

TEMA 2: ENLACE QUÍMICO

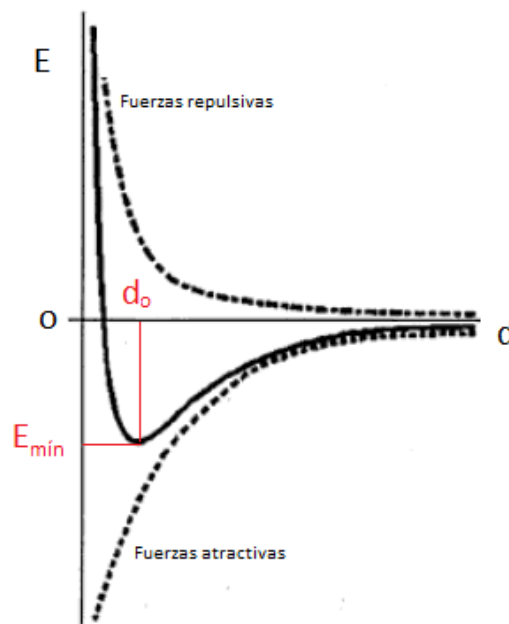
1	¿Por qué se unen los átomos?.....	43
1.1	Regla del octeto.....	45
1.2	Tipos de enlaces.....	45
2	Enlace iónico.....	45
2.1	Redes iónicas:.....	46
2.2	Estudio energético del enlace iónico. Energía reticular.	47
2.3	Propiedades de los compuestos iónicos.....	51
3	Enlace covalente.....	52
3.1	Teoría de Lewis.....	53
3.2	Teoría del enlace de valencia (T.E.V.).....	56
3.3	Predicción de geometrías moleculares.	57
3.4	Parámetros del enlace covalente:.....	63
3.5	Carácter iónico:.....	64
3.6	Polaridad de las moléculas:.....	65
3.7	Resonancia.....	66
4	Fuerzas intermoleculares. Propiedades de las sustancias covalentes.	69
4.1	Fuerzas de Van der Waals.....	69
4.2	Enlace por puente de Hidrógeno.....	70
4.3	Resumen de las fuerzas de Van de Waals:.....	72
4.4	Propiedades de los compuestos covalentes.....	73
5	Enlace metálico.....	75
5.1	Modelo del mar de electrones:.....	76
5.2	Modelo de bandas:.....	76
5.3	Propiedades de los compuestos metálicos.	78
6	EJERCICIOS PARA CLASE.....	78
	EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-19.....	78

1 ¿Por qué se unen los átomos?

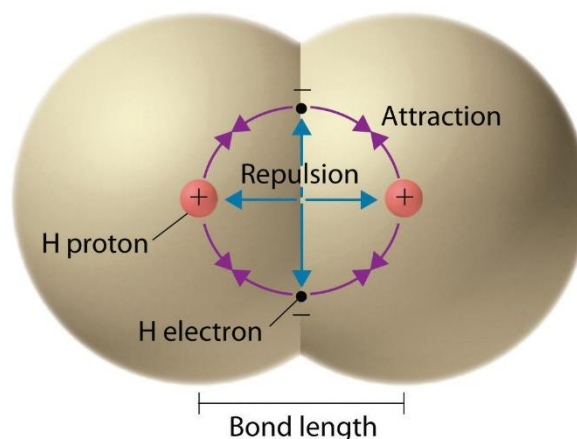
Los átomos se unen formando sustancias compuestas siguiendo el principio básico de la física de tener la menor energía posible. Para ver esta disminución de la energía potencial eléctrica, que es la fuerza básica que gobierna el enlace (la gravitatoria es despreciable) se emplea una representación de la misma que se denomina **curva de Morse**, que puede obtenerse de forma experimental y que muestran la variación de energía potencial eléctrica que experimenta un sistema formado por dos átomos en función de la distancia que los separa.

Conviene recordar que la energía potencial eléctrica entre 2 cargas Q y q tiene la forma $E_p = K_e \frac{Q \cdot q}{r^2} = 9 \cdot 10^9 \frac{Q \cdot q}{r}$. Las cargas se escriben con su signo.

En el eje X representamos la distancia d entre los átomos A y B del enlace (entre sus núcleos), la denominada distancia interatómica y en el eje Y representaremos la energía del sistema, tomando como 0 la de los átomos aislados (Si dos átomos están lo suficientemente separados podemos suponer que no ejercen entre sí ninguna influencia mutua, $r=\infty$ y el sistema tiene una energía inicial que puede considerarse nula). Si la energía del sistema es positiva, por encima del 0, el sistema será inestable (los átomos unidos tendrán más energía que aislados, por lo que no se unirán). Si la energía es negativa, se producirá la unión, al ser más estables unidos que separados.



- Si ambos átomos se van aproximando poco a poco, empieza a ponerse de manifiesto la existencia de fuerzas atractivas (que son de largo alcance) de un núcleo A sobre la nube electrónica del otro núcleo B y viceversa, el núcleo B sobre la nube electrónica del átomo A, lo que produce una disminución energética (núcleo con Q positiva y electrones con q negativa) que estabiliza el sistema.
- A medida que disminuye la distancia interatómica, esa situación continúa acentuándose, hasta que comienzan a interactuar las nubes electrónicas entre sí mediante fuerzas repulsivas, cuyo efecto es más destacado en distancias cortas. Entonces, el sistema se desestabiliza progresivamente al aumentar su energía asintóticamente hacia un valor infinito positivo para una distancia nula. También es repulsiva la interacción de los núcleos al acercarse.

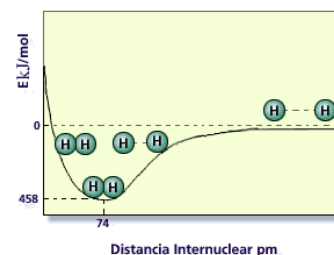


Se obtiene la llamada **curva de estabilidad energética** mediante la representación gráfica del resultado de sumar las dos interacciones, como muestra la figura anterior. En ella se observa que existe una determinada distancia internuclear para la que el sistema es más estable (un mínimo de E_0), denominada **distancia de enlace (d_0)**. Esta distancia tiene un valor energético mínimo que corresponde a la energía que se desprende en la formación de dicho enlace (de los átomos aislados, $E_p=0$, a unidos), denominada **energía de enlace (E_{entace} , E_{\min} en la gráfica adjunta)**. Si comunicamos a los átomos enlazados una energía igual o mayor que la E_{entace} conseguiremos separarlos totalmente hasta una distancia tal que no ejerzan interacciones entre sí; diremos entonces que se ha roto el enlace químico. **La energía de disociación** es la mínima energía necesaria para romper un enlace formado (un mol de enlaces, para medirla en kJ/mol). Coincide con la energía de enlace salvo por el signo, la energía de enlace es desprendida por el sistema (signo $-$ con los criterios de la IUPAC) mientras que la de disociación a tenemos que aplicar al sistema (éste la gana, es $+$ para el).

Cuanto más profundo es el mínimo en la gráfica, mayor es la energía desprendida al formarse el enlace y, por tanto, mayor es la estabilidad de la molécula formada. En la imagen lateral puede apreciarse tanto la energía de enlace del H_2 , que sería -458 kJ/mol (la energía de disociación sería $+458$ kJ/mol), como la distancia de enlace de 74 pm, o $0,74$ Å (en picómetros, 1 pm= 10^{-12} m) del H_2 . ((Recordar el radio del átomo de Bohr, $0,529$ Å. Hay interpenetración de las nubes electrónicas)

1.1 Regla del octeto

En 1916, **Walter Kossel** (1888-1956) explicaba la formación de los enlaces iónicos, mientras que **Gilbert Lewis** (1875-1946) abordaba la de los enlaces de tipo covalente.



Ambos autores se fijan en la gran estabilidad química de los gases nobles, llamados así porque no forman ningún compuesto con otros elementos, no se enlazan, aparecen en la naturaleza siempre en estado puro. Todos ellos tienen como configuración electrónica de la última capa ns^2np^6 (salvo el He con $1s^2$), así que podemos pensar que esa configuración electrónica confiere a su poseedor una estabilidad tal que no busca disminuir su energía al unirse con otro, como veíamos antes. **Ese octeto de electrones representa una disposición electrónica especialmente estable**: es lo que se denomina **regla del octeto**. (En el caso de los elementos más ligeros, H, Li, Be,... su "octeto" será el mismo que el del He, $1s^2$). Siguiendo este criterio, sugieren que cuando los átomos se unen por medio de enlaces **ceden, captan o comparten** electrones con el fin de alcanzar estos ocho electrones en sus capas externas, ya que esto supone la máxima estabilidad. El que haga una u otra cosa dependerá de sí mismo y del otro átomo del enlace, como veremos ahora cuando clasifiquemos los enlaces.

Se trata de una regla útil para interpretar algunos enlaces. Se cumple, y no siempre, en los átomos incluidos en los dos primeros periodos. A partir del 3er. período (orbitales 3d vacíos, como veíamos en el tema anterior) comienzan a producirse muchas excepciones a la regla del octeto.

1.2 Tipos de enlaces

- **Iónico** (Se da entre metal y no metal. Se forman iones. Cesión de electrones).
- **Covalente** (Entre no metales. Compartición de electrones).
- **Metálico** (Entre átomos metálicos).

2 Enlace iónico

Este enlace se produce cuando se encuentran 2 elementos de muy distinta electronegatividad, cuando un **elemento metálico** muy electropositivo se encuentra en las proximidades de uno **no metálico** muy electronegativo, es decir, uno situado a la izquierda del sistema periódico con otro situado a la derecha. El elemento no metálico capta uno o más electrones del otro (hasta completar su octeto), formando un **ion cargado negativamente (anión)**, mientras que el metálico cede los electrones (los que le sobran para quedarse con el octeto completo de la penúltima capa) transformándose en un **ion positivo (catión)**.

La existencia de una gran cantidad de estos iones hace que se produzca una posterior estructuración sólida en forma de red cristalina de cationes y aniones, al producirse una atracción eléctrica entre ellos. En los compuestos iónicos no hay moléculas aisladas, sino multitud de cationes y aniones perfectamente ordenados por su atracción eléctrica. La fórmula del compuesto sólo indica la proporción entre los iones. Así, NaCl indica que hay tantos iones Na^+ como Cl^- y MgCl_2 indica que hay doble nº de iones de Cl^- que de Mg^{2+} , porque con los $2e^-$ que pierde el magnesio para conseguir el octeto formamos 2 aniones Cl^- . Estudiemos brevemente como es la red cristalina de un compuesto iónico.

2.1 Redes iónicas:

En los compuestos **iónicos**, cada ion se rodea del **mayor número posible** de aniones y viceversa, formando una estructura gigante electricamente neutra denominada **red** o **crystal iónico**. Cuando se estudia un cristal iónico se observa que existe periodicidad en las 3 direcciones del espacio y que el cristal se puede construir a partir de la repetición en esas tres direcciones de una pequeña porción del mismo. Se denomina **celda unidad o unitaria** a la mínima proporción de átomos que, llevada en las tres direcciones del espacio, nos permite generar la red completa. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos (se pueden consultar en la wikipedia: http://es.wikipedia.org/wiki/Sistema_cristalino) y en función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria se establecen 14 estructuras cristalinas básicas, las denominadas redes de Bravais (http://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais). En la parte inferior de esta página figuran dos de las celdas unitarias más estudiadas, la primera sería la del CsCl y la segunda la del NaCl.

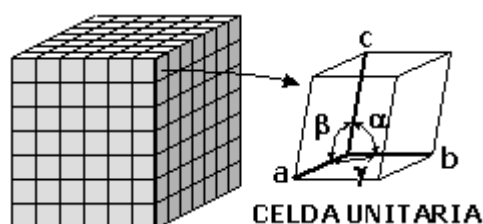
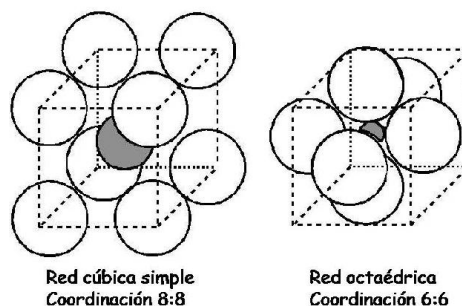
El número de iones de un signo que rodean al de otro signo se llama **ÍNDICE DE COORDINACIÓN (I.C.)**. Podrán existir, según los casos, índices diferentes para el catión y el anión, pero siempre en la relación inversa a la que presentan esos átomos o iones en la fórmula de la sustancia. Es decir, en un compuesto de tipo AB_2 , si el I.C. del A, el número de iones que le rodea, es 6, por ejemplo, el de B debe ser $I.C.=3$, ya que hay doble número de iones de B que de A.

El valor de los índices de coordinación depende del tamaño relativo de los iones y de la carga de los mismos (el compuesto debe ser neutro).

- **El tamaño de los iones:** el valor del radio de los iones marcará las distancias de equilibrio a las que estos se situarán entre sí por simple cuestión del espacio que ocupan en la red. Así, el Na^+ tiene un radio de 0,95 Å y el Cl^- de 1,81 Å. Al rodearse el Na^+ tan pequeño de Cl^- estos chocan entre sí y no pueden rodear más de 6 al Na^+ . En cambio, en el CsCl, con radio del Cs^+ de 1,70 Å, mayor que el del Na^+ , es posible que 8 Cl^- se dispongan alrededor.
- **La estequiometría:** que viene dada por la carga de los iones de forma que el cristal sea neutro. En el caso del NaCl, muchos Na^+ pequeños podrían rodear al Cl^- , pero como el I.C. del Cl es 6 y la fórmula NaCl, sólo 6 Na^+ pueden rodear al Cl^- . En el caso de la fluorita, CaF_2 , el I.C. del Ca es 8 y el del F, lógicamente, la mitad, 4.

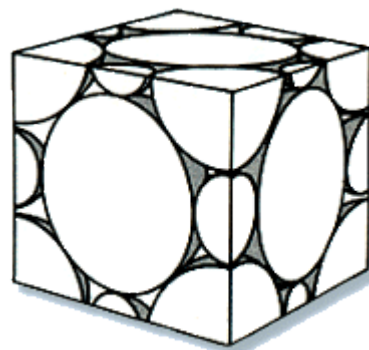
2.1.1 Algunos ejemplos de estructuras cristalinas

- **Red cúbica centrada en el cuerpo.** Cada ión se rodea de ocho iones de signo contrario. El índice de coordinación, tanto del catión como del anión, es 8, de ahí que se indique como 8:8. El mejor ejemplo es el **CsCl**. Su relación de cargas es también 1:1 y su índice de coordinación es 8, puesto que estos iones son de tamaño más parecido y, por tanto, cada uno permite que le rodeen ocho iones de signo opuesto; por ello, se formará una **red cúbica centrada en el cuerpo** cuya fórmula proporcional sería Cs_8Cl_8 y que formularemos como CsCl.
- **Red cúbica centrada en las caras.** Cada ión se rodea de seis iones de signo contrario. El I.C. es, para los 2 iones, 6, lo que se indica como 6:6. El ejemplo mejor es el del **NaCl**. La relación de cargas anión-catión es 1:1. El ion Cl^- , al ser más grande, podría rodearse de 12 iones Na^+ , pero como



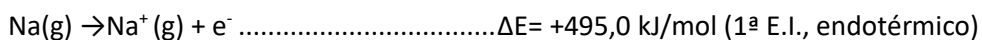
alrededor de cada ion Na^+ solo caben 6 iones Cl^- (porque el Na^+ es muy pequeño y los Cl^- se "tocan" y no caben más de esos 6). Este valor mínimo será el que limite el número de iones de un signo que rodearán a cada uno de los iones del otro (por la electroneutralidad del compuesto). Por tanto, el I. C. de ambos es 6. Así, se formará una estructura de **red cúbica centrada en las caras** cuya fórmula podría ser Na_6Cl_6 y que, por simplicidad, se escribe NaCl .

Puede comprobarse ahora que cada celdilla unitaria debe contener la proporción de iones que indica la fórmula. En el CsCl , por ejemplo, hay uno central de un tipo (ej: Cs^+) y 8 en los vértices del otro tipo (ej: Cl^-), que están compartidos con 8 cubos cada uno, por lo que en total sería $8 \cdot 1/8 = 1$ iones de Cl^- en la celda unitaria. En la red de NaCl es un poco más complejo y se ve en el siguiente dibujo (los de Na^+ son las esferas pequeñas). Hay 4 iones de cada clase en la celdilla unidad. Hay 6 aniones Cl^- en las caras laterales compartidos con otra celdilla, $6 \cdot 1/2$ y 8 en los vértices compartidos con 8 celdillas, $8 \cdot 1/8$, total 4 de un tipo. Cationes Na^+ tenemos el ion central, 1, y 12 en los centros de las aristas compartidos cada uno con 4 cubos adyacentes, $12 \cdot 1/4$, total 4. El porqué cada tipo de compuesto tiene un tipo de empaquetamiento no es al azar, sino que depende del tamaño del catión y del anión, mas concretamente de la relación entre sus radios.



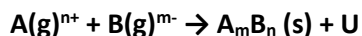
2.2 Estudio energético del enlace iónico. Energía reticular.

Puede parecernos, a primera vista, que la energía que desprende el átomo no metálico al ganar uno o varios electrones (sería la Afinidad electrónica, A.E. para el 1er. e^- , la 2ª A.E. para el 2º e^- , etc) sería la que nos permitiría arrancar los electrones del metal (sería la energía de ionización, E.I., para el 1er. e^- , la 2ª E.I. para el 2º e^- , etc). Se formaría una "molécula" de compuesto iónico. Veamos el caso de formación del cloruro de sodio:

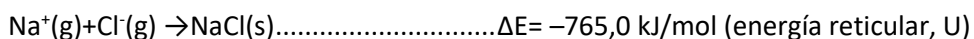
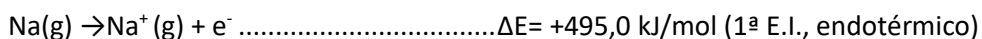


Vemos que con la energía desprendida al capturar el electrón el cloro no es suficiente para arrancarlo del sodio. Si sólo este factor estuviese presente no se formarían compuestos iónicos.

El enlace iónico se forma porque hay **otro factor adicional**. Este tipo de enlace es en realidad **energéticamente favorable por la formación de la red cristalina**. Se llama **ENERGÍA RETICULAR** o **energía de red** (se designa por U) a la **energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso**. Su unidad es el S.I. es el $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ o $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. El proceso se puede representar:



Si incluimos la energía reticular en nuestro estudio energético, en nuestro ejemplo es de $-765,0 \text{ kJ/mol}$ quedaría:



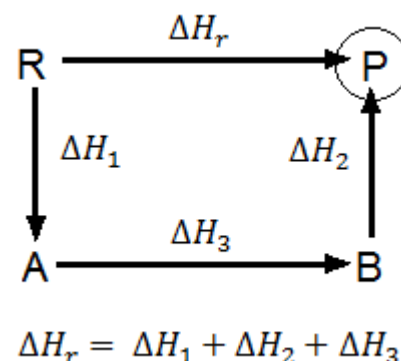
Vemos que **ambas etapas conducen a un balance energético negativo** para todo el proceso. De este modo, el sistema se estabiliza, pues su energía disminuye de forma apreciable, lo que posibilita este tipo de unión interatómica.

U condicionará la estabilidad de un compuesto iónico. Un cristal iónico será más estable cuanto mayor sea su energía reticular. Esta energía será la que tendremos que vencer al fundirlo, disolverlo, rayarlo...

No se puede medir directamente U, pues los iones nada más formarse se unen entre sí para formar el sólido, pero existen 2 formas de hallarla, una experimental, aunque indirecta, **el ciclo de Born-Haber**, y otra teórica, la **fórmula de Born-Landé**.

2.2.1 Valor experimental de U: Ciclo de Born-Haber:

Este método se basa en una ley termoquímica, estudiada el curso pasado, denominada **ley de Hess**. Dicha ley afirmaba que *"cuando una reacción química puede producirse por varios caminos o etapas, la variación de la entalpía de la reacción será la misma, independientemente del camino seguido"*. En la figura lateral vemos que la reacción $R \rightarrow P$ (Reactivos \rightarrow Productos) puede progresar de manera directa, con entalpía ΔH_r , o a través de 3 pasos sucesivos, $R \rightarrow A$, $A \rightarrow B$ y $B \rightarrow P$, con entalpías parciales ΔH_1 , ΔH_3 y ΔH_2 sucesivamente. Entonces:

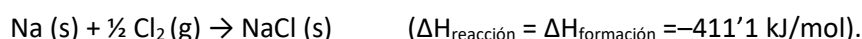


$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_2$$

Esto es así porque la entalpía, H, es una **función de estado**, es decir, su variación no depende del camino seguido por la reacción sino sólo del estado de los productos y los reactivos¹. En una reacción química realizada a presión constante, el calor desprendido o absorbido, Q_p , coincide con la variación de la entalpía, $Q_p = \Delta H$, lo cual permite calcular la segunda midiendo la primera.

