

Química

2° Bachillerato. Tema 2. Enlace químico.

Índice

1. CONTENIDOS	2
2. Conceptos básicos de la teoría del enlace químico	25
2.1. Ideas elementales sobre el enlace	25
2.2. Enlace y estabilidad energética	26
2.3. Enlace iónico	28
2.4. Enlace covalente	31
2.5. Enlace metálico	33
2.6. Parámetros moleculares	35
2.7. Fuerzas intermoleculares	45
3. ¿Qué hay que saberse?	49
4. Formulario	49

1. CONTENIDOS

QUÍMICA. 2º BACHILLERATO.

ENLACE QUÍMICO.

Contenidos:

- 1) Enlace químico.
- 2) Enlace iónico.
 - Índice de coordinación
 - Energía de red. Ciclo de Born-Haber.
- 3) Enlace covalente.
 - Teoría de Lewis. Estructuras de Lewis.
 - Geometría de las moléculas.
 - Teoría de enlace de valencia.
 - Hibridación de orbitales atómicos.
 - Parámetros de enlace.
- 4) Enlace metálico.
- 5) Fuerzas intermoleculares.
- 6) Propiedades de las sustancias.

1) ENLACE QUÍMICO

El *enlace químico* es la fuerza responsable de la unión estable entre los iones, átomos o moléculas que forman una sustancia.

El concepto de enlace en Química permite clasificar las sustancias en función del tipo de enlace que presentan sus átomos, iones o moléculas. Tenemos así:

	Sólidos iónicos	Sólidos Covalentes moleculares	Sólidos covalentes atómicos	Metales
Partículas que los forman	Aniones y cationes	Moléculas neutras	Átomos	Cationes y electrones deslocalizados
Tipo y fuerza del enlace	IÓNICO (Fuerte)	E. DE HIDRÓGENO o de VAN DER WAALS (Relativam. débiles)	COVALENTE ENTRE TODOS LOS ÁTOMOS (Muy fuerte)	METÁLICO (Fuerza de enlace variable)
Ejemplos	Na Cl, CaO, CaCO ₃ , etc	H ₂ ; H ₂ O; CH ₄ ; NH ₃ , Etanol, etc	Diamante, cuarzo, carborundo, etc	Na, Fe, Hg, Ag, Cu, Al, etc

Los electrones que intervienen en un enlace son aquellos que se encuentran en el nivel más externo (*nivel de valencia*). Estos electrones se denominan *electrones de valencia*.

Regla del octeto electrónico:

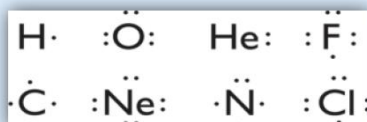
"En la formación de un enlace, los átomos tienden a ceder, ganar o compartir electrones hasta que el número de éstos sea igual a ocho en su nivel de valencia"

Esta regla tiene su explicación en la estabilidad que alcanza un átomo cuando en su última capa tiene una configuración electrónica ns^2np^6 . Sin embargo tiene limitaciones:

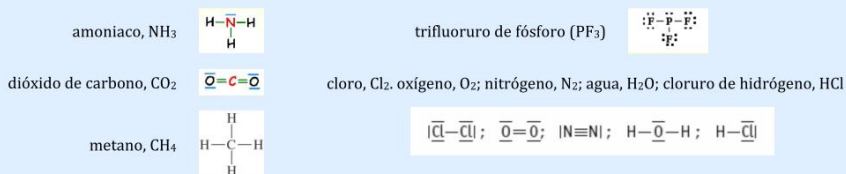
- El hidrógeno tiene tendencia a ganar un electrón y rodearse solamente de dos electrones, es decir, adquirir la configuración electrónica del helio ($1s^2$).
- El litio y el berilio también tienen tendencia (perdiendo electrones) a adquirir la configuración electrónica del helio, incluso el boro.
- Cuando en un átomo tiene electrones ocupando niveles d (cuarto periodo y siguientes), entonces puede tener tendencia a rodearse de más de 8 electrones no cumpliendo la regla del octeto (por ejemplo: el azufre en el SF_6).

Ejemplos

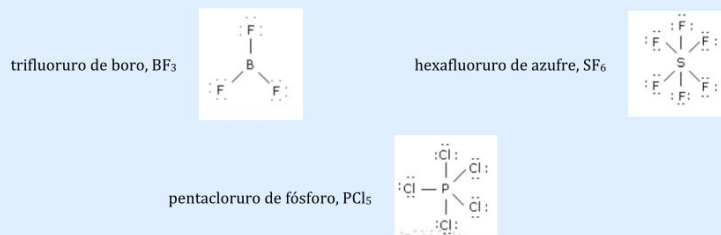
1- Representación de Lewis de los electrones de la capa de valencia de algunos átomos:



2- Representación de Lewis de moléculas sencillas que cumplen la regla del octeto (excepto en el caso del hidrógeno):



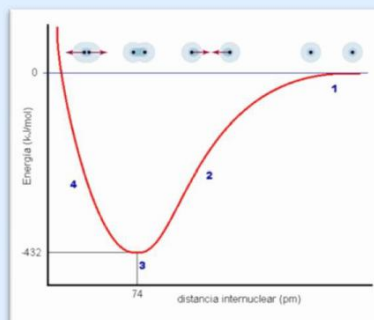
3.- Representación de Lewis de moléculas que no cumplen la regla del octeto en su átomo central:



1.1.- Energía y estabilidad

- La formación de cualquier tipo de enlace supone que el sistema resultante debe tener menos energía que el que constituían las partículas aisladas. Además el enlace formado será tanto más estable cuanto mayor sea la disminución de energía.

- *Curva de Morse*. Representa la variación de energía potencial cuando dos átomos o iones se acercan el uno al otro, es decir, frente a la distancia entre los núcleos. La curva final es el resultado de dos interacciones, una de atracción entre el núcleo de uno de los átomos o iones y la nube electrónica del otro, y otra de repulsión entre las propias nubes electrónicas de los dos átomos o iones. En la figura adjunta se representa la curva de Morse para la formación del hidrógeno (H_2).



La zona 1 de la curva es la situación en la que los dos átomos de hidrógeno se encuentran a una distancia tal que no interaccionan. En la zona 2 el sistema se está estabilizando por atracción entre el núcleo de un átomo y la nube electrónica del átomo vecino, la máxima estabilidad se da cuando se ha formado el enlace (punto 3), es decir, cuando la distancia entre los dos núcleos es de 74 pm. En la zona 4, es decir, cuando la distancia entre los núcleos es menor a 74 pm se ponen de manifiesto en mucha mayor medida las fuerzas de repulsión entre las dos nubes electrónicas y el sistema se hace menos estable.

- *Energía de enlace*, es la energía desprendida en la formación de un enlace químico. Se suele medir para un mol de sustancia y no para un solo enlace. En la figura anterior la energía de enlace de la molécula de hidrógeno es de -432 kJ/mol.

2.- ENLACE IÓNICO

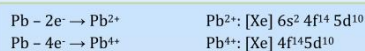
- Un ion es una partícula cargada constituida por un átomo o un conjunto de átomos neutros que perdieron o ganaron electrones respecto de los que deberían poseer para conservar la neutralidad.
- El número de electrones que puede ganar o perder un átomo neutro es, de forma preferente aquel que da lugar a una configuración electrónica estable:
 - De gas noble (np^6 , excepto para Li y Be que sería $1s^2$ en su última capa).
 - Una configuración que llene completamente un orbital diferente al orbital p.
 - Una configuración que permita que los electrones que queden en la última capa tengan máximo desapareamiento.

Justifica la formación de iones a partir de la configuración electrónica en el caso del plomo, oxígeno y carbono.

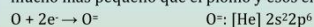
Las configuraciones electrónicas de estos átomos son:

Pb: $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$; O: $[He] 2s^2 2p^4$; C: $[He] 2s^2 2p^2$

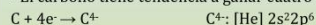
- El plomo tiene cuatro electrones en su última capa, es un átomo grande pues esta última capa es el nivel 6. Por tanto su tendencia será a perder bien dos electrones dejando lleno el orbital 6s en la última capa, bien a perder los cuatro electrones de la última capa dejando llenos los orbitales 5d.



- El oxígeno tiene tendencia a ganar dos electrones para adquirir configuración electrónica de gas noble. A diferencia del plomo, el oxígeno no pierde los 4 electrones de su última capa para adquirir la configuración del helio ya que es un átomo mucho más pequeño que el plomo y esos electrones están retenidos con mayor fuerza:



- El carbono tiene tendencia a ganar cuatro electrones para adquirir configuración electrónica de gas noble:



- **Valencia iónica:** es la carga eléctrica que adquiere un átomo cuando se convierte en un catión (ion positivo) o en un anión (ion negativo). Por ejemplo, las valencias iónicas del calcio, aluminio, bromo, azufre y fósforo son, respectivamente, +2 (Ca^{2+}); +3 (Al^{3+}); -1 (Br^-); -2 (S^{2-}) y -3 (P^{3-}).

- **Enlace iónico:** es la unión resultante de la presencia de una fuerza electrostática entre iones positivos y negativos para dar lugar a la formación de un compuesto constituido por una red cristalina iónica.

- **Propiedades generales de las sustancias iónicas:**

- Son sólidos de aspecto cristalino
- Son solubles en agua y en disolventes polares
- En estado sólido no son conductores de la electricidad, sin embargo, lo son en estado fundido (líquido) y disueltos en agua.
- Son sustancias con altos puntos de fusión y ebullición.

- Ejemplos de sustancias iónicas

Sustancia	Catión	Anión	Fórmula empírica
Cloruro sódico	Na^+	Cl^-	NaCl
Nitrato de calcio	Ca^{2+}	NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Óxido de litio	Li^+	O^{2-}	Li_2O
Hidróxido de potasio	K^+	OH^-	KOH
Cloruro amónico	NH_4^+	Cl^-	NH_4Cl

2.1.- Índice de coordinación

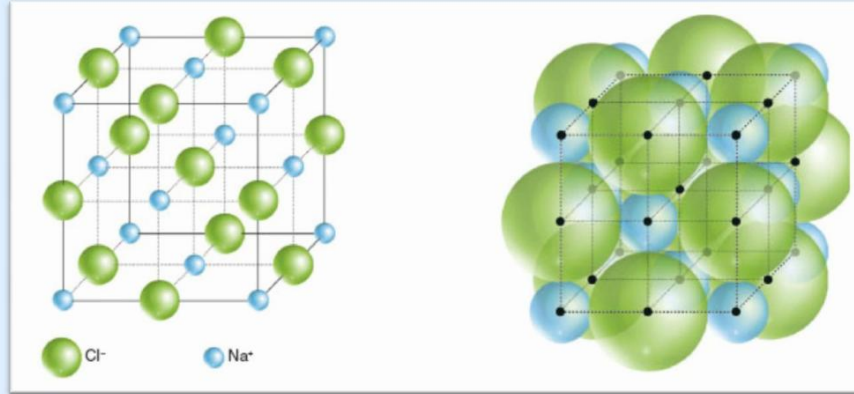
- Llamado también número de coordinación, de un ion, es el número de iones de signo contrario que le rodean a la misma distancia en una red cristalina iónica.

- Esta definición se basa en que cada compuesto iónico adopta una estructura cristalina característica resultado de la compensación de fuerzas atractivas y repulsivas entre los iones en la red. Toda red cristalina cumple dos condiciones:

- Los iones ocupan el menor volumen posible (máximo empaquetamiento)
- El cristal resultante debe ser neutro.

- Análisis de la estructura cristalina del NaCl. En la página siguiente se representa la estructura cristalina del cloruro de sodio. Se puede observar que cada ion sodio se rodea de seis iones cloruro. Para mantener la neutralidad de la red cada ion cloruro debe rodearse, por tanto, de seis iones sodio

aunque podría rodearse por su tamaño hasta de 12 iones sodio. Por tanto, el índice de coordinación en el cloruro de sodio es, para cada ion, 6.



El tamaño del ion sodio es el limitante en esta red respecto del índice de coordinación. Dado que en toda la red por cada seis iones de un signo hay seis iones del signo contrario, la fórmula empírica del cloruro de sodio es NaCl (viendo una red cristalina no se puede decir que exista una molécula de cloruro de sodio y se habla en el caso de los compuestos iónicos de fórmula empírica).

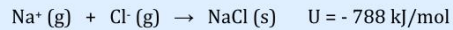
- Existen 14 tipos de redes cristalinas diferentes.

2.2.- Energía de red. Ciclo de Born-Haber

• La energía de red o energía reticular es una magnitud que nos determina la estabilidad de un compuesto iónico:

La energía reticular, U, es la energía desprendida del proceso de formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso.

La energía reticular es negativa (proceso exotérmico), tanto más cuanto más estable sea el compuesto iónico. Por ejemplo:



- La energía reticular se puede calcular de dos maneras:
 - Teóricamente, aplicando el modelo iónico que da lugar a la llamada ecuación de Born-Landé.
 - Utilizando el llamado ciclo de Born-Haber.
- La ecuación de Born-Landé se puede escribir de la siguiente manera:

$$U = -N_A K A \frac{Z_c Z_A e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$
 K es la constante de Coulomb en el vacío = $9 \cdot 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2\text{C}^{-2}$
 A es una constante, llamada de Madelung, cuyo valor depende del tipo de estructura cristalina
 Z_c y Z_A son las cargas del anión y del catión
 e es el valor absoluto de la carga del electrón = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 r_0 es la distancia de equilibrio entre los dos núcleos, entre el núcleo del catión y el del anión.
 n es el llamado exponente de Born, coeficiente de Born o factor de compresibilidad, característico de cada par de iones enlazados.

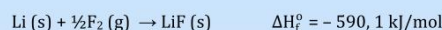
Se puede observar en la energía reticular de un compuesto aumenta cuando aumentan las cargas de los iones y cuando disminuye el tamaño de estos (la distancia entre los iones es menor).

• El ciclo de Born-Haber

La idea principal es que si un compuesto iónico se puede obtener por dos caminos diferentes, las energías puestas en juego en los *procesos que intervienen* deben ser iguales (es una aplicación concreta de la ley de Hess). Esta idea es más comprensible si pasamos directamente a ejemplos.

