



Universidad
Politécnica
de Cartagena

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y AMBIENTAL**

www.upct.es



Universidad
Politécnica
de Cartagena

ENLACE QUÍMICO

Dr. Juan Ignacio Moreno Sánchez

✉ JuanI.Moreno@upct.es

☎ 968325556



Índice 1

- 1.- ¿Por qué se unen los átomos?. Tipos de enlace.**
- 2.- Enlace iónico.**
 - 2.1. Energía reticular.
 - 2.2. Ciclo de Born-Haber.
 - 2.3. Estructura de los compuestos iónicos.
- 3.- Propiedades de los compuestos iónicos.**
- 4.- El enlace covalente.**
 - 4.1. Teoría de Lewis.
 - 4.2. Resonancia.
 - 4.3. Modelo de repulsión de pares de electrones. Geometría.
 - 4.4. Polaridad en los enlaces y moléculas. Momento dipolar.
- 5.- Teoría del enlace de valencia.**



Índice 2

6.- Hibridación.

7.- Teoría de orbitales moleculares.

8.- Propiedades de los compuestos covalentes.

9.- Enlace metálico.

9.1. Modelo de la nube electrónica

9.2. Teoría de bandas.

10.- Propiedades de los metales

11.- Enlaces intermoleculares.

11.1. Fuerzas de Van der Waals.

11.2. Enlace de hidrógeno.



INTRODUCCIÓN

- Los elementos conocidos, a excepción de los gases nobles, no se presentan como átomos individuales sino combinados con otros formando **enlaces químicos**
- La formación de un enlace químico se produce cuando al acercarse los átomos aparecen entre ellos **fuerzas atractivas** y el sistema adquiere una energía menor que los átomos por separado.
- Los electrones más externos son los responsables de esa unión.



INTRODUCCIÓN

1/2

La teoría del enlace químico tiene como objetivo justificar:

- ¿Por qué **unos átomos se unen entre sí y otros no?**
- La **proporción en que se unen los átomos**, la fórmula de las sustancias.
- **Interpretación de formas geométricas.** ¿por qué la molécula de H_2O es angular y la de CO_2 lineal, aún teniendo la misma estequiometría AB_2 ?

•



INTRODUCCIÓN

2/2

La teoría del enlace químico tiene como objetivo justificar:

- **Cuestiones energéticas del enlace:** unos enlaces son más difíciles de romper (requieren más energía) que otros
- **Las propiedades de las distintas sustancias,** tanto macroscópicas (puntos de fusión y ebullición, conductividad, solubilidad, etc.), como las estructurales (energía de enlace, longitud y ángulos formados).



INTRODUCCIÓN

Los METALES se estabilizan perdiendo electrones.

Los NO METALES se estabilizan ganando o compartiendo electrones.



¿POR QUÉ SE UNEN LOS ÁTOMOS?.

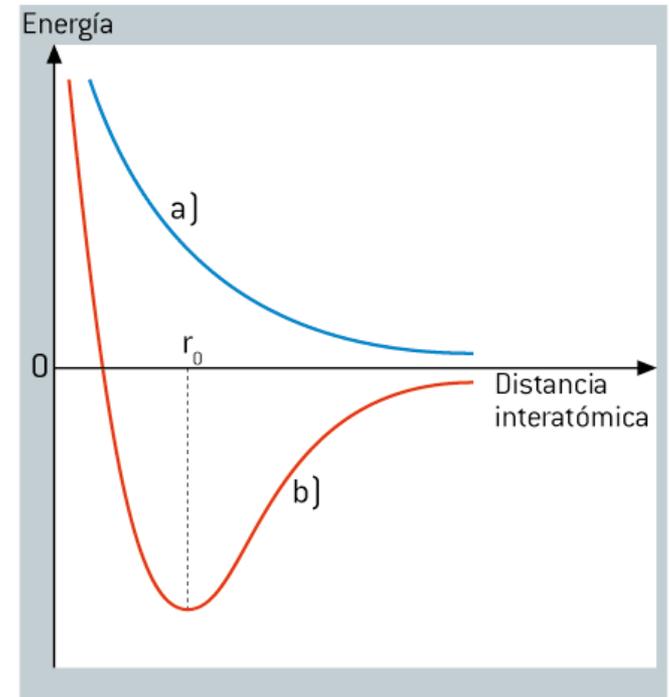
La tendencia general de cualquier sistema físico es alcanzar una situación de **energía mínima**. Si dos átomos se acercan se pueden producir dos situaciones

a) El estado de mínima energía se alcanza con los átomos infinitamente separados

No se forma el enlace

b) El estado de mínima energía se alcanza si la distancia entre los átomos es r_0 (**distancia de enlace**)

Se forma el enlace





TIPOS DE ENLACE

IÓNICO

se establece cuando se combinan entre sí átomos de METAL con átomos de NO METAL

METÁLICO

se establece cuando se combinan entre sí átomos de METAL

COVALENTE

se establece cuando se combinan entre sí átomos de NO METAL

-Enlace por puente de H
-Fuerzas de Van der Waals

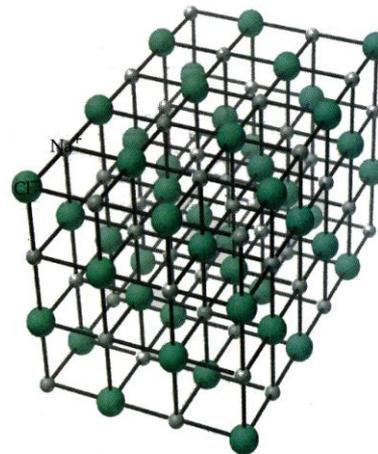
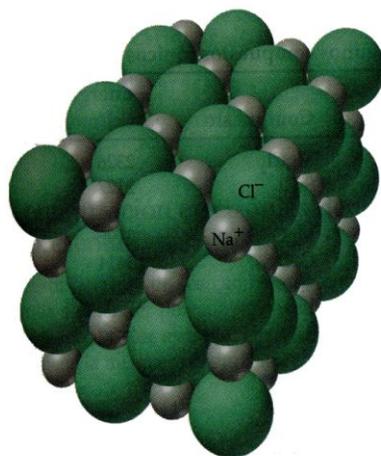


ENLACE IÓNICO

Es el enlace que tiene lugar entre átomos de marcado carácter metálico y átomos de marcado carácter no metálico.



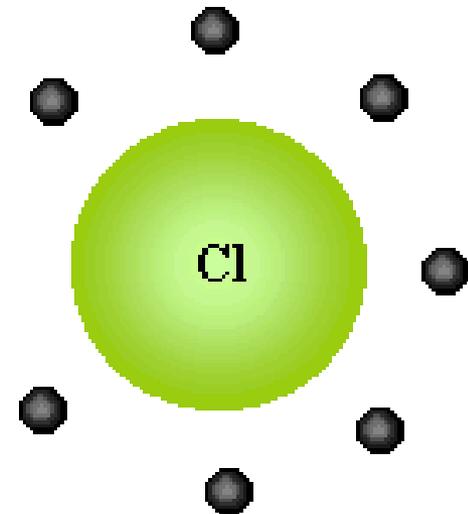
La mayor parte de los elementos de los tres primeros grupos del S.P. forman enlaces iónicos con la mayoría de los elementos de los tres últimos grupos.





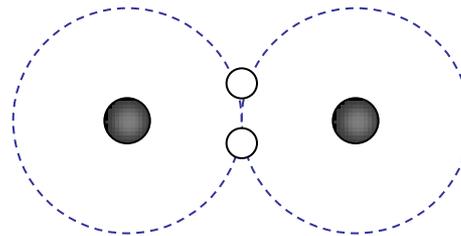
MODELO IÓNICO

La idea de que los electrones pueden ser transferidos de unos átomos a otros, convirtiéndose ambos, receptores y donadores, en iones, fue sugerida primeramente por J.J. Thomson y desarrollada por Kossel en 1916.

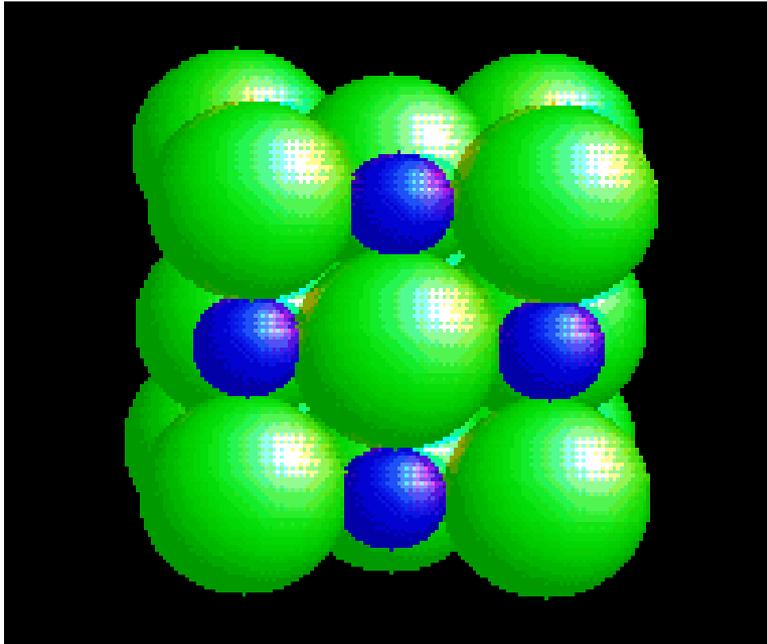




Describiendo el modelo en su forma más elemental, se supondrá que el enlace se produce cuando iones de diferente signo eléctrico se aproximan lo suficiente para unirse electrostáticamente.



Estas uniones hacen que cada ión tienda a rodearse del máximo número de iones de signo opuesto que sus respectivos radios permitan.



“Se define el **índice de coordinación** como el número de iones de signo opuesto que rodean a un ion dado”. Cuanto mayor es un ion con respecto al otro mayor es su índice de coordinación.

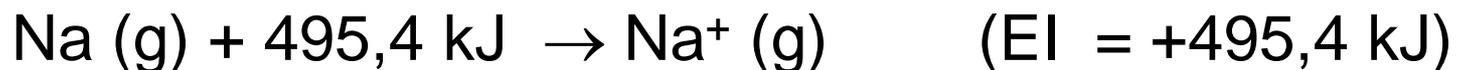
Los iones en los compuestos iónicos se ordenan regularmente en el espacio de la manera más compacta posible.

Cada ion se rodea de iones de signo contrario dando lugar a celdas o unidades que se repiten en las tres direcciones del espacio.



Formación de compuestos iónicos.

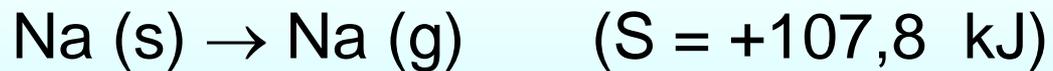
El balance energético del proceso de formación de una pareja de iones (catión y anión) resulta desfavorable:



Lo que significa que para que se formen una pareja de iones a partir de los respectivos átomos en estado gaseoso hay que suministrar 146,6 kJ



El balance energético es todavía más desfavorable si se parte de Na metálico y moléculas de Cl_2 gas, como se hace en el laboratorio, porque además hay que gastar la energía necesaria para pasar el sodio metal al estado gaseoso (calor de sublimación del sodio) y la energía de disociación para romper en los átomos libres la molécula de Cl_2 :



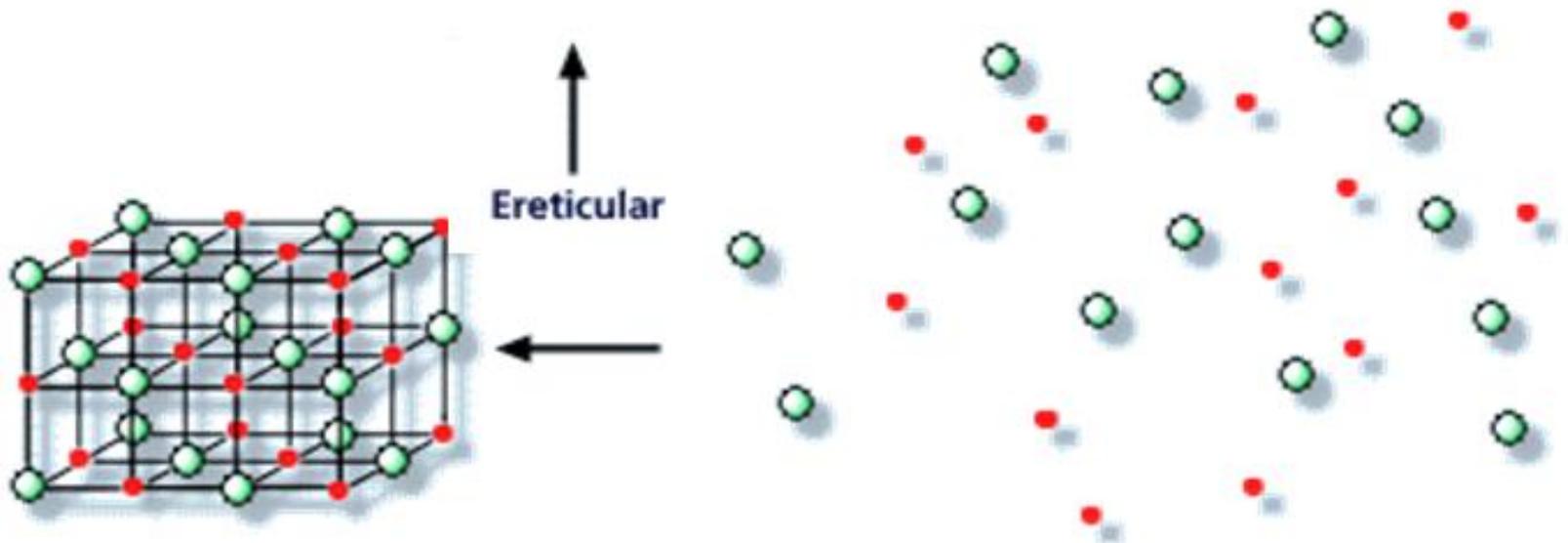


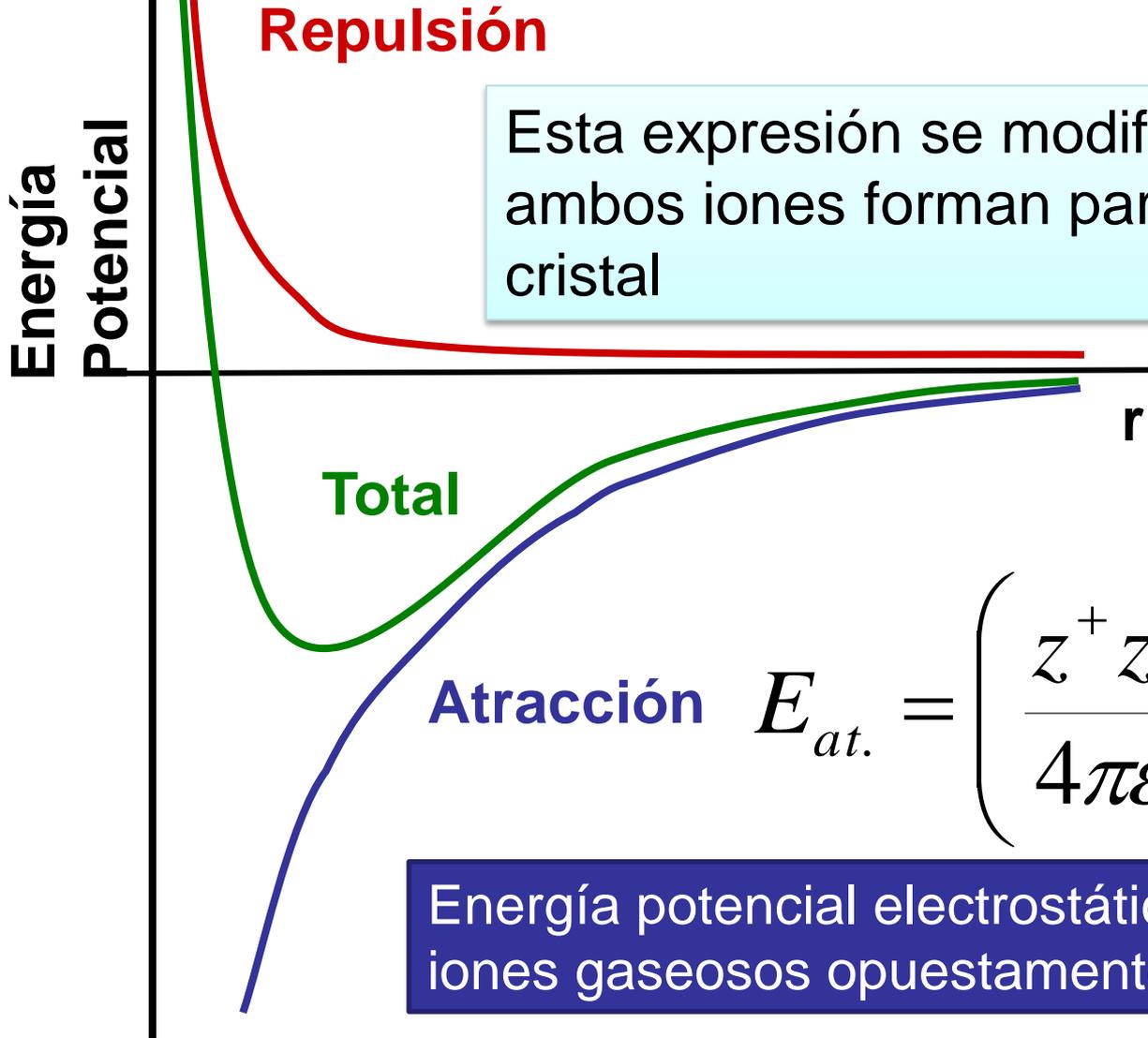
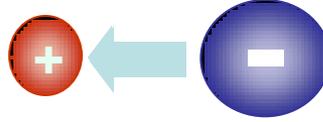
¿Cómo se explica,
entonces, que el cloro y
el sodio reaccionen, y
además violentamente,
para formar NaCl?



Energía Reticular.

Se define la energía reticular del cristal como la energía que se libera en la formación de un mol de compuesto (1 atm) a partir de los iones gaseosos separados una distancia infinita (U_0)

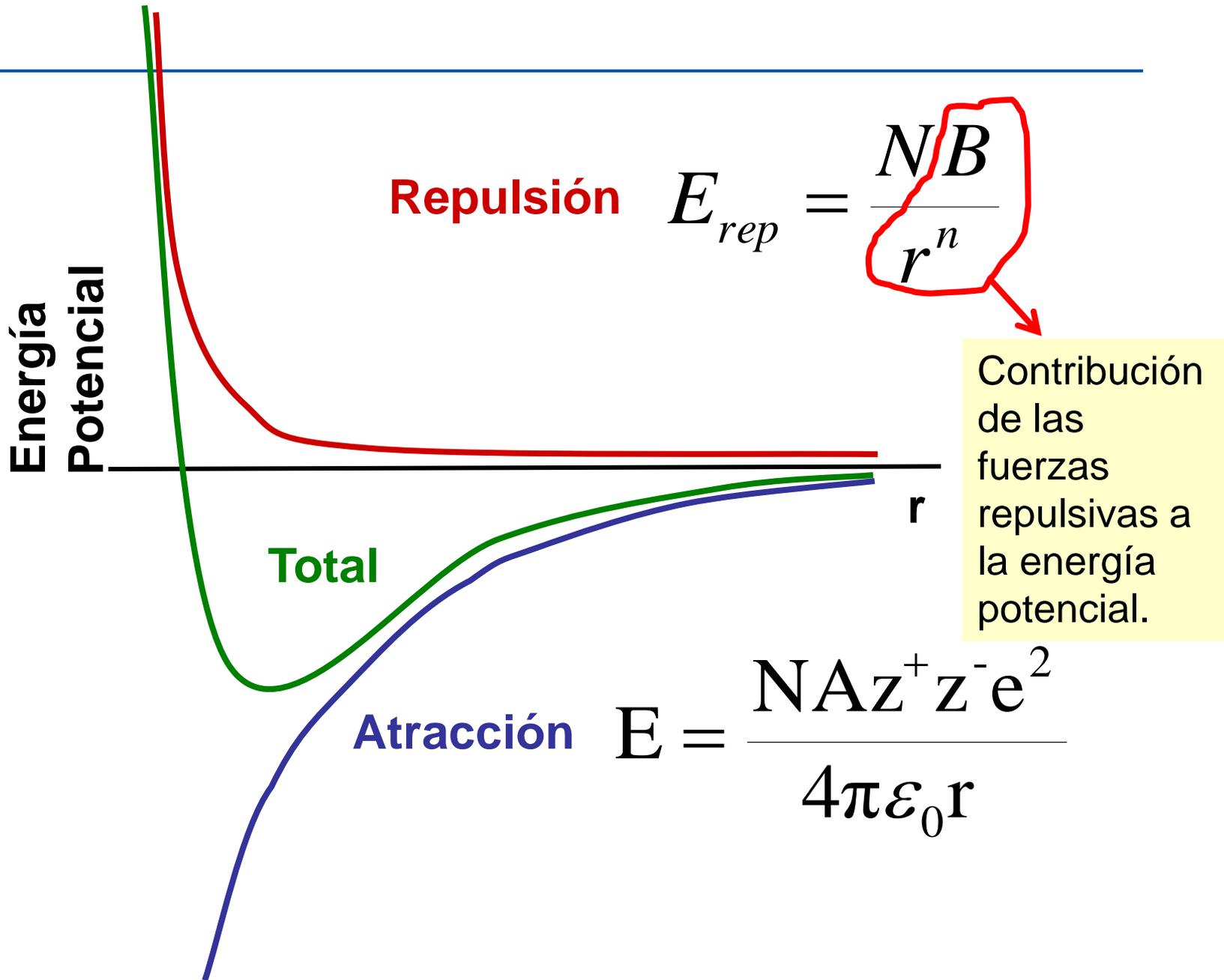




Esta expresión se modifica cuando ambos iones forman parte de un cristal

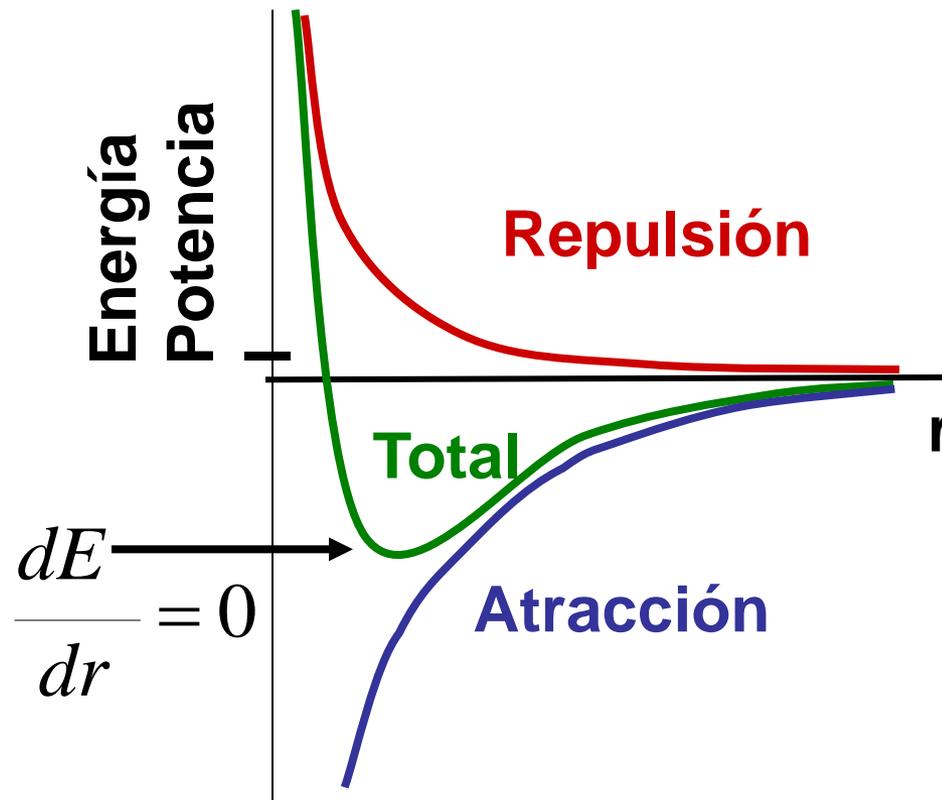
$$E_{at.} = \left(\frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)$$