El ciclo de Born-Haber consiste en el diseño de un camino de reacción por etapas de tal manera que una de ellas será la energía reticular. Conociendo la variación de entalpía del resto de los procesos que participan en el ciclo y la variación global de la entalpía en la reacción podremos despejar U. Veamos un ejemplo para ver como se calcularía la energía reticular del cloruro de sodio

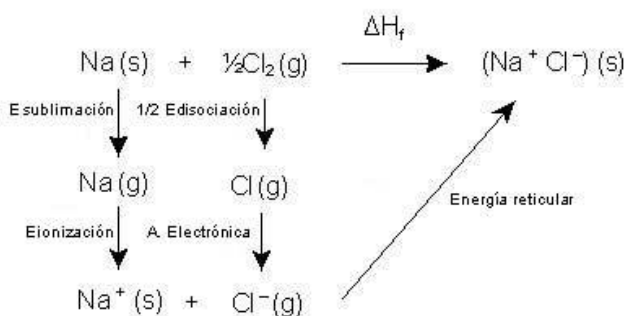
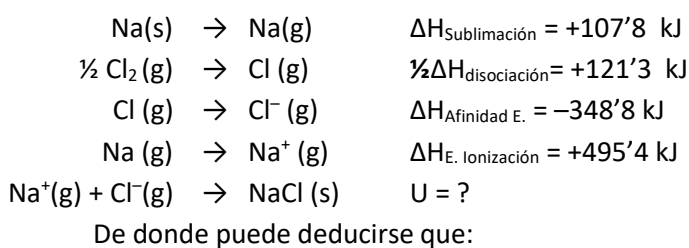
La reacción global de formación de NaCl es:



El calor desprendido en la reacción se denomina **entalpía de reacción o de formación** (ya que parte de 1 mol de productos en su estado estándar, a 25º C y 1 atm de presión: sólido el Na y gaseoso el Cl₂)

¹¹ algo parecido a lo que ocurre en física con el trabajo realizado por las denominadas **fuerzas conservativas**, como la gravitatoria (el peso) o la eléctrica, del tal forma que el W que realizan dichas fuerzas coincide con la menos variación de su energía potencial, $W_{\text{conservativa}} = -\Delta E_p$.

Se puede diseñar una serie de pasos que al sumarlos nos darán la misma reacción global (el ciclo de Born-Haber). Esos pasos son:



$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sublimación}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disociación}} + \Delta H_{\text{Afinidad E.}} + \Delta H_{\text{Ionización}} + U$$

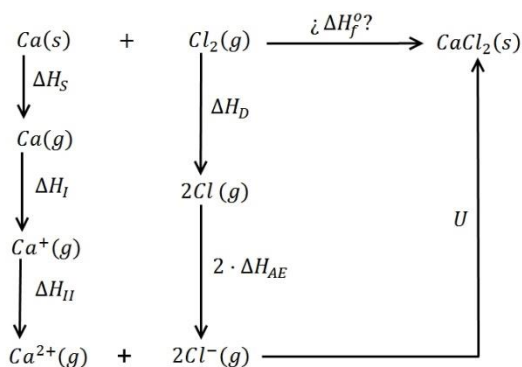
De donde, despejando U: $U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{sublimación}} - \Delta H_{\text{disociación}} - \Delta H_{\text{Afinidad E.}} - \Delta H_{\text{E. Ionización}} = -411'1 \text{ kJ} - (107'8 \text{ kJ} + 121'3 \text{ kJ} - 348'8 \text{ kJ} + 495'4 \text{ kJ}) = -786'8 \text{ kJ}$

Otro ejemplo: el CaCl₂

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sublimación}} + \Delta H_{1^a \text{ ionización}} + \Delta H_{2^a \text{ ionización}} + \Delta H_{\text{disociación}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{A. Electrónica}} + U$$

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

$$U = \Delta H_f - \Delta H_s - \Delta H_I - \Delta H_{II} - \Delta H_D - 2 \cdot \Delta H_{AE}$$



En general, los procesos parciales que pueden estar implicados 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.

Es **importante darse cuenta** de que no todos estos procesos han de darse siempre, y que cada uno de ellos debe multiplicarse por el factor necesario para el correcto ajuste estequiométrico de la reacción global. Todas las entalpías tabuladas se refieren a un mol del reactivo de partida. Así, la $\Delta H_{\text{disociación}}$ se refiere a un mol de reactivos, en nuestro caso Cl_2 , con lo que obtenemos 2 moles de átomos disociados de Cl.

2.2.2 Estimación de U mediante una aproximación a la ecuación de Born-Landé

Otra manera de calcular U es desde un punto de vista teórico, siguiendo las leyes de la física. La red cristalina desprenderá una energía U al formarse igual al descenso de la energía potencial del sistema. Para un par de cargas la energía potencial viene dada por la expresión:

$$E_{\text{potencial}} = K_0 \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

Expresión que deriva de la ley de Coulomb de la fuerza entre cargas, con la salvedad que ha desaparecido el cuadrado de su denominador y que las cargas se ponen con su signo, puesto que la $E_{potencial}$ es un escalar y no un vector como F .

Cuando 2 cargas de distinto signo están muy separadas ($r=\infty$), la $E_p=0$. Para eso sólo hace falta que la distancia entre iones sea muy grande en comparación con su radio, cosa que ocurre cuando esos iones están en estado gaseoso (el estado inicial de los iones para dar lugar al sólido y desprender U). Cuando esas 2 cargas se pegan la una a la otra, su E_p será negativa (pues las cargas tienen distinto signo) y será:

$$E_{potencial} = K_o \frac{Q_1 Q_2}{r} = -K_o \frac{Q^+ e \cdot Q^- e}{d_0} = -\frac{Q^+ Q^-}{d_0} K_e e^2$$

Siendo Q^+ y Q^- las cargas relativas del catión y anión (en unidades de e y sin signo, puesto que ya hemos puesto su signo en el signo – al principio de la expresión), d_0 la distancia internuclear ($d_0=r_{catión}+r_{anión}$), K_o es la constante eléctrica en el vacío, de valor $9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$ y e es la carga del electrón, en valor absoluto, igual a $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Vemos que el sistema tiene una $E_{potencial}$ menor que la de la situación inicial, 0, por lo que el sistema habrá evolucionado espontáneamente hacia esa situación. **La energía desprendida (la energía reticular, U)**, por mol de iones, será, de manera aproximada, la diferencia entre la E_p final y la inicial, 0, o sea, la final:

$$U \approx N_A \cdot E_{potencial} = -\frac{Q^+ Q^-}{d_0} N_A K_e e^2$$

¿Por qué decimos que aproximada? Porque el cálculo real es más complicado, ya que debemos hallar y sumar las E_p de todas las posibles parejas de cargas que se pueden formar en un cristal y no sólo una y multiplicar por N_A . Además, las cargas no son esferas rígidas, sino que se interpenetran entre ellas. El cálculo real lo hicieron Born y Landé y está al final del tema. Como nosotros sólo necesitamos estimar los valores de U y qué sólido iónico tiene más U que otro, procederemos con este modelo simplificado. Para ver cómo es nuestra aproximación podemos calcular la U del NaCl ($d_0=236 \text{ pm}$) con nuestra aproximación y obtendremos -588 kJ/mol , no muy lejano del 786 kJ/mol experimental.

Como U será siempre negativa, a partir de ahora cuando hagamos referencia a valores mayores o menores de U nos estaremos refiriendo a su valor absoluto.

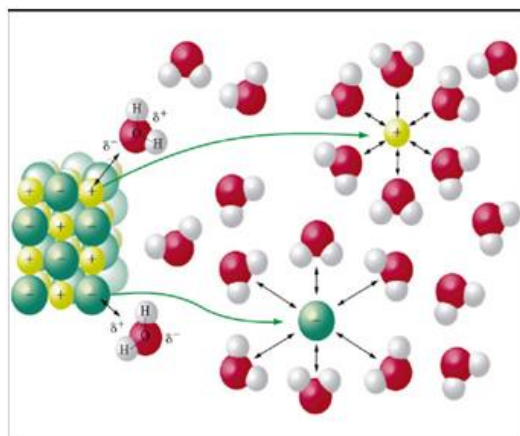
Y vemos que U depende básicamente de 2 factores:

- **A mayor carga de los iones mayor U .** Así el CaO (Ca^{2+} y O^{2-}) tendrá " U " mayor que el NaCl (Na^+ y Cl^-), ya que en el 1er caso $Z^+=2$ y $Z^-=2$ y en el segundo $Z^+=1$ y $Z^-=1$. El primero tendrá una U unas 4 veces más negativa que el segundo.
- **A menor tamaño de los iones mayor U .** Así el NaCl (Na^+ y Cl^-) tendrá " U " mayor que el CsCl (Cs^+ y Cl^-), ya que el Cs^+ es mayor que el Na^+ , por lo que la d_0 será mayor en el 2do y su U menor.

*Cuanto mayor valor de U más estable es el sólido iónico. **Teniendo en cuenta esto podemos comparar las temperaturas de fusión y ebullición de un sólido iónico (mayor cuanto mayor sea U), la dureza (mayor cuanto mayor sea U) y la solubilidad (más difícil de disolver cuanto mayor U). Por ejemplo, las temperaturas de fusión de las siguientes sales $\text{LiF} > \text{LiCl} > \text{LiBr} > \text{LiI}$ van disminuyendo al aumentar el radio del anión. También tendrá mayor punto de fusión el CaO que el NaCl, al ser $Z^+ \cdot Z^- = 4$ en el 1º y 1 en el 2º.***

2.3 Propiedades de los compuestos iónicos.

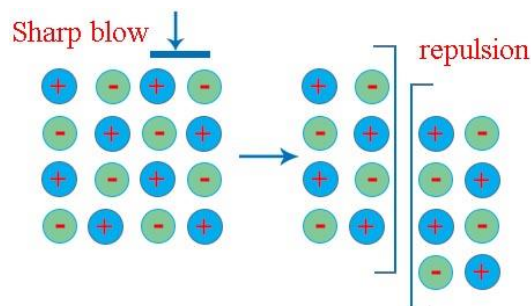
- **Puntos de fusión y ebullición elevados** (tanto más cuanto mayor energía reticular), ya que para fundirlos es necesario romper la red cristalina tan estable por la cantidad de uniones atracciones electrostáticas entre iones de distinto signo. Por ello, los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente. Cuanto mayor U mayor punto de fusión (en el líquido ya no hay retículo cristalino como tal)
- **Gran dureza** por la misma razón, ya que para rayar un cristal es necesario romper su estructura cristalina. Cuanto mayor energía reticular mayor dureza también.
- **Solubilidad en disolventes polares: OJO, que esta propiedad tiene una dependencia inversa con U que las anteriores, y es tanto mayor cuanto menor U ,** ya que cuanto más estable es el cristal menos soluble es (más difícil de romper).



Para que una sustancia sea soluble en un disolvente es necesario que entre soluto y disolvente

aparezcan fuerzas similares a las que hay entre los iones de soluto entre si, que puedan romper la estructura cristalina, y esto ocurre si el disolvente es polar, tiene momento dipolar, puesto que dichos disolventes al presentar cargas son capaces de introducirse en la estructura cristalina y estabilizar los iones por atracción ión-dipolo. Por la misma razón, presentan insolubilidad en disolventes apolares. La **olvatación** es el proceso simultáneo a la disolución por el que las moléculas polares del disolvente rodean al ión ya separado del cristal. Las sustancias apolares no son capaces de disolver los cristales iónicos.

- **Conductividad eléctrica** en estado disuelto o fundido ya en dichos estados los iones presentan movilidad y son atraídos hacia los electrodos de signo contrario. Sin embargo, en **estado sólido**, al estar los iones fijos dentro de la estructura cristalina **no conducen** la electricidad.
- **Fragilidad**, pues al golpear ligeramente el cristal produciendo el desplazamiento de tan sólo un átomo, todas las fuerzas que eran atractivas se convierten en repulsivas al enfrentarse dos capas de iones del mismo signo.



EJERCICIOS

1. **(271-S19) b.** Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el cloruro de magnesio y determine el valor de la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos: $\Delta H_f^\circ \text{MgCl}_2 = -642 \text{ kJ/mol}$; ΔH° sublimación $\text{Mg} = 151 \text{ kJ/mol}$; $1^\circ \text{EI Mg} = 738 \text{ kJ/mol}$; $2^\circ \text{EI Mg} = 1451 \text{ kJ/mol}$; ΔH° disociación $\text{Cl}_2 = 242,4 \text{ kJ/mol}$; Energía reticular $\text{MgCl}_2 U_r = -2529 \text{ kJ/mol}$ (Hasta 1,5 puntos)

S: el HF, ΔH° Afinidad electrónica = -347,7 kJ/mol (muy exotérmica)

- 2.- **(34-S08)** Para los compuestos iónicos:

a) Defina el concepto de energía de red. (0,5 puntos)

b) Establezca un ciclo de Born-Haber para la obtención de NaCl(s) a partir de Na(s) y $\text{Cl}_2(\text{g})$ y, sabiendo que la ΔH_f° del cloruro sódico sólido es -411 kJ/mol , calcule la energía de red, $\Delta H_{\text{red}}^\circ$. (1,5 puntos). Datos: $\Delta H_1^\circ = \Delta H_{\text{sublimación sodio}}^\circ = 107 \text{ kJ/mol}$ de átomos $\Delta H_2^\circ = \Delta H_{\text{disociación cloro}}^\circ = 244 \text{ kJ/mol}$. $\Delta H_3^\circ =$ Primera energía de ionización de sodio = 496 kJ/mol de átomos. $\Delta H_4^\circ =$ Afinidad electrónica de cloro = -349 kJ/mol de átomos

S: $\Delta H_{\text{red}}^\circ = -787 \text{ kJ/mol}$

- 3.- **(MGE2)** Indica cómo aplicarías el ciclo de Born-Haber para el cálculo de la energía reticular del fluoruro de calcio.

S: $U = \Delta H_{\text{reacción}} - \Delta H_{\text{sublimación}}(\text{Ca}) - \Delta H_{1^\circ \text{e. ionización}}(\text{Ca}) - \Delta H_{2^\circ \text{e. ionización}}(\text{Ca}) - \Delta H_{\text{disociación}}(\text{F}_2) - 2 \cdot \Delta H_{\text{afinidad electrónica}}(\text{F}_2)$

- 4.- **(MGA1)** Con ayuda bibliográfica, busca los valores energéticos que te permitan calcular la energía reticular del fluoruro de calcio a partir de la ecuación obtenida en el ejemplo anterior, y compárala con el valor que obtendrías si hubieses aplicado la fórmula directa de cálculo.

$$S: -2603,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 5.- **(84-S10)** Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el CaCl_2 y calcule la variación entálpica de formación del CaCl_2 , sabiendo: (2,0 puntos). Entalpía de sublimación de $\text{Ca(s)} = 178,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Primera energía de ionización de $\text{Ca(g)} = 590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Segunda energía de ionización de $\text{Ca(g)} = 1145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpía de disociación de $\text{Cl}_2(\text{g}) = 244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Afinidad electrónica del $\text{Cl(g)} = -349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Energía de red del $\text{CaCl}_2 = -2223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$S: \Delta H_f = -763,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 6.- **(111-S11)** El mismo que el 84, de septiembre-2010
- 7.- **(261-J19)** En función del tipo de enlace o fuerza intermolecular explique por qué:
c. La energía reticular del NaCl es menor que la del MgCl_2 . (Hasta 0,7 puntos)
- 8.- **(196-S15)** En relación con los compuestos iónicos.
a. ¿Qué información proporciona la fórmula de un compuesto iónico? (0,7 puntos)
b. ¿Qué es la energía reticular? (0,8 puntos)
c. ¿Un sólido iónico es dúctil y maleable? Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
9. **(251-S18)** Para los átomos neutros de S, C, Na, Cl y Ba:
a. Escriba las configuraciones electrónicas ordenadas. (Hasta 0,5 puntos)
b. Indique y justifique cuántos electrones desapareados tiene cada uno de ellos? (Hasta 0,5 puntos)
c. Indique y justifique qué tipo de enlace se formará entre los elementos Na y Cl. (Hasta 0,6 puntos)
d. Indique tres características propias de un compuesto iónico. (Hasta 0,9 puntos)
- 10.- **(MGE1)** Ordena de mayor a menor energía reticular, sin tener en cuenta la constante de Madelung ni el factor de compresibilidad, los siguientes compuestos: MgS ; LiBr ; LiCl ; MgO .
S: $\text{LiBr} < \text{LiCl} < \text{MgS} < \text{MgO}$.
- 11.- **(MGA2)** Empleando la fórmula de la energía reticular, explica cuál de los compuestos CaS y CaO sería más duro y cuál tendría mayor temperatura de fusión.
S: el más duro y, por tanto, con mayor temperatura de fusión sería el CaO .
- 12.- **(MGE3)** Coloca razonadamente las sustancias dadas en cada apartado en orden creciente de la propiedad que se indica:
a) Energía de red de CaO , SrO , MgO .
b) Punto de fusión de LiCl , LiI , LiBr .
- 13.- **(MGE2)** Explica, basándote en el concepto de energía reticular, la variación observada en los puntos de fusión de los siguientes compuestos iónicos: fluoruro sódico ($992 \text{ }^\circ\text{C}$), cloruro sódico ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), bromuro sódico ($755 \text{ }^\circ\text{C}$) y yoduro sódico ($651 \text{ }^\circ\text{C}$).

3 Enlace covalente.

El **enlace covalente** se produce al **unirse elementos no metálicos entre sí**, es decir, entre **átomos de electronegatividades semejantes y altas en general**, que como sabes están situados a la derecha del sistema periódico. Dos átomos unidos mediante enlace covalente tienen menos energía que los dos átomos aislados. Al igual que en el enlace iónico la formación de un enlace covalente va acompañada de un desprendimiento de energía.

Se llama **energía de enlace** a la energía desprendida cuando se forma 1 mol de un determinado tipo de enlace. Es siempre exotérmica (negativa) pues siempre es necesario aportar energía para romper un enlace. La energía necesaria para romper un mol de enlaces se denomina **energía de disociación** y es igual que la de enlace, en valor absoluto, solo que su signo es positivo, pues hay que aportarla para separar átomos unidos, situación energéticamente más favorable.

Por ejemplo, para romper 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ en 2 moles de $\text{H}(\text{g})$ se precisan 458 kJ, por lo que $\Delta H_{\text{dis}}(\text{H}_2) = +458 \text{ kJ/mol}$. La energía desprendida en el proceso de formación del H_2 será $E_{\text{enlace}}(\text{H-H}) = -458 \text{ kJ/mol}$. La distancia a la que se consigue mayor estabilidad se llama **"distancia de enlace"**.

3.1 Teoría de Lewis

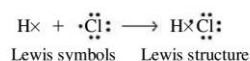
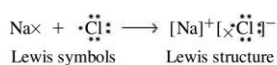
- Los átomos para conseguir $8 e^-$ en su última capa comparten tantos electrones como le falten para completar su capa (**regla del octeto**). Para ello, cada átomo usará uno de sus electrones desapareados para compartirlo con otro, formando una pareja de electrones de enlace (o par enlazante).
- Para representar el enlace covalente (vale para el iónico también, pero se usa menos) usaremos los **símbolos de Lewis**. Un símbolo de Lewis consiste en un símbolo químico que representa el núcleo y los electrones internos de un átomo (el llamado core), junto con puntos situados alrededor del símbolo representando los electrones de valencia o electrones más externos.

Ejemplo: Si $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Se representa: $\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot$ $\cdot\overset{\cdot}{\text{Si}}\cdot$ $\cdot\overset{\cdot}{\text{Ge}}\cdot$. Al tener todos los miembros de una familia de la tabla periódica la misma configuración de la capa de valencia todos se representarán igual.