Cálculo de la energía reticular del fluoruro de litio

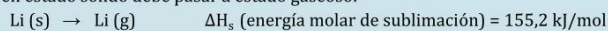
- Primera forma de obtención: directa, a partir de los elementos que forman el compuesto en estado natural. La reacción, para la formación de un mol es



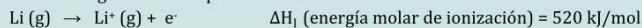
La energía de este proceso es el calor de formación o entalpía molar estándar de formación, ΔH_f° (el subíndice indica que se trata de una reacción de formación y el superíndice indica que son condiciones estándar, 298 K y 1 atm de presión).

- Segunda forma de obtención: indirecta, parte también de los elementos que forman la sustancia en estado natural pero a través de varios procesos que lleven a los iones en estado gaseoso (un mol para cada caso). En nuestro ejemplo, empezando por el litio:

- El litio en estado sólido debe pasar a estado gaseoso:

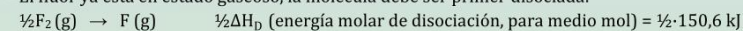


- El litio en estado gaseoso debe perder un electrón:

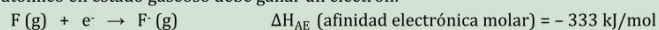


En cuanto al flúor:

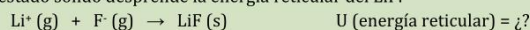
- El flúor ya está en estado gaseoso, la molécula debe ser primero disociada:



- El flúor atómico en estado gaseoso debe ganar un electrón:



Finalmente, para terminar este segundo camino, la unión de los iones formados en estado gaseoso para dar el compuesto salino en estado sólido desprende la energía reticular del LiF:



Aplicando ahora la ley de Hess podemos decir que:

Energía por camino directo = Energía por camino indirecto

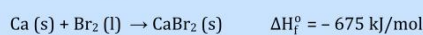
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_s + \Delta H_i + \frac{1}{2}\Delta H_D + \Delta H_{AE} + U$$

$$-594,1 = 155,2 + 520 + 75,3 - 333 + U$$

$$U = -1011,6 \text{ kJ/mol}$$

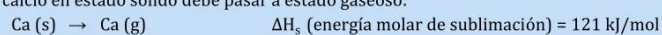
Cálculo de la energía reticular del bromuro de calcio

- Primera forma de obtención: directa, a partir de los elementos que forman en compuesto en estado natural. La reacción, para la formación de un mol es

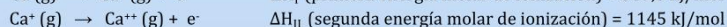
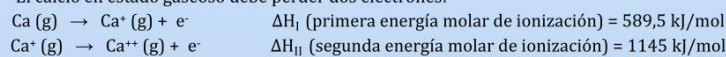


- Segunda forma de obtención: indirecta, parte también de los elementos que forman la sustancia en estado natural pero a través de varios procesos que lleven a los iones en estado gaseoso (un mol para cada caso). En nuestro ejemplo, empezando por el calcio:

- El calcio en estado sólido debe pasar a estado gaseoso:

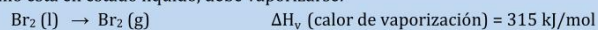


- El calcio en estado gaseoso debe perder dos electrones:

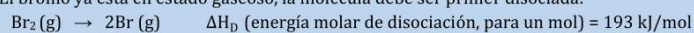


En cuanto al bromo:

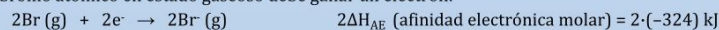
- El bromo está en estado líquido, debe vaporizarse:



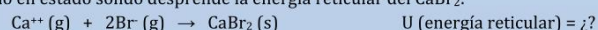
- El bromo ya está en estado gaseoso, la molécula debe ser primer disociada:



- El bromo atómico en estado gaseoso debe ganar un electrón:



Finalmente, para terminar este segundo camino, la unión de los iones formados en estado gaseoso para dar el compuesto salino en estado sólido desprende la energía reticular del CaBr_2 :



Aplicando ahora la ley de Hess podemos decir que:

Energía por camino directo = Energía por camino indirecto

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_s + \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_v + \Delta H_D + 2\Delta H_{AE} + U$$

Sustituyendo los valores dados y despejando se obtiene

$$U = -2390,5 \text{ kJ/mol}$$

3) ENLACE COVALENTE

• El **enlace covalente** se produce al unirse elementos no metálicos entre sí o con el hidrógeno, es decir, entre átomos de electronegatividades semejantes y altas en general, situados a la derecha del sistema periódico. Este enlace se debe esencialmente a la compartición de electrones entre los distintos átomos, de manera que la energía del sistema disminuye respecto de la que tenían los átomos separados.

• Las sustancias covalentes se pueden clasificar en dos grupos:

- Sustancias moleculares: los átomos enlazados por enlace covalente forman entidades discretas denominadas moléculas. La mayor parte de las sustancias covalentes pertenecen a este grupo, en el que hay elementos como Cl_2 , O_2 , N_2 , y compuestos como H_2O , H_2SO_4 , C_4H_{10} , CO_2 , etc.

- Sustancias atómicas o sólidos reticulares: formadas por redes de átomos enlazados covalentemente que no forman moléculas en el sentido estricto. A este grupo pertenecen los elementos carbono y sus formas cristalinas (diamante y grafito), boro, silicio, germanio y los compuestos SiO_2 , SiC y BN .

- *Propiedades generales de las sustancias covalentes:*

Las propiedades son muy variables, no obstante podemos establecer las siguientes:

Sustancias moleculares

- En condiciones estándar pueden ser gases (oxígeno, nitrógeno, cloro, dióxido de carbono, propano, etc.), líquidos (agua, etanol, bromo, etc.) o sólidos (yodo, octaazufre, pentafósforo, naftaleno, decano, etc.).
- En estado sólido forman redes cristalinas constituidas por moléculas unidas mediante débiles fuerzas intermoleculares, por tanto presentan bajos puntos de fusión y ebullición (por lo general).
- Generalmente son insolubles en disolventes polares y solubles en líquidos covalentes orgánicos (benceno, hexano, tetracloruro de carbono). Las moléculas con polaridad resultante son las que presentan mayor solubilidad en agua y disolventes polares.

Sustancias atómicas o sólidos reticulares

- Puntos de fusión muy elevados (entre 1200 y 3600 °C) debido a que hay que romper enlaces covalentes.
- No conducen la electricidad.
- Insolubles en cualquier disolvente.
- Duros.

3.1.- Teoría de Lewis. Estructuras de Lewis.

- Idea de partida: en el enlace covalente los átomos se enlazan compartiendo electrones para adquirir estructura electrónica de gas noble en su última capa. En este sentido los electrones que forman parte del enlace es como si pertenecieran por completo a cada uno de los átomos que los comparten (recordar lo visto en pág. 1 referente a la regla del octeto electrónico).

- Hay varios tipos de enlaces covalentes:

- Enlace simple, en el que los dos átomos implicados sólo comparten un electrón cada uno, por ejemplo: F_2 , H_2O , NH_3 .
- Enlace doble, en el que los dos átomos implicados en el enlace comparten dos electrones cada uno, por ejemplo: O_2 .
- Enlace triple, en el que los dos átomos implicados en el enlace comparten tres electrones cada uno, por ejemplo: N_2 .
- Enlace coordinado, es un enlace simple en el que los dos electrones que forman el enlace son proporcionados por uno de los átomos que forman el enlace, por ejemplo: en el NH_4^+ uno de los hidrógenos tiene este tipo de enlace con el nitrógeno.

- *Covalencia:* de un elemento, es el número de enlaces covalentes que puede formar.

- *Estructuras de Lewis.* Se pueden establecer una serie de reglas que permiten diseñar estructuras de moléculas de acuerdo con la notación que Lewis (Gilber N. Lewis, 1875-1946) propusiera en 1915 y que ya han sido estudiadas en el curso anterior.

1) Elegir el átomo central y establecer una distribución simétrica de los átomos que se unen a este átomo central. Después los átomos que se pudieran unir a los átomos unidos al central.

2) Determinar el número (n) total de electrones que caben en la capa de valencia de todos los átomos.

Para ello se deben contabilizar dos electrones por cada hidrógeno y 8 electrones por cada átomo restante (para los elementos de los periodos 1, 2 y 3 que son los que se analizarán en estos apuntes).

3) Determinar el número (v) de electrones realmente disponibles en la capa de valencia de todos los átomos.

Para ello se debe conocer la configuración electrónica de cada átomo de la molécula.

4) Determinar el número (c) de electrones compartidos por los átomos en la molécula, que será:

$$c = n - v$$

El número de enlaces covalentes será $c/2$.

5) Determinar el número (s) de electrones no compartidos, que será:

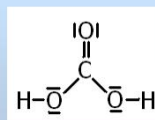
$$s = v - c$$

El número de pares de electrones no compartidos será $s/2$.

6) Establecer una estructura que distribuya los pares de electrones compartidos y no compartidos alrededor de todos los átomos cumpliendo la regla del octeto (excepto para el hidrógeno que sólo comparte un par electrónico).

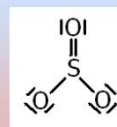
Establecer la estructura de Lewis del ácido carbónico (H_2CO_3)

$$\begin{aligned}n &= 4 \cdot 8 + 2 \cdot 2 = 36 \\v &= 1 \cdot 4 + 3 \cdot 6 + 2 \cdot 1 = 24 \\c &= n - v = 36 - 24 = 12 \\s &= v - c = 24 - 12 = 12 \\n^\circ \text{ pares compartidos} &= c/2 = 6 \\n^\circ \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 6\end{aligned}$$



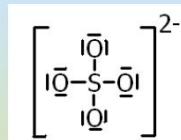
Establecer la estructura de Lewis del trióxido de azufre (SO_3)

$$\begin{aligned}n &= 4 \cdot 8 = 32 \\v &= 1 \cdot 6 + 3 \cdot 6 = 24 \\c &= n - v = 32 - 24 = 8 \\s &= v - c = 24 - 8 = 16 \\n^\circ \text{ pares compartidos} &= c/2 = 4 \\n^\circ \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 8\end{aligned}$$



Establecer la estructura de Lewis del anión sulfato (SO_4^{2-})

$$\begin{aligned} n &= 1 \cdot 8 + 4 \cdot 8 = 40 \\ v &= 1 \cdot 6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32^{(*)} \\ c &= n - v = 40 - 32 = 8 \\ s &= v - c = 32 - 8 = 24 \\ n^{\circ} \text{ pares compartidos} &= c/2 = 4 \\ n^{\circ} \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 12 \end{aligned}$$



(*) La carga del ión se tiene en cuenta a la hora de determinar el número de electrones de la capa de valencia disponibles. Si se trata de un anión su carga suma al valor de v , si es un catión su carga resta.

Establecer la estructura de Lewis del cianuro (CN^-)

$$\begin{aligned} n &= 1 \cdot 8 + 1 \cdot 8 = 16 \\ v &= 1 \cdot 4 + 1 \cdot 5 + 1 = 10^{(*)} \\ c &= n - v = 16 - 10 = 6 \\ s &= v - c = 10 - 6 = 4 \\ n^{\circ} \text{ pares compartidos} &= c/2 = 3 \\ n^{\circ} \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 2 \end{aligned}$$



(*) La carga del ión se tiene en cuenta a la hora de determinar el número de electrones de la capa de valencia disponibles. Si se trata de un anión su carga suma al valor de v , si es un catión su carga resta.

- Determinación de la carga formal de un átomo en una molécula:

$$\text{Carga formal} = \begin{array}{c} \text{N}^{\circ} \text{ electrones} \\ \text{de valencia} \\ \text{del átomo} \end{array} - \begin{array}{c} \text{N}^{\circ} \text{ de electrones} \\ \text{no compartidos} \\ \text{del átomo} \end{array} - \frac{\text{N}^{\circ} \text{ de electrones compartidos por el átomo}}{2}$$

Por ejemplo, en el anión sulfato resuelto en esta misma página la carga formal se determina como sigue:

Azufre:
 $c. f. = 6 - 0 - 4/2 = +2$

Oxígeno:
 $c. f. = 6 - 6 - 2/2 = -1$
 Como hay 4 oxígenos iguales = -4

Carga del anión -4 + 2 = -2

En el caso del anión cianuro:

Carbono:
 $c. f. = 4 - 2 - 6/2 = -1$

Nitrógeno:
 $c. f. = 5 - 2 - 6/2 = 0$

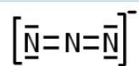
Carga del anión -1 + 0 = -1

Establecer la estructura de Lewis del N_3^-

$$\begin{aligned} n &= 3 \cdot 8 = 24 \\ v &= 3 \cdot 5 + 1 = 16^{(*)} \\ c &= n - v = 8 \\ s &= v - c = 8 \\ n^{\circ} \text{ pares compartidos} &= c/2 = 4 \\ n^{\circ} \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c.f. (N central)} &= 5 - 0 - 8/2 = +1 \\ \text{c. f. (N periférico)} &= 5 - 4 - 4/2 = -1 \text{ (hay dos)} \\ \text{carga molécula} &= +1 - 1 - 1 = -1 \end{aligned}$$

(*)La carga del ión se tiene en cuenta a la hora de determinar el número de electrones de la capa de valencia disponibles. Si se trata de un anión su carga suma al valor de v , si es un catión su carga resta.

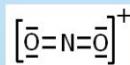


Establecer la estructura de Lewis del NO_2^+

$$\begin{aligned} n &= 3 \cdot 8 = 24 \\ v &= 1 \cdot 5 + 2 \cdot 6 - 1 = 16^{(*)} \\ c &= n - v = 8 \\ s &= v - c = 8 \\ n^{\circ} \text{ pares compartidos} &= c/2 = 4 \\ n^{\circ} \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c.f. (N)} &= 5 - 0 - 8/2 = +1 \\ \text{c. f. (O)} &= 6 - 4 - 4/2 = 0 \text{ (hay dos)} \\ \text{carga molécula} &= +1 - 0 - 0 = +1 \end{aligned}$$

(*)La carga del ión se tiene en cuenta a la hora de determinar el número de electrones de la capa de valencia disponibles. Si se trata de un anión su carga suma al valor de v , si es un catión su carga resta.