Energía potencial electrostática de dos iones gaseosos opuestamente cargados





$$E = \left(\frac{N A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + \frac{NB}{r^n}$$



Cuando $r = r_0$ distancia de equilibrio, la energía potencial adquiere su valor mínimo.



$$E = \left(\frac{N A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + \frac{NB}{r^n}$$

$$\frac{dE}{dr} = 0 = -\frac{N A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nNB}{r^{n+1}}$$

$$B = -\frac{A z^+ z^- e^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$



Número de Avogadro
(6.02×10^{23})

Constante
de Madelung

$$E_{ret} = U_0 = - \left(\frac{NAz^+z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Carga del catión y
del anión

Distancia
interiónica

Coefficiente
de Born

ECUACIÓN DE BORN-LANDÉ (1918)



La energía de red de un determinado cristal se puede hallar si se conocen n y r_0 ; n se puede calcular por medidas de compresibilidad del cristal y r_0 por métodos de difracción de rayos X.

$$E_{ret} = U_0 = - \left(\frac{NAz^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

De la ecuación de Born-Lande se deduce que la energía de red aumenta al disminuir el radio de los iones y al aumentar su carga, dependiendo principalmente de la constante de Madelung.



Valores de la constante de Madelung

Especie	Tipo de cristal	Valor de A
ZnS	Blenda (cúbica)	1,63806
ZnS	Wurtzita (hexagonal)	1,641
NaCl	Cloruro de sodio	1,747558
CsCl	Cloruro de cesio	1,762670
TiO ₂	Rutilo	2,408
CaF ₂	Fluorita	2,51939

La constante de Madelung es característica de cada estructura cristalina.



Valores de n derivados de medidas de compresión	
Estructura	n
LiF	5,9
LiCl	8,0
LiBr	8,7
NaCl	9,1
NaBr	9,5

El valor de n, **índice de Born**, es relativamente alto y pone de manifiesto que las fuerzas repulsivas crecen rápidamente conforme disminuye la distancia entre los iones.

NaCl

$$U_0 = - \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23} A z^+ z^- \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{r_o} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$z^+ = 1 \quad z^- = -1$$

$$A = 1,747$$

$$n = 9$$

$$r_o = 282 \text{ pm}$$

$$U = -765 \text{ kJ/mol}$$

Cuanto mayor sea la energía reticular, mayor será la estabilidad de la red cristalina.



Ciclo de Born-Haber

En algunos casos el cálculo directo de la energía de red mediante la ecuación de Born-Landé resulta imposible, por no disponerse de todos los datos necesarios.

En este caso se recurre al ciclo de Born-Haber, que se basa en la hipótesis de que la formación de un compuesto iónico puede tener lugar por dos caminos diferentes:



Ciclo de Born-Haber

a) Por combinación directa de los elementos:



proceso en el que se desprende el **calor de formación**, Q_f , del compuesto

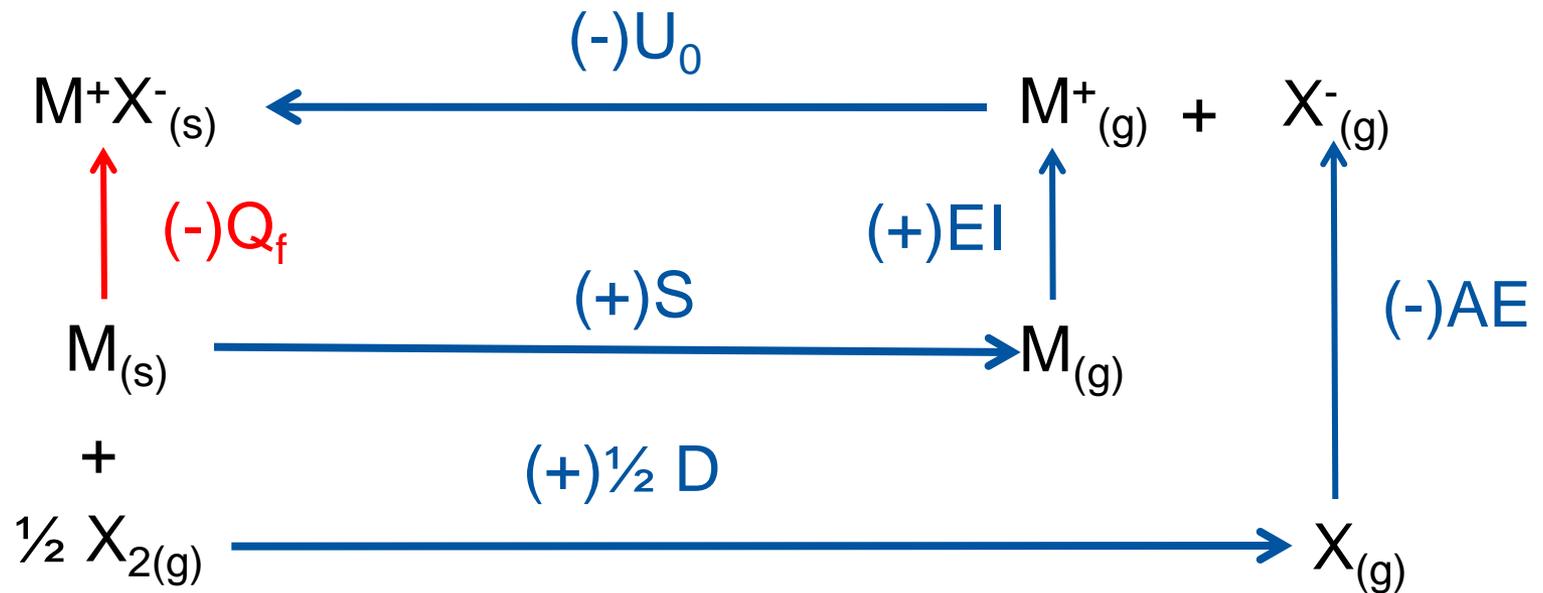
b) Por un proceso en etapas que implica:





Ciclo de Born-Haber

Estos dos procesos se pueden representar en un esquema de la siguiente forma:



A través de los dos caminos la variación total de energía ha de ser la misma:

$$Q_f = S + \frac{1}{2} D + EI + AE + U_0$$



Ciclo de Born-Haber

El ciclo de Born-Haber puede servir para calcular las afinidades electrónicas, si se conoce el valor de la energía reticular obtenido por la ecuación de Born-Lande. También se puede utilizar para deducir la posibilidad o imposibilidad de la existencia de compuestos.

Ejemplo: Calcular la afinidad electrónica del cloro con los siguientes datos:

Energía reticular del cloruro de sodio = -769,0 kJ/mol

Energía de ionización del sodio = 493,7 kJ/mol

Energía de formación del cloruro de sodio = -411,0 kJ/mol

Energía de disociación del cloro = 242,6 kJ/mol

Energía de sublimación del sodio = 107,5 kJ/mol

Solución: Como $Q_f = S + \frac{1}{2} D + EI + AE + U_0$

$$AE = Q_f - S - \frac{1}{2} D - EI - U_0 = -411 - 107,5 - \frac{1}{2} (242,6) - 493,7 - (-769) =$$

$$= -364,5 \text{ kJ/mol}$$

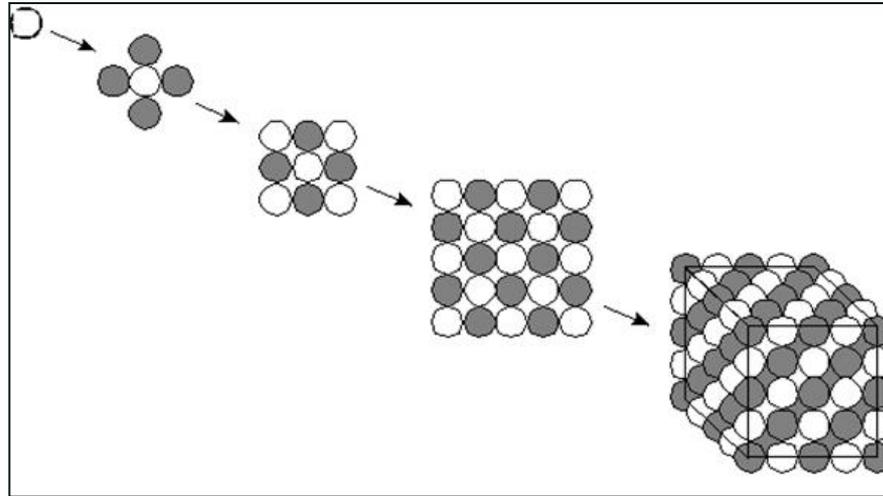


Redes cristalinas

- ❖ Los iones en los compuestos iónicos se ordenan regularmente en el espacio de la manera más compacta posible.
- ❖ Cada ion se rodea de iones de signo contrario dando lugar a celdas o unidades que se repiten en las tres direcciones del espacio.



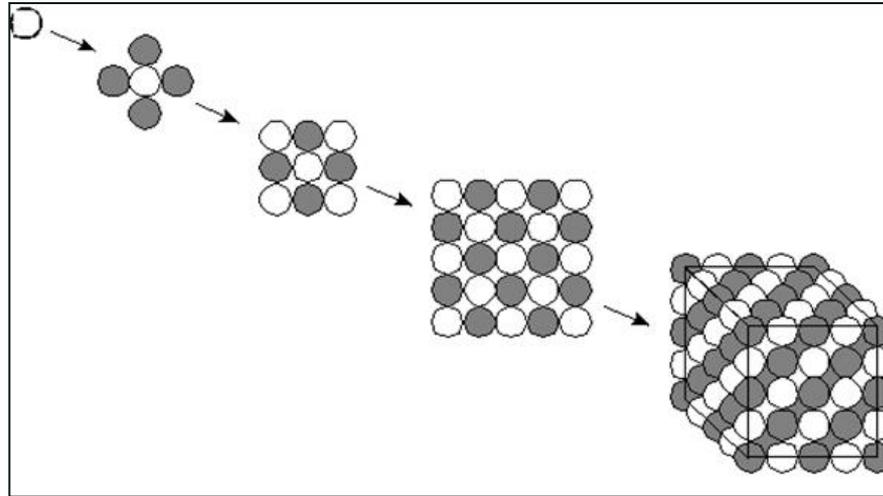
Formación de un cristal



Celda unidad: es la parte más simple de una estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal.



Formación de un cristal



Índice de coordinación: es el número de iones de un signo que rodean a un ión de signo contrario.

Existen por lo tanto dos números de coordinación: el del catión y el del anión. La forma de indicarlos es: **índice del catión : índice del anión**. Ejemplo: en la fluorita (CaF_2) 8:4 indica que 8 iones fluoruro (F^- que es el anión) rodean al catión calcio (Ca^{2+} , índice de coordinación del catión), y que 4 iones calcio rodean al anión fluoruro (índice de coordinación del anión).



Redes cristalinas

Hay dos tipos de redes cristalinas iónicas:

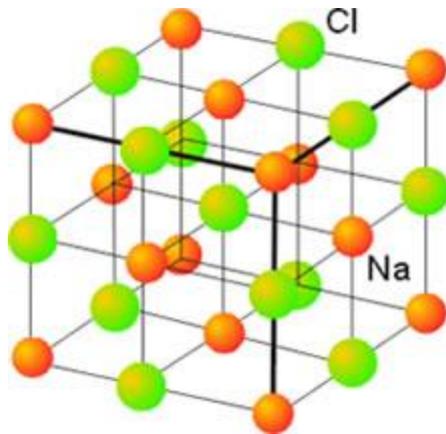
❖ **Redes cristalinas tipo AB:** Son aquellas redes cristalinas en las que por cada ión positivo hay uno negativo; la proporción de cationes y aniones es de 1:1. Ejemplos: cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl) y blenda de cinc (ZnS).

❖ **Redes cristalinas tipo AB₂:** Son aquellas redes cristalinas en las que por cada ión positivo hay 2 iones negativos; o lo que es lo mismo, la proporción de iones es de 1:2. Ejemplos: fluorita (CaF₂) y rutilo (TiO₂).

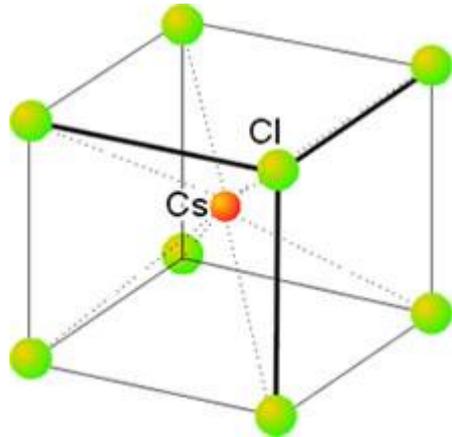


Tipo AB:

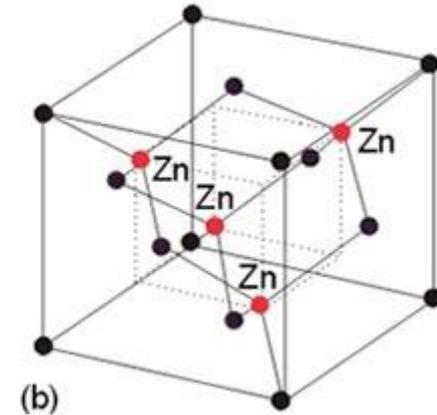
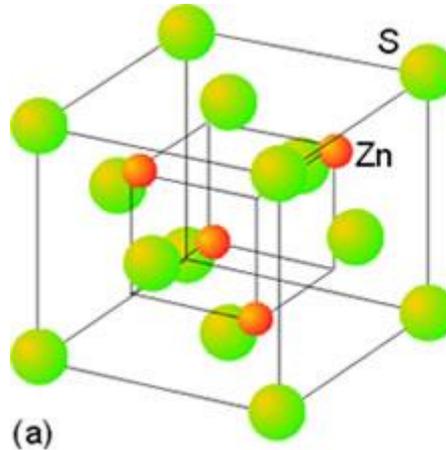
NaCl (cloruro de sodio): La red cristalina del cloruro de sodio alterna un ión positivo con uno negativo en las 3 direcciones de los ejes coordenados. Aunque su apariencia externa suele ser cúbica, es una red de celdilla elemental octaédrica y de índices de coordinación 6:6.



Cloruro de sodio



Cloruro de cesio



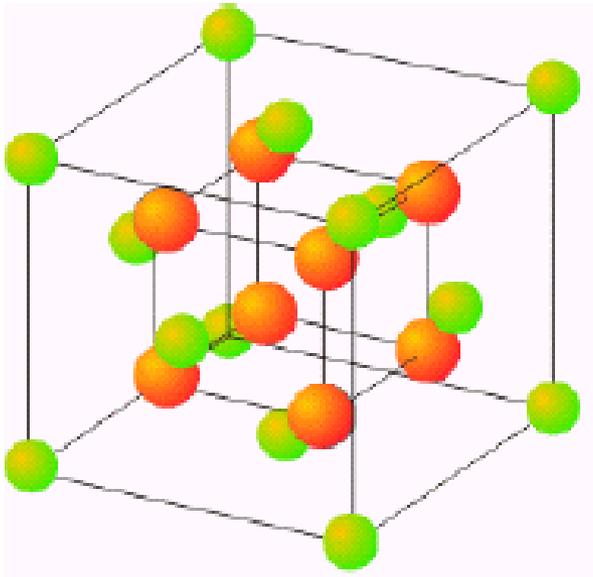
Blenda-wurtzita

- ❑ Cloruro de cesio (CsCl): Es una red de celdilla elemental cúbica y de índices de coordinación 8:8.
- ❑ Blenda de cinc (ZnS): Es una red de celdilla elemental tetraédrica y de índices de coordinación 4:4.

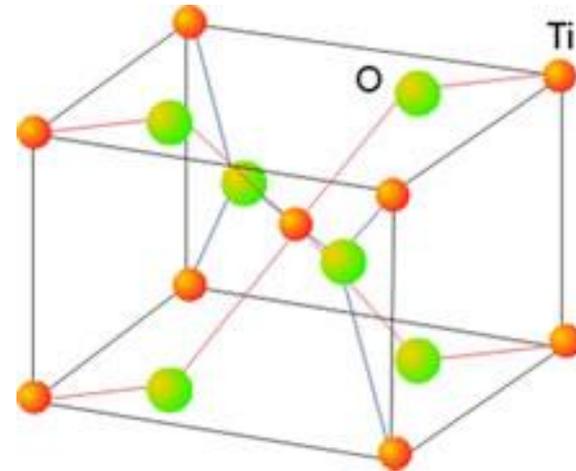


Tipo AB_2 :

- ❑ Fluorita (CaF_2): con índices de coordinación 8:4.
- ❑ Rutilo (TiO_2): con índices de coordinación 6:3.



Fluorita



Rutilo



Relación de radios	Tipo de estructura	I.C. catión	I.C. anión	Ejemplos
>0,732	Cloruro de cesio, CsCl	8 (cúbico)	8 (cúbico)	CsCl, CsBr, CsI
	Fluorita, CaF ₂	8 (cúbico)	4 (tetraédrico)	CaF ₂ , SrF ₂ , TiO ₂
0,732-0,414	Cloruro de sodio, NaCl	6 (octaédrico)	6 (octaédrico)	NaCl, NaBr, NaI, MgO, CaO, MnO
	Rutilo, TiO ₂	6 (octaédrico)	3 (triangular)	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂
0,414-0,255	Blenda wurtzita	4 (tetraédrico)	4 (tetraédrico)	ZnS, BeO, BeS
	Cuarzo □	4 (tetraédrico)	2	SiO ₂ , GeO ₂

Compuestos con la misma estequiometría, como NaCl, CsCl y ZnS, que adopten distinto tipo de red cristalina se debe a cuestiones geométricas, es decir a la relación r_c/r_a

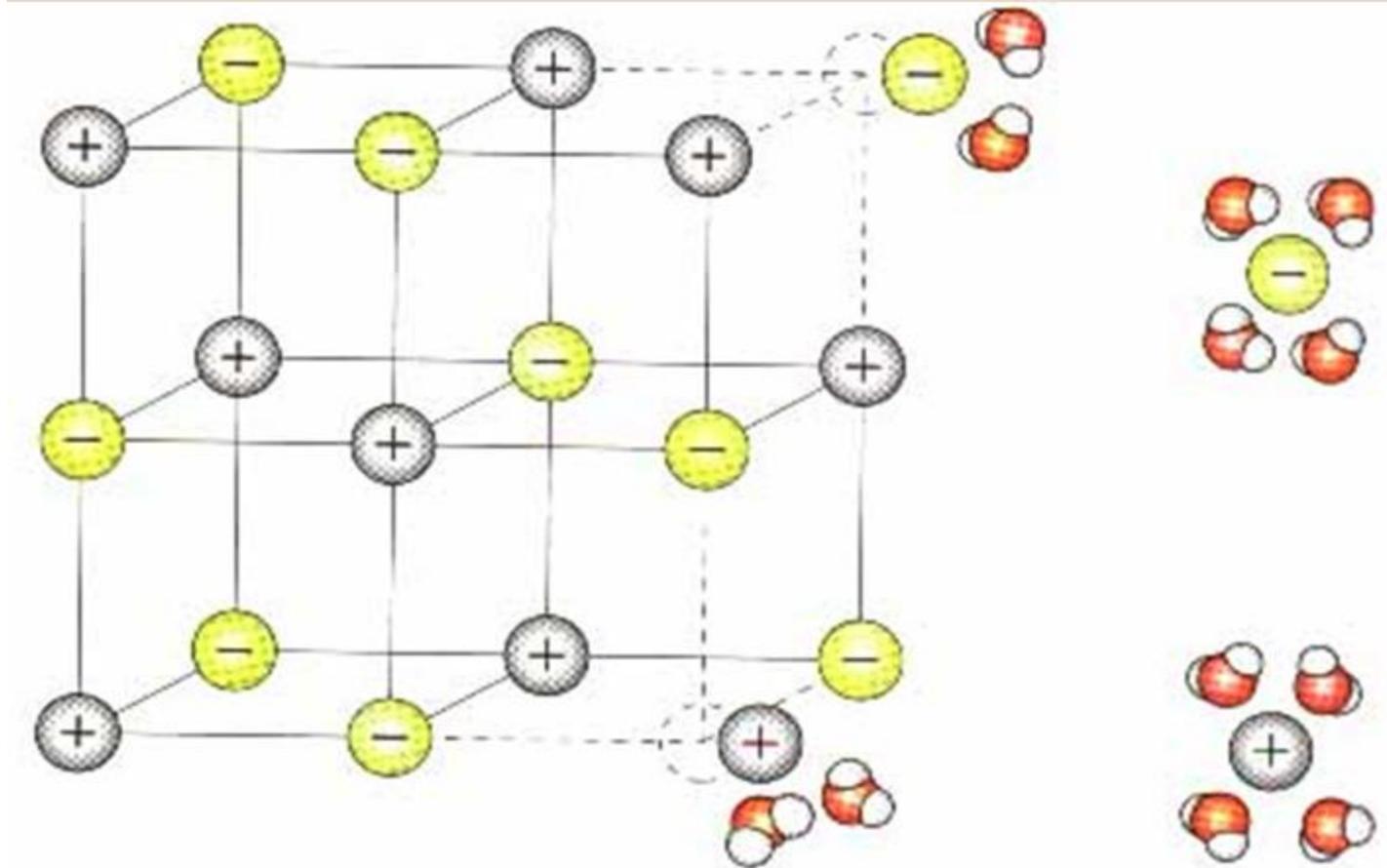


PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

- ✓ **Puntos de fusión y ebullición elevados** (tanto más cuanto mayor U_0) ya que para fundirlos es necesario romper la red cristalina, muy estable por la cantidad de uniones electrostáticas entre iones de distinto signo. Son **sólidos a temperatura ambiente**.
- ✓ **Gran dureza**.(por la misma razón).
- ✓ **Solubilidad en disolventes polares** (tanto más cuanto menor U_0) e insolubilidad en disolventes apolares.
- ✓ **Conductividad en estado disuelto o fundido**. Sin embargo, en estado sólido no conducen la electricidad.
- ✓ **Son frágiles**.
- ✓ **Resistencia a la dilatación**



Disolución de un cristal iónico en un disolvente polar



Solubilidad de un cristal iónico



Fragilidad en un cristal iónico





Propiedades que dependen de la energía reticular

U_{ret}	Cristal	z_c	z_a	A	P. Fusi ° C	Dureza	Coef. Dilat.	Solubi g/L
160	NaI	1	1	1,7	660	2,8	$48 \cdot 10^{-6}$	158,7
214	NaF	1	1	1,7	988	3,2	$39 \cdot 10^{-6}$	4,22
618	CaF ₂	2	1	5	1360	4,0	$19 \cdot 10^{-6}$	0,16
1073	Al ₂ O ₃	3	2	25	2030	9,0	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0



ENLACE COVALENTE



INTRODUCCIÓN

El enlace iónico suele ser poco frecuente, pues no es fácil encontrar sustancias que se disocien por simple fusión o disolución y que, por consiguiente, en esas condiciones sean conductoras de la corriente eléctrica.

