

Enlaces entre átomos y fuerzas intermoleculares



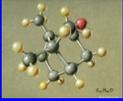
I. Introducción al enlace químico.	2
II. Enlace covalente.	4
III. Enlace iónico.	22
IV. Enlace metálico.	26
V. Fuerzas intermoleculares.	33



Tipos de enlace

Enlace químico: las fuerzas que actúan entre dos átomos o grupos de átomos conducen a la formación de un agregado estable. Ejemplos referidos a temperatura y presión ambiente:

Enlace entre átomos	Iónico	⇒	Sólidos (CaF_2 , NaCl)
	Covalente	⇒	Gases (Cl_2 , O_2)
		⇒	Líquidos (H_2O) Sólidos (Diamante, SiO_2 , I_2)
Fuerzas intermoleculares	Metálico	⇒	Líquidos (Hg) Sólidos
	van der Waals		
	Puente de hidrógeno		



Conceptos básicos



Enlace iónico \Rightarrow Transferencia completa de un electrón (NaCl), CaCl_2

Enlace covalente \Rightarrow Los átomos comparten electrones equitativamente en las capas de valencia, sin pertenecer en exclusiva a uno de ellos. Los electrones quedan en la región entre núcleos (H_2 , HCl)

Enlace covalente coordinado \Rightarrow Aporta los electrones uno solo de los átomos que participan en la formación del enlace.





Teoría de Lewis



- 1.) **Kossel(1916)**. Los átomos de los distintos elementos, al unirse con otros tratan de alcanzar las configuraciones electrónicas de los gases nobles (transferencia electrónica). **Regla del octeto**.
- 2.) **Lewis(1923)**. Dos átomos pueden también cumplir con la regla del octeto por compartición de pares electrónicos.
- 3.) **General** cumplen la regla del octeto los átomos de elementos alejados en cuatro o menos números atómicos de los gases nobles.

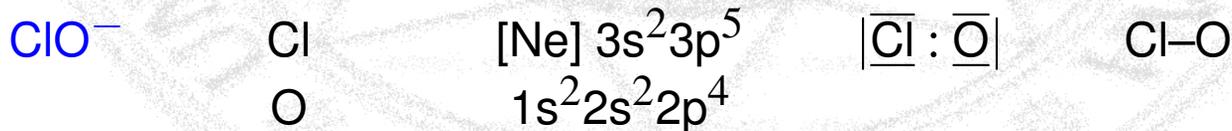
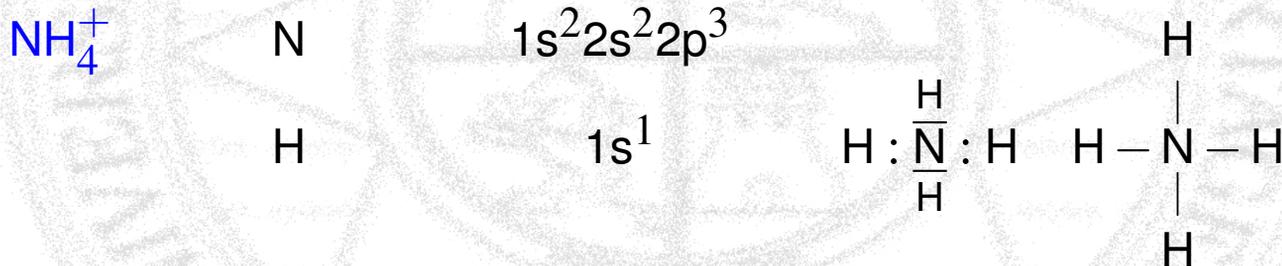
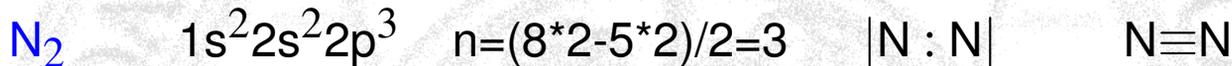
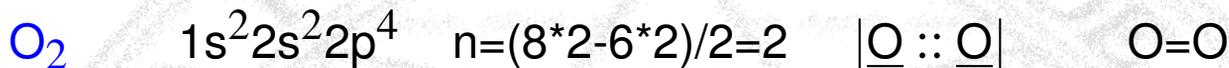
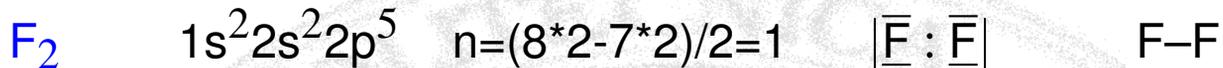
$$\text{n. de enlaces en la molécula} = \frac{e(\text{oct}) - e(\text{val})}{2}$$





Teoría de Lewis. Ejemplos

II. Enlace covalente.



Excepciones: $BeCl_2$, BCl_3 , AlF_3 , PF_5 , SF_6



Modelos mecanocuánticos para enlace molecular

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

II. Enlace covalente.



Dos modelos sobre el enlace surgen apoyándose en el modelo mecanocuántico del átomo de H:

- **Teoría de enlace de valencia (TEV).**

Desarrollado en 1927 por Heitler y London y modificado posteriormente por Pauling y Slater.