Establecer la estructura de Lewis del CO

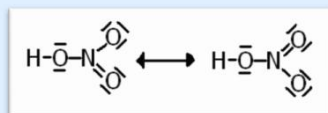
$$\begin{aligned} n &= 2 \cdot 8 = 16 \\ v &= 1 \cdot 4 + 1 \cdot 6 = 10 \\ c &= n - v = 6 \\ s &= v - c = 4 \\ n^{\circ} \text{ pares compartidos} &= c/2 = 3 \\ n^{\circ} \text{ pares no compartidos} &= s/2 = 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c.f. (C)} &= 4 - 2 - 6/2 = -1 \\ \text{c. f. (O)} &= 6 - 2 - 6/2 = +1 \\ \text{carga molécula} &= +1 - 1 = 0 \end{aligned}$$



- **Resonancia**

En ocasiones es posible establecer más de una estructura de Lewis para un compuesto. Por ejemplo, en el caso del ácido nítrico:



En estos casos se dice que las dos estructuras están en resonancia, lo cual se indica mediante el símbolo \longleftrightarrow . En realidad, la estructura real es intermedia entre las dos estructuras resonantes.

Cuando es posible escribir varias estructuras de Lewis para una misma molécula o un ion poliatómico variando la ordenación de sus electrones, la estructura real es un híbrido en resonancia de todas ellas. A cada una de las estructuras posibles se les denomina estructuras canónicas de resonancia.

3.2.- Geometría de las moléculas

(Teoría de repulsión de pares de electrones del nivel de valencia, RPENV)

- **Idea principal**

Los pares enlazantes (electrones compartidos) y los pares de electrones libres (no compartidos) que rodean al átomo central se orientan de tal modo que existe una separación máxima entre ellos y, por tanto, una repulsión mínima. De esta manera se determina la orientación de los otros átomos en torno al átomo central, es decir, la geometría de la molécula.

Importante: el término “par enlazante” hace referencia al número de enlaces que tiene el átomo central, no al número de pares de electrones compartidos que tiene. Así, por ejemplo, el ácido nítrico cuya estructura de Lewis aparece arriba en esta misma página tiene 3 pares electrónicos enlazantes (uno de ellos doble y dos sencillos).

- Para establecer las diferentes geometrías vamos a distinguir tres casos:
 - Moléculas con un átomo central que sólo tiene pares enlazantes.
 - Moléculas cuyo átomo central tiene pares enlazantes y pares electrónicos libres.
 - Iones poliatómicos.

- ***Moléculas con un átomo central que sólo tiene pares enlazantes.***

Si A es el átomo central y B los átomos que rodean al mismo distinguiremos aquí hasta aquí cinco moléculas: AB₂, AB₃, AB₄, AB₅ y AB₆. La molécula tipo en cada caso sería: BeCl₂; BF₃; CH₄; PCl₅; SF₆. De ellas hay que mencionar excepto el metano, ninguna cumple con la regla del octeto para el átomo central.

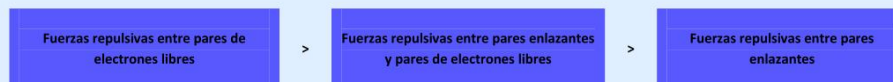
Todas estas moléculas (y otras similares) sólo tienen pares electrónicos enlazantes que se distribuyen en el espacio de manera que la repulsión entre ellos sea mínima. Son todos ellos enlaces simples. En la tabla siguiente¹ se recogen las características y geometrías de estas moléculas.

¹ Las tablas que aparecen en pág. 12 y 14 han sido tomadas del texto: *Química*, Ed. Guadiel (2003).

Tipo de molécula	Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Distribución de los pares electrónicos	Geometría de la molécula
AB ₂	BeCl ₂		2		Cl-Be-Cl Lineal
AB ₃	BF ₃		3		 Plana trigonal
AB ₄	CH ₄		4		 Tetraédrica
AB ₅	PCl ₅		5		 Bipiramidal trigonal
AB ₆	SF ₆		6		 Octaédrica

• Moléculas con un átomo central que sólo tiene pares electrónicos enlazantes y libres.

La geometría de la molécula cuando el átomo central tiene pares de electrones no compartidos debe tener en cuenta que:



A la hora de contabilizar el número de pares enlazantes, como ya se ha dicho, se ha de tener en cuenta que el enlace doble de la estructura de Lewis (dos pares de electrones compartidos) cuenta como un par enlazante. Teniendo en cuenta esto la distribución de los pares electrónicos está determinada por el número de éstos:

- Si número de pares enlazantes y libres = 3 → distribución plana trigonal.
- Si el número de pares enlazantes y libres = 4 → distribución tetraédrica.

La distribución de los pares enlazantes y libres no es, sin embargo, la geometría de la molécula ya que ésta viene determinada solamente por la disposición de los pares enlazantes en la distribución correspondiente.

En la tabla que aparece a continuación se recogen las geometrías de tres moléculas tipo, SO₂, H₂O y NH₃.

Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares libres	Distribución de los pares electrónicos	Geometría de la molécula
SO ₂		2	1		
H ₂ O		2	2		
NH ₃		3	1		

- Iones poliatómicos.

La determinación de la geometría se lleva a cabo de modo análogo al anterior. En la tabla siguiente se recogen tres casos.

Ion	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares libres	Distribución de los pares electrónicos	Geometría del ion
NO ₂ ⁻ (Nitrito)		2	1		
CO ₃ ²⁻ (Carbonato)		3	0		
ClO ₃ ⁻ (Clorato)		3	1		

3.3.- Teoría de enlace de valencia (TEV)

• Dentro del marco de la mecánica cuántica hay dos métodos para tratar el enlace químico: el de orbitales moleculares y el de enlaces de valencia:

Orbitales moleculares: considera a la molécula como una unidad con orbitales extendidos a lo largo de ella (al igual que los orbitales atómicos se extienden a lo largo del átomo).

Enlaces de valencia: los átomos que constituyen la molécula se parecen a los átomos aislados, conservando sus orbitales, de los que sólo se modifican los que intervienen en el enlace. Es la teoría que se verá en estos apuntes.

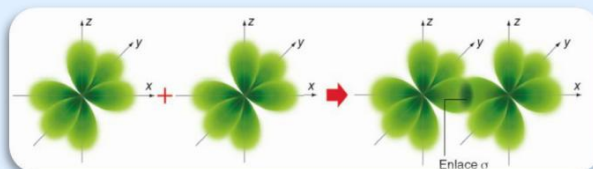
• La TEV fue desarrollada en 1927 por Walter Heitler y Fritz London. La teoría supone que tras el acercamiento de los orbitales atómicos (de los átomos que se van a enlazar) y su posterior superposición o solapamiento se produce el apareamiento de los espines electrónicos, lo que provoca el aumento de la densidad de carga electrónica en el espacio entre los núcleos, hecho identificable con la formación del enlace covalente.

• Tipos de enlace. Si los orbitales atómicos que se solapan son s y p , se pueden considerar dos tipos de enlace:

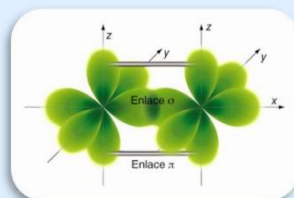
- Enlace σ . Se forma por solapamiento frontal de los orbitales, es decir, solapamiento sobre el mismo eje tanto de orbitales s como de orbitales p consigo mismo o entre sí.
- Enlace π . Se forma por solapamiento lateral, es decir sobre ejes paralelos de los orbitales p .

El enlace σ es más fuerte que el enlace π ya que el solapamiento es mayor en el enlace σ .

• Ejemplo: molécula de cloro (Cl_2). La configuración electrónica del cloro nos dice que tiene un electrón desapareado en un orbital p . Este orbital se solapa frontalmente con el orbital p del otro cloro formando un enlace σ .



• Ejemplo: molécula de oxígeno (O_2). La configuración electrónica del oxígeno indica que tiene dos electrones desapareados en sendos orbitales p . Dos de estos orbitales (uno de cada oxígeno) se solapan frontalmente formando un enlace σ , mientras que los otros dos se solapan lateralmente formando un enlace π .



- Descripción de otras moléculas:

- En el N_2 cada átomo tiene tres electrones desapareados por lo que se formará un enlace σ entre dos orbitales p de cada átomo y dos enlaces π entre cuatro orbitales p, dos de cada átomo.
- En el H_2 cada átomo tiene un electrón desapareado en un orbital 1s. Se formará, por tanto, un enlace σ por solapamiento de los orbitales 1s de cada átomo.
- En el HF, el hidrógeno tiene un electrón desapareado en un orbital 1s mientras que el flúor tiene también un electrón desapareado en un orbital p. En este caso ambos orbitales se solapan frontalmente formando un enlace σ_{s-p} .

- En algunos casos los electrones de un átomo que están inicialmente apareados pueden desaparecer para participar en el enlace si existen orbitales vacíos en la misma capa. Para que esto ocurra es necesaria una pequeña aportación de energía. Así se explica, por ejemplo, la valencia cuatro del carbono:





En esta situación, el átomo de carbono podría formar cuatro enlaces σ con, por ejemplo, el hidrógeno para formar metano. Tres de esos enlaces serían σ_{p-s} y uno σ_{s-s} . Sin embargo en el metano todos los enlaces carbono-hidrógeno son idénticos. La TEV debe ser ampliada.

3.4.- Hibridación de orbitales atómicos

- Dentro de la TEV se introduce el método de hibridación de orbitales. Esta teoría se debe a Linus Pauling (1931) quien la introdujo para poder justificar la forma geométrica de muchas moléculas, obteniéndose resultados muy próximos a los datos experimentales.

- Se puede decir que el proceso de hibridación de orbitales es una recombinación de los orbitales atómicos que forman parte del enlace en el átomo central. Los orbitales atómicos redistribuyen su carácter particular y originan nuevos orbitales híbridos equivalentes entre sí en forma y energía.

- La forma y orientación, es decir, la forma geométrica de las moléculas depende el tipo de hibridación. Aquí se van a ver tres hibridaciones:

Forma de los orbitales híbridos	Hibridación	Orbitales atómicos implicados	Distribución espacial de los orbitales híbridos	Moléculas tipo
	sp^3	1 orbital s, 3 orbitales p	Tetraédrica (4 orbitales híbridos sp^3)	CH_4 , carbono con enlaces simples en compuestos orgánicos, NH_3 , H_2O , NH_4^+ , H_2S , etc. <i>(moléculas con distribución electrónica tetraédrica en la teoría RPENV)</i>
	sp^2	1 orbital s, 2 orbitales p	Triangular plana (3 orbitales híbridos sp^2)	BF_3 , enlaces dobles aislados, SO_2 , AlF_3 , etc. <i>(moléculas con distribución electrónica triangular plana en la teoría RPENV)</i>
	sp	1 orbital s, 1 orbital p	Lineal (2 orbitales híbridos sp)	$BeCl_2$, enlaces triples, enlaces dobles contiguos, CO_2 , etino, etc.


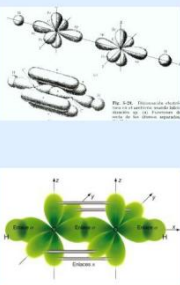
• Ejemplos de moléculas con hibridación sp^3 en su átomo central

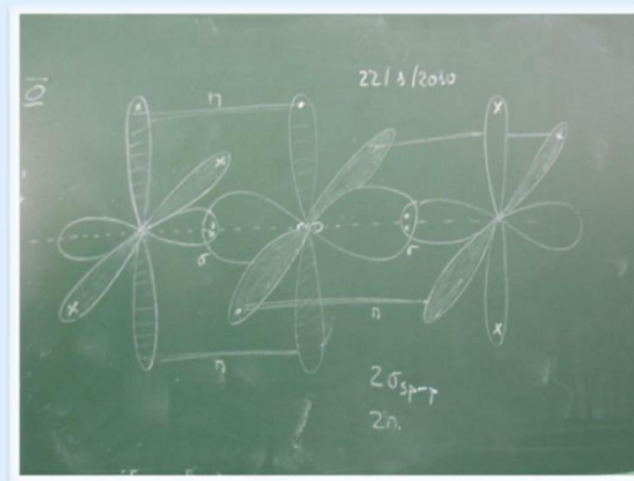
Molécula	Representación	Características
Metano		<p>Configuración electrónica del carbono:</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$ <p>Para explicar la covalencia 4 del carbono se produce la promoción de un electrón del orbital 2s al orbital $2p_z$.</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$ <p>La hibridación sp^3 tiene lugar entre el orbital 2s y los tres orbitales 2p.</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \end{array}$ <p>Los cuatro orbitales híbridos se solapan, cada uno, con un orbital 1s del hidrógeno. Se forman cuatro enlaces σ_{sp^3-s}.</p>
Etano		<p>Los dos átomos de carbono tienen la misma hibridación.</p> <p>Hay un enlace $\sigma_{sp^3-sp^3}$ que tiene libertad de giro y 6 enlaces σ_{sp^3-s} con cada uno de los hidrógenos.</p> <p>La sustitución de más hidrógenos por otros carbonos da lugar a los restantes compuestos orgánicos con enlaces simples C-C.</p>
Amoniaco		<p>Configuración electrónica del nitrógeno: $1s^2 2s^2 2p^3$. Se produce una hibridación entre el orbital 2s y los tres orbitales 2p de manera que la configuración queda:</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \end{array}$ <p>Los dos electrones del orbital híbrido sp^3 lleno no forman parte de la geometría de la molécula, aunque su repulsión sobre los electrones de los otros tres orbitales sp^3 hace que éstos se plieguen hacia abajo algo más de lo que correspondería al ángulo tetraédrico ($109,5^\circ$). La geometría de la molécula es una pirámide de base triangular. En la molécula hay tres enlaces σ_{sp^3-s}.</p>
Agua		<p>Configuración electrónica del oxígeno: $1s^2 2s^2 2p^4$. Se produce una hibridación entre el orbital 2s y los tres orbitales 2p de manera que la configuración queda:</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \end{array}$ <p>Los dos orbitales híbridos sp^3 llenos no forman parte de la geometría de la molécula, aunque su repulsión entre ellos mismos y los electrones no compartidos hace que el ángulo de la molécula de agua ($104,45^\circ$) sea inferior al tetraédrico. La geometría de la molécula es angular. En la molécula hay dos enlaces σ_{sp^3-s}.</p>