Debe existir otro tipo de enlace que haga que los átomos permanezcan unidos por fuerzas diferentes de las que unen los iones.

Teoría de Lewis



G. N. Lewis

La idea de **enlace covalente** fue sugerida en 1916 por *G. N. Lewis*:

Se basa en las siguientes hipótesis:

- Los átomos para conseguir 8 e⁻ en su última capa (estructura de gas noble) comparten tantos electrones como le falten para completar su capa (regla del octeto).
- Cada pareja de e⁻ compartidos forma un enlace.
- Se pueden formar enlaces sencillos, dobles y triples con el mismo átomo.

Teoría de Lewis

Símbolos de Lewis:

Representó las moléculas mediante **diagramas de estructura de Lewis**, donde los electrones del último nivel energético figuran como puntos o cruces agrupados por parejas alrededor de los símbolos. Las parejas electrónicas también pueden sustituirse por guiones:

IA							VIIIA	
H•						•He•		
Li•	•Be•		III A	IV A	V A	VIA	VII A	•Ne•
Na•	•Mg•		•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ar•
K•	•Ca•		•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	

■ Elementos representativos ■ Gases nobles

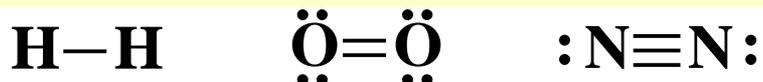
Teoría de Lewis

Regla del octeto:

Los átomos se unen compartiendo electrones hasta conseguir completar la última capa con **8 e-** (4 pares de e-) es decir conseguir la configuración de gas noble: s^2p^6

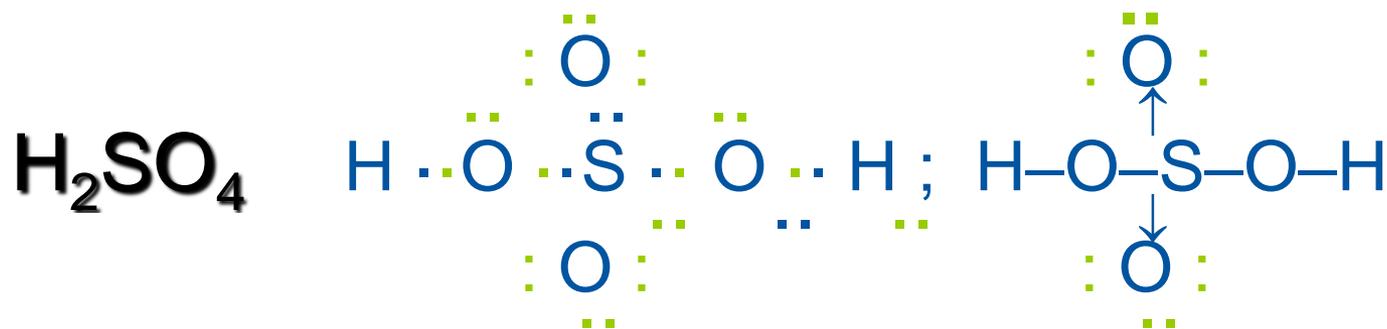
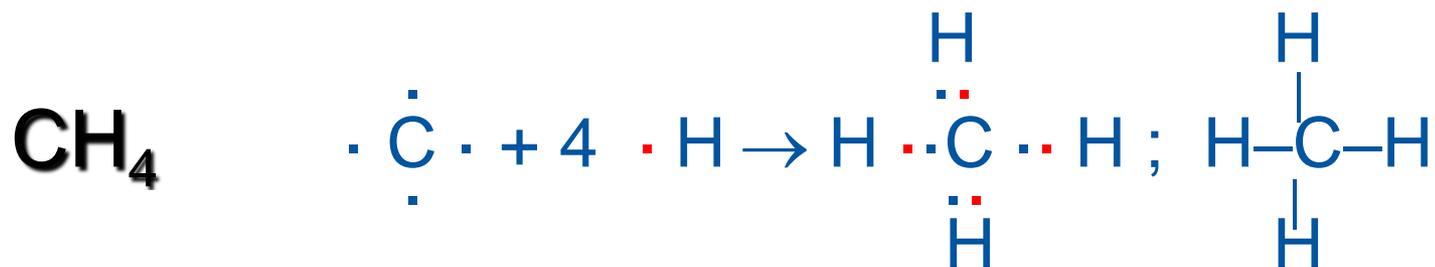
Tipos de pares de electrones:

1. Pares de e⁻ compartidos entre dos átomos (representado con una línea entre los átomos unidos)
 - enlaces **sencillos**
 - enlaces **dobles**
 - enlaces **triples**
2. Pares de e⁻ no compartidos, **par no enlazante** (ó **par solitario**)





ESTRUCTURAS DE LEWIS





¿Como se dibujan las estructuras de Lewis?

1. Se representan las estructuras electrónicas de los elementos de la molécula; se suman los electrones de valencia de todos los átomos y se halla el número de enlaces con la fórmula:

$$n^{\circ} \text{ de enlaces} = \frac{(n^{\circ} \text{ át} \times 8) + (n^{\circ} \text{ atH} \times 2) - \left(\sum e^{-} \text{ val}\right)}{2}$$

Por ejemplo, para el **CO₂**:

$$\left. \begin{array}{l} [C] = 1s^2 2s^2 2p^2 \\ [O] = 1s^2 2s^2 2p^4 \\ [O] = 1s^2 2s^2 2p^4 \end{array} \right\} n^{\circ} \text{ enlaces} = \frac{(3 \times 8) - (4 + 6 + 6)}{2} = 4$$



ESTRUCTURAS DE LEWIS

2. Se formula el **esqueleto de la molécula formado por** los símbolos de los átomos de los elementos, poniendo como átomo central el de menos electrones de valencia, excepto el H. En el caso de que haya varios elementos con el mismo número de electrones de valencia, se toma como átomo central el de mayor volumen.⁽¹⁾ En nuestro ejemplo:



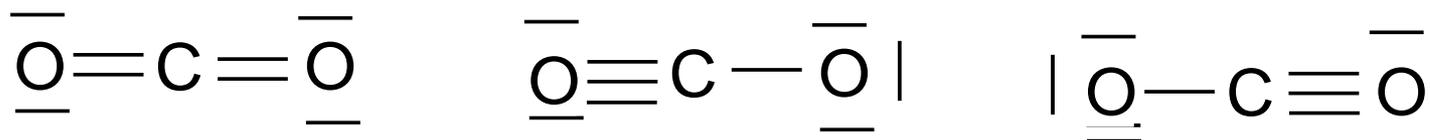
(esqueleto de la molécula)

- (1) **Excepción los oxoácidos y oxisales de los halógenos que** tienen como átomo central al halógeno



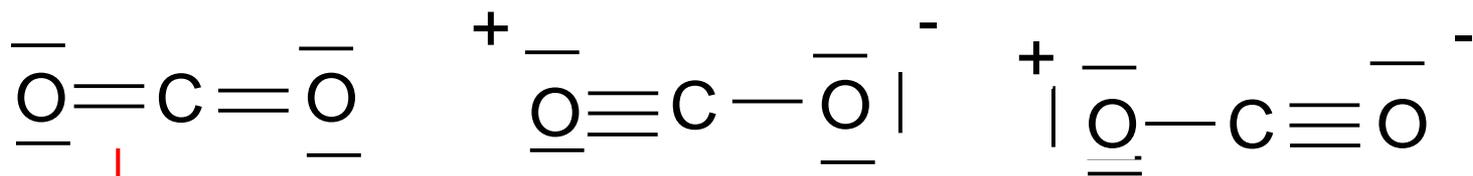
ESTRUCTURAS DE LEWIS

3. Se disponen los enlaces, en el esqueleto, de todas las formas posibles y se obtienen las estructuras canónicas. Se completan los octetos de los átomos con pares no enlazantes. En nuestro caso:



4. Se buscan las cargas formales de cada uno de los átomos, siendo la estructura más estable la de menor carga formal :

n° carg. Form. = e^{-} de val. - (e^{-} no compartidos + $\frac{1}{2}$ e^{-} compartidos)



Estructura más estable



LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE LEWIS

■ No la cumplen:

- Moléculas tipo NO y NO₂ que tienen un número impar de electrones.
- Moléculas tipo BeCl₂ o BF₃ con marcado carácter covalente en las cuales el átomo de Be o de B no llegan a tener 8 electrones.
- Moléculas tipo PCl₅ o SF₆ en las que el átomo central tiene 5 o 6 enlaces (10 o 12 e⁻).

■ Estas reglas **sólo las cumplen estrictamente** los elementos del segundo período: **C**, excepto en el CO; **N**, excepto en el NO, **O** y **F**.



LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE LEWIS

■ La teoría de Lewis es sólo una guía para escribir estructuras y, además, con muchas limitaciones. No explica cuáles son las fuerzas de interacción relacionadas con la energía de enlace y no proporciona ninguna explicación respecto a la geometría de la molécula.



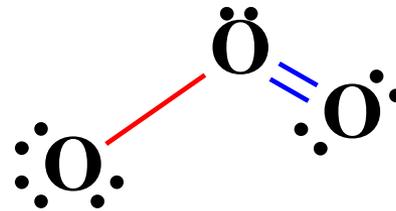
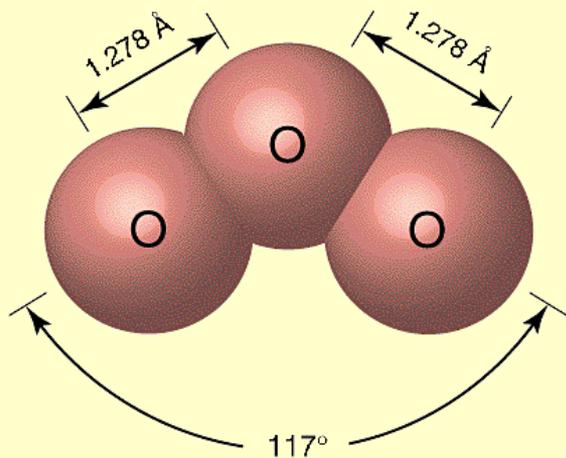
Resonancia

Al establecer la estructura electrónica de las moléculas, es difícil, en muchas ocasiones, asignar a las mismas una determinada estructura que represente de forma satisfactoria todas sus propiedades.

Pero no siempre la dificultad está en asignar a la molécula una determinada estructura, sino que puede ocurrir que dos o más estructuras se puedan asignar, de forma lógica, a la molécula.

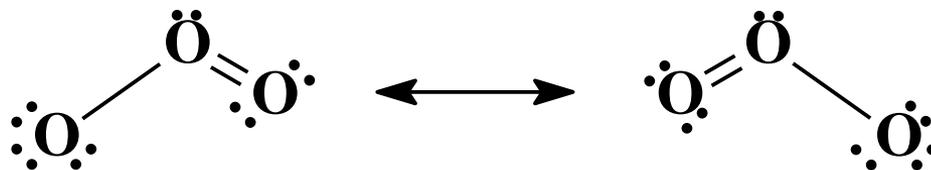
Resonancia

Ejemplo: Experimentalmente el *ozono* tiene dos enlaces idénticos mientras que en la estructura de Lewis aparecen uno doble (más corto) y uno sencillo (más largo).



Resonancia

Explicación: *Suponer que los enlaces son promedios de las posibles situaciones*



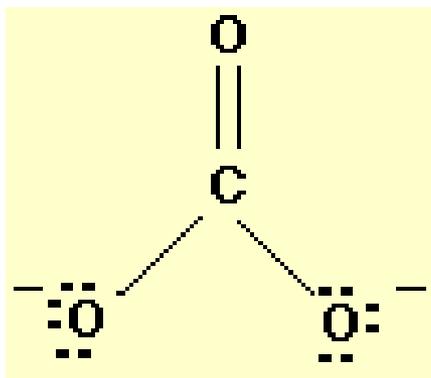
Formas resonantes

- No son diferentes tipos de moléculas, solo hay un tipo.
- Las estructuras son equivalentes.
- Sólo difieren en la distribución de los electrones, no de los átomos.



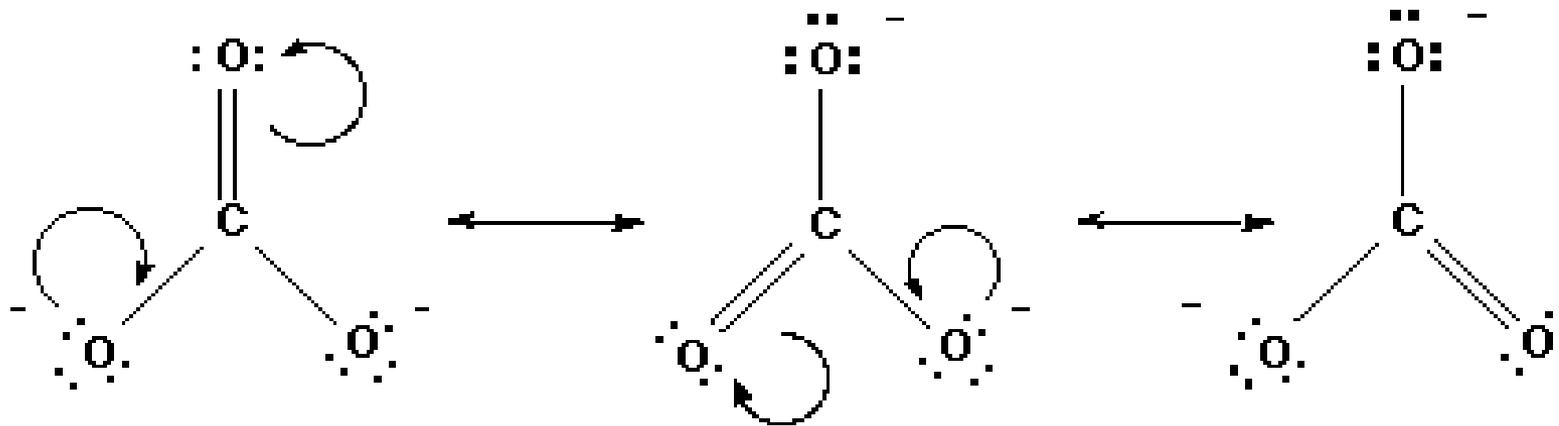
Resonancia

- ❖ Por ejemplo, en el ion carbonato CO_3^{2-} el C debería formar un doble enlace con uno de los O y sendos enlaces sencillos con los dos O^- .
- ❖ Esto conllevaría a que las distancias $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$ deberían ser distintas y ángulos de enlace distintos.
- ❖ Por difracción de rayos X se sabe que tanto distancias como los ángulos $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ son iguales.



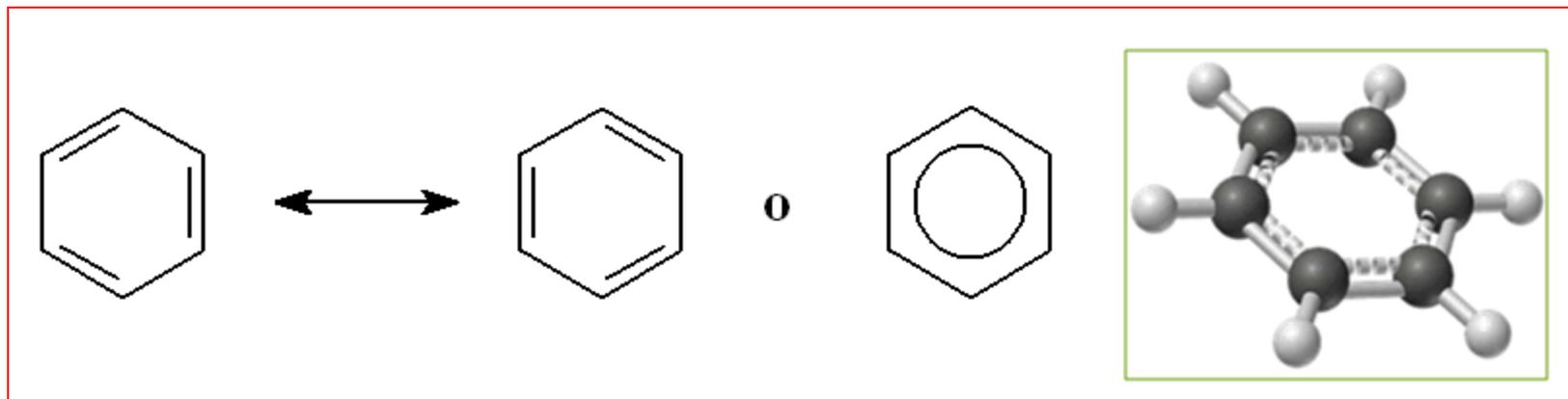
Resonancia

En el caso del ion CO_3^{2-} , se podrían formar tres estructuras de Lewis en las que el doble enlace se formara con cada uno de los átomos de oxígeno, siendo las tres válidas. Cada una de estas formas contribuye por igual a la estructura del ion CO_3^{2-} , siendo la verdadera estructura una mezcla de las tres.



Resonancia

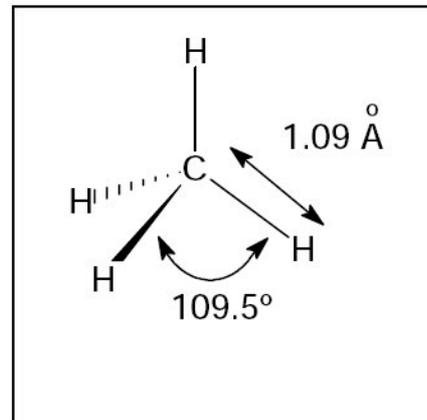
Ejemplos comunes: O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2 , y benceno.



Las medidas indican que las distancias C - C son todas iguales (1,40 Å) e intermedias entre las distancias correspondientes a un enlace simple (1,53 Å) y uno doble (1,33 Å)

Forma molecular está determinada por:

- » **Distancia de enlace** \Rightarrow Distancia en línea recta, entre los núcleos de los dos átomos enlazados.
- » **Angulo de enlace** \Rightarrow Angulo formado entre dos enlaces que contienen un átomo en común.



Teoría de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV)

La geometría molecular puede predecirse fácilmente basándonos en la repulsión entre pares electrónicos. En el modelo de TRPECV, los pares de e^- alrededor de un átomo se repelen entre sí, por ello, los orbitales que contienen estos pares de e^- , se orientan de forma que queden lo más alejados que puedan unos de otros.



GEOMETRÍA MOLECULAR

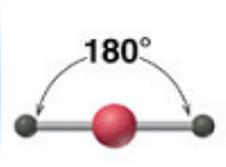
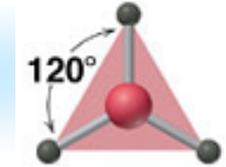
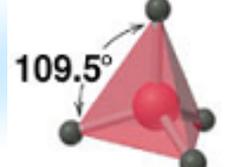
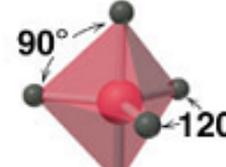
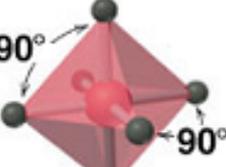
El modelo de TRPECV: Predicción de la geometría molecular

- a) Se dibuja la estructura de Lewis.
- b) Se cuenta el n^o de pares de e⁻ de enlace y de no enlace alrededor del átomo central y se colocan de forma que minimicen las repulsiones.
- c) La geometría molecular final vendrá determinada en función de la importancia de la repulsión entre los pares de e⁻ de enlace y de no enlace.

