

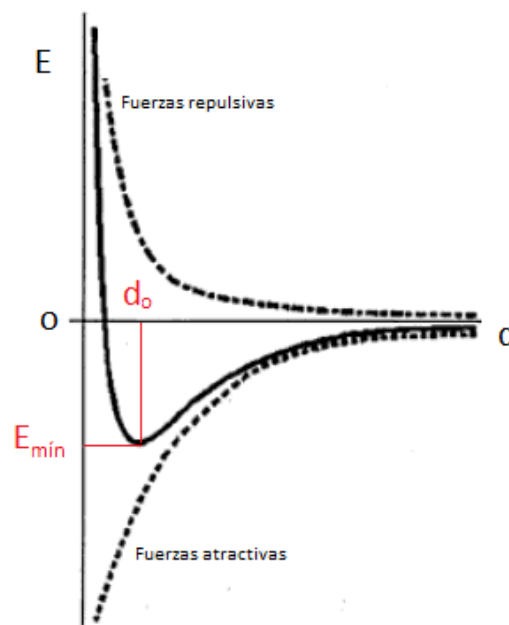
**TEMA 2: ENLACE QUÍMICO**

1	¿Por qué se unen los átomos?.....	68
1.1	Regla del octeto.....	69
1.2	Tipos de enlaces.....	69
2	Enlace iónico.....	69
2.1	Estudio energético del enlace iónico.....	70
2.2	Redes iónicas:.....	70
2.3	Energía reticular.....	72
2.4	Propiedades de los compuestos iónicos.....	74
3	Enlace covalente.....	75
3.1	Teoría de Lewis.....	76
3.2	Teoría del enlace de valencia (T.E.V.).....	79
3.3	Predicción de geometrías moleculares.....	80
3.4	Parámetros del enlace covalente:.....	86
3.5	Carácter iónico:.....	87
3.6	Polaridad de las moléculas:.....	87
3.7	Resonancia.....	88
4	Fuerzas intermoleculares. Propiedades de las sustancias covalentes.....	90
4.1	Fuerzas de Van der Waals.....	91
4.2	Enlace por puente de Hidrógeno.....	92
4.3	Resumen de las fuerzas de Van de Waals:.....	93
4.4	Propiedades de los compuestos covalentes.....	93
5	Enlace metálico.....	95
5.1	Modelo del mar de electrones:.....	95
5.2	Modelo de bandas:.....	96
5.3	Propiedades de los compuestos metálicos.....	97
6	EJERCICIOS PARA CLASE.....	98
	EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-16.....	101
7	Ampliación: Como escribir estructuras de Lewis.....	102
7.1	Esqueleto de la estructura.....	102
7.2	Estrategia para escribir estructuras de Lewis.....	102
7.3	Carga formal.....	103
8	Teoría de Orbitales Moleculares (OM).....	105
9	Ecuación de Born-Landé.....	106

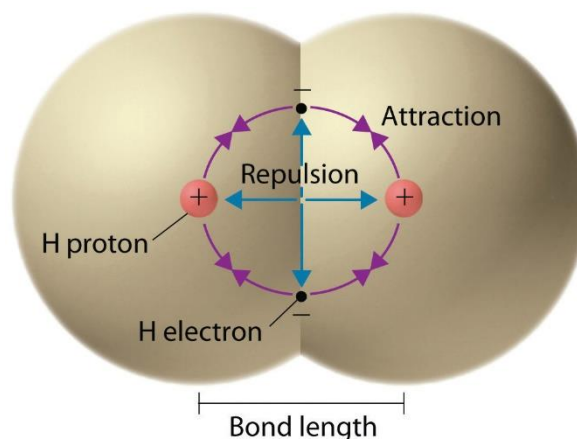
## 1 ¿Por qué se unen los átomos?

Los átomos se unen formando sustancias compuestas siguiendo el principio básico de la física de tener la menor energía posible. Para ver esta disminución de la energía potencial eléctrica, que es la fuerza básica que gobierna el enlace (la gravitatoria es despreciable) se emplea una representación de la misma que se denomina **curva de Morse**, que puede obtenerse de forma experimental y que muestran la variación de energía potencial eléctrica que experimenta un sistema formado por dos átomos en función de la distancia que los separa. Conviene recordar que la energía potencial eléctrica entre 2 cargas  $Q$  y  $q$  tiene la forma  $E_p = K_e \frac{Q \cdot q}{r^2} = 9 \cdot 10^9 \frac{Q \cdot q}{r}$ . Las cargas se escriben con su signo.

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



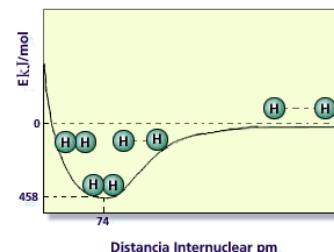
- Si ambos átomos se van aproximando poco a poco, empieza a ponerse de manifiesto la existencia de fuerzas atractivas (que son de largo alcance) de un núcleo A sobre la nube electrónica del otro núcleo B y viceversa, el núcleo B sobre la nube electrónica del átomo A, lo que produce una disminución energética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



Se obtiene la llamada **curva de estabilidad energética** mediante la representación gráfica del resultado de sumar las dos interacciones, como muestra la figura anterior. En ella se observa que existe una determinada distancia internuclear para la que el sistema es más estable (un mínimo de  $E_p$ ), denominada **distancia de enlace ( $d_0$ )**. Esta distancia tiene un valor energético mínimo que corresponde a la energía que se desprende en la formación de dicho enlace (de los átomos aislados,  $E_p = 0$ , a unidos), denominada **energía de enlace ( $E_{entace}$ ,  $E_{min}$  en la gráfica adjunta)**. Si comunicamos a los átomos enlazados una energía igual o mayor que la  $E_{entace}$  conseguiremos separarlos totalmente hasta una distancia tal que no ejerzan interacciones entre sí; diremos entonces

que se ha roto el enlace químico. **La energía de disociación** es la mínima energía necesaria para romper un enlace formado (un mol de enlaces, para medirla en kJ/mol). Coincide con la energía de enlace salvo por el signo, la energía de enlace es desprendida por el sistema (signo – con los criterios de la IUPAC) mientras que la de disociación a tenemos que aplicar al sistema (éste la gana, es + para el).

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



### 1.1 Regla del octeto

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

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

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

### 1.2 Tipos de enlaces

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

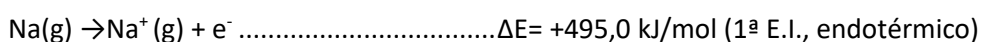
## 2 Enlace iónico

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

La existencia de una gran cantidad de estos iones hace que se produzca una posterior estructuración sólida en forma de red cristalina de cationes y aniones, al producirse una atracción eléctrica entre ellos. En los compuestos iónicos no hay moléculas aisladas, sino multitud de cationes y aniones perfectamente ordenados por su atracción eléctrica. La fórmula del compuesto sólo indica la proporción entre los iones. Así, NaCl indica que hay tantos iones  $\text{Na}^+$  como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{MgCl}_2$  indica que hay doble nº de iones de  $\text{Cl}^-$  que de  $\text{Mg}^{2+}$ , porque con los  $2e^-$  que pierde el magnesio para conseguir el octeto formamos 2 aniones  $\text{Cl}^-$ .

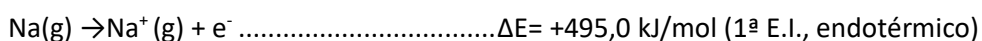
## 2.1 Estudio energético del enlace iónico

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



Vemos que si el proceso fuera solo este, el sistema aumentaría su energía (había que aportársela para formar el enlace). Si sólo este factor estuviese presente no se formarían compuestos iónicos, lo cual nos lleva a que este tipo de enlace es en realidad **energéticamente favorable por la formación de la red cristalina**.

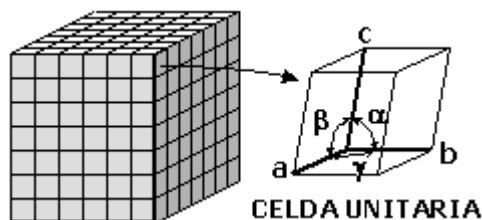
Por ese motivo, los compuestos iónicos mantienen un determinado número de átomos en forma de red. Si contabilizamos la energía de la etapa de formación del cristal por atracción electrostática entre los iones, observamos que se libera la llamada **energía de red o energía reticular**, que posteriormente estudiaremos, y que en nuestro ejemplo es de  $-765,0 \text{ kJ/mol}$ . Así, queda:



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

## 2.2 Redes iónicas:

En los compuestos **iónicos**, cada ion se rodea del **mayor número posible** de aniones y viceversa, formando una estructura gigante electricamente neutra denominada **red** o **crystal iónico**. Cuando se estudia un cristal iónico se observa que existe periodicidad en las 3 direcciones del espacio y que el cristal se puede construir a partir de la repetición en esas tres direcciones de una pequeña porción del mismo. Se denomina



**celda unidad o unitaria** a la mínima proporción de átomos que, llevada en las tres direcciones del espacio, nos permite generar la red completa. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos (se pueden consultar en la wikipedia: [http://es.wikipedia.org/wiki/Sistema\\_cristalino](http://es.wikipedia.org/wiki/Sistema_cristalino)) y en función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria se establecen 14 estructuras cristalinas básicas, las denominadas redes de Bravais ([http://es.wikipedia.org/wiki/Redes\\_de\\_Bravais](http://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais)). En la parte inferior de esta página figuran dos de las celdas unitarias más estudiadas, la primera sería la del CsCl y la segunda la del NaCl.

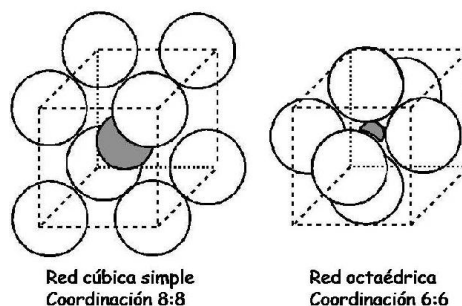
El número de iones de un signo que rodean al de otro signo se llama **ÍNDICE DE COORDINACIÓN (I.C.)**. Podrán existir, según los casos, índices diferentes para el catión y el anión, pero siempre en la relación inversa a la que presentan esos átomos o iones en la fórmula de la sustancia. Es decir, en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

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

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

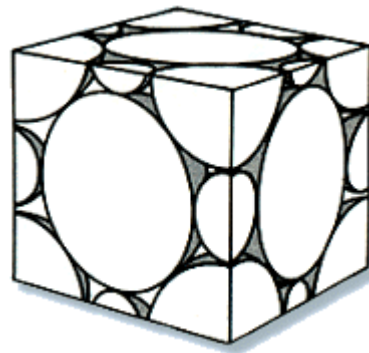
### 2.2.1 Algunos ejemplos de estructuras cristalinas

- **Red cúbica centrada en el cuerpo.** Cada ión se rodea de ocho iones de signo contrario. El índice de coordinación, tanto del catión como del anión, es 8, de ahí que se indique como 8:8. El mejor ejemplo es el **CsCl**. Su relación de cargas es también 1:1 y su índice de coordinación es 8, puesto que estos iones son de tamaño más parecido y, por tanto, cada uno permite que le rodeen ocho iones de signo opuesto; por ello, se formará una **red cúbica centrada en el cuerpo** cuya fórmula proporcional sería  $Cs_8Cl_8$  y que formularemos como CsCl.
- **Red cúbica centrada en las caras.** Cada ión se rodea de seis iones de signo contrario. El I.C. es, para los 2 iones, 6, lo que se indica como 6:6. El ejemplo mejor es el del **NaCl**. La relación de cargas anión-catión es 1:1. El ion  $Cl^-$ , al ser más grande, podría rodearse de 12 iones  $Na^+$ , pero como alrededor de cada ion  $Na^+$  solo caben 6 iones  $Cl^-$  (porque el  $Na^+$  es muy pequeño y los  $Cl^-$  se "tocan" y no caben más de esos 6). Este valor mínimo será el que limite el número de iones de un signo que rodearán a cada uno de los iones del otro (por la electroneutralidad del compuesto). Por tanto, el I. C. de ambos es 6. Así, se formará una estructura de **red cúbica centrada en las caras** cuya fórmula podría ser  $Na_6Cl_6$  y que, por simplicidad, se escribe NaCl.



Puede comprobarse ahora que cada celdilla unitaria debe contener la proporción de átomos que indica la fórmula. En el CsCl, por ejemplo, hay uno central de un tipo (pongamos Cs) y 8 en los vértices del otro tipo (Cl), que están compartidos

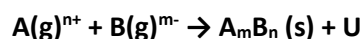
con 8 cubos cada uno, por lo que en total sería  $8 \cdot 1/8 = 1$  átomo de Cl en la celda unitaria. En la red de NaCl es un poco más complejo y se ve en el siguiente dibujo que hay 4 átomos de cada clase en la celdilla unidad. Hay 6 átomos en las caras laterales compartidos con otra celdilla,  $6 \cdot 1/2$  y 8 en los vértices compartidos con 8 celdillas,  $8 \cdot 1/8$ , total 4 de un tipo. Del otro tipo tenemos el átomo central, 1, y 12 en los centros de las aristas compartidos cada uno con 4 cubos adyacentes,  $12 \cdot 1/4$ , total 4. El porqué cada tipo de compuesto tiene un tipo de empaquetamiento no es al azar, sino que depende del tamaño del catión y del anión, mas concretamente de la relación entre sus radios.