• Ejemplos de moléculas con hibridación sp^2 en su átomo central

Molécula	Representación	Características
Trifluoruro de boro		<p>Configuración electrónica del boro: $1s^2 2s^2 2p^1$. Para explicar la covalencia 3 del boro se produce la promoción de un electrón del orbital 2s a uno de los orbitales 2p vacíos.</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$ <p>La hibridación sp^2 tiene lugar entre el orbital 2s y los dos orbitales 2p.</p> <p>Los tres orbitales híbridos se solapan, cada uno, con el orbital 2p del flúor que tiene un solo electrón. Se forman tres enlaces σ_{sp^2-p}.</p> <p>La geometría de la molécula es triangular plana.</p>
Eteno (etileno)		<p>Los dos átomos de carbono tienen la misma hibridación: sp^2:</p> $\begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array} \rightarrow \begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array} \rightarrow \begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^2 & sp^2 & sp^2 & p \end{array}$ <p>Hay un enlace $\sigma_{sp^2-sp^2}$ que no tiene libertad de giro (lo impide el enlace π) y 4 enlaces σ_{sp^2-s} con cada uno de los hidrógenos. Entre los dos orbitales p (uno de cada carbono) que no participan de la hibridación se establece un enlace π por solapamiento lateral de los mismos.</p>

• Ejemplos de moléculas con hibridación sp (geometría lineal)

Molécula	Representación	Características
Dicloruro de berilio		Configuración electrónica del berilio: $1s^2 2s^2$. Para explicar la covalencia 2 del berilio se produce la promoción de un electrón del orbital 2s a uno de los orbitales 2p vacíos. La hibridación sp tiene lugar entre el orbital 2s y el orbital 2p. Los dos orbitales híbridos se solapan, cada uno, con el orbital 3p del cloro que tiene un solo electrón. Se forman dos enlaces σ_{sp-p} . La geometría de la molécula es lineal.
Etino (acetileno)		Los dos átomos de carbono tienen la misma hibridación: sp: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \rightarrow 1s^2 sp^1 sp^1 p^1 p^1$ Hay un enlace σ_{sp-sp} que no tiene libertad de giro (lo impiden los enlaces π) y 2 enlaces σ_{sp-s} con cada uno de los hidrógenos. Entre los orbitales p (de cada carbono) que no participan de la hibridación se establecen dos enlaces π por solapamiento lateral de los mismos. La geometría de la molécula es lineal.
Dióxido de carbono	(Ver foto en esta misma página)	La estructura de Lewis de la molécula es $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$ Cuando una molécula tiene dos doble enlaces contiguos, el átomo central presenta hibridación sp y, por tanto, geometría lineal. El átomo de carbono forma un enlace σ_{sp-p} con cada uno de los oxígenos. Cada uno de los orbitales p del carbono que no forma parte de la hibridación forma un enlace π con el orbital p semilleno que le queda a cada oxígeno, es decir, la molécula tiene dos enlaces π .



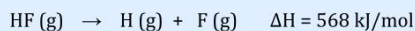
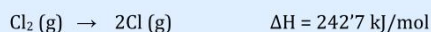
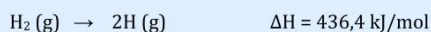
3.5.- Parámetros de enlace

El enlace covalente entre dos elementos cualesquiera, A y B tiene unas características que son comunes a todos los enlaces covalentes independientemente de la identidad de A y B. Existen una serie de parámetros que caracterizan los enlaces y que aportan información para identificar las moléculas covalentes. Los parámetros que se analizarán son:

- Energía de enlace
- Longitud de enlace
- Ángulo de enlace
- Polaridad del enlace y de la molécula

3.5.1.- Energía de enlace

- Cuanto más estable sea un enlace más difícil será romperlo.
- La energía de enlace (en realidad, entalpía de enlace, es decir, energía que interviene en el proceso a presión constante, normalmente en condiciones estándar) de una molécula diatómica es la variación de entalpía que tiene lugar cuando se disocia un mol de moléculas en estado gaseoso en los átomos que la forman. Así, por ejemplo:



- En moléculas con más de dos átomos, la energía de enlace se suele estimar como entalpía media de enlace (en realidad la presencia de unos enlaces puede afectar a la ruptura de otros). Para ello se puede utilizar una tabla que muestre la energía media de enlace, en kJ/mol, para los principales enlaces. La tabla siguiente ofrece algunos de estos valores (que pueden diferir algo según el texto que se consulte).

Enlace simple	Energía de enlace	Enlace doble	Energía de enlace	Enlace triple	Energía de enlace
C—C	346,1	C=C	611,1	C≡C	818,4
C—N	292,6	C=N	614,0	C≡N	888,7
C—O	350,3	C=O	713,9	C≡O	1073,4
C—S	258,3	C=S	476,1	?	?
N—N	158,8	N=N	417,2	N≡N	939,7
N—O	221,5	N=O	606,1	—	—
O—O	137,9	O=O	497,4	—	—
S—O	346,5	S=O	497,4	—	—
C—H	414				

Por ejemplo, la energía de enlace de la molécula de metano será:



3.5.2.- Longitud de enlace

- Es la distancia entre los núcleos de los dos átomos unidos mediante enlace covalente.
- La técnica experimental que permite medir las longitudes de enlace es la difracción de rayos X.

- Las longitudes de enlace dependen del tamaño de los átomos enlazados. Sus valores tabulados son en realidad valores promedio pues los átomos no permanecen fijos sino que están vibrando y además la longitud depende también de los otros átomos presentes en la molécula.

- Analizaremos brevemente la longitud en el caso de dobles y triples enlaces. En la tabla siguiente se muestran las longitudes de los tres tipos de enlace entre átomos de carbono:

Tipo de enlace	Longitud (pm)
C – C	154
C = C	133
C ≡ C	120

Se observa que la longitud del enlace triple es menor que la del enlace doble y ésta menor que la del enlace simple, es decir, el solapamiento lateral entre orbitales p para formar el enlace tipo π acorta la distancia entre los núcleos de carbono. No obstante, el triple enlace no es tres veces más fuerte que el enlace simple (como se puede ver en la tabla de la página anterior). Esto es debido a que el enlace simple es un enlace σ , más fuerte que el enlace tipo π que hay en el doble y triple enlace.

3.5.3.- Ángulo de enlace

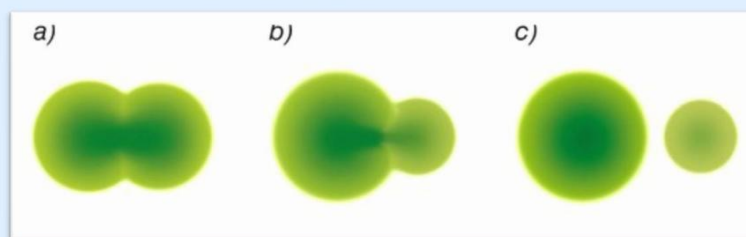
Es el ángulo hipotético entre el núcleo del átomo central y los núcleos de los átomos que se enlazan con él. Este parámetro ya ha sido analizado en el tema al tratar la geometría molecular.

3.5.4.- Polaridad del enlace y de la molécula

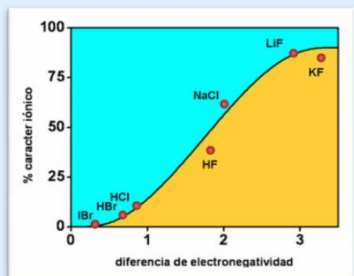
- La polaridad del enlace viene determinada por la electronegatividad de los dos elementos que intervienen en el enlace. Los casos posibles son dos:

- **Enlace apolar:** se da si los dos átomos que forman el enlace tienen la misma electronegatividad. En este enlace los electrones son compartidos por igual por los dos átomos y la densidad electrónica es simétrica respecto de los dos núcleos.
- **Enlace polar:** se da si los dos átomos que forman el enlace difieren en electronegatividad, tanto más cuanto mayor sea esta diferencia. En este enlace uno de los dos átomos, el más electronegativo, desplaza hacia él la carga electrónica compartida.

- La figura siguiente representa la distribución de las nubes electrónicas en a) un enlace covalente apolar (molécula de H_2 , por ejemplo); b) un enlace covalente polar (molécula de HCl, por ejemplo); y c) un enlace iónico (NaCl, por ejemplo).



- El enlace polar se podría considerar intermedio entre el puramente iónico y el puramente covalente. La figura de la página siguiente muestra una gráfica de variación del carácter iónico del enlace covalente. Así:



- Se considera un enlace como covalente cuando la diferencia de electronegatividad entre los dos elementos es inferior a la unidad.

- Cuando la diferencia de electronegatividad está entre una y dos unidades los enlaces se consideran covalentes con apreciable carácter iónico.

- Cuando la diferencia de electronegatividad es superior a dos el enlace se considera iónico.

• **Momento dipolar:** es una magnitud vectorial que permite cuantificar la polaridad de un enlace.

-El módulo del momento dipolar es el producto de la distancia (d) que separa las dos cargas de igual magnitud y signo contrario por el valor absoluto de una de estas cargas (Q):

$$\mu = Q \cdot d$$

Su unidad es el debye (D). $1 D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

-La dirección del momento dipolar es la que marca el enlace. El sentido del momento dipolar es desde la carga positiva hacia la negativa. Por ejemplo:



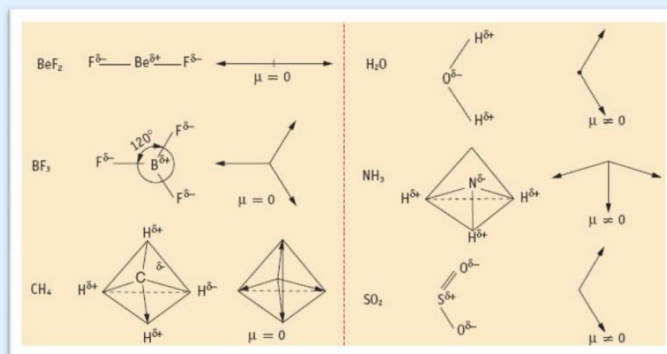
• **Polaridad molecular:**

- Un enlace puede ser polar pero la molécula que lo contiene ser apolar. La polaridad molecular viene determinada por la geometría molecular.

- Una molécula poliatómica está polarizada si tiene un momento dipolar resultante.

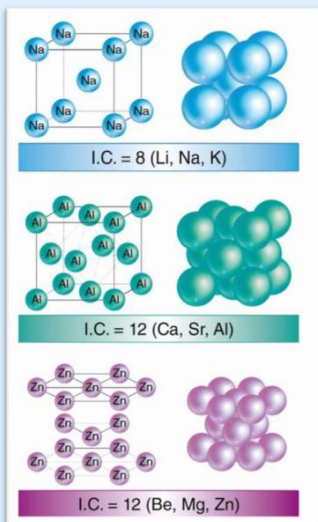
- El momento dipolar resultante de una molécula se determina a partir de la suma vectorial de los momentos dipolares de cada enlace.

Ejemplos:



4.- EL ENLACE METÁLICO²

El enlace metálico se produce al unirse átomos de elementos metálicos entre sí. Las densidades de los metales son bastante elevadas por lo general, debido a que sus átomos se agrupan de forma muy cercana unos con otros, con lo que se producen estructuras muy compactas en forma de redes tridimensionales.



Estas redes son de tres tipos, principalmente:

* Cúbica centrada en las caras (I. C. = 12) (p. ej.: cobre, plata, oro, platino, mercurio, etc.).

* Hexagonal compacta (I. C. = 12) (p. ej.: berilio, magnesio, cinc, cadmio, etc.).

* Cúbica centrada en el cuerpo (I. C. = 8) (p. ej.: metales alcalinos).

Las sustancias metálicas tienen propiedades muy peculiares, como la gran conductividad eléctrica y el brillo metálico. Por ello, se deduce que las características estructurales del enlace metálico deben ser completamente diferentes a las estudiadas hasta ahora. Los electrones implicados en él deben poseer una gran libertad y facilidad de movimiento, aun con pequeños aportes energéticos.

Así, los elementos unidos por este enlace deberán reunir estas condiciones: baja energía de ionización, a fin de que los electrones puedan liberarse de los átomos fácilmente, y orbitales de valencia vacíos, para que los electrones puedan moverse con facilidad; ambas condiciones implican necesariamente conductividad.

- Propiedades generales de los metales

-Estado natural: aunque en general todos son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio, sus puntos de fusión y ebullición varían notablemente (por ejemplo, el galio funde a 29 °C y el wolframio a 3 380 °C).

-Conductividad: las conductividades térmicas y eléctricas son muy elevadas, lo que sugiere una estructura con electrones «muy libres», con gran facilidad de movimiento.

-Brillo metálico: Los metales con sus superficies pulidas no absorben prácticamente nada de la luz que incide sobre ellas sino que la reflejan, de ahí su color plateado; aunque existen unos pocos que sí absorben alguna radiación, por lo que reflejan el color complementario al absorbido.

-Ductilidad y maleabilidad: Se pueden estirar en hilos o formar láminas, lo que no ocurre con los sólidos no metálicos.

-Emisión de electrones: Pueden emitir electrones cuando reciben energía en forma de calor (efecto termoiónico) o en forma de luz (efecto fotoeléctrico).

² En este punto y el siguiente (fuerzas intermoleculares) los apuntes han sido tomados del texto *Química, 2º Bachillerato*, Ed. McGraw-Hill (2009).

5) FUERZAS INTERMOLECULARES.

Los enlaces estudiados hasta ahora son intramoleculares por producirse en el interior de las moléculas; pero también existen interacciones entre las propias moléculas, que por ello llamamos intermoleculares.

Como su rango energético es inferior a 40 kJ/mol, por lo general no se considera propiamente que existan enlaces, sino solo fuerzas de atracción. Se trata pues, de fuerzas que se producen entre moléculas y que afectan a sus propiedades físico-químicas.

