

# TEMA 6: ENLACE QUÍMICO

## 6.1. ESTABILIDAD ATÓMICA. REGLA DEL OCTETE DE LEWIS

En la naturaleza conocemos gran variedad de sustancias simples y compuestas, constituidas por combinaciones de átomos, ya sean del mismo o de diferentes elementos. Si embargo, salvo los gases nobles, no encontramos sustancias formadas por átomos individuales. Esto nos lleva a plantearnos dos preguntas:

¿Qué característica especial poseen los gases nobles?

¿Por qué el resto de los átomos tienen tendencia a combinarse con otros átomos?

La respuesta a ambas preguntas radica en un concepto fundamental en todo sistema físico: la estabilidad. Cualquier sistema tiende a la máxima estabilidad. Normalmente se consigue con la mínima energía. Una pelota rueda hacia abajo por una pendiente, un muelle estirado tiende a recuperar su forma, un electrón en una capa superior salta a una capa inferior porque la energía que posee al final es menor que la que tenía al principio. En todas las situaciones anteriores, si queremos invertir el proceso, debemos suministrar energía.

Del mismo modo, dos o más átomos se unen porque el conjunto tiene menos energía que la suma de los átomos por separado. En la unión se ha desprendido energía. Y ahí está la clave, para separarlos de nuevo, tendremos que darle la cantidad de energía que se ha desprendido previamente. Mientras no se le suministre, se mantendrán unidos.

Si los gases nobles no tienen tendencia a unirse a otros átomos, es porque ya poseen la máxima estabilidad posible. Una unión con otro átomo no desprenderá energía.

La característica común a todos los gases nobles, y que hace que estén situados en el mismo grupo, es su configuración electrónica. Independientemente del periodo en que se encuentren, todos poseen 8 electrones en su última capa (subcapas s y p completas,  $s^2 p^6$ ), y todas las capas anteriores completas. La única excepción es el He, pero la capa 1 sólo posee subcapa s, y se encuentra completa,  $1 s^2$ .

Resulta, como consecuencia, que la configuración  $s^2 p^6$  en la última capa del átomo, aporta gran estabilidad. Los demás elementos intentarán alcanzar dicha configuración, tomando, cediendo o compartiendo electrones con otro átomo.

A esta tendencia se le denomina Regla del octete de Lewis:

-Los átomos alcanzan su máxima estabilidad cuando poseen 8 electrones en su última capa, con las subcapas s y p completas.

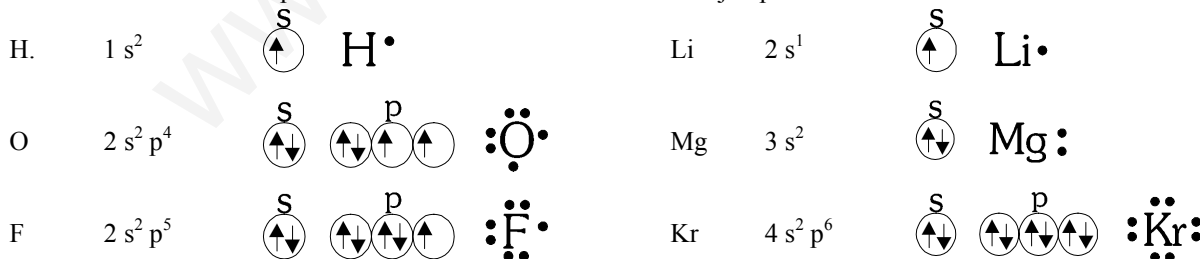
-Para conseguir lo anterior, en unos casos se transfieren electrones de un átomo a otro, formándose iones (enlace iónico); en otros, comparten uno o más pares de electrones (enlace covalente).

Existen excepciones a esta regla. Hay elementos (Be, B) que pueden rodearse de menos de 8 electrones, y algunos (S, P) que pueden rodearse de 10 y hasta 12 electrones. Más adelante veremos algunos casos.

La teoría de Lewis ha sido ya ampliamente superada por teorías como la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) o la Teoría de Enlace de Valencia (TEV), obtenidas a partir del modelo cuántico del átomo. Sin embargo, supone un modelo muy sencillo y muy útil a la hora de comenzar a estudiar el enlace.

### 6.1.1. Diagramas de Lewis.

Los diagramas de Lewis constituyen una forma sencilla de representar simbólicamente cómo están distribuidos los electrones de la última capa en un átomo. Lo veremos con varios ejemplos.



Como vemos, los electrones, representados por puntos, están apareados o desapareados, según se encuentren en los respectivos orbitales. Estos diagramas son muy útiles a la hora de estudiar cómo los átomos intercambian electrones.

### 6.1.2. Energía de enlace. Distancia de enlace.

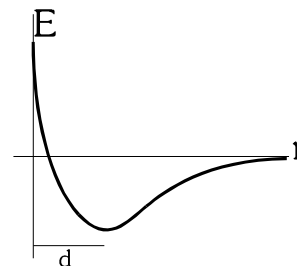
Por energía de enlace se entiende la *energía desprendida al producirse la unión entre dos átomos*. También puede definirse como la *energía que hay que suministrar para romper el enlace entre dos átomos*.

Esta energía suele medirse en eV (para enlaces individuales), o en kJ/mol.

Pensemos en un compuesto conocido, el cloruro de sodio: el sodio tiene estructura  $s^1$  en la última capa, y el cloro  $s^2 p^5$ . El átomo de sodio tiene tendencia a perder 1 electrón y el cloro a ganar 1, para conseguir configuración de gas noble. Para ello, hay que suministrar energía para arrancar el  $e^-$  al sodio (1ª energía de ionización), pero al pasar este  $e^-$  a la última capa del átomo de cloro, desprenderá una energía igual a la afinidad electrónica. Luego, los dos iones formados,  $Na^+$  y  $Cl^-$ , se atraen y se acercan, con lo que se vuelve a desprender energía. El resultado total de este proceso es un desprendimiento neto de energía, la energía de enlace.

La energía de enlace está íntimamente relacionada con la distancia de enlace: distancia entre los núcleos de los átomos enlazados para la que la energía desprendida es máxima.

Siguiendo con el ejemplo anterior, los dos iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  se atraen, pero llegará un momento en que sus cortezas electrónicas estén muy próximas, y la repulsión entre ellas crezca. La distancia a la que se equilibran la atracción de los iones  $+$  y  $-$ , con la repulsión entre las cortezas de electrones, es la distancia de enlace.



## 6.2. ENLACE IÓNICO

### 6.2.1. Características del enlace iónico.

El enlace iónico se da cuando se combinan elementos metálicos (electropositivos, con tendencia a dar electrones), con elementos no metálicos (electronegativos, con tendencia a aceptar electrones). Se producirá una transferencia de electrones desde el átomo metálico hasta el no metálico, de forma que ambos quedarán con 8 electrones en su última capa (estructura de gas noble, estable).

Al perder electrones, el átomo del metal quedará con carga positiva (catión), y el átomo del no metal con carga negativa (anión). Entre cargas de distinto signo surge una *fuerza electrostática atractiva* que mantiene unidos ambos átomos. Como ya dijimos anteriormente, la distancia de enlace final será aquella a la que se compense la atracción entre iones con la repulsión entre las cortezas electrónicas.

La fórmula del compuesto (la proporción de átomos) dependerá del número de electrones intercambiados.

Veamos un par de ejemplos (en la pizarra)

*Nota.* En muchos compuestos iónicos (las sales oxoácidas), el anión es en realidad un conjunto de átomos ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ...), pero se comporta, en cuanto al enlace, de la misma forma que si fuera un solo átomo.

### 6.2.2. Redes cristalinas iónicas. Índice de coordinación.

Sabemos que los iones se unen por atracción electrostática. Ahora bien, esta atracción se dará en cualquier dirección. Por ejemplo, un ión  $Na^+$  atraerá a todos los iones  $Cl^-$  que encuentre a su alrededor, y viceversa. Se trata de un **enlace no direccional**.

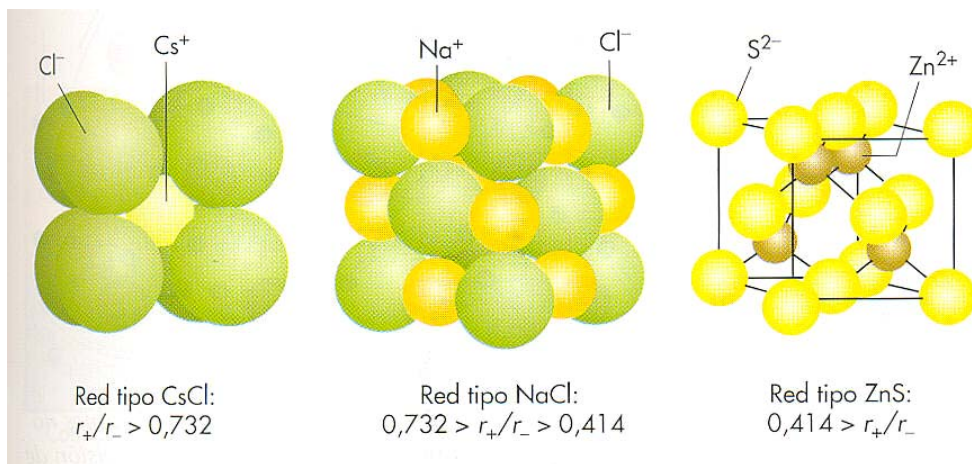
No se formarán moléculas. Los átomos se dispondrán ordenadamente formando una **red iónica**. Esta red estará constituida por miles de millones de aniones y cationes intercalados (siempre en la proporción que indica la fórmula).

Ahora bien, no todas las redes iónicas tienen la misma estructura. La forma dependerá del número de aniones de los que sea capaz de rodearse un catión, (y viceversa). Y esto depende, en última instancia, del tamaño relativo de los iones que se unen. Un catión pequeño, como el  $Na^+$  (0,95 Å) sólo podrá rodearse de 6 aniones  $Cl^-$  (1,81 Å), mucho mayores. Sin embargo, un catión  $Cs^+$  (1,69 Å) puede rodearse de hasta 8 aniones  $Cl^-$ .

El número de cationes de los que puede rodearse un anión (y viceversa, es el mismo número para la misma sustancia) se denomina **índice de coordinación**, y depende, como ya hemos dicho, del tamaño relativo entre el catión y el anión, es decir, del

cociente  $\frac{r_C^+}{r_A^-}$ . En la tabla adjunta y en la figura tenemos las diferentes estructuras espaciales que pueden tener las redes iónicas.

Estructura	I. Coord.	$r_C/r_A$	Ejemplos
Cúbica	8	$> 0,732$	Cs Cl
Octaédrica	6	0,414 - 0,732	Na Cl
Tetraédrica	4	0,225 - 0,414	Zn S
Triangular	3	0,155 - 0,225	Be O
Lineal	2	0 - 0,155	Be Te



### 6.2.3. Estudio energético del enlace iónico. Energía reticular. Ciclo de Born-Haber.

Para calcular los intercambios energéticos en la formación de un cristal iónico (su entalpía de formación  $\Delta H_f$ ), debemos estudiar los diferentes procesos que tienen lugar.