### 2.3 Energía reticular

Como veíamos antes, la formación de los iones es un proceso endotérmico y, por tanto, desfavorable. Lo que convierte todo el proceso en favorable es la formación de una gran red cristalina, que se cuantifica en la denominada **ENERGÍA RETICULAR U**. Se puede definir la **energía reticular U** como la **energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso**. Su unidad es el S.I. es el  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  o  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

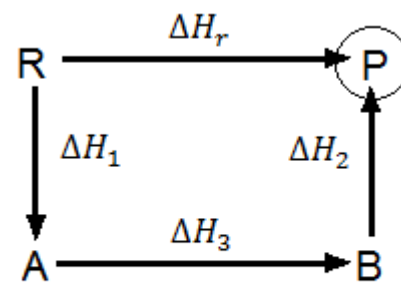
**Un cristal iónico será, por tanto, más estable cuanto mayor sea su energía reticular.**



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

#### 2.3.1 Ciclo de Born-Haber:

Este método se basa en una ley termoquímica, que veremos en el tema siguiente, denominada **ley de Hess**. En ese tema veremos que la mejor manera de calcular el calor (la energía) desprendido o absorbido en un determinado proceso es a presión constante,  $Q_p$ , en cuyo caso dicho calor equivale a la variación de la **entalpía**,  $Q_p = \Delta H$ , también llamada entalpía, a secas). La entalpía es una función de estado, es decir, su variación en un proceso no depende del camino seguido sino sólo del estado final y el inicial<sup>11</sup>. Eso es precisamente lo que afirma la ley de Hess: "*cuando una reacción química puede producirse por varios caminos o etapas, la variación de la entalpía de la reacción será la misma, independientemente del camino seguido*". En la figura lateral vemos que la reacción  $R \rightarrow P$  (Reactivos  $\rightarrow$  Productos) puede progresar de manera directa, con entalpía  $\Delta H_r$ , o a través de 3 pasos sucesivos,  $R \rightarrow A$ ,  $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow P$ , con entalpias parciales  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_3$  y  $\Delta H_2$  sucesivamente. Entonces:



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

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

<sup>11</sup> algo parecido a lo que ocurre en física con el trabajo realizado por el peso, que es igual a  $-\Delta E_p = mgh_{\text{inicial}} - mgh_{\text{final}}$ , independientemente de que el cuerpo caiga en línea recta o por un plano inclinado o siguiendo cualquier otra curva.

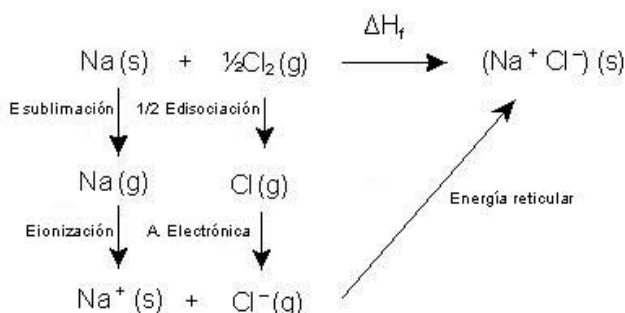
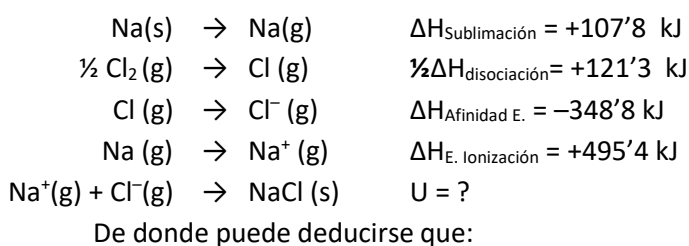
El ciclo de Born-Haber es el diseño de un camino de reacción por etapas en las que una de ellas será la energía reticular. Veamos un ejemplo para ver como se calcularía la energía reticular del cloruro de sodio

La reacción global de formación de NaCl es:



El calor desprendido en la reacción se denomina **entalpía de reacción o de formación** (ya que parte de 1 mol de productos en su estado estándar, a 25º C y 1 atm de presión: sólido el Na y gaseoso el Cl<sub>2</sub>)

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



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

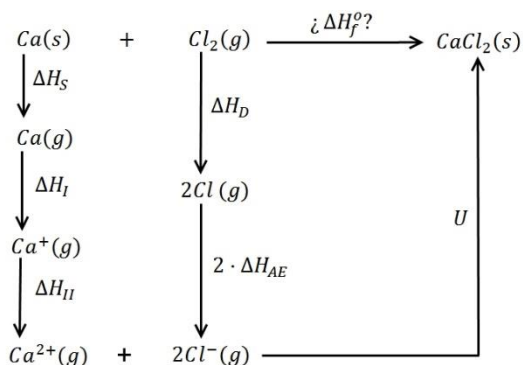
De donde, despejando U:  $U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{sublimación}} - \Delta H_{\text{disociación}} - \Delta H_{\text{Afinidad E.}} - \Delta H_{\text{E. Ionización}} = -411,1 \text{ kJ} - (107,8 \text{ kJ} + 121,3 \text{ kJ} - 348,8 \text{ kJ} + 495,4 \text{ kJ}) = -786,8 \text{ kJ}$

Otro ejemplo: el CaCl<sub>2</sub>

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

$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_{I1} + \Delta H_{II} + \Delta H_D + 2 \cdot \Delta H_{AE} + U$$

$$U = \Delta H_f - \Delta H_s - \Delta H_{I1} - \Delta H_{II} - \Delta H_D - 2 \cdot \Delta H_{AE}$$



En general, los procesos parciales que pueden estar implicados son:

- Sublimación del metal.
- Disociación de las moléculas del no metal
- Ionización del metal.
- Sublimación o vaporización del no metal.
- Ionización del no metal.
- Formación de la red cristalina.

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

### 2.3.2 Estimación del valor de U mediante la ecuación de Born-Landé

Otra manera de calcular U es desde un punto de vista teórico, siguiendo las leyes de la física. Este cálculo lo hicieron Born y Landé, estudiando la suma de todas las posibles energías potenciales eléctricas de cada una de las posibles parejas de iones. El cálculo más detallado de esta expresión está al final del tema. Como nosotros sólo necesitamos estimar los valores de U y qué sólido iónico tiene más U que otro, procederemos con un modelo simplificado.

La U, la energía desprendida al unirse los iones en estado gaseoso para formar el sólido, se debe básicamente a que cuando los iones se unen la energía potencial del sistema disminuye. Si suponemos 2 iones separados infinitamente, la  $E_{\text{potencial}}$  de ese sistema será 0, pues no sienten atracción alguna el uno por el otro, pero si esos 2 iones se acercan y quedan unidos por la atracción electrostática, la  $E_{\text{potencial}}$  vendrá dada por

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

Donde la carga del catión  $Q_1$  se ha sustituido por su valor,  $Z^+ e$  (por ejemplo, si el catión es el  $\text{Ca}^{2+}$ , su carga es +2 veces la del electrón,  $2e$ ,  $Z^+$  sería 2) y la  $Q_2$  por la del anión, en valor absoluto (Si el anión es  $\text{S}^{2-}$ , su carga sería  $-2e$ , y  $Z^-$  sería 2, el valor absoluto de la carga. El signo menos se ha colocado al principio de la expresión).  $d_0$  será la distancia internuclear, la distancia entre los núcleos del catión y el anión, y se corresponderá con la suma de los radios iónicos del catión y el anión  $d_0 = r^+ + r^-$ .

La U no será la energía calculada antes, pero será de algún modo proporcional a ese valor,  $E_{\text{potencial}}$ , ya que el cristal se formará mediante la asociación de multitud de parejas como la contemplada antes, por lo que U será proporcional a la  $E_{\text{potencial}}$ . Si estudiamos la última, estimaremos la primera.

Y vemos que esa  $E_{\text{potencial}}$  depende básicamente de 2 factores:

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

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

### 2.4 Propiedades de los compuestos iónicos.

- **Puntos de fusión y ebullición elevados** (tanto más cuanto mayor energía reticular), ya que para fundirlos es necesario romper la red cristalina tan estable por la cantidad de uniones atracciones electrostáticas entre iones de distinto signo. Por ello, los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente. Cuanto mayor U mayor punto de fusión (en el líquido ya no hay retículo cristalino como tal)

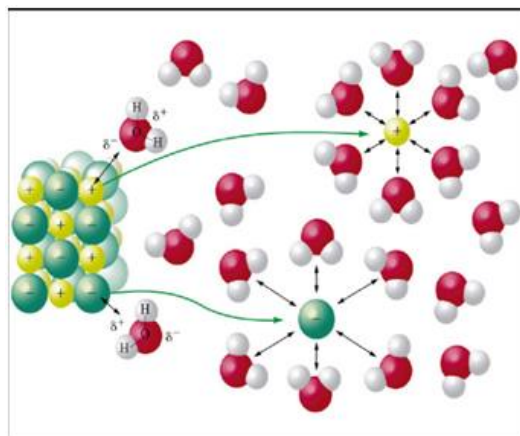


- **Gran dureza** por la misma razón, ya que para rayar un cristal es necesario romper su estructura cristalina. Cuanto mayor energía reticular mayor dureza también.
- **Solubilidad en disolventes polares:** OJO, que esta propiedad tiene una dependencia inversa con U que las anterior, y es tanto mayor cuanto menor U, ya que cuanto más estable es el cristal menos soluble es (mas difícil de romper).

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

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

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



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.1 de la página 98)

### 3 Enlace covalente.

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

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

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

### 3.1 Teoría de Lewis

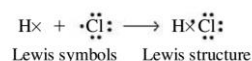
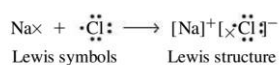
- Los átomos para conseguir  $8 e^-$  en su última capa comparten tantos electrones como le falten para completar su capa (**regla del octeto**). Para ello, cada átomo usará uno de sus electrones desapareados para compartirlo con otro, formando una pareja de electrones de enlace (o par enlazante).
-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

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

Así, representaremos a cada átomo:

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

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



- Se pueden formar **enlaces sencillos, dobles y triples**, según se compartan con el otro átomo uno, dos o tres electrones. Ej:  $\text{O}=\text{O}$ ;  $\text{N}\equiv\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
- En algunas moléculas puede darse la situación de que los dos electrones con los que se forma el enlace sean aportados por el mismo átomo; se trata de un enlace covalente denominado **coordinado o dativo**, que fue formulado en 1921 por Perkins. En este enlace, el átomo que pone a disposición el par electrónico se denomina dador, y el que los toma es el aceptor. No se representa mediante la raya habitual, sino con una flecha que sale del átomo dador. Ej:  $\text{NH}_4^+$

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

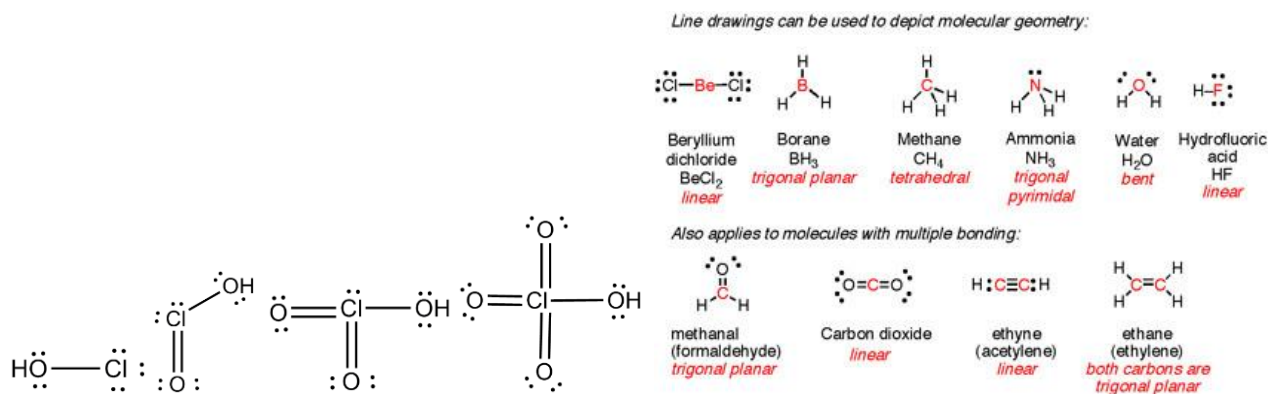


Este último concepto, el que se formarán tantos enlaces como electrones desapareados tenga un átomo, se muestra más fructífero que el simple octeto y explica mayor nº de moléculas, aunque se viole la regla del octeto.

### Excepciones a la teoría de Lewis

- Moléculas tipo NO y NO<sub>2</sub> que tienen un número impar de electrones.
- Moléculas tipo BeCl<sub>2</sub> o BF<sub>3</sub> con marcado carácter covalente en las cuales el átomo de Be o de B no llegan a tener 8 electrones.
- Moléculas tipo PCl<sub>5</sub> o SF<sub>6</sub> en las que el átomo central puede tener 5 o 6 enlaces (10 o 12 e<sup>-</sup>). Sólo puede ocurrir en el caso de que el no-metal no esté en el segundo período, pues a partir del tercero existen orbitales "d" y puede haber más de cuatro enlaces.

