

Tema II. Enlace químico

Concepto de enlace químico y modelos de enlace

Un enlace químico se caracteriza por una situación de mínima energía, respecto a los átomos de partida que lo forman, de ahí que la formación de un enlace químico implique el desprendimiento de una energía, llamada energía de enlace, que estabiliza al sistema. Análogamente para romper el enlace debemos aportar al sistema una energía denominada energía de disociación.

Se define la **distancia de enlace**, como la distancia entre los núcleos de dos átomos; que hace que las fuerzas atractivas entre cargas opuestas sean máximas, y las repulsivas sean mínimas.

Regla del Octeto

La mayoría de los átomos al formar los enlaces químicos tratan de ganar estabilidad, adquiriendo la configuración electrónica del gas noble más próximo (8 electrones en su capa de valencia); para ello ganarán o perderán electrones si se trata de un enlace iónico, o bien lo compartirán si se trata de un enlace covalente.

Esta regla tiene algunas excepciones:

- El H solo necesita 2 electrones en su capa de valencia como el He.
- Octeto expandido, se da en elementos del tercer periodo y sucesivos, en los que al intervenir los electrones situados en orbitales d pueden tener más de 8 electrones al formar el enlace.
- Octeto incompleto, los compuestos de B tienen 6 electrones (BCl_3) y los de Be 4 electrones (BeCl_2)

Enlace iónico

Se forma cuando se combinan átomos de una gran diferencia de electronegatividad. $x_a - x_b \geq 1,8$. Distinguimos dos procesos:

- a) Formación de los iones el metal pierde electrones y se transforma en un catión; mientras el no metal gana electrones y se transforma en un anión.
- b) La ordenación de los iones de signo contrario formando una red cristalina. Se define el número de coordinación o índice de coordinación como el número de iones de signo opuesto, que rodea a un ión de un

determinado signo. La formación de una red cristalina lleva consigo el desprendimiento de una energía de red o energía reticular, que básicamente depende de la carga de los iones y de su tamaño.

Todos los cristales iónicos son eléctricamente neutros, de forma que la fórmula del compuesto indica la proporción en que se combinan cationes y aniones para formar la red.

Básicamente existen dos tipos de redes:

- a) la cúbica centrada en las caras NaCl $n = 6$ y
- b) la cúbica centrada en cuerpo CsCl $n = 8$.

El tipo de red que se forma depende de factores geométricos como la relación de radios entre el catión y el anión.

Ciclo de Born-Haber

Consiste en aplicar los principios termodinámicos de la ley de Hess, a la formación de un cristal iónico.

$$Q_{reacción} = E_{sublimación} + E_{ionización} + \frac{1}{2}E_{disociación} + E_{electroafinidad} + U$$

El proceso globalmente es exotérmico ($Q_{reacción} < 0$).

No obstante la formación de los átomos $E_{sublimación} + \frac{1}{2}E_{disociación}$ es endotérmico; así como la formación de los iones $E_{ionización} - E_{electroafinidad} > 0$.

Por lo tanto lo que estabiliza el sistema es la energía reticular $U < 0$.

Propiedades de los compuestos iónicos

- a) Son sólidos duros y quebradizos.
- b) Alto punto de fusión y de ebullición, ya que para fundir el compuesto hay que vencer la energía reticular.
- c) Se disuelven en agua y en disolventes polares.
- d) No conducen la electricidad en estado sólido, pero sí cuando están en disolución acuosa o en estado fundido. La conductividad se debe al movimiento de los iones.

Enlace Covalente

Es el que se forma cuando se combinan dos átomos muy electronegativos de parecida electronegatividad. El enlace se asocia a un par de electrones compartido entre dos átomos.

Para determinar la valencia covalente de un átomo, se parte de su configuración electrónica, y se aplica la regla de Hund, en el llamado **diagrama de cajas** y se cuentan el número de electrones desapareados del átomo. Siempre que existan orbitales vacíos en la capa de valencia, pueden desaparecerse electrones aumentando en consecuencia su covalencia.

Para el estudio de las moléculas utilizaremos dos teorías que conducen a resultados similares: la teoría del enlace de valencia (TEV-OH) y la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV).

La teoría RPECV parte de las estructuras de Lewis, y tiene en cuenta tanto los electrones de enlace como los electrones de no enlace, o pares solitarios. La forma de la molécula es aquella que minimiza las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia. Al aumentar el ángulo de enlace, disminuyen las repulsiones electrónicas.

Finalmente debemos considerar que las repulsiones siguen el siguiente esquema par solitario, par solitario > p solitario, p enlace > p enlace p enlace

Los enlaces múltiples cuentan como simples para determinar la geometría.