Por ejemplo, al formarse el cloruro de sodio, sabemos que el átomo de sodio cede un electrón al de cloro.

Para extraer el electrón del sodio hay que suministrar una energía igual a su energía de ionización  $E.I = 5,14 \text{ eV}$   
Ahora bien, el átomo de cloro sólo desprende una cantidad igual a su afinidad electrónica  $A.E = -3,75 \text{ eV}$

Si estos fueran los únicos intercambios energéticos, el proceso no sería rentable energéticamente. Pero hemos de tener en cuenta que, al atraerse los iones formados, se acercan hasta alcanzar la distancia de enlace, y este proceso desprende energía, llamada *energía reticular*. En este caso, la energía reticular desprendida es de  $-7,94 \text{ eV}$ , por lo que el proceso total es exotérmico.

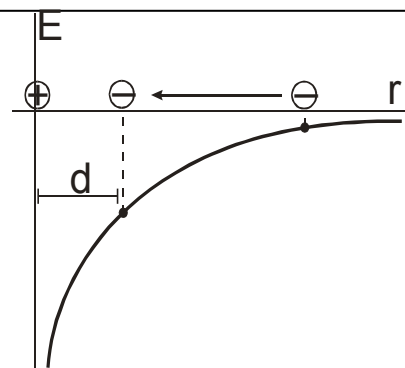
#### Energía reticular (U):

Es la energía desprendida al formarse un mol del cristal iónico a partir de los iones por separado.

Dos iones con cargas de signo opuesto se atraen con una fuerza electrostática. La energía almacenada por esa atracción se calcula con la expresión

$$E = K \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}$$

donde  $K = 9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$ , es la constante eléctrica del vacío,  $Q_1$  y  $Q_2$  las cargas de los iones, y  $r$  la distancia a la que se encuentran. Teniendo en cuenta que una de las cargas es negativa, la energía almacenada es negativa. Así, al acercarse los dos iones, la energía del conjunto es cada vez menor. Por tanto, se desprende energía al acercarse los iones para formar el cristal. La energía desprendida por cada mol de iones es la energía reticular.

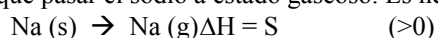


#### Ciclo de Born-Haber:

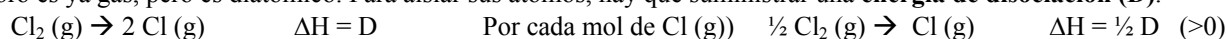
Sabemos que la entalpía es una función de estado. Por tanto, su variación en cualquier proceso sólo depende de los estados inicial y final. Podemos suponer un proceso teórico para calcular entalpía de formación del cristal iónico a partir de los elementos en estado estándar. Este proceso fue propuesto en 1919 por **Max Born** y **Fritz Haber**, y se conoce como ciclo de Born-Haber. Lo veremos aplicado a la formación del cloruro de sodio NaCl.

Partimos de los elementos en sus estados estándar  $\text{Na (s)}, \text{Cl}_2 \text{ (g)}$

1º Hay que pasar el sodio a estado gaseoso. Es necesario aportar una **energía de sublimación (S)**.

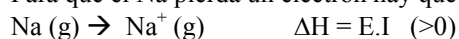


2º El cloro es ya gas, pero es diatómico. Para aislar sus átomos, hay que suministrar una **energía de disociación (D)**.

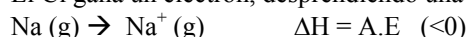


3º Hay que ionizar los átomos de ambos elementos.

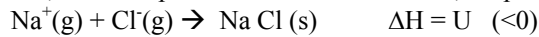
Para que el Na pierda un electrón hay que suministrar **energía de ionización (E.I)**



El Cl gana un electrón, desprendiendo una energía igual a su **afinidad electrónica (A.E)**



4º Los iones, al unirse para formar la red cristalina, desprenden una energía igual a la **energía reticular ( U )**.



Así, sumando todas las reacciones, obtenemos:



Este ciclo permite calcular energías reticulares, conociendo la entalpía de formación del compuesto iónico.

$$U = \Delta H_f - (S + \frac{1}{2} D + E.I + A.E)$$

Esta fórmula no podemos considerarla como general, ya que puede variar según el estado de los elementos iniciales.

#### 6.2.4. Factores que afectan a la fortaleza del enlace iónico.

La energía de red es una medida de la estabilidad del cristal iónico, y cuanto mayor sea más difícil será romper el cristal.

En un compuesto iónico no se establece un único enlace entre un ion positivo y un ion negativo, sino que se forma un cristal en el que existen muchos iones positivos y negativos colocados de forma ordenada. La fortaleza del enlace iónico dependerá de lo estable y compacta que sea la red cristalina. Los factores que influyen en la estabilidad del enlace iónico son:

- **Cargas iónicas.** Un compuesto iónico es más estable cuanto menor sea la carga de sus iones. El segundo y el tercer potencial de ionización de un elemento son considerablemente mayores que el primero. De igual forma, aunque un elemento desprenda energía cuando capta un electrón, debe recibir también una cantidad importante de energía para que capte un segundo electrón. Así, la formación de iones con carga superior a 1 requiere un aporte de energía que no siempre se puede compensar con la energía de red.
- **Tamaño de los iones.** Un compuesto iónico es más estable cuanto más compacta sea la red cristalina y, por tanto, cuanto más parecidos sean el tamaño del anión y del catión. Teniendo en cuenta que los cationes son de menor tamaño que los átomos correspondientes, y los aniones, de mayor tamaño, se puede afirmar que un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea el catión y menor sea el anión.
- **Diferencia de electronegatividades.** Un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos de partida.

#### 6.2.5. Propiedades de los compuestos iónicos.

La fuerza electrostática que mantiene unidos los iones es bastante intensa. Esto confiere a los compuestos iónicos las siguientes propiedades:

- No forman moléculas, sino redes cristalinas tridimensionales.
- Tienen elevados puntos de fusión y ebullición. Son sólidos a temperatura ambiente.
- Son duros (alta resistencia a ser rallados), pero quebradizos (frágiles).
- En estado sólido son aislantes del calor y la corriente eléctrica, pero sí conducen la corriente fundidos o en disolución.
- La mayoría *son solubles en disolventes polares*, como el agua, pero son insolubles en disolventes apolares (aceite, gasolina)

Ejemplos de compuestos iónicos: sales, óxidos de metales, hidróxidos.

### 6.3. ENLACE COVALENTE. TEORÍA DE LEWIS

El enlace covalente se da entre elementos no metálicos (electronegativos), cuyos átomos tienen tendencia a ganar electrones para adquirir la configuración electrónica de gas noble.

En este caso, no es rentable energéticamente el que uno de los dos átomos pierda electrones (los no metales tienen energías de ionización muy altas).

La mayor estabilidad se consigue, entonces, compartiendo pares de electrones (normalmente 1 e<sup>-</sup> de cada átomo). Este par de electrones forma un orbital que es común a los dos átomos enlazados, y que posee menor energía que los dos orbitales atómicos por separado. Es decir, en total, se desprende energía al producirse el enlace.

#### 6.3.1. Teoría de Lewis sobre el enlace covalente.

Esta teoría fue propuesta por el estadounidense **Gilbert N. Lewis**, en 1916. Se basa en la regla del octeto, que ya hemos visto en la introducción del tema. Al unirse dos átomos no metálicos, comparten electrones, formando pares (dobletes electrónicos), de forma que cada átomo intenta rodearse de ocho electrones en su capa más externa. Los dobletes electrónicos formados se denominan pares de enlace (representados por una línea), y el resto se denominan pares de no enlace.

Del mismo modo que se forman enlaces simples (se comparte un solo par de electrones), pueden formarse enlaces dobles (=) (dos pares compartidos) o triples ( $\equiv$ ) (tres pares de electrones)

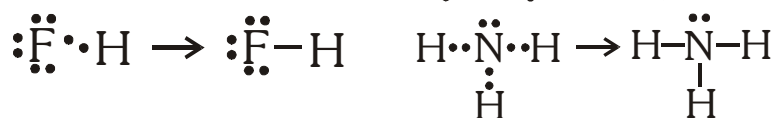
Veamos esto con una molécula sencilla, la de hidrógeno (H<sub>2</sub>)



Otros ejemplos: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (moléculas homoatómicas)



H F, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> (moléculas heteroatómicas)



### Características generales del enlace covalente:

- La primera característica que podemos observar es que se trata de un **enlace direccional**. El par de electrones de enlace une a dos átomos concretos (al contrario de lo que ocurría en el iónico, en el que cada catión se rodeaba de todos los aniones posibles, y viceversa).

- Como consecuencia, se forman **moléculas**, grupos de átomos unidos al compartir electrones.

- El enlace producido entre los átomos al compartir electrones es muy intenso, más que el iónico. Eso nos indica que es necesaria mucha energía para separar los átomos de una molécula. Sin embargo, al ser las moléculas neutras, entre molécula y molécula apenas existen fuerzas de unión, o son muy débiles. Hace falta poca energía para separar una molécula de otra. Los compuestos moleculares tendrán entonces T.F y T.E. bajas, en general.

### 6.3.2. Enlace covalente coordinado (o dativo).

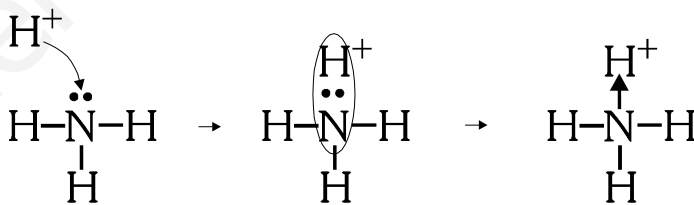
Hasta ahora, en los enlaces que hemos estudiado, cada átomo aporta electrones desapareados, llegando incluso a pasar a un estado excitado para poder desaparearlos.

Pero en algunos casos, es posible que un átomo aporte al enlace un par completo de electrones apareados. En este caso, el otro átomo no aporta ningún electrón, sino un orbital vacío. Al final, seguiremos teniendo un par de electrones que constituyan un orbital común a los dos átomos, como ocurría en el enlace covalente común.

A este tipo de enlace se le denomina enlace covalente coordinado (o dativo), y se representa por una flecha, que va desde el átomo que aporta el par de e<sup>-</sup>, hasta el átomo que aporta el orbital vacío.

Ejemplo:

Formación del catión amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). A partir del amoniaco, NH<sub>3</sub>. Como el átomo de nitrógeno posee un par de electrones apareados, es posible que haga enlace coordinado con un ión H<sup>+</sup> (Hidrógeno que ha perdido su electrón, posee el orbital 1s vacío). Se forma un orbital común, con las mismas características que los otros 3 enlaces covalentes que ya posee la molécula.