- **Teoría de orbitales moleculares (TOM).**

Desarrollada por Hund y Mulliken (1932).





Teoría de enlace valencia

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

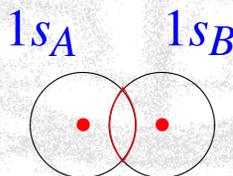
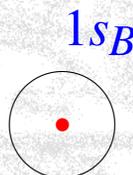
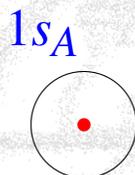
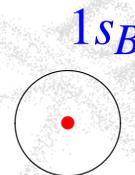
II. Enlace covalente.

- Se parte de que cada átomo tiene electrones desapareados en orbitales atómicos y pueden aparearse al interactuar con otros para formar moléculas.
- En un **enlace covalente** sólo participarán los orbitales de valencia atómicos parcialmente ocupados.
- El método consiste en **superponer los dos átomos que van a formar el enlace**, con sus electrones a distancia infinita y luego irlos acercando entre sí, calculando todas las posibles interacciones.





Teoría de enlace valencia



$$\Psi = \psi(1s_A) + \psi(1s_B)$$

Solapamiento



Teoría de enlace valencia



- Con Ψ se calcula la energía molecular a diferentes distancias y se obtienen las condiciones de máxima estabilidad (mínima energía).
- $|\Psi|^2$ da la probabilidad de encontrar al electrón molecular en un punto del espacio y la forma del orbital.
- La formación del **enlace covalente** requiere que los dos electrones de valencia que participan tengan espines opuestos.
- La **TEV** trata de explicar la direccionalidad del enlace mediante el concepto de **hibridación**.

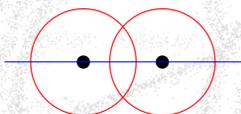




Solapamiento de orbitales atómicos

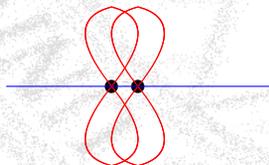
- El enlace se produce mediante **solapamiento** de los orbitales que participan en la unión, generándose un aumento de la densidad de carga electrónica en la zona internuclear.

- **Solapamiento o enlace σ ,**



aumento de densidad de carga con una distribución simétrica alrededor del eje internuclear.

- **Solapamiento o enlace π ,**



aumento de densidad de carga con una distribución simétrica al plano nodal que contiene el eje internuclear.



Enlaces σ y π

- La superposición axial de 2 orbitales s, de uno s con uno p y de 2 p, origina un **enlace σ o simple**.
- La superposición lateral de 2 orbitales p, origina **enlace π** .
- El enlace σ es **más fuerte** que el enlace π y se forma en primer lugar.
- Un enlace σ y uno π forman un **doble enlace**.
- Un enlace σ y dos π forman un **triple enlace**.

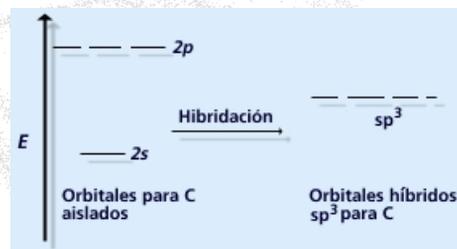




Hibridación de orbitales

La **hibridación** o mezcla de orbitales puros:

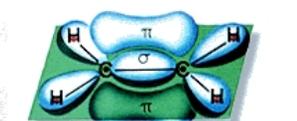
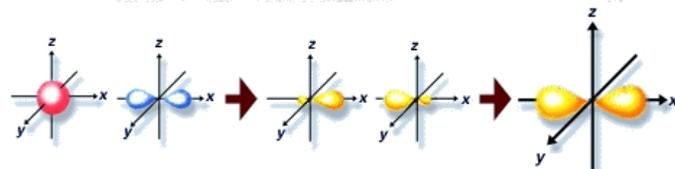
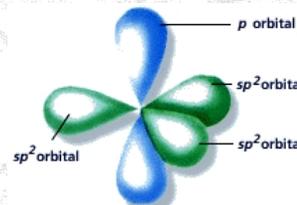
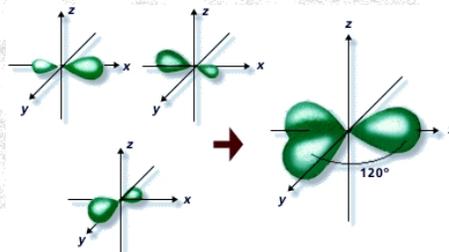
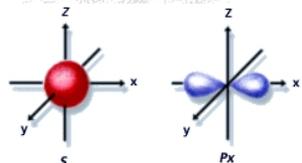
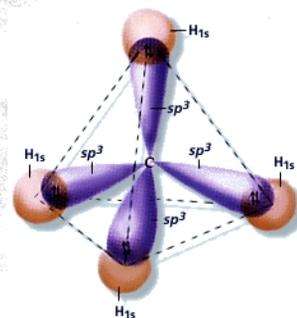
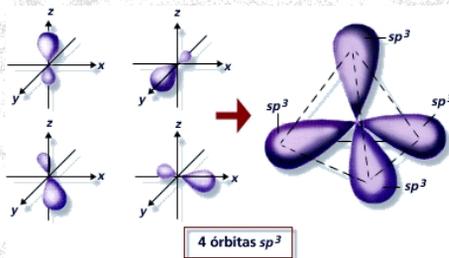
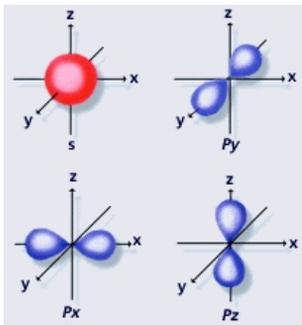
- Se promociona un electrón a un orbital atómico (OA) de mayor energía.
- Los OA se mezclan o **hibridan**, para formar orbitales equivalentes con orientaciones definidas en el espacio.
- La energía requerida en el primer paso se recupera debido a que los orbitales híbridos pueden solaparse más fácilmente que los orbitales puros, produciendo un enlace más estable y el compuesto resultante posee menor energía.





