la atracción y la unión entre las moléculas.
- Estos dipolos instantáneos inducen en las otras moléculas la aparición de otros dipolos.(dipolos inducidos).
- El parámetro que mide la intensidad de estas fuerzas es la polarizabilidad , que indica la facilidad con la que las moléculas se polarizan .
- Estas **fuerzas** aumentan con el volumen molecular y el número de electrones, ya que si los volúmenes son grandes las moléculas son más fácilmente deformables (polarizables).

Molécula	Punto de ebullición	Estado físico (1 atm)
F ₂	-188°C	gas
Cl ₂	-34°C	gas
Br ₂	58,8°C	líquido
I ₂	184,5°C	sólido

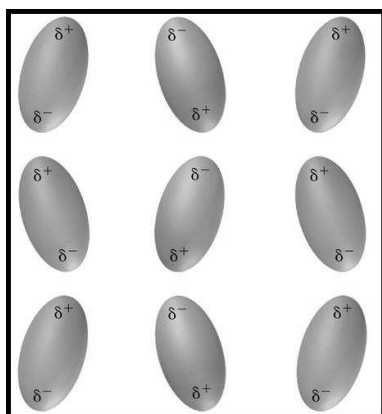


4.1.2 Fuerzas entre dipolos permanentes:

- En moléculas polares.(con dipolos permanentes)
- Las fuerzas de dispersión siempre presentes , tienden a ordenar los dipolos .Se orientan ordenadamente.
- Será mayor cuanto más polar sea la molécula, y hace que la sustancia siga siendo líquida o sólida a T^a superior de las que cabría esperar por su tamaño.
- Ej: HBr es gas a temperatura ambiente mientras que el Kriptón , con igual número de electrones y masa ligeramente superior es gaseosa desde temperaturas mucho más bajas (p ebul..de ésta última mucho mas bajo).
- Como regla destacamos que:

-En moléculas de masa similar la presencia de dipolos permanentes origina diferencias en puntos de fusión y ebullición.

-En moléculas de muy diferente tamaño y masa , las fuerzas anteriores (london) predominan sobre estas.(Ej HBr: gas – Br₂: líquido)



4.1.3 Fuerzas entre dipolo permanente –dipolo inducido.-

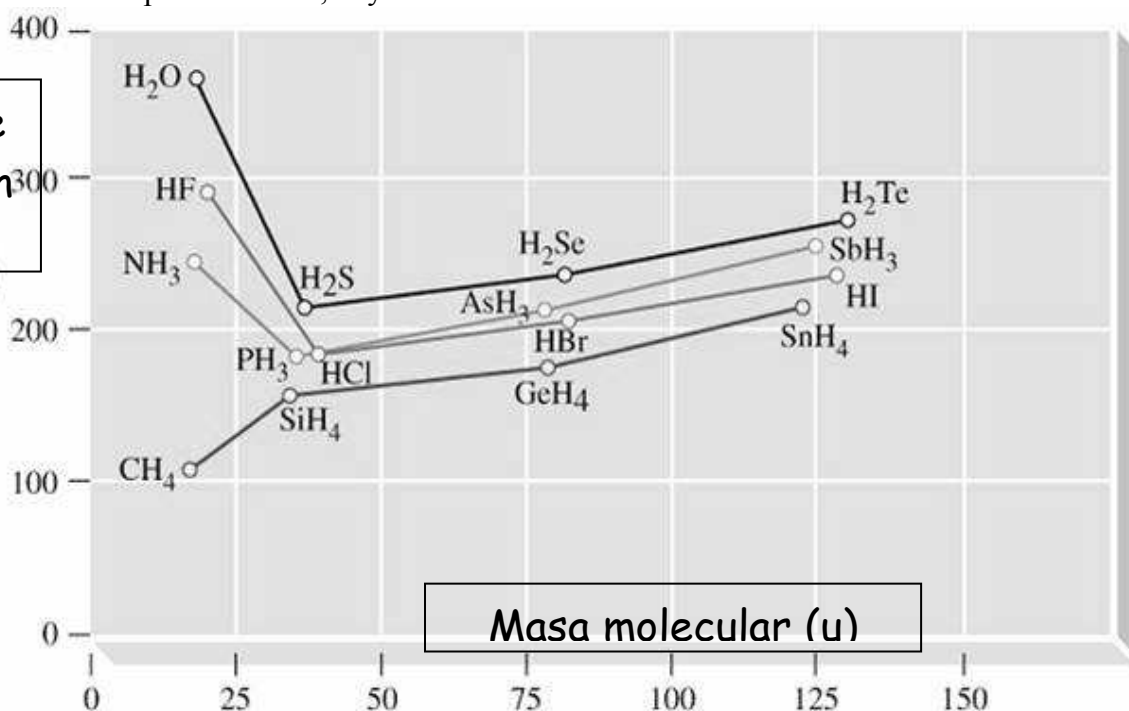
- Entre molécula apolar y polar.
- La presencia de moléculas polares induce a la molécula apolar a la aparición de dipolos , denominados dipolos inducidos . Justifica la pequeñísima solubilidad de agua en disolventes apolares .