La carga total de la molécula será positiva, ya que inicialmente la molécula de amoniaco era neutra.

Un elemento con gran tendencia a formar enlaces de este tipo es el boro, ya que posee dos orbitales p vacíos en su última capa.

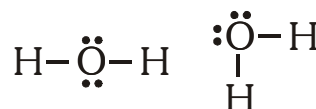
### 6.3.3. Inconvenientes de la teoría de Lewis

#### Excepciones a la regla del octeto:

Existen elementos que adquieren estabilidad al rodearse de sólo 6 electrones, como es el caso del boro, en BH<sub>3</sub>, o el carbono en el CO, o con 7, como el nitrógeno en NO. En otros casos, como el azufre actuando con valencia 6, pueden rodearse de hasta 12 electrones (SF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

#### Geometría molecular:

La regla de Lewis permite explicar cómo se forman muchas moléculas, pero no su geometría (su forma espacial). Así, la molécula de agua podría tener forma lineal, o angular, y esa diferencia traería propiedades muy diferentes al agua (en cuanto a polaridad, por ejemplo).



### 6.4. TEORÍA CUÁNTICA SOBRE EL ENLACE COVALENTE:

La teoría cuántica aplicada al enlace entre átomos explica todas las características de moléculas y sustancias. Si bien ya sabemos que la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger sólo tiene solución exacta para el átomo de hidrógeno, los resultados obtenidos constituyen muy buenas aproximaciones a la realidad.

### 6.4.1. Teoría de Orbitales Moleculares (TOM)

Esta teoría propone la explicación del enlace covalente suponiendo la molécula como un todo. Se aplica la ecuación de onda de Schrödinger a toda la molécula. Las soluciones (funciones de onda) posibles son denominadas orbitales moleculares, y no pertenecen a ningún átomo en concreto, sino a toda la molécula.

Esta teoría obtiene resultados muy precisos, pero las ecuaciones son de muy difícil resolución, y sólo puede aplicarse a moléculas sencillas.

### 6.4.2. Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

Esta teoría simplifica el estudio, suponiendo que sólo intervienen en el enlace (y en la ecuación de onda) aquellos orbitales que contienen electrones de valencia (los más externos) desapareados. Se considera que el resto de los electrones pertenecen a sus átomos, y no a la molécula. Es la que aplicaremos a partir de ahora.

Los orbitales que intervienen en el enlace son aquellos que se contienen electrones **desapareados** (en un orbital medio lleno).

### 6.4.3. Estados excitados: el caso de C, S, P...

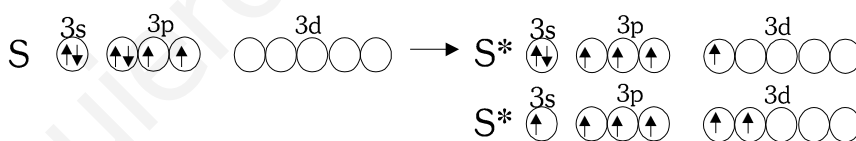
Estudiemos el caso del carbono. En su última capa ( $2s^2 2p^2$ ) posee un orbital s completo, dos orbitales p a medio llenar, y un orbital vacío. Necesita 4 electrones para completar la capa 2. Para poder formar enlaces con mayor facilidad, el átomo de C pasa a una configuración con mayor energía, llamada estado excitado ( $C^*$ ). Un electrón del orbital s pasa al orbital p vacío, quedando los 4 e<sup>-</sup> desapareados. De esta forma puede realizar 4 enlaces (valencia covalente 4).

Así, puede explicarse la forma y características de la molécula de metano ( $CH_4$ ), y el hecho de que el C puede formar enlaces simples, dobles o triples.



Algo parecido puede sucederle a otros elementos a partir del periodo 3<sup>o</sup>, donde comienzan a aparecer las subcapas d. Por ejemplo, el azufre, de configuración  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , necesita compartir 2 electrones para conseguir configuración de gas noble (valencia covalente 2).

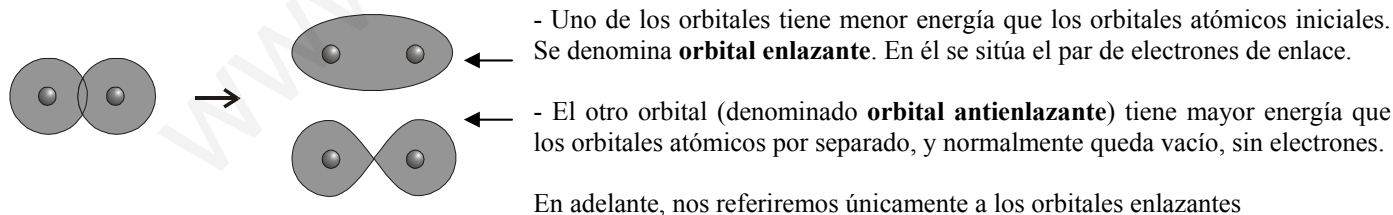
Sin embargo, la subcapa 3d del azufre está vacía. En ocasiones tiende a desaparecer electrones de las subcapas s y p, y pasarlos a la subcapa d. Se trata de un estado excitado, de mayor energía que el fundamental, pero que le permite realizar 4 ó 6 enlaces, con el consiguiente desprendimiento de energía. Es por eso por lo que el S (y el Se, Te) poseen valencias covalentes 2, 4, 6.



### 6.4.4. Solapamiento de orbitales: orbitales enlazantes y antienlazantes:

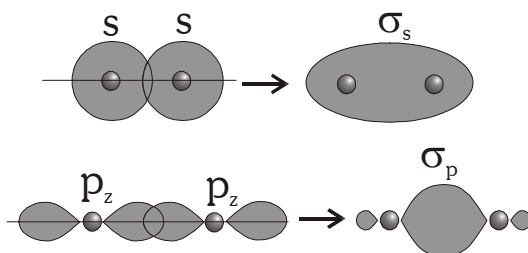
Un concepto fundamental para explicar la formación de enlace covalente es el de solapamiento. Consiste en la unión de dos orbitales atómicos, formando un orbital común.

En realidad se forman dos orbitales, ya que una regla que se cumple es que el número de orbitales inicial y final debe ser el mismo.

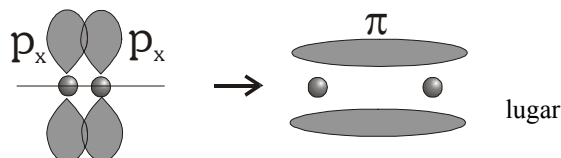


### 6.4.5 Solapamiento frontal y lateral: orbitales sigma ( $\sigma$ ) y pi ( $\pi$ )

Se produce **solapamiento frontal** cuando los orbitales que solapan están en el mismo eje que une los dos núcleos (normalmente el eje z). Es el caso de un solapamiento entre dos orbitales s, entre un orbital s y uno p ( $p_z$ ), o entre dos orbitales  $p_z$ . Estos orbitales se denominan **orbitales sigma ( $\sigma$ )**



Se produce **solapamiento lateral** cuando solapan dos orbitales que son perpendiculares al eje de enlace (dos orbitales  $p_x$  ó  $p_y$ ). Los orbitales resultantes se denominan **orbitales pi ( $\pi$ )** Son estos orbitales los que dan



a los dobles y triples enlaces, ya que previamente se habrá dado entre los átomos un enlace sigma.

Los orbitales  $\pi$  tienen menor energía que los  $\sigma$ , por tanto, un enlace sigma es más estable que un enlace pi. (no obstante, cuando se dan ambos enlaces, el conjunto de los dos da mayor estabilidad que uno solo).

### 6.5.GEOMETRÍA MOLECULAR: REPULSIÓN DE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (RPECV)

Las moléculas más sencillas, que estudiaremos aquí, están constituidas por un átomo central, que enlaza con otros átomos ( $H_2O$ ,  $BF_3$ ,  $PF_5$ ...)

En el estudio de una molécula cobran especial importancia dos magnitudes:

- **Distancia de enlace** (o longitud de enlace): Distancia entre los núcleos de los átomos que enlazan. Esta distancia depende de los elementos que se unan, y de si el enlace es simple, doble o triple (la distancia en un enlace triple es menor que en uno doble, y esta es menor que en uno simple)

- **Ángulo de enlace**: Ángulo que forman las líneas que unen el átomo central con el resto de los átomos. Los estudiaremos más adelante.

Tanto las distancias como los ángulos de enlace se miden experimentalmente mediante técnicas espectroscópicas, de difracción de rayos X, y otras. La teoría cuántica debe poder explicar sus valores.

El método de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) explica la geometría de las moléculas. Establece que los pares de electrones, al sufrir repulsión entre sí, intentan colocarse lo más alejados posible unos de otros.

Los orbitales que contienen pares de electrones de no enlace tienen un mayor poder repulsivo que aquellos que contienen pares de electrones de enlace.

#### 6.5.1.Hibridación de orbitales:

La interacción con otros átomos modifica los orbitales del átomo central (modifica la función de onda  $\Psi$ ). Se consigue una mayor estabilidad mediante la *hibridación* de los orbitales de la última capa.

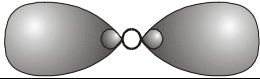
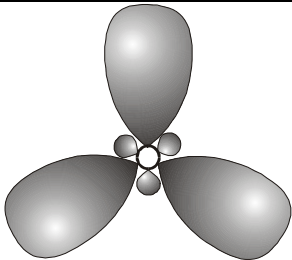
La hibridación consiste en la combinación de varios orbitales de la capa de valencia de un átomo, que dan lugar a un número igual de **orbitales híbridos**, dirigidos en las direcciones en las que se van a producir los enlaces. Los orbitales híbridos tienen mayor energía que los orbitales atómicos que se combinan. Sin embargo, dan lugar a un mayor solapamiento (frontal, enlace  $\sigma$ ), produciendo un enlace más intenso, y desprendiendo más energía.

El tipo de hibridación (nº de orbitales híbridos que se crean) del átomo central depende de dos factores:

- El nº de átomos a los que se une el átomo central.
- El nº de orbitales del átomo central que contienen dos electrones apareados (pares de  $e^-$  de no enlace).

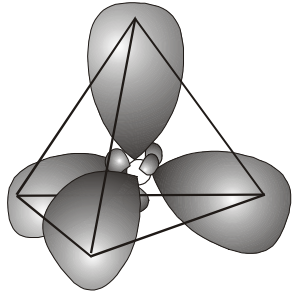
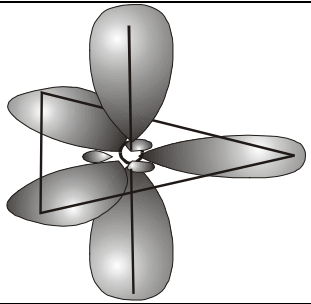
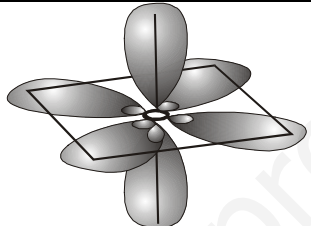
El nº de orbitales híbridos será la suma de las dos cantidades anteriores. Se estudian a partir de la representación de orbitales de la última capa, teniendo en cuenta que algunos elementos (C, B, N, S, Cl...) pueden efectuar promoción electrónica.