Hibridación de orbitales

II. Enlace covalente.





Hibridación de orbitales

Tipos de hibridación

Hibridación	Estructura	Ejemplos
sp	lineal (diagonal)	BeCl ₂ , HC≡CH
sp ²	plana trigonal	BeCl ₃ , H ₂ C=CH ₂
sp ³	tetraédrica	CCl ₄ , H ₃ C-CH ₃ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
dsp ²	Plana cuadrada	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
dsp ³ ((d _{z²})	Bipirámide trigonal	PF ₅ , Fe(CO) ₅
dsp ² (d _{x²-y²})	Pirámide cuadrada	[Ni(CN) ₅] ³⁻ *
d ² sp ³	Octaédrica	SF ₆ , [PtCl ₆] ²⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻

* Poco frecuente



Teoría de orbitales moleculares

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

II. Enlace covalente.

15

1. **Núcleos atómicos enlazados**, exentos de todos sus electrones, a distancia internuclear de equilibrio.
2. Esta estructura posee **OM cuantizados**, de diversos niveles energéticos.
3. Los electrones se sitúan en los OM para obtener la **configuración electrónica de la molécula**.
4. Al combinarse los 2 OA se originan 2 OM: **uno enlazante** y **otro antienlazante**.



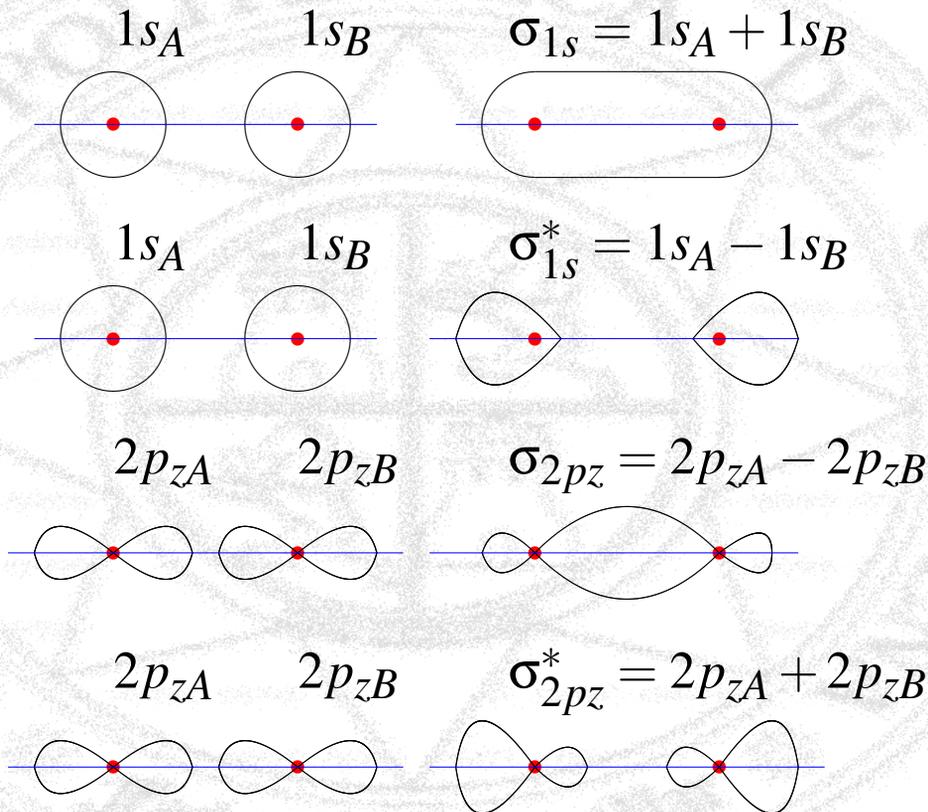


Teoría de orbitales moleculares

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

II. Enlace covalente.

16



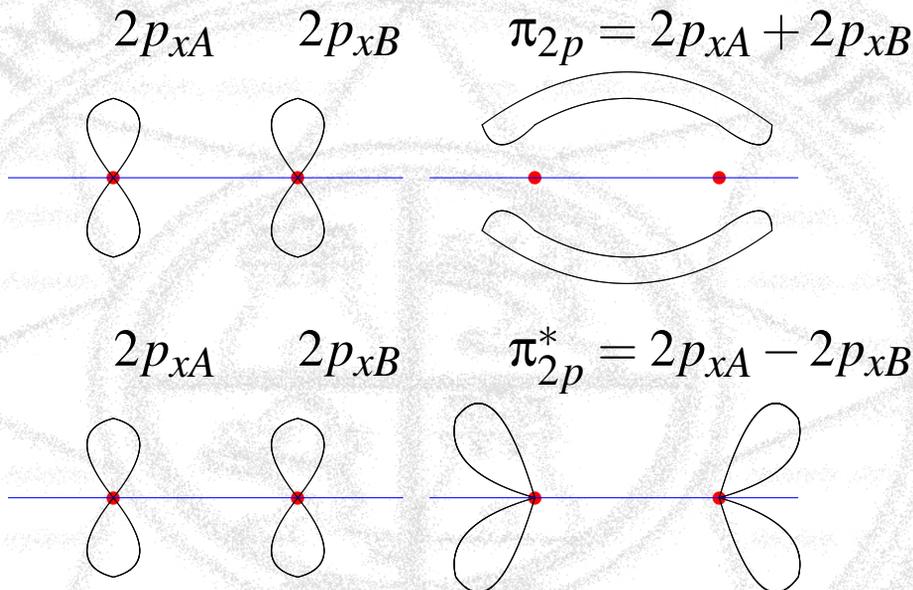


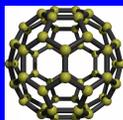
Teoría de orbitales moleculares

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

II. Enlace covalente.

17





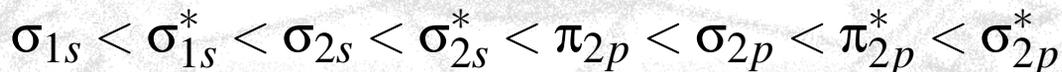
Configuraciones electrónicas moleculares

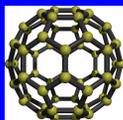
- Orden de llenado de los OM.