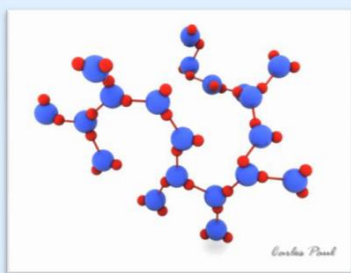
Los enlaces intermoleculares se dan entre moléculas (las fuerzas intermoleculares se dan solo entre moléculas de compuestos covalentes); se trata más bien de fuerzas de atracción entre ellas. Los enlaces intramoleculares son los que hemos visto hasta ahora: los que unen los átomos para formar los compuestos.

Básicamente, las fuerzas intermoleculares son interacciones dipolo-dipolo y existen dos tipos: enlace de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. El primer tipo es el que se considerará aquí brevemente:

Enlace de hidrógeno

También llamado puente de hidrógeno, se produce entre aquellas moléculas que contienen un enlace entre el hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O, N). En estos casos, el elemento unido al hidrógeno atrae gran parte de la carga del enlace que los mantiene unidos, dejando una fuerte densidad de carga positiva sobre el hidrógeno y negativa sobre sí mismo, lo que posibilita que las moléculas puedan unirse entre sí por mera atracción electrostática que, sin ser muy grande, al menos sí es apreciable.

La energía de los enlaces intramoleculares puede oscilar entre 125 y 1100 kJ/mol, mientras que los enlaces por puente de hidrógeno lo hacen entre 8 y 40 kJ/mol, por lo que se les considera tan solo como asociaciones intermoleculares y no como enlaces propiamente dichos, como ya hemos indicado antes.



gaseoso. Lo mismo se observa para los puntos de fusión.

Los compuestos que experimentan estas interacciones presentan como principal anomalía los relativamente altos valores de sus puntos de fusión y ebullición y, por tanto, su estado físico a temperatura ambiente.

Un ejemplo característico es el del H₂O. Es sabido que los puntos de fusión y ebullición de las sustancias disminuyen al hacerlos la masa molecular, pues es preciso comunicarles menos energía para que cambien de estado. Si nos fijamos en los puntos de ebullición de los compuestos que forman los anfígenos con el hidrógeno: H₂Te (p. e. -1,8 °C), H₂Se (p. e. -42 °C), H₂S (p. e. -59,6 °C) y H₂O (100 °C), observamos que lo dicho anteriormente se cumple para todos excepto para el agua que, aunque tiene la menor masa molecular, tiene la mayor temperatura de ebullición. Esto solo es explicable por la energía adicional que es preciso comunicar a las moléculas de agua para romper sus fuertes asociaciones electrostáticas intermoleculares de puente de hidrógeno, a fin de hacerlas pasar al estado

También existen enlaces de este tipo en compuestos orgánicos tales como alcoholes, fenoles, ácidos, aminas y amidas.

Algunas macromoléculas, como las proteínas o los ácidos nucleicos, también presentan puentes de hidrógeno. En particular, en el ADN los enlaces de este tipo son lo suficientemente fuertes como para mantener las dos cadenas unidas formando la característica doble hélice.

6.- PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

En la tabla siguiente se resumen para su comparación las distintas sustancias estudiadas y sus propiedades.

		Sólidos iónicos	Sólidos Covalentes moleculares	Sólidos covalentes atómicos	Metales
Partículas que los forman		Aniones y cationes	Moléculas neutras	Átomos	Cationes y electrones deslocalizados
Tipo y fuerza del enlace		IÓNICO (Fuerte)	E. DE HIDRÓGENO o de VAN DER WAALS (Relativam. débiles)	COVALENTE ENTRE TODOS LOS ÁTOMOS (Muy fuerte)	METÁLICO (Fuerza de enlace variable)
P R O P I E D A D E S	Dureza	Duros y frágiles	Muy blandos	Muy duros	Variable
	Estado físico a Tª ambiente	Sólidos	Gases, líquidos o sólidos	Sólidos	Sólidos en general
	Puntos de fusión	Altos	Bajos	Muy altos	Muy variables
	Punto de ebullición	Altos	Bajos	Muy altos	Muy variables
	Solubilidad en agua	Solubles	Insolubles en general	Insolubles	Insolubles
	Solubilidad en disolv. orgánicos	Insolubles	Solubles en general	Insolubles	Insolubles
	Conductividad eléctrica	Sólo disueltos o fundidos	Malos conductores	Muy malos conductores	Muy buenos conductores
Ejemplos		Na Cl, CaO, CaCO ₃ , etc	H ₂ ; H ₂ O; CH ₄ ; NH ₃ , Etanol, etc	Diamante, cuarzo, carborundo, etc	Na, Fe, Hg, Ag, Cu, Al, etc

2. Conceptos básicos de la teoría del enlace químico

2.1. Ideas elementales sobre el enlace

Todas las sustancias químicas están generalmente formadas por átomos "enlazados". Sólo los gases nobles se presentan en la Naturaleza como átomos aislados. En general, para formar el enlace química intervienen cierto tipo de fuerzas, de origen esencialmente electrostático y fundamentalmente atractivas, que favorecen la unión estable entre átomos e incluso las uniones moleculares.

Todo proceso natural tiende a estabilizarse de forma espontánea, y tiende de forma "natural" a un estado de mínima energía. Se considera que las

uniones o enlaces químicos logran estabilizarse de forma que disminuye la energía interna que poseen.

Estructuralmente, los enlaces químicos se forman por transferencia total o parcial de electrones, esto es, mecanocuánticamente, por solapamiento más o menos intenso de orbitales electrónicos y funciones de onda atómicas o moleculares. Existen diferentes modelos de enlace químico, que explican 3 características básicas y elementales de los mismos:

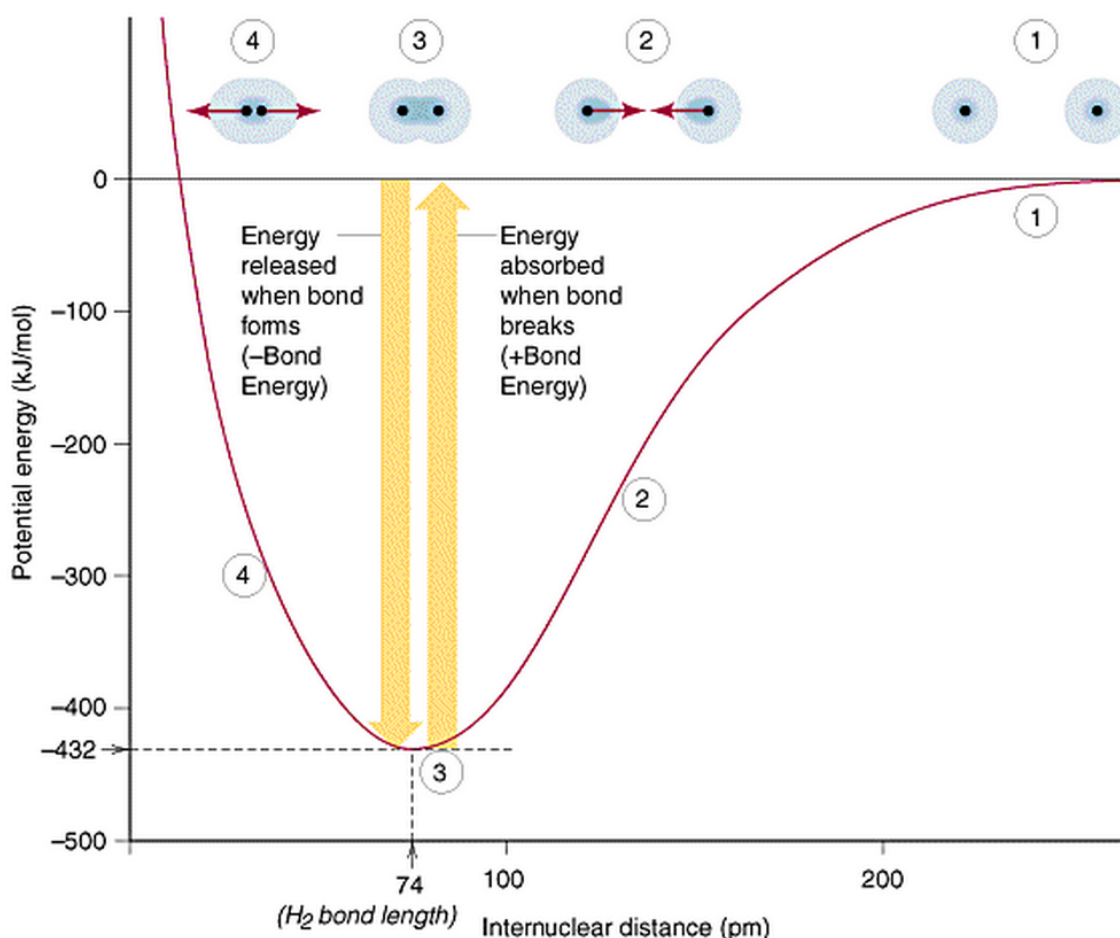
- Las proporciones en que aparecen los átomos en cada sustancia y el número total de átomos en ella.
- La geometría espacial de las moléculas, también denominada geometría molecular.
- Energía de enlace que “liga” o une a los átomos entre sí y la energía que une las diferentes moléculas.

2.2. Enlace y estabilidad energética

Experimentalmente, se observa la formación del enlace cuando se estudia la variación de la energía que experimentan un par (o conjunto) de átomos cuando se varía la distancia entre ellos. Empíricamente, se establece:

- Si dos átomos están muy separados (virtualmente en el infinito), no se ejercen ninguna influencia y la energía inicial entre ambos puede considerarse nula.
- Cuando 2 átomos se acercan, aparecen fuerzas atractivas de unos núcleos sobre las nubes de electrones (o sus funciones de onda), lo que hace disminuir la energía estabilizando el sistema conjunto.
- Si seguimos disminuyendo la distancia entre átomos, empiezan a aparecer interacciones eléctricas de repulsión entre las nubes electrónicas (o incluso repulsiones internucleares entre átomos de tamaño pequeño). El sistema se desestabiliza y su energía asintóticamente aumenta hasta un valor muy grande (infinito, idealmente).

Esta situación se entiende con el siguiente diagrama:



Se llama **energía de disociación** a la energía necesaria para romper un enlace químico. Si damos a los átomos una energía igual o mayor que la energía de enlace, lograremos separarlos totalmente.

Hay varios modelos de enlace químico. Walter Kossel explicó la formación de enlaces iónicos en 1916, y Gilbert Lewis, algunos años después, explicaba el enlace covalente y su estructura de forma fundamentalmente cualitativa. Ambos modelos de enlace, suponen que los átomos tienen una capa electrónica externa que puede contener hasta un máximo de 8 electrones con estructura ns^2np^6 y $n > 1$. Esta configuración se denomina "octeto" u "octeto" electrónico y representa una configuración electrónica especialmente (muy) estable, porque es la estructura electrónica de un gas noble. La regla del octeto/octete señala que los átomos "buscan" alcanzar dicha configuración de gas noble para ganar estabilidad. Aunque es una

regla útil, en muchos casos no se cumple esta norma, particularmente en compuestos de elementos de los tres primeros periodos. Las limitaciones de la regla del octeto son las siguientes:

- El hidrógeno, el helio y otros elementos de bajo número atómico pueden ser estables con menos electrones que el octeto.
- El octeto expandido de algunas sustancias como el PCl_5 , IF_7 , y otras sustancias muestran que un átomo puede efectivamente rodearse de más electrones que los 8 que indica la regla del octeto.
- El octeto incompleto o reducido muestra que ciertas especies químicas se estabilizan con menos electrones que los que indica el octeto. Por ejemplo: BF_3 , $BeCl_2$.

2.3. Enlace iónico

La formación de iones se produce cuando un elemento metálico muy electropositivo se combina con uno no metálico muy electronegativo. Generalmente, se considera que el enlace iónico se produce por transferencia total de electrones. Esta situación se produce especialmente entre elementos del grupo 1 (alcalinos) o del grupo 2 (alcalino-térreos) con elementos del grupo 16 (anfígenos o calcógenos) o con elementos del grupo 17 (halógenos).

Los compuestos iónicos forman cristales, estructuras ordenadas atómicas en el espacio de forma periódica. La formación del cristal iónico por atracción entre iones requiere una energía llamada **energía reticular**.

El cristal iónico está formado por iones de signo contrario, con lo que se genera un campo eléctrico alrededor de ambos iones y una fuerza electrotática que mantiene unidos a ambos. Estos iones no pueden moverse libremente, sino sólo oscilar ligeramente en torno a posiciones definidas generando retículos o redes espaciales. Estos retículos o redes cristalinas se clasifican en los llamados sistemas cristalográficos, caracterizados normalmente por un **número de coordinación**. Este número se define como el número de iones de un signo que rodea a un ión de signo opuesto. Puede ocurrir que este índice o número sea distinto para aniones o cationes, pero siempre hay una relación entre ambas cantidades dado ese caso. El número o índice de coordinación depende del tamaño de los iones y de la carga de los iones. Dos ejemplos simples de redes cristalinas son la red cúbica centrada en las caras (FCC, face centered cubic) o la red cúbica centrada en

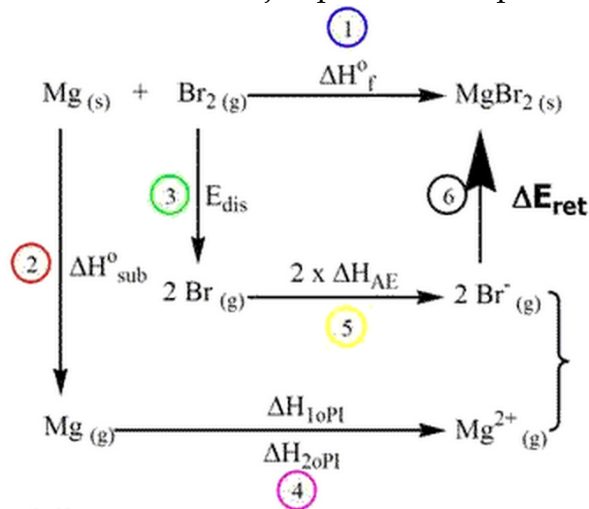
el cuerpo (BCC, body centered cubic). El índice de coordinación de la red FCC es igual a 12, mientras que la de la BCC es igual a 8.

