

Enlace químico

SUMARIO

ESQUEMA DE LOS CONTENIDOS

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

DESARROLLO DE LA UNIDAD

1.	Introducción.....	4
2.	Enlace iónico	4
3.	Enlace covalente.....	6
3.1.	Teoría de Lewis.....	7
3.2.	Resonancia.....	9
3.3.	Teoría de la repulsión de pares.....	10
3.4.	Teoría de enlace de valencia.....	13
3.4.1.	Promoción de electrones.....	14

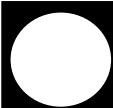
3.4.2. Hibridación de orbitales	15
3.5. Teoría de orbitales moleculares.....	16
4. Propiedades de los enlaces	18
4.1. Paramagnetismo y diamagnetismo.....	18
4.2. Momento dipolar	18
4.3. Porcentaje de carácter iónico.....	19
5. Enlace metálico	19
6. Enlaces entre moléculas covalentes.....	20
7. Naturaleza del enlace y propiedades de las sustancias.....	22
7.1. Compuestos iónicos.....	22
7.2. Sustancias moleculares.....	22
7.3. Sustancias atómicas.....	23
7.4. Sustancias metálicas	23

CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER**PROBLEMAS RESUELTOS****REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

Tras desarrollar en la unidad 3 la estructura del átomo, es decir cómo está formado por partículas subatómicas, cuales son, y los números cuánticos asociados a los electrones, en la Unidad 4 vamos ver como se producen los enlaces entre los distintos átomos para formar las distintas sustancias que componen la materia. Además, veremos una serie de propiedades que se derivan de la tipo y geometría de los enlaces



DESARROLLO DE LA UNIDAD

1. INTRODUCCIÓN

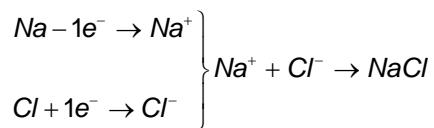
Generalmente, las sustancias están formadas por agrupaciones de átomos unidos por enlaces químicos. El enlace entre dos átomos depende de la configuración electrónica de cada uno de ellos, y más concretamente de la de su nivel más externo, denominado nivel de valencia. El enlace químico supone siempre una disminución de energía respecto a la disposición de los dos átomos separados.

Al unirse dos elementos representativos, cada uno de ellos tiende a alcanzar la configuración de mayor estabilidad, la de gas noble. El enlace entre dos átomos se puede formar por compartición de electrones, o por cesión de electrones de uno a otro.

Para los elementos de transición, una de las configuraciones más estables se alcanza cuando los orbitales *d* están semillenos, es decir, con 5 electrones despareados.

2. ENLACE IÓNICO

La formación de enlace iónico se produce cuando entran en contacto un elemento muy electronegativo (alta electroafinidad) y uno muy electropositivo (bajo potencial de ionización), produciéndose una cesión de electrones hacia el elemento más electronegativo por parte del más electropositivo. La cesión de electrones da lugar a la formación de un anión, ion negativo o átomo cargado negativamente, y de un catión, ion positivo o átomo cargado positivamente, que se mantienen unidos por la fuerza de atracción electrostática.



Cada ion se rodea de tantos iones de signo contrario como permita la estructura, para conseguir reducir al mínimo la energía de la red.

La **valencia iónica** de un elemento en un compuesto iónico es el número de electrones que ha captado o ha cedido para formar el ion correspondiente, en el caso anterior es 1, tanto para el cloro como para el sodio.

El **índice o número de coordinación** de un ion en una red cristalina es el número de iones de signo contrario que lo rodean a la misma distancia.

La **energía reticular** es la energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. Es una medida de la estabilidad del compuesto, siendo éste más estable cuanto mayor es la energía reticular. La energía reticular, U, viene dada por la expresión

$$U = \frac{N_A M Z_1 Z_2 e^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Ecuación 4.1

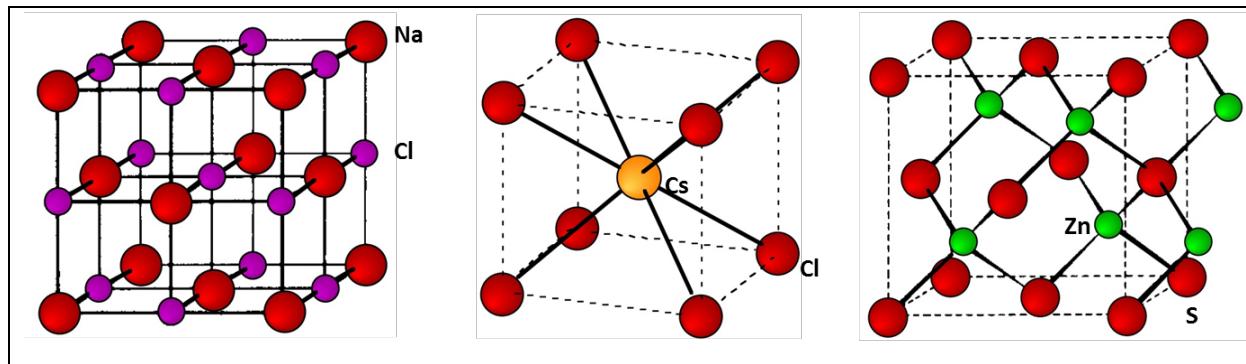
donde N_A es el número de Avogadro, M la constante de Madelung (función de la geometría del cristal), Z_1 y Z_2 son las magnitudes de las cargas del anión y del catión, r_0 es la distancia entre los centros de los iones positivo y negativo, y n es el exponente de Bohr y dependiendo del tipo de cristal adopta valores entre 5 y 9.

De la expresión anterior se deduce que la energía de red aumenta con la carga de los iones y disminuye con la distancia entre ellos.

Cuando no se puede calcular la energía de red mediante la ecuación anterior, se suele utilizar el denominado ciclo de Born-Haber, basado en el principio de conservación de la energía. El calor de formación se define como el calor desprendido en la formación de un mol de compuesto a partir de sus elementos en su estado normal. (véase Problema 5).

Debido a que la atracción es en todas las direcciones por igual (enlace no dirigido), las estructuras de los sólidos iónicos viene determinada por factores geométricos y por la condición de neutralidad eléctrica del edificio cristalino.

La unidad más sencilla de una red tridimensional se denomina celdilla unidad. Los cristales que tienen mayor simetría se presentan en redes de celdas unitarias cúbicas, dando lugar a dos redes distintas que se muestran en la siguiente figura:



Estructuras cúbica centrada en las caras (izquierda), cúbica centrada en el cuerpo (centro) y tipo blenda (derecha).

Mediante la técnica de difracción de rayos X se puede determinar la distancia entre los centros de iones adyacentes. A partir de estas medidas es posible determinar radios iónicos cristalinos.

Normalmente, dependiendo de los radios del catión (r_c) y del anión (r_a) cristaliza con distintas estructuras. Así si

- $r_c/r_a > 0,732$ cristaliza en la red del CsCl
- $0,732 > r_c/r_a > 0,414$, cristaliza en la red del NaCl
- $0,414 > r_c/r_a > 0,225$ cristaliza en la red de la blenda.

También es interesante conocer el número de iones que contiene la celdilla unitaria, para ello pueden seguirse las siguientes reglas:

- Cuando un ion está situado dentro de una celdilla unidad sólo pertenece a ella.
- Cuando un ion está situado sobre una cara de la celda unidad pertenece a dos celdas unidad.
- Cuando un ion está situado sobre una arista pertenece a cuatro celdas unidad.
- Cuando un ion está situado en un vértice pertenece a ocho celdas.

3. ENLACE COVALENTE

Esta unión es la típica entre átomos de elementos **no metálicos** con parecida tendencia a ganar electrones. Cuando se acerca un átomo no metálico a otro, llega un momento en el que las atracciones entre cada uno de los núcleos y los electrones del otro núcleo producen una disminución en la energía. Si se acercan más, empiezan a notarse las repulsiones núcleo-núcleo y electrón-electrón.

