

## ENLACE QUÍMICO

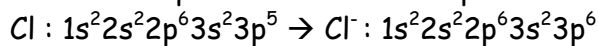
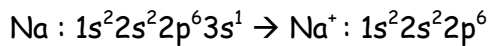
Habitualmente los átomos de los distintos elementos no están aislados en la naturaleza sino unidos unos con otros formando moléculas. Si esto sucede es porque de esta manera el sistema que se forma resulta más estable. A este respecto cabe señalar que los gases nobles, salvo algunas excepciones, no se unen entre sí ni con otros átomos, siendo sus moléculas monoatómicas. Al analizar su configuración electrónica, se ve que en todos los casos, salvo en el He, tienen una configuración del tipo  $ns^2np^6$ . A partir de aquí se enunció la "regla del octeto" :

"Todos los átomos tienden a completar su última capa con ocho electrones"

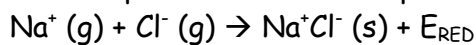
Para ello pueden ganar o perder electrones adquiriendo configuración de gas noble, que es la más estable.

### 3.1. Enlace iónico

Estudiamos una sustancia con enlace iónico : NaCl

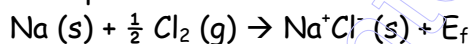


Tiene lugar la transferencia de un electrón del átomo de sodio al de cloro, formándose cationes sodio y aniones cloro. Se forman fuerzas de atracción electrostáticas. Los iones se disponen ordenadamente formando una estructura cristalina. Al formarse la red cristalina se desprende gran cantidad de energía, lo que hace que el sistema resultante sea muy estable. Se llama energía de red a la energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de sus correspondientes iones en estado gaseoso.

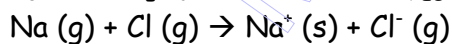
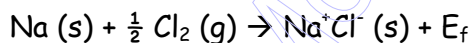


#### 3.1.1. Ciclo de Born - Haber

La energía de red no se puede medir experimentalmente, se puede calcular teóricamente, o bien, hallar a partir de los valores de otras magnitudes, mediante un método conocido como Ciclo de Born - Haber. Este ciclo se basa en la propiedad de que la energía de una reacción es la misma si la reacción transcurre a través de una sola etapa que si tiene lugar a través de varias etapas.



A la energía de esta reacción se le llama energía de formación, y es posible medirla experimentalmente.



$E_s$  = Energía de sublimación

$E_d$  = Energía de disociación

La energía del camino de arriba es igual a la suma de las energías de los otros caminos:

$$E_f = E_s + \frac{1}{2} E_d + EI + AE + E_{\text{red}}$$

$$E_{\text{red}} = E_f - (E_s + \frac{1}{2} E_d + EI + AE)$$

Si hay que suministrar energía para proceso su signo es negativo.

El valor de la energía de red depende del tamaño y de la carga de los iones, cuanto mayor es la carga de los iones, mayor es la energía de red y cuanto menor sea el radio, mayor será la energía de red.

$$F = K \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d^2}$$

En la red cristalina se llama índice de coordinación al número de iones de un tipo que rodean a otro del signo contrario. El índice de coordinación depende del tipo de red y ésta depende del tamaño de los iones.

### 3.1.2. Propiedades de los compuestos iónicos

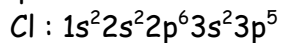
- Altas temperaturas de fusión y ebullición
- Sólidos a temperatura y presión ambientes
- Duros, dado que sus enlaces son fuertes y cuesta romperlos (rayarlos)
- Forman redes cristalinas
- No conducen en estado sólido, pero sí en estado líquido y disueltos
- Son solubles en disolventes polares (agua...) e insolubles en disolventes apolares (benceno...)

## 3.2. Enlace covalente

### 3.2.1. Teoría de Lewis

Los átomos pueden completar su octeto compartiendo uno o más pares de electrones.

Ejemplo:  $\text{Cl}_2$ .