Así, representaremos a cada átomo:

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A	
$\cdot\text{H}\cdot$																		$\text{He}:$
$\cdot\text{Li}\cdot$	$\cdot\text{Be}\cdot$											$\cdot\text{B}\cdot$	$\cdot\text{C}\cdot$	$\cdot\text{N}\cdot$	$\cdot\text{O}\cdot$	$:\text{F}:$	$:\text{Ne}:$	
$\cdot\text{Na}\cdot$	$\cdot\text{Mg}\cdot$	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	$\cdot\text{Al}\cdot$	$\cdot\text{Si}\cdot$	$\cdot\text{P}\cdot$	$\cdot\text{S}\cdot$	$:\text{Cl}:$	$:\text{Ar}:$	
$\cdot\text{K}\cdot$	$\cdot\text{Ca}\cdot$											$\cdot\text{Ga}\cdot$	$\cdot\text{Ge}\cdot$	$\cdot\text{As}\cdot$	$\cdot\text{Se}\cdot$	$:\text{Br}:$	$:\text{Kr}:$	
$\cdot\text{Rb}\cdot$	$\cdot\text{Sr}\cdot$											$\cdot\text{In}\cdot$	$\cdot\text{Sn}\cdot$	$\cdot\text{Sb}\cdot$	$\cdot\text{Te}\cdot$	$:\text{I}:$	$:\text{Xe}:$	
$\cdot\text{Cs}\cdot$	$\cdot\text{Ba}\cdot$											$\cdot\text{Tl}\cdot$	$\cdot\text{Pb}\cdot$	$\cdot\text{Bi}\cdot$	$\cdot\text{Po}\cdot$	$:\text{At}:$	$:\text{Rn}:$	
$\cdot\text{Fr}\cdot$	$\cdot\text{Ra}\cdot$																	

Una estructura de Lewis es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o compartición de electrones en un enlace químico.



- Se pueden formar **enlaces sencillos, dobles y triples**, según se compartan con el otro átomo uno, dos o tres electrones. Ej: $\text{O}=\text{O}$; $\text{N}=\text{N}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
- En algunas moléculas puede darse la situación de que los dos electrones con los que se forma el enlace sean aportados por el mismo átomo; se trata de un enlace covalente denominado **coordinado o dativo**, que fue formulado en 1921 por Perkins. En este enlace, el átomo que pone a disposición el par electrónico se denomina dador, y el que los toma es el aceptor. No se representa mediante la raya habitual, sino con una flecha que sale del átomo dador. Ej: NH_4^+

- Podemos superar la teoría de Lewis si pensamos que cada pareja de e⁻ compartida forma un enlace. Como para formar un enlace hacen falta 2 electrones, uno de cada átomo, la capacidad de enlace de un átomo, su **valencia covalente**, coincidirá con el nº de **electrones desapareados**. Un átomo puede gastar energía en desaparecer electrones, subiéndolos a un nivel energético superior, a cambio de conseguir luego más enlaces. Esto es posible si el orbital al que se desaparean los electrones no está muy lejos energéticamente hablando del orbital de partida (es decir, si n no cambia). Por ejemplo, el F no puede desaparecer un electrón 2p a un nivel 3s, pero el Cl (y todos los del 3^{er} y 4º período) dispone de orbitales 3d vacíos y que puede emplear para desaparecer uno o varios electrones 3p a orbitales 3d. Así podemos justificar las valencias 3,5 y 7 de los halógenos por promoción de electrones 3p a orbitales 3d vacíos (salvo el F, que no puede y sólo tiene valencia 1) o la valencia 4 del C, por promoción del electrón 2s² al nivel 2p. O las valencias 4 y 6 del azufre, imposibles para el O:

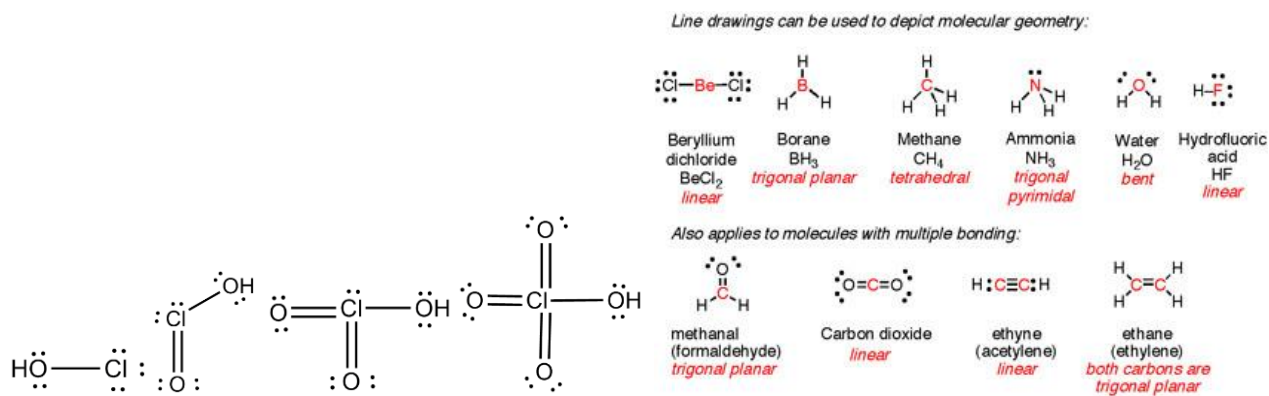


Este último concepto, el que se formarán tantos enlaces como electrones desapareados tenga un átomo, se muestra más fructífero que el simple octeto y explica mayor nº de moléculas, aunque se viole la regla del octeto.

Excepciones a la teoría de Lewis

- Moléculas tipo NO y NO₂ que tienen un número impar de electrones.
- Moléculas tipo BeCl₂ o BF₃ con marcado carácter covalente en las cuales el átomo de Be o de B no llegan a tener 8 electrones.
- Como hemos visto antes, si el átomo central se encuentre a partir del tercer período, ya que dispone de orbitales d vacíos en el mismo nivel (igual n) que los electrones de valencia y puede promocionarlos éstos, consiguiendo 5 o 6 enlaces (10 o 12 e⁻). Moléculas tipo PCl₅ o SF₆.

Por ejemplo, para los oxácidos del cloro:

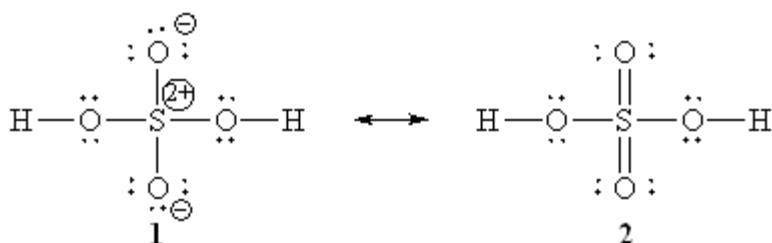


Otros ejemplos:

Para escribir estructuras de Lewis sencillas mis consejos son:

- Plantearse la **distribución de los átomos**. Los H son siempre terminales.
- Pensar **con qué valencia actúa cada elemento**, dibujar su símbolo de Lewis y desaparearear electrones (excitarlos) hasta conseguir representar dicha valencia, tener tantos electrones desapareados como indique la valencia.
- Unir los átomos. **Lo importante no es el octeto (para elementos a partir del 3er. período), sino la idea de que un e desapareado de un átomo con otro e desapareado de otro hacen un enlace**.
- Si después de aplicar lo anterior queremos que el átomo central cumpla la regla del octeto vamos asignando los enlaces dobles al átomo exterior, **más electronegativo**, de tal forma que consigamos el octeto en el central.

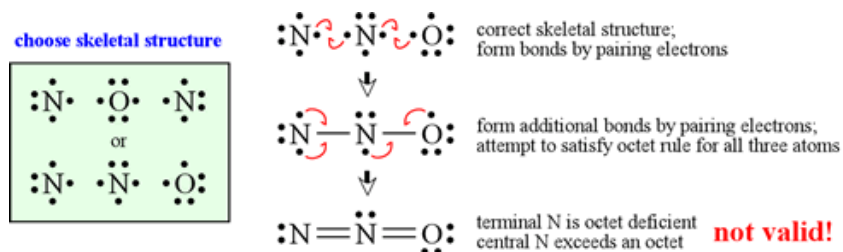
Un ejemplo: el ácido sulfúrico lo podemos representar (numero de oxidación +6) como la estructura de Lewis nº 2 de las de debajo, siguiendo nuestras ideas de desaparearear electrones del S hasta tener 6 desapareados y luego enlazarlos, pero dicha estructura no cumple la regla del octeto, el S está rodeado de 12 e⁻. Si hacemos que 2 de los electrones de cada doble enlace S=O pasen al oxígeno, tendremos la estructura nº 1, que cumple la regla del octeto (aunque con cargas en cada átomo, cargas que se denominan **formales**, aunque la carga total será 0, claro). **Estas cargas no se suelen escribir. Las únicas que deben escribirse obligatoriamente son las cargas reales del compuesto, la total.**



Las cargas formales pueden calcularse comparando los electrones que rodean al átomo (asignando 1 e⁻ por cada enlace covalente) con los que tendría el átomo aislado, sus electrones de valencia. La fórmula es: **carga formal = número de electrones de valencia del átomo aislado – [electrones de pares libres del átomo en la molécula + la mitad del número total de electrones que participan en enlaces covalentes con este átomo en la molécula]**

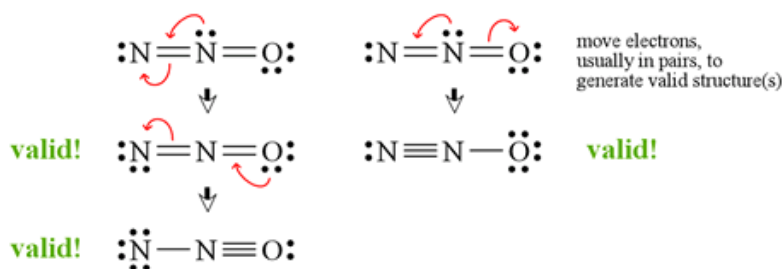
Así, el S tendría 6 (electrones de valencia)–4(enlaces que forma, 1 e⁻ suyo por cada enlace) =+2, mientras que cada O tendría 6– [6+1]=–1.

No se deben confundir las cargas formales con los números de oxidación, en el que se consideran todos los enlaces como si fuesen iónicos, asignándose los 2 electrones de cada enlace al más E.N. Para calcular la carga formal en cada enlace covalente se reparten los electrones de manera equitativa, 1 para cada átomo, independientemente de su E.N.



Un último ejemplo:

Para escribir moléculas más complejas se indica al final un procedimiento sistemático, que no es necesario para las moléculas que haremos aquí, pero que se incluye por su extensión en la literatura química.



EJERCICIOS

- 14.- (MGE3) Obtén la estructura de Lewis para el H_2SO_3 .
- 15.- (187-J15) Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:
- ¿Qué es una estructura de Lewis? (0,5 puntos)
 - ¿A qué tipo de compuestos se aplica? (0,3 puntos)
 - ¿Qué es un enlace covalente dativo? (0,2 puntos)
 - Deduzca y dibuje la estructura de Lewis del trióxido de azufre y explique las características de los enlaces entre el azufre y los átomos de oxígeno en este óxido. (1,0 puntos)
- 16.- (MGE4) Utilizando la notación de cajas, escribe la estructura electrónica de última capa de los elementos: F, Cl, N, O, P y explica qué covalencias pueden presentar.
- 17.- (MGA3) Indica la covalencia de los átomos de las siguientes moléculas: Br_2 , CO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , HClO .
- 18.- (MGA4) Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes especies: CHF_3 , NH_3 y CH_3OH .

3.2 Teoría del enlace de valencia (T.E.V.)

Para explicar los enlaces covalentes entre los átomos existen en química 2 grandes teorías, la de orbitales moleculares (OM), que no estudiaremos nosotros, y la teoría de enlace de valencia (T.E.V.), que vemos a continuación.

Fue desarrollada en 1927 por **Walter Heitler** (1904-1981) y **Fritz London** (1900-1954), y se basa en la suposición de que los enlaces covalentes se producen por **solapamiento de los orbitales atómicos de distintos átomos y emparejamiento de los e^- con spines contrarios de orbitales semiocupados formando un único orbital molecular**.

Así, 2 átomos de H ($1s^1$) tienen cada uno 1 e^- desapareado en un orbital s y formarían un orbital molecular en donde alojarían los 2 e^- .

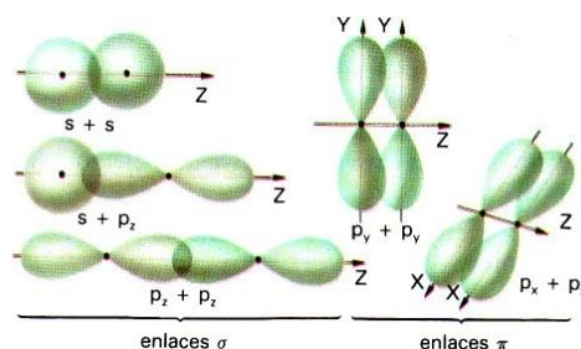
Se llama **covalencia** al nº de e^- desapareados y por tanto al nº de enlaces que un átomo puede formar.

3.2.1 Enlace covalente simple.

Se produce un único solapamiento de orbitales atómicos. **Es frontal y se llama σ** (sigma).

Puede ser:

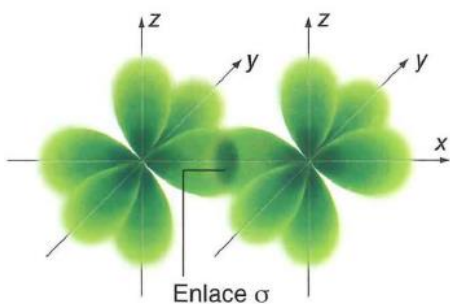
- Entre dos orbitales "s"
- Entre un orbital "s" y uno "p"
- Entre dos orbitales "p".



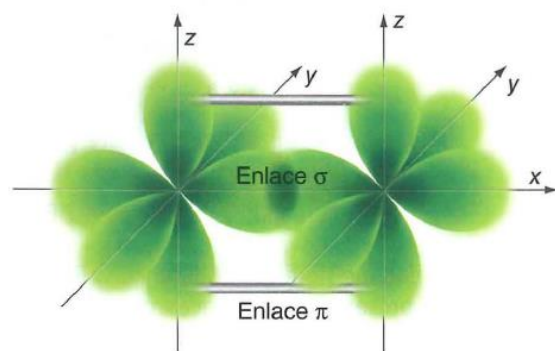
3.2.2 Enlace covalente múltiple.

Se producen en el $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}\equiv\text{C}$, dos o tres solapamientos de orbitales atómicos entre dos átomos. Siempre hay un enlace frontal σ (sólo 1); si el enlace es doble, el segundo solapamiento es lateral π (pi) entre orbitales p que se tocan lateralmente; si el enlace es triple, existe un solapamiento σ y dos π , formados por solapamientos laterales de orbitales p.

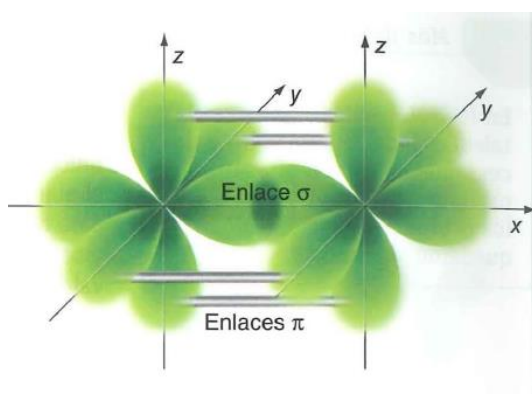
He aquí unos ejemplos de las distintas situaciones:

Cl_2 :

Cl-Cl: El cloro tiene $1e^-$ desapareado en un orbital p, de forma que un acercamiento frontal de dos átomos producirá un solapamiento de dichos orbitales, lo que da lugar a un enlace simple de tipo " σ ". Del mismo tipo sería el solapamiento entre un orbital $1s$, con $1e^-$, del H, y un orbital $2p$, con $1e^-$ desapareado, del Cl, para formar el HCl.

 O_2 :

O=O. El oxígeno tiene $2e^-$ desapareados en dos orbitales p, de manera que el acercamiento de dos átomos conducirá a dos solapamientos, uno frontal, formándose un **enlace σ** , y otro lateral, formándose un **enlace π** . Se trata de un enlace doble (su longitud es menor que la del enlace)

 N_2 :

N≡N. El nitrógeno tiene $3e^-$ desapareados en tres orbitales p, por lo que el acercamiento de dos átomos provoca un solapamiento frontal, formándose un enlace σ , y dos laterales que dan lugar a dos enlaces π . Se trata de un enlace triple (su longitud es menor que la de uno doble)

3.3 Predicción de geometrías moleculares.

Tenemos 2 enfoques para tratar de predecir la geometría de las moléculas sencillas estudiadas hasta ahora: El modelo RPECV que usando la idea de minimizar las repulsiones interelectronicas de enlace hace unas predicciones fiables de la geometría, y el modelo de hibridación de orbitales atómicos, que hace lo mismo mediante la suma de orbitales atómicos previa al enlace. Estudiemos cada uno brevemente.

3.3.1 Modelo de repulsión de pares electrónicos de las capas de valencia (RPECV).

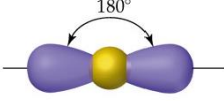
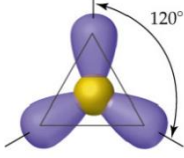
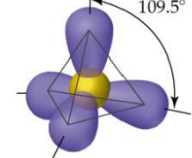
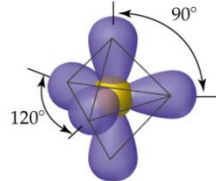
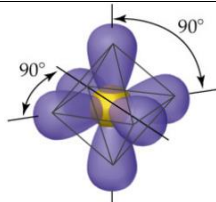
Las estructuras de Lewis son útiles para establecer la distribución de los pares electrónicos en las moléculas pero no aportan nada sobre su previsible geometría. Un modelo simple pero útil para racionalizar la estructura molecular de un compuesto es el conocido con el acrónimo VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion) o en su traducción española RPECV (Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia)

Esta teoría presentada en 1940 por Nevil Sidgwick y Herbert Powell y desarrollada en 1957 por Ronald Gillespie y Ronald Sydney Nyholm. En la wikipedia: <http://es.wikipedia.org/wiki/RPECV>. Otro enlace interesante, en inglés: <http://www.southalabama.edu/chemistry/randrews/Chapter9.pdf#search='hibridization'>

Esta teoría nos permite, de forma bastante sencilla, hallar las geometrías moleculares. Dichas geometrías pueden determinarse experimentalmente mediante diversas técnicas, como la difracción de rayos X, en la que aparecen los núcleos de los distintos átomos, que actúan como rejilla difractora, permitiéndonos medir distancias y ángulos de enlace.


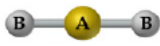
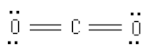
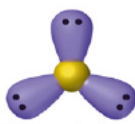
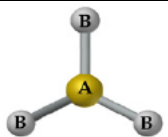
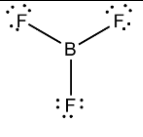
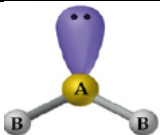
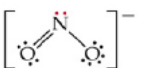
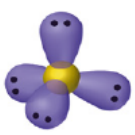
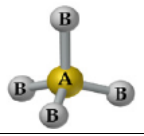
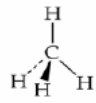
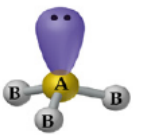

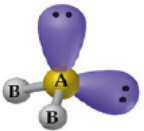

La teoría RPECV asume que el átomo central de una molécula de tipo AB_x , el átomo A, formará enlaces con los átomos circundantes X, con los que comparará pares de electrones de enlace (PE). El átomo central puede además tener pares de electrones solitarios (PS). **La geometría que adoptará la molécula, la disposición de los átomos de B alrededor del A, será aquella que minimice las repulsiones entre esos pares de electrones, tanto los de enlace como los solitarios.** Las nubes electrónicas adoptarán la disposición geométrica más adecuada para alejarse unas de otras lo más posible. Vamos a dividir nuestras moléculas de estudios en 2 casos, según el átomo central no tenga PS o sí tenga PS.

- a) Si el átomo central de la molécula AB_x , el A, no tiene PS, todos los pares de electrones del enlace (PE), que rodean al átomo central tienden a estar lo más separados posible (repulsiones mínimas, es decir, energía mínima), por lo que los átomos B se dispondrán también lo más alejados posibles. El modelo considerará igual al enlace simple (un par de electrones compartidos) que al doble enlace (2 pares de electrones compartidos) o el triple. Según esta idea podemos pensar en las siguientes estructuras para las moléculas AB_x

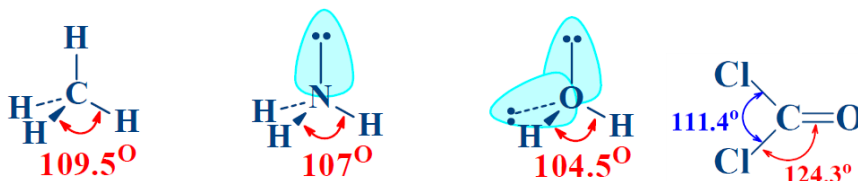
Fórmula	Pares de enlace (PE)	Estructura	Geometría
AB_2 ($BeCl_2$, CO_2)	2		Lineal (180°)
AB_3 (BF_3 , SO_3)	3		Plana triangular (120°)
AB_4 (CH_4 , NH_4^+)	4		Tetraédrica ($109,5^\circ$)
AB_5 (PCl_5)	5		Bipirámide trigonal. 120 en los del plano central y 90° con el superior e inferior
AB_6 (SF_6)	6		Bipirámide cuadrada u octaedro. Todos 90°

- b) Si el átomo central, además de pares de enlace PE tiene pares de electrones solitarios PS, todos ellos intentarán minimizar sus repulsiones, usando la misma idea de antes, pero ahora distinguiremos entre **geometría electrónica** (la disposición de los electrones) y **geometría molecular** (la disposición de los átomos en la molécula), que no coincidirán. Por ejemplo, en el amoníaco, NH_3 , el N tiene sus 3 pares

de electrones de enlace y un cuarto par solitario. La disposición más alejada de los 4 pares de electrones, vista antes, es la tetraédrica y esa será la geometría electrónica, pero la geometría de los átomos en la molécula, la geometría molecular, sólo incluye al N y los 3 H, por lo que diremos que estos forman una disposición de pirámide triangular con el N en el vértice superior y los H en los 3 vértices de la base.

Pares de electrones	Geometría electrónica	Tipo	PE	PS	Geometría molecular	Ejemplo	Otros
2		AB ₂	2	0			BeF ₂
3		AB ₃	3	0			CO ₃ ²⁻ NO ₃ ⁻
		AB ₂ PS	2	1			SO ₂
4		AB ₄	4	0			NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻
		AB ₃ PS	3	1			SO ₃ ²⁻
		AB ₂ PS ₂	2	2			ClO ₂ ⁻

Esta teoría afirma, además, como detalle menor, que no todos los pares interactúan de la misma manera: un PS ejerce mayor repulsión que un PE. Por tanto, la repulsión PS-PS será mayor que la repulsión PS-PE y ésta mayor que la repulsión PE-PE y estas diferencias provocarán diferencias en los ángulos de enlaces, como puede verse en la serie CH₄, NH₃ y H₂O. También los electrones en enlaces dobles o triples también producen una repulsión más intensa que un enlace sencillo, como puede verse en el CCl₂O.

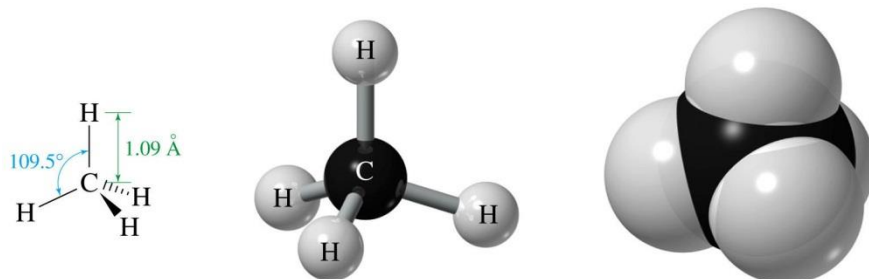


3.3.2 Hibridación de orbitales atómicos.

Otra forma de explicar la geometría de las moléculas (ángulos y distancia) y la covalencia de ciertos átomos la formuló **Linus Pauling** en 1931 y se denomina "**teoría de la hibridación**". Esta teoría que se basa en que los **orbitales atómicos de distinto tipo de un mismo átomo pueden combinarse entre sí para formar orbitales híbridos de igual energía entre sí, que se sitúan en el espacio de manera que la repulsión sea mínima**, justo cuando los átomos van a formar un enlace.

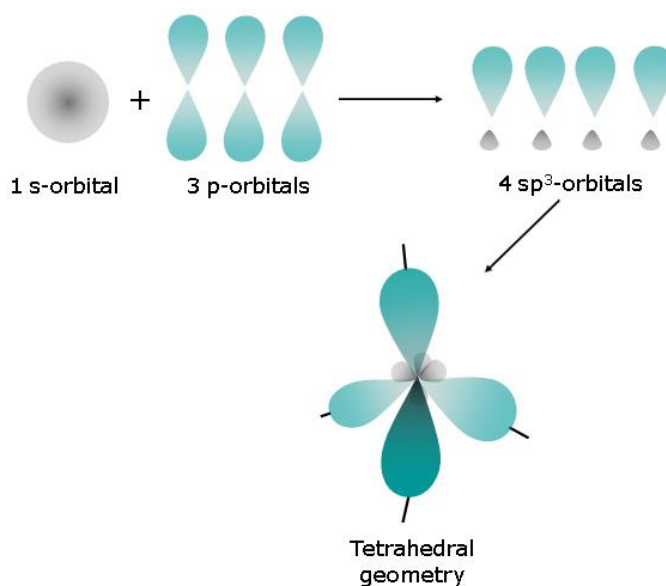
Así, por ejemplo, el carbono **C** forma **cuatro enlaces en compuestos como el CH₄** y en la mayoría de compuestos que forma (para ello precisa promocionar el e⁻ del orbital 2s al 2p y a continuación formar 4 orbitales

de igual energía a partir del 2s y de los 3 orb. 2p). **Experimentalmente se comprueba que el carbono en esa molécula forma cuatro enlaces covalentes iguales y orientados simétricamente con ángulos HCH de 109,5°** (forma tetraédrica). Incluso suponiendo que los electrones se dispusieran lo más desapareados posible (**configuración 2s¹ 2p³**), los enlaces que se formarían por solapamiento con el orbital 1s del hidrógeno en ningún caso serían iguales (tendríamos de dos tipos, uno que sería un solapamiento del orbital s del C con el s del H y tres que serían solapamientos de los p del C con el s del H) ni podríamos justificar la geometría espacial de la molécula (serían 90 entre los enlaces σ p-s, que es el ángulo que forman los orbitales p).



La explicación dada por Pauling consiste en admitir la formación de cuatro orbitales atómicos híbridos equivalentes a partir del orbital 2s y de los tres orbitales 2p del carbono, que serían, por tanto, del tipo llamado sp^3 (aquí el superíndice 3 **no indica 3 electrones**, sino que esos 4 orbitales se forman con **1 orbital s y 3 orbitales p**, obteniéndose 4 híbridos sp^3). Estos orbitales híbridos contienen cada uno 1 electrón desapareado, según la regla de Hund. En esta hibridación los orbitales forman ángulos de 109,5°. Al solaparse frontalmente con los correspondientes orbitales 1s de los hidrógenos, se obtienen cuatro enlaces σ equivalentes orientados de la forma esperada.

Así, se supone que el átomo de C combina su orbital s y sus 3 orbitales p para dar lugar a $1+3=4$ orbitales híbridos. A cada uno de ellos se les denomina sp^3 , por los orbitales de procedencia, y al proceso global de hibridación **hibridación sp^3** . Esos 4 orbitales híbridos tienen como forma una mezcla de orbital s y p, tienen 2 lóbulos como los orbitales p, pero un mayor y otro menor y se disponen, para minimizar las repulsiones interelectrónicas, en las direcciones de los vértices de un tetraedro, tal y como puede verse en la figura lateral.



No todos los orbitales de un mismo átomo pueden hibridarse. Para que la **hibridación** tenga lugar es necesario que bien se trate de:

- Orbitales atómicos con 1 e⁻ desapareado que vayan a formar a formar enlaces σ .
- Orbitales atómicos con parejas de e⁻ sin compartir.

Por el contrario, **no se hibridan**:

- Los orbitales atómicos que van a formar los enlaces de tipo π en un enlace doble o triple.
- Los orbitales atómicos vacíos.

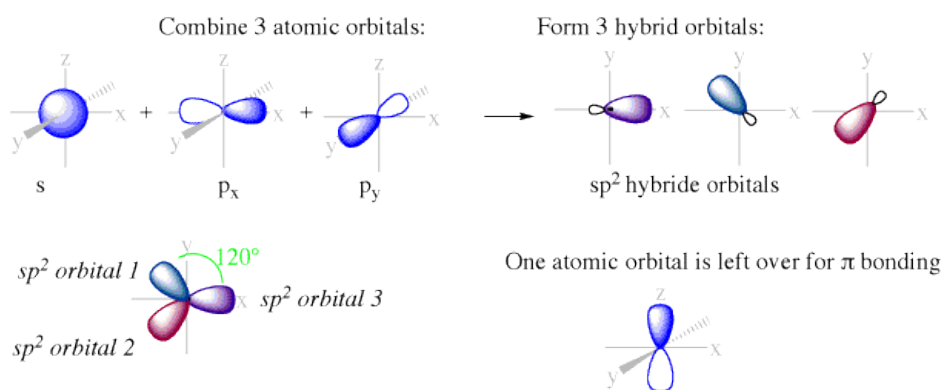
Tipos de hibridación

Los principales tipos de hibridación son los siguientes:

Hibridación sp^3 . Se hibridan un orbital "s" y tres orbitales "p". Se forman cuatro orbitales con orientación dirigida hacia los vértices de un tetraedro.

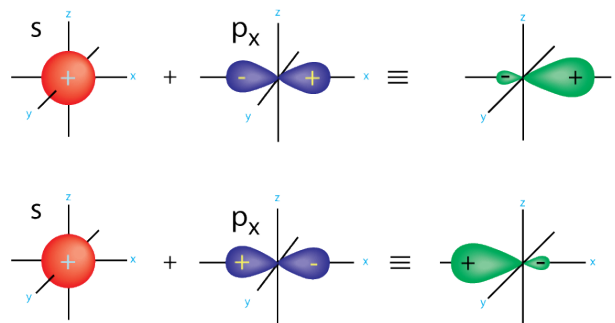
- 4 enlaces sencillos. Ejemplo: metano
- 3 enlaces sencillos + 1 par e^- sin compartir. Ejemplo: NH_3
- 2 enlaces sencillos + 2 par e^- sin compartir. Ejemplo: H_2O

Hibridación sp^2 . Se hibridan un orbital "s" y dos orbitales "p". Se forman tres orbitales dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. El otro orbital p queda sin hibrida y podrá formar o no enlace si tiene electrones desapareados.



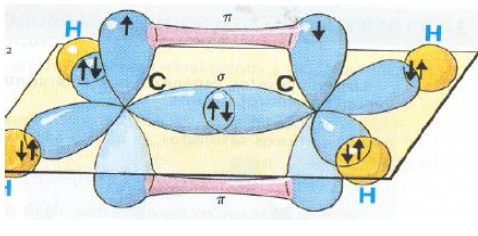
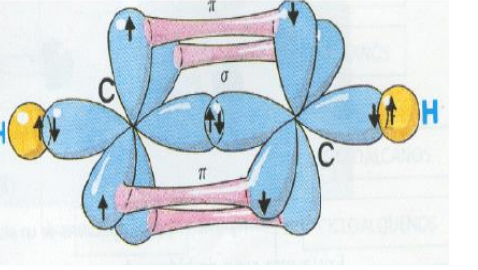
- 3 enlaces sencillos. Ejemplo: BF_3
- 1 enlace doble y 2 sencillos. Ejemplo: eteno

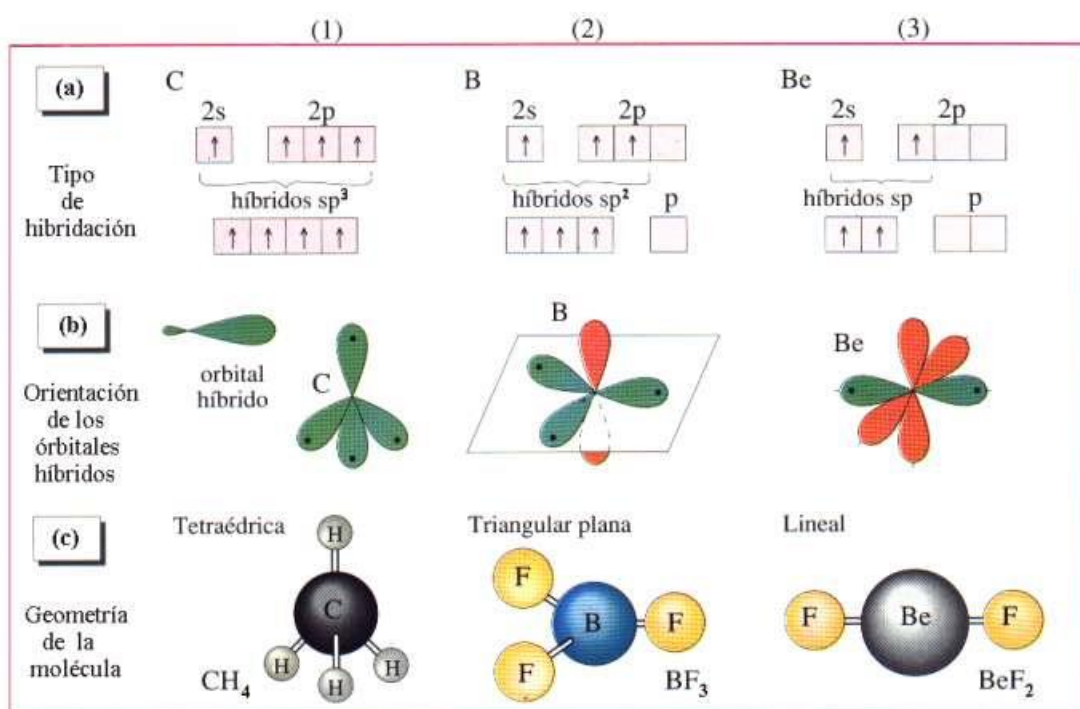
Hibridación sp Se hibridan un orbital "s" y un orbital "p". Se forman dos orbitales que forman entre sí un ángulo de 180° .



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

Tipo de hibridación	Orbitales puros que se combinan/sin combinar	Orbitales híbridos que se forman	Ángulo interorbital	Geometría molecular	Tipo de enlace	Ejemplo
sp^3	4 (1s y 3p) Ninguno, sin combinar	4 orbitales sp^3	$109^\circ 28'$	Tetraédrica	Sencillo	

sp^2	3 (1s y 2p) 1 p sin combinar	3 orbitales sp^2	120°	Trigonal plana	Doble	
sp	2 (1s y 1p) 2 p sin combinar	2 orbitales sp	180°	Lineal	Triple	



La **geometría espacial** o electrónica no coincide con la molecular en las sustancias cuyos átomos contienen **pares electrónicos solitarios**, pues estos, aun no interviniendo en la formación de enlaces, pueden ocupar también orbitales híbridos.

Si estudiamos por ejemplo la molécula de **agua (H₂O)**, que tiene dos pares electrónicos libres procedentes del átomo de oxígeno, podemos observar que tendrá dos de los orbitales híbridos sp^3 para solapar con los orbitales 1s de los átomos de H, y otros dos para albergar los pares de electrones libres. En este caso se dice que son orbitales híbridos de tipo sp^3 no equivalentes. Además, la geometría molecular del H₂O no presenta ángulos de enlace HOH de $109,5^\circ$, sino un poco menores. Así, el ángulo anómalo observado de 104° es debido a la **repulsión interelectrónica entre los pares libres** que fuerza el cierre del ángulo de los enlaces entre átomos. Observa que, a pesar del tipo de hibridación indicado, la estructura molecular será de tipo angular, en lugar de la tetraédrica electrónica, pues solo hay dos átomos, los hidrógenos unidos al átomo central de oxígeno.

Otro caso parecido es el de la molécula de **amoniaco (NH₃)**, que presenta hibridación sp^3 con ángulos de enlace HNH de $106,5^\circ$, puesto que uno de sus cuatro orbitales híbridos no es equivalente a los otros tres al

estar ocupado por un par electrónico libre; esto provoca **repulsión sobre los enlaces** cercanos y, por ello, el cierre angular observado. La estructura molecular será piramidal triangular, similar a un tetraedro truncado.

EJERCICIOS

- 19.- **(42-J09)** Para las siguientes moléculas: H_2O , NH_3 , CH_4 y HCl indique, razonando la respuesta:
- Estructura electrónica de Lewis. (0,8 puntos)
 - Geometría. (0,6 puntos)
 - Polaridad. (0,6 puntos)
20. **(256-S18)** Para las moléculas CO_2 , NH_3 y CH_4 :
- Indique y justifique cuáles son sus estructuras de Lewis. (Hasta 0,6 puntos)
 - Indique y justifique la geometría que presentan. (Hasta 0,6 puntos)
 - Indique y justifique si son o no polares. (Hasta 0,6 puntos)
 - Entre el NH_3 y el CH_4 justifique cuál de los dos tendrá menores ángulos de enlace. (Hasta 0,7 puntos)
- 21.- **(116-S11)** En relación con las especies BF_3 y BF_4^-
- Represente una estructura de Lewis para cada una de ellas. (0,8 puntos)
 - Determine el número de oxidación del B en ambos compuestos. (0,4 puntos)
 - Utilice la teoría de RPECV para predecir sus formas geométricas. (0,8 puntos)
- 22.- **(131-S12)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Explique la geometría de las siguientes moléculas: CH_3Cl , NH_3 , BeCl_2 y PCl_5 (1,0 puntos)
 - Indique la polaridad de las mismas. (1,0 puntos)
- 23.- **(141-J13)** Responda a las siguientes cuestiones:
- Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas: CH_4 , NH_3 , SO_2 , H_2CO (0,8 puntos)
 - ¿Qué geometría cabe esperar para cada una de ellas utilizando el modelo de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia? (0,8 puntos)
 - Nombre las moléculas del apartado a) (0,4 puntos)
- 24.- **(156-S13)** Dados los siguientes compuestos: CCl_4 , H_2O y H_2S .
- Escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (0,9 puntos)
 - Ordénelos por orden creciente de su momento dipolar. (0,6 puntos)
 - Explique la hibridación del átomo de O en el H_2O . (0,5 puntos)

3.4 Parámetros del enlace covalente:

3.4.1 Energía de enlace

La energía de enlace es aquella que se desprende cuando se forma un enlace entre dos átomos en estado gaseoso y fundamental. Experimentalmente se obtiene a partir de la energía de disociación implicada en el proceso inverso a la formación y cuyos valores son, por tanto, positivos. Cuanto mayores sean en valor absoluto las energías de enlace, tanto más estable será este. Se puede observar que la de un doble es mayor que la del mismo sencillo y la del triple mayor que la del doble.

3.4.2 Longitud de enlace

La longitud de enlace es la distancia de equilibrio entre los núcleos atómicos correspondiente al valor de la energía de enlace en la curva de acercamiento interatómico. Se denomina también distancia internuclear.

Sus valores reflejados en las tablas son solo promedios pues los átomos enlazados no permanecen fijos, sino que giran, vibran, de manera que la distancia entre ellos varía, se alarga y acorta rápida y alternativamente. Además, también influye la presencia de otros átomos enlazados a ellos, ya que afectan notablemente a la forma y la distribución de sus nubes electrónicas.

Enlace	Energía (kJ/mol)	Enlace	Energía (kJ/mol)
H - H	436	C = C	610
C - H	415	C = N	615
N - H	390	C = O	730
O - H	460	N = N	418
C - C	347	O = O	494
C - N	285	C \equiv C	830
C - O	352	C \equiv N	887
N - N	159	N \equiv N	946

Longitudes medias de enlaces simples y múltiples en ångströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) (<https://goo.gl/pTON8D>)

H-H	0,74	F-F	1,42	Cl-Cl	2,00	Br-Br	2,28	I-I	2,67				
H-F	0,92	H-Cl	1,27	H-Br	1,41	H-I	1,61	O-H	0,96	N-H	1,01	C-H	1,09
O-O	1,32	N-N	1,40	C-C	1,54	N-O	1,36	C-O	1,43	C-N	1,47		
O=O	1,48			C=C	1,34	N=O	1,15	C=O	1,22	C=N	1,27		
				C≡C	1,21	N≡O	1,08	C≡O	1,13	C≡N	1,15		

También se observa en la tabla anterior que los enlaces múltiples entre átomos no solo aumentan sus energías de enlace, sino que disminuyen sus distancias internucleares. Por ejemplo, las distancias internucleares de C-C, C=C, y C≡C son 1,54 Å, 1,33 Å y 1,20 Å, respectivamente.

3.4.3 Ángulo de enlace

Es el ángulo hipotético formado entre el núcleo del átomo central y los núcleos de los átomos enlazados a él. Se trata también de un valor promedio, por las mismas causas antes expuestas, pero como su valor no varía al hacerlo el tipo de átomos que se enlazan con el átomo central, eso nos indica que depende de dicho átomo central y no de los que se hallan unidos a él.

3.4.4 Polaridad del enlace. Momento dipolar.

El enlace covalente será apolar cuando los átomos involucrados en el enlace sean iguales. Los electrones de enlace serán igualmente atraídos por ambos átomos y toda la estructura electrónica será simétrica. El enlace polar se produce cuando se enlazan dos átomos de distinta electronegatividad (se considera que se produce para diferencias de electronegatividades de Pauling mayores de 0,4. El enlace C-H está en ese límite); el más electronegativo atrae hacia sí la nube electrónica responsable del enlace creando con ello un desequilibrio electrostático, una simetría en la nube electrónica, de forma que sobre él aparece un cierto exceso –densidad de carga negativa, ($-\delta$, -delta, designada así por ser una fracción de carga, $0 < \delta < 1$) y, sobre el otro, una positiva equivalente, $+\delta$. Se crean así **dos polos -el dipolo**.

El valor del dipolo se mide por el denominado **momento dipolar μ** , que es un vector cuyo módulo es el producto de la carga (sin signo) por la distancia, $q \cdot d_0$ (en nuestro caso $\delta \cdot d_0$), su dirección la del enlace y su sentido que es del desplazamiento de los electrones del enlace, desde la **carga positiva (el menos E.N.) a la negativa (el más E.N.)**². La unidad más utilizada es el Debye (D), definida como $1 \text{ \AA} \cdot 1 \text{ UEE}$ (UEE=Unidad Electrostática de Carga, unidad de carga en el antiguo sistema cegesimal). 1 Debye equivale a $3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, la unidad del S.I.

3.5 Carácter iónico:

Enlace covalente e iónico son 2 extremos muy teóricos de la unión entre átomos. Como vemos, en el enlace covalente se produce una "transferencia parcial" de los electrones de enlace al átomo más E.N., produciendo una separación de cargas o dipolo δ^- y δ^+ . Según sea el valor de esa fracción de carga δ el enlace covalente se parecerá más o menos a un enlace iónico (en teoría, en este último, δ es un entero). **Pauling**, en un intento por encontrar un criterio numérico para diferenciar el enlace iónico y el covalente marcó como cifra **límite de diferencia de electronegatividades $\Delta(\text{E.N.})$ el valor de 1,7** para distinguir iónico y covalente. Para ese valor afirmaba que el enlace tiene un carácter del 50% iónico. **Si la diferencia es mayor, predomina el iónico, si es menor se considera covalente.**

² Aquí se ha adoptado el criterio aplicado generalmente en química, definiendo el vector μ como el que va en el sentido del movimiento de los electrones del enlace. En Física se define el μ de un dipolo q^+ y q^- como el vector que vale de módulo $q \cdot d$ y su sentido es de la carga negativa a la positiva. No importa cómo se haga ya que no haremos cálculos y sólo estimaremos si μ es o no cero.

Para hallar el % de carácter iónico Linus Pauling propuso la siguiente expresión

$$\text{carácter iónico (\%)} = 100 \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\Delta E.N.}{2}\right)^2}\right)$$

Por ejemplo, si en la ecuación anterior la diferencia de E.N. es de 1,7 obtendremos un 50%. Si analizamos el enlace NaCl obtendremos (E.N. del Cl=3 y Na=0,9; $\Delta E.N.=2,1$) un 67% de carácter iónico al compuesto que ponemos como ejemplo de enlace iónico.

De todas formas, la mejor manera de calcular el carácter iónico es mediante el conocimiento del momento dipolar medido experimentalmente.

(MGE5) Calcula el porcentaje de carácter iónico que tiene el enlace H -Cl sabiendo que su momento dipolar es 1,07 D y que su longitud de enlace es 1,27 Å. (1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ C·m)

S: 17,6% iónico y 82,4% covalente. Calculado por la fórmula de Pauling (E.N. H=2,1), 18% iónico

3.6 Polaridad de las moléculas:

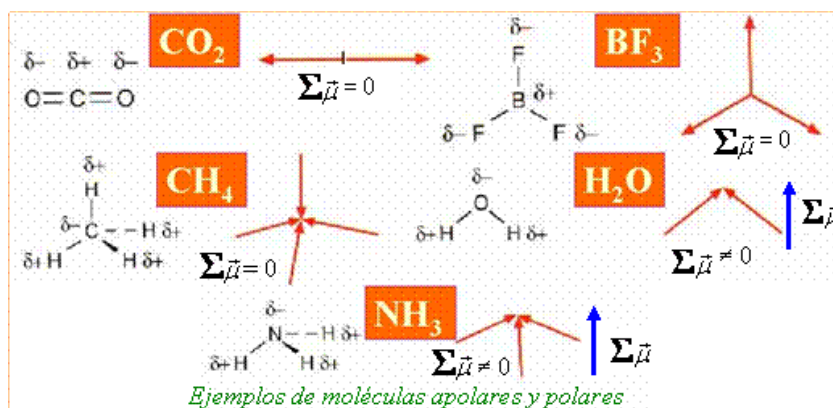
Podemos definir **molécula polar** como aquella que tiene una distribución asimétrica de cargas eléctricas, de tal forma que se comportará como un pequeño dipolo eléctrico (2 cargas de igual valor y distinto signo separadas).

Si la molécula es muy simple, diatómica, con un solo enlace, su **momento dipolar molecular** -la polaridad de la molécula- coincidirá con la de ese enlace. **En los demás casos el momento dipolar molecular será la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace** de acuerdo con la geometría de la molécula que estamos analizando.

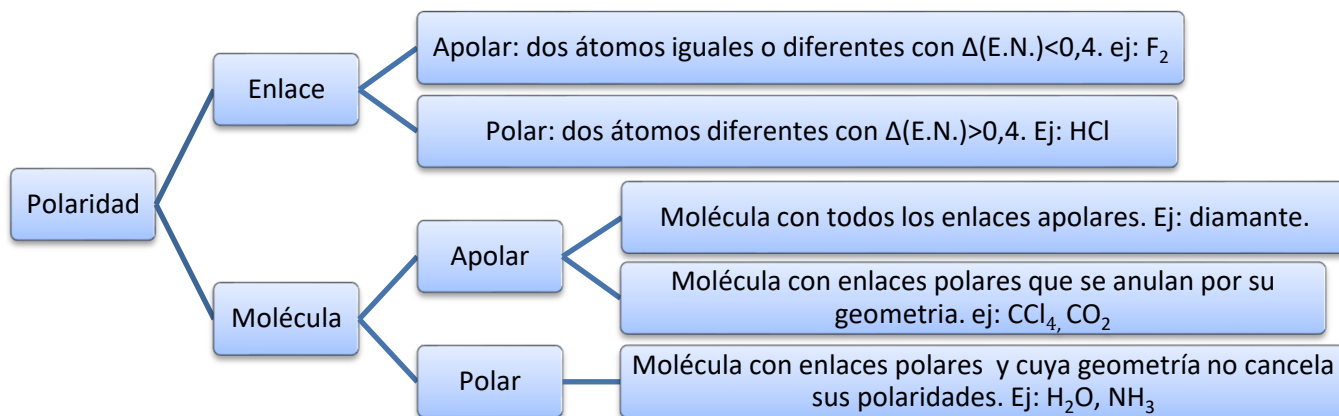
$$\vec{\mu}_{\text{molecular}} = \sum \vec{\mu}_{\text{enlace}}$$

Según lo anterior, podemos también definir **molécula polar** como aquella que contiene enlaces polares de forma que la suma de todos sus momentos dipolares de enlace no es 0. Por eso puede ocurrir que, aun teniendo la molécula enlaces polares, la molécula pueda ser globalmente calificada como apolar si se anulan entre sí los momentos dipolares existentes. Esto último, por ejemplo, le ocurre a la molécula de metano (CH₄), que es apolar a pesar de que los enlaces C-H no lo son. Esto es debido a que sus cuatro momentos dipolares de enlace son iguales y están orientados en las direcciones que van desde los vértices de un tetraedro al centro de este, con lo que se anulan entre sí. También es sencillo entender que el CO₂ tiene 2 enlaces polares, pero sus momentos dipolares de enlace (2 vectores que van desde el C central a cada O) suman 0, ya que tienen distinto sentido y son iguales en módulo.

Ya hemos dicho que para saber si una molécula es o no polar necesitamos conocer la geometría molecular y a ellos nos ayudarán 2 teorías que veremos a continuación. A modo de ejemplo, aquí tienes unas geometrías con sus momentos dipolares de enlace y moleculares correspondientes.



Resumen:



EJERCICIOS

25.- (4-J07) Defina y ponga un ejemplo en cada caso:

- Enlace polar. (0,7 puntos)
- Molécula polar. (0,6 puntos)
- Molécula apolar con enlaces polares. (0,7 puntos)

26.- (192-S15) Los valores de los momentos dipolares de las siguientes moléculas gaseosas son:

Molécula	CF ₄	NH ₃	BF ₃	SO ₂
μ (D)	0	1,5	0	1,6

- Interprete estos valores en función de la estructura de cada molécula. (0,8 puntos)
- Justifique el tipo de hibridación empleada por el átomo central. (0,4 puntos)
- Explique la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en cada caso. (0,8 puntos)

27.- (202-J16) a. Defina electronegatividad y explique la utilidad de dicho concepto. (1 punto)

b. Cuatro elementos designados como A, B, C y D tienen electronegatividades 3,8; 3,3; 2,8 y 1,3 respectivamente. Disponga, razonadamente, los compuestos AB, AC y AD en orden creciente de carácter covalente. (1 punto)

28.- (MGA5) Empleando la tabla de electronegatividades de la unidad anterior, indica cuáles de los siguientes enlaces se consideran iónicos y cuáles covalentes: Li - Cl; C - I; Ba - F; Al - Br; S - O; K - Cl; C - H.

29.- (MGA6) Se tienen tres elementos A, B y C situados en el mismo periodo. Su estructura de valencia es de 1, 5 y 7 electrones, respectivamente. Indica las fórmulas y justifica el tipo predominante de los posibles compuestos que pueden formarse cuando se combinan las siguientes parejas:

- A y C.
- B y C.
- C y C.

30.- (MGA7) A partir de los datos de la tabla, si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:

Elemento	A	B	C	D
Electronegatividad	3,0	2,8	2,5	2,1

- Clasifícalas en orden creciente por su carácter covalente. Justifica la respuesta.
- ¿Cuál será la molécula más polar? Razona tu respuesta.

31.- (MGA8) Se dan las siguientes sustancias: Br₂, NaCl, HBr, BaO, HNO₃, MgF₂. Indica cuáles presentan: a) enlaces covalentes puros; b) enlaces covalentes polares; c) enlace iónico; d) enlaces covalentes no polares.

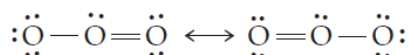
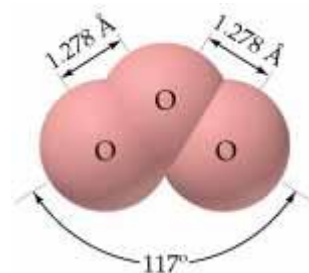
3.7 Resonancia.

A veces, cuando representamos mediante diagramas de Lewis la disposición electrónica en una molécula nos ocurre que podemos escribir varios diagramas distintos. En eso consistirá, resumidamente, el fenómeno de la resonancia.

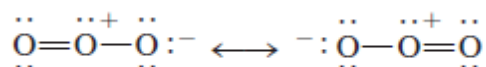
Por ejemplo, al dibujar la estructura de Lewis del ozono (O_3) colocamos los 3 oxígenos en línea, con un enlace sencillo entre dos de ellos y uno doble entre los otros dos (disponemos de $3 \times 6 = 18 e^-$ y necesitamos $3 \times 8 = 24 e^-$, lo cual da 3 pares de enlace y 6 pares solitarios o de no enlace). Nos quedarían 2 estructuras de Lewis posibles.



Si profundizamos un poco más veremos que lo peor no es que no tengamos una única estructura, sino que los **datos experimentales nos confirman que el O_3 es una molécula angular** (compatible con el par solitario del oxígeno central) **con las dos distancias O-O idénticas, 1,278 Å**, distancia intermedia entre el enlace O=O del O_2 (1,21 Å) y el O-O (1,48 Å, medido en el H_2O_2). Es como si fuese un enlace 1,5, intermedio entre sencillo y doble. ¿Cuál de las estructuras es correcta para el O_3 ? En realidad, ninguna lo es por sí misma. **Siempre que sea posible escribir más de una estructura electrónica de puntos válida para una molécula**, diremos que el compuesto presenta **resonancia**. La **estructura real es un promedio de las diferentes posibilidades y cada una de ellas se le llama forma o estructura resonante**. Representaremos el compuesto con ambas formas separadas por una flecha de doble punta.



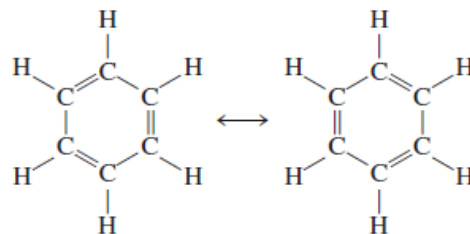
Aquí la misma representación pero con cargas formales:

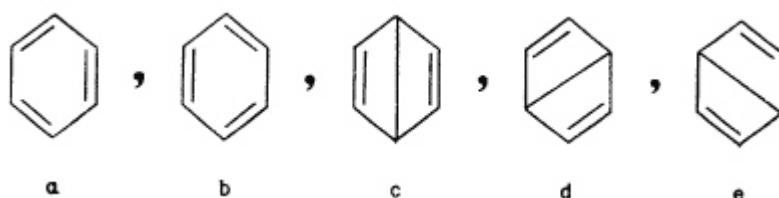


Realmente lo que ocurre es que **nuestro simple modelo de Lewis fracasa a la hora de describir el enlace en estas moléculas y la realidad es que presentan orbitales moleculares que se extienden por toda o buena parte de la molécula, a los que denominaremos enlaces deslocalizados, a diferencia de los de Lewis que están localizados entre los 2 átomos**.

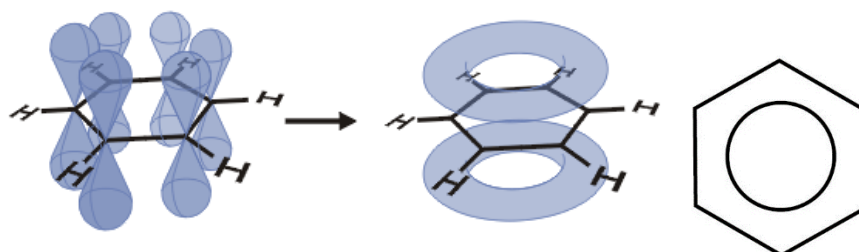
Veamos un ejemplo en la molécula de benceno (C_6H_6):

Si las estructuras laterales representasen al benceno, su molécula sería un hexágono irregular en el que alternarían enlaces dobles con sencillos y habría dos longitudes de enlace diferentes entre los átomos de C adyacentes: una sería característica de un enlace sencillo y la otra tendría la longitud de un enlace doble. La molécula sería un hexágono irregular. Y sin embargo **los datos experimentales demuestran que es un hexágono perfectamente regular**, siendo la longitud entre todos los átomos de C adyacentes en el benceno 1,40 Å, un valor que está entre la longitud de un enlace C-C (1,54 Å) y de un enlace C=C (1,33 Å). La representación de los tres dobles enlaces se debe a Friedrich Kekulé, quien además fue el descubridor de la estructura anular de dicho compuesto y el primero que lo representó de esa manera (solo se representan los enlaces C-C, no los átomos de C, que serían los vértices y no se representan tampoco los H). Para el benceno se proponen las siguientes estructuras resonantes, la a) y la b), propuestas por Kekulé, y la c), la d) y la e) por Dewar.



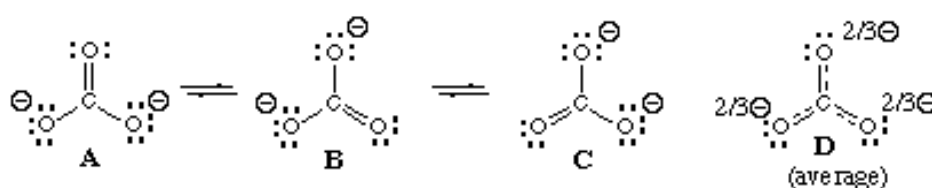
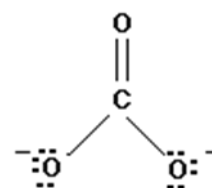


La explicación más correcta del tipo de enlace del benceno (y, por analogía, del resto de moléculas resonantes) la dio el Premio Nobel de Química, Linus Pauling. Según Pauling, cada carbono presenta en el benceno hibridación sp^2 . Estos orbitales híbridos se usarán tanto para formar los enlaces entre carbonos como los enlaces entre los carbonos y los hidrógenos. Cada carbono presenta además un orbital p_z adicional perpendicular al plano molecular y con un electrón alojado en su interior, que se usará para formar enlaces pi a lo largo de toda la molécula (**un orbital molecular**). Es esta nube π lo que se quiere representar cuando se usa la escritura habitual de la molécula de benceno.



La resonancia suele ocurrir en moléculas con enlaces dobles conjugados -alternados-, ya que se pueden escribir formas resonantes obtenidas por el mero movimiento de los electrones que intervienen en sus enlaces. La existencia de formas resonantes conlleva un aporte energético negativo –**denominado energía de resonancia**–, que produce una disminución energética que estabiliza el sistema. Esta será mayor cuantas más sean las estructuras resonantes que se puedan postular para una molécula.

Otro ejemplo típico es el ion carbonato CO_3^{2-} , que debería tener una estructura en la que el átomo central, el carbono en este caso, formara un doble enlace con uno de los átomos de oxígeno y sendos enlaces sencillos con los átomos de oxígeno que soportan la carga negativa tal y como se ve en dibujo de la izquierda. Sin embargo, esto conllevaría a que las distancias C–O y C=O deberían ser distintas, y tal y como se verá a continuación, los ángulos de enlace, también deberían ser distintos. Por difracción de rayos X se sabe que las **distancias entre el átomo de carbono y cada átomo de oxígeno son iguales**, así como los ángulos O–C–O. Para explicar tales datos se supone que los e^- de enlace así como los pares electrónicos sin compartir, pueden desplazarse a lo largo de la molécula o ion, pudiendo formar más de una estructura de Lewis distinta. En el caso del ion CO_3^{2-} , se podrían formar tres estructuras de Lewis en las que el doble enlace se formara con cada uno de los átomos de oxígeno, siendo las tres válidas. Cada una de estas formas contribuye por igual a la estructura del ion CO_3^{2-} , siendo la verdadera estructura una mezcla de las tres.

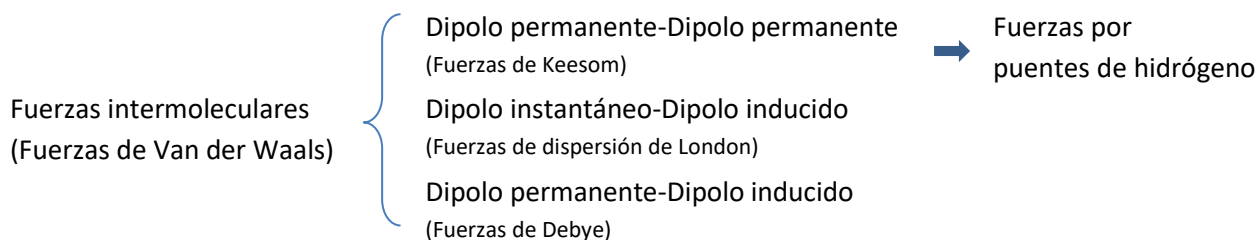


Además de utilizar el símbolo \leftrightarrow entre las distintas formas resonantes, también se utiliza una única forma mezcla de todas, en el que aparecen el signo " \equiv " que indica enlace intermedio entre sencillo y doble y las fracciones de carga con " δ ".

4 Fuerzas intermoleculares. Propiedades de las sustancias covalentes.

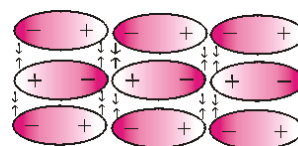
Es muy importante entender que para determinar **el estado físico (sólido, líquido o gas) al que se va a encontrar una sustancia covalente** tenemos que preocuparnos no de los enlaces entre los átomos (que mantienen unida la molécula) sino de las fuerzas con la que las moléculas se atraen entre sí. Si estas fuerzas, denominadas **fuerzas intermoleculares**, son muy intensas, las moléculas se atraerán fuertemente y la sustancia será sólida o líquida con altos puntos de fusión o ebullición (sin llegar a los compuestos iónicos, en los que las fuerzas intermoleculares sí son las fuerzas de enlace entre iones). Si son débiles la sustancia será gaseosa y su temperatura de ebullición baja. Debe quedar **MUY CLARO** que cuando calentamos agua, por ejemplo, no rompemos sus enlaces (las moléculas de agua siguen siendo H_2O , sin cambiar su composición), lo que hacemos es dar energía cinética a las moléculas para que puedan separarse y vencer sus fuerzas intermoleculares atractivas.

Las fuerzas intermoleculares en las sustancias con enlace covalente reciben el **nombre genérico de fuerzas de Van der Waals**, en honor al científico neerlandés Johannes Diderik Van der Waals que fue el primero en estudiarlas. Son **fuerzas intermoleculares débiles** en general que se deben, en todos los casos, a **atracciones entre las partes positivas de una molécula y las negativas de otra**, bien porque tengan esas moléculas momento dipolar permanente o porque se forme de manera instantánea y momentánea. Se suelen clasificar en 3 tipos:



4.1 Fuerzas de Keesom o fuerzas entre dipolo permanente-dipolo permanente

¿Cómo pueden atraerse entre sí moléculas que tienen momento dipolar? Si las moléculas tienen dipolos permanentes (moléculas polares) se atraen la parte negativa de una con la parte positiva de las que la rodean y viceversa. A esas fuerzas se las suele denominar **fuerzas de atracción dipolo permanente-dipolo permanente o de Keesom** (<https://goo.gl/elhCQv>). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor será la fuerza. Un modelo podría ser el ilustrado en la figura. Las partes negativizadas de una molécula polar atraen a las positivizadas de la molécula de al lado. Como son fuerzas muy direccionales (requieren que las moléculas se orienten adecuadamente, como indica el dibujo) la agitación térmica, el calentamiento de la sustancia, hace que éstas fuerzas disminuyan con el aumento de la temperatura.



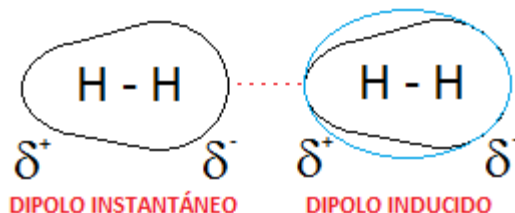
Son similares a los puentes de hidrógeno que veremos posteriormente (de hecho, los puentes de hidrógeno se consideran a veces un caso particular de estas fuerzas), aunque se diferencian de estos en el valor de la interacción, bastante menor (entre 1 y 7 kJ/mol) y el hecho de que no sea necesario que participe el H.

Podemos comparar su efecto viendo la diferente temperatura de ebullición de 2 sustancias de igual masa molecular (a continuación veremos porqué elegimos moléculas con igual M), el butano (C_4H_{10}) y la acetona (C_3H_6O), la primera apolar y la segunda con un enlace $C=O$ muy polar. El butano es un gas ($T_{ebull} = -1\text{ °C}$) y la acetona, líquida ($T_{ebull} = 56\text{ °C}$).

4.2 Fuerzas de dispersión de London o de dipolo instantáneo-dipolo inducido

Supongamos que tenemos una molécula perfectamente apolar, como las de los halógenos: F_2 (g), Cl_2 (g), Br_2 (l) o I_2 (s). A temperatura ambiente sus estados son los indicados, el fluor y el cloro gases, el bromo líquido y el yodo un sólido que sublima con un poco de calor a un gas de color morado. ¿Cómo podemos explicar que moléculas apolares se atraigan, siendo que sus nubes electrónicas se repelen?

Fritz London propuso un mecanismo por el que se podían crear dipolos en dichas moléculas: la movilidad al azar de los electrones en los orbitales puede provocar en un cierto instante una asimetría eléctrica, de forma que haya más electrones (un δ^-) en una cierta parte de la molécula (y por tanto un δ^+ en la contraria, ya que es neutra). Se acaba de formar un **dipolo instantáneo**. Este dipolo instantáneo puede provocar, al repeler su parte δ^- a los electrones de las moléculas vecinas, que en ellas se produzca una separación también momentánea de cargas δ^+ y δ^- , separación a la que llamaremos **dipolo inducido**. Ahora los dipolos se atraen, δ^+ con δ^- de las de produciéndose las consiguientes atracciones entre ellos³. A estas tipo de fuerzas entre moléculas apolares se les denomina **fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido o de London** (por ser Fritz London el que las investigó en 1930). 2 hechos importantes sobre estas fuerzas:



- Debemos conocer **que estas fuerzas aumentan con la masa molecular** de las sustancias, debido a que aumenta el número de electrones y por tanto el tamaño de la nube electrónica, que serán menos atraídos por el núcleo y formarán dipolos instantáneos más fácilmente (al ser más grande la nube electrónica es más fácilmente polarizable). Por tanto, a medida que aumente la masa molecular aumentará el valor de estas fuerzas, aumentando el punto de ebullición y el punto de fusión. Este es el motivo por el que las sustancias apolares tienden a ser líquidas o incluso sólidas a temperatura ambiente al aumentar su masa molecular.

Ejemplos: En los hidrocarburos alcanos, los 4 primeros son gaseosos (del metano, CH_4 al butano, C_4H_{10}), a partir del C_5H_{12} y hasta el $C_{17}H_{36}$ son líquidos y a partir del $C_{18}H_{38}$ son sólidos (<http://es.wikipedia.org/wiki/Alcano>). Otro ejemplo es el que vimos inicial, el de los halógenos, todas ellas homooatómicas y por tanto apolares. Al aumentar la masa molecular, aumentan las fuerzas de London haciendo que F_2 y Cl_2 sean gases, el Br_2 líquido y el I_2 sólido.

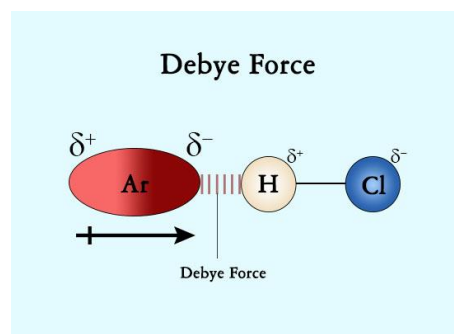
- Aunque estas fuerzas las hemos introducido para moléculas apolares su mecanismo es tan general que vemos que estarán presentes en todas las sustancias, apolares y polares. Como están presentes siempre harán que la masa molecular sea el factor predominante en las fuerzas intermoleculares.

4.3 Fuerzas de Debye

Estas fuerzas, denominadas así en honor a Peter Debye, se producen entre un dipolo permanente que induce un dipolo instantáneo. Hablamos, por tanto, de dos tipos de moléculas, situación existente, por ejemplo, entre un soluto polar y un disolvente apolar (o viceversa).

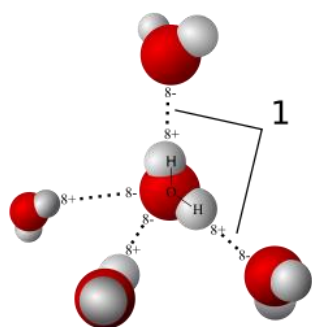
4.4 Enlace por puente de Hidrógeno.

Esta fuerza está presente en aquellas moléculas que contienen un enlace entre el **hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño del 2º**



³ Es similar a como el frotamiento de un bolígrafo produce en él una carga eléctrica, que al acercarla a unos papelitos produce una separación de cargas en ellos, una polarización, que hace que sean atraídos.

período (F, O y N), como puede ser H₂O, HF o NH₃, por ejemplo. Ese enlace es por tanto muy polar, con una gran carga positiva $\delta+$ en el H y una gran carga negativa $\delta-$ en el átomo electronegativo. Esta situación hace que se atraigan fuertemente el átomo de hidrógeno ($\delta+$) de una molécula con el átomo electronegativo $\delta-$ (sea el F, el O o el N) de las moléculas que le rodean. Esa fuerza entre moléculas la denominamos puentes de hidrógeno.



Por ejemplo, como vemos en la siguiente figura que representa el agua en estado líquido, la molécula central de agua atrae por su parte negativizada, los 2 pares solitarios del O, a 2 H muy positivizados, cada uno en otra molécula de agua adyacente, y por su parte positivizada, los 2 H, a los oxígenos de moléculas adyacentes, creando un conglomerado tetraédrico de moléculas de agua. (recuerda la geometría electrónica del H₂O). **La fuerza por puentes de hidrógeno se ha representado en dicho diagrama como líneas discontinuas.**

Es muy frecuente confundir la fuerza de la que hablamos, que es entre átomos de moléculas distintas, con el hecho de que para que esa fuerza exista el H debe estar unido a un átomo de F, de O o de N. Esta es la condición necesaria para que exista dicha fuerza, pero la fuerza en si se da entre átomos de distintas moléculas.

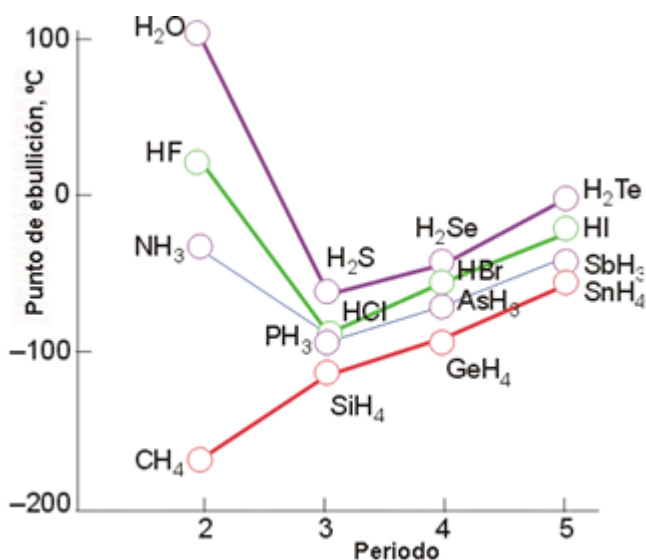
Los puentes de hidrógeno son un caso particular de fuerzas de Van der Waals, del las del tipo dipolo permanente-dipolo permanente. Más información: <https://goo.gl/l7z1uc>

Veamos 3 consideraciones adicionales sobre esta fuerza:

- **¿Enlace de hidrógeno?:** Aunque a veces se denomine enlace, es una fuerza intermolecular, lo que ocurre es que es bastante intensa (de entre 8 y 40 kJ/mol de energía para romperlas, frente a los 150 kJ/mol de un enlace covalente débil, como el I-I. Un enlace covalente como el H-H tiene una energía de enlace de unos 400 kJ/mol, entre 10 y 50 veces mas. Recordar las entalpías de enlace) y produce unas asociaciones muy intensas entre varias moléculas contiguas, parecidas a un enlace químico.

- **¿Por qué sabemos que sólo se produce en moléculas con enlaces F-H, O-H y N-H?:** Sabemos que sólo la presentan esos elementos por los datos experimentales, cuando comparamos las propiedades físicas de las sustancias que se forman, especialmente el punto de ebullición (determinará si la sustancia es líquida o gas a temperatura ambiente) de una serie de elementos de la misma familia (grupo) en su unión con el hidrógeno, como los anfígenos (grupo 16). Si nos fijamos sus puntos de ebullición: H₂O (100 °C), H₂S (-59,6 °C), H₂Se (-42 °C) y H₂Te (-1,8 °C)

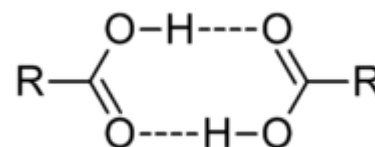
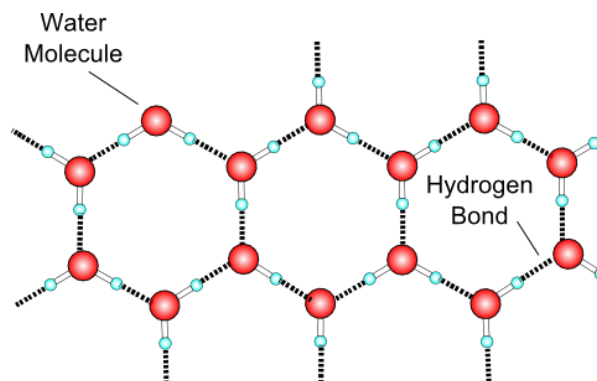
Si los representamos (gráfica lateral) observamos que se cumple la regla vista anteriormente en los 3 últimos, el aumento de las fuerzas intermoleculares (y por tanto de la temperatura de ebullición) con la masa molecular. Los tres son gases a temperatura ambiente. Pero el agua no sigue esa regla, tiene la menor masa molecular y la mayor temperatura de ebullición (Es líquida a temperatura ambiente y es la de menor masa molecular). Esto solo es explicable afirmando que en el agua aparecen un tipo especial de fuerzas intermoleculares, los puentes de hidrógeno. 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. En la gráfica se observa lo comentado anteriormente y cómo se producen también puentes de hidrógeno en el NH_3 y el HF , que hacen que esos compuestos no sigan la tendencia general de su familia. Sin embargo, vemos que el CH_4 está donde debiera estar y no posee, por tanto, puentes de hidrógeno.

- **Otros compuestos con puentes de hidrógeno:** Ya hemos visto cómo actúa esta fuerza en el agua líquida. En el hielo las moléculas de agua forman estructuras en las que los átomos de oxígeno forman anillos hexagonales, similares a la forma hexagonal de los copos de nieve. Al ocupar mayor volumen (hay más hueco) las moléculas de agua así dispuestas la densidad del hielo es menor que la del agua líquida a la misma temperatura. Por eso el hielo flota sobre el agua.

También existen enlaces de este tipo en **compuestos orgánicos** tales como alcoholes, fenoles, ácidos, aminas y amidas. Ejemplos: Todos los alcoholes son líquidos (el más sencillo de todos, el metanol CH_3OH , ya lo es) o incluso sólidos a partir de 12 carbonos (fuerzas de London aumentando con la masa molecular). Los ácidos carboxílicos son líquidos a partir del primero, el ácido metanoico, y suelen formar dímeros en la fase de vapor debido a los puentes de hidrógeno. **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.



No olvides que las fuerzas por puentes de hidrógeno consisten en la atracción entre el H positivizado de una molécula y un átomo, que puede ser O, N o F enlazado a un H, de otra molécula. Los enlaces F-H, O-H o N-H son la causa, no la fuerza en sí.

4.5 Resumen de las fuerzas de Van de Waals:

- Las fuerzas de dispersión de London existen en todos los tipos de moléculas, tanto polares como apolares. Su mecanismo es un dipolo instantáneo por movimiento electrónico que induce un dipolo instantáneo en otra molécula. **Aumentan al aumentar la masa molecular.**
- Cuando la molécula es polar, las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes, las fuerzas de Keesom, se añaden a las fuerzas de dispersión de London.
- Si, además, hay puentes de hidrógeno, existe una gran atracción molecular, subiendo la temperatura de fusión y ebullición fuertemente.

Por tanto:

- Cuando se comparan moléculas de masas semejantes, son muy importantes las fuerzas dipolares (será el factor discriminante, pues ambas tendrán parecidas el valor de las fuerzas de London).
- Cuando se comparan moléculas de masas muy diferentes, las fuerzas de dispersión son más importantes que las dipolares.

Por ejemplo, F_2 y HCl tienen masas moleculares similares (38 y 36,5), pero el dipolo permanente en el HCl hace que hierva a 188 K, mientras que el F_2 lo hace a 85 K. Sin embargo, si comparamos HCl con HBr y HI , la masa molecular aumenta y eso hace que aumente la temperatura de ebullición (188 K, 206 K y 237 K), a

pesar de que los momentos dipolares de esas moléculas disminuyen, al disminuir la electronegatividad del halógeno.

4.6 Propiedades de los compuestos covalentes.

Existen básicamente 2 tipos de sustancias covalentes, las denominadas **sustancias covalentes moleculares**, que son la gran mayoría y que están formadas por moléculas aisladas que se atraen mediante fuerzas intermoleculares como las estudiadas anteriormente, y las denominadas **crisales covalentes**, grupo de sustancias pequeño con la característica peculiar de que no contienen moléculas aisladas, sino que todos los átomos que forman el sólido están unidos por enlaces covalentes, como el diamante, formado por carbonos unidos entre si por enlaces covalentes.

4.6.1 Sustancias covalentes moleculares:

Siguen lo que hemos dicho hasta ahora: Están formados por moléculas aisladas que se atraen con fuerzas intermoleculares en mayor o menor medida. A temperatura ambiente pueden estar en forma gaseosa (O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , HCl , SO_2 , NO_2 , etc.), líquida (H_2O , Br_2 , CH_3-CH_2OH , CH_3-COOH , etc.) o sólida (I_2 , naftaleno, glucosa, etc.). Las moléculas pueden ser apolares o polares. Según lo comentado anteriormente sus puntos de fusión y ebullición no son elevados debido a que las fuerzas intermoleculares suelen ser débiles y van creciendo según aumente su masa molecular y si son o no polares, pudiendo aparecer sustancias líquidas y sólidas. La solubilidad de estos compuestos es elevada en disolventes apolares y nula su capacidad conductora. De todas las fuerzas intermoleculares la que presenta una influencia decisiva en el estado de la sustancia son los puentes de hidrógeno, presentes en NH_3 , HF , H_2O , que consiguen que esas sustancias tan ligeras sean líquidas a t^a ambiente (H_2O y HF , que ebulle a $20^\circ C$) y gas

En resumen:

- Puntos de fusión y ebullición bajos. Generalmente son gases a temperatura ambiente (H_2 , F_2 , Cl_2 , NH_3 , CH_4 , HCl , CO_2 ...), aunque van siendo mayores según aumenta la masa molecular del compuesto y nos encontramos con líquidos (Br_2 , C_6H_6 (benceno), CH_3-COOH (ác. acético), CCl_4 , etc) y sólidos (I_2 , naftaleno, $C_{10}H_8$...). Aún los sólidos tienen puntos de ebullición bajos o subliman.
- Son blandos debido a la debilidad de las atracciones moleculares.
- Son malos conductores pues no tienen cargas libres, aunque las moléculas polares poseen una conductibilidad parcial.
- Para que una sustancia sea soluble en otra es necesario que las moléculas de soluto establezcan con las de disolvente unas fuerzas atractivas del mismo orden de magnitud que las que se hacen entre si y que deben romperse para realizar la disolución. Por ello las sustancias polares son solubles en disolventes polares, con las establecen fuerzas de atracción dipolo-dipolo, y las apolares en disolvente apolares, con las que establecen fuerzas de tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. Este hecho suele resumirse en "**semejante disuelve a semejante**", polar en polar y apolar en apolar. Ejemplos son todos los ácidos HCl o HF en H_2O (polares) y I_2 o Br_2 en CCl_4 (apolares). Los alcoholes y el resto de sustancias con puentes de hidrógeno se disolverán en agua, con la que establecerán también el mismo tipo de fuerza.

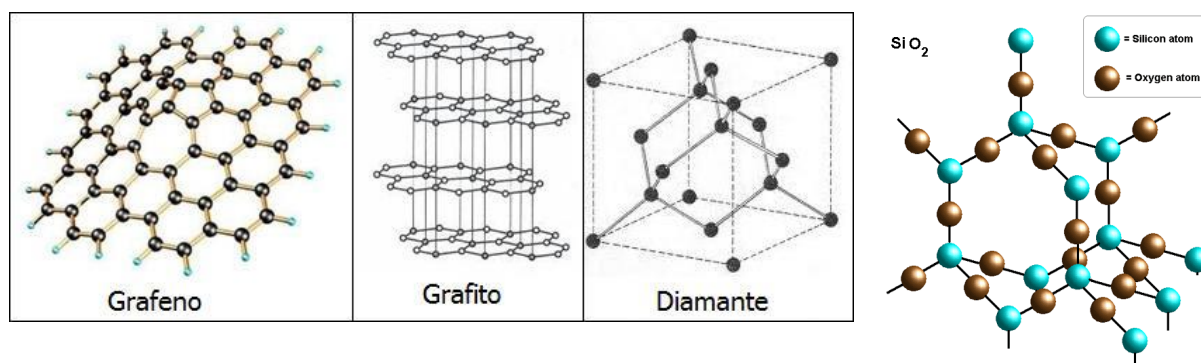
4.6.2 Sólidos covalentes:

Existen algunos compuestos en los que todos los átomos están unidos por enlaces covalente, pudiendo considerar éste como una molécula gigantesca. Se denominan **sólidos covalentes** o **crisales covalentes**. En estos sólidos si que es cierto que para fundirlos es necesario **romper sus enlaces** covalentes, que son los que unen los átomos. Dada la fortaleza de este enlace los sólidos covalentes tendrán como propiedades:

- Gran dureza. El diamante es el mineral más duro de rayar (sólo se puede rayar con otro diamante). Tiene el 10 en la escala de Mohs.
- Puntos de fusión y ebullición muy altos por lo que son sólidos a temperatura ambiente.
- Son insolubles en todo tipo de disolvente. Para disolverse deberían romperse sus enlaces covalentes.
- Son malos conductores pues no tienen electrones libres.

En general, están formadas a partir de carbono o de silicio. Estudiemos con un poco de detenimiento 3:

- **Diamante:** Carbono puro, con cada átomo de C unido a otros 4 dirigiéndose los enlaces hacia los vértices de un tetraedro (geometría de hibridación sp^3). Su temperatura de fusión es de unos 3500°C , similar a la del grafito. No conduce la electricidad ni es soluble en disolvente alguno. Transparente y cristalino.
- **Grafito:** Carbono puro, como el diamante, pero con una diferencia fundamental en su estructura: los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 por lo que cada uno se une a otros 3 de su mismo plano que forman hexágonos que se propagan en el plano formando láminas. El electrón que queda en cada C, en un orbital p perpendicular a los híbridos sp^2 , forma un enlace débil y deslocalizado a lo largo de la sustancia que mantiene unidas débilmente a las láminas anteriores. Para fundirlo (romper todos los enlaces) será necesaria una temperatura parecida a la del diamante. Sin embargo, debido al enlace débil entre las capas, es levemente conductor (es un semiconductor), exfoliable (separable en capas), y blando. Es un sólido negro, brillante y blando que se presenta en láminas levemente adheridas entre sí, exfoliables, con el que se fabrican las minas de lapicero.
- **Cuarzo o silice (SiO_2),** que forma minerales como el cuarzo, el ópalo o la arena de las playas. Su estructura es tetraédrica con el silicio como átomo central con hibridación sp^3 unidos a 4 oxígenos y cada oxígeno a 2 átomos de Si. Forman una enorme red cristalina con propiedades parecidas a los anteriores: Alta temperatura de fusión (unos 1700°C , dureza 7, no conductor, no soluble). Otra sustancia parecida al diamante es de **carburo de silicio (SiC , $T_{\text{fusión}}=2700^\circ\text{C}$, dureza 9,3, no soluble, no conduce)**



EJERCICIOS

- 32.- **(271-S19) a.** Justifique si es verdadera o falsa la siguiente afirmación: el fluoruro de hidrógeno tiene un punto de fusión mayor que el cloruro de hidrógeno. (Hasta 1 punto)
- 33.- **(261-J19)** En función del tipo de enlace o fuerza intermolecular explique por qué:
- El agua es líquida a temperatura ambiente y el H_2S es un gas. (Hasta 0,6 puntos)
 - El yodo (I_2) es sólido y el flúor (F_2) es un gas. (Hasta 0,6 puntos)
 - La energía reticular del NaCl es menor que la del MgCl_2 . (Hasta 0,7 puntos)
 - El plomo es conductor de la electricidad, mientras el diamante no lo es. (Hasta 0,6 puntos)
- 34.- **(MGA11)** Explica las siguientes observaciones:
- El Cl_2 hierve a -34°C , mientras que el Br_2 lo hace a 58°C .
 - El SO_2 es una molécula angular, pero el CO_2 es lineal.
- 35.- **(MGA12)** La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo sigue el orden $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, mientras que para los puntos de fusión es $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$. Razona este comportamiento.

- 36.- **(100-SE10)** En función del tipo de enlace explicar por qué:
- El agua, H_2O , es líquida en condiciones normales y el H_2S es un gas. (0,6 puntos).
 - El $NaCl$ es sólido y el Cl_2 es un gas. (0,7 puntos).
 - El KCl es soluble en agua y el gas metano, CH_4 , es insoluble. (0,7 puntos).
- 37.- **(MGA13)** Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifica:
- El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.
 - El carbono en forma de diamante es un sólido muy duro.
 - El nitrógeno molecular presenta gran estabilidad química.
 - El amoníaco es una sustancia polar.
- 38.- **(MGA14)** Indica qué tipo de fuerzas intermoleculares hay que vencer para conseguir: a) vaporizar agua; b) licuar azufre; c) vaporizar bromo.
- 39.- **(MGA15)** ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan puente de hidrógeno y cuáles fuerzas de Van der Waals?: NH_3 , CH_4 , HF , CH_3-COOH , H_2S .
S: Puente de hidrógeno: NH_3 , HF . Van der Waals: CH_4 , H_2S . Ambas: CH_3-COOH
- 40.- **(216-S16)** Dados los siguientes compuestos: CaF_2 , CO_2 y H_2O .
- Indique y justifique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. (0,6 puntos)
 - Indique razonadamente los posibles tipos de fuerzas intermoleculares presentes en los compuestos anteriores y ordénelos de menor a mayor punto de ebullición. (0,6 puntos)
 - Para las moléculas de CO_2 y H_2O escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (0,8 puntos)
41. **(225-J17)** Responda a las siguientes cuestiones.
- ¿Qué son los momentos dipolares instantáneo, inducido y permanente? (0,9 puntos)
 - Indique y justifique cuáles de estas especies; HF , H_2 , $CH_3 - CO - CH_3$ (acetona) y $CH_3 - CH_2OH$ (etanol) son polares. (0,8 puntos)
 - Indique y justifique cuáles de las especies del apartado anterior formarán enlaces de hidrógeno. (0,8 puntos)

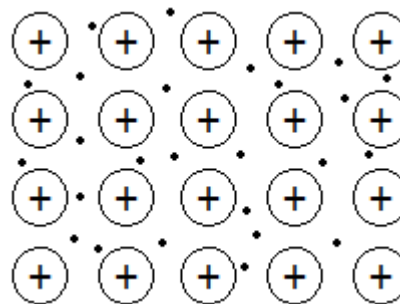
5 Enlace metálico.

Es el que forman los metales. Es un enlace bastante fuerte. Los átomos de los metales se caracterizan por tener pocos electrones en su última capa. Ello imposibilita la formación de enlaces covalentes. Por ejemplo, el Li , que tiene un electrón $2s^1$, está rodeado de 8 átomos de litio en su red cristalina. Con ese único electrón podríamos explicar la molécula $Li-Li$ presente en el gas, pero en su estado sólido no tenemos electrones para formar todos los enlaces necesarios. El objetivo de una teoría de enlace para los metales es explicar cómo puede formarse un enlace tan fuerte con tan pocos electrones. Además, la teoría debe explicar algunas propiedades que tienen los metales: su brillo, su conductividad eléctrica, su facilidad para formar láminas e hilos, etc.

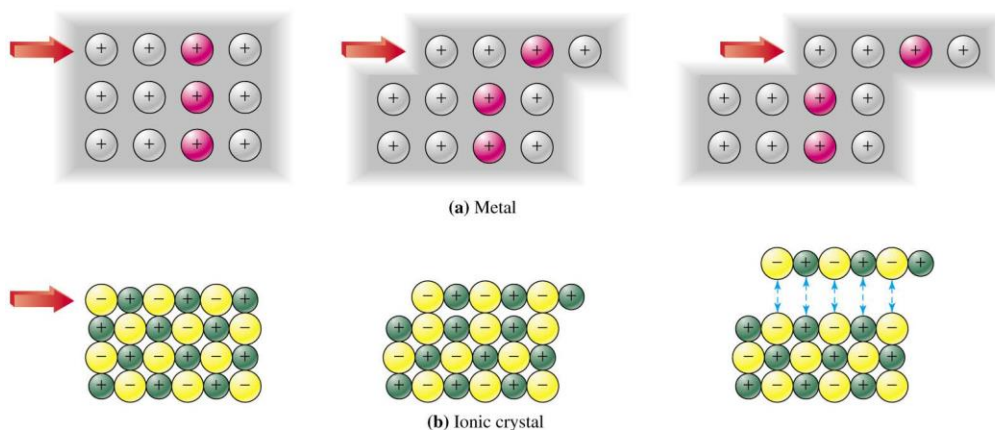
Existen dos modelos que explican el enlace metálico. El más sencillo, **el modelo del "mar de electrones"** o gas electrónico, propuesto por Drude y Lorentz hacia 1900, y la **teoría de bandas**, que es la teoría de orbitales moleculares aplicada a un gran conjunto de átomos como puede ser un metal.

5.1 Modelo del mar de electrones:

Cada átomo de metal **aporta sus e^- de valencia a una especie de fondo común con lo que se produce una deslocalización de los mismos.** La estructura del metal podría considerarse **como cationes formando los nodos de la estructura cristalina** estabilizados por un "mar de electrones" que evita la repulsión entre los mismos. Forman, pues un enlace metálico, en el que consiguen la estabilidad, compartiendo los electrones de valencia de manera colectiva, formando una nube electrónica que rodea a todo el conjunto de iones positivos, empaquetados ordenadamente, formando una estructura cristalina de alto índice de coordinación.



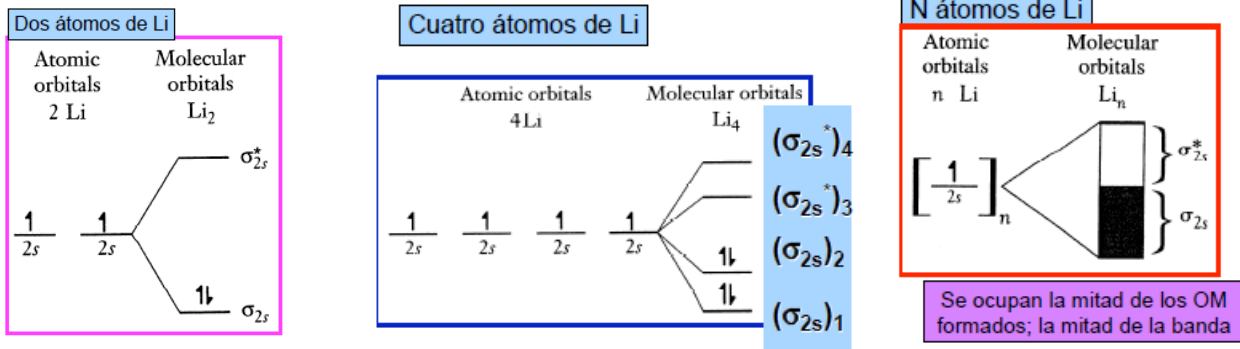
Esta teoría justifica la conductividad eléctrica de los metales por los electrones libres del mismo. También justifica esta teoría la no ruptura del enlace metálico cuando se produce una fuerza, al contrario que en los sólidos iónicos. En los metales, al aplicar una fuerza, se produce un desplazamiento de las capas de iones que no produce una variación importante en la estructura del metal, por lo que no se rompen. En cambio, en el caso de cristales iónicos, al desplazar una capa sobre otra enfrentamos a iones del mismo signo, observándose una gran inestabilidad de tipo electrostático.



5.2 Modelo de bandas:

Este modelo supone que, al ser muy compacta la red metálica, los átomos que la forman se encuentran muy cercanos unos a otros, de manera que sus **orbitales atómicos de valencia se superponen** entre sí, dando lugar a un conjunto de orbitales moleculares de energías muy parecidas que constituyen lo que se denomina **banda de niveles energéticos**.

Si tuviésemos, por ejemplo, 2 átomos de Li ($2s^1$) obtendríamos 2 OM, uno enlazante, de menor energía, donde se alojarían los 2 e^- , y otro antienlazante, vacío en este caso. Eso justificaría la molécula de Li_2 . Sería la construcción de la primera banda. Si usásemos otros 2 átomos de Li obtendríamos 4 OM o 4 bandas, 2 de ellas, las de los OM enlazantes, llenas, y las otras 2 vacías. Al ir aumentando el nº de átomos que interactúan aumenta lentamente la diferencia de energía entre el OM más enlazante y el más antienlazante. Si disponemos de N átomos de Li cada uno aportando un orbital $2s^1$ obtendremos un conjunto de N OM con energía muy cercanas entre sí, casi juntos, que denominaremos **bandas de energía**.



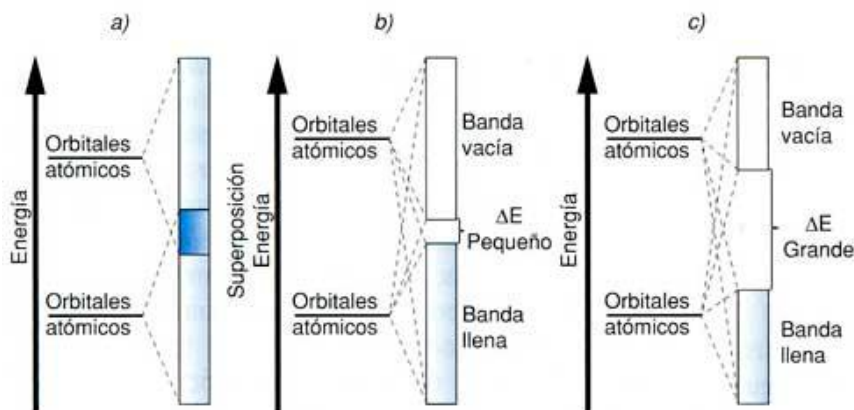
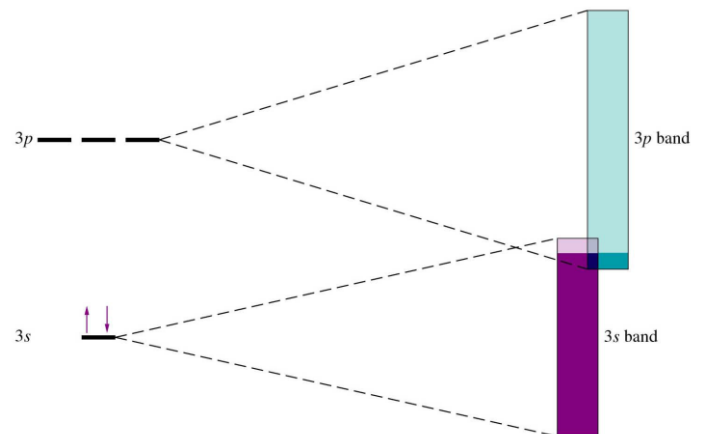
Las bandas de energía pueden ser de 2 tipos:

- La denominada **banda de valencia** comprende todos los OM que tienen electrones de valencia. En el caso del Li todos los $N/2$ OM enlazantes estarán llenos con los N electrones de valencia.
- La denominada **banda de conducción**, formada por todos los OM vacíos. Se llama de conducción porque cuando aportamos una mínima cantidad de energía, por ejemplo en forma de diferencia de potencial, al metal, los electrones de la capa de valencia saltarán a esta capa, lo que explicaría su gran **conductividad**.

En el litio, la banda 2s es al mismo tiempo banda de valencia y de conducción. En el caso de elementos con el orbital s lleno, como el Be ($2s^2$) la banda procedente de esos orbitales 2s será una banda de valencia al estar llena entera, pero la banda superior procedente de los orbitales p vacíos será la banda de conducción, y de hecho aparece con energía muy similar a la de valencia, por lo **que se solapa con aquella** creándose un gran espacio de libre movilidad electrónica a poca energía que se les comunique. Esa es la situación típica de los **metales conductores**. Las 2 bandas, valencia y conducción, o son la misma o se solapan en una zona de energía común que permite el salto de electrones con gran facilidad.

En los **semiconductores** las bandas no se superponen, pero el ΔE entre ellas es pequeño, y así el salto de electrones, aunque no tan fácil, será posible según sea la cantidad de energía comunicada.

Los elementos **aislantes** tienen un ΔE entre la banda de valencia y la de conducción muy grande; es como una zona prohibida que impide el paso de electrones y, por tanto, no existe movilidad eléctrica.



5.3 Propiedades de los compuestos metálicos.

- Son **dúctiles y maleables** debido a que no existen enlaces con una dirección determinada. Si se distorsiona la estructura los e^- vuelven a estabilizarla interponiéndose entre los cationes.
- Son **buenos conductores** debido a la deslocalización de los e^- . Si se aplica el modelo de bandas, puede suponerse que la banda de conducción solapa o es la misma que la capa de valencia, donde se encuentran los e^- de forma que con una mínima energía éstos saltan y se encuentran con una banda de conducción libre.
- **Conducen el calor** debido a la compacidad de los átomos que hace que las vibraciones en unos se transmitan con facilidad a los de al lado.
- Tienen, en general, **altos puntos de fusión y ebullición** dependiendo de la estructura de la red. La mayoría son sólidos.
- Tienen un **brillo** característico debido a la gran cantidad de niveles muy próximos de energía que hace que prácticamente absorban energía de cualquier longitud de onda, que inmediatamente emiten (reflejo y brillo).



EJERCICIOS

- 42.- (22-J08) Dadas las siguientes sustancias químicas: I_2 , BaO , HCl y Fe , indique razonando las respuestas:
- Tipo de enlace que tienen dichas sustancias. (1,0 puntos)
 - Estado físico que presentará cada una de las sustancias a temperatura ambiente. (1,0 puntos)
- 43.- (106-J11) Conteste, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:
- ¿Qué tipo de enlace cabe esperar en cada una de las siguientes especies químicas? $NaCl$, Cl_2 , CH_4 y Fe . (0,8 puntos)
 - ¿Cuál será el estado de agregación de cada una de las especies anteriores? (0,6 puntos)
 - ¿Cuáles se disolverán en agua? (0,6 puntos)
- 44.- (169-J14) Explique razonadamente los siguientes hechos:
- El cloruro de sodio tiene un punto de fusión de $801^\circ C$, mientras que el cloro es un gas a temperatura ambiente. (0,7 puntos)
 - El cobre y el yodo son sólidos a temperatura ambiente; pero el cobre conduce la corriente eléctrica, mientras que el yodo no. (0,7 puntos)
 - El etano tiene un punto de ebullición más alto que el metano. (Hasta 0,6 puntos)
- 45.- (66-J10) Razone si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:
- Los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica y del calor. (0,5 puntos).
 - Los sólidos covalentes moleculares tienen puntos de fusión y ebullición elevados. (0,5 puntos).
 - Todos los compuestos iónicos, disueltos en agua, son buenos conductores de la corriente eléctrica. (0,5 puntos).
 - Los compuestos covalentes polares son solubles en disolventes polares. (0,5 puntos).
- 46.- (186-J15) Considere las especies químicas de fórmula: C_2H_6 , KBr , Na , C (diamante) y NH_3 y responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- ¿Cuál es la especie conductora en estado fundido pero no en sólido? (0,5 puntos)
 - ¿Cuál es la especie de mayor punto de fusión? (0,5 puntos)
 - ¿Cuál puede presentar enlaces de hidrógeno? (0,5 puntos)
 - ¿Qué especie es la de menor punto de fusión y ebullición? (0,5 puntos)

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-19

CLASIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS ENLACES:

- 47.- (122-J12) Defina los siguientes conceptos:
- Enlace covalente, enlace iónico y enlace metálico. (1,0 puntos)
 - Principio de máxima multiplicidad de Hund y Principio de exclusión de Pauli. (1,0 puntos)
- 48.- (78-JE10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Enumere 4 propiedades generales de los compuestos iónicos, de los compuestos covalentes y de los metales. (1,2 puntos).

b) Mediante un diagrama de Lewis, represente las moléculas: HC-Cl₃ y Cl-HC=CH-Cl. (0,8 puntos).

49.- (83-S10) Formule o nombre los siguientes compuestos: (0,2 puntos cada uno).

Perclorato potásico	PH ₃
Tetrafluoruro de estaño	B ₂ O ₃
Permanganato de litio	HBrO ₃
Ácido cloroso	HgSO ₃
Óxido de cinc	CaO

50.- (161-J14) Responda las siguientes cuestiones:

- Defina afinidad electrónica de un elemento. (0,8 puntos)
- ¿Cómo varía en el sistema periódico? Razónelo. (0,6 puntos)
- Explique si podemos esperar, en función del tipo de enlace químico que existe entre sus partículas, que el flúor (F₂), el fluoruro de calcio (CaF₂) y el calcio (Ca), sean solubles en agua. (0,6 puntos)

51.- (89-S10) Responda a las siguientes cuestiones:

- Indique el tipo de enlace que predomina (iónico, covalente o metálico) en las siguientes especies químicas: hierro, trifluoruro de boro, sulfuro de hidrógeno y cloruro sódico. (1,0 puntos).
- En el caso de que predomine el enlace covalente, justifique la geometría de la molécula y su polaridad. (1,0 puntos).

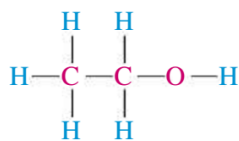
52.- (176-S14) Indique si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas y justifique sus respuestas:

- Los halógenos tienen primeras energías de ionización y afinidades electrónicas altas. (0,5 puntos)
- El carácter metálico de los elementos de un grupo disminuye al aumentar Z. (0,5 puntos)
- El elemento más electronegativo es el flúor. (0,5 puntos)
- El H₂O tendrá menor punto de ebullición que el H₂S. (0,5 puntos)

6 Ampliación: Como escribir estructuras de Lewis

6.1 Esqueleto de la estructura

Al escribir una estructura de Lewis se suele comenzar estableciendo un esqueleto estructural. El esqueleto es una disposición de los átomos en el orden en que se enlazan unos con otros. En el esqueleto estructural con más de dos átomos se necesita generalmente distinguir entre el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Un átomo central está unido a dos o más átomos. Un átomo terminal está unido solamente a otro átomo. Consideremos como ejemplo el etanol, CH₃CH₂OH. Su esqueleto estructural coincide con la siguiente fórmula estructural. En esta estructura se muestran en rojo los *átomos centrales*, los dos átomos de C y el átomo de O. Los *átomos terminales*, los seis átomos de H, aparecen en azul.



A continuación se enumeran varias características de los átomos centrales y terminales y de las estructuras del esqueleto.

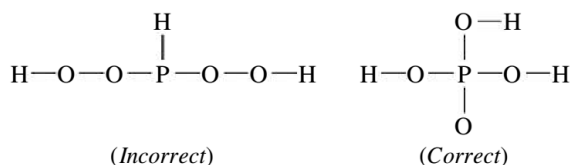
- Los átomos de H son siempre átomos terminales. Esto se debe a que un átomo de H solo puede acomodar dos electrones en su capa de valencia, estando limitado a solo un enlace con otro átomo.
- Los átomos centrales suelen ser los de menor electronegatividad. En el esqueleto anterior los átomos de menor electronegatividad (E.N. = 2,1) son los átomos H, pero como se acaba de observar, estos átomos solo pueden ser átomos terminales. Los átomos que les siguen en electronegatividad baja son los átomos de C (E.N. = 2,5) y estos son los átomos centrales. Aunque el átomo de O tiene la electronegatividad más alta (E.N. = 3,5), también es un átomo central. Para que el O fuese un átomo terminal en la estructura anterior tendría que in-

tercambiar su posición con un átomo de H que entonces se convertiría en átomo central, cosa que no es posible. Los casos más importantes en que los átomos de O son átomos centrales son estructuras con un enlace *peroxo* (—O—O—) o un grupo *hidroxi* (—O—H). En los restantes casos, el átomo de O es un átomo *terminal*.

• Los átomos de C son casi siempre átomos centrales. Esta es una útil característica a recordar cuando se escriben estructuras de Lewis de moléculas orgánicas.

• Con la excepción de un gran número de moléculas orgánicas en forma de cadena, las moléculas e iones poliatómicos tienen generalmente estructuras compactas y simétricas.

Por tanto, de los dos esqueletos estructurales que se muestran a continuación para el ácido fosfórico, H₃PO₄ el que realmente se observa es el de la derecha, que tiene una estructura más compacta



6.2 Estrategia para escribir estructuras de Lewis

1. Determine el número total de electrones de valencia de la estructura. *Ejemplos:*

- En la *molécula* de CH₃CH₂OH hay 4 electrones de valencia por cada átomo de C u 8 para los dos átomos de C; 1 por cada átomo de H o 6 para los seis átomos de H y 6 para el único átomo de O. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es $8 + 6 + 6 = 20$
- En el *ion poliatómico* PO₄³⁻ hay 5 electrones de valencia para el átomo de P y 6 para cada átomo de O o 24 para los cuatro átomos de O. Para obtener una carga de 3-, hay que incorporar en la estructura otros 3 electrones de valencia. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es $5 + 24 + 3 = 32$
- En el *ion poliatómico* NH₄⁺ hay 5 electrones de valencia para el átomo de N y 1 para cada átomo de H o 4 para los cuatro átomos de H. Para obtener una carga de 1+ hay que *eliminar* de la estructura uno de los electrones de valencia. El número total de electrones de valencia es $5 + 4 - 1 = 8$

2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Ejemplos:

- En el etanol, los terminales son los hidrógenos y C y O son centrales. En el anion fosfato, el P es el átomo central, el menos electronegativo, y en el catión amonio el N es el central

3. Calculamos los electrones necesarios para obtener el octeto en cada átomo, multiplicando cada átomo por 8 electrones, salvo los oxígenos que necesitan 2.

4. Si restamos a los electrones necesarios para obtener todos los octetos los electrones de valencia de que disponemos veremos los electrones que nos hacen falta, que si los dividimos entre 2 nos indicará los **pares de enlace** (pares de electrones compartidos, que cuentan como 2). Dibujamos los enlaces.

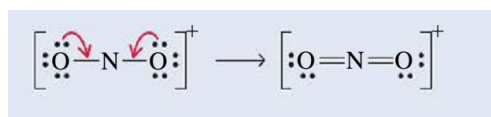
5. Ahora restamos a los electrones de valencia los electrones de los enlaces, los que nos salieron antes, y obtendremos los electrones que no enlazan, los solitarios que permanecen en el átomo y que dividiremos entre 2 para hallar los **pares solitarios**. Dibujamos los pares solitarios

6. Si completada la etapa 5, falta un octeto a uno o más átomos centrales, desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales formando enlaces covalentes múltiples con los átomos centrales. Forme enlaces múltiples hasta que se completen los octetos de todos los átomos, obteniendo una estructura de Lewis satisfactoria.

	e. disponibles	e. necesarios	Enlazantes/solitarios	Estructura

CH ₃ CH ₂ OH	2 C·4 e + 6 H·1 e + 1 O·6 e = 8+6+6=20 e	3 at·8 e + 6 H·2 e = 24+12=36 e	36e-20 e=16 e= 8 pares enlace 20 e-16 e=4 e=2 pares solitarios	
PO ₄ ³⁻	1 P·5 e + 4 O·6 e + 3 e extra = 5+24+3=32 e	5 at·8 e = 40 e	40 e-32 e=8 e= 4 pares enlace 32 e-8 e=24 e=12 pares solitarios	
NH ₄ ⁺	1 N·5 e + 4 H·1 e - 1 e (para ser positivo)=5+4-1=8 e	1 at·8 e + 4 H·2 e = 16 e	16 e-8 e=8 e= 4 pares enlace 8 e-8 e=0 e=0 pares solitarios	

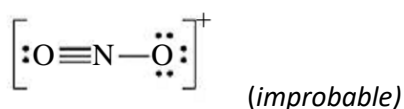
Escriba una estructura de Lewis aceptable para el ion nitronio, NO₂⁺.



NOTA: Este método produce estructuras que siguen estrictamente la regla del octeto, por el modo en el que funciona (ajusta al octeto), por lo que moléculas con octeto incompleto (BF₃, por ejemplo) o con octeto expandido (PCl₅, por ejemplo) no se describirán bien con el.

6.3 Carga formal

En el Ejemplo anterior en vez de escribir para el ion nitronio la estructura de Lewis que hicimos podríamos haber escrito la siguiente estructura.



También podríamos haber dejado como estructura de Lewis del anión fosfato la 1ª, sin el doble enlace, y sin embargo hicimos un doble enlace. ¿Por qué?

Nuestro método de proceder hasta ahora para escribir estructuras de Lewis es sumar los átomos de valencia, procedan del átomo que procedan, y luego repartirlos. Sin embargo, después de tener una estructura de Lewis aceptable se puede volver atrás y establecer de dónde procede cada electrón evaluando la **carga formal**. Las **cargas formales** (CF) son **cargas aparentes** que aparecen sobre **algunos átomos** de una estructura de Lewis cuando esos átomos no han contribuido con igual número de electrones al enlace covalente que les une. En algunos casos, cuando hay más de una posible estructura de Lewis, se utilizan las cargas formales para establecer qué secuencia de átomos o distribución de enlaces es más satisfactoria.

La carga formal de un átomo en una estructura de Lewis es el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis. En una estructura de Lewis los electrones se asignan a los átomos del siguiente modo:

- Contamos todos los electrones de *pares solitarios* como pertenecientes por completo al átomo en que se encuentran.

- **Dividimos todos los electrones de los *pares enlazantes* por igual entre los átomos enlazados.**

Asignar electrones por este procedimiento es equivalente a escribir que:

e asignados a un átomo = e en pares solitarios + e en pares de enlace/2

Como la carga formal es la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis, la carga formal puede expresarse como:

CF = número e de valencia en átomo libre — número e de pares solitarios — (número e de pares enlazantes)/2

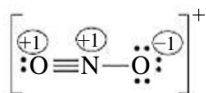
Asignemos las cargas formales a los átomos de la última estructura para el NO_2^+ , comenzando por la izquierda.

$:\text{O} \equiv$ CF = 6 e^- valencia (O) — 2 e^- par solitario — $1/2 \cdot (6 e^- \text{ par enlazante}) = 6 - 2 - 3 = +1$

$\equiv \text{N} -$ CF = 5 e^- valencia (N) — 0 e^- par solitario — $1/2 \cdot (8 e^- \text{ par enlazante}) = 5 - 0 - 4 = +1$

$- \text{O}:$ CF = 6 e^- valencia (O) — 6 e^- par solitario — $1/2 \cdot (2 e^- \text{ par enlazante}) = 6 - 6 - 1 = -1$

Las cargas formales de una estructura de Lewis se indican mediante números inscritos en un círculo, como se muestra en la estructura



A continuación se dan las reglas generales que ayudan a determinar si una estructura de Lewis es aceptable según sus cargas formales.

- La suma de las cargas formales de los átomos en una estructura de Lewis debe ser igual a *cero* para una molécula neutra e igual a la carga para un ion poliatómico, [para la estructura anterior esta suma es: $+1 + 1 - 1 = +1$]
- De ser necesarias cargas formales, éstas deben ser lo menores posible.
- Las cargas formales negativas suelen aparecer en los átomos más electronegativos y las cargas formales positivas en los átomos menos electronegativos.
- Las estructuras con cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes son poco probables.

La estructura de Lewis del ion nitronio NO_2^+ sigue la primera y la segunda de estas recomendaciones, pero no la tercera. A pesar de ser el átomo de O el más electronegativo de la estructura, uno de los átomos de O tiene una carga formal positiva. El fallo más grave es que tampoco sigue la cuarta recomendación. Tanto el átomo de O de la izquierda como el de N adyacente tienen cargas formales positivas. Sin embargo, la estructura de Lewis del NO_2^+ obtenida en el ejemplo tiene solo una carga formal +1 sobre el átomo central de N, sigue las cuatro recomendaciones y es la estructura de Lewis más satisfactoria.

Igual ocurre con el anión fosfato. En la 1ª estructura del anión fosfato, el P tenía CF +1 (5 e del N-4 de sus enlaces) y cada oxígeno -1 (6 e de valencia-6 e solitarios-1 de enlace). Si a un oxígeno cualquiera aplicamos la regla 6 y pasamos un par solitario a uno de enlace conseguimos carga formal 0 para el P y -1 para 3 oxígenos (y 0 para el del doble), disminuimos las cargas formales. La estructura 1ª no es incorrecta, es improbable. Vemos el porqué de la regla nº 6.

7 Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

En el texto hemos estudiado la teoría del solapamiento de enlaces atómicos (la llamada Teoría de Enlace de Valencia) que, junto con la hibridación nos explican las geometrías moléculas bastante correctamente. Sin embargo, la suposición de que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales es sólo una aproximación, ya que cuando uno plantea la ecuación de ondas la plantea para el conjunto de átomos de la molécula como un todo.

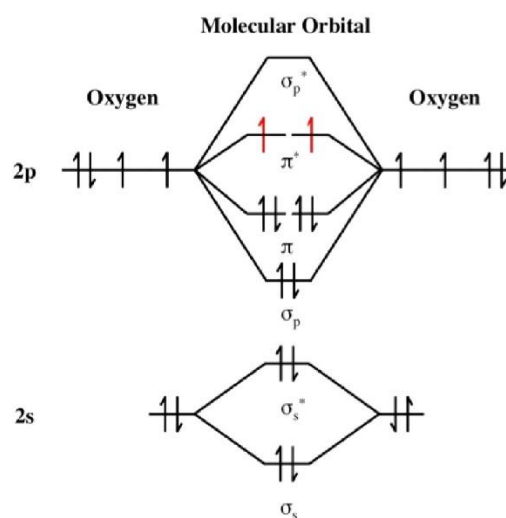
En algunos casos la teoría de enlace-valencia no explica algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Por ejemplo, El O_2 : $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$

Debería ser una sustancia diamagnética al tener todos sus electrones apareados y sin embargo es paramagnética, o sea, que debe tener electrones desapareados. La explicación surge si usamos el modelo de Orbitales Moleculares (OM).

Un OM es un orbital que se forma por la interacción de OA, uno de cada átomo, pero que pertenece a la molécula en su conjunto. Según la teoría de los OM, el número de OM es igual al número de OA que se solapan. El OM de menor energía se forma cuando se solapan dos OA que están en fase (interferencia constructiva). Este orbital contiene a los dos electrones y mantiene a los dos átomos unidos, por lo que se denomina **orbital molecular enlazante**. Sin embargo, se forma otro OM, que posee una energía mayor que la suma de las energías de los dos OA separados. Este **orbital molecular se denomina antienlazante** y es **destrutivo**, es decir, si los electrones se encontraran en este orbital, los dos átomos se repelerían. El orbital antienlazante "corresponde" en la teoría de Lewis al orbital ocupado por aquellos electrones que no se comparten (los pares solitarios). En esta teoría, cada molécula tiene un grupo de orbitales moleculares, y se asume que la función de onda ψ del orbital molecular está escrita de manera aproximada como una simple combinación lineal de los orbitales atómicos constituyentes.

Si los enlaces solapan frontalmente los OM se llamarán σ al enlazante, de menor energía que los OA, y σ^* al antienlazante, al de mayor energía. Cuando se solapan orbitales p se pueden formar σ y σ^* y 2 OM π y su correspondientes π^* , como se ve en la figura inferior. la diferencia entre la energía de los σ y los OA de los que proceden es mayor que la de los π al ser el solapamiento frontal más intenso. Si colocamos ahora los electrones en los distintos OM y seguimos las reglas clásicas (Principio de Pauli, mínima energía y Principio de Hund) vemos que en el OM π^* de la molécula de O_2 hay 2 electrones desapareados, que justifican su paramagnetismo.

Esta teoría, siendo la más completa, es la más compleja y sólo se pone aquí este ejemplo para conocer un poco de su lenguaje.



8 Ecuación de Born-Landé

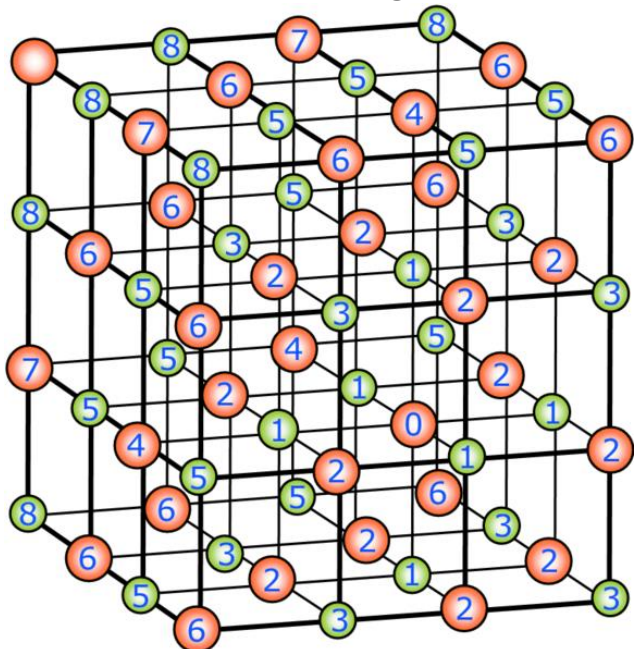
El cálculo teórico de U , siguiendo las leyes de la física, lo hicieron **Born y Landé**, estudiando la suma de todas las posibles energías potenciales eléctricas de cada una de las posibles parejas de iones.

Para formar el cristal (mentalmente) colocaríamos en el espacio vacío un primer ión, etiquetado como 1 o q_1 , al que no habría que aportar energía para colocarlo en su sitio, pues es el primero y no siente fuerza eléctrica de ningún otro previo. Luego llevaríamos otro ion 2, q_2 , al que tendríamos que aportar⁴ una energía potencial eléctrica (debida al 1) $E_{p12} = kq_1q_2/d_{12}$, siendo q_1 y q_2 las cargas de los iones y d_{12} la distancia que los separa = $r_{cattión} + r_{anión}$. Al traer un tercer ion, q_3 , debemos aportarle la energía potencial debida a su interacción con 1 y 2, o sea, $E_{p13} = kq_1q_3/d_{13}$ y $E_{p23} = kq_2q_3/d_{23}$. Hasta ahora llevaríamos, para formar el sistema de 3 cargas, que la energía potencial total $U = E_{p12} + E_{p13} + E_{p23}$. Al final del proceso la energía aportada será $U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N E_{p_{ij}} =$

⁴ Hay que aclarar el uso de la palabra aportar. Si q_1 y q_2 tienen el mismo signo, se repelen, entonces E_{p12} es positiva y si que debemos aportarla para acercar cargas que se repelen, pero si tienen distinto signo, se atraen, E_{p12} será negativa y en este caso no aportamos energía, sino que el proceso libera energía, el sistema disminuirá su energía. Al final hacemos un balance de E_p negativas y positivas y el resultado final será U .

$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{pij}$ (el factor $\frac{1}{2}$ proviene de que en la segunda formula contamos 2 veces cada interaccion y sólo debe contarse una vez).

Veamos como quedaría este cálculo, a modo de ejemplo, para una red de tipo NaCl, alrededor de un cation Na^+ (en el dibujo el etiquetado como 0) habrá 6 aniones a una distancia d (los ①), 12 cationes a una distancia $\sqrt{2}d$ (los etiquetados como ②), 8 aniones a una distancia $\sqrt{3}d$ (los etiquetados como ③), 6 cationes a $2d$ (los etiquetados como ④, de los cuales solo se ven 3), etc. Su energía potencia eléctrica sería (hemos usado que cada catión y anión del NaCl tienen carga e , en valor absoluto):



$$E = -K \frac{e^2}{d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right)$$

Si hacemos lo mismo con el cloro y multiplicamos por el nº de átomos de un mol de compuesto, N_A , obtenemos la energía potencial total E_p . La suma de esa serie infinita se **denomina constante de Madelung, A**, y depende unicamente de factores geométricos, como hemos visto para el NaCl. Para esta red la suma de esa serie vale $A=1,748$ (adimensional). Puede verse detalles de este cálculo en http://en.wikipedia.org/wiki/Madelung_constant

Lo anterior supone iones puntuales, pero los iones son nubes de carga electrónica que se repelen al estar en contacto unas con otras. Para tener en cuenta esto se introduce un termino que mide dicha energía repulsiva a través del denominado **factor de Landé, n**.

El resultado de ambas contribuciones es la conocida como **ecuación de Born-Landé**, que nos permite obtener valores aproximados de U :

$$U = - \frac{K_e Z^+ Z^- e^2 N_A A}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

- **A**: constante de Madelung (depende de la forma de la red)
- **N_A** : número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$
- **Z^+ y Z^-** : cargas iónicas del catión y el anión, sin signo.
- **e** : carga del electrón = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
- **K_e** : cte. eléctrica de la ley de Coulomb = $9 \cdot 10^9$ N·m²/C²
- **d_0** : distancia entre iones.
- **n** : Factor de Landé, que depende de la sustancia (exponentes de Born)

Sustancia	A
NaCl, KCl, KBr	1,7456
CsCl, CsBr, CsI	1,7627
CaCl ₂	2,365
CaF ₂	2,5194
MgF ₂	2,381
Cu ₂ O	2,2212
ZnO	1,4985
ZnS (blenda)	1,6381
TiO ₂ (rutilo)	2,408
SiO ₂ (silice)	2,2197

Tipo de ion	n
He: Li ⁺	5
Ne: Na ⁺ , F ⁻ , O ²⁻	7
Ar: K ⁺ , Cu ⁺ , Zn ²⁺ , Cl ⁻	9
Kr: Rb ⁺ , Ag ⁺ , Br ⁻	10
Xe: Cs ⁺ , Au ⁺ , I ⁻	12