El tipo de hibridación se denomina en función de qué orbitales se han combinado. Así, tendremos:

Tipo	Orbitales implicados	Geometría	Orbitales híbridos	Ángulos (suponiendo todos los enlaces iguales)	Ejemplos
sp	1 orb s + 1 orb p	Lineal (digonal)		180°	BeCl <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	1 orb s + 2 orb p	Triangular (trigonal)		120°	BF <sub>3</sub> , HCHO

Enlace	Distancia (Å)
H - H	0,74
O = O	1,21
N - H	1,01
N $\equiv$ N	1,10
N - O	1,19
C - C	1,54
C = C	1,33
C $\equiv$ C	1,21
C - O	1,43
C = O	1,16
C $\equiv$ N	1,16



$sp^3$	1 orb s + 3 orb p	Tetraédrica (tetragonal)		109,5°	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> .
$sp^3d$	1 orb s + 3 orb p + 1 orb d	Bipirámide trigonal		90° , 120°	PF <sub>5</sub>
$sp^3d^2$	1 orb s + 3 orb p + 2 orb d	Octaédrica		90°	SF <sub>6</sub>

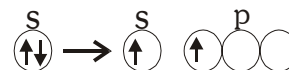
-Sólo producirán enlace aquellos orbitales que contengan electrones desapareados.

-Si alguno de los orbitales híbridos contiene pares de electrones de no enlace, el mayor poder repulsivo de estos pares de electrones desviará al resto de orbitales, haciendo que los ángulos difieran de los expuestos en la tabla anterior.

-Es posible que, tras calcular el tipo de hibridación, queden en el átomo central orbitales con electrones desapareados, que no intervienen en la hibridación (por ejemplo, en el CO). Estos orbitales darán lugar a solapamiento lateral ( $\pi$ ), originando dobles o triples enlaces.

Ejemplos:

**Be Cl<sub>2</sub>** El átomo de berilio (átomo central), se une a dos átomos de cloro.



La estructura de la última capa para el berilio es  $2s^2$ . Para poder realizar enlaces, desaparea sus electrones, promocionando uno de ellos a la subcapa p.

Ya que se une a dos átomos, y no tiene orbitales de no enlace, vemos que tipo de hibridación será sp, y la geometría de la molécula será lineal. Cada orbital híbrido solapa frontalmente ( $\sigma$ ) con un orbital p de un átomo de cloro. Los ángulos de enlace son de 180°.

**BF<sub>3</sub>** Estructura del boro.  $2s^2 2p^1$



Para unirse a tres átomos de flúor, desaparea los dos electrones del orbital s, promocionando uno de ellos a un orbital p. El tipo de hibridación será  $sp^2$  (geometría triangular). Todos los pares de electrones son iguales, por lo que los ángulos de enlace serán todos de 120°.

**NH<sub>3</sub>** Estructura del nitrógeno.  $2s^2 2p^3$



Para unirse a tres átomos de hidrógeno, combina 4 orbitales para formar hibridación  $sp^3$ , ya que uno de los orbitales contiene dos electrones de no enlace. Su geometría es tetraédrica. Existe un par de electrones de no enlace, de mayor poder repulsivo que los tres pares de enlace. Esto hace que los ángulos entre los enlaces N – H sean menores de 109°.

**CO** Consideramos al átomo de carbono como átomo central. Su estructura electrónica de última capa:



Para unirse a un solo átomo de oxígeno no necesita promocionar electrones. En la hibridación intervienen dos orbitales atómicos (el orbital s, con dos electrones apareados, y uno de los orbitales p, que contiene un solo electrón). El tipo de hibridación será sp (geometría lineal). Ángulos de enlace de 180°.



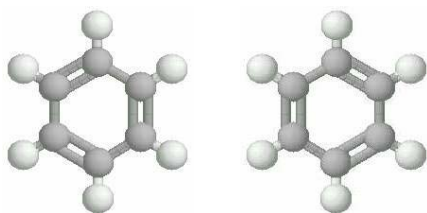
Queda un orbital p del átomo de carbono con un electrón desapareado. Este orbital es perpendicular a los orbitales híbridos. Producirá solapamiento lateral ( $\pi$ ) con otro orbital p del átomo de oxígeno (recordemos que el átomo de oxígeno tiene dos electrones desapareados, y necesita realizar dos enlaces). Entre C y O se produce un doble enlace.

### 6.5.2. Resonancia (efecto mesómero):

Existen situaciones en las que, al estudiar los dobles y triples enlaces (solapamiento lateral,  $\pi$ ), los resultados teóricos no coinciden con la realidad, si consideramos que los enlaces están perfectamente localizados. A veces, nos encontramos con distancias de enlace intermedias entre un enlace simple y uno doble.

Para explicar esto hay que recurrir al concepto de resonancia. Consiste en suponer que ciertos enlaces dobles no están totalmente localizados, sino *compartidos* entre varios enlaces. Tendríamos así una situación intermedia entre enlace doble y simple.

Un caso muy conocido de resonancia es la estructura del benceno ( $C_6H_6$ ), descubierta por **August Kekulé** en 1865. Cada átomo de carbono se une a otros dos, y a uno de hidrógeno. La hibridación de cada C es  $sp^2$ , con geometría triangular. Así, cada átomo de carbono posee un electrón desapareado en un orbital p perpendicular a la molécula, pudiendo hacer dobles enlaces. Ahora bien, no existe preferencia por ninguna de las dos estructuras siguientes:



Además, se conoce que las distancias entre átomos de carbono son todas iguales, y con un valor intermedio entre el enlace simple y el doble.

La solución a esta dificultad está en la resonancia. El benceno comparte ambas estructuras. Los enlaces  $\pi$  no quedan localizados, sino que pasan a formar parte de toda la molécula. Esto explica una fuerza de atracción (y una distancia de enlace) intermedia entre el enlace simple y el doble.

### 6.6. POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS.

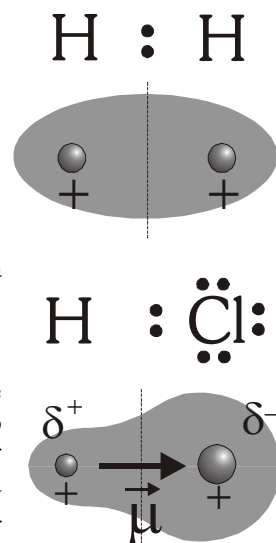
Ya hemos estudiado que en el enlace covalente no se forman iones, y que las moléculas son neutras. Sin embargo puede darse el caso de que la carga no esté repartida por igual en toda la molécula. Veamos un par de ejemplos.

**H<sub>2</sub>** (molécula homoatómica, átomos del mismo elemento): Comparten un par de electrones. Al ser iguales los núcleos, ambos atraen por igual al par de electrones de enlace, con lo que la carga eléctrica estará repartida por igual entre los dos átomos (la molécula es simétrica). No podemos dividir la molécula en dos partes, una con exceso de carga positiva y otra con exceso de carga negativa.

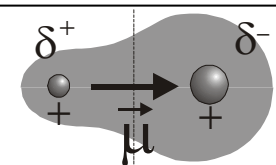
Una sustancia constituida por moléculas de este tipo se dice que es **apolar**.

**H Cl** (molécula heteroatómica, átomos de distinto elemento): También comparten un par de electrones, pero, a diferencia del ejemplo anterior, el Cl es más electronegativo (3,0) que el hidrógeno (2,1), por lo que atrae más al par de electrones de enlace. Como consecuencia, habrá una mayor concentración de electrones alrededor del núcleo de Cl. En esa zona de la molécula existirá más carga negativa que positiva. Se habla de que existe una *carga parcial negativa*, ( $\delta^-$ ), que es siempre menor que la carga de un electrón. En la otra zona, en los alrededores del núcleo de H, existe más carga positiva que negativa (*carga parcial positiva*,  $\delta^+$ ). Ambas cargas parciales son iguales en valor absoluto (la molécula es neutra).

Una molécula que presenta esa separación de cargas se denomina **dipolo**. Si bien un dipolo es neutro, la separación de cargas permite que la parte  $\delta^-$  pueda atraer a iones positivos o a la zona positiva de otro dipolo (obviamente, ocurre lo mismo con la parte  $\delta^+$ ).



**Momento dipolar ( $\vec{\mu}$ ):** En un dipolo, existe un campo eléctrico cuyo sentido va desde la carga positiva a la negativa. Cuanto mayor sea la polaridad del enlace (mayor separación de cargas), mayor es también el valor del momento dipolar. Así,  $\vec{\mu}$  nos da una medida de la polaridad del enlace. Se calcula con  $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$



En una molécula, el momento dipolar neto (total) es igual a la suma de los momentos de cada enlace.  $\vec{\mu}_T = \sum \vec{\mu}$

-Si el momento dipolar total de la molécula es cero, la sustancia es **apolar**. Podemos tener enlaces polares, pero con un momento total igual a cero.

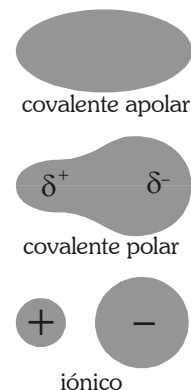
-Si existe un momento dipolar neto en la molécula, la sustancia es **polar**.

La unidad de medida usual del momento bipolar es el Debye (D)  $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$

Ejemplos de sustancias polares: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ácidos hidrácidos, etanol ...

Ejemplos de sustancias apolares: moléculas homoatómicas, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), hidrocarburos ...

Vemos que, como ocurre en CH<sub>4</sub>, aunque el enlace C- H sea polar, la forma de la molécula hace que la carga quede repartida simétricamente, con lo que la sustancia será apolar.



### Carácter parcialmente iónico del enlace covalente:

Estamos viendo que, cuando los átomos que se unen tienen distinta electronegatividad, el más electronegativo atraerá más hacia su núcleo a los electrones de enlace, quedándose con carga parcial negativa ( $\delta^-$ ). El otro átomo se quedará con carga parcial positiva ( $\delta^+$ ). Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, mayor será la separación de cargas que consigamos.

Esta separación de cargas establece una gradación entre el enlace covalente y el iónico.

-Cuando son dos átomos del mismo elemento (molécula apolar), la diferencia de electronegatividad es nula, y no habrá separación de cargas. Será un enlace covalente puro (0% iónico).