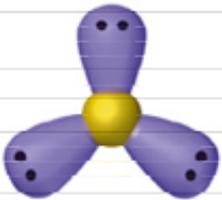
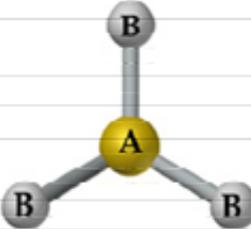
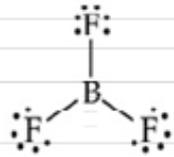
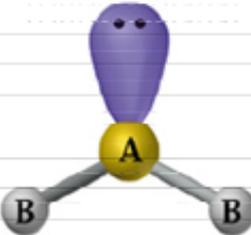
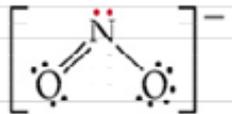
PNE-PNE > PNE-PE > PE-PE

PNE= Par no enlazante; ***PE***= Par enlazante

GEOMETRÍA MOLECULAR

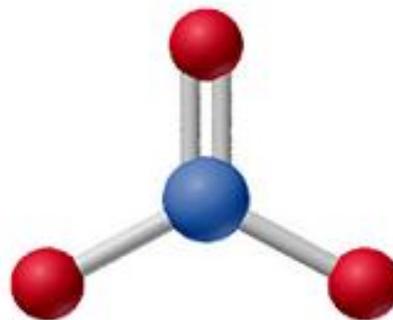
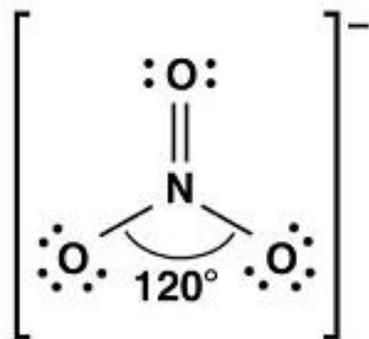
Nº de pares de e-	Geometría	Angulo de enlace	Ejemplos	
2 (AX ₂)	Lineal	180°	BeCl ₂	
3 (AX ₃)	Triangular Plana	120°	BF ₃	
4 (AX ₄)	Tetraédrica	109.5°	CH ₄	
5 (AX ₅)	Triangular Bipiramidal	90° / 120°	PF ₅	
6 (AX ₆)	Octaédrica	90°	SF ₆	

GEOMETRÍA MOLECULAR

Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
2	 <p>Lineal</p>	2	0	 <p>Lineal</p>	
3	 <p>Triangular plana</p>	3	0	 <p>Triangular plana</p>	
		2	1	 <p>Forma de V</p>	

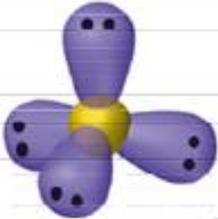
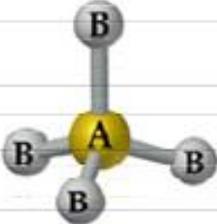
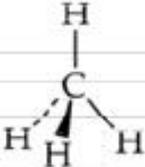
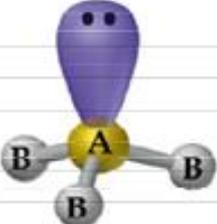
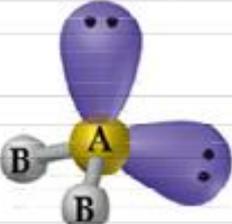
GEOMETRÍA MOLECULAR

Geometría molecular para el ión NO_3^-

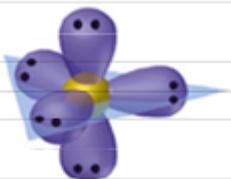
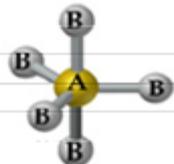
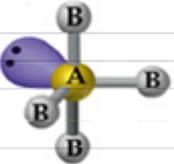
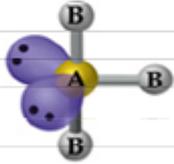
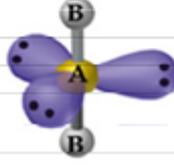


Los dobles enlaces se ignoran en TRPECV

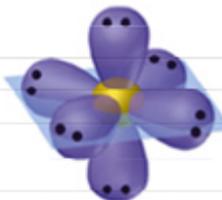
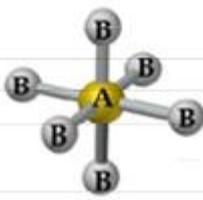
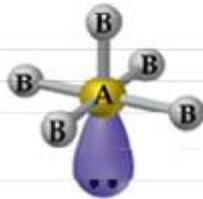
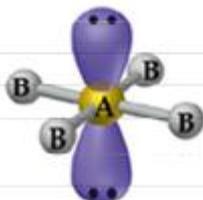
GEOMETRÍA MOLECULAR

Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
4		4	0		
	Tetraédrica			Tetraédrica	
		3	1		
				Bipiramidal trigonal	
		2	2		
				Forma de V	

GEOMETRÍA MOLECULAR

Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
5	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	5	0	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	PCl_5
		4	1	 <p>Tetraedro irregular</p>	SF_4
		3	2	 <p>En forma de T</p>	ClF_3
		2	3	 <p>lineal</p>	XeF_2

GEOMETRÍA MOLECULAR

Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
6	 Octaédrica	6	0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	 Piramidal cuadrada	BrF_5
		4	2	 Planar cuadrada	XeF_4

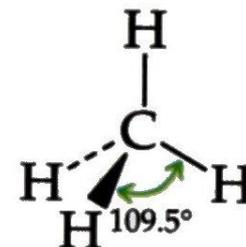
GEOMETRÍA MOLECULAR

Podemos refinar el modelo **TRPECV** para predecir y explicar pequeñas distorsiones de las moléculas respecto a las geometrías ideales.

Consideremos

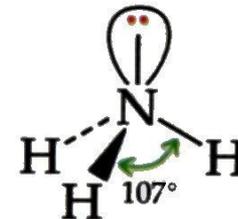
*el metano CH_4

geometrías de pares de electrones tetraédricas

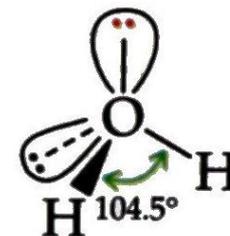


*el amoniacó NH_3

pero sus ángulos de enlace con pequeñas diferencias.



*el agua H_2O



¿qué le ocurre a los ángulos de enlace conforme aumenta el número de pares de electrones no enlazantes?

Disminuyen



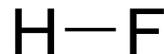
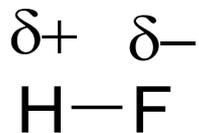
POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

Los enlaces covalentes y las moléculas unidas por ellos pueden ser:

Polares: Existe una distribución asimétrica de los electrones, el enlace o la molécula posee un polo $+$ y uno $-$, o un dipolo

No polares: Existe una distribución simétrica de los e-, produciendo un enlace o molécula sin dipolo.

Enlaces covalentes polares



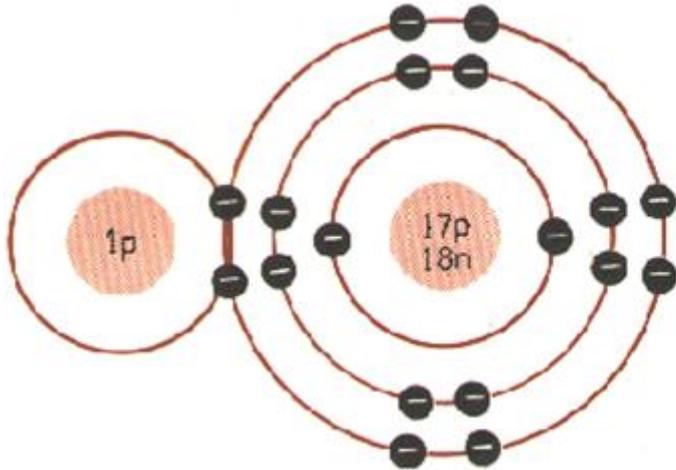
Enlaces covalentes no polares



El grado de polaridad de un enlace covalente está relacionado con la diferencia de electronegatividad de los átomos unidos.



POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

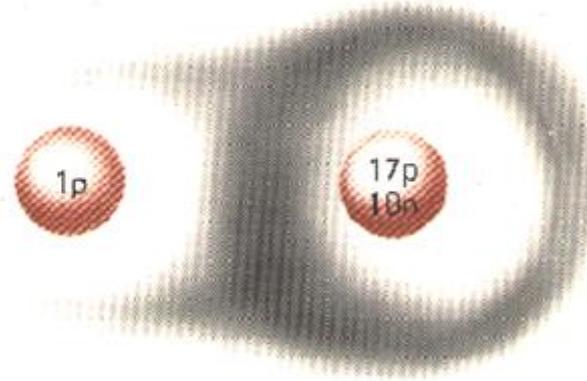


δ^+

Hidrógeno

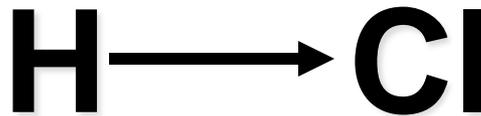
δ^-

Cloruro



δ^+

δ^-



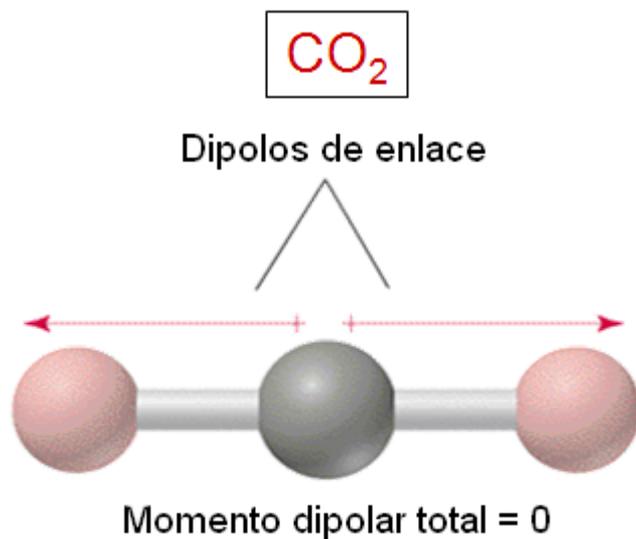
Carga positiva pequeña
Menor electronegatividad

Carga negativa pequeña
Mayor electronegatividad

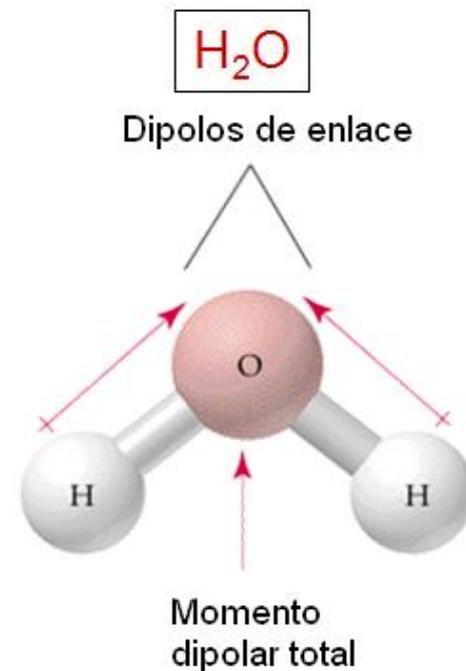
POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

Para determinar si una molécula es polar, necesitamos conocer dos cosas:

- 1- La polaridad de los enlaces de la molécula.
- 2- La geometría molecular



Cada dipolo C-O se anula porque la molécula es lineal

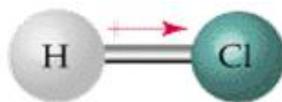


Los dipolos H-O no se anulan porque la molécula no es lineal, sino bent.

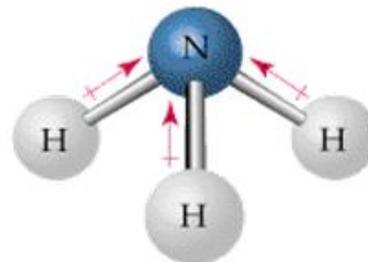


POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

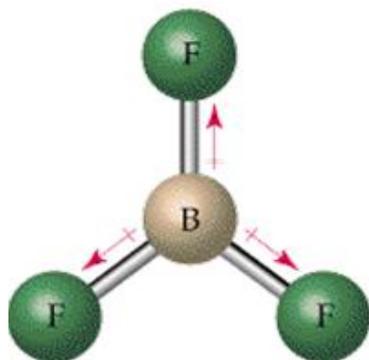
*Si hay pares no enlazantes la molécula es **polar**.*



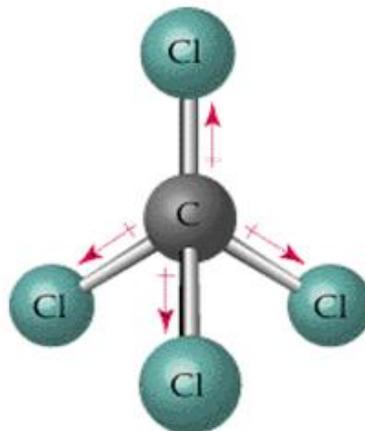
Polar



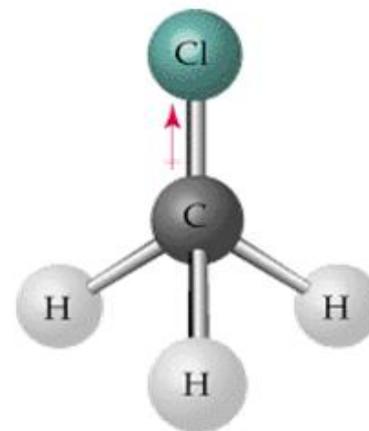
Polar



No polar



No polar



polar

Si los pares de e- son enlazantes, la molécula es no polar, cuando los pares están distribuidos simétricamente alrededor del átomo central.



MOMENTO DIPOLAR

Cada enlace tiene un momento dipolar " $\vec{\mu}$ ": $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$ (magnitud vectorial que depende la diferencia de electronegatividad entre los átomos cuya dirección es la línea que une ambos átomos y cuyo sentido va del menos electronegativo al más electronegativo). Se mide en unidades Debye (D).

Dependiendo de cómo sea $\sum \vec{\mu}$ de los enlaces que forman una molécula, éstas se clasifican en:

Moléculas polares. Tienen $\sum \vec{\mu}$ no nulo:

- Moléculas con un sólo enlace covalente. Ej: HCl.
- Moléculas angulares, piramidales, Ej: H₂O, NH₃.

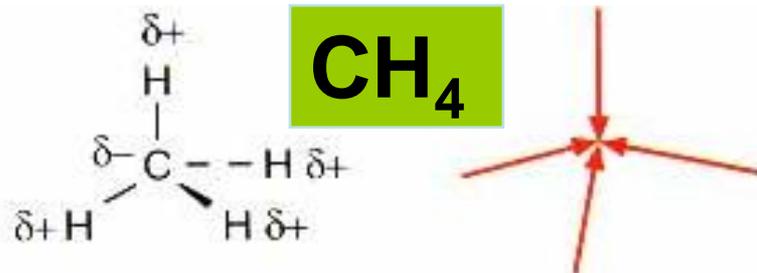
Moléculas apolares. Tienen $\sum \vec{\mu}$ nulo:

- Moléculas con enlaces apolares. Ej: H₂, Cl₂.
- $\sum \vec{\mu} = 0$. Ej: CH₄, CO₂.



MOMENTO DIPOLAR

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$





Teoría del enlace de valencia (E.V.)



TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

- Las estructuras de Lewis y la TRPECV no explican como se forma un enlace.
- La TRPECV predice la forma o geometría molecular pero no explica como se forma.
- Un método para explicar el enlace puede ser la Teoría del Enlace de Valencia:
 - El enlace se forma cuando se solapan los orbitales atómicos.
 - Los dos e^- se comparten en el orbital solapado.
 - Se llama “**covalencia**” al n^0 de e^- desapareados y por tanto al n^0 de enlaces que forma un átomo.

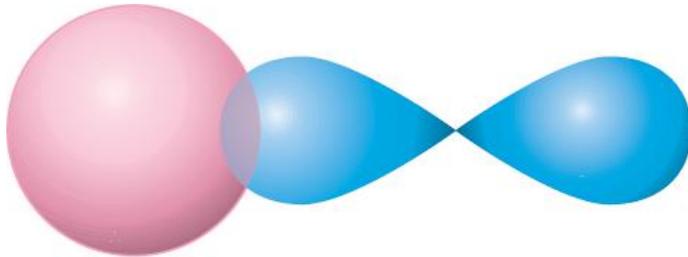


TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

solapamiento frontal



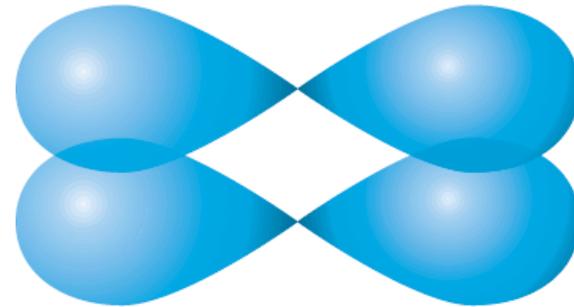
enlaces σ



solapamiento lateral



enlaces π





TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

Molécula de hidrógeno H_2 :

cada átomo de H posee un **OA 1s semilleno**

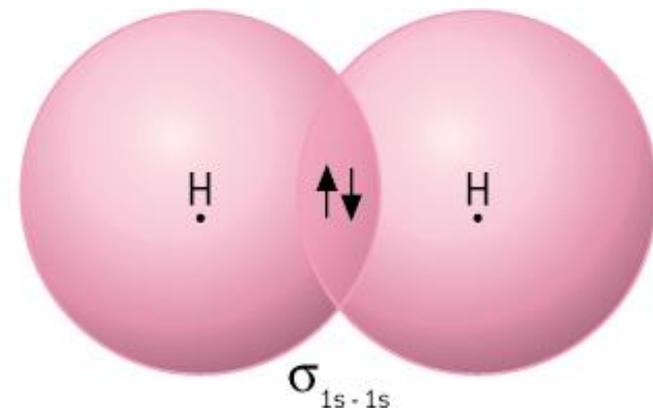
H



$1s^1$
↑

El solapamiento de los OA 1s forma una zona de probabilidad común, responsable del enlace

H:H





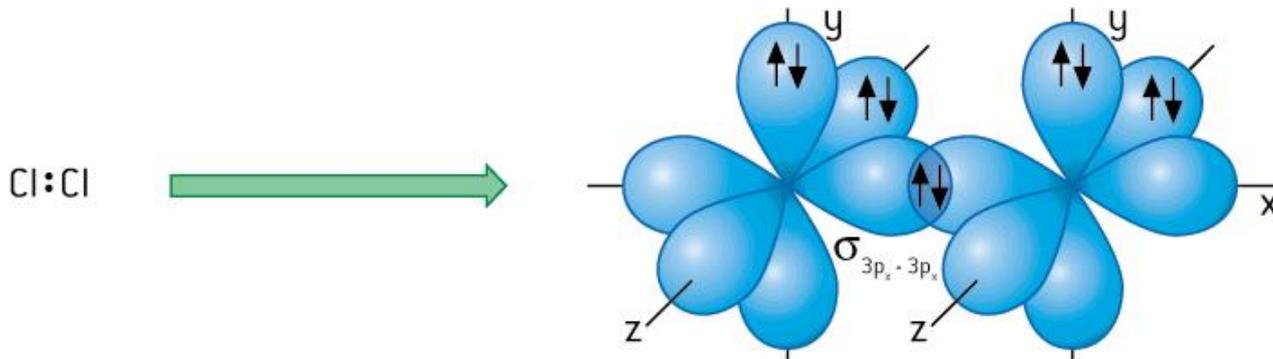
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

Molécula de cloro (Cl_2):

cada átomo de Cl posee un **OA 3p semilleno**



El solapamiento frontal de dos OA 2p forma una zona de probabilidad común responsable del enlace





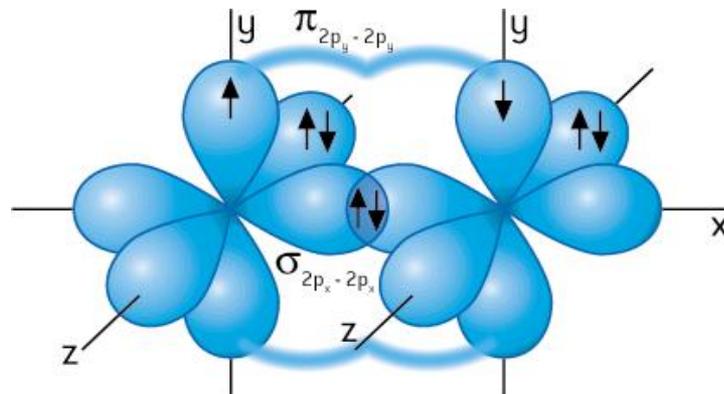
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

Cuando se produce más de un solapamiento entre orbitales atómicos de distintos átomos se originan enlaces múltiples

Ejemplos:

Molécula de oxígeno (O_2)

Al acercarse dos átomos de oxígeno, se solapan frontalmente sus OA $2p_x$ semiocupados, originando **un enlace σ** . También se solapan lateralmente los dos OA $2p_y$, originando **otro enlace π**

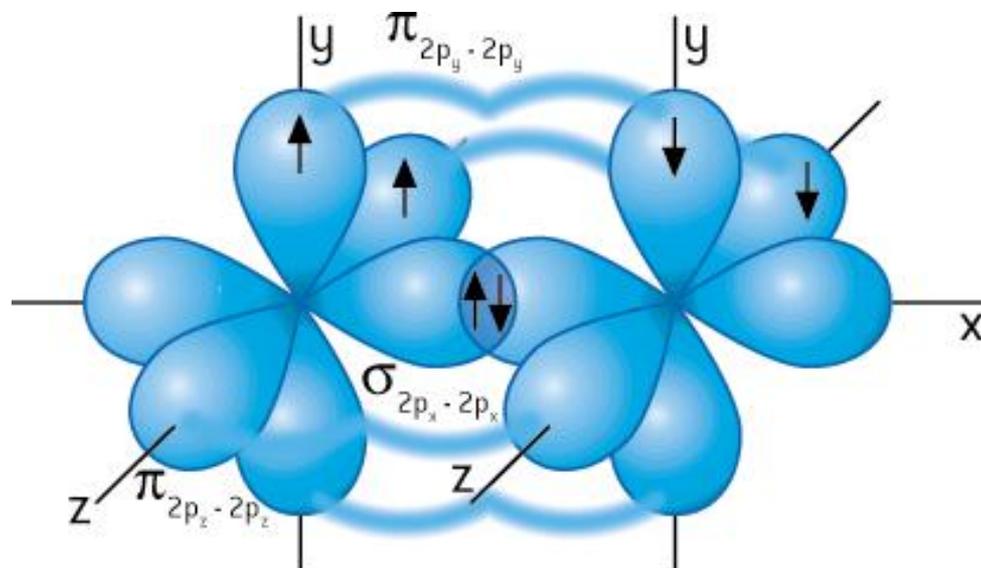




TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).