- Principio de Aufbau o de mínima energía.
- Principio de exclusión de Pauli.
- Regla de Hund o de máxima multiplicidad.

El **orden de energía de los OM**



excepto para las moléculas B₂, C₂ y N₂





Configuraciones electrónicas moleculares

Explica:

- El paramagnetismo de la molécula de oxígeno
- La existencia de la molécula neutra de Li_2 .
- Las moléculas ion: He_2^+ , O_2^- , NO^+ .

La estabilidad del enlace tiene relación directa con el orden de enlace total:

$$\text{orden de enlace} = \frac{\text{n. e. enlazantes} - \text{n. e. antienlazantes}}{2}$$

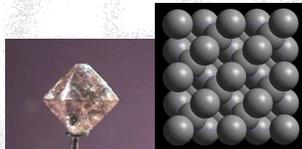
Molécula o especie ionizada	N_2	O_2	N_2^+	O_2^+
Orden de enlace total	3	2	2.5	2.5
Energía de enlace (kcal/mol)	170	117	146	149



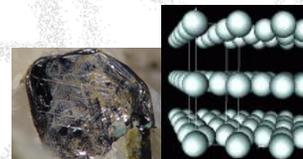
Propiedades de los compuestos covalentes

- Formación de moléculas individuales.
- Son generalmente gases (H_2 , O_2 , N_2 , CO , NH_3).
- O líquidos (H_2O , Br_2 , CH_3OH).
- Dos tipos de sólidos:
 - **Sólidos atómicos, que forman redes**

Diamante

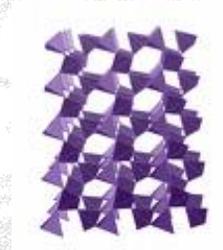
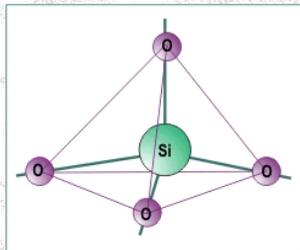


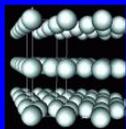
Grafito



- **Sustancias covalentes formadas por moléculas**

Silice





Propiedades de los compuestos covalentes

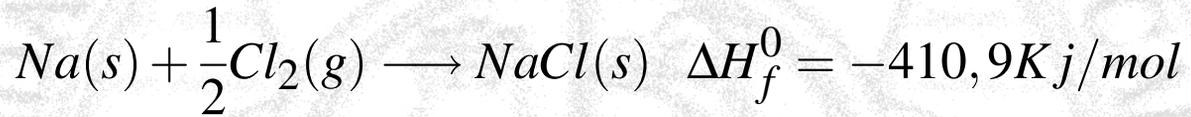
	S. moleculares		S. atómicos
	Covalentes polares	Covalentes no polares	
PF y PE	Intermedios	Bajos	Elevados.
Conductividad	Poco o nada	No	Malos
Dureza	Intermedia	Blandos	Muy alta.
Solubilidad	En disolventes polares	En disolventes apolares	Insolubles.
Reactividad	Rápida en disolución	Moderada en disolución	