4.2.- ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO.-

De fuerza intermedia entre las covalentes intramoleculares y las intermoleculares de Van der Waals.

- Es un caso especial de las fuerzas dipolo-dipolo.
- Son fuerzas intermoleculares muy fuertes.
- El enlace de hidrógeno requiere que el H este unido (enlazado) a un elemento electronegativo de pequeño tamaño, y con pares de electrones no enlazantes .

Estas fuerzas de enlace de hidrógeno se hacen más importantes entre compuestos con F, O y N.



Al aumentar el valor de las fuerzas debidas a los enlaces por puentes de hidrógeno, aumenta el punto de ebullición.

La energía del enlace de hidrógeno 15-40 KJ/mol son intermedias entre las de Van der Waals (<2 KJ/mol) y las de enlaces covalentes intramoleculares (150KJ/mol)

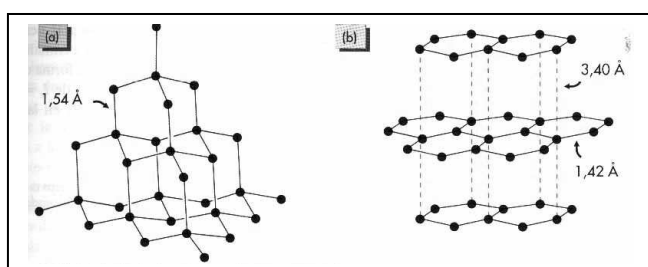
Este enlace le confiere a la sustancia:

- Elevados puntos de fusión y ebullición.
- Elevada Energía de vaporización
- Elevada capacidad de termorregulación.

5.SÓLIDOS COVALENTES.-

Son compuestos formados por la unión de átomos que comparten electrones , pero que se distribuyen en redes tridimensionales lo que le confiere a estos altos puntos de fusión y ebullición. Son los compuestos que presentan mayores puntos de fusión (1000 - 3500°C) y ebullición

Se trata además de los compuestos que presentan mayor dureza de todos los conocidos. Siendo el diamante el más duro de todos con un valor de 10 en la escala de Mohs.



- Carbono diamante (red de uniones tetraédricas).
- Carbono grafito (red de láminas hexagonales).

6.PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS EN BASE A SU ENLACE.

La mayoría de las sustancias que son gases o líquidos son moleculares a 1atm y 25°C, pero hay tres tipos de sólidos no moleculares como son sólidos covalentes, iónicos y metales).

Tipos de sustancias:

- 1- Sustancias moleculares
- 2- Sólidos de red covalentes
- 3- Sólidos iónicos
- 4- Metales

6.1.Características de las sustancias moleculares(COVALENTES MOLECULARES):

- Existen como entidades moleculares independientes.(Gases nobles, H₂, CO₂, I₂, CH₄, Br₂, hidrocarburos, NH₃, HCl, ...)
- No conductoras de la electricidad en estado puro.
- Las sustancias polares son solubles en disolventes polares y tienen mayores P.F y P.E.
- Puntos de ebullición y de fusión bajos. (Fuerzas intermoleculares débiles)
- Malos conductores.