Molécula de nitrógeno (N_2)

Al aproximarse los átomos, se solapan frontalmente sus OA $2p_x$ semiocupados (**enlace σ**) y se producen solapamientos laterales entre los dos OA $2p_y$ y los dos OA $2p_z$ respectivamente, originando **dos enlaces π**





HIBRIDACIÓN DE O.A.

- ✚ Para explicar la geometría de la moléculas (ángulos y distancia) y la covalencia de ciertos átomos se formuló la “**teoría de la hibridación**”.
- ✚ Por ejemplo el carbono (C) forma cuatro enlaces en compuestos como el CH_4 y en la mayoría de compuestos que forma (para ello precisa promocionar el e^- del orbital $2s$ al $2p$ y a continuación formar 4 orbitales de igual energía a partir del $2s$ y de los 3 orb. $2p$).
- ✚ Los tipos de hibridación se utilizan fundamentalmente en química orgánica, si bien no es exclusiva de compuestos orgánicos.



HIBRIDACIÓN DE O.A.

Se hibridan:

- Los orbitales atómicos que van a formar enlaces “ σ ”
- Las parejas de e^- sin compartir.

No se hibridan:

- Los orbitales atómicos que van a formar el segundo o tercer enlace.
- Los orbitales atómicos vacíos.



HIBRIDACIÓN DE O.A.

sp³

- 4 enlaces sencillos. Ejemplo: metano
- 3 enlaces sencillos + 1 par e⁻ sin compartir. Ej: NH₃
- 2 enlaces sencillos + 2 par e⁻ sin compartir. Ej: H₂O

sp²

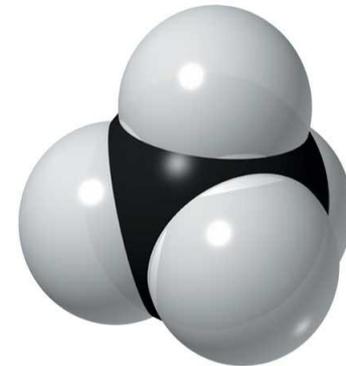
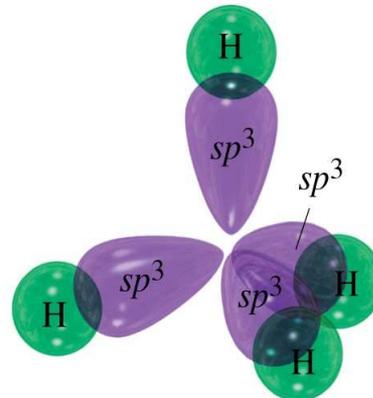
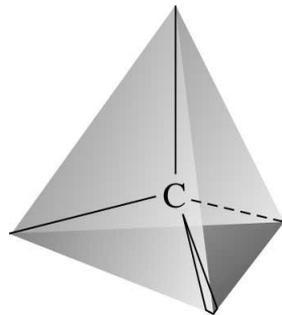
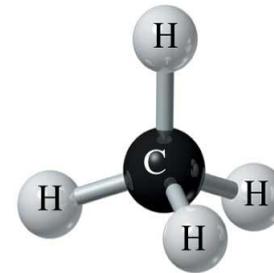
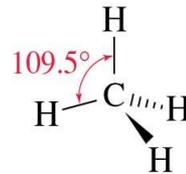
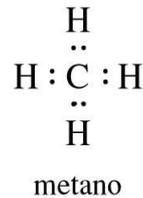
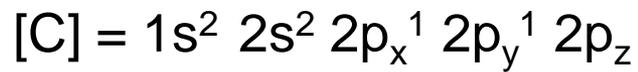
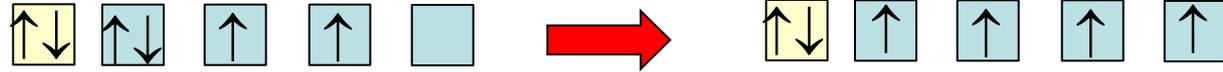
- 3 enlaces sencillos. Ejemplo: BF₃
- 1 enlace doble y 2 sencillos . Ejemplo: eteno

sp

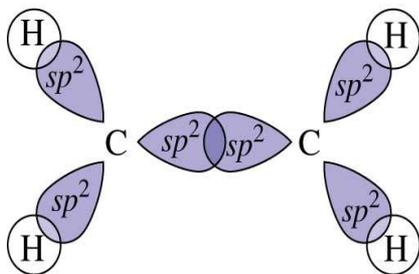
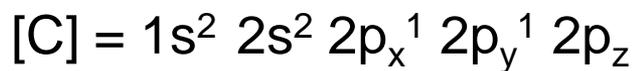
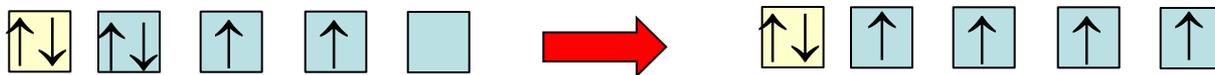
- 2 enlaces sencillos. Ejemplo: BeF₂
- 2 enlaces dobles. Ejemplo: CO₂
- 1 enlace triple y 1 sencillo. Ejemplo: etino



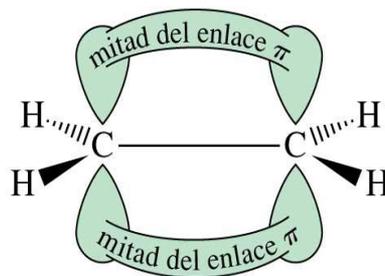
Representaciones del metano: hibridación sp^3



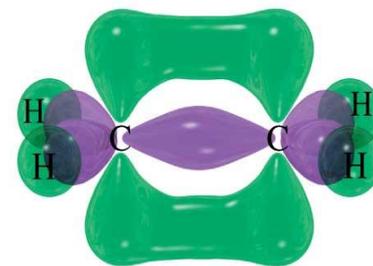
Representaciones del etano: hibridación sp^2



estructura de los enlaces σ
 (vista desde encima del plano)



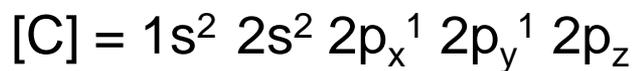
enlace π
 (vista a lo largo del plano)



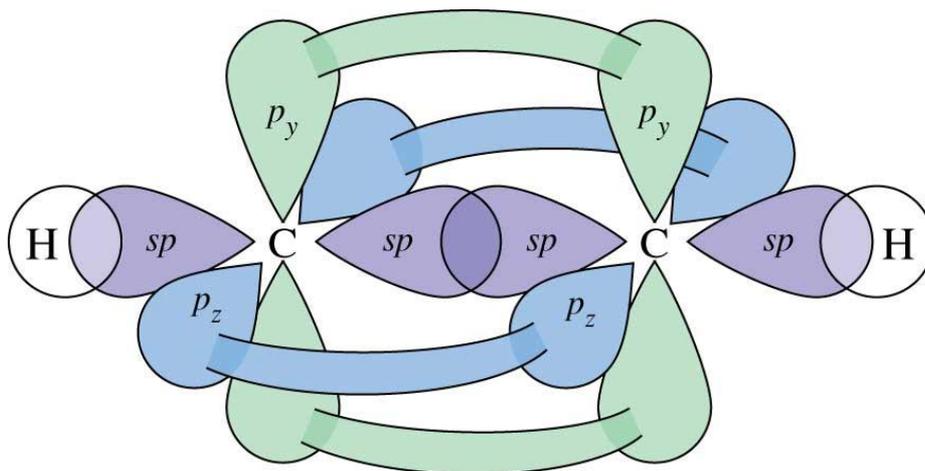
etileno



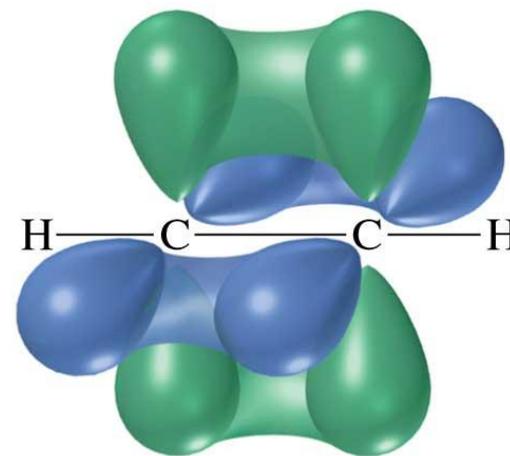
Representaciones del etino: hibridación sp



1 OA s + 1 OA p = 2 OAH sp
2 OA p sin hibridizar



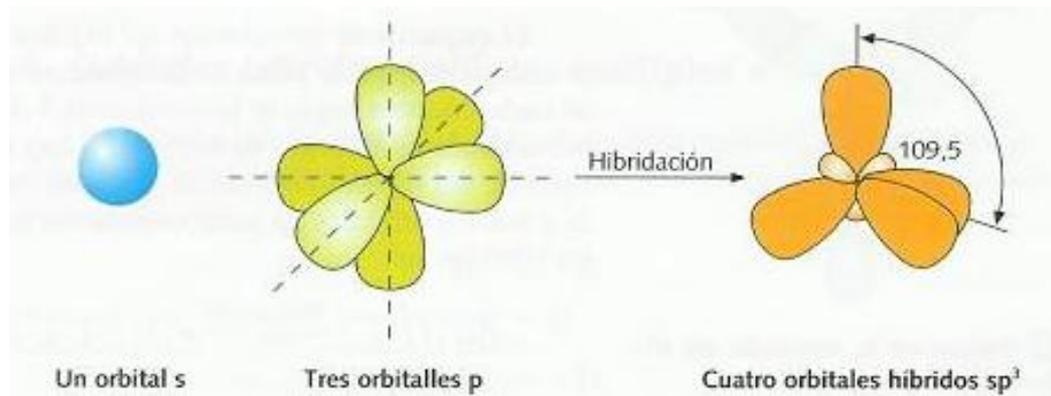
acetileno



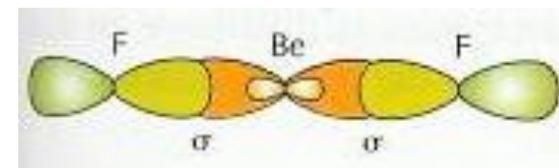
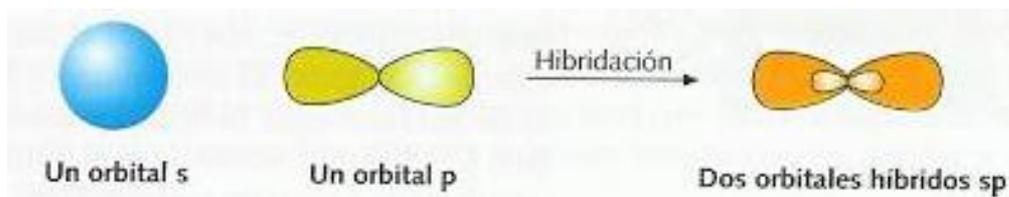
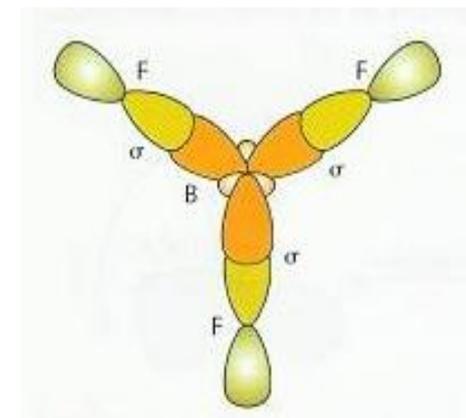
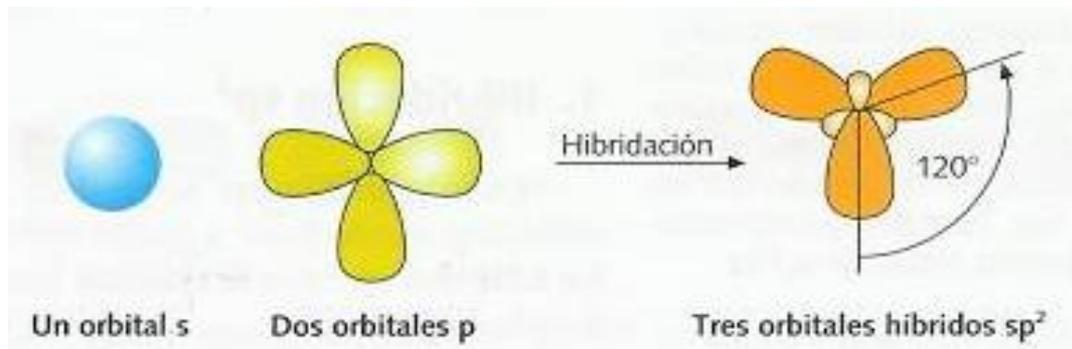
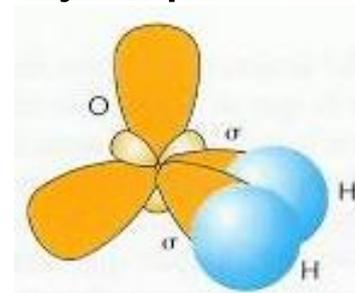
acetileno



HIBRIDACIÓN DE O.A.



Ejemplos





Teoría de los Orbitales Moleculares (O.M.)



TEORÍA DE O.M.

Esta teoría estudia las moléculas covalentes como si fueran átomos que tienen varios núcleos. Los estados energéticos del electrón molecular se denominan orbitales moleculares.

Fue desarrollada por Hund - Jones - Mülliken, (1932), y es una repetición, en una escala más complicada, del procedimiento utilizado en la construcción de la estructura de los átomos.



TEORÍA DE O.M.

Se basa en los siguientes puntos:

1. Los electrones moleculares constituyen orbitales moleculares, descritos mediante una función de onda molecular, Ψ_{OM} .
2. Cada orbital molecular pertenece a la molécula, y los electrones que lo constituyen a los dos átomos que forman el enlace.
3. Los orbitales moleculares vienen definidos por números cuánticos y cumplen, al igual que los orbitales atómicos, el principio de exclusión de Pauli, de manera que cada orbital molecular estará constituido como máximo por dos electrones.
4. De la combinación de 2 O.A., constituidos por 4 electrones, resultarán necesariamente 2 O.M., que se obtienen por el método **C. L. O. A.**



$$\psi_{OM} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 ; \text{ siendo: } \frac{c_1}{c_2} = \lambda$$

La aproximación más cercana a la verdadera función de onda, será la combinación lineal que dé la menor energía; es decir, la energía debe presentar un mínimo con respecto a c_1 , y c_2 :

$$\frac{\delta E}{\delta c_1} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\delta E}{\delta c_2} = 0$$



TEORÍA DE O.M.

Al resolver la ecuación de onda de Schrödinger

$$H\psi_{OM} = E\psi_{OM}$$

se obtienen:

- Los orbitales moleculares
- Los niveles de energía asociados
- Las densidades de probabilidad
- Los números cuánticos moleculares
- Las configuraciones electrónicas y
- Los coeficientes de mezcla



Orbitales moleculares: De cada n O.A. se obtienen n O.M.: $n/2$ enlazantes y $n/2$ antienlazantes.

Niveles de energía: Resolviendo las ecuaciones:

$$\frac{\delta E}{\delta c_1} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\delta E}{\delta c_2} = 0$$

Se obtienen los valores de E , c_1 y c_2 . La ecuación de ondas tiene dos soluciones una para $c_1 = c_2$ y otra para $c_1 = -c_2$:

$$\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$$

$$\psi_- = \psi_1 - \psi_2$$



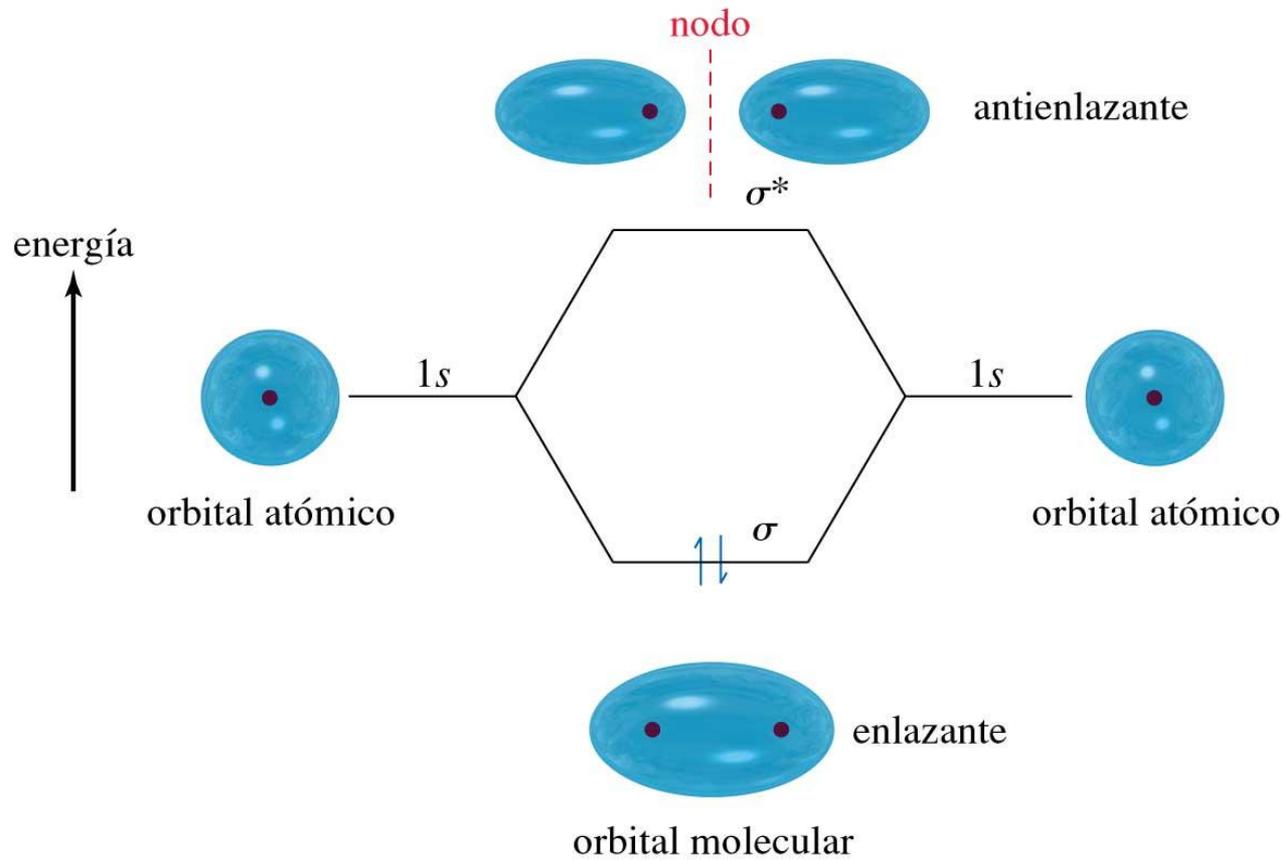
TEORÍA DE O.M.

La primera función, ψ_+ , *corresponde a una nube de carga en la que está reforzada la densidad electrónica en la región situada entre los núcleos, lo que implica un apantallamiento entre ellos, un mínimo de energía y la formación de un enlace.* La energía correspondiente a este orbital es menor que la de los orbitales atómicos, por eso el orbital es **enlazante**.

Por el contrario, ψ_- *representa un estado de energía mayor, donde los electrones han sido desplazados de la región internuclear; por tanto el orbital ψ_- tiene más energía que la de los O.A. y se denomina antienlazante.*



TEORÍA DE O.M.





TEORÍA DE O.M.

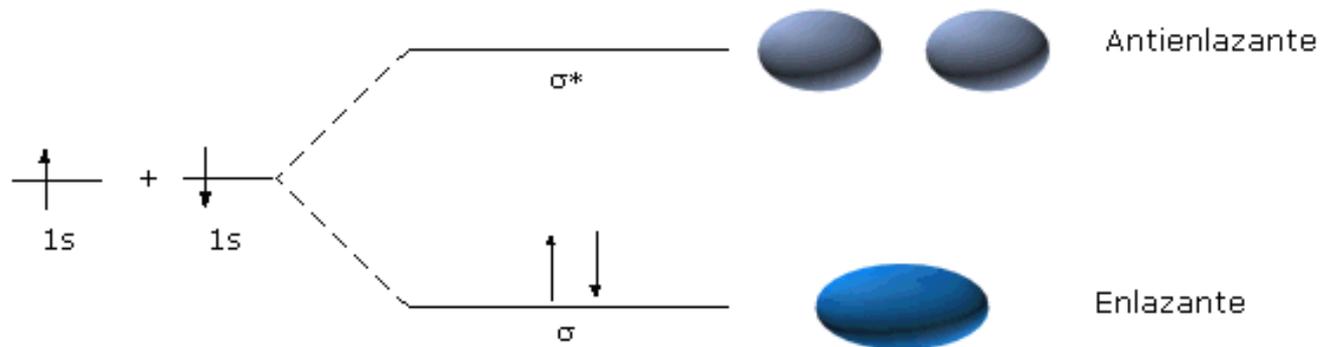
Densidad probabilidad: La representación gráfica de la densidad electrónica es proporcional a $\psi^2 \cdot dV$. Si se trazan las superficies límites correspondientes al 99 % de probabilidad se obtiene una representación de la "forma" del orbital.

El orbital es σ cuando tiene simetría de revolución alrededor del eje que pasa por los núcleos de los átomos enlazados.

El orbital molecular es del tipo π cuando tiene un plano nodal que pasa por el eje internuclear.

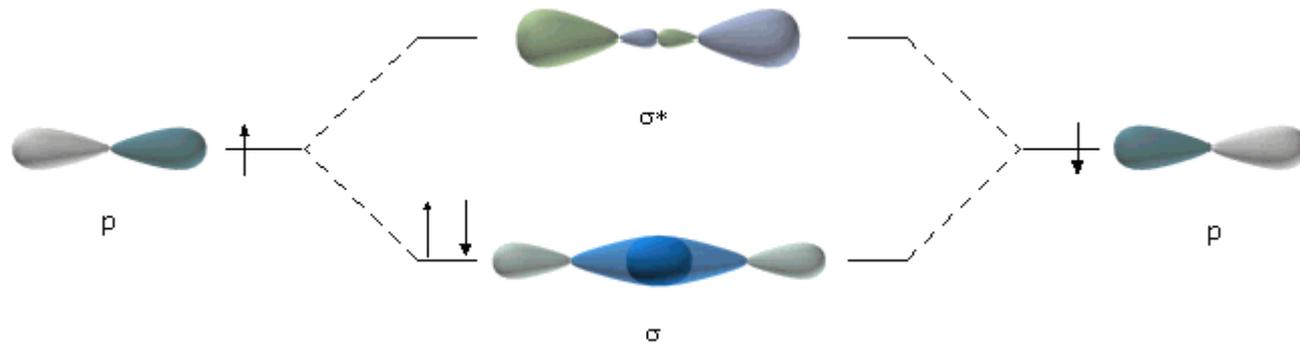


TEORÍA DE O.M.





TEORÍA DE O.M.





TEORÍA DE O.M.

En la teoría de orbitales moleculares la estabilidad de un enlace covalente está relacionada con su **orden de enlace**

Orden de enlace =

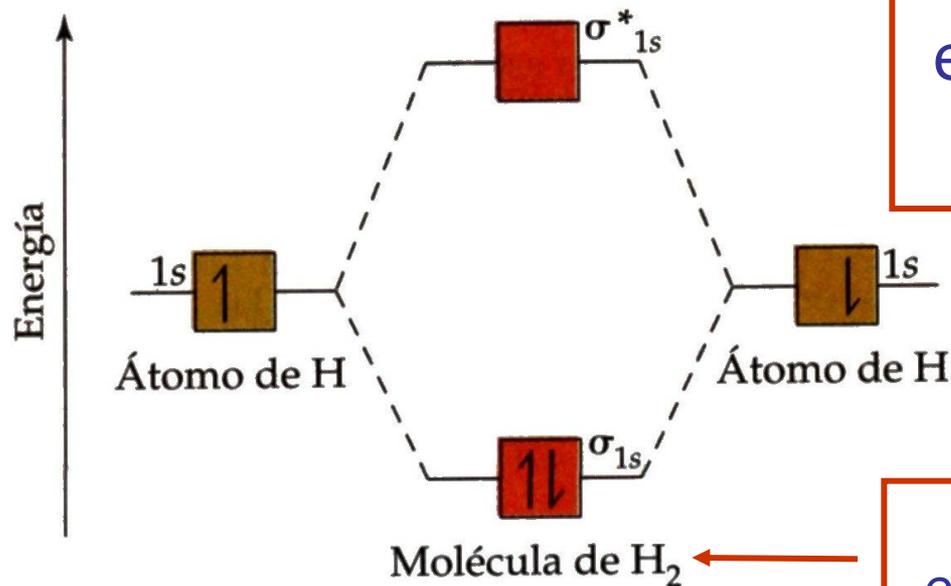
$$1/2 (\text{n}^{\circ}\text{de electrones de enlace} - \text{n}^{\circ}\text{de electrones de antienlace})$$

Dividimos entre dos la diferencia porque estamos acostumbrados a ver los enlaces como pares de electrones

Un orden de enlace de 1 representa un enlace sencillo, un orden de enlace de 2 un doble enlace y un orden de enlace de 3 un triple enlace.



TEORÍA DE O.M.



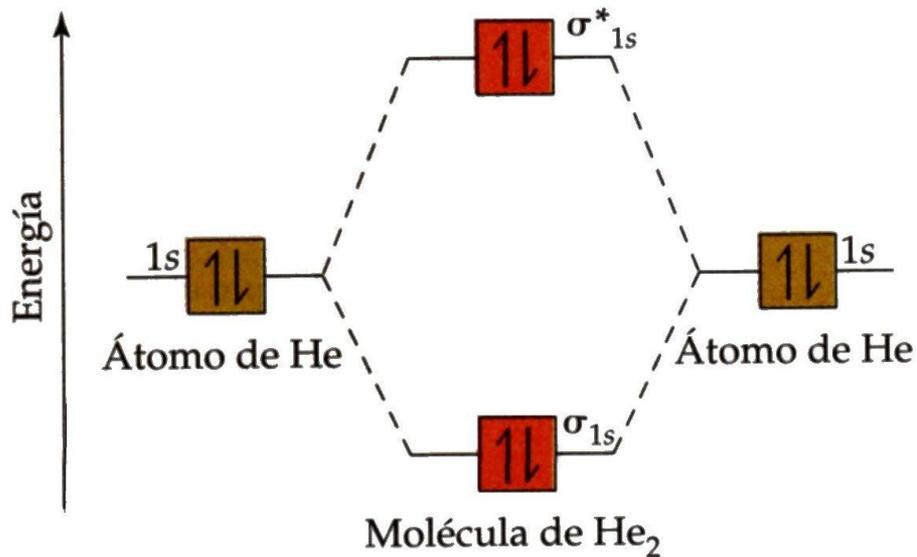
El H₂ tiene dos electrones de enlace y ninguno de antienlace así que tiene orden de enlace de $1/2 (2 - 0) = 1$.

La molécula de H₂ es más estable que los dos átomos de H separados.



TEORÍA DE O.M.

El He_2 tiene dos electrones de enlace y dos de antienlace, así que tiene un orden de enlace $1/2(2 - 2) = 0$. Un orden de enlace de 0 implica que no existe enlace.



La energía se
contrarresta, por tanto
 He_2 no es una
molécula estable.



TEORÍA DE O.M.

Números cuánticos y configuraciones electrónicas moleculares: Los O.M. se describen con tres números cuánticos que se designan por λ , π y l :

λ : Es un número cuántico que toma los valores:

$\lambda = 0$, Orbital Molecular σ

$\lambda = 1$, Orbital Molecular π

π y l : Se corresponden con los significados de los OA

$\pi = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0 (s), 1(p), 2(d), 3 (f)$

La energía de los orbitales moleculares en orden creciente, determinada por observaciones espectroscópicas, es como sigue:

$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) <$$

$$< \sigma(2p) < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma^*(2p)$$

Propiedades de los compuestos covalentes

- ❑ Forman moléculas individuales
 - ❑ Son generalmente gases (H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 , NH_3) o líquidos (H_2O , Br_2 , CH_3OH).
- Dos tipos:
- * Sustancias covalentes formadas por moléculas
 - * Sólidos atómicos que forman redes

Propiedades de los compuestos covalentes

Sustancias formadas por moléculas:

Polares:

- Puntos de fusión y ebullición intermedios.
- Dureza del sólido intermedia
- Más solubles en disolventes polares que en los apolares.
- Reaccionan rápidamente en disolución.
- Ejemplos: HCl, H₂O, NH₃.

No polares:

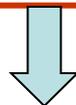
- Puntos de fusión y ebullición bajos.
- Cristales blandos
- Más solubles en disolventes apolares que en los polares.
- Reaccionan a velocidad moderada en disolución.
- Ejemplos: Cl₂, CH₄, CO₂.

Propiedades de los compuestos covalentes

Sólidos atómicos:

El cristal no contiene moléculas aisladas, son redes tridimensionales.

Las fuerzas que mantienen el retículo cristalino son muy grandes y de ahí las propiedades de estos sólidos:

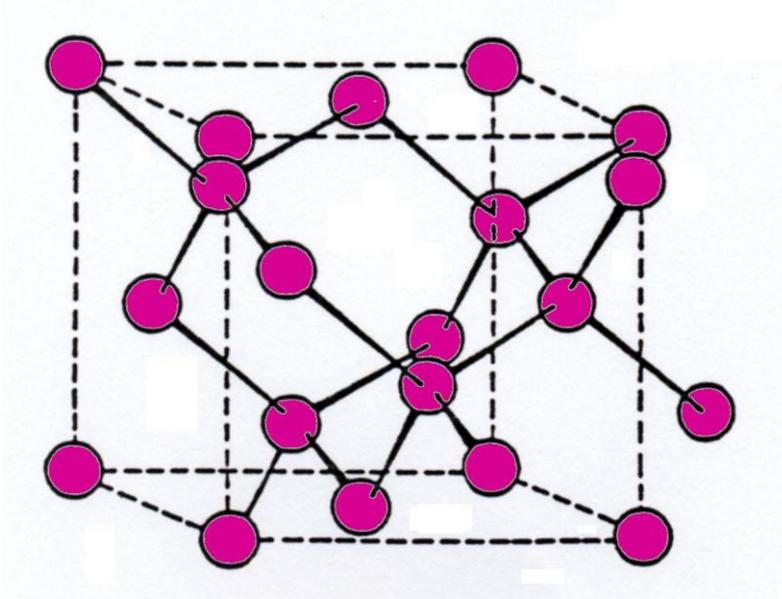


- Puntos de fusión y ebullición muy elevados
- Malos conductores
- Dureza muy alta
- Insolubles en todos los disolventes

Ejemplos: diamante, grafito, sílice, carborundo, borazón, etc.

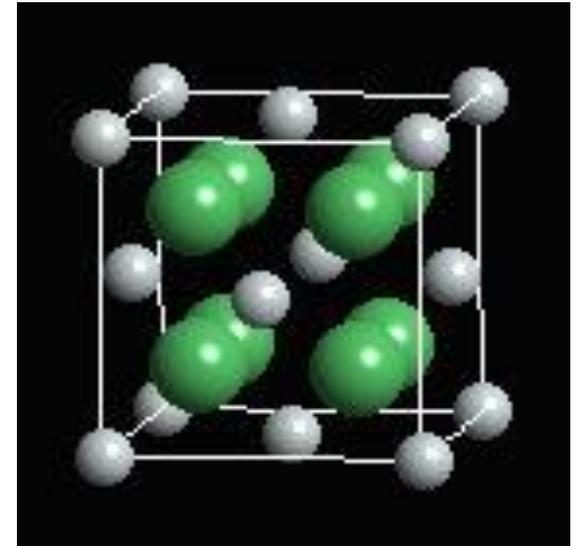


Propiedades de los compuestos covalentes

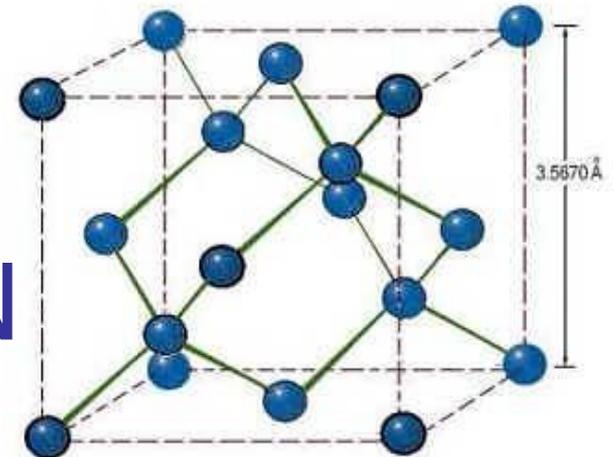


Estructura tridimensional
del diamante

SiC



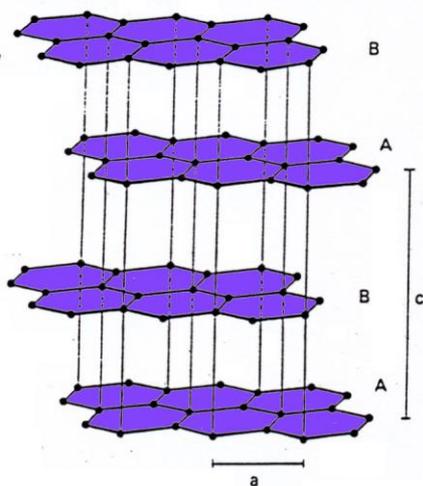
BN



Propiedades de los compuestos covalentes

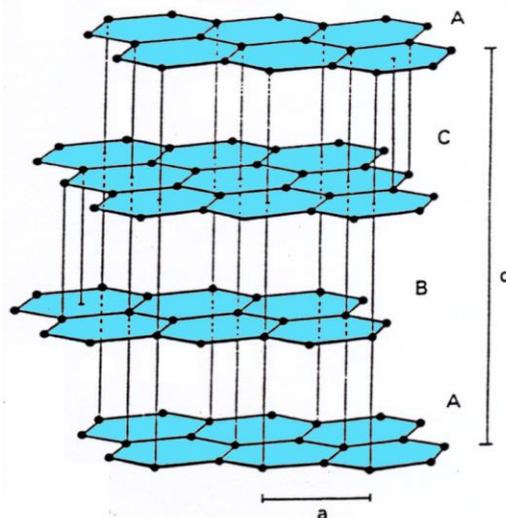
La unión covalente origina también **sólidos con estructura laminar** (fósforo negro, grafito) **y en cadenas** (azufre, plástico, SiS_2 , HgO)

Las láminas y cadenas están unidas por fuerzas mucho más débiles, y por tanto presentan fácil exfoliación. Son conductoras de la electricidad.



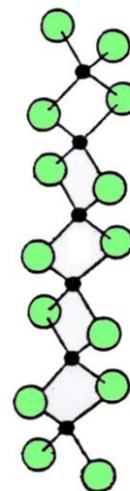
Grafito hexagonal

ABA

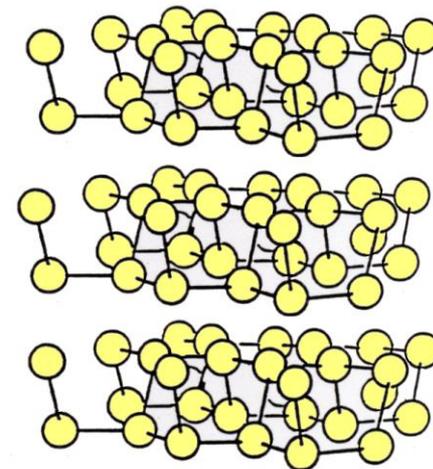


Grafito romboédrica

ABCA



SiS_2



Fósforo negro



ENLACE METÁLICO



Enlace Metálico

Características diferenciadoras del enlace metálico.

Los átomos de los elementos metálicos tienden a unirse entre sí para dar lugar a redes cristalinas en las que los átomos metálicos permanecen fuertemente unidos.

- ◆ Unión demasiado intensa para ser de tipo Van der Waals.
- ◆ No puede ser iónica ya que hay una sola clase de átomos.
- ◆ No puede ser covalente dado que en un cristal metálico cada átomo se rodea de 8 ó 12 átomos más próximos, demasiados para unirse con todos mediante enlaces covalentes por pares electrónicos.



Enlace Metálico

Hay por tanto un nuevo tipo de enlace que llamamos metálico y que tiene las siguientes características:

- a) **Se da en los estados líquido y sólido, pero no en el estado gaseoso.**

- b) **Las propiedades ópticas y eléctricas que presentan los compuestos metálicos exigen un número elevado de electrones libres (del orden del número de átomos en la red).**



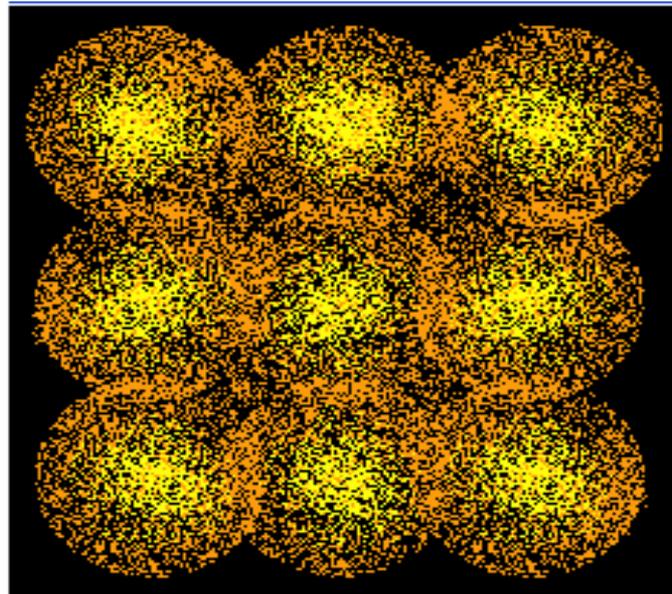
Enlace Metálico

Teoría de Drude (1900). Modelo de la nube electrónica

La teoría de Drude también es llamada del "gas" o "nube" electrónica, o modelo de "mar" de electrones para los enlaces metálicos.

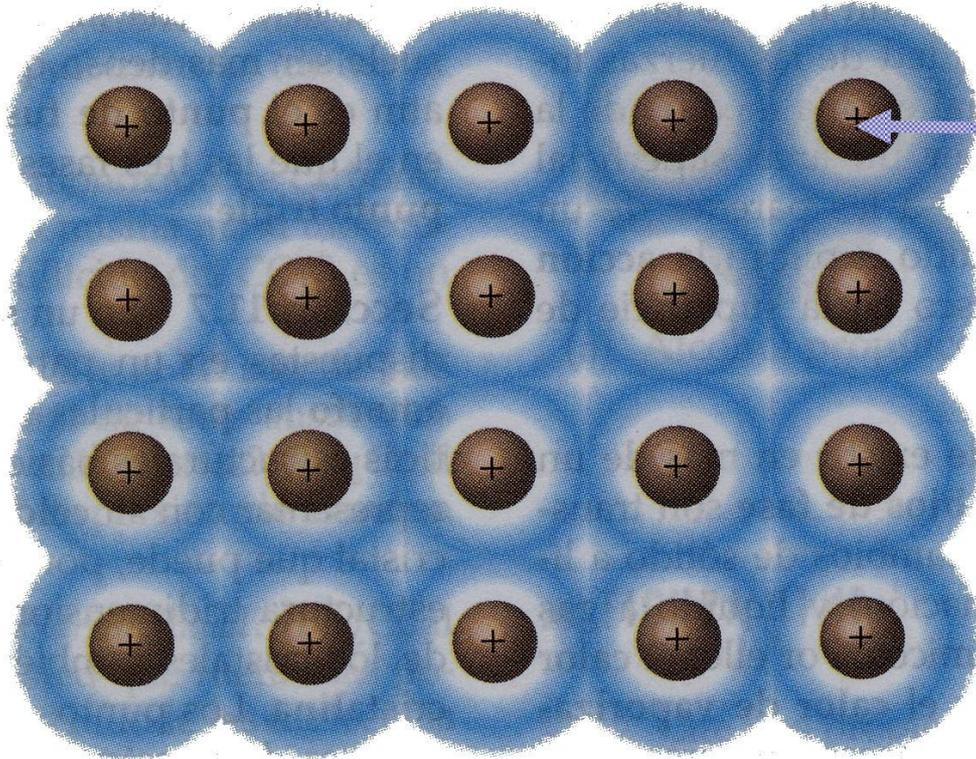


En este modelo el metal se representa como un conjunto de cationes metálicos en un "mar" de electrones de valencia





Enlace Metálico



Los restos positivos (en lo que se han convertido los átomos que liberaron sus electrones) quedan en los nudos de la red

sumergida en una nube de sus electrones

La repulsión entre restos positivos no se produce

Debido al efecto aglutinante que ejerce la nube de electrones.



Enlace Metálico

El enlace metálico. Desde este punto de vista, resulta de la atracción entre los cationes del metal y la nube electrónica.



Enlace Metálico

Limitaciones de la Teoría de Drude.

La teoría del gas electrónico explica muchas de las propiedades de los metales

{ la deformación plástica
la conductividad eléctrica
la conductividad calorífica

También interpreta bien

El carácter compacto de las agrupaciones con formas cristalinas de los metales.

(en una unión "colectiva", no direccional, las formas de agrupación densas son las más probables)



Enlace Metálico

Existe una contradicción entre la teoría de Drude y dos propiedades -sobre todo- de los metales en estado sólido:

A) La unión colectiva a que daría lugar el gas electrónico no explica el que diferentes metales tengan formas de cristalizar propias.

B) El calor específico de los metales no es el correspondiente a dos colectivos independientes de partículas (restos positivos e iones), sino algo menor.

Si tal teoría fuera cierta al 100% todos los metales debieran cristalizar en el mismo sistema.

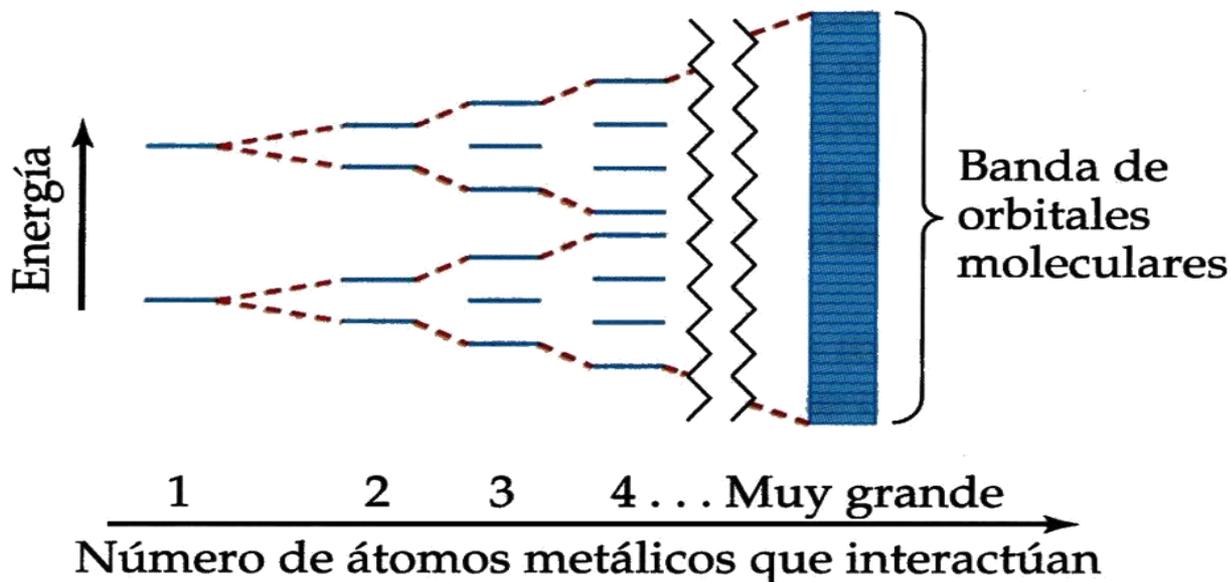


Enlace Metálico: Teoría de las bandas de energía

Según la teoría O.M., dos orbitales atómicos originan dos orbitales moleculares y tres orbitales atómicos originan tres orbitales moleculares; en general, un gran número de orbitales atómicos de la misma energía originan un gran número de orbitales moleculares de energías muy parecidas, es decir, una **banda de energía (Teoría de Block, 1928)**.