Esta teoría se sintetiza en la siguiente tabla:

Nº de pares	Molécula tipo	Forma geométrica	Ángulos de enlace	Orbitales híbridos
2	AB ₂ BeCl ₂	lineal	180°	2 ohsp
3	AB ₃ BCl ₃	Triangular plana	120°	3 ohsp ²
4	AB ₄ CCl ₄	Tetraédrica	109°	4 ohsp ³
4	AB ₃ P NH ₃	Pirámide triangular	107°	4 ohsp ³
4	AB ₂ P ₂ H ₂ O	Angular	105°	4 oh sp ³

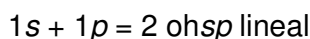
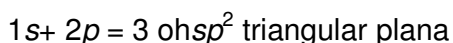
3	AB ₂ P SO ₂	Angular	<120°	3 ohsp ²
5	AB ₅ PCl ₅	Bipiramide triangular	120°, 90°	5 ohsp ³ d

La teoría de enlace valencia parte de que se forma un enlace por solapación de orbitales atómicos donde existen electrones desapareados. La solapación frontal σ es mas fuerte que la π o lateral. Se aplica inicialmente a moléculas homonucleares como:

- F₂ (un enlace σ , sencillo, por solapación de 2 orbitales 2p_x).
- O₂ (un enlace doble, un enlace σ por solapación de 2 orbitales 2p_x y otro π por solapación lateral 2 orbitales 2p_y).
- N₂ (un enlace triple, un enlace σ y dos enlaces π) En general al aumentar el orden de enlace aumenta la energía de enlace y disminuye la distancia de enlace.

Cuando partiendo de los orbitales atómicos no se explica la geometría de la molécula de modo satisfactorio, se recurre a la **teoría de los orbitales híbridos**.

Se forman tantos orbitales híbridos como orbitales atómicos participan en la hibridación: $1s + 3p = 4 \text{ ohsp}^3$ tetraédricos



Todos los orbitales híbridos tienen la misma energía, de forma que se puede aplicar la regla de Hund para su llenado cuando existan pares de no enlace. También se distingue en esta teoría entre solapación σ y π .

Finalmente en el estudio de las moléculas covalentes se abordarán los conceptos de resonancia y polaridad.

Se dice que una molécula presenta **resonancia** cuando no existe una única estructura de Lewis que explique sus propiedades, por lo que se dice que la molécula es un híbrido o intermedio de las distintas formas de resonancia. Mientras mas formas de resonancia participan del híbrido más estable es la molécula. La resonancia normalmente se debe a la alternancia en moléculas simétricas de enlaces simples y dobles.

Polaridad. Se dice que un enlace es polar, cuando existe una apreciable diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman $\chi_a - \chi_b \geq 0,4$. Los enlaces polares se representan por un vector momento dipolar.

Una molécula será polar, cuando contenga enlaces polares y carezca de simetría que impida que se anulen la suma de los momentos dipolares. En definitiva, las moléculas polares son aquellas que tienen enlaces polares, y tienen pares solitarios que anulan la simetría.

Propiedades de las sustancias covalentes

Dentro de las sustancias covalentes distinguiremos entre:

Sustancias moleculares que pueden ser gaseosas, líquidas y rara vez sólidas. Tienen bajos puntos de fusión y de ebullición. No conducen la electricidad. Se disuelven en disolventes apolares como el CCl_4 o el benceno.

Sustancias de red atómica como el diamante con una estructura tetraédrica $4 \text{ } sp^3$; el grafito con una estructura laminar, en la que cada átomo de carbono se une a otros dos átomos de carbono. Estas sustancias son duras de altos puntos de fusión y ebullición, malos conductores de la electricidad y normalmente insolubles.

Fuerzas intermoleculares

Son mucho más débiles que las fuerzas intramoleculares.

- **Puentes de Hidrógeno**, son fuerzas de tipo electrostático que se presentan cuando el átomo de H se une a átomos muy electronegativos y de pequeño tamaño (F, O, N = HF, H_2O y NH_3) Como consecuencia de ello, las sustancias implicadas tienen puntos de fusión y de ebullición mas elevados que las sustancias de su misma serie.
- **Fuerzas de Van der Waals** son débiles fuerzas de tipo electrostático y de baja energía, que presentan tanto en moléculas polares como apolares. También llamadas **fuerzas de dispersión o de London**, que se presentan en todo tipo de moléculas aumentan al aumentar el peso Molecular.

Enlace Metálico

Se produce cuando se combinan átomos de baja electronegatividad. Existen 3 tipos de redes cristalinas:

- Cúbica centrada en las caras $n = 12$.
- Hexagonal compacta $n = 12$.
- Cúbica centrada en el cuerpo $n = 8$.

Existen 2 teorías que explican las propiedades de los metales:

- a) La teoría del gas electrónico.** La estructura cristalina está formada por iones positivos o restos positivos, mientras que los electrones se mueven libremente por la red, lo que explica su buena conductividad eléctrica.
- b) Modelo de bandas.** Como la estructura cristalina es compacta, los átomos que la forman se encuentran muy próximos, de forma que sus orbitales atómicos se superponen, dando lugar a una banda. Si la banda de valencia está semiocupada, explica su conductividad eléctrica. En el caso de que la banda de valencia esté llena se superpone con la banda más próxima o de conducción que estará vacía. De la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción depende que la sustancia se catalogue como conductora, semiconductor o aislante.

Propiedades de los metales

- a) Son sólidos, dúctiles y maleables con brillo metálico.
- b) Son buenos conductores de la electricidad y del calor
- c) No se disuelven ni en disolventes polares ni en disolventes apolares. Sólo son solubles en ácidos.
- d) Tienen altos puntos de fusión y de ebullición.