Por ejemplo, para los oxácidos del cloro:

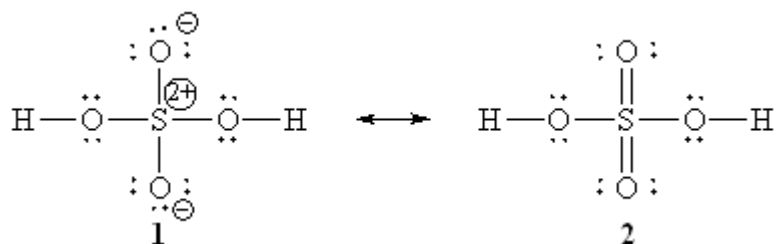


Otros ejemplos:

Para escribir estructuras de Lewis sencillas mis consejos son:

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

Un ejemplo: el ácido sulfúrico lo podemos representar (numero de oxidación +6) como la estructura de Lewis nº 2 de las de debajo. Si hacemos que 2 de los electrones de cada doble enlace S=O pasen al oxígeno, tendremos la estructura nº 1, que cumple la regla del octeto (aunque con cargas en cada átomo, cargas que se denominan **formales**, aunque la carga total será 0, claro). 0

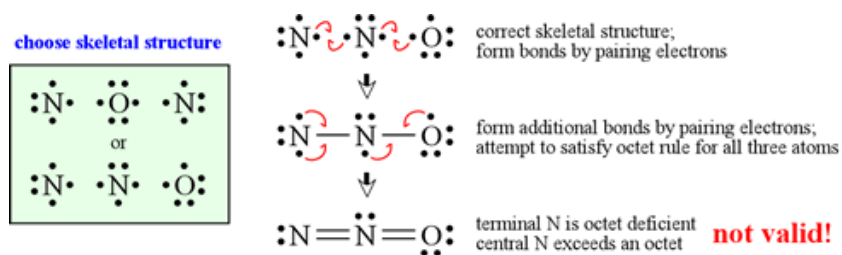


Las cargas formales puede calcularse comparando los electrones que rodean al átomo (asignando 1 e por cada enlace covalente) con los que tendría el átomo aislado, sus electrones de valencia. La fórmula es:

**carga formal** = número de electrones de valencia del átomo aislado – [electrones de pares libres del átomo en la molécula + la mitad del número total de electrones que participan en enlaces covalentes con este átomo en la molécula]

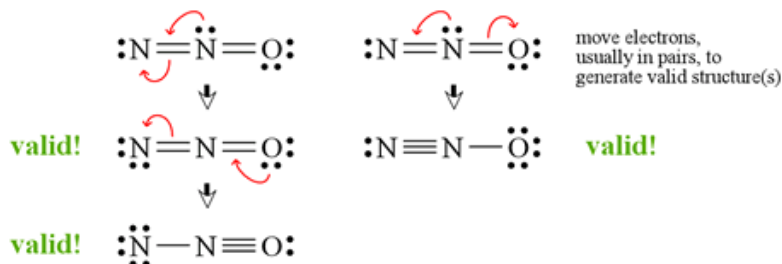
Así, el S tendría 6 (electrones de valencia)–4(enlaces que forma, 1 e<sup>-</sup> suyo por cada enlace) =+2, mientras que cada O tendría 6– [6+1]=–1.

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



Un último ejemplo:

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



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.2 de la página 98)

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

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

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

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

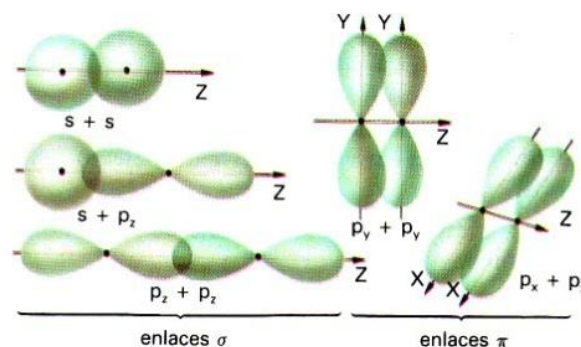
Se llama **covalencia** al nº de  $e^-$  desapareados y por tanto al nº de enlaces que un átomo puede formar.

#### 3.2.1 Enlace covalente simple.

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

Puede ser:

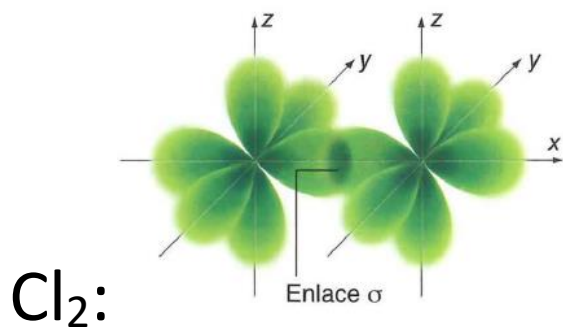
- Entre dos orbitales "s"
- Entre un orbital "s" y uno "p"
- Entre dos orbitales "p".



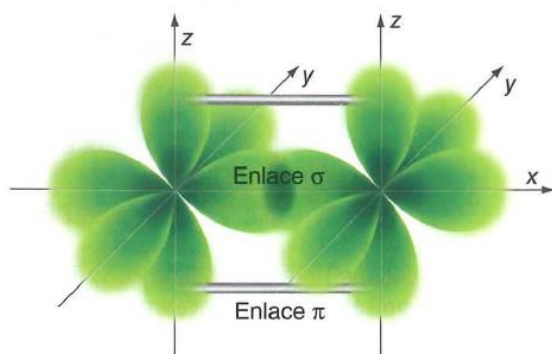
#### 3.2.2 Enlace covalente múltiple.

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

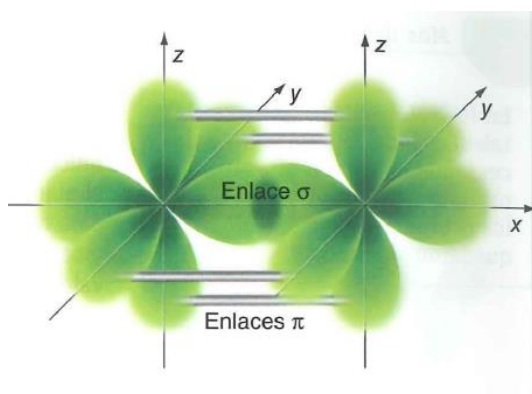
He aquí unos ejemplos de las distintas situaciones:



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

$O_2$ :

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

 $N_2$ :

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

### 3.3 Predicción de geometrías moleculares.

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

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

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

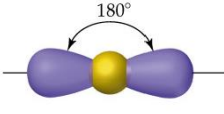
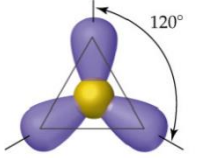
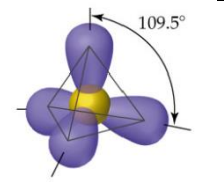
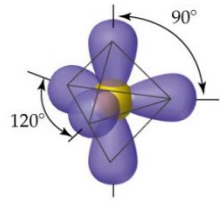
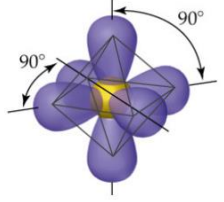
Esta teoría presentada en 1940 por Nevil Sidgwick y Herbert Powell y desarrollada en 1957 por Ronald Gillespie y Ronald Sydney Nyholm. En la wikipedia: <http://es.wikipedia.org/wiki/RPECV>. Otro enlace interesante, en inglés: <http://www.southalabama.edu/chemistry/randrews/Chapter9.pdf#search='hibridization'>

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

La teoría RPECV asume que el átomo central de una molécula de tipo  $AB_x$ , el átomo A, formará enlaces con los átomos circundantes X, con los que comparará pares de electrones de enlace (**PE**). El átomo central puede además tener pares de electrones solitarios (**PS**). **La geometría que adoptará la molécula, la disposición de los átomos de B alrededor del A, será aquella que minimice las repulsiones entre esos pares de electrones,**

**tanto los de enlace como los solitarios.** Las nubes electrónicas adoptarán la disposición geométrica más adecuada para alejarse unas de otras lo más posible. Vamos a dividir nuestras moléculas de estudios en 2 casos, según el átomo central no tenga PS o sí tenga PS.

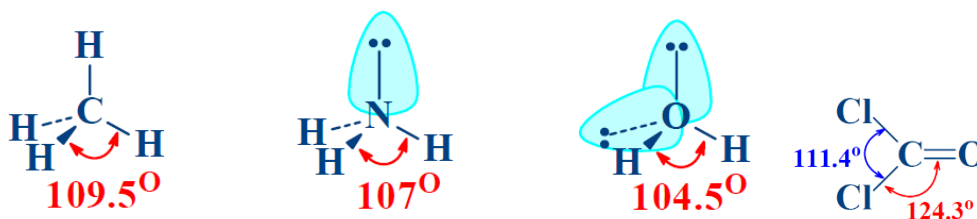
- a) Si el átomo central de la molécula  $AB_x$ , el A, no tiene PS, todos los pares de electrones del enlace (PE), que rodean al átomo central tienden a estar lo más separados posible (repulsiones mínimas, es decir, energía mínima), por lo que los átomos B se dispondrán también lo más alejados posibles.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

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

- b) Si el átomo central, además de pares de enlace PE tiene pares de electrones solitarios PS, todos ellos intentarán minimizar sus repulsiones, usando la misma idea de antes, pero ahora distinguiremos entre **geometría electrónica** (la disposición de los electrones) y **geometría molecular** (la disposición de los átomos en la molécula), que no coincidirán. Por ejemplo, en el amoníaco,  $NH_3$ , el N tiene sus 3 pares de electrones de enlace y un cuarto par solitario. La disposición más alejada de los 4 pares de electrones, vista antes, es la tetraédrica y esa será la geometría electrónica, pero la geometría de los átomos en la molécula, la geometría molecular, sólo incluye al N y los 3 H, por lo que diremos que estos forman una disposición de pirámide triangular con el N en el vértice superior y los H en los 3 vértices de la base.

Número de pares de electrones	Geometría electrónica	Tipo	PE	PS	Geometría electrónica / molecular	Ejemplo	Otros
2		AB <sub>2</sub>	2	0		$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	BeF <sub>2</sub>
3		AB <sub>3</sub>	3	0		$\begin{array}{c} \text{:F:} \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{:F:} \\   \\ \text{:F:} \end{array}$	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		AB <sub>2</sub> PS	2	1		$\left[ \begin{array}{c} \text{:O:} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{:O:} \end{array} \right]^-$	SO <sub>2</sub>
4		AB <sub>4</sub>	4	0		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		AB <sub>3</sub> PS	3	1		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\ / \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		AB <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	2	2		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

Esta teoría afirma además, como detalle menor, que no todos los pares interactúan de la misma manera: un PS ejerce **mayor repulsión** que un PE. Por tanto, la repulsión PS-PS será mayor que la repulsión PS-PE y ésta mayor que la repulsión PE-PE y estas diferencias provocarán diferencias en los ángulos de enlaces, como puede verse en la serie CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. También los electrones en enlaces dobles o triples también producen una repulsión más intensa que un enlace sencillo, como puede verse en el CCl<sub>2</sub>O.



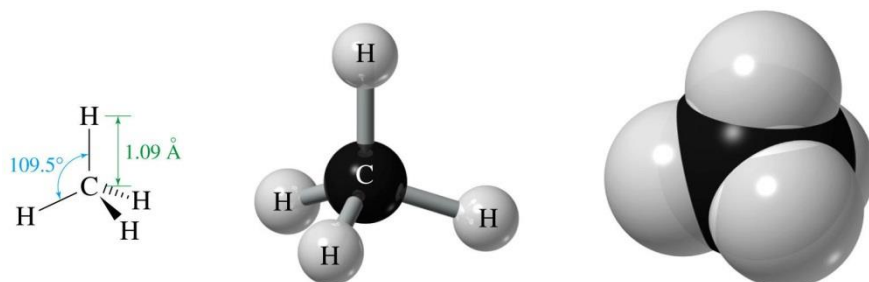
### 3.3.2 Hibridación de orbitales atómicos.

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

Así, por ejemplo, el carbono **C forma cuatro enlaces en compuestos como el CH<sub>4</sub>** y en la mayoría de compuestos que forma (para ello precisa promocionar el e<sup>-</sup> del orbital 2s al 2p y a continuación formar 4 orbitales de igual energía a partir del 2s y de los 3 orb. 2p). **Experimentalmente se comprueba que el carbono en esa molécula forma cuatro enlaces covalentes iguales y orientados simétricamente con ángulos HCH de 109,5°**

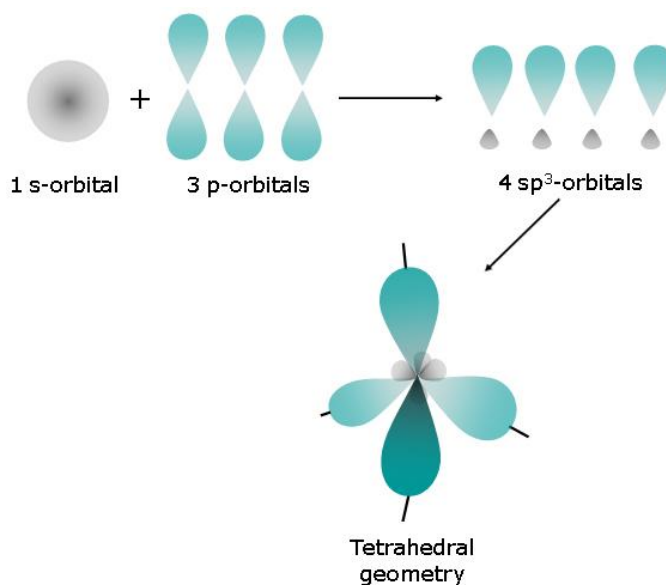


(forma tetraédrica). Incluso suponiendo que los electrones se dispusieran lo más desapareados posible (**configuración  $2s^1 2p^3$** ), los enlaces que se formarían por solapamiento con el orbital 1s del hidrógeno en ningún caso serían iguales (tendríamos de 2 tipos, 1 que sería s del C con s del H y 3 que serían p del C con s del H) ni podríamos justificar la geometría espacial de la molécula (serían 90 entre los enlaces  $\sigma$  p-s, que es el ángulo que forman los orbitales p).