Conforme aumenta el número de átomos aumenta el número de "orbitales moleculares", la mitad de éstos serán de menor energía y la otra mitad de mayor energía que los orbitales atómicos, pero la diferencia de energías entre ellos se hace cada vez menor. Los orbitales de este conjunto no se tratan individualmente sino que se consideran todos juntos bajo la denominación de **banda de energía**.

Enlace Metálico: Teoría de las bandas de energía



Al tratarse de una gran cantidad de orbitales, las diferencias de energía entre los diferentes orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes se hacen muy pequeñas, siendo tan próximos que se pueden considerar esencialmente distribuciones continuas de orbitales (o **bandas de energía**).



Enlace Metálico: Teoría de las bandas de energía

- Las bandas que se forman a partir de orbitales atómicos parcialmente llenos están también parcialmente llenas.
- Los electrones de estas bandas pueden moverse cuando se aplica un campo eléctrico porque hay estados energéticos libres.
- Como contienen los electrones de valencia se denominan **bandas de valencia** .
- Finalmente, se presentan bandas energéticas formadas a partir de orbitales atómicos vacíos. Se denominan **bandas de conducción** .

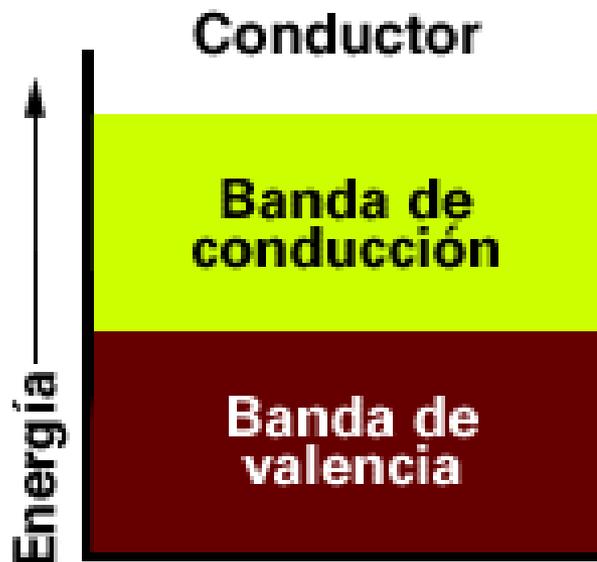


Enlace Metálico: Teoría de las bandas de energía

- Los electrones de valencia pueden moverse dentro de sus bandas, si no están totalmente llenas.
- O pueden, si la diferencia de energías lo permite, saltar a las bandas de conducción y moverse libremente por ellas a través de todo el cristal metálico.

Enlace Metálico: Teoría de las bandas de energía

En los metales, las bandas de valencia se superponen a las de conducción y los electrones de las primeras pueden pasar a las segundas y moverse libremente. Por eso conducen la electricidad tanto los metales que tienen las bandas de valencia parcialmente llenas (p. ej., el Na) como aquéllos que las tienen totalmente llenas (p. ej., el Mg).





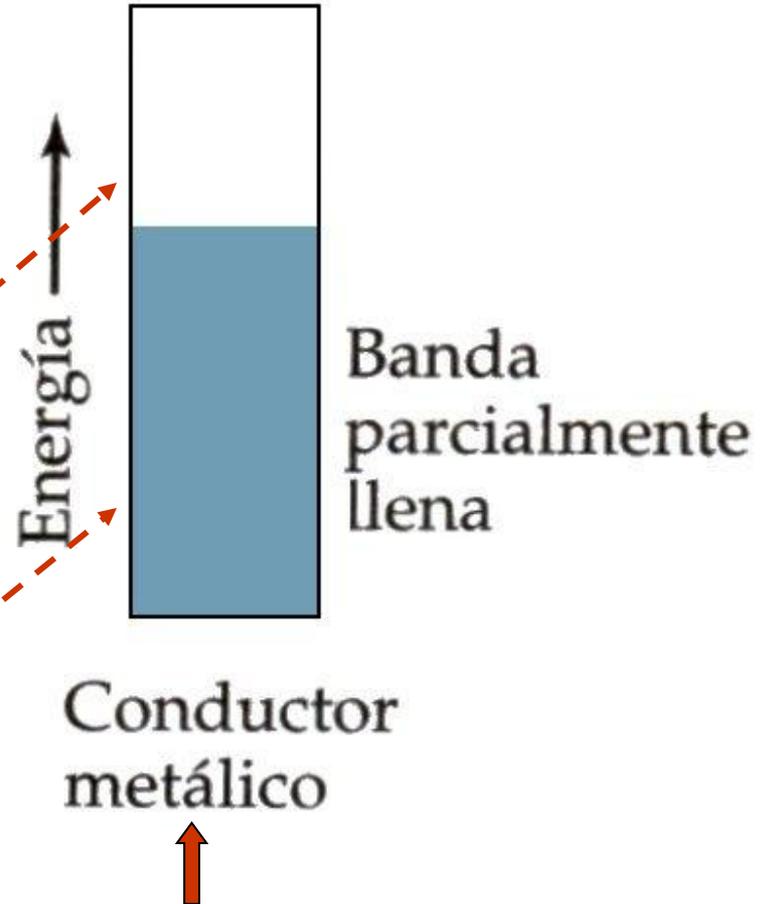
Conductores, aislantes y semiconductores.

Un sólido tiene carácter metálico porque:

tiene una banda de energía parcialmente llena

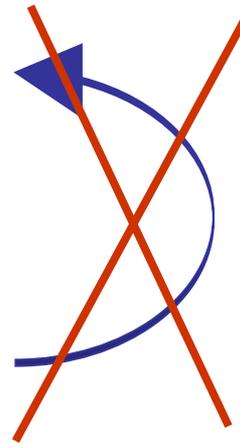
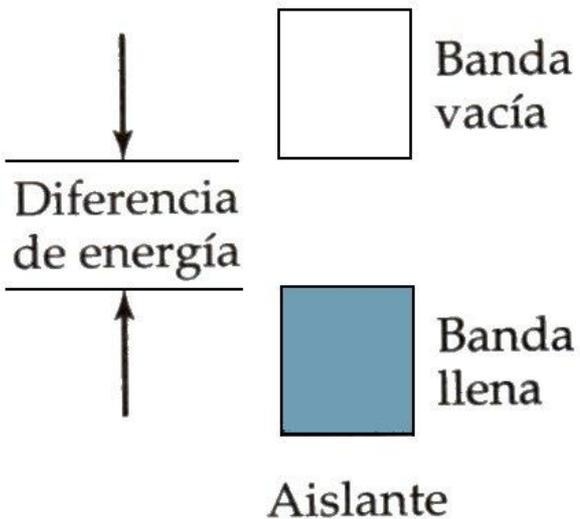


hay más orbitales moleculares en la banda que los que se necesitan para alojar todos los electrones de la estructura



POR TANTO, UN ELECTRÓN EXCITADO PUEDE PASAR FÁCILMENTE AL ORBITAL CERCANO MÁS ALTO.

Conductores, aislantes y semiconductores.



Bajo la influencia de un potencial eléctrico los electrones de más alta energía **no pueden** pasar al orbital desocupado

Existe una gran diferencia de energía entre las dos bandas.

Estos sólidos, como por ejemplo el diamante, no son buenos conductores de la electricidad.

Los sólidos en los que las bandas de energía están completamente llenas o vacías son **aislantes eléctricos**.



Conductores, aislantes y semiconductores.

En el caso de los **semiconductores**, las **bandas tampoco se superponen**, pero la diferencia de energías entre una y otra es pequeña, de manera que un pequeño aumento de la temperatura es suficiente para promocionar los electrones hacia la banda de conducción.

Para el Si y Ge, la diferencia de energía es lo suficientemente pequeña como para que, a temperaturas ordinarias

los electrones de la banda llena (banda de valencia)

que tengan la energía necesaria podrán saltar

a la banda vacía (banda de conducción).



Conductores, aislantes y semiconductores.

En consecuencia:

existen algunos orbitales vacíos en la banda de valencia que permiten la conductividad eléctrica

Los electrones de la banda superior de energía también actúan como portadores de la corriente eléctrica.

El silicio y germanio son semiconductores

es decir

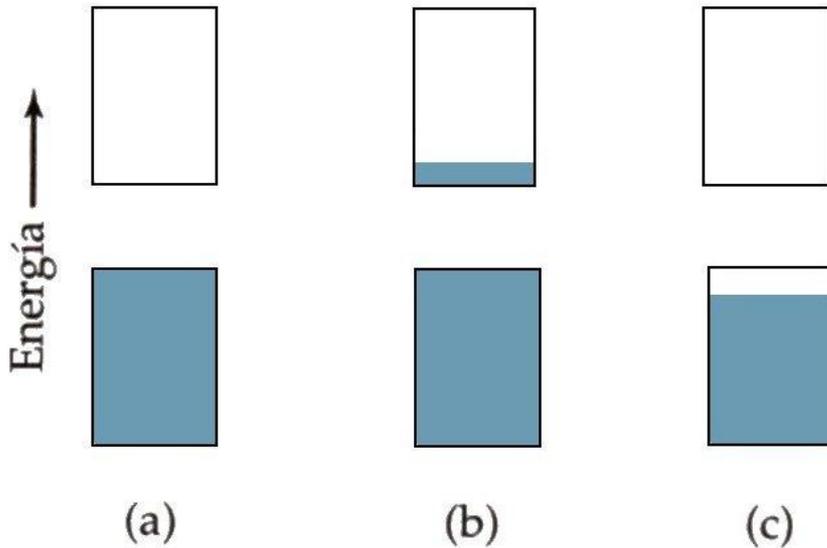
son sólidos cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y aislantes.

Otras sustancias, por ejemplo Ga y As, también se comportan como semiconductores.



Conductores, aislantes y semiconductores.

La conductividad eléctrica de un semiconductor o aislante se puede modificar adicionando pequeñas cantidades de otras sustancias (dopaje)

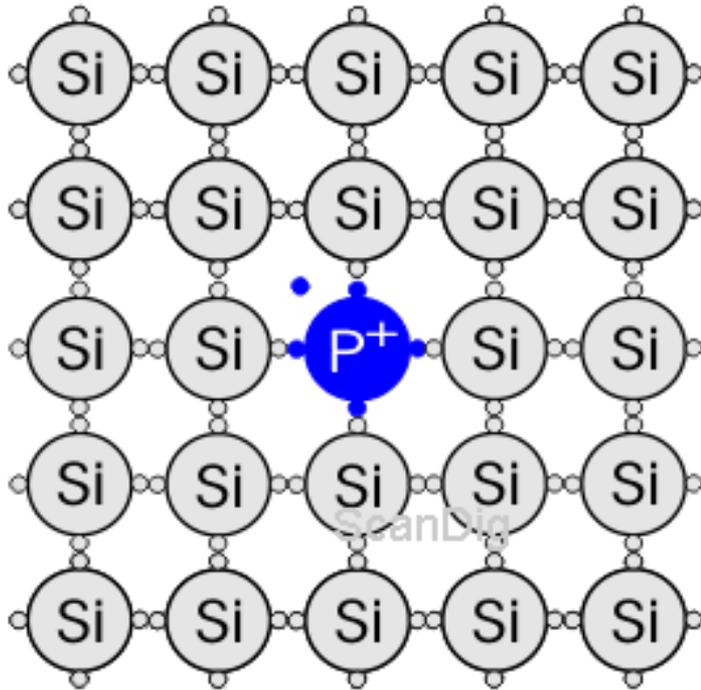


(a) Silicio puro (Gr IV)

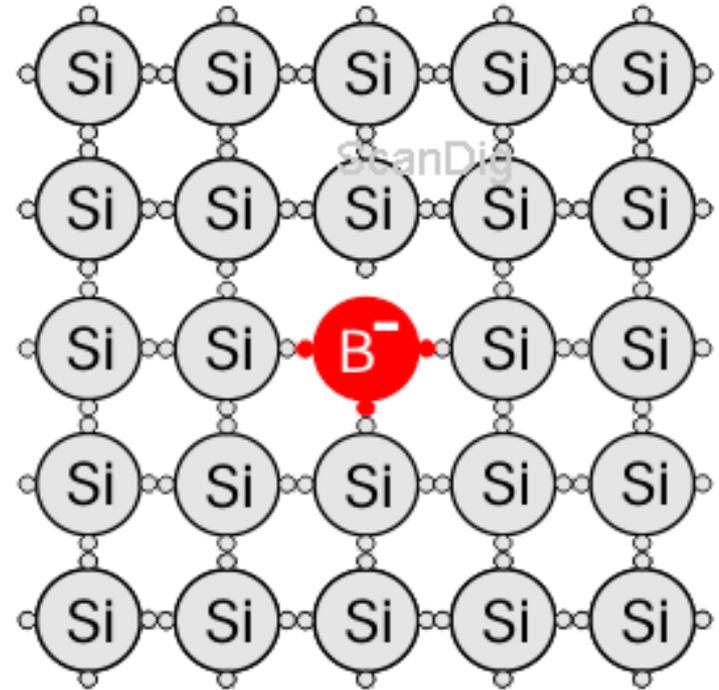
Los electrones de capa de valencia llenan exactamente los niveles energéticos permisibles de más baja energía.

(b) Silicio dopado con fósforo Semiconductor de tipo n

(c) Silicio dopado con galio Semiconductor de tipo p.



Tipo n

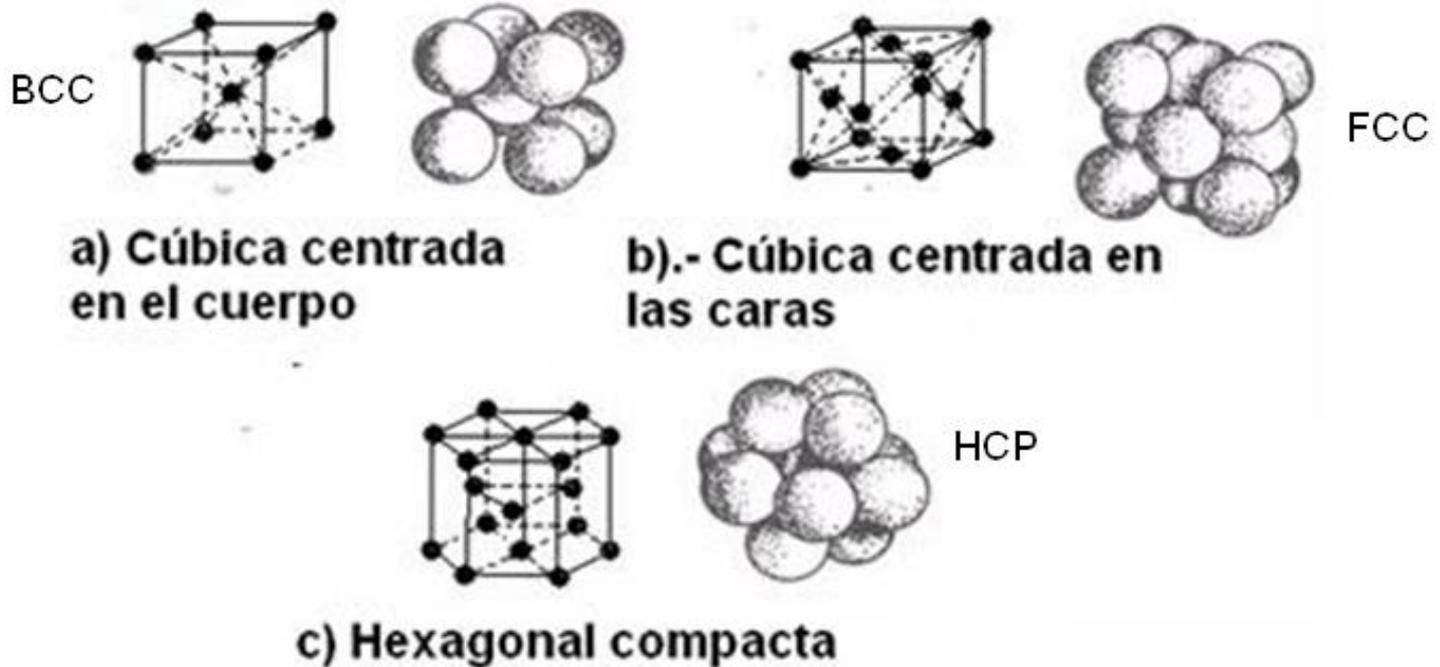


Tipo p



Redes Metálicas

Los estudios de difracción con Rayos X indican que hay tres tipos de estructuras geométricas:



La mayor parte de los metales puros en estado sólido forman una de las siguientes redes cristalinas simétricas: cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta.



Enlace Metálico: propiedades de los metales

a) *Densidad*

La aglomeración de restos positivos es muy compacta, por lo que se puede suponer una gran densidad para los metales. Son excepción los alcalinos, que por su gran volumen atómico tienen densidades relativamente bajas (0,535 g/c.c. el litio y 1,90 g/c.c. el cesio).

b) *Puntos de fusión y ebullición*

Excepto el Hg y los metales de volumen atómico elevado, suelen tener los puntos de fusión y ebullición muy altos, porque el enlace es muy fuerte; son casi todos sólidos a temperatura y presión normales (p.d.f. del Hg = $-38,89^{\circ}\text{C}$).

c) *Conductividad eléctrica*

Los electrones deslocalizados de sus átomos pueden moverse con relativa facilidad bajo la acción de un campo eléctrico.

Cuando se calienta el metal desciende la conductividad, porque las vibraciones de los restos positivos impiden la circulación libre de los electrones. En el cero absoluto el metal presenta la propiedad de “**superconductividad**”.



Enlace Metálico: propiedades de los metales

La capacidad de deformación de los metales

d) Maleabilidad
(láminas)

e) Ductilidad
(hilos)

Se pueden explicar por el hecho de que los átomos metálicos se pueden mover sin que se rompan enlaces específicos



El material se adapta sin dificultad al cambio de posición de los átomos, producto de la nueva forma del metal, a través de una redistribución de los electrones.

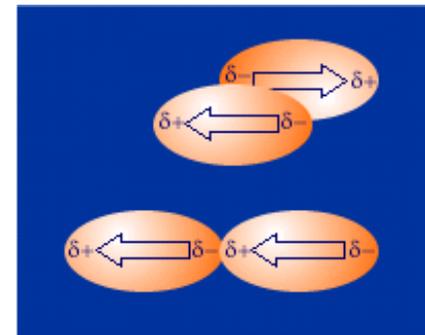
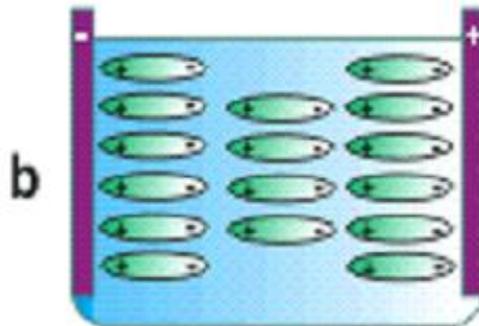
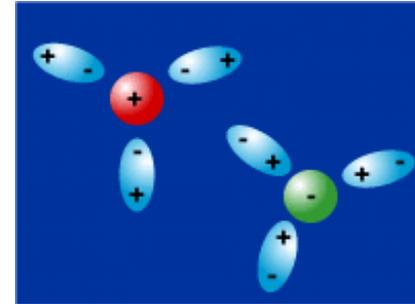
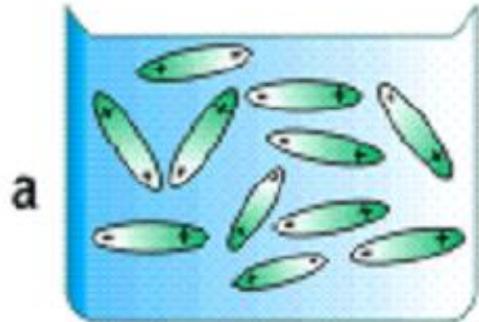
f) *Opacidad, Brillo y Color*

Los electrones del gas electrónico pueden tomar energía y luego devolverla. Esta es la razón de que sean opacos a radiaciones de longitud de onda visible y que presenten su brillo característico.

Sólo el Cu y el Au son coloreados. Es debido a que, además de las transiciones posibles dentro del gas electrónico, pueden presentar dos estructuras electrónicas para sus restos positivos. Las transiciones entre ellas originan unas radiaciones correspondientes a los colores rojo-cobre y amarillo-oro.

g) *Efectos termoiónico y fotoeléctrico.*

Si la energía que se comunica a los electrones no es del orden de las transiciones posibles dentro del gas electrónico puede suceder que el electrón tome tanta energía que salte del metal. En el caso de que este fenómeno se logre por calefacción se llama efecto termoiónico. Si es por medio de radiaciones electromagnéticas, se llama efecto fotoeléctrico.