Se llama **energía reticular** a la energía desprendida cuando se forma un mol de cristal iónico a partir de sus iones componentes en estado gaseoso. Un cristal iónico es más estable cuanto mayor es su energía reticular. La fórmula matemática esencial para el cálculo de la energía reticular es la siguiente:

$$U_R = \frac{K_C Z_1 Z_2 e^2 N_A \mathfrak{M}}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

en donde K_C es la constante de Coulomb, Z_1, Z_2 son las cargas de los iones, e es la carga del electrón elemental, N_Z es el número de Avogadro, d_0 es la distancia internuclear, \mathfrak{M} es la constante de Madelung, y n el denominador factor de compresibilidad del cristal o coeficiente de Born.

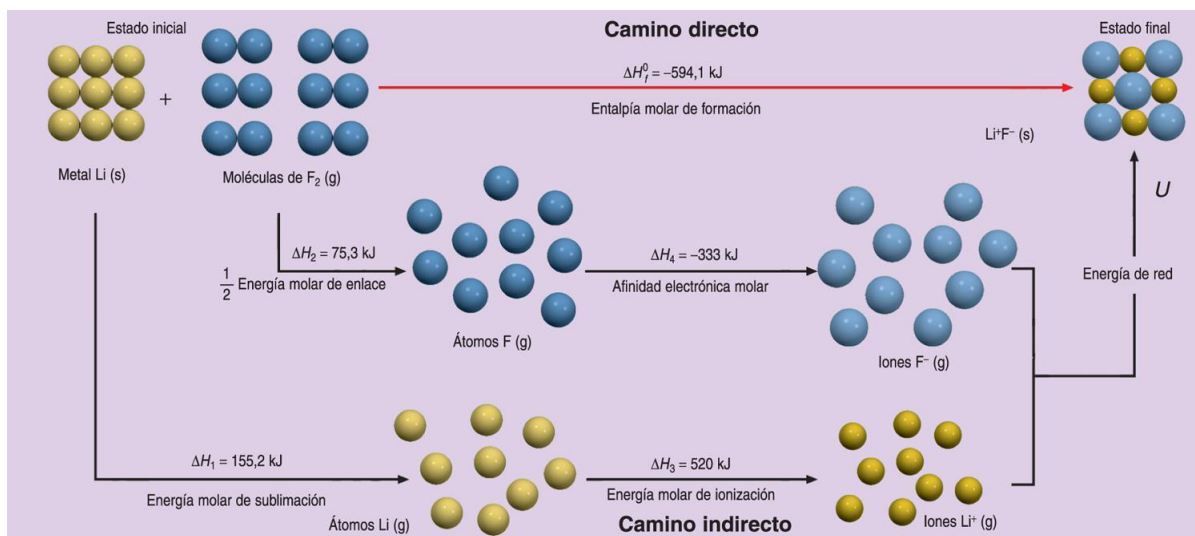
La energía reticular se puede calcular indirectamente mediante el ciclo de Born-Haber. Un ejemplo de este procedimiento es el siguiente:



Por la Ley de Hess

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{sub}}^0 + E_{\text{dis}} + \Delta H_{1\text{oPI}} + \Delta H_{2\text{oPI}} + 2 \times \Delta H_{\text{AE}} + \Delta E_{\text{ret}}$$

o este otro



En general, los procesos parciales involucrados en un ciclo de Born-Haber son: sublimación del metal, disociación de las moléculas del no metal, ionización del metal, sublimación o vaporización del no metal, ionización del no metal, formación de la red cristalina iónica.

Los compuestos iónicos tienen las siguientes propiedades generales:

- Son sustancias sólidas debido a la formación de redes cristalinas. La dureza se mide por la resistencia a ser rayado.
- Tienen altos puntos de fusión y ebullición.
- Son solubles en disolventes polares (como agua o amoníaco), porque las moléculas de estos compuestos rodean a la red produciendo interacciones electrostáticas suficientemente fuertes e intensas para separarlos del cristal y disolverlos.
- Experimentan solvatación, esto es, el proceso simultáneo de la disolución por el que las moléculas polares del disolvente rodean al ión separado del cristal. Las sustancias apolares no pueden disolver ni solvatar a los compuestos iónicos.
- Presentan conductividad eléctrica nula en estado sólido, porque los iones apenas se mueven en estado cristalino. Sin embargo, disueltos o fundidos sí pueden conducir la electricidad.

2.4. Enlace covalente

Se produce entre elementos de similar o parecida electronegatividad por la compartición de electrones en las capas más externas del átomo. Los enlaces covalentes se suelen representar mediante las llamadas **estructuras de Lewis**.

Un enlace covalente coordinado o dativo es un enlace covalente en el que un átomo aporta el par (o pares) de electrones (llamado dador) y otro aporta orbitales vacíos (llamdo aceptor). Los enlaces covalente coordinados se representan generalmente con una flecha. Se llama covalencia al número de electrones compartidos por cada elemento en un compuesto covalente.

Hay una serie de reglas para dibujar o representar las estructuras de Lewis que hay que conocer:

- Colocar los átomos de la forma más simétrica posible.
- Determinar los electrones disponibles en la capa más externa de cada elemento (A).
- Calcular el número total de electrones que caben en la capa de valencia de todos los átomos (N).
- El número total de electrones compartidos (S, shared) se obtiene al restar los disponibles de los que caben, es decir, (N-A).
- Colocar el resultado anterior, esto es, los pares electrónicos compartidos, enlazando los átomos.
- Colocar el resto de electrones (A-S) como pares no compartidos alrededor de los átomos para completar el octeto si fuera posible (generalmente es lo más frecuente).

Experimentalmente, se demuestra que la Naturaleza de algunas moléculas no queda bien definida por las estructuras de Lewis, que si bien son cualitativas y útiles en muchos casos, en otros muchos resultan inaplicables. Además, el dióxido de azufre, por ejemplo, se puede representar de dos formas diferentes (estructuras de Lewis distintas). El fenómeno por el cual diferentes estructuras de Lewis son indistinguibles (por ejemplo en el mencionado SO_2 , en el benceno C_6H_6 y muchos otros compuestos) se denomina **resonancia**. Postulada por Pauling, la resonancia indica que la

estructura real de una molécula es una mezcla de todas las formas estructurales posibles, llamadas formas canónicas o formas resonantes. Dichas formas resonantes pueden ser representadas por estructuras de Lewis.

Hay dos tipos fundamentales de sustancias covalentes, cada una con un conjunto específico de propiedades. Son las **sustancias moleculares** y las **redes moleculares** covalentes.

Las propiedades de las sustancias covalentes moleculares son:

- Pueden ser polares o apolares, dependiendo de la geometría molecular. Si son apolares, los puntos de fusión y ebullición no son elevados debido a que las fuerzas intermoleculares son débiles en estos casos. Si son polares, a mayor polaridad, mayor punto de fusión y ebullición.
- Las sustancias moleculares apolares son solubles en disolventes apolares. Las sustancias moleculares polares son solubles en disolventes polares.
- Las sustancias moleculares apolares son poco o nada conductoras de la electricidad o el calor, mientras que las polares presentan mayor conductividad cuanto más polares son.
- Salvo el yodo, y otros pocos, son gases o líquidos a temperatura ambiente.

Las propiedades de las sustancias covalentes moleculares de red son:

- Muy duros y difícilmente pueden ser rayados.
- Son sustancias apolares.
- Presentan estructura cristalina similar a los cristales iónicos. Son frágiles porque la ruptura de un enlace de la red, desestabilizará a todo el conjunto de la misma.
- Son malos conductores de la electricidad o el calor, generalmente insolubles.
- Presentan puntos de fusión y ebullición muy altos.

2.5. Enlace metálico

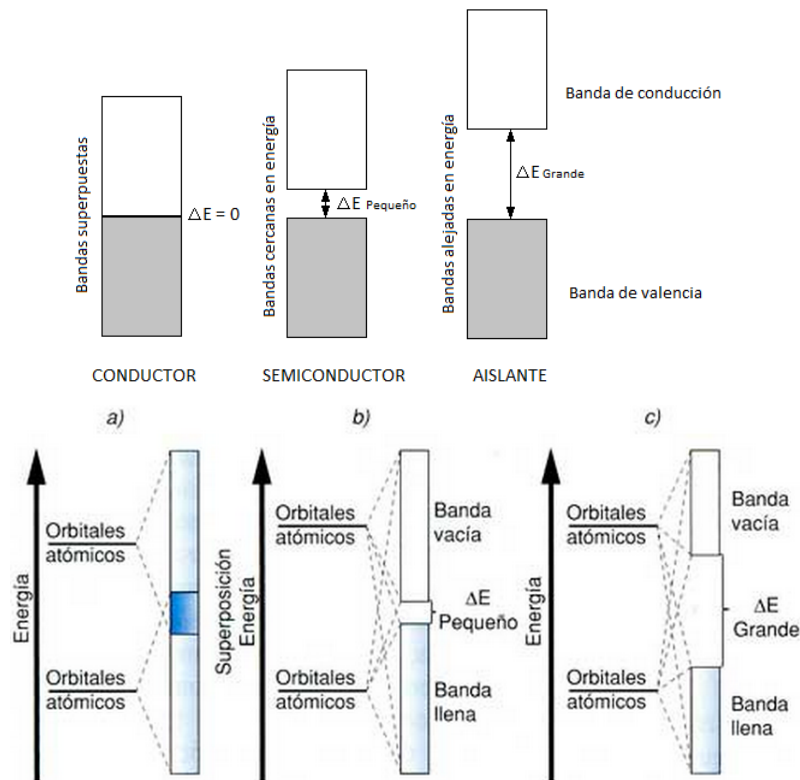
El enlace metálico es el que se produce cuando se unen diferentes átomos de metales entre sí. Las densidades electrónicas de los metales es elevada, y eso genera un solapamiento importante de funciones de onda (y orbitales) atómicos. De esta forma, los electrones se mueven a lo largo de una nube alrededor de los núcleos de los átomos de metales que se ordenan también formando una red, denominada red metálica. Las redes metálicas también se clasifican como las iónicas. Las redes metálicas confieren a los metales propiedades muy características no presentes en los cristales iónicos o covalentes. En particular, los electrones tienen mucha mayor movilidad y facilidad de movimiento que en las redes iónica o covalente. Los elementos unidos por enlace metálico suelen tener baja energía de ionización y orbitales de valencia vacíos.

Hay dos grandes teorías del enlace metálico: la teoría del gas electrónico (o nube de carga/mar de electrones) y la teoría de bandas (basada en Física Cuántica).

La teoría de la nube electrónica postula que las sustancias unidas por enlace metálico tienen electrones que no pertenecen a los átomos individuales, sino que todos ellos son comunes al conjunto de átomos que forman la red metálica. Es decir, están “deslocalizados”. Esto explica cualitativamente muchas de las propiedades de los metales, aunque no todas. En particular, esta teoría explica las elevadas conductividades observadas y los efectos de emisión electrónica de los metales en forma simple. También justifica las especiales propiedades de fortalece del enlace de los metales, ya que un desplazamiento de los iones del metal no significa una variación importante de las mismas como sí ocurre en el iónico o el covalente de red.

La teoría o modelo de bandas supone que la red metálica es compacta, y los átomos solapan de forma diferente en diferentes zonas. Se distinguen los diferentes niveles energéticos del metal en 3 partes: la zona o banda de conducción, la zona o banda de valencia y el “gap” o separación entre las mismas. Cuando el gap es inexistente, tenemos una situación metálica pura, donde los electrones pueden moverse entre la banda de conducción y la de valencia con facilidad. Cuando el gap es muy grande, nos encontramos con metales o sustancias aislantes. Finalmente, si el gap es intermedio, tenemos un caso entre no metal y metal, que se llama semimetal o más modernamente “metaloide” cuando se incluyen otras propiedades de estas sustancias a medio camino entre un metal y un no metal. Los metaloi-

des y, más particularmente los semiconductores, son muy importantes en Electrónica y Microelectrónica. Gráficamente, la teoría de bandas se puede visualizar de la forma siguiente:



Las propiedades de los compuestos metálicos son las siguientes:

- Salvo el mercurio o el galio, son sólidos a temperatura ambiente, aunque sus puntos de fusión y ebullición varían bastante de unos a otros.
- Tienen alta conductividad eléctrica y térmica.
- Presentan brillo metálico.
- Son dúctiles y maleables (se puede hacer con ellos hilos y láminas). Son tenaces y presentan mucha resistencia frente a fuerzas externas, y en general son resistentes a deformaciones si la fuerza no es considerable.
- Presentan efecto fotoeléctrico, piezoeléctrico, termoeléctrico y termoiónico.

2.6. Parámetros moleculares

Los parámetros moleculares se determinan experimentalmente.

La energía de enlace es la energía desprendida cuando se forma un enlace químico entre dos átomos en estado gaseoso y fundamental. Experimentalmente se obtiene partir de la energía de disociación del proceso inverso a la formación del enlace (energía positiva). A mayor energía de enlace, más estable es el compuesto.

La longitud de enlace es la distancia de equilibrio entre núcleos atómicos correspondiente al valor de la energía de enlace en la curva de enlace interatómica. Se llama también distancia internuclear.

Si los enlaces son múltiples, la energía de enlace es mayor a mayor multiplicidad de enlace. Al aumentar la multiplicidad del enlace, disminuye la distancia interatómica y la longitud de enlace por el mayor solapamiento de los átomos.

El ángulo de enlace es el ángulo hipotético formado entre el núcleo del átomo central y los átomos enlazados a él.

La polaridad de los enlaces mide la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados. Cuando hay simetría y diferencia no nula, el enlace es apolar. La polaridad molecular se determina mediante una cantidad llamada momento dipolar:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{d}_i$$

que mide cómo se distribuye la carga eléctrica en el espacio interatómico. El momento dipolar es una magnitud vectorial, y por tanto, hay que sumar vectorialmente todos los momentos dipolares moleculares para saber si una molécula es polar o apolar. La suma resultante también es responsable y consecuente con la geometría molecular.

Para determinar la geometría y polaridad molecular, hay dos grandes modelos: la teoría del enlace de valencia y el método de la repulsión electrónica de los pares de la capa de valencia (auxiliados por el llamado método A-X-E), y la teoría de la hibridación molecular. Una versión más avanzada de la teoría del enlace en las moléculas requiere la introducción de los llamados orbitales moleculares.