Hay una cierta longitud en la que la energía del conjunto es mínima, que es la distancia de enlace.

3.1. TEORÍA DE LEWIS

Los gases nobles son muy estables, reaccionando sólo en condiciones extremas. Excepto el He ($1s^2$), todos los demás tienen una configuración ns^2np^6 , es decir, ocho electrones en su capa de valencia. Lewis sugirió la idea de que los átomos pueden ganar estabilidad compartiendo electrones con otros átomos, formando enlaces mediante pares de electrones, de forma que los átomos implicados adquieran la configuración del gas noble más próximo a ellos en la tabla periódica.

EJEMPLO 1

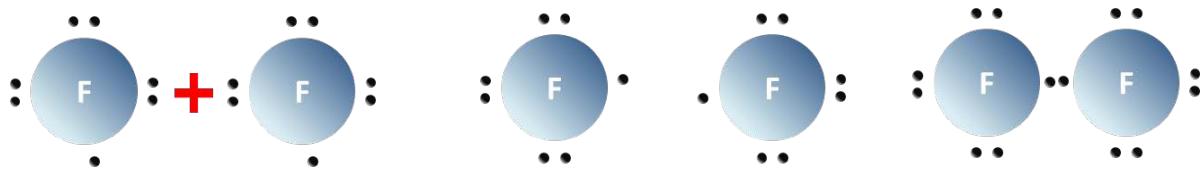
Represéntese la molécula de fluor.

En la molécula de flúor, F_2 , los dos átomos están unidos por un enlace covalente.

El átomo de F, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^5$, presenta siete electrones en su capa de valencia ($2s^2 2p^5$), y se puede representar como una esfera que está rodeada por los siete electrones de su capa más externa.

La unión con otro átomo de F se representa como se indica en la figura

Obsérvese que cada átomo se encuentra rodeado por ocho electrones, que es la estructura del gas noble neón. Los dos electrones compartidos constituyen el enlace covalente. Y las estructuras en las que los puntos representan electrones se denominan estructuras de Lewis. Suele utilizarse un trazo recto para representar un enlace covalente entre dos átomos, es decir $F-F$. También se suele utilizar para representar un par de electrones solitarios.



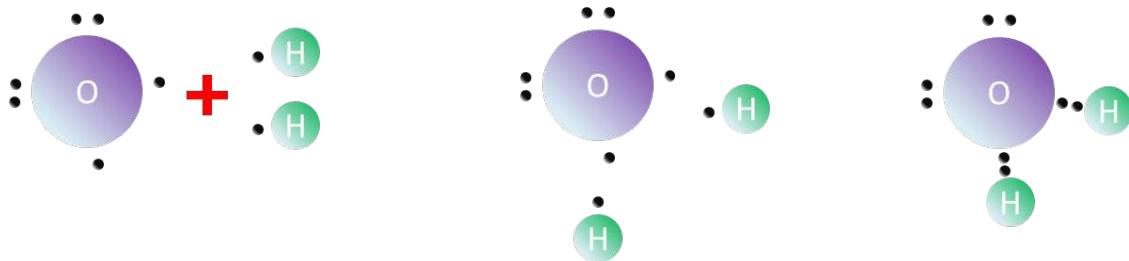
EJEMPLO 2.

Represéntese la molécula de agua.

El átomo de O, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^4$, presenta siete electrones en su capa de valencia ($2s^2 2p^4$), y se puede representar como una esfera que está rodeada por los seis electrones de su capa más externa. A su vez el H, cuya configuración electrónica es $1s^1$, presenta un único electrón en su capa de valencia.

En la siguiente figura se muestra como sería la molécula de agua, en que el oxígeno uniéndose al hidrógeno consigue los ocho electrones en su capa de valencia, consiguiendo así la estructura del gas

noble neón, y el hidrógeno dos consiguiendo también la estructura del gas noble helio. Se representaría como H-O-H.



EJEMPLO 3

Represéntese la molécula de oxígeno.

A veces dos átomos comparten más de un par de electrones, dando lugar a los enlaces múltiples. Por ejemplo, el oxígeno ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$) se presenta formando enlaces dobles entre sus átomos. Obsérvese que con este tipo de unión los dos átomos alcanzan la configuración de gas noble.



La regla del octeto no explica correctamente muchas de las moléculas existentes. Es válida para predecir la estequiometría e incluso la geometría de las moléculas.

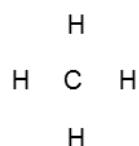
Reglas para dibujar las estructuras de Lewis

- Dibujar el esqueleto de la molécula uniendo los átomos mediante enlaces simples.
- Contar el número total de electrones de valencia.
- Restar dos electrones por cada enlace simple que se haya dibujado utilizando la regla, y distribuir los demás electrones como pares de electrones no compartidos, de forma que cada átomo tenga, siempre que sea posible, 8 electrones.

EJEMPLO 4

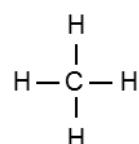
Dibujar la estructura de Lewis de la molécula CH₄.

El esqueleto de la molécula será:



Número de electrones de valencia serán 4 del átomo de carbono y 1 de cada átomo de hidrógeno, en total 8,

A continuación, se dibuja un trazo recto (2 electrones) por cada enlace. Como son 4 enlaces, suman en total los 8 electrones de valencia.



3.2. RESONANCIA

Se denomina *resonancia* cuando existe la posibilidad de representar una molécula mediante diferentes estructuras de Lewis y a cada una de estas estructuras se las denomina formas resonantes. Esto implica que los electrones que forman los enlaces de las formas resonantes están deslocalizados, y esta deslocalización hace sean estructuras muy estables.

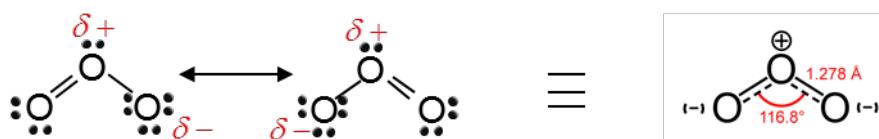
Cada una de las estructuras resonantes, aisladamente no describen las propiedades de la sustancia.

Cuanto mayor sea el número de formas resonantes que presenta la estructura aumenta la estabilidad de la sustancia. La energía de enlace de una sustancia descrita por estructuras resonantes es mayor de la que cabría esperar si únicamente se representaría mediante una estructura de Lewis, siendo la energía de resonancia la correspondiente a esta estabilidad adicional.

EJEMPLO 6

La molécula de ozono presenta una estructura angular con dos enlaces iguales.

Sin embargo serían posibles dos estructuras de Lewis distintas, que se muestran en la figura.



Además podemos ver hacia cuál de los oxígenos están desplazados los electrones, provocando que haya un diferencial de carga negativa ($\delta -$) en los oxígenos terminales, mientras que en el oxígeno central habría una pequeña carga positiva ($\delta +$). Por tanto, esta molécula sería polar, ya que tendría un pequeño polo positivo en el átomo central y negativo en los laterales.

Si la molécula tuviera una de las dos estructuras resonantes, daría lugar a un enlace más corto (O=O) que otro (O-O), pero se comprueba experimentalmente que ambos enlaces tienen la misma longitud.

Para poder representar ambas estructuras simultáneamente (la molécula real) se dibuja una línea de puntos que representa el par de electrones de enlace “deslocalizado”. Esto significa que el enlace real no sería ni sencillo ni doble, sería una mezcla de ambos.