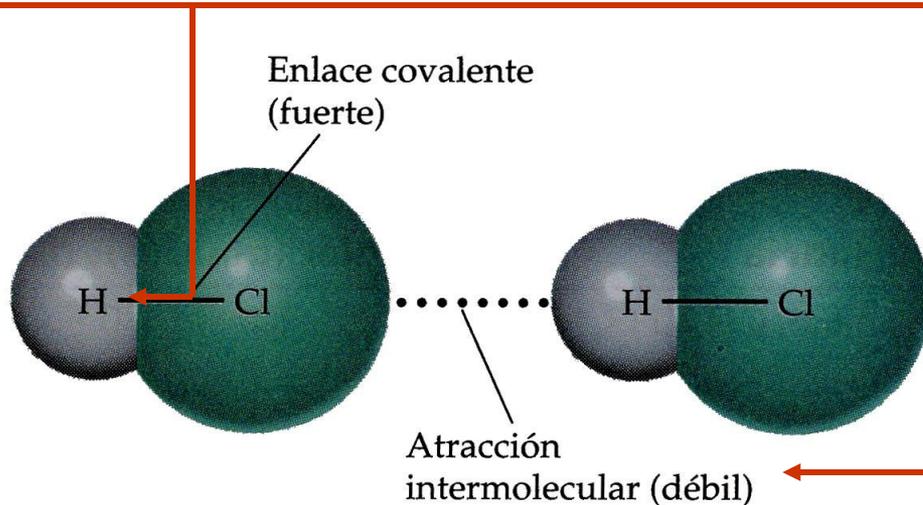


FUERZAS INTER-MOLECULARES

Fuerzas intermoleculares

Las intensidades de las fuerzas intermoleculares de diferentes sustancias varían dentro de un intervalo amplio, pero generalmente son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes

Para romper el enlace covalente y dissociar el HCl en átomos de H y Cl es de 431 kJ/mol



Se requiere 16 kJ/mol para vencer las atracciones intermoleculares entre las moléculas de HCl en el HCl líquido y vaporizarlo

Fuerzas intermoleculares

Se requiere menos energía para vaporizar un líquido o fundir un sólido que para romper los enlaces covalentes de las moléculas.



Así, cuando una sustancia molecular como el HCl cambia de sólido a líquido a gas, las moléculas permanecen intactas.

Fuerzas de atracción más intensas



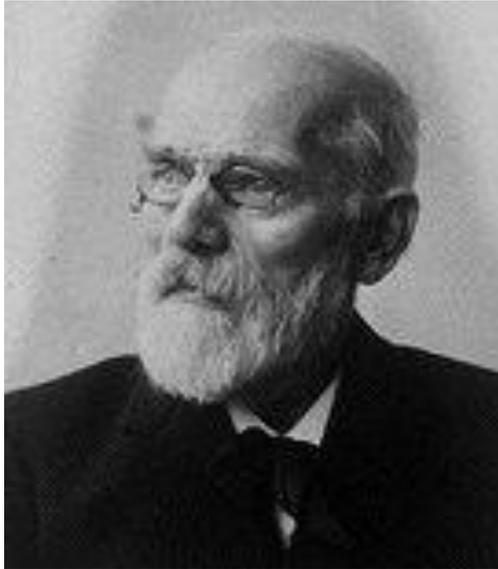
se incrementa la temperatura a la que el líquido hierve



se incrementa el punto de fusión de un sólido

Fuerzas intermoleculares

Fuerzas de Van der Waals



J. Van der Waals 1837-1923

EXISTEN TRES
TIPOS DE
FUERZAS DE
ATRACCIÓN
ENTRE
MOLÉCULAS
NEUTRAS:

fuerzas dipolo-dipolo

fuerzas de dispersión de London

Enlace por puente de hidrógeno

Como grupo, las fuerzas intermoleculares suelen tener una intensidad de menos del 15% de la de los enlaces covalentes o iónicos.



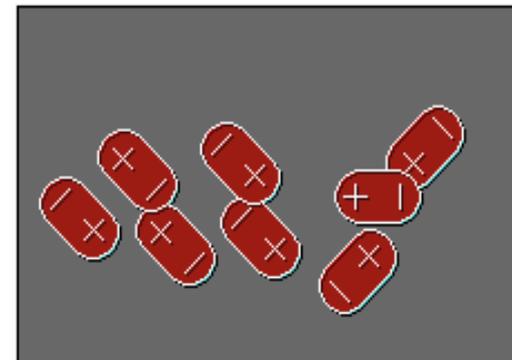
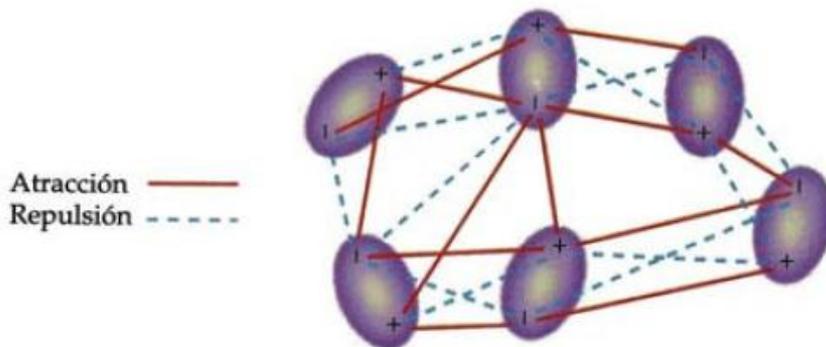
Son de naturaleza electrostática, pues implican atracciones entre especies positivas y negativas.

Fuerzas intermoleculares

Existe una fuerza dipolo-dipolo entre moléculas neutras polares.

Las moléculas polares se atraen cuando el extremo positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra.

Las fuerzas dipolo-dipolo sólo son efectivas cuando las moléculas polares están muy juntas.



En los líquidos, las moléculas polares están en libertad de moverse unas respecto a otras.

Fuerzas intermoleculares

Si examinamos diversos líquidos para moléculas con masas y tamaños aproximadamente iguales

la intensidad de las atracciones intermoleculares

aumenta

al incrementar la polaridad

Masas moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición de varias sustancias orgánicas simples

Sustancia	Masa molar (uma)	Momento dipolar, μ (D)	Punto de ebullición (K)
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.1	231
Éter dimetílico, CH_3OCH_3	46	1.3	248
Cloruro de metilo, CH_3Cl	50	1.9	249
Acetaldehído, CH_3CHO	44	2.7	294
Acetonitrilo, CH_3CN	41	3.9	355

Fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London

¿Qué clase de fuerzas entre partículas pueden existir entre átomos o moléculas no polares?

no puede haber fuerzas dipolo-dipolo en partículas no polares.

los gases no polares pueden licuarse → debe haber algún tipo de interacciones de atracción entre las partículas.

El primero en proponer un origen para esta atracción fue el físico alemán-estadounidense Fritz London en 1930.

London reconoció que el movimiento de los electrones en un átomo o molécula puede crear un momento dipolar instantáneo.

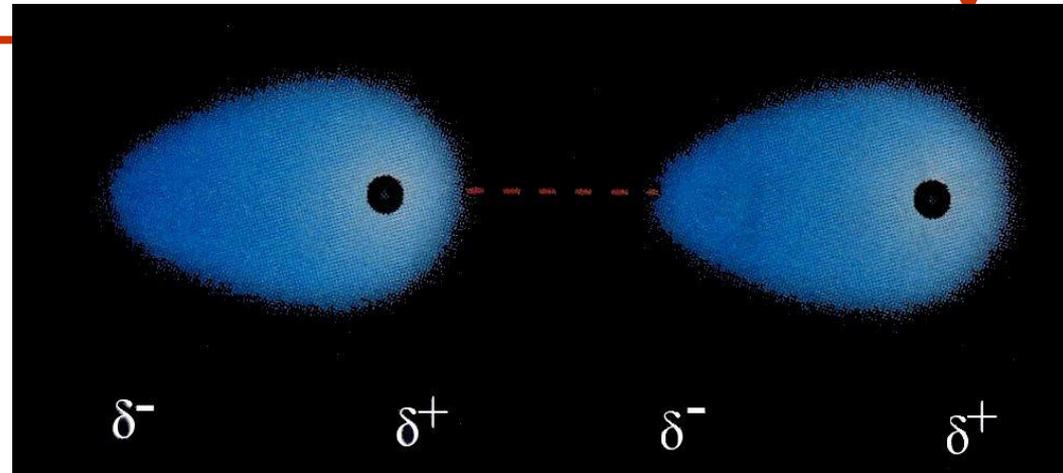


Fritz London 1900-1954

Fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London

En un instante la distribución de los electrones, en cambio, puede ser diferente de la distribución media.

Justo en un instante, entonces, el átomo tendría un momento dipolar instantáneo.



El dipolo temporal de un átomo puede inducir un dipolo similar en un átomo adyacente y hacer que los átomos se atraigan

Esta interacción atractiva se denomina fuerza de **dispersión de London**

POLARIZABILIDAD

La facilidad con que la distribución de carga de una molécula puede distorsionarse por la acción de un campo eléctrico externo.

Fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London

Las moléculas más grandes tienden a tener una polarizabilidad mayor



Porque tienen un mayor número de electrones.



Los electrones están más lejos del núcleo



El tamaño y la masa moleculares suelen ir en paralelo



La intensidad de las fuerzas de dispersión de London tiende a incrementarse al aumentar el tamaño molecular.

La intensidad de las fuerzas de dispersión tiende a aumentar al incrementarse el peso molecular.



Fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London

Puntos de ebullición de los halógenos y gases nobles

Halógeno	Punto de ebullición (K)	Gas noble	Punto de ebullición (K)
F ₂	85.1	He	4.6
Cl ₂	238.6	Ne	27.3
Br ₂	332.0	Ar	87.5
I ₂	457.6	Kr	120.9
		Xe	166.1

Los puntos de ebullición de las sustancias se elevan a medida que el peso molecular es mayor.

Las fuerzas de dispersión operan entre todas las moléculas, sean polares o no polares.



Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

- Existen muchos compuestos en los que el átomo de **H** coincide simultáneamente entre dos átomos y actúa como puente entre ellos participando en dos enlaces, uno covalente y otro de puente de hidrógeno.
- Se da entre elementos que tiene electronegatividad alta y volumen atómico pequeño, como N O y F, creciendo en el sentido \rightarrow y observándose en compuestos donde participan estos elementos: HF, H₂O, NH₃, alcoholes y ácidos.
- Mientras las energías de los enlaces iónico y covalente oscilan entre 30 y 130 kcal/mol, las del puente de hidrógeno varían entre 2 y 10 kcal/mol.



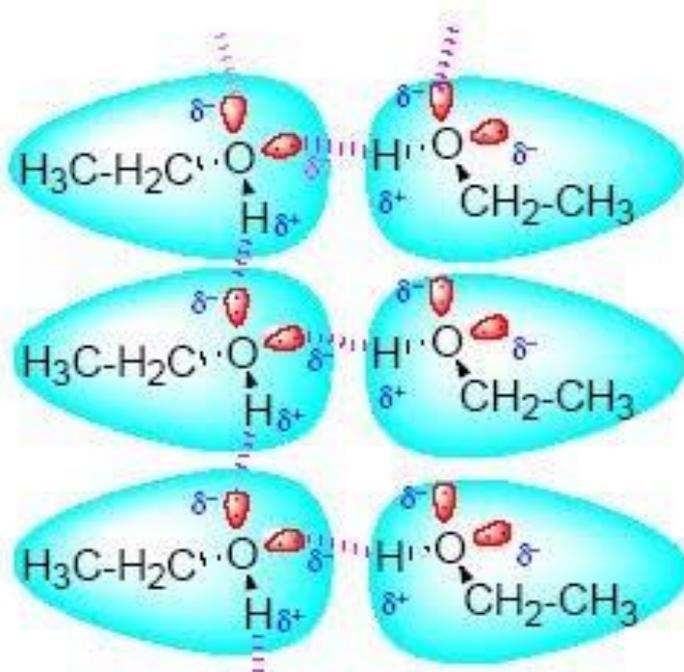
Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

- ✚ El mecanismo de enlace puede explicarse a partir de las fuerzas de orientación de Van der Waals:
- ✚ Entre el F y el H se crea un dipolo por el que el núcleo de H queda en una posición muy próxima a la superficie del orbital molecular.
- ✚ Dos moléculas con esta orientación se atraen por fuerzas de orientación; el polo negativo de una atraerá al protón, sacándolo un poco de la nube electrónica en la que estaba incrustado.
- ✚ El puente de hidrógeno se forma cuando el protón llega a pertenecer por igual a los dos átomos de F.

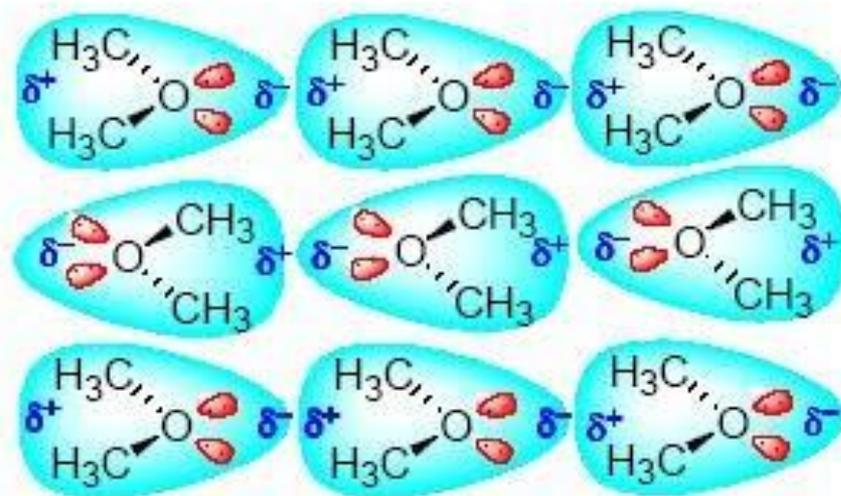


Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

Interacciones por puente de hidrógeno en el etanol



Interacciones dipolo-dipolo en el dimetil éter



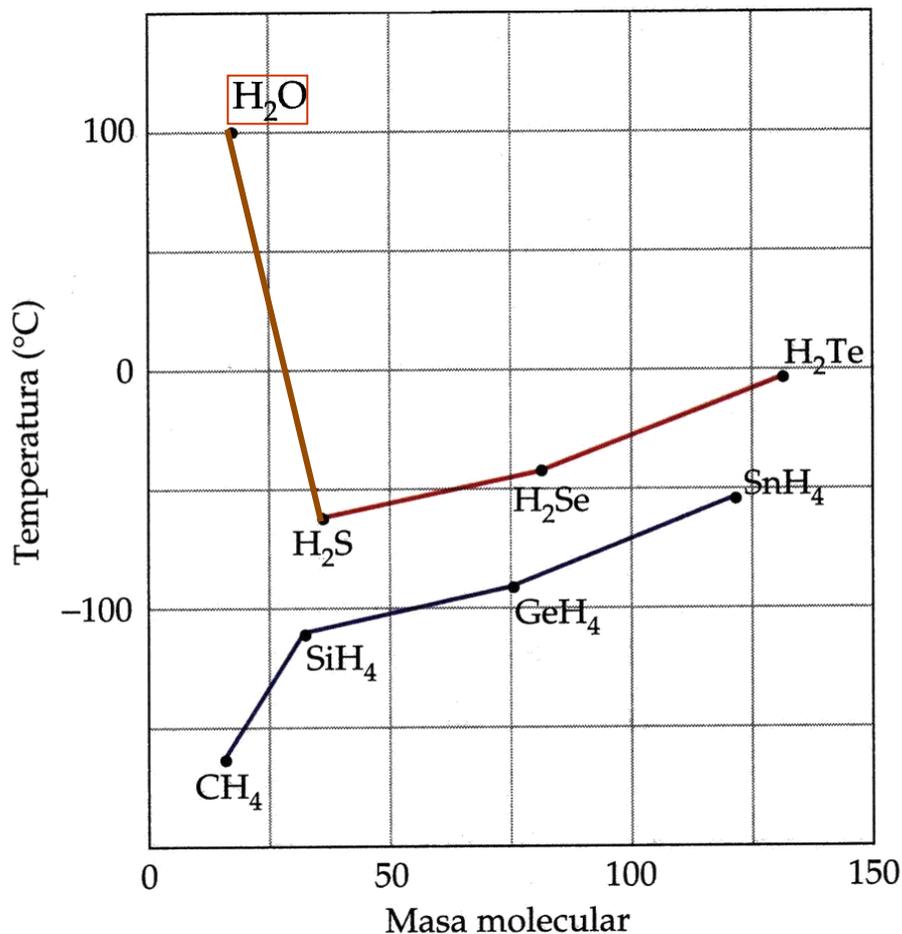
<http://es.geocities.com/quimicorganica>

Otras hipótesis suponen que los dos electrones que intervienen en la formación del enlace pertenecen a un O.M. que se extiende a lo largo del eje a ambos lados del átomo de H, dando lugar a la formación de dos enlaces débiles que son equivalentes.



Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

Puntos de ebullición de los hidruros simples de los elementos de los grupos 4A y 6A.



Los compuestos que presentan enlaces por puente de hidrógeno, presentan puntos de fusión y ebullición anómalos.

La excepción notable a esta tendencia es el **H₂O**, cuyo punto de ebullición es mucho más alto que el que esperaríamos con base en su peso molecular.

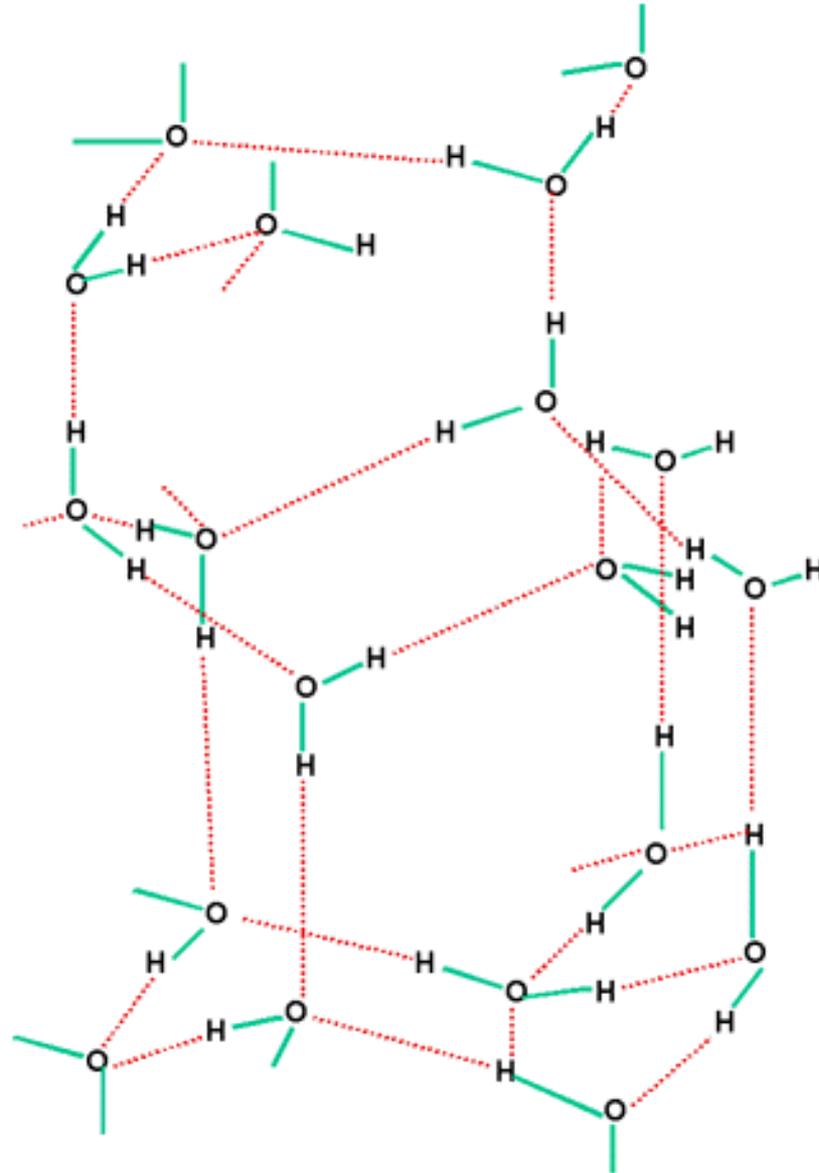


Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

PUENTES
DE
HIDRÓGENO

EN EL

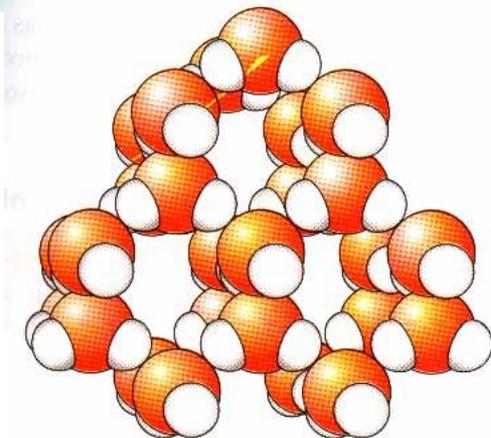
AGUA





Fuerzas intermoleculares: puente de hidrógeno

- Los enlaces por puente de hidrógeno explican también la estructura abierta del hielo y, en consecuencia, su menor densidad.
- Al fundir el hielo se rompen la mayoría de los enlaces de hidrógeno dando lugar a que el agua tenga una mayor densidad, pero quedan aún fragmentos microcristalinos que se van rompiendo al calentar el agua desde 0°C hasta 4°C .
- Esta ruptura adicional de enlaces de hidrógeno explica el aumento de densidad en este intervalo de temperatura. Se conoce como **dilatación anómala del agua**.



Estructura del hielo: puentes de hidrógeno

Relación Propiedades Tipo de Enlace

PROPIEDAD	SUSTANCIAS IÓNICAS	SUSTANCIAS MOLECULARES	SÓLIDOS COVALENTES	SUSTANCIAS METÁLICAS
Dureza	Duras pero frágiles	Blandas	Muy duras	Duras y blandas, gran variedad
Estado a temperatura ambiente	Sólidos	Gases. Líquidos y sólidos	Sólidos	Sólidos, menos el Hg (líquido)
Puntos de fusión	Altos	Variados, sin llegar a ser altos	Muy altos	Variados pero altos
Puntos de ebullición	Líquidos en gran rango de temperaturas	Líquidos en pequeño rango de temperaturas	Muy altos	Muy altos
Solubilidad en agua	Solubles, en general	Insolubles, en general	Insolubles,	Insolubles, en general
Solubilidad en disolventes apolares	Insolubles	Solubles en general	Insolubles,	Insolubles,
Conductividad eléctrica	Sí disueltos o fundidos. No en estado sólido	No	No	Sí
Ejemplos	NaCl, HgO, MgCO ₃	F ₂ , CO ₂ , CH ₄	Diamante (C _n) Cuarzo (SiO ₂)	Al, Fe, Cr