-Si existe diferencia de electronegatividad, habrá separación de cargas  $\delta^+$  y  $\delta^-$ . El porcentaje de separación de estas cargas parciales nos indica el porcentaje de carácter iónico del enlace.

-Si la diferencia de electronegatividad es muy grande (ejemplo, entre Cl: 3,0 ; y Na: 1,0), la separación de cargas será total, cada parte tendrá una carga - ó + completa, con lo que tendremos dos iones, y el enlace será iónico.

Por lo tanto, se habla de carácter parcialmente iónico, en función del grado de separación de las cargas.

Dif. electronegatividad	0,1	0,4	0,7	1,0	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1
% carácter iónico	0,5	4	12	22	34	47	59	70	79	86	91

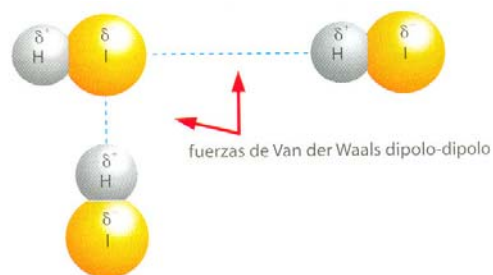
## 6.7. FUERZAS INTERMOLECULARES.

El enlace covalente entre dos átomos es el más intenso que se conoce. Esto hace que sea necesaria mucha energía para separar los átomos de una molécula. Sin embargo, una vez formada la molécula, ya no comparte más electrones, y además es neutra. Esto hace que las fuerzas de unión entre moléculas sean muy débiles.

Estas fuerzas de unión se conocen como fuerzas de Van der Waals, y se clasifican en dos tipos:

**6.7.1. Interacciones dipolo-dipolo:** Se dan entre las moléculas de las sustancias **polares**. La separación de cargas hace que el polo positivo de una molécula y el negativo de otra puedan atraerse. Esto hace que las T.F y T.E de estas sustancias sea algo más elevado que el de las sustancias apolares.

Teniendo en cuenta que la separación de cargas es sólo parcial, la intensidad de esta unión es mucho más débil que la existente entre iones (enlace iónico).



Fuerzas de puente de hidrógeno. Este es un caso particular de interacción dipolo-dipolo, que se da entre moléculas en las que el H se une a elementos muy electronegativos ( F, O, N ). Se produce un enlace polar, con porcentaje iónico superior al 20%. El H queda con  $\delta^+$ , y puede atraer al polo negativo de otras moléculas. Es una interacción más intensa que el resto de las interacciones dipolo-dipolo, y es responsable de que las sustancias NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF, tengan T.F y T.E más elevadas que compuestos similares (el agua es líquida a temperatura ambiente).

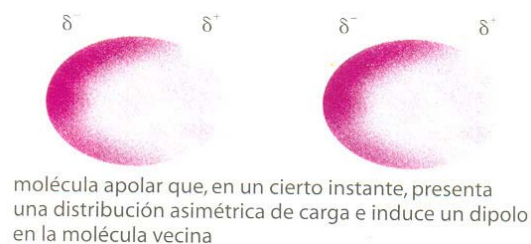


**6.7.2 Interacciones dipolo-dipolo inducido:**

Esta interacción se da entre moléculas de diferentes sustancias. Una de ellas polar, constituida por dipolos, y otra apolar, con moléculas sin separación de cargas. La parte de la molécula polar con carga parcial positiva atrae hacia sí a la nube electrónica de la molécula apolar, originando dipolos inducidos. Tendremos así una interacción entre dipolos

(unos permanentes y otros inducidos). Esto explica el hecho de que moléculas apolares como  $O_2$  o  $N_2$  sean solubles en agua (aunque su solubilidad sea baja).

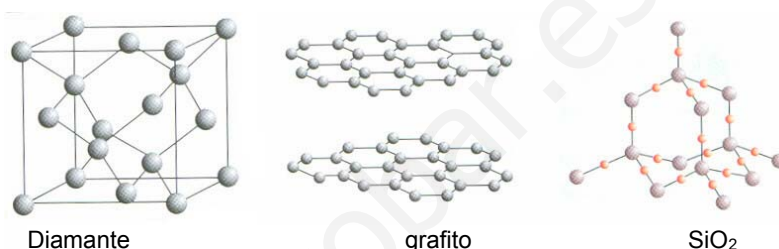
**6.7.3 Fuerzas de dispersión de London:** Se dan entre moléculas **apolares**, que no tienen separación de cargas. Hay que recurrir a la Mecánica Cuántica para explicar este hecho. Aunque los orbitales son simétricos, recordemos que un orbital indicaba la probabilidad de encontrar al electrón. Así, durante un instante muy pequeño, el electrón se encontrará en un extremo, quedando esa zona momentáneamente con carga parcial negativa  $\delta^-$ , y la zona opuesta con carga parcial positiva  $\delta^+$ . Se forma de este modo un dipolo instantáneo, no permanente, pero suficiente para que pueda atraer a otras moléculas. La fuerza de esta interacción es muy débil, pero hace que a muy bajas temperaturas puedan condensarse gases como  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $He$  ...



#### 6.7.4. Redes cristalinas covalentes.

En algunas sustancias, el enlace covalente no forma moléculas individuales, sino que los átomos se encadenan mediante enlaces covalentes, formando una red cristalina.

Ejemplos: C (diamante y grafito),  $SiO_2$  (sílice, arena, cuarzo),  $Al_2O_3$  (corindón, rubí, zafiro).



La gran intensidad del enlace covalente que une a los átomos de la red hace que sean sustancias duras, y de elevados puntos de fusión y ebullición. Además, los electrones de enlace no tienen libertad de movimiento, siempre permanecen alrededor de los átomos que los han compartido. Esto hace que sean malos conductores del calor y la corriente eléctrica. El grafito es una excepción. Su estructura resonante hace que cada átomo tenga un electrón deslocalizado en la red, lo que le permite ser conductor.

#### 6.7.5. Propiedades de los compuestos covalentes.

A la hora de estudiar las propiedades, debemos distinguir entre los distintos tipos de compuestos covalentes:

**Compuestos moleculares:** dentro de la molécula, los átomos poseen gran fuerza de unión, pero entre molécula y molécula las fuerzas son muy débiles, por lo que, en general, las sustancias covalentes moleculares tendrán:

- Puntos de fusión y ebullición bajos.
- Las sustancias **apolares** son normalmente gases a temperatura ambiente. Si la molécula es suficientemente grande, como los hidrocarburos de cadena larga (aceites, gasolinas) pueden ser líquidos.
- Las sustancias polares, debido a las interacciones dipolo-dipolo, tienen mayor fuerza de cohesión entre sus moléculas, por lo que tienen T.F. y T.E. mayores que las sustancias apolares. Algunas, como el agua, son líquidas a temperatura ambiente. Otras pueden ser incluso sólidas, pero con puntos de fusión bajos.
  - Malos conductores del calor y la corriente eléctrica.
  - Solubilidad:
- Las sustancias polares son solubles en disolventes polares (agua, alcohol) e insolubles (o poco solubles) en disolventes apolares.
- Las sustancias apolares son solubles en disolventes apolares (aceites, hidrocarburos) e insolubles (o poco solubles) en disolventes polares.

**Redes covalentes:** La gran intensidad del enlace covalente hace que los compuestos constituidos por redes covalentes (diamante, grafito, sílice ...) sean:

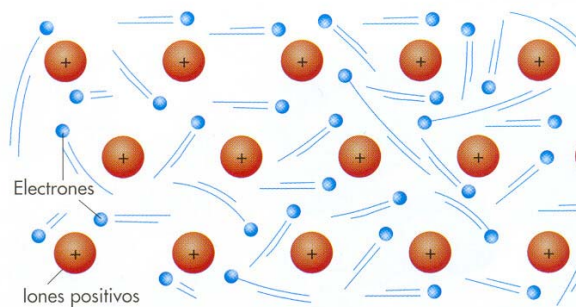
- Sólidos a temperatura ambiente.
- Puntos de fusión y ebullición muy elevados
- Poseen gran dureza (el diamante es la sustancia de mayor dureza que se conoce).
- Malos conductores del calor y la corriente eléctrica (con la excepción del grafito)
- Prácticamente insolubles en cualquier sustancia.

### 6.8.ENLACE METÁLICO

#### 6.8.1.Características del enlace metálico.

El enlace metálico se da entre átomos de elementos metálicos, ya sean alcalinos, alcalinotérreos, o de transición. Estos elementos son electropositivos (tendencia a ceder electrones, formando cationes), y con E.I bajas.

Podemos aprovechar las propiedades de los metales para explicar su estructura. Todos los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica. Como consecuencia, deben poseer electrones libres, con gran libertad de movimiento por todo el metal (*recordemos que en los compuestos iónicos, cada electrón pertenece a un átomo concreto, y en los covalentes el movimiento del electrón se restringe a la molécula, y por esta razón eran aislantes*).



Para explicar esta libertad de movimiento de los electrones, el físico alemán P. **Drude** propuso en 1900 un modelo sencillo, el del *mar de electrones* o *gas de electrones*. Según este modelo, los átomos de los metales se desprenden de sus electrones de valencia (por ej, los átomos de sodio se desprenden de su electrón  $3s^1$ ), quedándose como cationes, formando una red. Los electrones liberados circulan por los huecos de esta red, comportándose como si fueran partículas de un gas.

Al interponerse los electrones entre los cationes del metal, compensan la repulsión entre estos y sirven de aglutinante de la red, que puede alcanzar disposiciones muy compactas, con gran concentración. Esto explica su elevada densidad.

### 6.8.2. Teoría de bandas

Una sustancia metálica está constituida por la unión de un número de átomos iguales del orden del  $n^\circ$  de Avogadro. Considerando la sustancia como un todo, posee un número enorme de orbitales electrónicos, con energías muy parecidas. Así, en lugar de tener niveles energéticos separados, como ocurre en un átomo aislado o en una molécula, estos niveles de energía están tan próximos, que podemos considerar que constituyen una banda continua.

En una sustancia sólida, nos encontramos con dos bandas:

- La **banda de valencia** está formada por los electrones de valencia, los que intervienen en el enlace entre los átomos. Tienen más energía que los electrones internos, que no interesan en este estudio, pero sufren la atracción de los núcleos.
- La **banda de conducción** es un conjunto de niveles de mayor energía. Normalmente está vacía. Un electrón con energía suficiente para colocarse en esta banda, puede moverse libremente por la sustancia, conduciendo la corriente eléctrica.

(Los electrones que se mantienen en sus respectivos átomos, sometidos a la atracción nuclear, no tienen interés en este estudio)

Entre ambas bandas existe una **banda prohibida**, un intervalo de energía en el que no puede haber electrones.

- En un **metal**, la banda prohibida es muy pequeña o no existe. Las bandas de conducción y de valencia están muy juntas, incluso solapadas. Esto explica la facilidad para conducir el calor y la corriente eléctrica. Con muy poca energía, pasarán un gran número de electrones de la banda de valencia a la de conducción, moviéndose libremente.