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

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



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

- Orbitales atómicos con 1 e<sup>-</sup> desapareado que vayan a formar a formar enlaces  $\sigma$ .
- Orbitales atómicos con parejas de e<sup>-</sup> sin compartir.

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

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

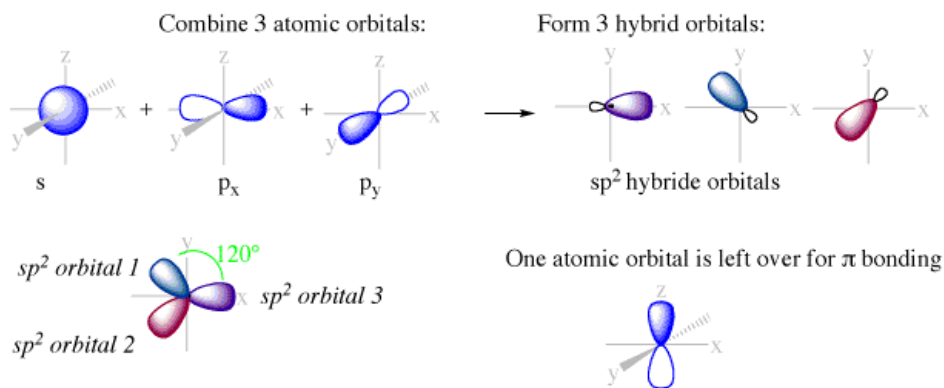
### Tipos de hibridación

Los principales tipos de hibridación son los siguientes:

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

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

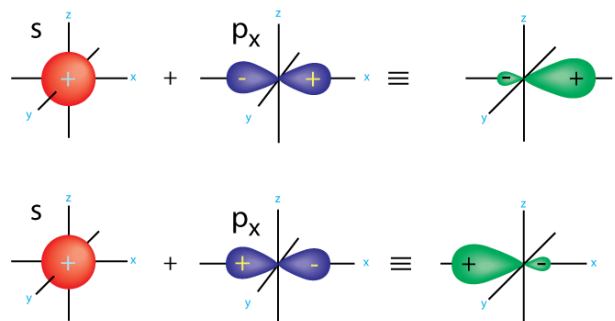
**Hibridación  $sp^2$ .** Se hibridan un orbital "s" y dos orbitales "p". Se forman tres orbitales dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. El otro orbital p queda sin hibrida y podrá formar o no enlace si tiene electrones desapareados.



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

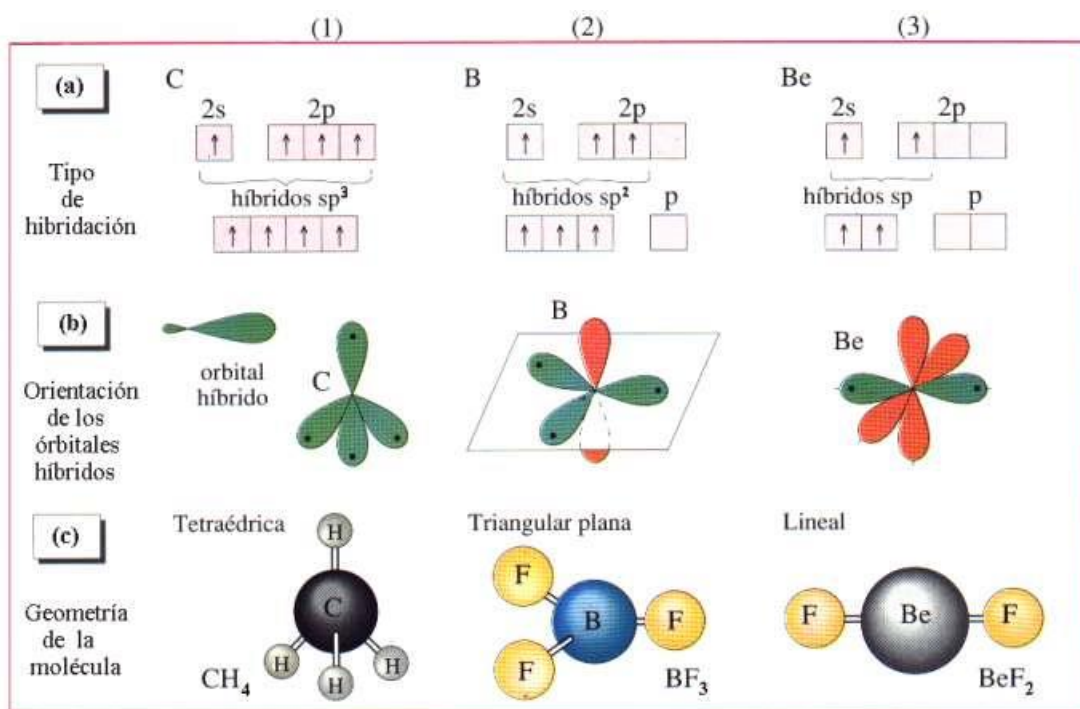
**Hibridación  $sp$**  Se hibridan un orbital "s" y un orbital "p". Se forman dos orbitales que forman entre sí un ángulo de  $180^\circ$ .

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



Tipo de hibridación	Orbitales puros que se combinan/sin combinar	Orbitales híbridos que se forman	Ángulo interorbital	Geometría molecular	Tipo de enlace	Ejemplo
$sp^3$	4 (1s y 3p)  Ninguno, sin combinar	4 orbitales $sp^3$	$109^\circ 28'$	Tetraédrica	Sencillo	
$sp^2$	3 (1s y 2p)  1 p sin combinar	3 orbitales $sp^2$	$120^\circ$	Trigonal plana	Doble	

sp	2 (1s y 1p)  2 p sin combinar	2 orbitales sp	180º	Lineal	Triple	
----	-------------------------------------	----------------	------	--------	--------	--



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

Si estudiamos por ejemplo la molécula de **agua ( $H_2O$ )**, que tiene dos pares electrónicos libres procedentes del átomo de oxígeno, podemos observar que tendrá dos de los orbitales híbridos  $sp^3$  para solapar con los orbitales 1s de los átomos de H, y otros dos para albergar los pares de electrones libres. En este caso se dice que son orbitales híbridos de tipo  $sp^3$  no equivalentes. Además, la geometría molecular del  $H_2O$  no presenta ángulos de enlace HOH de  $109,5^\circ$ , sino un poco menores. Así, el ángulo anómalo observado de  $104^\circ$  es debido a la **repulsión interelectrónica entre los pares libres** que fuerza el cierre del ángulo de los enlaces entre átomos. Observa que, a pesar del tipo de hibridación indicado, la estructura molecular será de tipo angular, en lugar de la tetraédrica electrónica, pues solo hay dos átomos, los hidrógenos unidos al átomo central de oxígeno.

Otro caso parecido es el de la molécula de **amoníaco ( $NH_3$ )**, que presenta hibridación  $sp^3$  con ángulos de enlace HNH de  $106,5^\circ$ , puesto que uno de sus cuatro orbitales híbridos no es equivalente a los otros tres al estar ocupado por un par electrónico libre; esto provoca **repulsión sobre los enlaces** cercanos y, por ello, el cierre angular observado. La estructura molecular será piramidal triangular, similar a un tetraedro truncado.

EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.3 de la página 99)

### 3.4 Parámetros del enlace covalente:

#### 3.4.1 Energía de enlace

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

#### 3.4.2 Longitud de enlace

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

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

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

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

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

#### 3.4.3 Ángulo de enlace

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

#### 3.4.4 Polaridad en moléculas covalentes. Momento dipolar.

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

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

El valor del dipolo se mide por el denominado **momento dipolar  $\mu$** , que es un vector cuyo módulo es el producto de la carga (sin signo) por la distancia,  $q \cdot d_0$ , su dirección la del enlace y su sentido que es del desplazamiento de los electrones del enlace, desde la **carga positiva (el menos E.N.) a la negativa (el mas E.N.)**<sup>2</sup>. La unidad más utilizada es el Debye (D), definida como  $1 \text{ \AA} \cdot 1 \text{ UEE}$  (UEE=Unidad Electrostática de Carga, unidad de carga en el antiguo sistema cegesimal). 1 Debye equivale a  $3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , la unidad del S.I. Los excesos y defectos de carga atómicos se representan por  $\delta^-$  y  $\delta^+$ , ya que son una **fracción** de la carga del electrón (por tanto, el  $\mu$  sería  $\delta \cdot d_0$ ).

### 3.5 Carácter iónico:

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

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

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

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

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

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

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

### 3.6 Polaridad de las moléculas:

Dado que las moléculas pueden tener más de un enlace, el **momento dipolar molecular** -la polaridad de la molécula no siempre coincide con la del enlace. Solo en el caso de moléculas diatómicas su polaridad coincide con la del enlace, pues solo tienen uno de ellos.

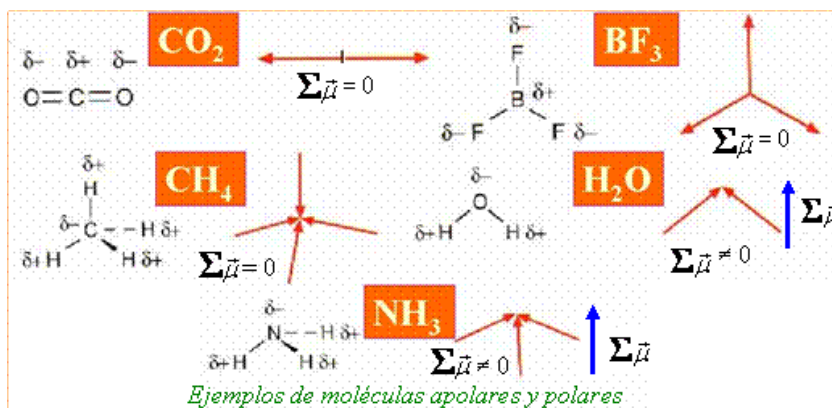
En los demás casos es preciso conocer la polaridad total de la molécula, que se obtiene calculando el momento dipolar resultante de **combinar vectorialmente** los momentos dipolares o dipolos de los correspondientes enlaces de acuerdo con la geometría de la molécula que estamos analizando

Enlace	(D)	Enlace	(D)
H-C	0.40	C-Cl	1.46
H-N	1.31	C-Br	1.38
H-O	1.51	C-I	1.19
C-N	0.22	C=O	2.38
C-O	0.74	C≡N	3.50
C-F	1.41		

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

Por eso puede ocurrir que, aun teniendo la molécula enlaces polares, la molécula pueda ser globalmente calificada como apolar si se anulan entre sí los momentos dipolares existentes. Esto último, por ejemplo, le ocurre a la molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ), que es apolar a pesar de que los enlaces C-H no lo son. Esto es debido a que sus cuatro momentos dipolares de enlace son iguales y están orientados en las direcciones que van desde los vértices de un tetraedro al centro de este, con lo que se anulan entre sí. También es sencillo entender que el  $\text{CO}_2$  tiene 2 enlaces polares, pero sus momentos dipolares de enlace (2 vectores que van desde el C central a cada O) suman 0, ya que tienen distinto sentido y son iguales en módulo.

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

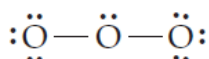


## EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.4 de la página 99)

### 3.7 Resonancia.

A veces, cuando representamos mediante diagramas de Lewis la disposición electrónica en una molécula nos ocurre que podemos escribir varios diagramas distintos y no sabemos cual representa mejor a la molécula.

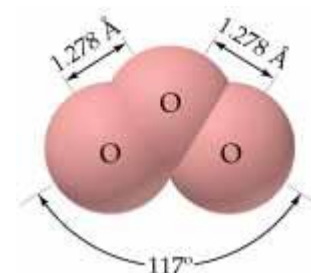
Por ejemplo, al dibujar la estructura de Lewis del ozono ( $\text{O}_3$ ) podemos poner los 3 oxígenos en línea, con un enlace sencillo entre ellos (ya habríamos colocado 4  $e^-$  de los  $6 \times 3 = 18$  que tenemos que colocar) y ahora colocamos los 7 pares solitarios, 3 de ellos en 2 oxígenos y 2 en el central, por ejemplo. Quedaría:

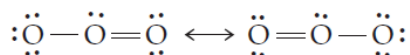


Pero en átomo central no tiene el octeto (tiene 6  $e^-$  y no 8). Debemos desplazar un par solitario para construir un enlace doble, pero ¿de que átomo, del de la derecha o del de la izquierda?. Nos quedarían 2 estructuras de Lewis posibles.

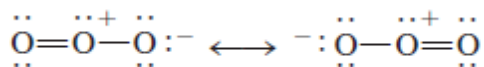


Pero lo peor no es que no tengamos una única estructura, sino que los datos experimentales nos confirman que el  $\text{O}_3$  es una molécula angular con las dos distancias O-O idénticas, 1,278 Å, distancia intermedia entre el enlace O=O del  $\text{O}_2$  (1,21 Å) y el O-O (1,48 Å, medido en el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Es como si fuese un enlace 1,5, intermedio entre sencillo y doble. ¿Cuál de las estructuras es correcta para el  $\text{O}_3$ ? En realidad, ninguna lo es por sí misma. **Siempre que sea posible escribir más de una estructura electrónica de puntos válida para una molécula**, diremos que el compuesto presenta **resonancia**. La **estructura real es un promedio de las diferentes posibilidades y cada una de ellas se le llama forma o estructura resonante**. Representaremos el compuesto con ambas formas separadas por una flecha de doble punta.