Según la teoría del enlace de valencia, hay dos tipos fundamentales de solapamientos entre orbitales: el frontal y el lateral. El solapamiento frontal de orbitales genera lo que se llama un enlace de tipo sigma σ , mediante aproximación de las nubes o funciones de onda de los respectivos electrones. Es común entre orbitales de tipo s y de tipo p. El solapamiento lateral de orbitales genera lo que se llama un enlace de tipo pi π , en ejes paralelos, y se produce entre orbitales de tipo p o de tipo d. El enlace sigma es más fuerte que el de tipo pi, porque el solapamiento es mayor.

En el caso de los orbitales atómicos, se produce también la teoría e la hibridación molecular. Se llama hibridación molecular al fenómeno por el cual orbitales diferentes se mezclan entre sí para formar nuevos orbitales híbridos equivalentes energéticamente. El fenómeno de la hibridación permite explicar la estructura espacial de las moléculas en muchos casos, pero es un constructo matemático que sólo puede finalmente entenderse mediante la teoría de los orbitales moleculares. Hay diferentes tipos de hibridación: sp^3 , sp^2 y sp , aunque también hay orbitales híbridos más complicados de tipo sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 , ... En compuestos orgánicos, en los enlaces simples C – C hay hibridación sp^3 , en los compuestos con doble enlace C = C hay hibridación sp^2 , por ejemplo en el eteno, y en los compuestos acetilénicos, como el etino, hay hibridación sp en los enlaces C \equiv C, manteniendo dos orbitales p sin hibridar, cada uno con 1 electrón desapareado, para crear el triple enlace. Es importante destacar que la geometría espacial o electrónica no tiene por qué coincidir con la molecular en las sustancias con átomos que contienen pares de electrones solitarios. Los pares solitarios pueden intervenir en los orbitales híbridos ocupando orbitales vacíos. Según la teoría del enlace de valencia (TEV), los electrones de una molécula continúan ocupando los orbitales atómicos de los átomos individuales, y los implicados en el enlace se mueven no solo por sus orbitales, sino por las zonas de solapamiento. Además, se forma un enlace por cada par de electrones apareados, por lo que habrá tantos enlaces como electrones desapareados en cada átomo. Los orbitales no solapados no permanecen inalterados. La existencia de varios grupos voluminosos (los pares no enlazantes son generalmente más voluminosos que los pares enlazantes) modifica el ángulo de enlace esperado. A este efecto se le denomina efecto estérico.

El modelo o método de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia, RPECV (en inglés VSEPR model, Valence Shell Electron Pair Repulsion model), es una metodología para determinar cualitativamente la geometría de moléculas o iones. Básicamente, supone que los pares de elec-






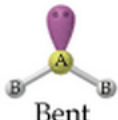
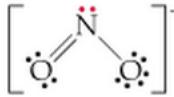

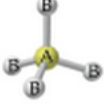
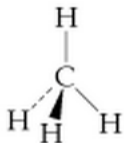


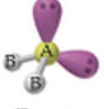

trones enlazados de la capa de valencia del átomo central del compuesto se encuentran ordenados de forma que hay una separación máxima y repulsión mínima. Es un método complementario a la teoría de la hibridación y se auxilia generalmente con la determinada "clasificación" molecular A-X-E (o AXE). Este utensilio práctico permite determinar solamente direcciones de las regiones de alta densidad electrónica, en tanto que la teoría del enlace de valencia o la hibridación proporciona los tipos de orbitales que solapan. Puede ocurrir que haya electrones solitarios, de mayor volumen que los electrones enlazantes, en la geometría de la molécula o ión. Hibridación y enlace de valencia son teorías pues complementarias con la RPECV. La metodología para realizar la determinación de una geometría molecular o iónica consta de los siguientes pasos:










- Dibujar las configuraciones electrónicas de los átomos central y no centrales. Escribir el número de pares de electrones desapareados y compararlos con los orbitales disponibles en el átomo central.
- Proceder a la hibridación necesaria de los orbitales del átomo central, desapareando electrones para enlazarlos con los electrones desapareados proporcionados por los átomos no centrales. Determinar el tipo de hibridación si procede.
- Escribir el número de electrones no enlazantes o solitarios que quedan en la molécula, tanto en el átomo central como en los no centrales.
- Calcular el número de enlaces presentes en consonancia con la fórmula química del compuesto (molécula o ión considerado).
- Escribir la fórmula $A_nX_mE_p$ (generalmente abreviado como AXE), donde A es el elemento central, X los átomos no centrales y E los pares de electrones no enlazantes.
- Por simetría, estimar la repulsión y geometría resultante, sabiendo que las interacciones de los pares enlazantes es menos intensa que la de los no enlazantes (o pares solitarios).

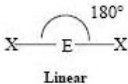

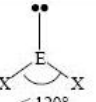
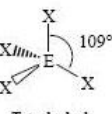
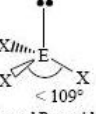
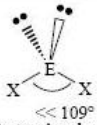
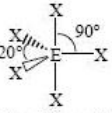
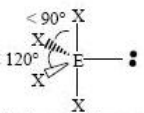
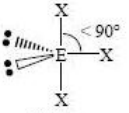
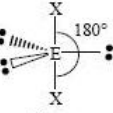
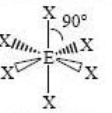
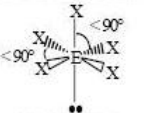
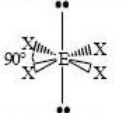
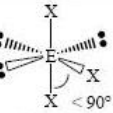
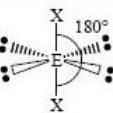
Es importante destacar también que las moléculas de menor masa molecular se presentan libres en estado gaseoso generalmente. A medida que las moléculas ganan masa, aumenta el conjunto de fuerzas intermoleculares que las mantiene unidas. A temperatura ambiente, se hallan en estado líquido o sólido, ya que necesitan mucha energía calorífica para aumentar la energía cinética y poder librarse de las moléculas y fuerzas que las rodean.

A continuación se escribe la tabla de geometrías moleculares AXE, con algunos ejemplos tipo de cada geometría:

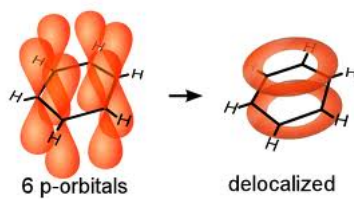
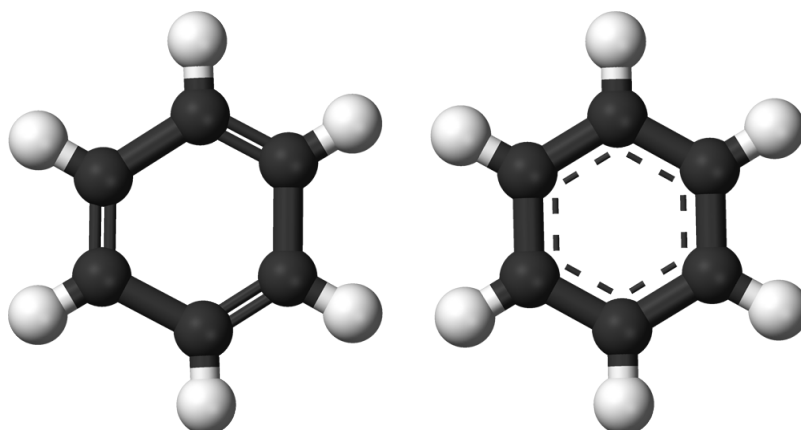
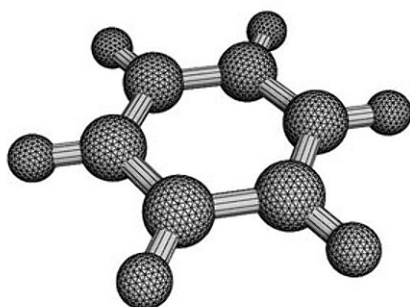
Bonding electron pairs ↕	Lone pairs ↕	Electron domains (Steric #) ^	Shape ↕	Ideal bond angle (example's bond angle) ↕	Example ↕	Image ↕
2	0	2	linear	180°	CO ₂	
3	0	3	trigonal planar	120°	BF ₃	
2	1	3	bent	120° (119°)	SO ₂	
4	0	4	tetrahedral	109.5°	CH ₄	
3	1	4	trigonal pyramidal	107°	NH ₃	
2	2	4	bent	109.5° (104.5°)	H ₂ O	
5	0	5	trigonal bipyramidal	90°, 120°, 180°	PCl ₅	
4	1	5	seesaw	180°, 120°, 90° (173.1°, 101.6°)	SF ₄	
3	2	5	T-shaped	90°, 180° (87.5°, < 180°)	ClF ₃	
2	3	5	linear	180°	XeF ₂	
6	0	6	octahedral	90°, 180°	SF ₆	
5	1	6	square pyramidal	90° (84.8°), 180°	BrF ₅	
4	2	6	square planar	90°, 180°	XeF ₄	
7	0	7	pentagonal bipyramidal	90°, 72°, 180°	IF ₇	
6	1	7	pentagonal pyramidal	72°, 90°, 144°	XeOF ₅ ⁻	
5	2	7	planar pentagonal	72°, 144°	XeF ₅ ⁻	
8	0	8	square antiprismatic		XeF ₈ ²⁻	
9	0	9	tricapped trigonal prismatic		ReH ₉ ²⁻	

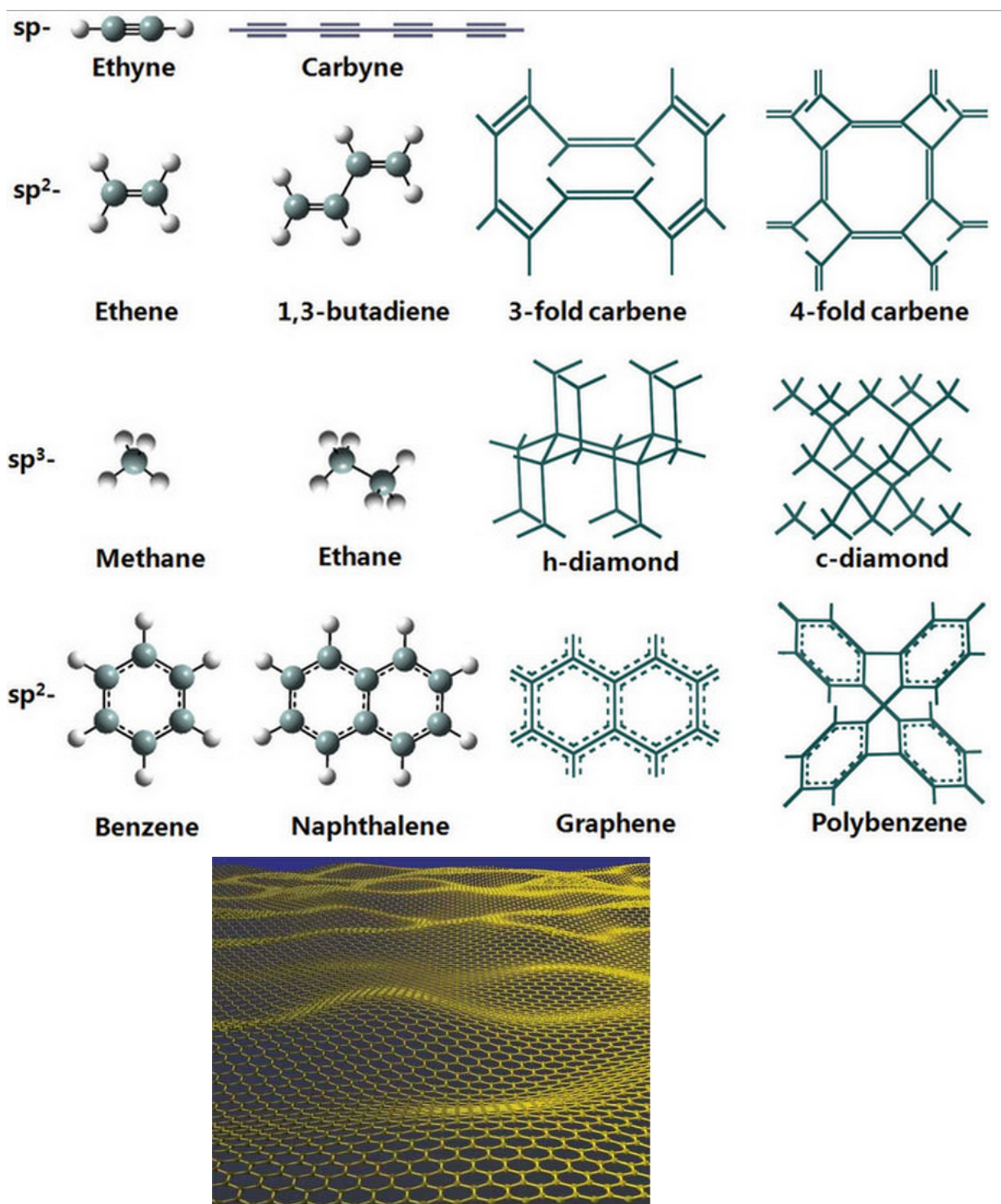
Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Non-bonding Domains	Molecular Geometry	Example
2 pairs	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3 pairs	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	
		2	1	 Bent	
4 pairs	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	
		3	1	 Trigonal pyramidal	
		2	2	 Bent	