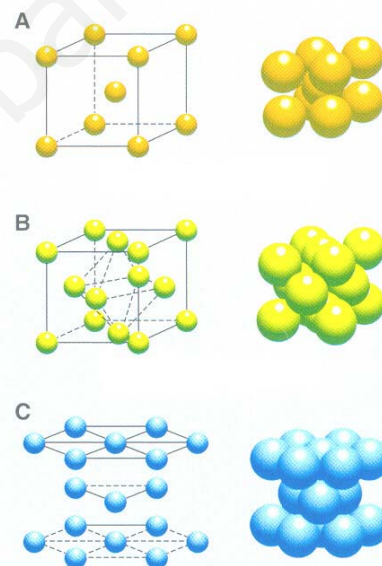
- En un **aislante**, la banda prohibida es muy grande, existe mucha diferencia de energía entre las bandas de conducción y valencia. Los electrones no pueden liberarse fácilmente de la atracción nuclear, es necesario suministrarles mucha energía. Un aislante es mal conductor del calor y la corriente eléctrica.

- Existe sustancias, formadas por elementos semimetálicos o compuestos de estos (Si, Ge, GaAs), en los que la banda prohibida tiene un tamaño intermedio. Son llamados **semiconductores**. Al introducir en estos materiales átomos de Al o P, aparecen nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida. Esto facilita el que los electrones puedan pasar de la banda de valencia a la de conducción. Esta propiedad se usa para fabricar los microprocesadores de los ordenadores.

### 6.8.3. Propiedades de los compuestos metálicos.

El enlace descrito anteriormente permite explicar las propiedades comunes a la mayoría de los metales:

- Sólidos a temperatura ambiente (excepciones: Hg, Ga)
- Puntos de fusión y ebullición altos, en general.
- Buenos conductores del calor y la corriente eléctrica
- Poseen un brillo característico (brillo metálico)
- Poseen una elevada densidad.
- **Dúctiles** (se pueden moldear como hilos finos) y **maleables** (moldeables como láminas delgadas).
- Los metales sólidos tienen **dureza** variable, y gran **tenacidad** (resistencia a la fractura al ser golpeados).



. Redes de los metales: a) cúbica centrada en el cuerpo, b) cúbica compacta; c) hexagonal compacta;

**TABLA-RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DE LOS DISTINTOS TIPOS DE ENLACE:**

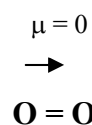
TIPO DE ENLACE	NATURALEZA DEL ENLACE	SE FORMA	ESTRUCTURA	EJEMPLOS	PROPIEDADES GENERALES
Iónico	Transferencia total de electrones entre átomos de electronegatividad muy diferente. Los iones formados se atraen fuertemente.	Red de iones	Cristales iónicos en estado sólido, con electrones localizados.	Na Cl , K <sub>2</sub> O	-P.F, P.E. elevados -Solubles en agua -Duros, pero frágiles -Sólo conducen la corriente eléctrica, fundidos o disueltos.
Covalente	Átomos de electronegatividad similar (no metales). Comparten electrones.	Moléculas	Moléculas unidas débil-mente por fuerzas de Van der Waals	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	- P.F, P.E. bajos -Normalmente gases, o sólidos y líquidos muy volátiles. -No conducen la corriente eléctrica
			Moléculas unidas por enlace de puente de hidrógeno	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HF	-P.F, P.E. más elevados que los anteriores. -No conducen la corriente eléctrica -Disuelven los compuestos iónicos.
		Red de átomos	Cristales covalentes, con electrones localizados.	C (diamante y grafito) , Si O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-P.F, P.E. muy elevados -Sólidos muy duros -Insolubles -Malos conductores de la corriente eléctrica.
Metálico	Los electrones de valencia de los átomos metálicos se mueven libremente entre la red de cationes resultante.	Red de átomos	Cristales metálicos, con electrones libres.	Na Fe, Hg, Au	-Normalmente sólidos -Dureza variable -Dúctiles y maleables -Buenos conductores del calor y la corriente eléctrica.

### EXPLICACIÓN DE LA POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

- Estructura de Lewis
- Si tienen o no enlaces polares.
- Estudiar la geometría de la molécula si es necesario.
- Para estudiar la polaridad de una molécula  $\Sigma\mu$

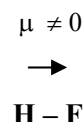
#### 1.PRIMER CASO. (Diatómica homonuclear) (O<sub>2</sub>).

En estos casos solo tienen un enlace (puede ser sencillo, triple o doble como en este caso) y como los dos átomos son del **MISMO ELEMENTO**, el enlace es forzosamente apolar ( $\Delta X = 0$ ). Esto hace que sea innecesario estudiar la geometría de la molécula para saber si es polar o no, puesto que es condición necesaria pero no suficiente la presencia de enlaces polares para que la molécula sea polar.



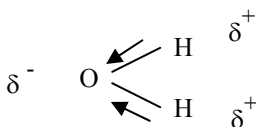
#### 2.SEGUNDO CASO. (Diatómica heteronuclear) (HF).

En estos casos solo tienen un enlace (puede ser sencillo, triple o doble como en este caso) y como los dos átomos son de **DISTINTO ELEMENTO**, el enlace es forzosamente polar (uno de los dos átomos es más electronegativo que el otro) ( $\Delta X \neq 0$ ). Esto hace que sea innecesario estudiar la geometría de la molécula para saber si es polar o no, puesto que es condición necesaria pero no suficiente la presencia de enlaces polares para que la molécula sea polar.



#### 3.TERCER CASO. (Molécula poliatómica polar) (H<sub>2</sub>O).

Se determina la estructura de Lewis:



Como podemos ver tiene dos enlaces polares (cada uno se da entre dos heteroátomos O - H) y además el módulo del momento dipolar es el mismo en ambos.



Se cumple por tanto la condición necesaria pero no suficiente para que una molécula sea polar y es que tenga enlaces polares. Pero como hemos dicho no es suficiente y tenemos que estudiar su geometría.

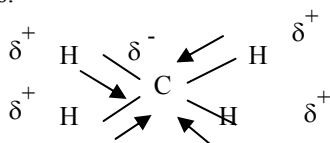
Tiene 4 pares de electrones alrededor del átomo central (O), dos de enlace y dos de no enlace, con lo cual la geometría de la molécula es tetraédrica.

Para que la molécula sea polar  $\Sigma\mu \neq 0$ , esto ocurre siempre que la figura geométrica que representa la geometría, en este caso el tetraedro no tenga todos sus vértices ocupados por el mismo átomo (está sería la única posibilidad que haría que los vectores que representan a los momentos dipolares al sumarse se anulasen).

En el caso que nos ocupa la suma de los dos momentos dipolares, no podemos saber cuantitativamente cuanto es pero si que es distinta de cero por lo tanto la molécula es **POLAR**.

#### **4. CUARTO CASO. (Molécula poliatómica Apolar) (CH<sub>4</sub>).**

Se determina la estructura de Lewis:



Como podemos ver tiene cuatro enlaces polares (cada uno se da entre dos heteroátomos C – H) y además el módulo del momento dipolar es el mismo.

Se cumple por tanto la condición necesaria pero no suficiente para que una molécula sea polar y es que tenga enlaces polares. Pero como hemos dicho no es suficiente y tenemos que estudiar su geometría.

Tiene 4 pares de electrones alrededor del átomo central (O), los cuatro son de enlace, con lo cual la geometría de la molécula es tetraédrica.

Para que la molécula sea apolar  $\Sigma\mu = 0$ , esto ocurre siempre que la figura geométrica que representa la geometría, en este caso el tetraedro tenga todos sus vértices ocupados por el mismo átomo (está sería la única posibilidad que haría que los vectores que representan a los momentos dipolares al sumarse se anulasen).

En el caso que nos ocupa la suma de los cuatro momentos dipolares es cero puesto que si hacemos la suma vectorial en los tres ejes, por lo tanto la molécula es **APOLAR**.

#### **CUESTIONES:**

1.-a) Represente el ciclo de Born-Haber para el fluoruro de litio.

b) Calcule el valor de la energía reticular del fluoruro de litio sabiendo:

Entalpía de formación del [LiF(s)] = -594,1 kJ/mol

Energía de sublimación del litio = 155,2 kJ/mol

Energía de disociación del F<sub>2</sub> = 150,6 kJ/mol

Energía de ionización del litio = 520,0 kJ/mol

Afinidad electrónica del flúor = -333,0 kJ/mol.

2.-Razonar las siguientes cuestiones:

a) ¿Por qué el Ne y el Ar no forman moléculas diatómicas: Ne<sub>2</sub> y Ar<sub>2</sub> ?

b) ¿Por qué el C forma normalmente cuatro enlaces covalentes?

c) ¿Por qué las sustancias iónicas conducen la corriente eléctrica cuando están disueltas?

d) Los átomos de cobre son dúctiles y maleables ¿verdadero o falso?

e) ¿Cuál o cuáles de las siguientes sustancias se disolverá bien en agua? NaCl, CCl<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al, NH<sub>3</sub>

f) ¿Cuándo se produce un enlace covalente coordinado?

g) ¿Por qué es estable la unión de dos átomos mediante enlace covalente?

h) ¿Por qué los compuestos iónicos son, en general, frágiles?

i) ¿Por qué los metales son buenos conductores del calor y la corriente eléctrica?

j) ¿Por qué el S tiene valencias covalentes 2, 4, 6?

k) ¿Qué tipo de enlace une entre sí a las moléculas de H F?

3.-Dadas las siguientes moléculas: SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y BeH<sub>2</sub>.

a) Represente sus estructuras de Lewis.

b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

c) Indique la hibridación del átomo central.