3.3. TEORÍA DE LA REPULSIÓN DE PARES

La teoría de Lewis explica algunas de propiedades de algunas sustancias, y en particular la geometría de las moléculas, por poner un ejemplo sencillo, la molécula de agua se representaría según la teoría de Lewis en línea (H-O-H), sin embargo no es lineal. Para conseguir determinar la geometría de las moléculas se utiliza una teoría que fue publicada por Gillespie en 1970, conocida como VSEPR (del inglés: Valence Shell Electron Pair Repulsion), o RPECV (Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia)

La teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia permite explicar la geometría de los compuestos covalentes, considerando la repulsión de los pares de electrones situados alrededor del átomo central (véase Tabla siguiente). Los pares de electrones situados alrededor de un átomo se repelen, de forma que estos se sitúan lo más alejado posible unos de otros. La intensidad de la fuerza de repulsión entre pares sigue el orden:

$$(Par\ no\ compartido - par\ no\ compartido) > (par\ no\ compartido - par\ de\ enlace) \gg (par\ de\ enlace - par\ de\ enlace)$$

En la siguiente tabla se representa la distribución de los pares estructurales y como sería la geometría de la molécula. En rosa se representa el átomo central, en blanco los átomos enlazados, y en amarillo el orbital ocupado por electrones.

Nº de pares estructurales	Geometría de los pares	Pares de enlace	Pares solitarios	Forma de la molécula	Ejemplo
2		2	0		 CO_2
3		3	0		 NH_3
		2	1		 BF_3
4		4	0		 CH_4
		3	1		 NH_3
		2	2		 H_2O
5		5	0		 PCl_5

		4	1		
		3	2		
		2	3		
		6	0		
6		5	1		
		4	2		

Según esto, en el caso de que haya pares de electrones solitarios (que no forman enlace) se sigue el mismo esquema que para los pares de enlace. Por tanto, habrá que tener en cuenta los átomos alrededor del átomo central y los pares solitarios que, aunque son transparentes para la forma de la molécula sí que afectan a la geometría. Por otro lado, los pares de electrones solitarios ocupan un espacio mayor, y más cercano al átomo que los pares que forman el enlace, ya que mientras que los solitarios son atraídos por un único núcleo los que están formando el enlace son atraídos por dos

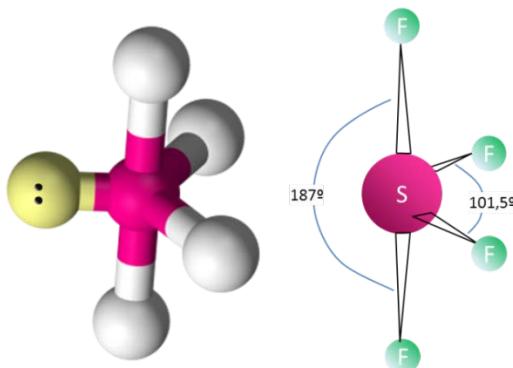
núcleos. Por tanto, para disminuir las repulsiones, los ángulos tienen que ser mayores alrededor de los pares solitarios y decrecer en el orden. Visto de otra forma, los pares de electrones solitarios ejercen un papel repulsor respecto a los átomos que se enlazan al átomo central.

Pongamos un ejemplo, en una molécula con pares solitarios que tuviese una geometría electrónica tetraédrica, el ángulo teórico sería de $109,5^\circ$ sin embargo en la realidad los ángulos son mayores en torno a los pares solitarios y, por tanto, menores entre los pares de electrones de enlace. Así, el ángulo H–O–H en el agua es de 105° , y el H–N–H en el amoniaco es de 107° .

Otro ejemplo es el siguiente

EJEMPLO 5.

En el SF_4 el azufre está en el centro de una bipirámide tetragonal, en la cual en cuatro de los vértices están los 4 átomos de F y en uno de los vértices ecuatoriales está el par de electrones solitario del azufre, de forma que el azufre está rodeado de 10 electrones, (2 de cada enlace y dos del par solitario), como se puede ver en la figura en la que se muestra como sería la disposición de los cinco pares de electrones del azufre que minimizan la repulsión entre ellos, y la geometría para la molécula de SF_4 . El ángulo entre los dos flúor ecuatoriales se cierra de 120° a $101,5^\circ$, y el de los axiales de 180° a 187° . Como hemos dicho anteriormente, lo que hace el par de electrones solitario es repeler al resto de átomos que forman el enlace haciendo variar estos ángulos.



Elaboración propia

3.4. TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA

Los electrones que forman parte de los enlaces no son estáticos, como puede sugerir la teoría anterior, sino que se mueven preferentemente en una zona determinada. El enlace covalente se forma debido a que están moviéndose con mucha más frecuencia dentro de la zona situada entre ambos

átomos (recuérdese concepto de orbital atómico). De esta forma, se aminoran las repulsiones electrostáticas entre ambos núcleos disminuyendo la energía del sistema.

Según esta teoría, el enlace se forma por solapamiento de los orbitales que contienen esos electrones, para lo cual es necesario que los orbitales estén orientados de forma adecuada. Como los electrones que forman el enlace pueden estar tanto en su orbital original como en el del átomo con el que forman enlace, según el principio de exclusión de Pauli, deben tener spines opuestos. El enlace será tanto más fuerte cuanto mayor sea el solapamiento. Por ello, los solapamientos frontales producen mayor estabilidad en la molécula que los laterales.

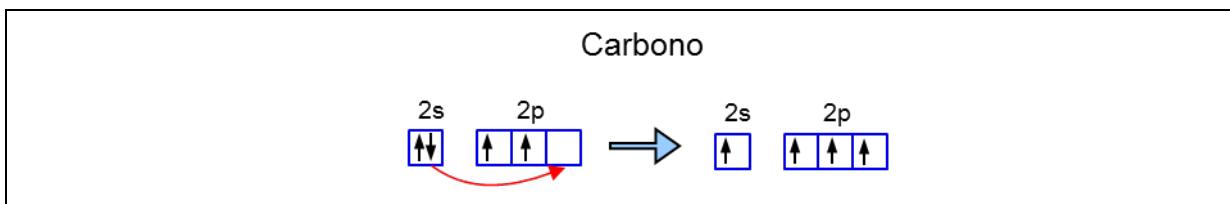
El solapamiento frontal da lugar a enlaces σ , y el solapamiento lateral a enlaces π . Los enlaces π son los responsables de la formación de dobles y triples enlaces. (ver ejemplo 6)

El recubrimiento o solapamiento de dos orbitales atómicos da lugar a un orbital molecular localizado o de valencia.

Se denomina covalencia de un elemento al número de enlaces covalentes que puede formar, es decir, al número de electrones despareados (lo que en formulación también llamaos valencia del elemento).

3.4.1. Promoción de electrones

A la vista de la estructura electrónica del carbono ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) cabría esperar una covalencia 2 (que actuara con valencia 2) ya que tiene en su capa de valencia un par de electrones despareados en orbitales p. Sin embargo, el carbono forma compuestos del tipo CH_4 (es decir actúa con valencia 4). Este hecho se puede explicar admitiendo que uno de los electrones del orbital 2s es capaz de promocionar, (pasar) al orbital 2p vacío, como se aprecia en la siguiente figura.