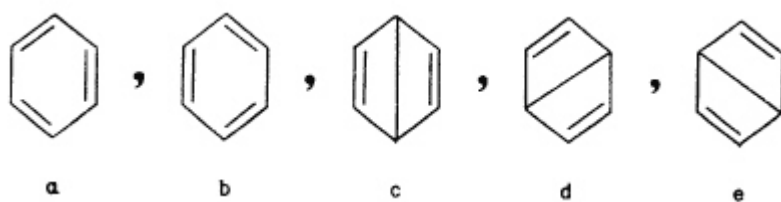
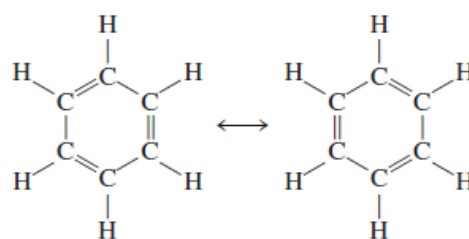
Aquí la misma representación pero con cargas formales:



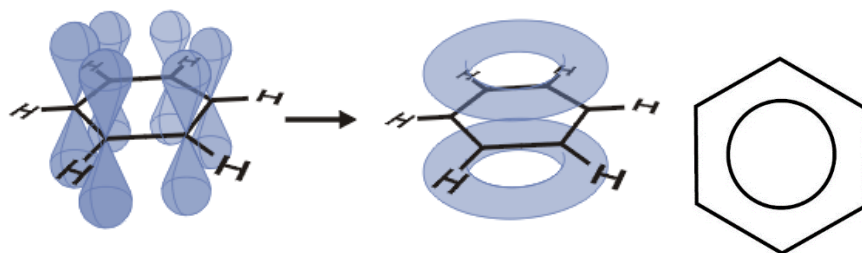
Realmente lo que ocurre es que nuestro simple modelo de Lewis fracasa a la hora de describir el enlace en estas moléculas y la realidad es que presentan orbitales moleculares que se extienden por toda o buena parte de la molécula, los que denominaremos enlaces deslocalizados, a diferencia de los de Lewis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

Veamos un ejemplo en la molécula de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):

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

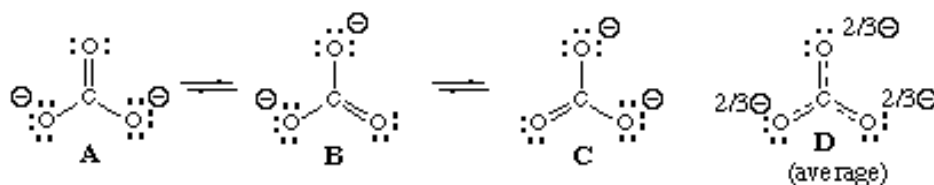
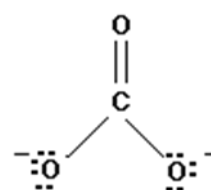


La explicación más correcta del tipo de enlace del benceno (y, por analogía, del resto de moléculas resonantes) la dio el Premio Nobel de Química, Linus Pauling. Según Pauling, cada carbono presenta en el benceno hibridación  $sp^2$ . Estos orbitales híbridos se usarán tanto para formar los enlaces entre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



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

Otro ejemplo típico es el ion carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ , que debería tener una estructura en la que el átomo central, el carbono en este caso, formara un doble enlace con uno de los átomos de oxígeno y sendos enlaces sencillos con los átomos de oxígeno que soportan la carga negativa tal y como se ve en dibujo de la izquierda. Sin embargo, esto conllevaría a que las distancias C–O y C=O deberían ser distintas, y tal y como se verá a continuación, los ángulos de enlace, también deberían ser distintos. Por difracción de rayos X se sabe que las **distancias entre el átomo de carbono y cada átomo de oxígeno son iguales**, así como los ángulos O–C–O. Para explicar tales datos se supone que los  $e^-$  de enlace así como los pares electrónicos sin compartir, pueden desplazarse a lo largo de la molécula o ion, pudiendo formar más de una estructura de Lewis distinta. En el caso del ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , se podrían formar tres estructuras de Lewis en las que el doble enlace se formara con cada uno de los átomos de oxígeno, siendo las tres válidas. Cada una de estas formas contribuye por igual a la estructura del ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , siendo la verdadera estructura una mezcla de las tres.



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

#### 4 Fuerzas intermoleculares. Propiedades de las sustancias covalentes.

Es muy importante entender que para determinar **el estado físico (sólido, líquido o gas) al que se va a encontrar una sustancia covalente** tenemos que preocuparnos no de los enlaces entre los átomos (que mantienen unida la molécula) sino de las fuerzas con la que las moléculas se atraen entre si. Si estas fuerzas, denominadas **fuerzas intermoleculares**, son muy intensas, las moléculas se atraerán fuertemente y la sustancia será sólida o líquida con altos puntos de fusión o ebullición (sin llegar a los compuestos iónicos, en los que las fuerzas intermoleculares sí son las fuerzas de enlace entre iones). Si son débiles la sustancia será gaseosa y su temperatura de ebullición baja. Debe quedar **MUY CLARO** que cuando calentamos agua, por ejemplo, no rompemos sus enlaces (las moléculas de agua siguen siendo  $\text{H}_2\text{O}$ , sin cambiar su composición), lo que hacemos es dar energía cinética a las moléculas para que puedan separarse y vencer sus fuerzas intermoleculares.



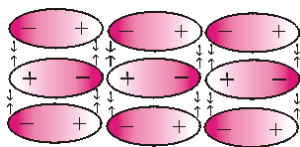
Las principales fuerzas intermoleculares en las sustancias con enlace covalente son:

- Fuerzas de Van der Waals.
- Enlace por puente de Hidrógeno (Fuerzas de puente de hidrógeno).

#### 4.1 Fuerzas de Van der Waals.

Las **fuerzas de Van der Waals** (o interacciones de Van der Waals), denominadas así en honor al científico neerlandés Johannes Diderik **van der Waals**, son fuerzas muy débiles que pueden darse entre moléculas atendiendo a si éstas tienen o no momento dipolar. Se suelen clasificar en 3 tipos de fuerzas:

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



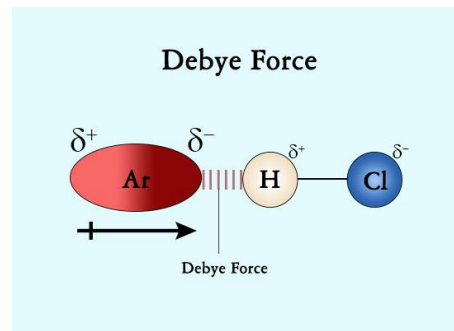
Son similares a los puentes de hidrógeno que veremos posteriormente (de hecho, los puentes de hidrógeno se consideran a veces un caso particular de estas fuerzas), aunque se diferencian de estos en el valor de la interacción, bastante menor (entre 1 y 7 kJ/mol) y el hecho de que no sea necesario que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

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

- Si las moléculas no tienen momento dipolar permanente. En las moléculas apolares, la movilidad de los electrones en los orbitales puede provocar una cierta asimetría eléctrica al desplazarse en un momento determinado, puntual, lo que conduce a la formación de dipolos instantáneos en ellas. Estos, a su vez, pueden originar dipolos inducidos en las moléculas cercanas, produciéndose las consiguientes atracciones entre ellos<sup>3</sup>. A estas tipo de fuerzas entre moléculas apolares se les denomina **fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido o de London** (por ser Fritz London el que las investigó en 1930). Es interesante conocer que estas fuerzas aumentan con la masa molecular de las sustancias, debido a que aumenta el número de electrones, que serán menos atraídos por el núcleo y formarán dipolos instantáneos más fácilmente. Por tanto, a medida que aumente la masa molecular aumentará el valor de estas fuerzas, aumentando el punto de ebullición y el punto de fusión. Este es el motivo por el que las sustancias apolares tienden a ser líquidas o incluso sólidas a temperatura ambiente al aumentar su masa molecular. En los hidrocarburos alcanos, los 4 primeros son gaseosos (del metano,  $CH_4$  al butano,  $C_4H_{10}$ ), a partir del  $C_5H_{12}$  y hasta el  $C_{17}H_{36}$  son líquidos y a partir del  $C_{18}H_{38}$  son sólidos (<http://es.wikipedia.org/wiki/Alcano>). Otro caso notable es de las moléculas diatómicas de los halógenos, todas ellas homoatómicas y por tanto apolares. Al aumentar la masa molecular, aumentan las fuerzas de London haciendo que  $F_2$  y  $Cl_2$  sean gases, el  $Br_2$  líquido y el  $I_2$  sólido.

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

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



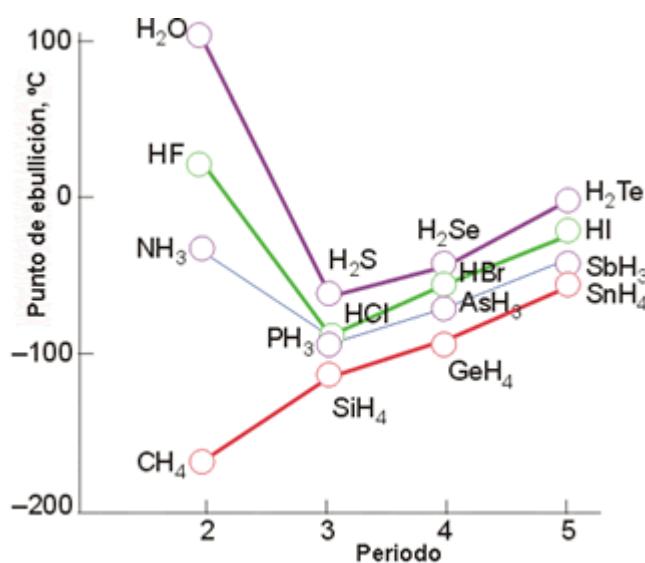
#### 4.2 Enlace por puente de Hidrógeno.

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

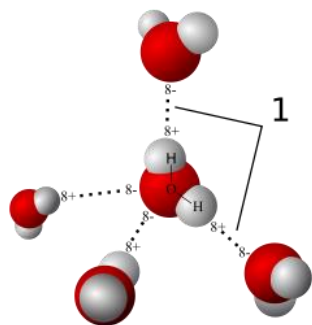
Esta fuerza se produce entre aquellas moléculas que contienen un enlace entre el **hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O, N)**. En estos casos, el elemento unido al hidrógeno atrae gran parte de la carga del enlace que los mantiene unidos, quedando negativizado ( $\delta^-$ ) y dejando una fuerte densidad de carga positiva sobre el hidrógeno ( $\delta^+$ ), lo que posibilita que las moléculas puedan unirse entre sí por mera atracción electrostática que, sin ser muy grande, al menos sí es apreciable.

La aparición de esta fuerza se aprecia cuando comparamos las propiedades físicas, especialmente el punto de ebullición (determinará si la sustancia es líquida o gas a temperatura ambiente) de una serie de elementos de la misma familia en su unión con el hidrógeno,

como los anfígenos. Si nos fijamos sus puntos de ebullición:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  (p. e.  $-59,6\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{Se}$  (p. e.  $-42\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $\text{H}_2\text{Te}$  (p. e.  $-1,8\text{ }^\circ\text{C}$ ), observamos que se cumple la regla vista anteriormente en los 3 últimos, el aumento de las fuerzas intermoleculares (y por tanto de la temperatura de ebullición) con la masa molecular. Pero el agua no sigue esa regla, tiene la menor masa molecular y la mayor temperatura de ebullición (Es líquida a temperatura ambiente y es la de menor masa molecular). Esto solo es explicable afirmando que en el agua aparecen un tipo especial de fuerzas intermoleculares, los puentes de hidrógeno. Lo mismo se observa para los puntos de

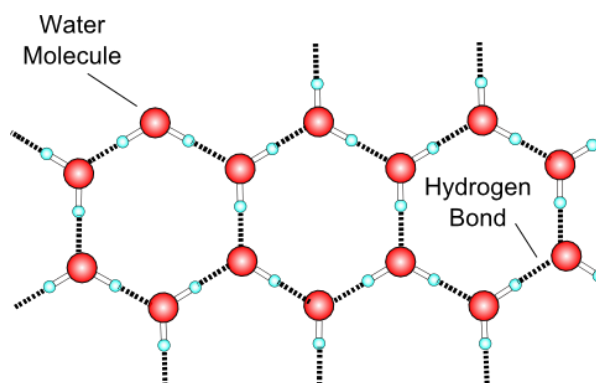


fusión. Los compuestos que experimentan estas interacciones presentan como principal anomalía los relativamente **altos valores de sus puntos de fusión y ebullición** y, por tanto, su estado físico a temperatura ambiente. En la gráfica se observa lo comentado anteriormente y cómo se producen también puentes de hidrógeno en el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HF}$ , que hacen que esos compuestos no sigan la tendencia general de su familia. Sin embargo, vemos que el  $\text{CH}_4$  está donde debiera estar y no posee, por tanto, puentes de hidrógeno.



Como vemos en la siguiente figura que representa el agua en estado líquido, la molécula central de agua atrae por su parte negativizada, los 2 pares solitarios del O, a 2 H, cada uno en otra molécula adyacente y por su parte positivizada, los 2 H, a los oxígenos de moléculas adyacentes, creando un conglomerado tetraédrico de moléculas de agua.

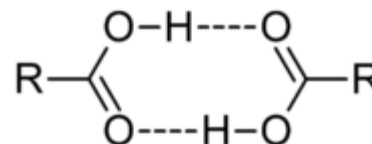
En el hielo las moléculas de agua forman estructuras en las que los átomos de oxígeno forman anillos hexagonales, similares a la forma hexagonal de los copos de nieve. Al ocupar mayor volumen las moléculas de agua así dispuestas la densidad del hielo es menor que la del agua líquida a la misma temperatura.



También existen enlaces de este tipo en **compuestos orgánicos** tales como alcoholes, fenoles, ácidos, aminas y amidas. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos suelen formar dímeros en la fase de vapor debido a los puentes de hidrógeno. **Algunas macromoléculas**, como las proteínas o los ácidos nucleicos, también presentan puentes de hidrógeno. En particular, en el ADN los enlaces de este tipo son lo suficientemente fuertes como para mantener las dos cadenas unidas formando la característica doble hélice.

A veces se dice que los puentes de hidrógeno son un caso particular de fuerzas de Van der Waals, del tipo dipolo permanente-dipolo permanente.

Más información: <https://goo.gl/l7z1uc>



#### 4.3 Resumen de las fuerzas de Van de Waals:

- Las fuerzas de dispersión de London existen en todos los tipos de moléculas. Su mecanismo es un dipolo instantáneo por movimiento electrónico que induce un dipolo instantáneo en otra molécula. Aumentan al aumentar la masa molecular.
- Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes implican a los pares solitarios de electrones de moléculas polares. Su efecto se añade a las fuerzas de dispersión, también presentes.
- Cuando se comparan moléculas de masas semejantes, son muy importantes las fuerzas dipolares.
- Cuando se comparan moléculas de masas muy diferentes, las fuerzas de dispersión son más importantes que las dipolares.

Por ejemplo,  $F_2$  y HCl tienen masas moleculares similares (38 y 36,5), pero el dipolo permanente en el HCl hace que hierva a 188 K, mientras que el  $F_2$  lo hace a 85 K. Sin embargo, si comparamos HCl con HBr y HI, la masa molecular aumenta y eso hace que aumente la temperatura de ebullición (188 K, 206 K y 237 K), a pesar de que los momentos dipolares de esas moléculas disminuyen, al disminuir la electronegatividad del halógeno.

#### 4.4 Propiedades de los compuestos covalentes.

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

#### 4.4.1 Sustancias covalentes moleculares:

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

En resumen:

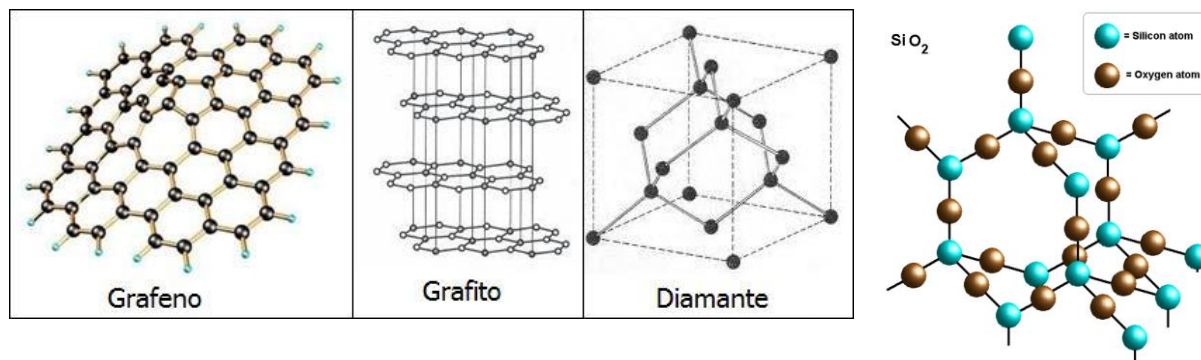
- Puntos de fusión y ebullición bajos. Generalmente son gases a temperatura ambiente, aunque van siendo mayores según aumenta la masa molecular del compuesto.
- Son blandos debido a la debilidad de las atracciones moleculares.
- Son malos conductores pues no tienen cargas libres, aunque las moléculas polares poseen una conductibilidad parcial.
- Para que una sustancia sea soluble en otra es necesario que las moléculas de soluto establezcan con las de disolvente unas fuerzas atractivas del mismo orden de magnitud que las que se hacen entre si y que deben romperse para realizar la disolución. Por ello las sustancias polares son solubles en disolventes polares, con las establecen fuerzas de atracción dipolo-dipolo, y las apolares en disolvente apolares, con las que establecen fuerzas de tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido. Este hecho suele resumirse en "**semejante disuelve a semejante**", polar en polar y apolar en apolar. Ejemplos son todos los ácidos  $HCl$  o  $HF$  en  $H_2O$  (polares) y  $I_2$  o  $Br_2$  en  $CCl_4$  (apolares).

#### 4.4.2 Sólidos covalentes:

Existen algunos compuesto Todos los átomos de un cristal están unidos por enlaces covalente, pudiendo considerar éste como una molécula gigantesca. Por ello y dada la fortaleza de este enlace los sólidos covalentes tienen:

- Gran dureza.
- Puntos de fusión y ebullición muy altos por lo que son sólidos a temperatura ambiente.
- Son insolubles en todo tipo de disolvente.
- Son malos conductores pues no tienen electrones libres.

En general, están formadas a partir de carbono o de silicio. El primero se presenta en forma de **diamante** (átomos de carbono unidos en las tres direcciones del espacio con geometría  $sp^3$ ) o **grafito** (átomos de carbono con geometría  $sp^2$  que componen hexágonos unidos en dos direcciones formando láminas), mientras que el segundo lo hace como **silice** ( $SiO_2$ ), que forma minerales como cuarzo, ópalo, etc., e incluso la arena de las playas. Su estructura es tetraédrica con el silicio como átomo central. **El grafito** se aparta un poco de las propiedades comentadas anteriormente, ya que, al formar una estructura por capas, es más blando y al aportar cada átomo de carbono un  $e^-$  a un macroenlace muy deslocalizado es también conductor.



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.5 de la página 100)

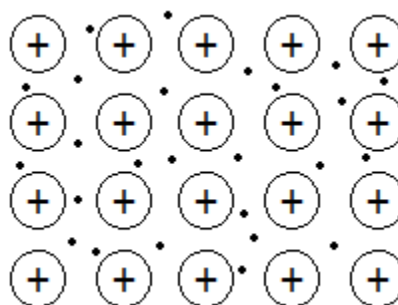
## 5 Enlace metálico.

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

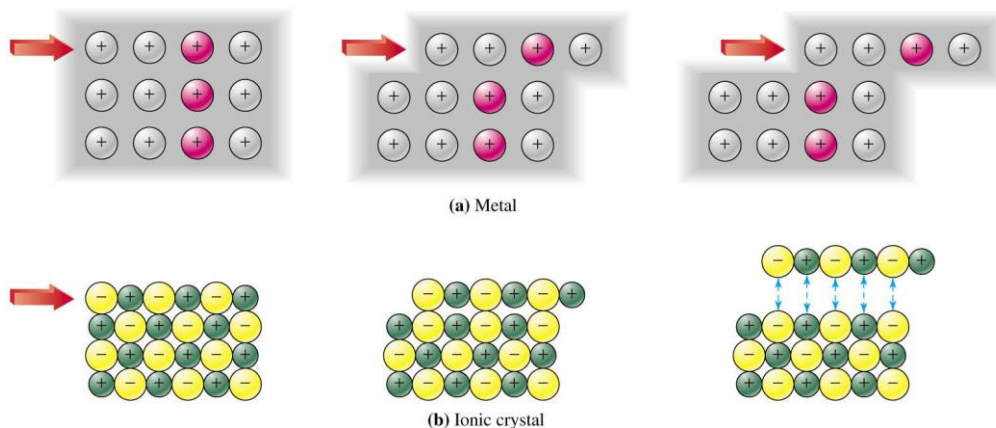
Existen dos modelos que explican el enlace metálico. El más sencillo, **el modelo del "mar de electrones"** o gas electrónico, propuesto por Drude y Lorentz hacia 1900, y la **teoría de bandas**, que es la teoría de orbitales moleculares aplicada a un gran conjunto de átomos como puede ser un metal.

### 5.1 Modelo del mar de electrones:

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



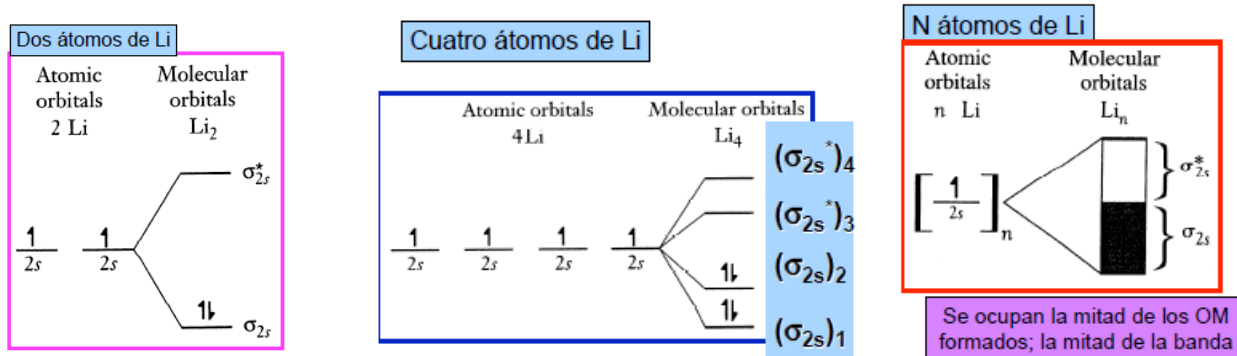
Esta teoría justifica la conductividad eléctrica de los metales por los electrones libres del mismo. También justifica esta teoría la no ruptura del enlace metálico cuando se produce una fuerza, al contrario que en los sólidos iónicos. En los metales, al aplicar una fuerza, se produce un desplazamiento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



### 5.2 Modelo de bandas:

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

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



Las bandas de energía pueden ser de 2 tipos:

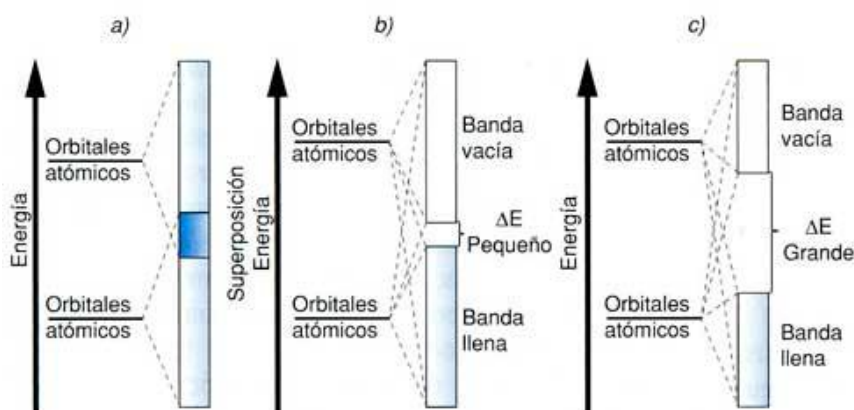
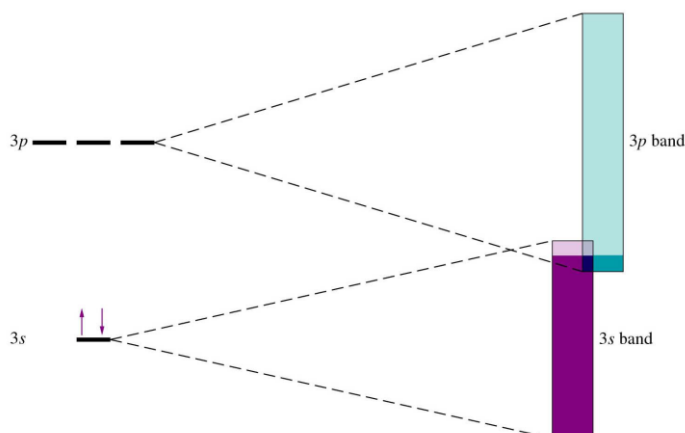
- La denominada **banda de valencia** comprende todos los OM que tienen electrones de valencia. En el caso del Li todos los N/2 OM enlazantes estarán llenos con los N electrones de valencia.
- La denominada **banda de conducción**, formada por todos los OM vacíos. Se llama de conducción porque cuando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

En el litio, la banda 2s es al mismo tiempo banda de valencia y de conducción. En el caso de elementos con el orbital s lleno, como el Be ( $2s^2$ ) la banda procedente de esos orbitales 2s será una banda de valencia al estar llena entera, pero la banda superior procedente de los orbitales p vacíos será la banda de conducción, y de hecho aparece con energía muy similar a la de valencia, por lo **que se solapa con aquella** creándose un gran es-

pacio de libre movilidad electrónica a poca energía que se les comunique. Esa es la situación típica de los **metales conductores**. Las 2 bandas, valencia y conducción, o son la misma o se solapan en una zona de energía común que permite el salto de electrones con gran facilidad.

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

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



### 5.3 Propiedades de los compuestos metálicos.

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



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 6.6 de la página 100)

## 6 EJERCICIOS PARA CLASE

### 6.1 Enlace iónico

- 1.- **(196-S15)** En relación con los compuestos iónicos.
- ¿Qué información proporciona la fórmula de un compuesto iónico? (0,7 puntos)
  - ¿Qué es la energía reticular? (0,8 puntos)
  - ¿Un sólido iónico es dúctil y maleable? Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
- 2.- **(34-S08)** Para los compuestos iónicos:
- Defina el concepto de energía de red. (0,5 puntos)
  - Establezca un ciclo de Born-Haber para la obtención de NaCl(s) a partir de Na(s) y Cl<sub>2</sub>(g) y, sabiendo que la  $\Delta H^{\circ}$  del cloruro sódico sólido es -411 kJ/mol, calcule la energía de red,  $\Delta H^{\circ}_{red}$ . (1,5 puntos)
- Datos:  $\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_{sublimación\ sodio} = 107$  kJ/mol de átomos  $\Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}_{disociación\ cloro} = 244$  kJ/mol  
 $\Delta H^{\circ}_3 =$  Primera energía de ionización de sodio = 496 kJ/mol de átomos  
 $\Delta H^{\circ}_4 =$  Afinidad electrónica de cloro = -349 kJ/mol de átomos
- S:  $\Delta H^{\circ}_{red} = -787$  kJ/mol**
- 3.- **(84-S10)** Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el CaCl<sub>2</sub> y calcule la variación entálpica de formación del CaCl<sub>2</sub>, sabiendo: (2,0 puntos).
- Entalpía de sublimación de Ca(s) = 178,2 kJ · mol<sup>-1</sup>  
 Primera energía de ionización de Ca(g) = 590 kJ · mol<sup>-1</sup>  
 Segunda energía de ionización de Ca(g) = 1145 kJ · mol<sup>-1</sup>  
 Entalpía de disociación de Cl<sub>2</sub>(g) = 244 kJ · mol<sup>-1</sup>  
 Afinidad electrónica del Cl(g) = -349 kJ · mol<sup>-1</sup>  
 Energía de red del CaCl<sub>2</sub> = -2223 kJ · mol<sup>-1</sup>
- S:  $\Delta H_f = -763,8$  kJ · mol<sup>-1</sup>**
- 4.- **(111-S11)** El mismo que el 84, de septiembre-2010
- 5.- **(MGE1)** Ordena de mayor a menor energía reticular, sin tener en cuenta la constante de Madelung ni el factor de compresibilidad, los siguientes compuestos: MgS; LiBr; LiCl; MgO.
- S:  $LiBr < LiCl < MgS < MgO$ .**
- 6.- **(MGE2)** Indica cómo aplicarías el ciclo de Born-Haber para el cálculo de la energía reticular del fluoruro de calcio.
- S:  $U = Q_{reacción} - E_{sublimación} - 1.^a E_{ionización} - 2.^a E_{ionización} - E_{disociación} - 2 \cdot E_{afinidad}$**
- 7.- **(MGA1)** Con ayuda bibliográfica, busca los valores energéticos que te permitan calcular la energía reticular del fluoruro de calcio a partir de la ecuación obtenida en el ejemplo anterior, y compárala con el valor que obtendrías si hubieses aplicado la fórmula directa de cálculo.
- S: -2603,1 kJ mol<sup>-1</sup>**
- 8.- **(MGA2)** Empleando la fórmula de la energía reticular, explica cuál de los compuestos CaS y CaO sería más duro y cuál tendría mayor temperatura de fusión.
- S: el más duro y, por tanto, con mayor temperatura de fusión sería el CaO.**

### 6.2 Enlace covalente. Estructuras de Lewis

- 9.- **(MGE3)** Obtén la estructura de Lewis para el H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.
- 10.- **(187-J15)** Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:
- ¿Qué es una estructura de Lewis? (0,5 puntos)
  - ¿A qué tipo de compuestos se aplica? (0,3 puntos)
  - ¿Qué es un enlace covalente dativo? (0,2 puntos)
  - Deduzca y dibuje la estructura de Lewis del trióxido de azufre y explique las características de los enlaces entre el azufre y los átomos de oxígeno en este óxido. (1,0 puntos)
- 11.- **(MGE4)** Utilizando la notación de cajas, escribe la estructura electrónica de última capa de los elementos: F, Cl, N, O, P y explica qué covalencias pueden presentar.
- 12.- **(MGA3)** Indica la covalencia de los átomos de las siguientes moléculas: Br<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO.
- 13.- **(MGA4)** Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes especies: CHF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>OH.



**6.3 Enlace covalente. Geometría molecular.**

- 14.- **(4-J07)** Defina y ponga un ejemplo en cada caso:  
 a) Enlace polar. (0,7 puntos)  
 b) Molécula polar. (0,6 puntos)  
 c) Molécula apolar con enlaces polares. (0,7 puntos)
- 15.- **(42-J09)** Para las siguientes moléculas: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> y HCl indique, razonando la respuesta:  
 a. Estructura electrónica de Lewis. (0,8 puntos)  
 b. Geometría. (0,6 puntos)  
 c. Polaridad. (0,6 puntos)
- 16.- **(116-S11)** En relación con las especies BF<sub>3</sub> y BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 a. Represente una estructura de Lewis para cada una de ellas. (0,8 puntos)  
 b. Determine el número de oxidación del B en ambos compuestos. (0,4 puntos)  
 c. Utilice la teoría de RPECV para predecir sus formas geométricas. (0,8 puntos)
- 17.- **(131-S12)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:  
 a) Explique la geometría de las siguientes moléculas: CH<sub>3</sub>Cl, NH<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub> y PCl<sub>5</sub> (1,0 puntos)  
 b) Indique la polaridad de las mismas. (1,0 puntos)
- 18.- **(141-J13)** Responda a las siguientes cuestiones:  
 a) Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas: CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO (0,8 puntos)  
 b) ¿Qué geometría cabe esperar para cada una de ellas utilizando el modelo de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia? (0,8 puntos)  
 c) Nombre las moléculas del apartado a) (0,4 puntos)
- 19.- **(156-S13)** Dados los siguientes compuestos: CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>S.  
 a. Escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (0,9 puntos)  
 b. Ordénelos por orden creciente de su momento dipolar. (0,6 puntos)  
 c. Explique la hibridación del átomo de O en el H<sub>2</sub>O. (0,5 puntos)

**6.4 Enlace covalente. Momentos dipolares.**

- 20.- **(192-S15)** Los valores de los momentos dipolares de las siguientes moléculas gaseosas son:

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

- a. Interprete estos valores en función de la estructura de cada molécula. (0,8 puntos)  
 b. Justifique el tipo de hibridación empleada por el átomo central. (0,4 puntos)  
 c. Explique la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en cada caso. (0,8 puntos)
- 21.- (202-J16) a. Defina electronegatividad y explique la utilidad de dicho concepto. (1 punto)  
 b. Cuatro elementos designados como A, B, C y D tienen electronegatividades 3,8; 3,3; 2,8 y 1,3 respectivamente. Disponga, razonadamente, los compuestos AB, AC y AD en orden creciente de carácter covalente. (1 punto)
- 22.- **(MGA5)** Empleando la tabla de electronegatividades de la Unidad anterior, indica cuáles de los siguientes enlaces se consideran iónicos y cuáles covalentes: Li - Cl; C - I; Ba - F; Al - Br; S - O; K - Cl; C - H.
- 23.- **(MGA6)** Se tienen tres elementos A, B y C situados en el mismo periodo. Su estructura de valencia es de 1, 5 y 7 electrones, respectivamente. Indica las fórmulas y justifica el tipo predominante de los posibles compuestos que pueden formarse cuando se combinan las siguientes parejas:  
 a) A y C.  
 b) B y C.  
 c) C y C.
- 24.- **(MGA7)** A partir de los datos de la tabla, si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:
- | Elemento           | A   | B   | C   | D   |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Electronegatividad | 3,0 | 2,8 | 2,5 | 2,1 |
- a) Clasificalas en orden creciente por su carácter covalente. Justifica la respuesta.  
 b) ¿Cuál será la molécula más polar? Razona tu respuesta.
- 25.- **(MGA8)** Se dan las siguientes sustancias: Br<sub>2</sub>, NaCl, HBr, BaO, HNO<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>. Indica cuáles presentan: a) enlaces covalentes puros; b) enlaces covalentes polares; c) enlace iónico; d) enlaces covalentes no polares.

**6.5 Enlace covalente. Fuerzas intermoleculares. Propiedades de los compuestos covalentes.**

- 26.- **(MGA11)** Explica las siguientes observaciones:  
 a) El Cl<sub>2</sub> hierve a -34 °C, mientras que el Br<sub>2</sub> lo hace a 58 °C.  
 b) El SO<sub>2</sub> es una molécula angular, pero el CO<sub>2</sub> es lineal.
- 27.- **(MGA12)** La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo sigue el orden Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>, mientras que para los puntos de fusión es I<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub>. Razona este comportamiento.
- 28.- **(100-SE10)** En función del tipo de enlace explicar por qué:  
 a. El agua, H<sub>2</sub>O, es líquida en condiciones normales y el H<sub>2</sub>S es un gas. (0,6 puntos).  
 b. El NaCl es sólido y el Cl<sub>2</sub> es un gas. (0,7 puntos).  
 c. El KCl es soluble en agua y el gas metano, CH<sub>4</sub>, es insoluble. (0,7 puntos).
- 29.- **(MGA13)** Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifica:  
 a) El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.  
 b) El carbono en forma de diamante es un sólido muy duro.  
 c) El nitrógeno molecular presenta gran estabilidad química.  
 d) El amoníaco es una sustancia polar.
- 30.- **(MGA14)** Indica qué tipo de fuerzas intermoleculares hay que vencer para conseguir: a) vaporizar agua; b) licuar azufre; c) vaporizar bromo.
- 31.- **(MGA15)** ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan puente de hidrógeno y cuáles fuerzas de Van der Waals?: NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HF, CH<sub>3</sub>-COOH, H<sub>2</sub>S.  
**S: Puente de hidrógeno: NH<sub>3</sub>, HF. Van der Waals: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S. Ambas: CH<sub>3</sub>-COOH**
- 32.- **(216-S16)** Dados los siguientes compuestos: CaF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.  
 a) Indique y justifique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. (0,6 puntos)  
 b) Indique razonadamente los posibles tipos de fuerzas intermoleculares presentes en los compuestos anteriores y ordénelos de menor a mayor punto de ebullición. (0,6 puntos)  
 c) Para las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (0,8 puntos)

**6.6 Enlace metálico**

- 33.- **(22-J08)** Dadas las siguientes sustancias químicas: I<sub>2</sub>, BaO, HCl y Fe, indique razonando las respuestas:  
 a) Tipo de enlace que tienen dichas sustancias. (1,0 puntos)  
 b) Estado físico que presentará cada una de las sustancias a temperatura ambiente. (1,0 puntos)
- 34.- **(106-J11)** Conteste, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:  
 a) ¿Qué tipo de enlace cabe esperar en cada una de las siguientes especies químicas? NaCl, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y Fe. (0,8 puntos)  
 b) ¿Cuál será el estado de agregación de cada una de las especies anteriores? (0,6 puntos)  
 c) ¿Cuáles se disolverán en agua? (0,6 puntos)
- 35.- **(169-J14)** Explique razonadamente los siguientes hechos:  
 a. El cloruro de sodio tiene un punto de fusión de 801 °C, mientras que el cloro es un gas a temperatura ambiente. (0,7 puntos)  
 b. El cobre y el yodo son sólidos a temperatura ambiente; pero el cobre conduce la corriente eléctrica, mientras que el yodo no. (0,7 puntos)  
 c. El etano tiene un punto de ebullición más alto que el metano. (Hasta 0,6 puntos)
- 36.- **(66-J10)** Razone si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:  
 a) Los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica y del calor. (0,5 puntos).  
 b) Los sólidos covalentes moleculares tienen puntos de fusión y ebullición elevados. (0,5 puntos).  
 c) Todos los compuestos iónicos, disueltos en agua, son buenos conductores de la corriente eléctrica. (0,5 puntos).  
 d) Los compuestos covalentes polares son solubles en disolventes polares. (0,5 puntos).
- 37.- **(186-J15)** Considere las especies químicas de fórmula: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, KBr, Na, C (diamante) y NH<sub>3</sub> y responda razonadamente a las siguientes cuestiones:  
 a. ¿Cuál es la especie conductora en estado fundido pero no en sólido? (0,5 puntos)  
 b. ¿Cuál es la especie de mayor punto de fusión? (0,5 puntos)  
 c. ¿Cuál puede presentar enlaces de hidrógeno? (0,5 puntos)  
 d. ¿Qué especie es la de menor punto de fusión y ebullición? (0,5 puntos)

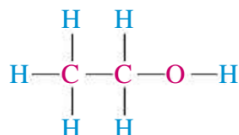
**EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-16****CLASIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS ENLACES:**

- 38.- **(122-J12)** Defina los siguientes conceptos:
- Enlace covalente, enlace iónico y enlace metálico. *(1,0 puntos)*
  - Principio de máxima multiplicidad de Hund y Principio de exclusión de Pauli. *(1,0 puntos)*
- 39.- **(78-JE10)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Enumere 4 propiedades generales de los compuestos iónicos, de los compuestos covalentes y de los metales. *(1,2 puntos)*.
  - Mediante un diagrama de Lewis, represente las moléculas:  $\text{HC-Cl}_3$  y  $\text{Cl-HC=CH-Cl}$ . *(0,8 puntos)*.
- 40.- **(83-S10)** Formule o nombre los siguientes compuestos: *(0,2 puntos cada uno)*.
- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| Perclorato potásico     | $\text{PH}_3$          |
| Tetrafluoruro de estaño | $\text{B}_2\text{O}_3$ |
| Permanganato de litio   | $\text{HBrO}_3$        |
| Ácido cloroso           | $\text{HgSO}_3$        |
| Óxido de cinc           | $\text{CaO}$           |
- 41.- **(161-J14)** Responda las siguientes cuestiones:
- Defina afinidad electrónica de un elemento. *(0,8 puntos)*
  - ¿Cómo varía en el sistema periódico? Razónelo. *(0,6 puntos)*
  - Explique si podemos esperar, en función del tipo de enlace químico que existe entre sus partículas, que el flúor ( $\text{F}_2$ ), el fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) y el calcio ( $\text{Ca}$ ), sean solubles en agua. *(0,6 puntos)*
- 42.- **(89-S10)** Responda a las siguientes cuestiones:
- Indique el tipo de enlace que predomina (iónico, covalente o metálico) en las siguientes especies químicas: hierro, trifluoruro de boro, sulfuro de hidrógeno y cloruro sódico. *(1,0 puntos)*.
  - En el caso de que predomine el enlace covalente, justifique la geometría de la molécula y su polaridad. *(1,0 puntos)*.
- 43.- **(176-S14)** Indique si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas y justifique sus respuestas:
- Los halógenos tienen primeras energías de ionización y afinidades electrónicas altas. *(0,5 puntos)*
  - El carácter metálico de los elementos de un grupo disminuye al aumentar Z. *(0,5 puntos)*
  - El elemento más electronegativo es el flúor. *(0,5 puntos)*
  - El  $\text{H}_2\text{O}$  tendrá menor punto de ebullición que el  $\text{H}_2\text{S}$ . *(0,5 puntos)*

## 7 Ampliación: Como escribir estructuras de Lewis

### 7.1 Esqueleto de la estructura

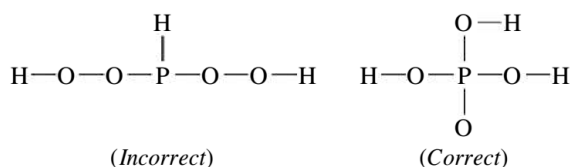
Al escribir una estructura de Lewis se suele comenzar estableciendo un esqueleto estructural. El esqueleto es una disposición de los átomos en el orden en que se enlazan unos con otros. En el esqueleto estructural con más de dos átomos se necesita generalmente distinguir entre el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Un átomo central está unido a dos o más átomos. Un átomo terminal está unido solamente a otro átomo. Consideremos como ejemplo el etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Su esqueleto estructural coincide con la siguiente fórmula estructural. En esta estructura se muestran en rojo los *átomos centrales*, los dos átomos de C y el átomo de O. Los *átomos terminales*, los seis átomos de H, aparecen en azul.



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

- Los átomos de H son siempre átomos terminales. Esto se debe a que un átomo de H solo puede acomodar dos electrones en su capa de valencia, estando limitado a solo un enlace con otro átomo.
- Los átomos centrales suelen ser los de menor electronegatividad. En el esqueleto anterior los átomos de menor electronegatividad (E.N. = 2,1) son los átomos H, pero como se acaba de observar, estos átomos solo pueden ser átomos terminales. Los átomos que les siguen en electronegatividad baja son los átomos de C (E.N. = 2,5) y estos son los átomos centrales. Aunque el átomo de O tiene la electronegatividad más alta (E.N. = 3,5), también es un átomo central. Para que el O fuese un átomo terminal en la estructura anterior tendría que intercambiar su posición con un átomo de H que entonces se convertiría en átomo central, cosa que no es posible. Los casos más importantes en que los átomos de O son átomos centrales son estructuras con un enlace *peroxo* ( — O — O — ) o un grupo *hidroxi* ( — O — H). En los restantes casos, el átomo de O es un átomo *terminal*.
- Los átomos de C son casi siempre átomos centrales. Esta es una útil característica a recordar cuando se escriben estructuras de Lewis de moléculas orgánicas.
- Con la excepción de un gran número de moléculas orgánicas en forma de cadena, las moléculas e iones poliatómicos tienen generalmente estructuras compactas y simétricas.

Por tanto, de los dos esqueletos estructurales que se muestran a continuación para el ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  el que realmente se observa es el de la derecha, que tiene una estructura más compacta



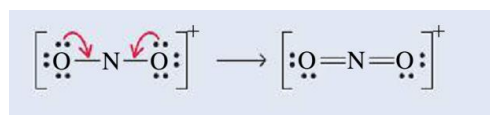
### 7.2 Estrategia para escribir estructuras de Lewis

1. Determine el número total de electrones de valencia de la estructura. *Ejemplos*:
  - En la *molécula* de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  hay 4 electrones de valencia por cada átomo de C u 8 para los dos átomos de C; 1 por cada átomo de H o 6 para los seis átomos de H y 6 para el único átomo de O. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es  $8 + 6 + 6 = 20$

- En el *ion poliatómico*  $\text{PO}_4^{3-}$  hay 5 electrones de valencia para el átomo de P y 6 para cada átomo de O o 24 para los cuatro átomos de O. Para obtener una carga de 3- , hay que incorporar en la estructura otros 3 electrones de valencia. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es  
 $5 + 24 + 3 = 32$
  - En el *ion poliatómico*  $\text{NH}_4^+$  hay 5 electrones de valencia para el átomo de N y 1 para cada átomo de H o 4 para los cuatro átomos de H. Para obtener una carga de 1+ hay que *eliminar* de la estructura uno de los electrones de valencia. El número total de electrones de valencia es  
 $5 + 4 - 1 = 8$
- Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Ejemplos:
    - En el etanol, los terminales son los hidrógenos y C y O son centrales. En el anion fosfato, el P es el átomo central, el menos electronegativo, y en el catión amonio el N es el central
  - Calculamos los electrones necesarios para obtener el octeto en cada átomo, multiplicando cada átomo por 8 electrones, salvo los oxígenos que necesitan 2.
  - Si restamos a los electrones necesarios para obtener todos los octetos los electrones de valencia de que disponemos veremos los electrones que nos hacen falta, que si los dividimos entre 2 nos indicará los **pares de enlace** (pares de electrones compartidos, que cuentan como 2). Dibujamos los enlaces.
  - Ahora restamos a los electrones de valencia los electrones de los enlaces, los que nos salieron antes, y obtendremos los electrones que no enlazan, los solitarios que permanecen en el átomo y que dividiremos entre 2 para hallar los **pares solitarios**. Dibujamos los pares solitarios
  - Si completada la etapa 5, falta un octeto a uno o más átomos centrales, desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales formando enlaces covalentes *múltiples* con los átomos centrales. Forme enlaces múltiples hasta que se completen los octetos de todos los átomos, obteniendo una estructura de Lewis satisfactoria.

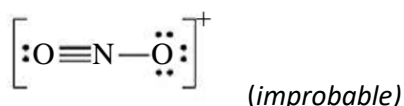
	e. disponibles	e. necesarios	Enlazantes/solitarios	Estructura
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$2 \text{ C} \cdot 4 \text{ e} + 6 \text{ H} \cdot 1 \text{ e} + 1 \text{ O} \cdot 6 \text{ e} = 8 + 6 + 6 = 20 \text{ e}$	$3 \text{ at} \cdot 8 \text{ e} + 6 \text{ H} \cdot 2 \text{ e} = 24 + 12 = 36 \text{ e}$	$36 \text{ e} - 20 \text{ e} = 16 \text{ e} = 8 \text{ pares enlace}$ $20 \text{ e} - 16 \text{ e} = 4 \text{ e} = 2 \text{ pares solitarios}$	
$\text{PO}_4^{3-}$	$1 \text{ P} \cdot 5 \text{ e} + 4 \text{ O} \cdot 6 \text{ e} + 3 \text{ e extra} = 5 + 24 + 3 = 32 \text{ e}$	$5 \text{ at} \cdot 8 = 40 \text{ e}$	$40 \text{ e} - 32 \text{ e} = 8 \text{ e} = 4 \text{ pares enlace}$ $32 \text{ e} - 8 \text{ e} = 24 \text{ e} = 12 \text{ pares solitarios}$	
$\text{NH}_4^+$	$1 \text{ N} \cdot 5 \text{ e} + 4 \text{ H} \cdot 1 \text{ e} - 1 \text{ e (para ser positivo)} = 5 + 4 - 1 = 8 \text{ e}$	$1 \text{ at} \cdot 8 \text{ e} + 4 \text{ H} \cdot 2 \text{ e} = 16 \text{ e}$	$16 \text{ e} - 8 \text{ e} = 8 \text{ e} = 4 \text{ pares enlace}$ $8 \text{ e} - 8 \text{ e} = 0 \text{ e} = 0 \text{ pares solitarios}$	

Escriba una estructura de Lewis aceptable para el ion nitronio,  $\text{NO}_2^+$ .



### 7.3 Carga formal

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



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

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

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

- Contamos todos los electrones de *pares solitarios* como pertenecientes por completo al átomo en que se encuentran.
- **Dividimos todos los electrones de los *pares enlazantes* por igual entre los átomos enlazados.**

Asignar electrones por este procedimiento es equivalente a escribir que:

$$e \text{ asignados a un átomo} = e \text{ en pares solitarios} + e \text{ en pares de enlace} / 2$$

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

$$CF = \text{número e de valencia en átomo libre} - \text{número e de pares solitarios} - (\text{número e de pares enlazantes}) / 2$$

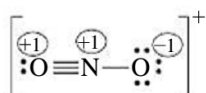
Asignemos las cargas formales a los átomos de la última estructura para el  $\text{NO}_2^+$ , comenzando por la izquierda.

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

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

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

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



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

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

La estructura de Lewis del ion nitronio  $\text{NO}_2^+$  sigue la primera y la segunda de estas recomendaciones, pero no la tercera. A pesar de ser el átomo de O el más electronegativo de la estructura, uno de los átomos de O tiene una carga formal positiva. El fallo más grave es que tampoco sigue la cuarta recomendación. Tanto el átomo de O de la izquierda como el de N adyacente tienen cargas formales positivas. Sin embargo, la estructura de Lewis del  $\text{NO}_2^+$  obtenida en el ejemplo tiene solo una carga formal +1 sobre el átomo central de N, sigue las cuatro recomendaciones y es la estructura de Lewis más satisfactoria.

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

## 8 Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

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

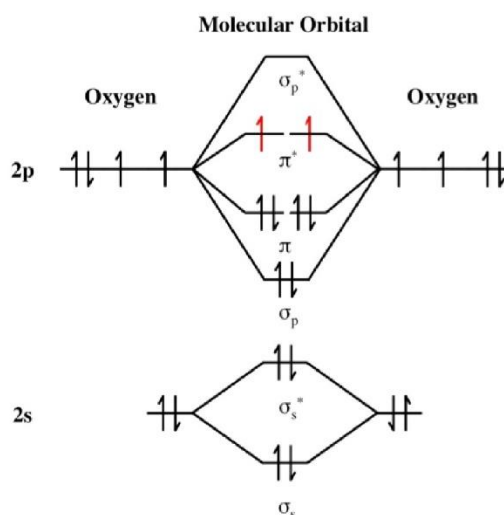
En algunos casos la teoría de enlace-valencia no explica algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Por ejemplo, El O<sub>2</sub>:  $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}\cdot$

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

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

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

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



## 9 Ecuación de Born-Landé

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

Para formar el cristal (mentalmente) colocaríamos en el espacio vacío un primer ión, etiquetado como 1 o  $q_1$ , al que no habría que aportar energía para colocarlo en su sitio, pues es el primero y no siente fuerza eléctrica de ningún otro previo. Luego llevaríamos otro ion 2,  $q_2$ , al que tendríamos que aportar<sup>4</sup> una energía potencial eléctrica (debida al 1)  $E_{p12}=kq_1q_2/d_{12}$ , siendo  $q_1$  y  $q_2$  las cargas de los iones y  $d_{12}$  la distancia que los separa= $r_{cación}+r_{anión}$ . Al traer un tercer ion,  $q_3$ , debemos aportarle la energía potencial debida a su interacción con 1 y 2, o sea,  $E_{p13}=kq_1q_3/d_{13}$  y  $E_{p23}=kq_2q_3/d_{23}$ . Hasta ahora llevaríamos, para formar el sistema de 3 cargas, que la energía potencial total  $U=E_{p12}+E_{p13}+E_{p23}$ . Al final del proceso la energía aportada será  $U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N E_{pij} =$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{pij}$$

(el factor  $\frac{1}{2}$  proviene de que en la segunda fórmula contamos 2 veces cada interacción y sólo debe contarse una vez).

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

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

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

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

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

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



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

- **A:** constante de Madelung (depende de la forma de la red)
- **N<sub>A</sub>:** número de Avogadro=6,022·10<sup>23</sup>
- **Z<sup>+</sup> y Z<sup>-</sup>:** cargas iónicas
- **e:** carga del electrón=1,602·10<sup>-19</sup> C
- **K<sub>e</sub>:** cte. eléctrica de la ley de Coulomb=9·10<sup>9</sup> N·m<sup>2</sup>/C<sup>2</sup>
- **d<sub>0</sub>:** distancia entre iones.
- **n:** Factor de Landé, que depende de la sustancia (exponentes de Born)

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

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