4.- Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente:

Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:

- a) Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente. Justifique la respuesta.
- b) ¿Cuál será la molécula más polar? Justifique la respuesta.
- 5.- Dadas las siguientes moléculas:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  y  $\text{PCl}_3$
- a) Represente sus estructuras de Lewis.
- b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Indique la polaridad de cada una de las moléculas.
- 6.- Dados los siguientes compuestos:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . a) Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos.
- b) Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.
- 7.- En función del tipo de enlace explique por qué: a) El  $\text{NH}_3$  tiene un punto de ebullición más alto que el  $\text{CH}_4$ .
- b) El  $\text{KCl}$  tiene un punto de fusión mayor que el  $\text{Cl}_2$ . c) El  $\text{CH}_4$  es insoluble en agua y el  $\text{KCl}$  es soluble.
- 8.- Dadas las sustancias  $\text{PCl}_3$  y  $\text{CH}_4$ :
- a) Represente sus estructuras de Lewis.
- b) Prediga la geometría de las moléculas anteriores según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Indique la hibridación que presenta el átomo central en cada caso.
9. Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones:
- a) El cloruro de sodio es soluble en agua. b) El hierro es conductor de la electricidad.
- c) El metano tiene bajo punto de fusión.
- 10.- Dadas las sustancias:  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- a) Represente sus estructuras de Lewis.
- b) Prediga la geometría de las moléculas anteriores mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Indique la hibridación del átomo central en cada caso.
- 11.- Justifique las respuestas.
- a) ¿Cuál es la geometría de la molécula  $\text{BCl}_3$ ? b) ¿Es una molécula polar? c) ¿Es soluble en agua?
- 12.- a) ¿Por qué el  $\text{H}_2$  y el  $\text{I}_2$  no son solubles en agua y el  $\text{HI}$  sí lo es?
- b) ¿Por qué la molécula  $\text{BF}_3$  es apolar, aunque sus enlaces estén polarizados?
- 13.- a) Represente la estructura de Lewis de la molécula  $\text{NF}_3$ .
- b) Prediga la geometría de esta molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Justifique si la molécula de  $\text{NF}_3$  es polar o apolar.
- 14.- Justifique las siguientes afirmaciones:
- a) A  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.
- b) El etanol es soluble en agua y el etano no lo es.
- c) En condiciones normales el flúor y el cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo es sólido.
- 15.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- a) Los metales son buenos conductores de la electricidad. b) Todos los compuestos de carbono presentan hibridación  $\text{sp}^3$ .
- c) Los compuestos iónicos conducen la corriente eléctrica en estado sólido.
- 16.- Para las moléculas  $\text{BCl}_3$  y  $\text{NH}_3$ , indique:
- a) El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo central. b) La hibridación del átomo central.
- c) La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- 17.- Dadas las especies químicas  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , indique:
- a) La estructura de Lewis de cada molécula.
- b) La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) La hibridación que presenta el átomo central de cada una de ellas.
18. ¿Serán polares o apolares las siguientes sustancias?  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ .

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

## Cuestiones de Selectividad

### (Selectividad 2001)

- 1.- Dadas las siguientes moléculas:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{BeH}_2$ .
- a) Represente sus estructuras de Lewis.
- b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Indique la hibridación del átomo central.
- 2.- Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente: Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:
- a) Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente. Justifique la respuesta.
- b) ¿Cuál será la molécula más polar? Justifique la respuesta.
- 3.- Dadas las siguientes moléculas:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  y  $\text{PCl}_3$
- a) Represente sus estructuras de Lewis.
- b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c) Indique la polaridad de cada una de las moléculas.
- 4.- Dados los siguientes compuestos:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- a) Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos.
- b) Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.

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



- 5.- En función del tipo de enlace explique por qué: **a)** El  $\text{NH}_3$  tiene un punto de ebullición más alto que el  $\text{CH}_4$ .  
**b)** El  $\text{KCl}$  tiene un punto de fusión mayor que el  $\text{Cl}_2$ . **c)** El  $\text{CH}_4$  es insoluble en agua y el  $\text{KCl}$  es soluble.

### (Selectividad 2002)

- 1.- Dadas las sustancias  $\text{PCl}_3$  y  $\text{CH}_4$ :
- Represente sus estructuras de Lewis.
  - Prediga la geometría de las moléculas anteriores según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
  - Indique la hibridación que presenta el átomo central en cada caso.
- 2.- Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones:
- El cloruro de sodio es soluble en agua.
  - El hierro es conductor de la electricidad.
  - El metano tiene bajo punto de fusión.
- 3.- Dadas las sustancias:  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Represente sus estructuras de Lewis.
  - Prediga la geometría de las moléculas anteriores mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
  - Indique la hibridación del átomo central en cada caso.
- 4.- Justifique las respuestas.
- ¿Cuál es la geometría de la molécula  $\text{BCl}_3$ ?
  - ¿Es una molécula polar?
  - ¿Es soluble en agua?
- 5.- **a)** ¿Por qué el  $\text{H}_2$  y el  $\text{I}_2$  no son solubles en agua y el  $\text{HI}$  sí lo es?  
**b)** ¿Por qué la molécula  $\text{BF}_3$  es apolar, aunque sus enlaces estén polarizados?

### (Selectividad 2003)

- 1.- **a)** Represente la estructura de Lewis de la molécula  $\text{NF}_3$ .  
**b)** Prediga la geometría de esta molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
**c)** Justifique si la molécula de  $\text{NF}_3$  es polar o apolar.
- 2.- Justifique las siguientes afirmaciones:
- A  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.
  - El etanol es soluble en agua y el etano no lo es.
  - En condiciones normales el flúor y el cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo es sólido.
- 3.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- Los metales son buenos conductores de la electricidad.
  - Todos los compuestos de carbono presentan hibridación  $\text{sp}^3$ .
  - Los compuestos iónicos conducen la corriente eléctrica en estado sólido.
- 3.- Para las moléculas  $\text{BCl}_3$  y  $\text{NH}_3$ , indique:
- El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo central.
  - La hibridación del átomo central.
  - La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- 4.- Dadas las especies químicas  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , indique:
- La estructura de Lewis de cada molécula.
  - La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
  - La hibridación que presenta el átomo central de cada una de ellas.

### (Selectividad 2004)

- 1.- A partir de los átomos A y B cuyas configuraciones electrónicas son, respectivamente,  $1s^2 2s^2 2p^2$  y  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- Explique la posible existencia de las moléculas:  $\text{AB}$ ,  $\text{B}_2$  y  $\text{AB}_4$ .
  - Justifique la geometría de la molécula  $\text{AB}_4$ .
  - Discuta la existencia o no de momento dipolar en  $\text{AB}_4$ .
- 2.- Comente, razonadamente, la conductividad eléctrica de los siguientes sistemas:
- Un hilo de cobre.
  - Un cristal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
  - Una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- 3.- En los siguientes compuestos:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  y  $\text{BeCl}_2$ .
- Justifique la geometría de estas moléculas mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
  - ¿Qué orbitales híbridos presenta el átomo central?
- 4.- Dadas las especies:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PH}_3$
- Representélas mediante estructuras de Lewis.
  - Justifique su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- 5.- **a)** Escriba el ciclo de Born-Haber para el  $\text{KCl}$ .  
**b)** ¿Cómo explica el hecho de que los metales sean conductores de la electricidad?

### (Selectividad 2005)

- 1.- Dadas las siguientes especies químicas:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$
- Indique el tipo de enlace que existe dentro de cada una.
  - Ordénelas, justificando la respuesta, de menor a mayor punto de fusión.
  - Razone si serán solubles en agua.
- 2.- Dadas las especies químicas  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{CCl}_4$ :
- Indique el tipo de enlace que existirá en cada una.
  - Justifique si los enlaces están polarizados.
  - Razone si dichas moléculas serán polares o apolares.
- 3.- Dadas las moléculas  $\text{CF}_4$  y  $\text{NH}_3$ :
- Representélas mediante estructuras de Lewis.

- b) Justifique su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 c) Indique la hibridación del átomo central.
- 4.- Teniendo en cuenta la energía reticular de los compuestos iónicos, conteste razonadamente:  
 a) ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá mayor dureza: LiF o KBr?  
 b) ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en agua: MgO o CaS?

### (Selectividad 2006)

- 1.- a) ¿Qué se entiende por energía reticular?    b) Represente el ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio.  
 c) Expresé la entalpía de formación ( $\Delta H_f$ ) del bromuro de sodio en función de las siguientes variables: la energía de ionización (I) y el calor de sublimación (S) del sodio, la energía de disociación (D) y la afinidad electrónica (AE) del bromo y la energía reticular (U) del bromuro de sodio.
- 2.- Dadas las moléculas  $\text{BF}_3$  y  $\text{PF}_3$ :  
 a) ¿Son polares los enlaces boro-flúor y fósforo-flúor? Razone su respuesta.  
 b) Prediga su geometría a partir de la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 c) ¿Son polares esas moléculas? Justifique su respuesta.
- 3.- Dadas las moléculas de  $\text{BCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 a) Deduzca la geometría de cada una mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 b) Justifique la polaridad de las mismas.
- 4.- Para las moléculas  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{BeH}_2$ , indique:  
 a) El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo.  
 b) La geometría de cada molécula utilizando la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 c) La hibridación del átomo central.
- 5.- Supongamos que los sólidos cristalinos CsBr, NaBr y KBr cristalizan con el mismo tipo de red.  
 a) Ordénelos de mayor a menor según su energía reticular. Razone la respuesta.  
 b) Justifique cuál de ellos será menos soluble.

### (Selectividad 2007)

- 1.- Dadas las moléculas de  $\text{BF}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 a) Determine la geometría de cada una mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 b) Razone si los enlaces son polares.    c) Justifique si las moléculas son polares.
- 2.- Explique:  
 a) Por qué el cloruro de hidrógeno disuelto en agua conduce la corriente eléctrica.  
 b) La poca reactividad de los gases nobles.    c) La geometría molecular del tricloruro de boro.
- 3.- a) Represente la estructura de la molécula de agua mediante el diagrama de Lewis.  
 b) Deduzca la geometría de la molécula de agua mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 c) ¿Por qué a temperatura ambiente el agua es líquida mientras que el sulfuro de hidrógeno, de mayor masa molecular, es gaseoso?

### (Selectividad 2008)

- 1.- Deduzca, según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia, la geometría de las siguientes moléculas e indique la polaridad de las mismas: a) Amoniaco.    b) Tricloruro de boro.    c) Metano.
- 2.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) Algunas moléculas covalentes son polares.  
 b) Los compuestos iónicos, cuando están fundidos o en disolución, son buenos conductores de la electricidad.  
 c) El agua tiene el punto de ebullición más elevado que el resto de los hidruros de los elementos del grupo 16.
- 3.- Indique, razonadamente, cuántos enlaces  $\pi$  y cuántos  $\sigma$  tienen las siguientes moléculas:  
 a) Hidrógeno.    b) Nitrógeno.    c) Oxígeno.
- 4.- Indique qué tipo de enlace hay que romper para: a) Fundir cloruro de sodio.    b) Vaporizar agua.    c) Vaporizar n-hexano.
- 5.- Para las moléculas de tetracloruro de carbono y agua:  
 a) Prediga su geometría mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.  
 b) Indique la hibridación del átomo central.    c) Justifique si esas moléculas son polares o apolares.