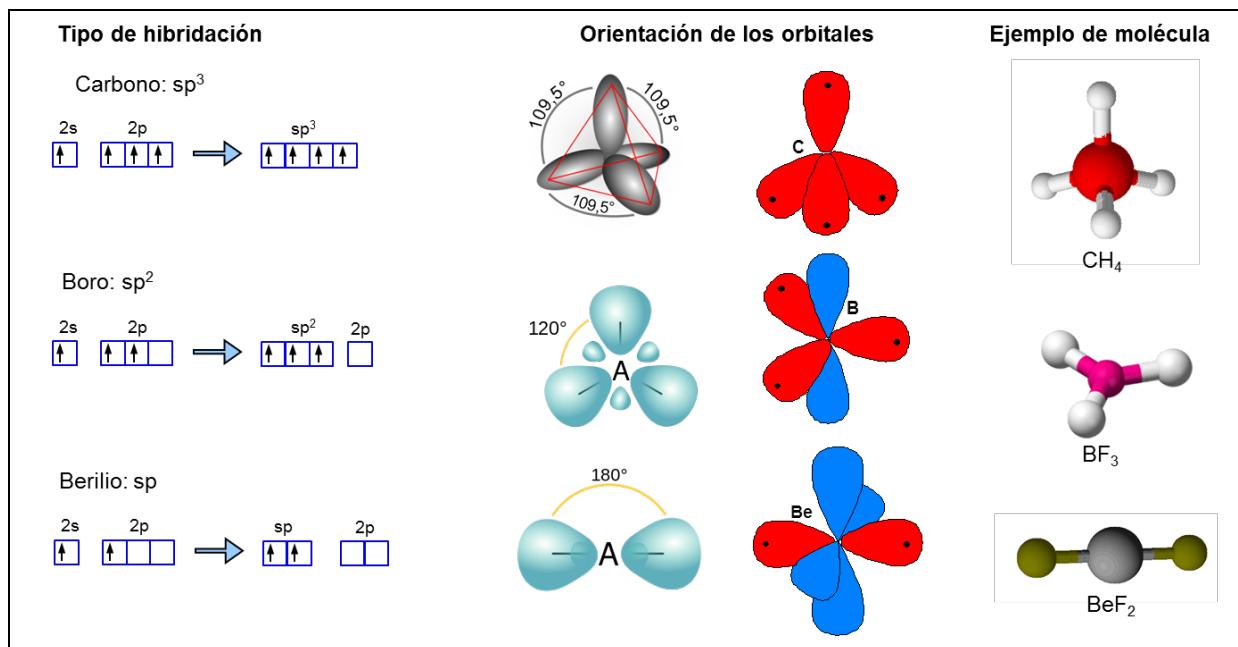
Promoción de un electrón a la capa 2p (Elaboración propia)

Esto es posible ya que ambos orbitales poseen energías muy próximas, (ver diagrama de Moller en la unidad anterior), y la energía que se libera cuando se formen cuatro enlaces covalentes compensa sobradamente la energía que se necesita para la promoción de este electrón desde un orbital 2s al orbital 2p.

3.4.2. Hibridación de orbitales

La hibridación es la formación de orbitales a partir de orbitales con geometría diferente unificando la geometría de los orbitales, y la geometría final sería una combinación de los orbitales originales.

Ponemos el ejemplo de la molécula de etano, CH₄, en la que sus cuatro enlaces son indistinguibles, y forman ángulos de 109°28 en la dirección de los vértices de un tetraedro regular. Esto no se puede explicar únicamente por la promoción de electrones, sino suponiendo que además de la promoción hay un proceso de mezcla e igualación (hibridación) del orbital s y de los tres orbitales p, dando lugar a cuatro orbitales iguales que los denominamos orbitales híbridos sp³ por ser la combinación de un s y tres p (véase Figura). El solapamiento frontal con un orbital s daría lugar a la formación de un enlace covalente.



Ejemplos de hibridación de sp. (Elaboración propia con Jmol y ChemS)

A continuación, se presenta una tabla con los distintos tipos de orbitales híbridos y su geometría.

molécula	geometría hibridación ejemplo	metales de transición
AX ₂	lineal (180°) hibridación sp BeF ₂ , CO ₂	angular (90°) hibridación sd VO ²⁺
AX ₃	trigonal plana (120°) hibridación sp ²	piramidal trigonal (90°) hibridación sd ²

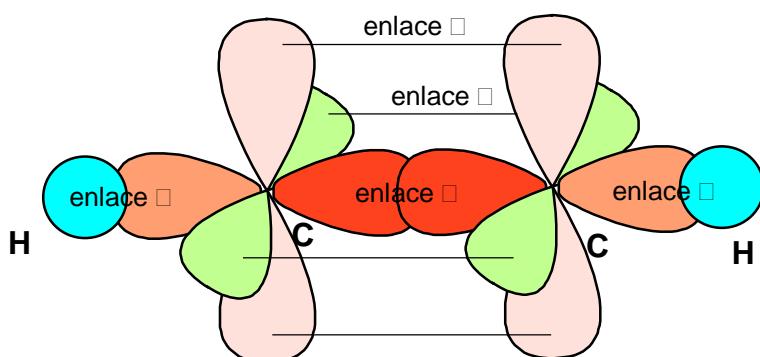
	$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	CrO_3
AX_4	tetraédrica (109.5°) hibridación sp^3 CCl_4	tetraédrica (109.5°) hibridación sd^3 MnO_4^-
AX_5		pirámide cuadrada ($73^\circ, 123^\circ$) hibridación sd^4 $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$
AX_6		prisma trigonal ($63.5^\circ, 116.5^\circ$) hibridación sd^5 $\text{W}(\text{CH}_3)_6$

Los orbitales híbridos además de utilizarse para la formación de enlaces pueden alojar pares de electrones libres. Una vez que se conocen las direcciones de los orbitales que forman el enlace se puede conocer la geometría de las moléculas.

EJEMPLO 6

Uno de los ejemplos más típicos es el de la molécula de etino (acetileno),

En esta molécula tendremos una hibridación sp , por tanto, la geometría de la molécula será lineal. Se forma un enlace σ entre los átomos de carbono (al solapar los dos orbitales sp de cada átomo de carbono), otro enlace σ entre el otro orbital sp de cada carbono con los orbitales s de los hidrógenos. Los dos enlaces π se forman entre los orbitales p sin hibridar de cada átomo de carbono, un enlace π entre los orbitales p_y y otro entre los p_z .



Fuente: Elaboración propia

3.5. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES

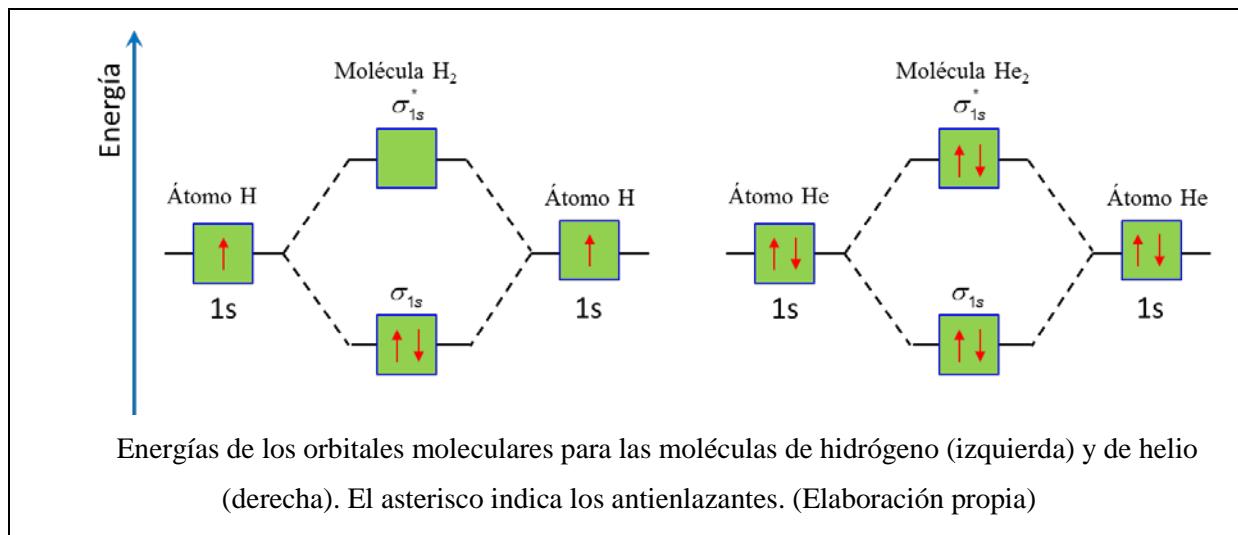
Igual que los electrones en el átomo se sitúan en orbitales atómicos, cuando éstos forman parte de moléculas se situarán en orbitales moleculares que no pertenecen a un átomo en concreto sino al 16

conjunto de la molécula. Los orbitales moleculares están definidos por números cuánticos y siguen el principio de exclusión de Pauli.