Energía reticular

Implica un fenómeno de transferencia de carga de una especie a otras



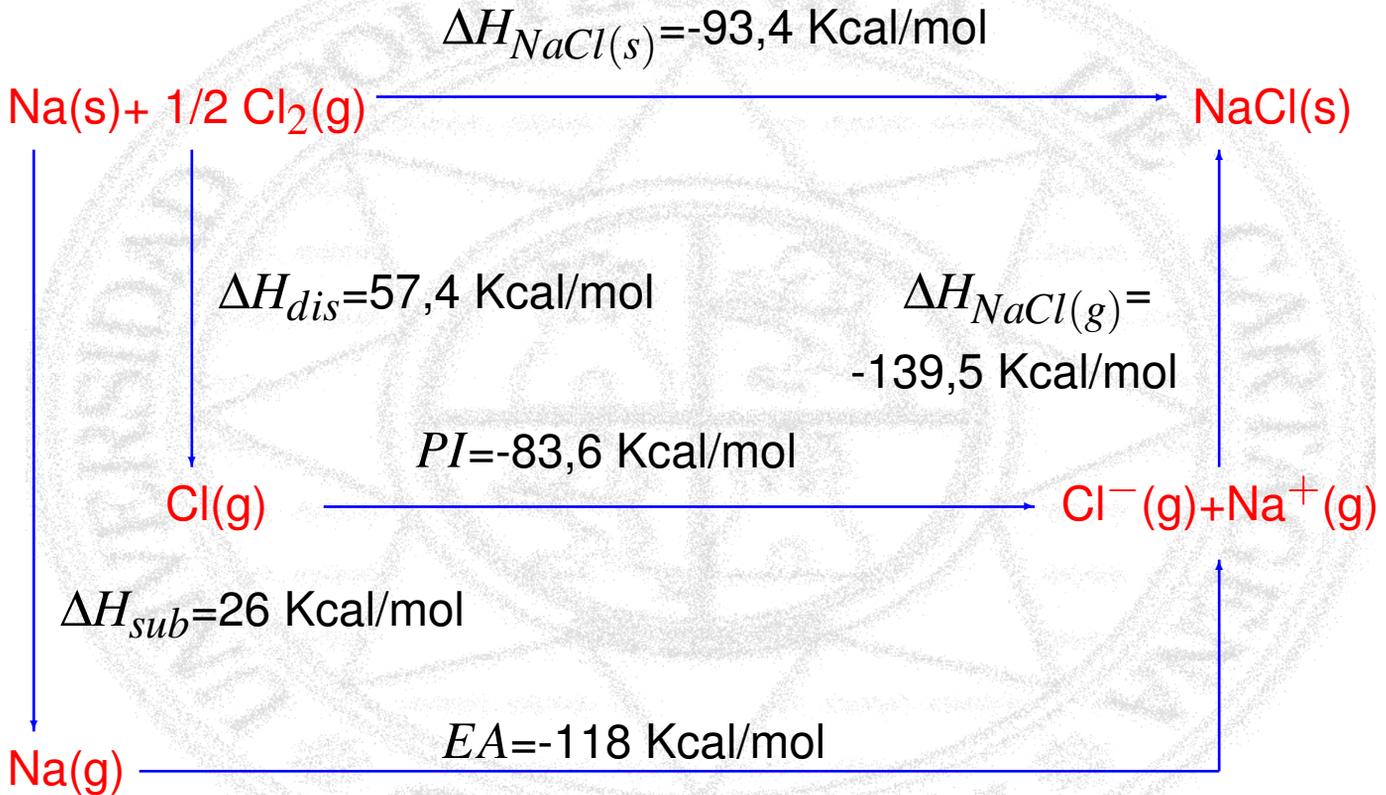
Energía reticular: que se libera cuando un número adecuado de aniones y cationes en estado gaseoso condensan para formar un mol de un compuesto iónico. U_0

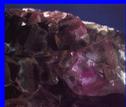
Se calcula experimentalmente mediante el ciclo de **Born-Haber**.



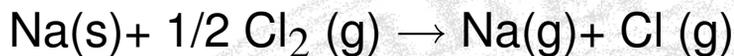


Ciclo de Born-Haber





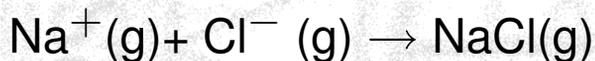
Ciclo de Born-Haber



$$\Delta H_1 = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} = 54,7 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H_2 = \text{PI} + \text{EA} = 34,9 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H_3 = \Delta H_{NaCl(g)} = -139,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H'_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -49,9 \text{ Kcal/mol} \neq \Delta H_f$$

$$U_0 = \Delta H'_3 = \Delta H_{NaCl(s)} - (\Delta H_1 + \Delta H_2) = -183,0 \text{ Kcal/mol}$$



Propiedades de los compuestos iónicos

- Son **sólidos** a temperatura ambiente.
- **Elevada dureza**. Son **frágiles**
- **Puntos de fusión** elevados,
- **Puntos de ebullición** elevados, intervalo TE—TF muy amplio.
- **Volatilidad** muy baja.
- En estado sólido **malos conductores**.
- En estado fundido **buenos conductores**, (transporte simultáneo de carga y masa).
- Son malos **conductores del calor**.
- **Disuelven** bien en disolventes polares, solvatación de los iones disolvente y acción dieléctrica del mismo.
- Éstas **disoluciones** conducen la corriente eléctrica.