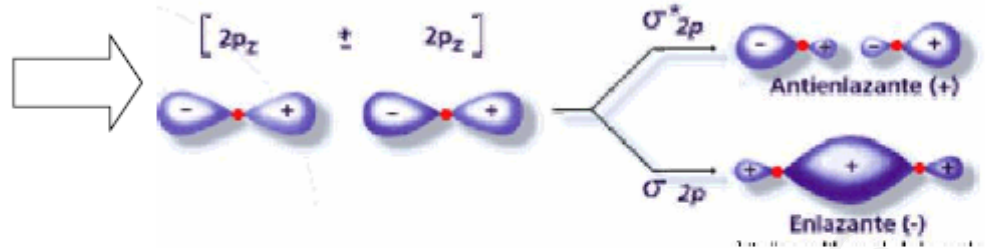
### Problemas de Selectividad

- 1.- a) Represente el ciclo de Born-Haber para el fluoruro de litio. (Selectividad 2002)  
 b) Calcule el valor de la energía reticular del fluoruro de litio sabiendo:  
 Entalpía de formación del  $[\text{LiF}(s)] = -594,1 \text{ kJ/mol}$ ;    Energía de sublimación del litio =  $155,2 \text{ kJ/mol}$   
 Energía de disociación del  $\text{F}_2 = 150,6 \text{ kJ/mol}$     Energía de ionización del litio =  $520,0 \text{ kJ/mol}$   
 Afinidad electrónica del flúor =  $-333,0 \text{ kJ/mol}$ .

Teoría de enlace valencia (TEV)

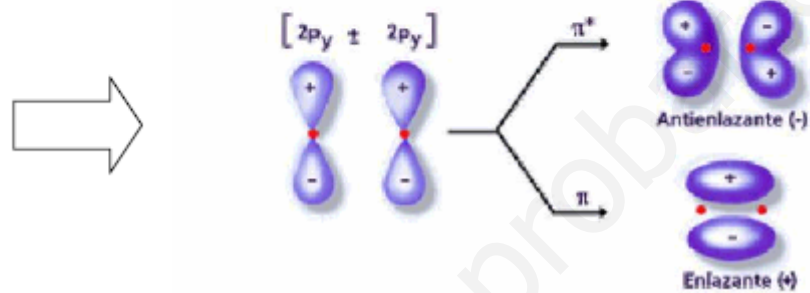
Formación de los OM en la molécula de flúor

Formación de orbitales moleculares de enlace y antienlace:  $\sigma$  (sigma)



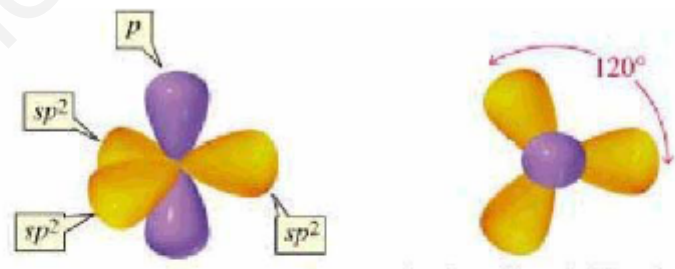
Formación de orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$  por solapamiento lateral de OA p

Formación de orbitales moleculares de enlace y antienlace:  $\pi$  (pi)



Hibridación de Orbitales atómicos

Ejemplo de hibridación  $sp^2$



Hibridación

1. Se combinan orbitales de un mismo átomo. Tantos OA se combinen tantos OH se formarán
2. Los orbitales híbridos son iguales (energía, forma, etc...)
3. Se orientan de manera que la repulsión sea la menor posible.

$sp \Rightarrow$  lineal

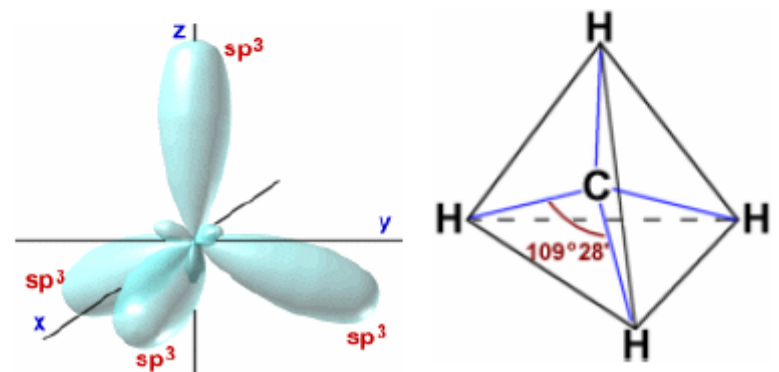
$sp^2 \Rightarrow$  triangular

$sp^3 \Rightarrow$  Tetraédrica

$sp^3d \Rightarrow$  Bipirámide de base triangular

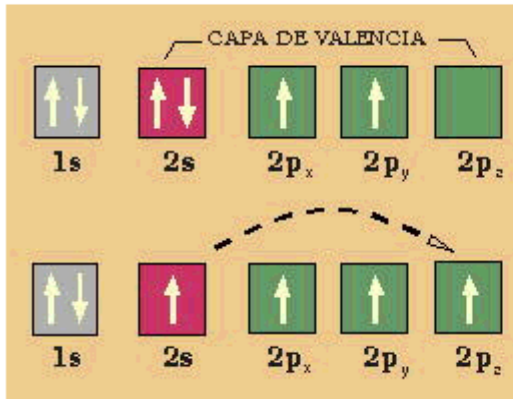
$sp^3d^2 \Rightarrow$  Octaédrica

Ejemplo de hibridación  $sp^3$



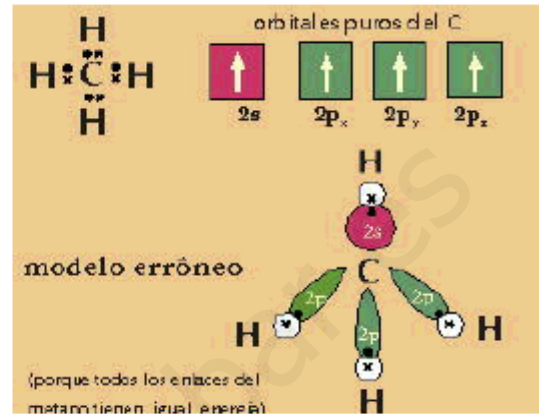
**Formación de la molécula**

**1. Paso: Promoción electrónica**

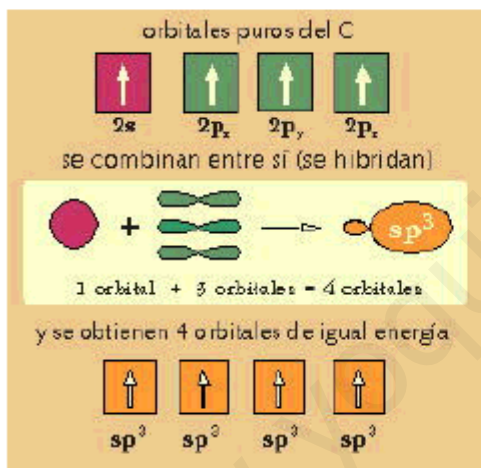


**Modelo erróneo**

1. Las distancias de enlace son iguales.
2. Los valores de energía de enlace, distancias de enlace y ángulos de enlace no coinciden con los experimentales.



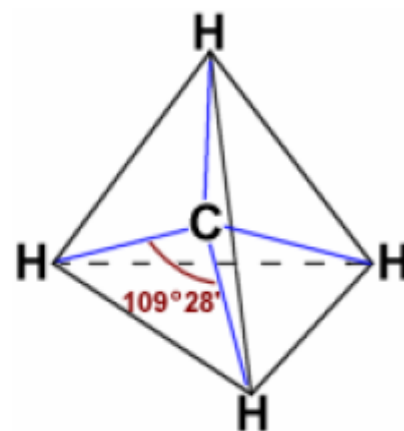
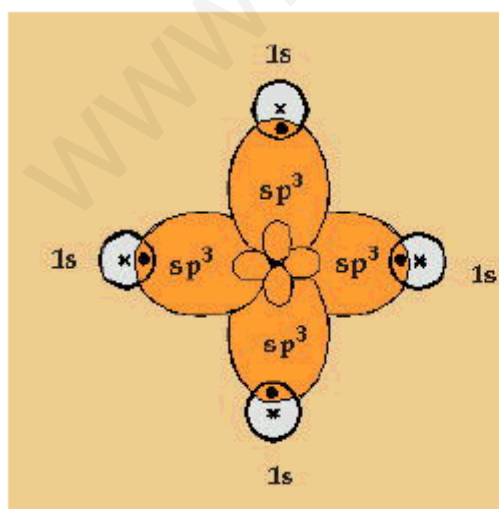
**2. Paso: Hibridación de los orbitales del átomo central.**



**Modelo Correcto**

Al ser los 4 orbitales híbridos iguales:

1. Las distancias de enlace tienen el mismo valor.
2. Los valores de energía de enlace tienen el mismo valor.
3. Los orbitales híbridos  $sp^3$  están orientados hacia los vértices de un tetraédro ( $109,5^\circ$ ).

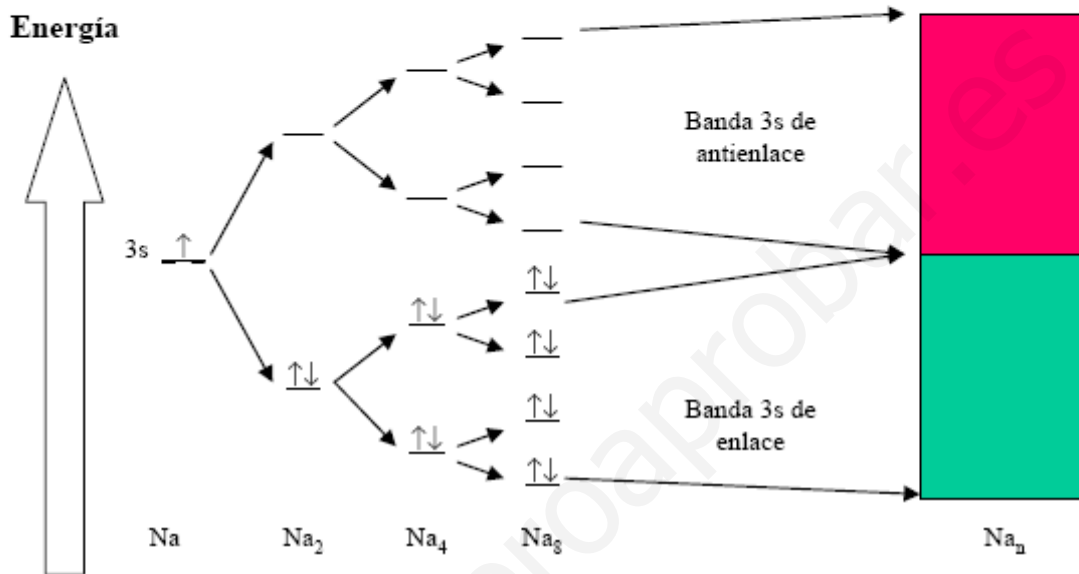


**ENLACE METÁLICO**

**Teoría de Bandas (aplicación de TOM al enlace metálico)**

Aplicación de la teoría de orbitales moleculares al Na

- La última banda que tiene electrones se denomina Banda de valencia
- La primera banda vacía de electrones se denomina Banda de Conducción



**CONDUCTORES, AISLANTES Y SEMICONDUCTORES**