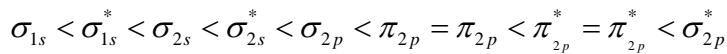
Los orbitales moleculares se forman por combinación de orbitales atómicos. La combinación de dos orbitales atómicos da lugar a dos orbitales moleculares, uno de menor energía, orbital enlazante, y otro de mayor energía, orbital antienlazante (véase a figura siguiente). La formación y llenado de orbitales moleculares obedecen a las siguientes reglas:

- El número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinaron.
- Los orbitales moleculares se ordenan según energías crecientes.
- Los electrones de valencia se distribuyen en los orbitales moleculares disponibles, teniendo en cuenta que:
 - Un orbital molecular puede contener dos electrones como máximo.
 - Un electrón siempre ocupa el orbital molecular de menor energía entre los disponibles.
 - Si tiene disponibles varios orbitales de igual energía, primero se semiocupan (regla de Hund).
 - Los dos electrones que ocupan un orbital deben tener espines contrarios.

Presenta analogías a la teoría de orbitales atómicos.



El orden de las energías de los distintos orbitales moleculares depende de la clase de átomos que forman el enlace. Con alguna excepción, para enlaces entre átomos de elementos del mismo tipo o muy próximos en la tabla periódica sería la siguiente



Orden de enlace se puede obtener sabiendo los electrones que están situados en orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes, mediante la siguiente expresión

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}(\text{electrones enlazantes} - \text{electrones antienlazantes})$$

Esta teoría está ampliamente aceptada ya que es capaz de justificar el comportamiento magnético de las moléculas que estudiaremos a continuación.

4. PROPIEDADES DE LOS ENLACES

Algunas propiedades que son función del tipo de enlace son las que vemos a continuación.

4.1. PARAMAGNETISMO Y DIAMAGNETISMO

Las moléculas paramagnéticas son aquellas que tienen algún electrón desapareado. Tienen la propiedad de ser atraídas por un campo magnético.

Las moléculas diamagnéticas son aquellas que tienen todos sus electrones apareados. Tienen la propiedad de ser repelidas por un campo magnético.

4.2. MOMENTO DIPOLAR

Cuando dos átomos de distinta electronegatividad se unen por enlace covalente el par de enlace está más próximo al átomo más electronegativo, creándose una carga parcial positiva, δ^+ , en el menos electronegativo, y una carga parcial negativa δ^- en el más electronegativo. Se dice que el enlace está polarizado. Estos enlaces presentan un momento dipolar, μ , definido por

$$\mu = \delta \vec{l}$$

siendo \vec{l} el vector cuyo origen está en el lado positivo y su extremo en el negativo. El momento dipolar se suele expresar en debye (D),

siendo $1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ uee} \cdot \text{cm} = 3,3356 \times 10^{-30} \text{ Culombio} \cdot \text{m}$

(uee=unidad electrostática de carga)

Una molécula es polar si el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces y de los pares de electrones es distinto de cero. Puede suceder que, aunque los enlaces tengan un momento dipolar se compensen dentro de la molécula, y el resultado es que sea una molécula apolar.

El momento dipolar de una molécula es la propiedad más importante, y está íntimamente relacionada con la distribución de carga de dicha molécula, y se puede medir de forma experimental. El momento dipolar define la mayoría de las propiedades de la molécula, como la solubilidad, carácter ácido o básico, etc.

4.3. PORCENTAJE DE CARÁCTER IÓNICO

El porcentaje de carácter iónico se puede calcular dividiendo el momento dipolar del enlace entre el momento dipolar que tendría considerando el enlace completamente iónico.

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{observado}}}{\mu_{\text{teórico}}} \cdot 100$$

El porcentaje de carácter iónico que se le puede asignar a un enlace covalente se puede calcular empíricamente conociendo las electronegatividades, X_A y X_B de los átomos unidos por él, siendo $X_A > X_B$ para que las diferencias sean positivas

Las ecuaciones utilizadas son:

$$\% \text{ carácter iónico} = 100 \left[1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)} \right] \text{ (ecuación de Pauling)}$$

$$\% \text{ carácter iónico} = 16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2 \text{ (ecuación de Hannay Smith)}$$

aunque la segunda da resultados más concordantes con los datos experimentales.

5. ENLACE METÁLICO

Los átomos de los metales se unen mediante enlace metálico. Estos átomos tienen pocos electrones de valencia, pero con libertad para moverse por toda la estructura de iones positivos que se forma debido a la existencia de muchos orbitales de valencia vacíos. Las condiciones que un átomo debe tener para formar enlace metálico son:

Potencial de ionización bajo, es decir, facilidad para ceder electrones.

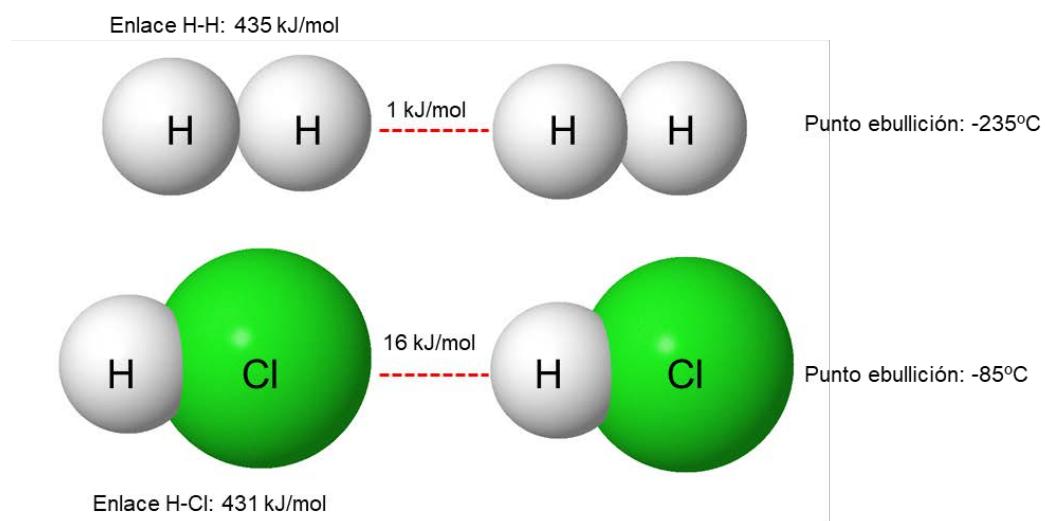
Orbitales de valencia vacíos, para que los electrones circulen con facilidad.

Se puede explicar según la teoría de orbitales moleculares. Los orbitales atómicos de igual energía dan lugar a orbitales moleculares muy próximos en energía constituyendo una banda de energía, en lugar de niveles discretos. Si esta banda no está llena de electrones, éstos podrán circular con facilidad por todo el metal.

6. ENLACES ENTRE MOLÉCULAS COVALENTES

Las fuerzas que mantienen unidos los átomos dentro de la molécula son covalentes, pero también existe fuerzas que unen unas moléculas con otras de su entorno, aunque estas son mucho más débiles y que se denominan fuerzas intermoleculares, incluso entre átomos individuales que no forman enlace como son los gases nobles.