Generalidades de compuestos metálicos

elevada conductividad eléctrica
elevada conductividad térmica
dúctiles
maleables

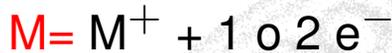
} Enlace metálico

En estados sólido y líquido.

Metal {
Cada átomo rodeado de 8/12 vecinos
Empaquetamiento compacto, red cristalina
Uniones no iónicas ni covalente

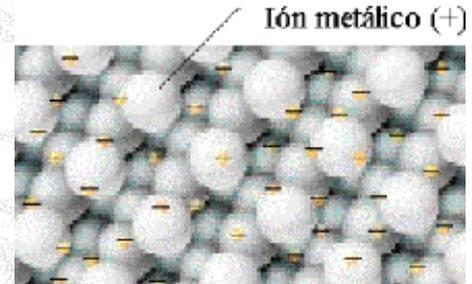


Teoría del gas electrónico o mar de electrones

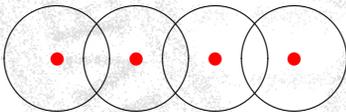


Metal = conjunto de M^+ , fuertemente empaquetados y rodeados de e^- (especie de fluido).

Drude y Lorentz (1923)



OA valencia



OM que se extiende por todo el metal, los electrones de valencia ocupan este OM, completamente deslocalizados; (gran conductividad eléctrica y térmica)

Explica **ductilidad** y **maleabilidad**.

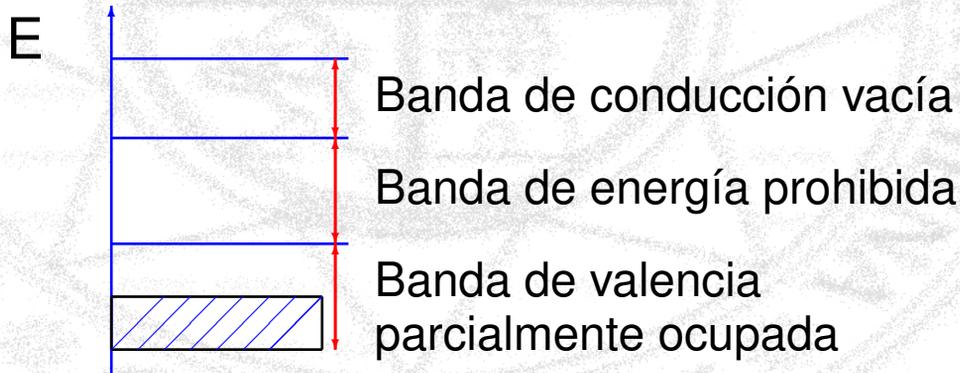


Teoría de bandas

Explicar el enlace metálico con TOM.

N átomos idénticos de la red metálica:

$$N \text{ electrones en } N \text{ OA} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{2} \text{ OM enlazantes de E próxima} \\ \text{Banda de valencia} \\ \frac{N}{2} \text{ OM antienlazantes de E próxima} \\ \text{Banda de conducción} \end{array} \right.$$

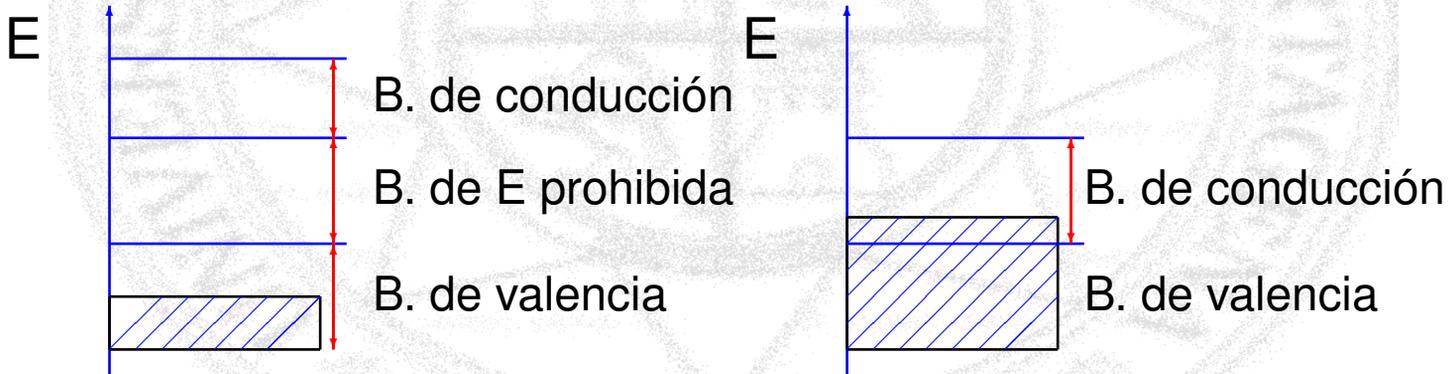




Conductores

Existe:

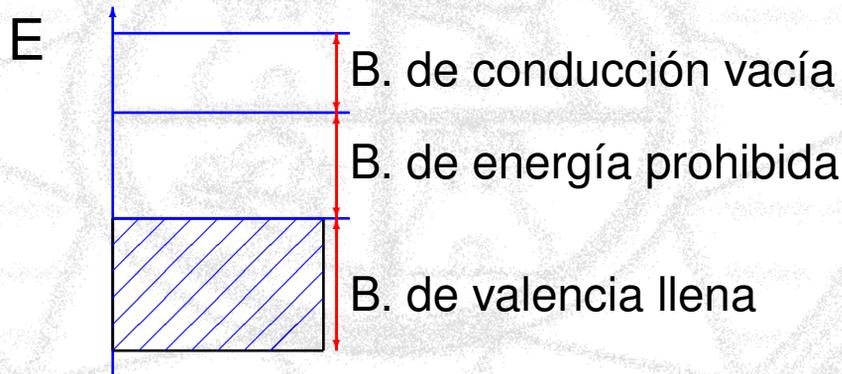
- Una banda de valencia que no está llena.
- Una banda de valencia llena que se superpone con una banda de conducción superior vacía.





Aislantes

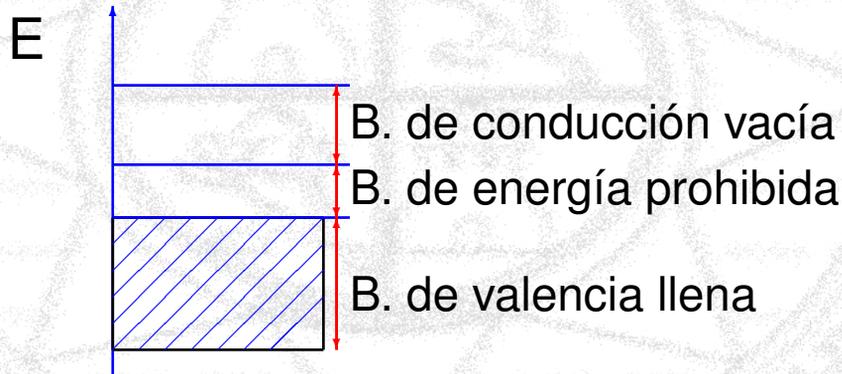
- No hay superposición de bandas.
- Las bandas están separadas por una banda de E prohibida.





Semiconductores intrínsecos

- Situación intermedia,
- Banda inferior llena y superior vacía. Ambas están separadas por una banda prohibida estrecha.



Banda prohibida	Si	Ge	C(diamante)
(Ev)	1.1	0.7	7.0



Propiedades de los metales

- **Densidad elevada**, excepto alcalino, debido al gran empaquetamiento de los iones.
- **PE y PF elevados**, excepto Hg y otros de V atómico elevado.
- **Buenos conductores de electricidad y calor**, al elevar la T la conductividad eléctrica disminuye en los conductores y aumenta en semiconductores.
- **Opacos y con brillo metálico.**
- **Dúctiles**, se estiran en hilos y *maleables*, se extienden en láminas delgadas.
- **Efecto fotoeléctrico**, emiten electrones al ser iluminados.
- **Efecto termoiónico**, a elevada T emiten electrones.





Fuerzas de Van der Waals

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

V. Fuerzas intermoleculares.

33

- **Fuerzas débiles de tipo atractivo** entre moléculas o átomos neutros.
- Afectan al **estado de agregación** de la materia.
- Reciben el nombre de **fuerzas de van der Waals**.
- **Desvío de la idealidad** de los gases nobles.
- Son **fuerzas más débiles** que las de enlace.
- Las clasificamos en tres tipos:
 - Interacción dipolo-dipolo.
 - Interacción dipolo-dipolo inducido.
 - Fuerzas de dispersión de London.



Fuerzas de Van der Waals

Momento dipolar $\Rightarrow Q * r$

Molécula polar \Rightarrow la suma de los dipolos no ha de ser nula. μ

Dipolo inducido \Rightarrow Desplazamiento momentáneo de los electrones de una molécula apolar.

Polarizabilidad $\Rightarrow \alpha$, tendencia a que se produzca una separación de cargas en la molécula. Molécula polarizable

Int dipolo dipolo	Int. dipolo dipolo inducido	Int. dipolo inducido dipolo inducido
μ μ'	μ α	α α'
$U_K = -\frac{2\mu\mu'}{3r^6KT}$	$U_D = -\frac{2\alpha\mu}{r^6}$	$U_L = -K\frac{\alpha\alpha'}{r^6}$



Ejemplos

Interacción dipolo-dipolo y carácter iónico.

	F_2	ClF	BrF	IF	HF
$PE(^{\circ}C)$	-187	-100.8	-20	Descompone	+19.59

Interacción dipolo inducido dipolo inducido y la masa molecular.

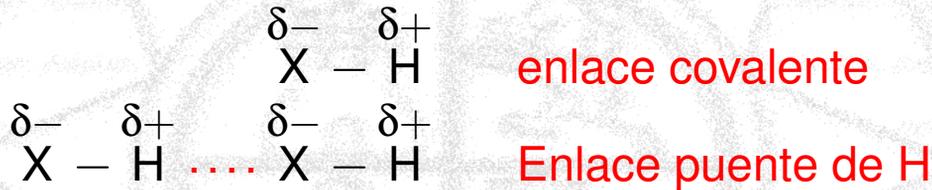
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$PE(^{\circ}C)$	-187	-36.4	+58.78	+183

En moléculas con gran polaridad puede ser mayor la dispersión de London que la interacción dipolo-dipolo.



Enlace por puente de hidrógeno

Unión de un átomo de H a 2 átomos pequeños y fuertemente electronegativos (F, O y N) de 2 moléculas distintas.



Ejemplos:

- HF
- Grupos OH (agua, alcoholes, ácidos orgánicos ...)
- Grupos NH (amoníaco, aminas, amidas...)



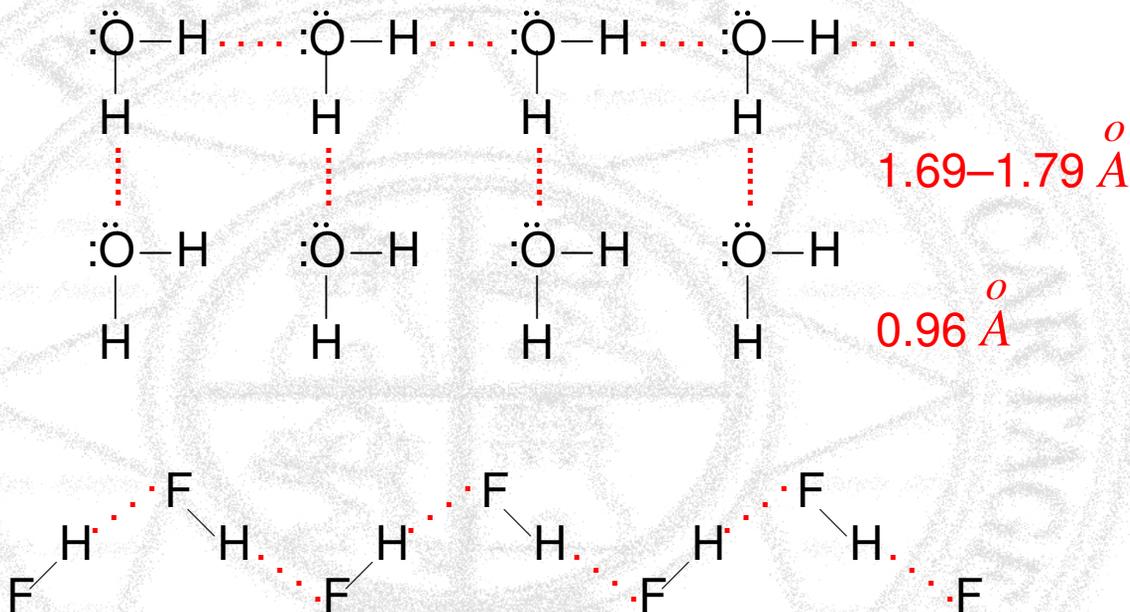


Puente de hidrógeno

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

V. Fuerzas intermoleculares.

37





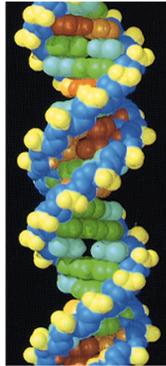
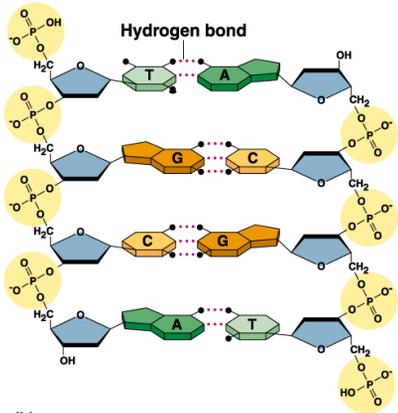
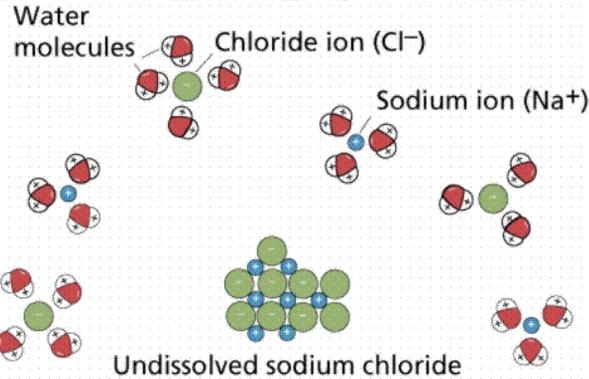
Puente de hidrógeno

ENLACES ENTRE ÁTOMOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

V. Fuerzas intermoleculares.



Son causantes de la alta solubilidad en agua de bastantes compuestos orgánicos e iónicos.



(c)

(b)

©1999 Addison Wesley Longman, Inc.

Y de la estructura de doble hélice de ADN.