Un enlace covalente supone la compartición de un par de electrones entre dos átomos. Este par de electrones atrae a ambos núcleos y mantiene unidos a los átomos. Así se explica el enlace entre no metales.

Enlace covalente **coordinado o dativo**: el par de electrones lo aporta el mismo átomo.

### 3.2.2. Resonancia

En ocasiones, los diagramas de Lewis no resultan apropiados para describir la estructura de algunas moléculas, cuya verdadera estructura no se corresponde con la estructura de Lewis que se le asigna. En estos casos se aceptan varias estructuras como probables; si bien, las propiedades de la molécula real no se corresponden con las propiedades de ninguna de las estructuras propuestas. A este fenómeno se le llama resonancia. La verdadera estructura se llama híbrido de resonancia.



La distancia de enlace, en realidad, es igual para los dos átomos de oxígeno, contrariamente a lo parece en la figura (el doble enlace debería ser más corto) por lo que se admite que sean posibles las dos estructuras.

La teoría de Lewis no explica compuestos como el  $\text{BCl}_3$  o  $\text{SF}_6$  ni los que forman los metales de transición, ni permite predecir la geometría de las moléculas. Para explicar estos hechos se usan otras teorías.

### 3.2.3. RPECV (repulsiones entre pares de electrones de la capa de valencia)

Los enlaces covalentes son direccionales, es decir, tienen lugar a lo largo de una determinada dirección. La geometría de la molécula depende de la disposición espacial de los átomos, que está relacionada con la dirección de los enlaces.

Según el modelo RPECV la geometría de las moléculas viene dada por las repulsiones entre los pares de electrones de la capa de valencia y el átomo central. Estos pares de electrones, ya sean compartidos o no, se disponen espacialmente alejándose lo más posible entre sí de manera que las repulsiones entre pares de electrones sean mínimas.

Nº pares compartidos	Nº pares no compartidos	Geometría	Ángulo	Ejemplo
2	-	Lineal	180°	BeCl <sub>2</sub>
3	-	Triangular	120°	BCl <sub>3</sub>
4	-	Tetraédrica	109°	CH <sub>4</sub>
3	1	Piramidal	107°	NH <sub>3</sub>
2	2	Angular	104°	H <sub>2</sub> O

### 3.2.4. Teoría de enlace de valencia

Esta teoría permite explicar la geometría de las moléculas. Considera que únicamente se modifican los orbitales implicados en el enlace. (📖 fig. 12 p. 124).

Según esta teoría, para que se pueda formar enlace, el átomo en cuestión debe tener algún orbital semiocupado. El enlace se debe al solapamiento de dos orbitales atómicos, cada uno de ellos semiocupado. La covalencia de un átomo es el número de orbitales semiocupados de que dispone. En la región internuclear ha aumentado la densidad electrónica; este aumento mantiene unidos a los átomos, al atraer a cada núcleo. Los electrones de los orbitales que se entrelazan deben poseer sus espines opuestos.

El enlace es tanto más fuerte cuanto mayor es la superposición entre orbitales. Si los dos orbitales que se enlazan se superponen frontalmente, el enlace es de tipo sigma ( $\sigma$ ), que es el más fuerte. Si los orbitales se enlazan lateralmente (enlaces dobles y triples) se llama enlace pi ( $\pi$ ), y es más débil.

### 3.3. Hibridaciones

#### BeF<sub>2</sub>

El átomo de berilio no tiene ningún orbital semiocupado. Para explicar el enlace con dos átomos de flúor se admite que tiene lugar la promoción de un electrón del orbital 2s a uno de los orbitales 2p vacíos, con lo que se consiguen dos orbitales semiocupados para formar enlaces.

Para explicar que los dos enlaces formados por el berilio sean iguales entre sí, la teoría de enlace de valencia introduce el concepto de hibridación de orbitales, es decir, combinación de varios orbitales atómicos para obtener otros tantos orbitales híbridos iguales entre sí, pero diferentes de los orbitales atómicos de partida.

Su forma es un lóbulo grande y uno pequeño.

Los orbitales se disponen de manera que las repulsiones entre ellos sean mínimas. La hibridación sp da lugar a una geometría lineal.

#### BF<sub>3</sub>

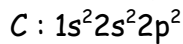
Para este enlace se usa una hibridación sp<sup>2</sup>, que da lugar a una geometría triangular plana :

B : 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>



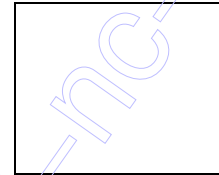
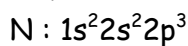
**CH<sub>4</sub>**

La hibridación  $sp^3$  da lugar a una geometría tetraédrica con ángulos de  $109,5^\circ$ .



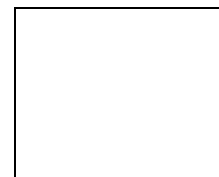
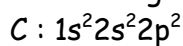
**NH<sub>3</sub>**

Los tres enlaces se deberían disponer en  $90^\circ$  ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ), pero experimentalmente se sabe que forman  $107^\circ$  (geometría piramidal). Esto se debe a que los orbitales  $2s$  y  $2p$  se hibridan, dando lugar a 4 celdas  $sp^3$ , en las que una está ocupada y las otras tres semiocupadas, pudiendo enlazar.



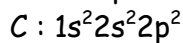
**CH<sub>2</sub>= CH<sub>2</sub> (eteno o acetileno)**

Experimentalmente se sabe que todos los ángulos de enlace son de  $120^\circ$ . La molécula es triangular plana. El doble enlace  $C = C$  está formado por un enlace sigma entre orbitales  $sp^2$ , y por un enlace pi entre orbitales  $2p$  de ambos átomos de carbono perpendiculares al plano de la molécula. Los otros dos enlaces de cada carbono son enlaces sigma con los orbitales  $1s$  de los hidrógenos.



**HC ≡ CH (etino o acetileno)**

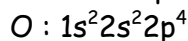
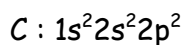
Para explicar que sea una molécula lineal se usa la hibridación  $sp$  :



Triple enlace	Enlace C -H
$sp + sp \rightarrow \sigma$	$sp + 1s \rightarrow \sigma$
$2p_z + 2p_z \rightarrow \pi$	
$2p_y + 2p_y \rightarrow \pi$	



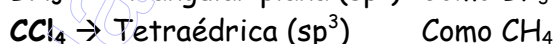
**O = C = O (dióxido de carbono)**



Enlace con un O	Enlace con el otro O
$sp + 2p_x \rightarrow \sigma$	$sp + 2p_x \rightarrow \sigma$
$2p_z + 2p_z \rightarrow \pi$	$2p_y + 2p_y \rightarrow \pi$



Otras hibridaciones :



**3.4. Polaridad de los enlaces**

Consideremos la molécula de cloro. En un enlace covalente se comparte un par de electrones entre dos átomos. Si los dos átomos son iguales (ejemplo:  $Cl_2$ ) ambos atraen por igual el par de electrones. Se dice entonces que el enlace es apolar.

Si, por el contrario, los dos átomos enlazados son diferentes, uno de ellos atrae más hacia sí el par de electrones que el otro. Sobre él aparece una carga parcial negativa, y sobre el otro, una carga parcial positiva. Ahora se dice que el enlace es apolar. Se ha formado un dipolo eléctrico (dos cargas eléctricas del mismo valor y signo opuesto, separadas cierta distancia). El caso extremo de polaridad corresponde a un enlace iónico. La polaridad de un enlace se puede relacionar con la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman. Si ésta es muy grande, el enlace será preferentemente iónico. Si la diferencia es pequeña, el enlace será covalente.

Electroneg. > 2 → iónico    Electroneg. < 1 → covalente    Electroneg. < 2 → mezcla

La polaridad de un enlace se mide mediante el momento dipolar ( $\vec{\mu}$ ), que se define como el producto de la carga por el vector que separa los dos núcleos, con origen en el positivo.

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

Una molécula que tenga enlaces polares puede ser polar o no según su geometría. Si se anulan los momentos dipolares de todos los enlaces la molécula será apolar. Si no se anulan, será polar.

BF <sub>3</sub>	La suma de momentos dipolares es nula	Molécula apolar
H <sub>2</sub> O	La suma de momentos dipolares no es nula	Molécula polar
NH <sub>3</sub>	La suma de momentos dipolares no es nula	Molécula polar
CH <sub>4</sub>	La suma de momentos dipolares es nula	Molécula apolar

### 3.2.5. Propiedades de las sustancias covalentes

#### a) Sustancias moleculares

Están formadas por moléculas individuales (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>...). Hay enlace covalente entre los átomos que componen la molécula y fuerzas intermoleculares entre éstas. Propiedades :

- Bajos puntos de fusión y de ebullición.
- A temperatura y presión ambiente suelen ser gases o líquidos.
- No conducen la corriente en ningún estado.
- Son solubles en disolventes apolares, e insolubles en disolventes polares como el agua.

Si la sustancia covalente es polar (NH<sub>3</sub>...) entonces sí que es soluble en disolventes polares y su disolución acuosa es conductora.

#### b) Sustancias covalentes atómicas

Son sustancias de este tipo el diamante y la sílice. Este tipo de sustancias forman redes cristalinas donde los átomos están unidos por enlace covalente y todo el cristal forma una sola molécula. Propiedades:

- Puntos de fusión y ebullición muy altos (> 1000° C).
- Son muy duras.
- Insolubles en todo tipo de disolventes.
- No conducen la corriente eléctrica en ningún estado.

Este enlace lo forman los elementos que delimitan los metales de los no metales (C, Si...).

### 3.5. Enlace metálico

Los metales forman redes cristalinas. En los vértices de la red se encuentran los átomos de metal y ionizados (cationes), con los electrones moviéndose por los huecos de la red, dado que un par de electrones no está fijo entre dos cationes sino deslocalizado entre varios. A este modelo de enlace se le conoce como nube electrónica. Es posible este tipo de enlace porque los metales poseen baja energía de ionización y orbitales vacíos. Así se explica que los metales sean buenos conductores de la corriente eléctrica y del calor.

- Son sólidos en general (a temperaturas y presiones ambientes).
- Puntos de fusión y ebullición moderados o altos.
- Insolubles.
- Conducen bien la corriente en cualquier estado.

### 3.6. Enlaces entre moléculas

Así como los átomos se unen entre sí formando moléculas, entre éstas también existen fuerzas de unión que permiten explicar la condensación de los gases al ser entregados y o sometidos a presiones elevadas. Las fuerzas entre moléculas las clasifica ambos en dos tipos:

#### 3.6.1. Fuerzas de Van der Waals

Son fuerzas de atracción entre dipolos. Se dan en todo tipo de moléculas ya sean polares o no. Si la sustancia es polar, las fuerzas de Van der Waals se establecen entre dipolos permanentes. Si es no polar, se establece entre dipolos instantáneos. Son débiles comparadas con el enlace covalente y aumentan al aumentar el tamaño de la molécula.

Cuanto más grande es la molécula más probable es que se forme el dipolo instantáneo. Permiten explicar la fusión y ebullición.

#### 3.6.2. Enlace de hidrógeno

Hay sustancias covalentes moleculares (agua...) que presentan unos puntos de fusión y ebullición mayores de lo que cabría esperar según su masa molecular. Esto se debe a que entre sus moléculas se establece un tipo de enlace llamado enlace de hidrógeno. Este enlace se presenta en sustancias en las que el átomo de hidrógeno está unido al otro átomo muy electronegativo y de pequeño tamaño (F, O, N). En estos casos, el átomo de hidrógeno queda cargado con una carga residual positiva y el otro átomo con carga negativa, estableciéndose un enlace entre el extremo positivo de una molécula y el negativo de otra, de manera que el hidrógeno actúa de puente entre dos átomos de distintas moléculas.