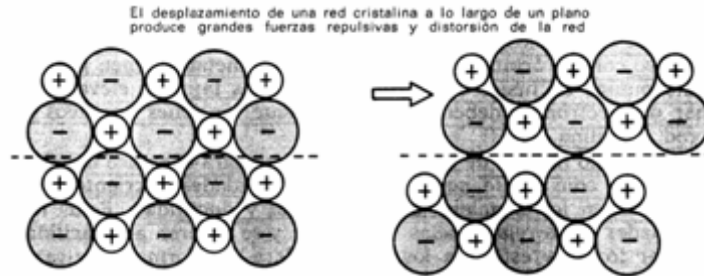
6.2.-Características de los sólidos de red covalente(SÓLIDOS COVALENTES)

- Los átomos están unidos por una red continua de enlaces covalentes.
- Malos conductores eléctricos.
- Insolubles en todos los disolventes comunes.
- Son muy rígidos .Dometidos a grandes tensiones se fracturan.
- Puntos de fusión muy elevados (≈1000°C)
- Ejemplos comunes: C (grafito/diamante) Pf= 3500 °C
Cuarzo (Silicatos: SiO₂, SiO₃²⁻, Si₄O₁₀⁴⁻, ..)

6.3.-Características de los sólidos iónicos

- Se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas intensas entre iones contiguos con cargas opuestas. (NaCl, MgO, Na₂CO₃, ...)
- Muchos compuestos iónicos son solubles en agua y disolventes polares. (Son insolubles en disolventes apolares)
- No conducen la electricidad, puesto que los iones tienen posiciones fijas en la estructura sólida. Sin embargo son buenos conductores cuando están fundidos o disueltos en agua.

- No son volátiles y tienen un punto de fusión alto.
- Son duros , pero quebradizos .La fragilidad es debida al desplazamiento de los planos iónicos provocando repulsiones electroestáticas.



6.4.-Características de los sólidos metálicos

- Las unidades estructurales son los electrones y cationes.

$M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-}$
 $M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-}$
 $M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-}$
 $M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-} \quad M^{+} \quad e^{-}$

- Conductividad eléctrica elevada (e^{-} móviles)
- Conductividad térmica alta.
- Dúctiles (cables) y maleables (láminas)
- Brillo. (reflejan la luz)
- Puntos de fusión muy variados (-39°C (Hg) hasta 3419°C (W))
- Insolubles en agua y otros disolventes comunes. El único metal líquido es el Hg, que disuelve a otros metales formando disoluciones llamadas *amalgamas*.

TABLA EJEMPLO DE PROPIEDADES DE SUSTANCIAS JUSTIFICADAS EN BASE A SU ENLACE

COMPUESTO	ENLACE	MOMENTO DIPOLAR(μ)	ENLACE INTERMOLEC.	Tª FUS Y EB.	ESTADO AGREG.	SOLUBILIDAD EN AGUA	SOLUB. EN DTES APOLARES
F ₂	Cov. puro.	0	London	Bajas	gas	no	si
Cl ₂	Cov. puro.	0	London	Bajas	gas	no	si
ClF	Cov.polar	≠0	Dipolo-dipolo	bajas	gas	si	No?
NaCl	Iónico	≠0	No molecular	Altas	sólido	si	no
HF	Cov. polar	≠0	Pte. de hidrógeno	Medias	Líquido	si	no
C	Sólido cov	0	No molécula	Muy altas	sólido	no	no
SiH ₄	Cov. apolar.	0	London	Bajas	gas	no	si
PH ₃	Cov .polar	≠0	Dipolo-dipolo	Bajas	gas	si	no
Zn	Metálico	0	No molecular	Altas	sólido	no	no

- El hidrógeno siempre forma enlaces covalentes excepto en los hidruros metálicos
- Las sustancias con enlace por puente de hidrógeno se consideran con puntos de fusión y ebullición medios
- Las temperaturas de fusión y ebullición dependen del volumen molecular (ver fuerzas intermoleculares.)
- Se consideran bajas las T^{as} de fus. y ebul. por debajo de 0°C. Medias de 0° a 300° .Altas > 300°C.