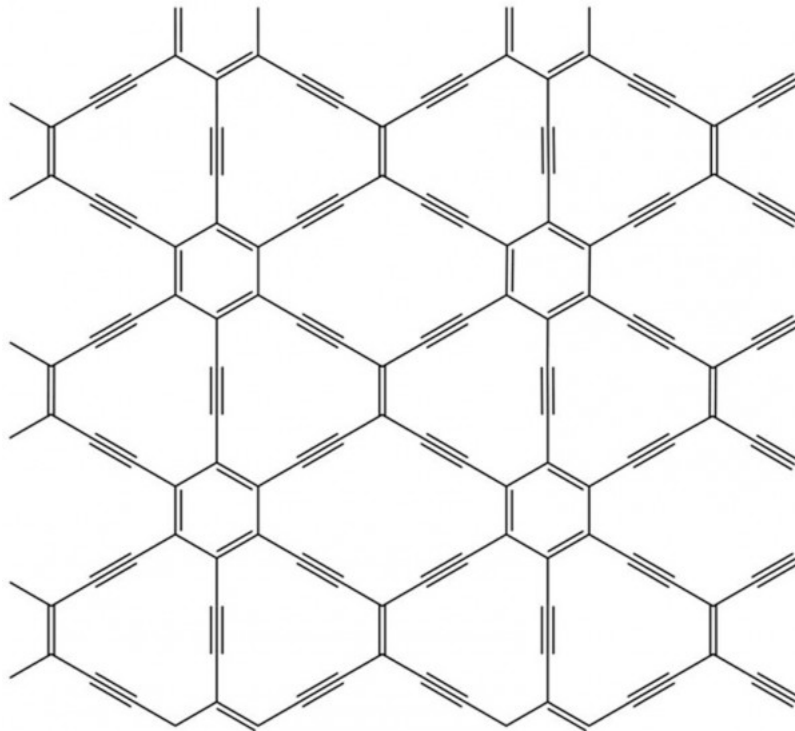
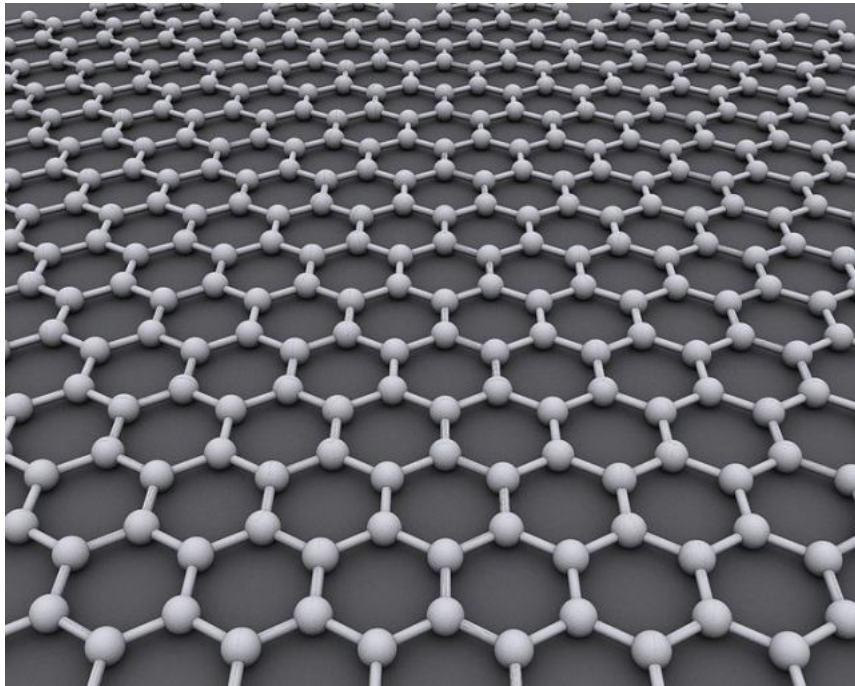
Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5 domains	 Trigonal bipyramidal	5	0	 Trigonal bipyramidal	PCl ₅
		4	1	 Seesaw	SF ₄
		3	2	 T-shaped	ClF ₃
		2	3	 Linear	XeF ₂
6 domains	 Octahedral	6	0	 Octahedral	SF ₆
		5	1	 Square pyramidal	BrF ₅
		4	2	 Square planar	XeF ₄

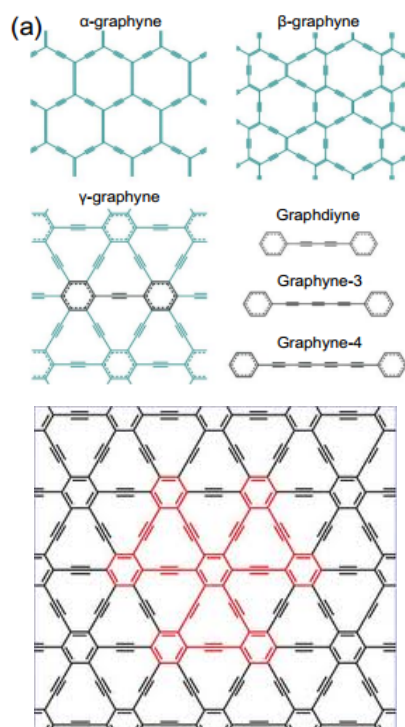
VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramid	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramid	 Square Planar	 T-shape	 Linear

Por completitud con los comentarios anteriores, la geometría molecular del etino (con el grupo carbino), el eteno y el etano, se compara visualmente con la del benceno y se incluye una comparación con las llamadas redes covalentes compactas del carbono tan populares hoy día en Nanotecnología (el grafeno-graphene-, el grafino-graphyne-, o el grafano-graphane-serán populares en los próximos años por venir en una multitud de campos diversos).









2.7. Fuerzas intermoleculares

Los enlaces estudiados en las secciones anteriores son intramoleculares (en el interior de las moléculas). Sin embargo, existen también enlaces o interacciones propias entre las moléculas llamadas **fuerzas intermoleculares**. Los enlaces intermoleculares se dan entre moléculas y no entre átomos, siendo fundamental atractivas las fuerzas que se establecen en éstas. Básicamente, existen dos tipos fundamentales de fuerzas intermoleculares: fuerzas de Van der Waals y enlace de hidrógeno (llamado popularmente “puente de hidrógeno”).

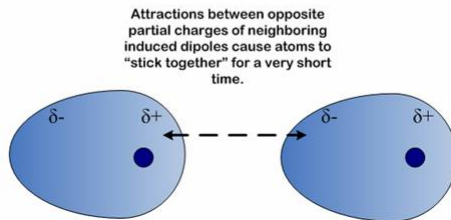
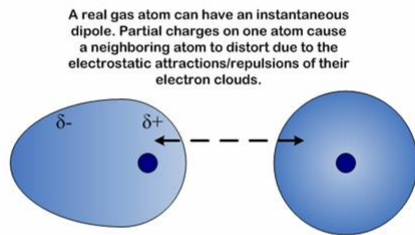
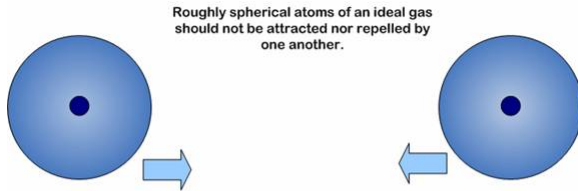
Las fuerzas intermoleculares son de tipo dipolo-dipolo, sea cual sea su tipo. Vamos a ver sus propiedades por separado:

- Fuerzas del “puente” de hidrógeno (**enlace de hidrógeno**). Se produce entre moléculas que contienen un enlace de hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño. En particular, se produce entre el H y el flúor, el oxígeno y el nitrógeno (FON). En estos casos, el elemento unido al hidrógeno atrae gran parte de la carga del enlace hacia sí, dejando una fuerte densidad de carga positiva sobre el hidrógeno (esencialmente, un protón suelto), y negativa sobre él

mismo. Esto posibilita que las moléculas puedan unirse por mera atracción electrostática, que sin ser muy grande es bastante apreciable. Esto confiere al enlace de hidrógeno una singular polaridad y fortaleza. Los compuestos con este tipo de enlace presentan como principales características puntos de fusión y ebullición altos en comparación a las sustancias covalentes moleculares usuales, y su estado físico a temperatura ambiente presenta anomalías respecto a lo que se esperaría de un enlace covalente puro. Un ejemplo típico es el agua (H_2O) o el amoníaco (NH_3). También este tipo de enlace es de importancia enorme en la explicación de la estructura y propiedades de compuestos orgánicos como alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, amidas y aminas. Algunas macromoléculas, como las proteínas o los ácidos nucleicos, presentan este enlace. El ADN es estable gracias, fundamentalmente, al poder y estabilidad del enlace de hidrógeno. De otra forma, las dos cadenas de ADN no presentarían la doble hélice característica.

- **Fuerzas de Van der Waals.** Se deben a interacciones de tipo dipolo-dipolo. Hay esencialmente 3 tipos de fuerzas de van der Waals. Las de tipo ión dipolo-dipolo inducido, las de tipo ión dipolo, y las dipolo inducido instantáneo-dipolo inducido instantáneo. Estas últimas interacciones están presentes de hecho en todas las sustancias covalentes, y se llaman también fuerzas de dispersión o de London.

Finalmente unas tablas y gráficos resumen de estos conceptos y un triángulo mostrando la diferencia entre los 3 principales tipos de enlace, su polaridad relativa y su relación de fortaleza con las fuerzas intermoleculares:



INTERMOLECULAR FORCES OF ATTRACTION BETWEEN MOLECULES (IMF)

**1 Temporary Dipole/Dipole
Van Der Waals Forces**

- random movement of electrons
- instantaneous negative charge force on an atom
- induce a temporary dipole / charge separation.
- leads to electrostatic forces attraction between molecules

Van Der Waals forces

**2 Permanent Dipole/Dipole
Van Der Waals Forces**

- polar molecules due to diff EN values
- $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ polar $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ polar $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ polar
- Dipole-dipole interaction ...
- leads to electrostatic forces attraction between molecules

Van Der Waals forces

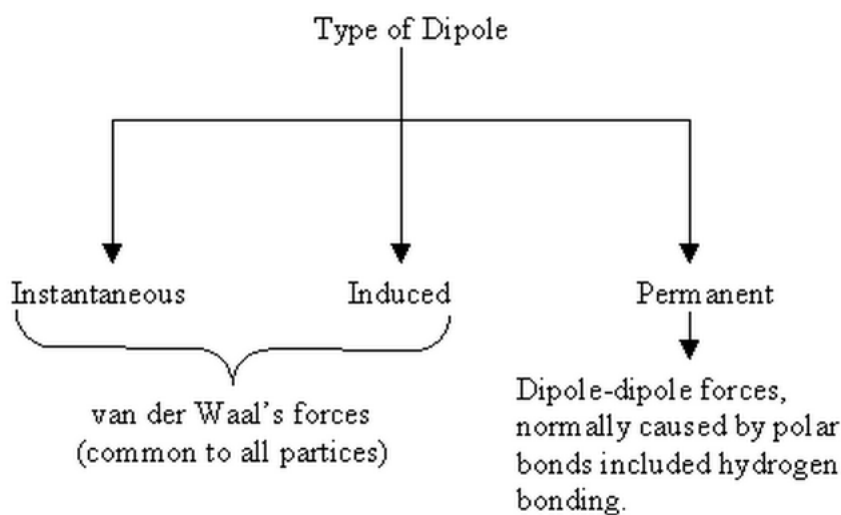
3 Hydrogen Bonding

$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{C}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{C}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{C}$
 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{C}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{C}$

- Criteria for hydrogen bonding:
Hydrogen atom attached to an electronegative atom (N, O, F)
- Lone pair electrons available from N, O, F for Hydrogen bonding.
- The Bonding - Electrostatic Forces Attraction bet H⁺ atom with lone pair electron of O.

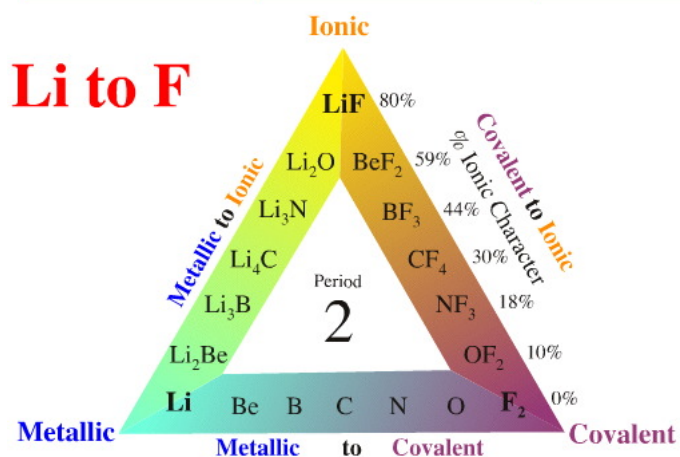
Hydrogen Bonding

47



Tabel 1

Name	Description	Molecular traits	Characteristic
London (1930) dispersion	Induced dipole – induced dipole	All compounds, non-polar interaction	Transient polarization, scales with molecular size
	Hydrogen bonding	Extreme dipole–dipole interaction: H acceptor interacts with H donor	Significant with compounds containing –OH, –NH, or H/F groups
Keesom (1912)	Dipole–dipole	Interaction between strong dipoles	Electronegative groups (e.g., halogens, –OR, –NO _x , –SO _x)
Debye	Dipole-induced dipole	Interaction between a strong dipole and a weak dipole	More polarizable = easier induction



3. ¿Qué hay que saberse?

- Concepto de enlace químico y sus diferentes tipos, así como las interacciones o enlaces moleculares.
- Propiedades de los compuestos iónicos, covalentes y metálicos.
- Idea de energía reticular y su cálculo mediante el ciclo de Born-Haber.
- Noción de covalencia y electrovalencia. Relación con el número de oxidación.
- Concepto de resonancia y aplicación en estructuras de Lewis sencillas.
- Nociones de energía de enlace, ángulo de enlace, distancia de enlace, polaridad molecular. Concepto de momento dipolar molecular (vectorial).
- Teoría del enlace de valencia. Idea y noción de enlace sigma y pi (σ, π). Concepto de hibridación orbital y orbitales híbridos. Aplicación al estudio de geometrías moleculares sencillas.
- Procedimiento de hibridación de orbitales atómicos y sus tipos principales. Aplicaciones en geometrías sencillas y en compuestos orgánicos simples.
- Teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (TRPECV). Método AXE para la clasificación y determinación de geometrías moleculares e iónicas.
- Cómo determinar cualitativamente la geometría molecular a partir de los modelos y teorías estudiados. Determinar geoméricamente algunas propiedades de moléculas simples.
- Tipos de fuerzas intermoleculares y sus propiedades. Aplicación al cálculo cualitativo de propiedades químicas.

4. Formulario

- Energía reticular

$$U_R = \frac{K_C Z_1 Z_2 e^2 N_A \mathfrak{M}}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$