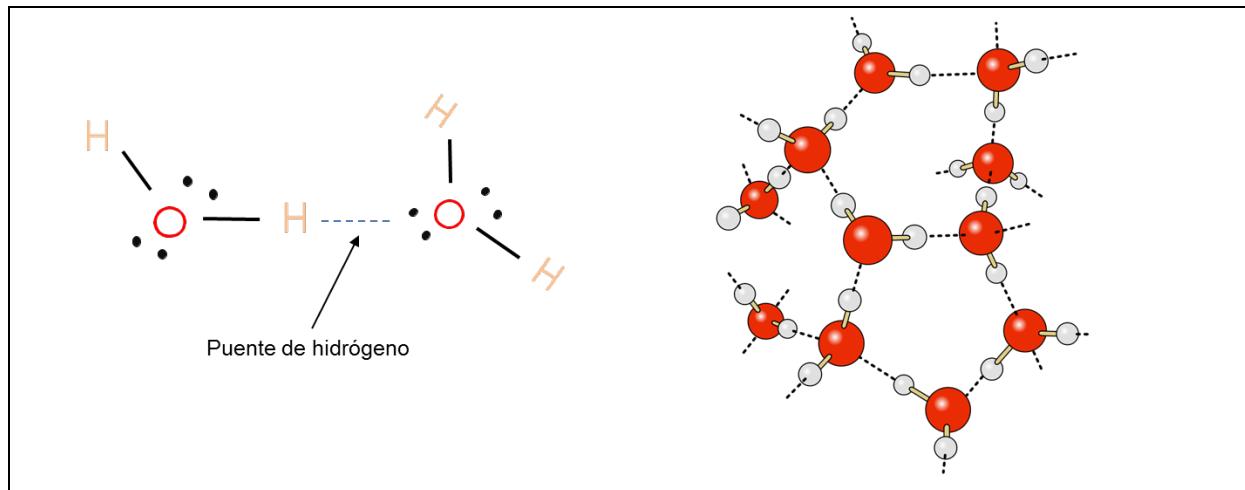
Cuanto más intensa es la **fuerza intermolecular** que une las moléculas, **mayor serán los puntos de fusión y ebullición**, porque son éstas las fuerzas que debemos vencer para separar unas moléculas de otras. Es importante remarcar que no hay que romper el enlace H-H, ni el H-Cl, para realizar cambios de estado. Si nos fijamos en la siguiente figura podemos ver las moléculas de hidrógeno (H_2) y cloruro de hidrógeno (HCl) como las fuerzas intermoleculares son mucho menores que la energía de enlace. En efecto, como vemos en los dos casos anteriores, el HCl, que presenta fuerzas intermoleculares mucho más intensas, tiene un punto de ebullición $167^{\circ}C$ más elevado que el del hidrógeno. En el hidrógeno es necesario aportar 1 kJ/mol mientras que en el HCl son 16 kJ/mol para producir cambios de estado.



Fuente: Elaboración propia

Las moléculas covalentes pueden unirse entre sí mediante fuerzas intermoleculares, pero estas últimas no siempre tienen la misma intensidad. Si nos preguntamos de qué va depender la mayor o menor intensidad de las fuerzas intermoleculares, la respuesta es sencilla, ya que esencialmente, depende de la polaridad de la molécula, es decir se unen unas con otras por fuerzas electrostáticas. Es en base a este criterio, el de la polaridad, se puede establecer una clasificación de las fuerzas intermoleculares. Así, tendremos de menos a más fuerza en el enlace intermolecular:

- **Fuerzas intermoleculares entre moléculas apolares.** Reciben el nombre de fuerzas dipolo instantáneo – dipolo inducido, o también fuerzas de dispersión o fuerzas de London. En este caso, la mayor intensidad de este tipo de fuerzas dependerá de la masa. A mayor masa molecular, mayores fuerzas de dispersión y, por tanto, mayores puntos de fusión y de ebullición. No obstante, en general son fuerzas de carácter muy débil, son las más débiles de todas las fuerzas intermoleculares.
- **Fuerzas intermoleculares entre moléculas polares.** En este caso tenemos tres tipos:
 - **Fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido.** Se trata de fuerzas entre un dipolo permanente con una molécula que no presenta polaridad, por ejemplo, el CO con una molécula de H₂
 - **Fuerzas dipolo – dipolo o fuerzas de Van der Waals.** Se trata de fuerzas entre dipolos permanentes (por diferencia de electronegatividad entre los átomos en moléculas cuyos dipolos no se anulan por geometría), como por ejemplo entre moléculas de CO
 - **Enlaces de hidrógeno.** Se presenta cuando la molécula tiene enlaces formados por un átomo de hidrógeno y un átomo pequeño y muy electronegativo, como flúor, nitrógeno u oxígeno, como puedes ver en la imagen. Realmente es un caso particular de moléculas con dipolo. La atracción electrostática entre ambos átomos da lugar al enlace de hidrógeno (véase la figura siguiente). La energía de este enlace es mucho menor que la del enlace covalente, entre 10 y 20 veces menor, pero mucho mayor que la atracción que pueda haber entre otro tipo de moléculas.



Formación de puente de hidrógeno entre moléculas de agua

7. NATURALEZA DEL ENLACE Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

Las propiedades de las sustancias suelen ser consecuencia de los enlaces que existen entre los átomos y moléculas. Por tanto, se podrán predecir algunas propiedades conociendo los enlaces que presentan. Se suelen clasificar en función de los enlaces en las sustancias siguientes.

7.1. COMPUESTOS IÓNICOS

En los compuestos iónicos el enlace se forma por una interacción electrostática fuerte. No existen moléculas aisladas, sino una ordenación cristalina de iones, por tanto, no podremos hablar de la molécula de NaCl o de ClCs, sino de cristales de estas sustancias. Algunas propiedades que presentan son

- Sólidos poco volátiles, con puntos de fusión y de ebullición bastante elevados.
- Únicamente tienen conductividad eléctrica si están disueltos o fundidos, para que puedan moverse los iones.
- Algunos presentan solubilidad en agua y en líquidos polares.
- Son duros y frágiles.

7.2. SUSTANCIAS MOLECULARES

Estas sustancias están formadas por moléculas. Además, existen interacciones entre las moléculas (enlaces). Algunas propiedades que presentan son

- Volátiles, teniendo a temperatura ambiente una presión de vapor apreciable.
- Tienen puntos de fusión y ebullición bajos.
- Son aislantes y no conducen la corriente eléctrica en estado puro. Únicamente presentan conductividad algunos si están disueltos en agua, como el ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno disuelto) al disociarse y formarse iones disueltos en el agua.
- Las sustancias polares se disuelven en sustancias que también son polares, y las sustancias que son apolares se disuelven en sustancias que también son apolares. Se suele decir que semejante disuelve a semejante

7.3. SUSTANCIAS ATÓMICAS

Estas sustancias sólidas están constituidas por una gran red cristalina de átomos unidos por enlaces covalentes. Al igual que en el enlace iónico, no existen moléculas individuales. Son ejemplos el diamante y la sílice.

- Son sólidos frecuentemente duros.
- Altos puntos de fusión (mayores de 1000°C).
- Insolubles en los disolventes habituales.
- Baja conductividad eléctrica.

7.4. SUSTANCIAS METÁLICAS

Estas sustancias están formadas por enlace metálico, en la que los electrones de valencia están deslocalizados, algunos ejemplos son el cobre, hierro, cinc, aluminio, etc. Las propiedades que presentan son

- No volátiles a temperatura ambiente, excepto el mercurio.
- Buenos conductores térmicos y eléctricos.
- Sus puntos de fusión suelen ser entre moderados o altos. Desde el mercurio -38,4°C al wolframio 3410°C, existe gran variedad de puntos de fusión, pero suelen ser superiores a 500°C.
- Insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes comunes.
- Dúctiles y maleables, esto es debido a la presencia de defectos en la red llamadas dislocaciones.



CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER

De esta Unidad didáctica 4 es imprescindible conocer los siguientes conceptos clave:

- Enlace covalente
- Enlace iónico
- Enlace metálico
- Enlaces intermoleculares
- Estructura de Lewis
- Hibridación
- Orbital
- Resonancia



PROBLEMAS RESUELTOS

Problema 1. Dados los elementos A, B y C de números atómicos 19, 17 y 12, respectivamente, indique, razonando la respuesta:

- Estructura electrónica de sus respectivos estados fundamentales;
- Tipo de enlace formado cuando se unen A y B y cuando se unen entre sí átomos de C.

Solución

Las respectivas configuraciones electrónicas de estos tres átomos son:

A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ Se encuentra en el Grupo 1, Periodo 4. Es el **potasio**

B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Se encuentra en el Grupo 17, Periodo 3. Es el **cloro**

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ Se encuentra en el Grupo 2, Periodo 3. Es el **magnesio**

Cuando se unen A y B el elemento A es un metal cuya electronegatividad es baja por lo que tiende a ceder sus electrones de valencia, mientras que el elemento B es un no metal cuya electronegatividad es alta por lo que tiende a ganar electrones para completar su capa electrónica externa. Por tanto, el elemento A cederá su electrón al elemento B, quedando ambos con las cargas: A $^{1+}$ y B $^{1-}$, formándose entre ambos un **enlace iónico**.

El elemento C es también un metal, con una electronegatividad baja, por lo que no tiene tendencia a ganar electrones para completar su última capa (necesitará 6 electrones) por lo que cuando se une a otro átomo de ese mismo elemento, entre ambos se formará un enlace metálico.

Problema 2. Indique razonadamente qué tipo de enlace o fuerza de atracción se rompe al:

- Fundir Bromuro de Litio
- Disolver bromo molecular en tetracloruro de carbono
- Evaporar agua

Solución

Para determinar qué enlaces se rompen debemos tener en cuenta qué es lo que realmente sucede cuando tienen lugar los procesos indicados.

- Fundir Bromuro de Litio

El Bromuro de litio (LiBr) es un compuesto iónico por lo que en estado sólido cada uno de los iones: Li^+ ó Br^- se encuentra en su red cristalina rodeado de otros iones de signo contrario que lo hacen permanecer en su posición.

Cuando se funde el cristal, se rompen estos enlaces y los iones pueden ya moverse con cierta libertad (estado líquido), por lo que en este proceso se rompen los enlaces iónicos existentes entre los iones Litio (Li^+) y Bromuro (Br^-).

b) Disolver bromo molecular en tetracloruro de carbono.

El bromo molecular (Br_2) es un compuesto líquido en el cual coexisten dos tipos de enlaces: Los enlaces intramoleculares, entre los dos átomos de bromo que conforman la molécula son enlaces covalentes puros y como tales son enlaces fuertes, mientras que los *enlaces intermoleculares*, que mantienen unidas unas moléculas con otras son enlaces por fuerzas de Van der Waals, y por tanto débiles.

Cuando se produce la disolución en tetracloruro de carbono, que es un disolvente apolar, se rompen los enlaces intermoleculares por fuerzas de Van del Waals, manteniéndose el bromo molecular como tal en la disolución.

c) Evaporar agua.

La evaporación es un proceso en el cual una sustancia pasa de estado líquido a gaseoso a una temperatura inferior a su temperatura de ebullición. En el caso del agua a la presión normal (1 atm) este fenómeno se produce entre 0°C y 100°C. El agua (H_2O) es un por tanto un compuesto líquido en el cual coexisten dos tipos de enlaces: Los *enlaces intramoleculares*, entre los dos átomos de Hidrógeno con el de Oxígeno que conforman la molécula, son enlaces covalentes parcialmente iónicos por lo que están polarizados, con los electrones del enlace más próximos al átomo de Oxígeno. Por ello, y debido también a la hibridación sp^3 del átomo de Oxígeno, la molécula de agua está polarizada, mientras que los *enlaces intermoleculares*, que mantienen unidas unas moléculas con otras se deben a esta polarización y se forman debido a la atracción del átomo de Oxígeno de una molécula (el cual tiene un exceso de carga negativa) hacia un átomo de Hidrógeno de otra molécula de agua contigua, con la cual formará un enlace intermolecular por Puente de Hidrógeno.

Cuando se produce la evaporación del agua, las moléculas permanecen como tales (H_2O) pero se romperán sus enlaces por puente de hidrógeno con otras moléculas vecinas de manera que el agregado molecular sea más pequeño y pueda existir en estado gaseoso.

Problema 3. Explicar razonadamente la disminución de la dureza en los siguientes compuestos.

Compuesto	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
dureza	9,0	6,5	4,5	3,5	3,2

Solución

En los compuestos iónicos, la dureza depende de la energía reticular, por tanto, cuanto mayor sea la energía de la red, mayor dureza tendrá el cristal, y más difícil será deformarlo permanentemente, o rayar su superficie. Recordemos que la energía reticular viene dada por

$$U = \frac{N_A M Z^+ Z^- e^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Como el anión es el mismo en todos los casos compararemos los cationes. Si los buscamos en la tabla periódica veremos que son todos de elementos alcalinotérreos, todos tienen dos cargas positivas, entonces, la energía reticular será mayor cuanto menor sea el radio del catión (está en el denominador), y por tanto y como dentro de un grupo el radio aumenta al aumentar el número atómico, quedará

Radio iónico	$\text{Be}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
Energía de red	$\text{BeO} > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$
Dureza	$\text{BeO} > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$

Problema 4. Explicar razonadamente la disminución de los puntos de fusión en los siguientes compuestos.

Compuesto	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Distancias interatómicas (Å)	2,31	2,64	2,90	3,11
Puntos de fusión (°C)	988	801	740	660

Solución

Los puntos de fusión y ebullición nos dan idea de la estabilidad en compuestos iónicos

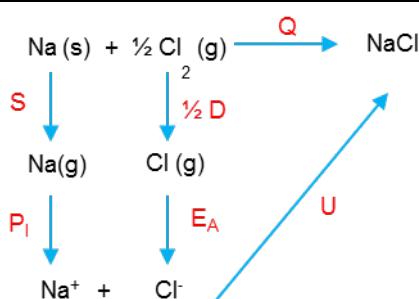
Distancias interiónicas	$\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$
Energía de red	$\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$
Puntos de fusión	$\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$

Problema 5. Calcular la energía reticular del cloruro sódico sabiendo que el potencial de ionización del sodio es 493,7 kJ/mol, la electroafinidad del cloro es - 364,5 kJ/mol, la energía de disociación del

cloro es 121,3 kJ/mol, la de sublimación del sodio, 107,5 kJ/mol, y la energía de formación del cloruro sódico sólido a partir de sus elementos es -411 kJ/mol.

Solución

La energía reticular se puede calcular utilizando el llamado ciclo de **Born-Haber**, basado en el principio de conservación de la energía. El calor de formación se define como el calor desprendido en la formación de un mol de compuesto a partir de sus elementos en su estado normal. Por el principio anterior se puede considerar la reacción realizada en varias etapas: sublimación e ionización del sodio, disociación e ionización del cloro, y reacción entre los iones Na^+ (g) y el Cl^- (g).



Por tanto, la variación de energía será

$$Q = S + D + P_I + E_A + U$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$-411 = 107,5 + \left(\frac{121,3}{2} \right) + 493,7 + (-364,5) + U$$

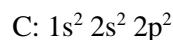
de donde $U = -708,3$ kJ/mol, que es la energía liberada en la formación de 1 mol de cloruro sódico a partir de sus iones en estado gaseoso, o lo que es lo mismo, la energía necesaria para independizar los iones de 1 mol de NaCl sólido. Obsérvese que esta energía compensa sobradamente la energía necesaria para obtener los iones en estado gaseoso a partir de sus estados normales.

Obsérvese que las energías desprendidas por el sistema se consideran negativas, ya que la energía del sistema disminuye.

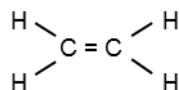
Problema 6. Escribir las estructuras de Lewis para el: a) C_2H_4 ; b) PCl_5 .

Solución

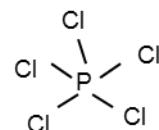
Las estructuras del átomo de carbono y de hidrógeno son



Los electrones de valencia son en total: $2 \cdot 4 + 4 \cdot 1 = 12$ Para enlazar todos los átomos se necesitan 2 electrones por cada enlace. Por tanto, 5 enlaces = 10 electrones. Los dos restantes se sitúan para formar doble enlace entre los dos carbonos. Obsérvese que se cumple la regla del octeto.



b) Este tipo de moléculas no cumple la regla del octeto: la valencia del fósforo ha aumentado. El P queda rodeado por 5 pares de electrones. Los electrones de valencia son $5 + 7(5) = 40$.

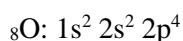


Problema 7. ¿Por qué el oxígeno tiene valencia 2 y el azufre tiene además las valencias 4 y 6, si ambos elementos están en el mismo grupo de la tabla periódica?

Solución

En el azufre existe un orbital 3d al que pueden promocionar los electrones que están en el 3d, mientras que en el oxígeno no existe este orbital ya que la capa 2 no existe el orbital d. Veamos entonces

En el oxígeno sería



En el caso del azufre sería

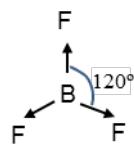
${}_{\text{16}}\text{S: } 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^4$, en la capa 3 existe un orbital 3d vacío, por tanto los electrones del orbital 3p, y 3s pueden promocionar al orbital 3d, dependiendo si pasa un electrón o los dos, tendrá valencia 4 o 6 respectivamente como vemos en la figura



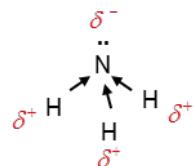
Problema 8. La molécula de BF_3 es apolar, en cambio la molécula de NH_3 es muy polar. ¿Cómo se justifica este diferente comportamiento?

Solución

En la molécula de BF_3 los enlaces B - F se forman por solapamiento de orbitales 2p del flúor con orbitales híbridos sp^2 del boro. La molécula es triangular plana, con ángulos de enlace de 120° . Aunque los enlaces B - F son muy polares, debido a la gran diferencia de electronegatividades entre los dos átomos, (los electrones están desplazados hacia el flúor) los dipolos se anulan entre si y la molécula es no polar, ya que se anulan.



En la molécula de NH_3 los enlaces N - H se forman por solapamiento de orbitales 1s del hidrógeno con orbitales híbridos sp^3 del nitrógeno. El par de electrones no compartidos del nitrógeno repele a los pares enlazantes por lo que el ángulo de enlace es de 107° , que es inferior al tetraédrico de $109^\circ 28'$ que teóricamente debería tener. La geometría del NH_3 será piramidal, y los dipolos de enlace (es más electronegativo el nitrógeno que el hidrógeno) refuerzan el efecto del par no enlazante, por lo que la molécula NH_3 es muy polar, estando la carga negativa del dipolo situada en el nitrógeno, y la parte positiva en los hidrógenos.



Para este tipo de ejercicios te puede ser muy útil usar la simulación de PhET siguiente
https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-polarity/latest/molecule-polarity_es.html

Problema 9. Deducir la forma y el ángulo de enlace en las siguientes moléculas

- PH_3
- BF_3
- SiCl_4

Solución

- PH_3

${}_{15}\text{P}$: $1\text{s}^2 \ 2\text{s}^2 \ 2\text{p}^6 \ 3\text{s}^2 \ 3\text{p}^3$

${}_1\text{H}$: 1s^1

Hidrógeno

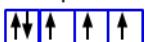
1s



2s



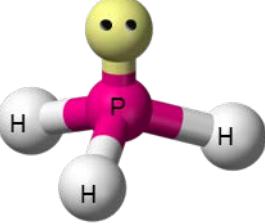
2p

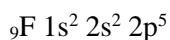
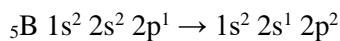
**Fosforo**sp³

Para que los cuatro pares de electrones del átomo central del fosforo estén lo más alejados posible, se forman orbitales híbridos sp³ en el fosforo y los enlaces H-P se formarán por solapamiento de los orbitales sp³ del fósforo con los 1s del hidrógeno. El par de electrones no enlazantes repele a los pares que forman los enlaces lo que hace que el ángulo de enlace será inferior al teórico de la estructura tetraédrica 109° 28'.

Por tanto, la molécula presentará una estructura piramidal, con modificación de los enlaces tetraédricos.

En resumen

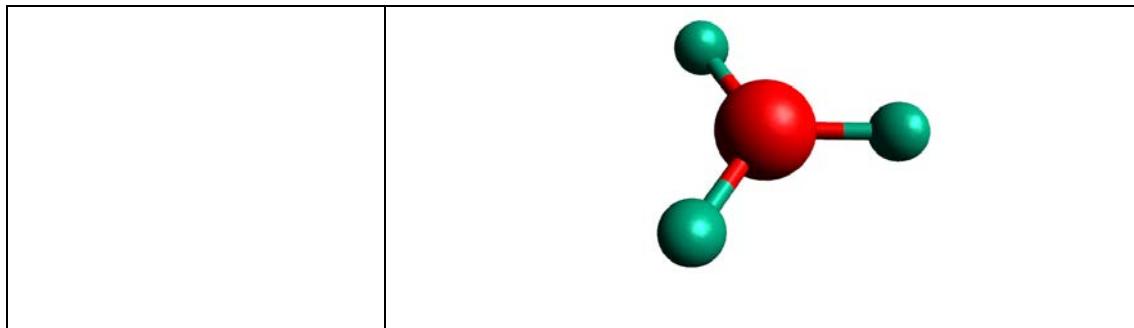
Número de electrones	5 (fósforo) + 3 (hidrógenos) = 8
Número de direcciones	4
Estructura	Piramidal, viene de la tetraédrica modificada por la repulsión del par de electrones no compartido 

b) BF₃

Los enlaces B - F se forman por solapamiento de los orbitales 2p_z del flúor con orbitales híbridos sp² del boro. La molécula es plana, triangular, con ángulos de enlace de 120°.

En resumen

Número de electrones	3 (boro) + 3 (fluor) = 6
Número de direcciones	3
Estructura	Triangular plana. Triángulo equilátero



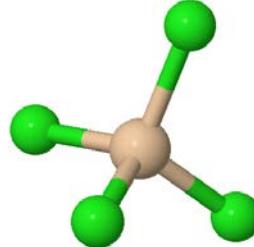
c) SiCl_4

${}_{14}\text{Si}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$

${}_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Los enlaces Si-Cl se forman por solapamiento de orbitales $3p_z$ del cloro con orbitales híbridos sp^3 del silicio. La molécula es tetraédrica con ángulos de enlace de $109^\circ 28'$.

En resumen

Número de electrones	$4 \text{ (Silicio)} + 4 \text{ (Cloro)} = 8$
Número de direcciones	4
Estructura	<p>Tetraedro</p> 

Para este tipo de ejercicios te puede ser muy útil usar la simulación de PhET siguiente
https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_es.html



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Básica

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (2005) *Química, un proyecto de la A.C.S.* Barcelona, Reverte,

PETRUCCI, R. H. (2013) *Química General.* México, Pearson Education,

En la red:

Simulaciones de PhET siguientes

- Interacciones atómicas:
https://phet.colorado.edu/sims/html/atomic-interactions/latest/atomic-interactions_es.html
- Forma de la molécula:
https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_es.html
- Polaridad de la molécula:
https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-polarity/latest/molecule-polarity_es.html

Complementaria: