

TEMA 3: ENLACE QUÍMICO Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS.

1.- Concepto de enlace químico.

1.1. Introducción.

Las sustancias químicas están formadas por átomos enlazados; sólo los gases nobles son elementos muy poco reactivos, es decir, con muy poca tendencia a unirse consigo mismo o con otros elementos. Para formar estas sustancias, los átomos ponen en juego una serie de fuerzas, globalmente atractivas, que posibilitan la unión estable de unos con otros.

Decimos que el enlace químico es el responsable de la unión estable entre dos o más átomos. Pauling define un *enlace químico* como cualquier tipo de interacción que mantenga unidos entre sí a los átomos de la misma o distinta clase, a los iones, o incluso a las mismas moléculas.

Todo proceso natural tiende a *estabilizarse* de manera espontánea, o lo que es lo mismo, tiende a conseguir un *estado de mínima energía*. En general, podemos afirmar que los átomos se unen formando sustancias compuestas a fin de disminuir la energía interna que poseen, y por tanto, aumentar su estabilidad.

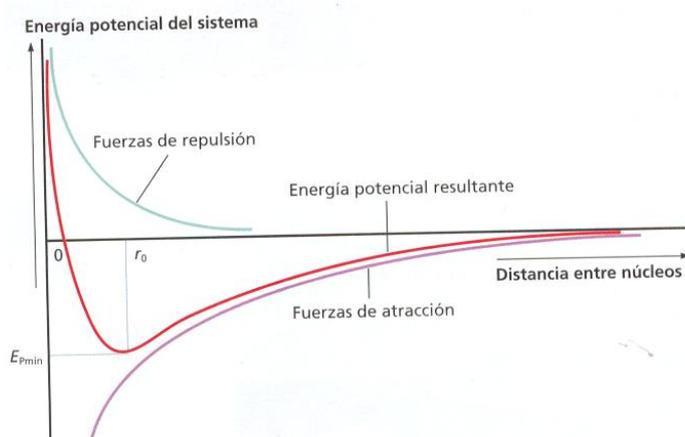
Estructuralmente los enlaces se forman mediante la *transferencia total o parcial de electrones* entre los átomos.

Los científicos postulan modelos para explicar cómo se produce el enlace químico. Dichos modelos deben explicar tres aspectos fundamentales del mismo:

1. Las *proporciones* en que los átomos se hallan en cada sustancia y el número total de átomos en ella.
2. La *geometría espacial* de las moléculas, por ejemplo, el CH_4 espacialmente es un tetraedro.
3. La *energía de enlace* que mantiene ligados los átomos entre sí.

1.2. Enlace químico y estabilidad energética.

Como hemos dicho, los átomos se unen formando sustancias compuestas a fin de rebajar su energía y, por tanto, aumentar su estabilidad. Una forma adecuada para visualizar la formación y características energéticas de los enlaces químicos son las llamadas *curvas de Morse* que, pueden obtenerse de forma experimental, y que muestran la variación de energía que experimenta un sistema formado por dos átomos en función de la distancia que los separa y de las fuerzas de interacción que surgen entre ellos. Si dos átomos están lo suficientemente separados podemos suponer que no ejercen entre sí ninguna influencia mutua y, el sistema posee una energía inicial que podemos considerar nula. Si ambos átomos se van aproximando poco a poco, empieza a ponerse de manifiesto la existencia de *fuerzas atractivas* – que son de largo alcance – de unos núcleos sobre las nubes electrónicas de los otros, lo que produce una disminución energética que estabiliza el sistema.



A medida que disminuye la distancia interatómica, esa situación continúa acentuándose, hasta que comienzan a interaccionar las nubes electrónicas entre sí mediante *fuerzas repulsivas*, cuyo efecto es más destacado a cortas distancias. Entonces el sistema se desestabiliza progresivamente al aumentar su energía asintóticamente hacia valores positivos.

Se obtiene la llamada *curva de estabilidad energética* mediante la representación gráfica

del resultado conjunto de las dos interacciones (Figura). En ella se observa que existe una determinada distancia internuclear para la que el sistema es más estable, pues son máximas las fuerzas atractivas y mínimas las repulsivas. Se la denomina *distancia de enlace* (r_0). A esta distancia le corresponde un valor energético mínimo que es la energía que se desprende en la formación de dicho enlace (E_{enlace}). Cuanto más profundo es el mínimo en la gráfica, mayor es la energía desprendida al formarse el enlace y, por tanto, mayor es la estabilidad de la molécula formada.

La *energía de disociación* es la necesaria para romper un enlace formado. Si comunicamos a los átomos enlazados una energía igual o mayor que la E_{enlace} conseguiremos separarlos totalmente hasta una distancia tal que no ejerzan interacciones entre sí; diremos entonces que se ha roto el enlace químico.

Pero no siempre al aproximar dos átomos se forma una región de estabilidad. Existen casos en los que se observa la formación de una curva de Morse de inestabilidad, que indica que las características de dichos átomos son tales que no llegan a unirse formando una molécula estable, sino que tienden a separarse de forma espontánea. Este es el motivo por el que no existen todas las sustancias que podamos imaginar por mera combinación de los átomos existentes.

1.2. Electronegatividad y tipo de enlace.

El valor relativo de la electronegatividad de los átomos que se enlazan va a determinar su comportamiento y, en consecuencia, el tipo de enlace.

- Si ambos átomos tienen electronegatividades muy diferentes, uno de ellos perderá el electrón (o electrones) del enlace y formará un ion positivo o catión, y el otro los ganará y formará un ion negativo o anión. Entre estos átomos se establecerá un *enlace iónico*.
- Si los dos átomos presentan gran tendencia a atraer los electrones, se enlazarán compartiendo sus electrones de valencia y se formará un *enlace covalente*.
- Si los dos átomos tienen muy poca tendencia a atraer electrones, ambos se desprenderán de sus electrones de valencia y formarán una estructura en la que los cationes se van a estabilizar con los electrones libres; dará lugar a lo que se denomina *enlace metálico*.

1.3. Teoría de Lewis. Representación.

En el año 1923, el químico norteamericano G. N. Lewis ideó una simbología que facilitaba la representación bidimensional de las fórmulas; permitía saber qué átomos estaban enlazados y cómo era el enlace entre ellos.

La *representación de Lewis* toma como base el símbolo del elemento químico y distribuye a su alrededor los electrones de la capa de valencia mediante puntos o cruces. Hasta los cuatro primeros electrones, se colocan uno a cada lado del símbolo (arriba, abajo a derecha y a izquierda), y si el elemento tiene más electrones, se reparten uno a cada lado de los anteriores, formando parejas.

1	2	13	14	15	16	17	18
H •							He ••
Li • • Be • •		• B • • C • • N • • O • • F • •					•• Ne ••
Na • • Mg • •		• Al • • Si • • P • • S • • Cl • •					•• Ar ••
K • • Ca • •		• Ga • • Ge • • As • • Se • • Br • •					•• Kr ••
Rb • • Sr • •		• In • • Sn • • Sb • • Te • • I • •					•• Xe ••
Cs • • Ba • •		• Tl • • Pb • • Bi • • Po • • At • •					•• Rn ••

La *teoría de Lewis* establece que los átomos ganan, pierden o comparten electrones para lograr la configuración electrónica del gas noble más próximo ($ns^2 np^6$), con ocho electrones en su capa de valencia, salvo los elementos de número atómico muy bajo, que tienden a adoptar la del He ($1s^2$). Esto se conoce como *regla del octeto*.

Los átomos que alcancen la configuración del gas noble ganando o perdiendo electrones formarán iones y se unirán entre sí mediante enlace iónico, mientras que los que comparten electrones se unirán por enlace covalente.

No obstante, la simbología de Lewis no predice cómo se disponen los átomos en el espacio; por tanto, para conocer la geometría de las moléculas se necesita otra teoría más avanzada.

2.- Enlace iónico.

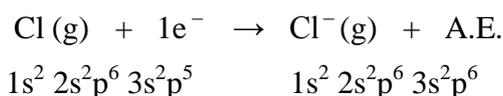
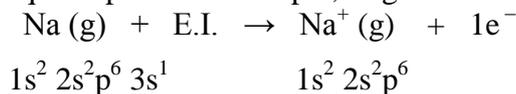
La configuración electrónica de los gases nobles y su gran estabilidad justifican el comportamiento químico de otros elementos, ya que dentro del sistema periódico existen elementos que tienen tendencia a perder electrones, mientras que otros tienen tendencia a ganarlos. Entre los elementos del sistema periódico:

- Los *metales* se caracterizan por tener una energía de ionización y una afinidad electrónica baja. Así los alcalinos presentan una configuración en el último nivel del tipo ns^1 , luego pueden perder el electrón más alejado, dando lugar a un ion con una carga positiva, y conseguir así la configuración del gas noble que le precede en la tabla; excepto el Li, que adquiere la configuración $1s^2$ correspondiente al helio.
- En cambio, los *no metales* tienen energías de ionización relativamente altas, e igual ocurre con sus afinidades electrónicas. Así, los halógenos muestran una estructura electrónica en su último nivel del tipo ns^2p^5 , luego pueden captar un electrón, y obtener la configuración del gas noble contiguo, ns^2p^6 .

Llamamos *valencia iónica* o *electrovalencia* al número de electrones que un átomo puede perder o ganar para adquirir la configuración del gas noble. Así, la electrovalencia de los alcalinos será 1 +, mientras que la de los halógenos será 1 -.

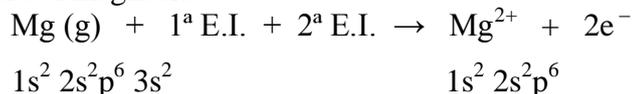
2.1. Enlace iónico, ¿cómo se produce y por qué?

Cuando dos elementos de electronegatividades muy diferentes se acercan, se produce una cesión de electrones desde el elemento menos electronegativo al más electronegativo. Por ejemplo, cuando un átomo de Cl se halla en presencia de un átomo de Na, este último cede un electrón, formando un ion positivo o catión, Na^+ , mientras que el primero lo acepta, originando un ion negativo o anión, Cl^- :



Como consecuencia de la transferencia de un electrón del átomo de Na al de Cl, los dos elementos quedan ionizados. El *enlace iónico* se crea cuando entre los iones que tienen carga de distinto signo se producen fuerzas atractivas de naturaleza eléctrica.

Si el elemento metálico fuera el magnesio:



Es evidente que la unión entre el magnesio y el cloro nunca podrá ser uno a uno, pues el magnesio debe perder dos electrones y el cloro solo acepta uno. La única posibilidad, pues, es que cada átomo de magnesio ceda cada uno de sus dos electrones a dos átomos de cloro siguiendo una relación 1 a 2. Por consiguiente, el esquema de este mecanismo es:



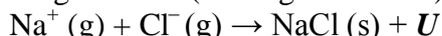
Se produce, de este modo, una atracción electrostática entre iones de carga opuesta.

Siguiendo con el ejemplo del compuesto iónico cloruro de sodio, vamos a analizar su formación desde un punto de vista energético. Teniendo en cuenta que la energía de ionización del sodio es 495,8 kJ/mol y la afinidad electrónica del cloro es $-348,6$ kJ/mol, el balance de energía para el proceso global, según el criterio de signos general de la energía será:

$$\Delta E = -348,6 + 495,8 = +147,2 \text{ kJ/mol}$$

El valor global positivo implicaría que la formación del NaCl es energéticamente desfavorable. Esto contradice la experiencia, ya que en la naturaleza es más abundante el NaCl que el Na y el Cl₂. Y es aún más desfavorable si pensamos que el Na está en estado sólido y necesita energía para pasar al estado gaseoso (energía de sublimación), mientras que al Cl₂ hay que comunicarle la energía necesaria para que se rompan sus moléculas (energía de disociación).

El desajuste se resuelve si tenemos en cuenta que los iones se ordenan en una red cristalina sólida, proceso en el que se libera gran cantidad de energía: que, en el caso del cloruro de sodio es de 787 kJ/mol. Esta energía se denomina energía de red (o energía reticular) y se representa por la letra *U*:



La energía de red (*U*) es la energía que se desprende al formarse un mol de cristal iónico a partir de sus iones componentes en estado gaseoso. (También será la energía que hay que comunicar a un mol de compuesto iónico para que sus iones se separen a una distancia tal que dejen de interactuar). Un cristal iónico será, por tanto, más estable cuanto mayor sea su energía reticular.

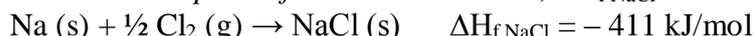
2.2. Ciclo de Born-Haber.

Un ciclo de Born-Haber es un ciclo termodinámico en el que se estudian, desde el punto de vista energético, todos los procesos que intervienen en la formación de un mol de un compuesto iónico a partir de los elementos que lo integran; estos elementos se encuentran en su estado termodinámico más estable.

Ciclo de Born-Haber para el NaCl.

El proceso global comprende la formación de un mol de NaCl (s) a partir de los elementos que lo integran en su estado más estable [Na (s) y Cl₂ (g)].

La energía del proceso se llama *entalpía de formación* del NaCl, $\Delta H_{f, \text{NaCl}}$.

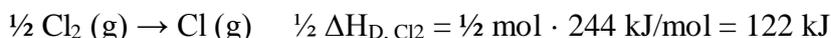


Este proceso global comprende los siguientes procesos elementales:

1. Sublimación del Na (s) a Na (g), para obtener los átomos de Na aislados:



2. Disociación de las moléculas del Cl₂ (g) para obtener átomos de Cl aislados. En este proceso hay que disociar $\frac{1}{2}$ mol de moléculas de cloro:



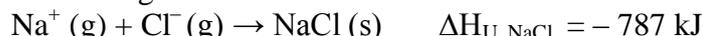
3. Ionización del Na (g) a Na⁺ (g) (primera energía de ionización del Na):



4. Ionización del Cl a Cl⁻ (g) (primera afinidad electrónica del cloro):



5. Energía de red, que es la energía que se desprende al formarse un mol de NaCl (s) a partir de los iones constituyentes en estado gaseoso:

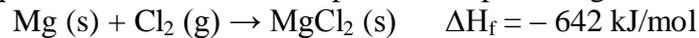


Según el principio general de conservación de la energía, la energía del proceso global es la suma de las energías de los procesos elementales que lo integran:

$$\Delta H_{f, \text{NaCl}} = \Delta H_{S, \text{Na}} + \frac{1}{2} \Delta H_{D, \text{Cl}_2} + \Delta H_{EI, \text{Na}} + \Delta H_{AE, \text{Cl}} + \Delta H_{U, \text{NaCl}}$$

Ciclo de Born-Haber para el MgCl₂.

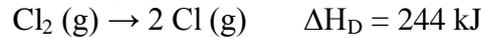
Corresponde a una estequiometría diferente, del tipo AB_2 . El proceso global es:



1. Sublimación del Mg (s) a Mg (g) para obtener átomos de Mg aislados:



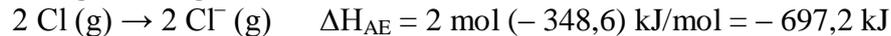
2. Disociación de las moléculas de $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ para obtener átomos de Cl aislados:



3. Ionización del Mg (g) a $\text{Mg}^{2+} \text{ (g)}$:



4. Ionización del Cl (g) a $\text{Cl}^- \text{ (g)}$:



5. Energía de red, que es la energía que se desprende al formar un mol de $\text{MgCl}_2 \text{ (s)}$ a partir de los iones correspondientes en estado gaseoso:



Teniendo en cuenta el principio de conservación de la energía:

$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_D + \Delta H_{1^a + 2^a \text{ EI}} + 2 \Delta H_{\text{AE}} + \Delta H_U$$

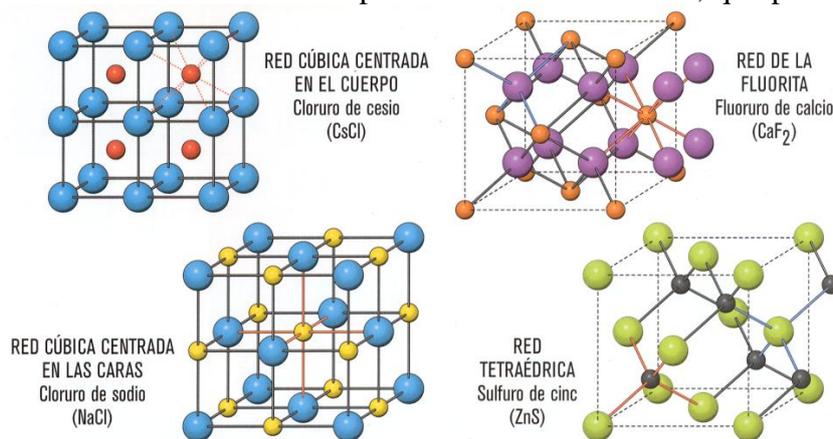
2.3. Estructura de los cristales iónicos.

Los iones que forman un compuesto iónico se ordenan internamente siguiendo una estructura geométrica perfectamente definida y forman una red cristalina o cristal iónico. Podemos distinguir en ella una forma básica que se denomina *celda unidad*, que se repite indefinidamente en todo el cristal.

La forma en que se disponen los iones constituyentes de una red cristalina iónica depende, fundamentalmente de la *proporción de aniones y cationes* (los iones se agruparán en la red de forma que se mantenga su electroneutralidad) y de sus *respectivos tamaños* (el valor del radio de los iones marcará las distancias de equilibrio a las que estos se situarán entre sí por simple cuestión del espacio que ocupan en la red).

Para analizar la estructura cristalina de un compuesto iónico, nos podemos fijar en la ordenación interna de sus aniones y cationes. Cada uno de ellos forma una estructura que se repite, y que variará en cada caso dependiendo del tamaño relativo de sus iones y de la estequiometría del compuesto.

Las redes cristalinas más simples son las redes cúbicas, que pueden ser cúbica centrada en el cuerpo,



con un ion en cada uno de los vértices y otro en el centro del cubo; cúbica centrada en las caras, con un ion en cada uno de los vértices y otro en el centro de las caras del cubo. Además existen redes tetraédricas, hexagonales, etc.

En una red cristalina iónica, los aniones y cationes se disponen de la forma más favorable energéticamente, que es aquella que procura la máxima

separación posible entre los iones del mismo signo de manera que disminuya la fuerza de repulsión. Asimismo, cada catión se encontrará rodeado en sus inmediaciones por aniones y viceversa.

Se llama *índice de coordinación* al número de iones de un tipo que rodean a otro ion de signo opuesto en su esfera más próxima. Su valor es una característica fundamental del tipo de red que se forma.

En la tabla siguiente se dan los valores del índice de coordinación del anión y del catión en función de la relación entre sus radios y de la estequiometría del compuesto.

$r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$	> 0,732		0,732 – 0,414		0,414 – 0,255
Estequiometría	CsCl	CaF ₂	NaCl	TiO ₂	ZnS
IC catión	8	8	6	6	4
IC anión	8	4	6	3	4

Se observa que, cuando el compuesto es del tipo AB, como el CsCl, el índice de coordinación del anión es el mismo que el del catión; pero si el compuesto es del tipo AB₂, como el CaF₂, el índice de coordinación de uno de los iones es el doble que el de otro, tal y como exige el hecho de que el compuesto ha de ser neutro. Esos índices de coordinación establecen las disposiciones espaciales de los iones, lo que determinará, en definitiva, el tipo de red cristalina.

2.4. Factores que afectan a la fortaleza del enlace iónico.

La estabilidad de un compuesto iónico viene determinada por su entalpía de formación (ΔH_f); así, cuanto más negativa sea esta, más estable será el compuesto con respecto a los elementos que lo integran.

La energía de red es una medida de la estabilidad del cristal iónico, y cuanto mayor sea, más difícil será romper el cristal.

Cualitativamente, la energía reticular, dado el carácter electrostático que posee la interacción entre iones, depende de:

- *La carga iónica.* Cuanto mayor sea la carga, mayor será la intensidad con la que interaccionan los iones, y la energía reticular.
- *La distancia interiónica.* Cuanto menor sea la distancia entre los iones, mayor será la interacción, y el valor de la energía reticular.
- *La disposición de los iones dentro de la red.* Según la distribución de los iones dentro de la estructura cristalina, pueden obtenerse distintos valores de la energía reticular para compuestos de valores semejantes de la distancia interiónica y de la carga, ya que la influencia de un ion sobre el resto no sólo se extiende a sus inmediatos, sino a todos los iones de la red.

En un compuesto iónico no se establece un único enlace entre un ion positivo y un ion negativo, sino que se forma un cristal en el que existen muchos iones positivos y negativos colocados de forma ordenada, por lo que a diferencia de lo que sucede con los compuestos covalentes, los compuestos iónicos no forman moléculas. Cuando expresamos la fórmula de un compuesto iónico, estamos indicando en qué proporción se combinan los átomos de los elementos que lo forman; se trata de su fórmula empírica.

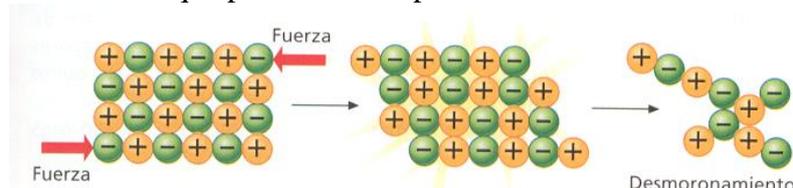
2.7. Propiedades de los compuestos iónicos.

Algunas de las propiedades físicas que presentan los compuestos iónicos, como ocurre con los puntos de fusión y ebullición, la dureza, la solubilidad o la conductividad eléctrica, están relacionadas directa o indirectamente con su energía reticular.

El enlace iónico se forma cuando los iones de signo contrario se atraen con fuerzas muy intensas de naturaleza electrostática. Por tanto, los *compuestos iónicos* son:

- *Sólidos cristalinos a temperatura ambiente.* Las intensas fuerzas de naturaleza electrostática ordenan a los iones dentro de una red cristalina (centrada en el espacio, centrada en las caras, tetraédrica, etc.)

- *Sólidos con altos puntos de fusión y ebullición.* Sólo a temperaturas elevadas se consigue aportar la suficiente energía para alcanzar la energía reticular de la red, es decir, para vencer las interacciones electrostáticas y separar los iones de la red cristalina.
- *Duros.* Las fuerzas electrostáticas entre los iones de la red cristalina hacen que sean muy difícil romper los enlaces, es decir, rayarlos. Un compuesto iónico será tanto más duro cuanto mayor energía reticular posea.
- *Frágiles.* Una fuerza lateral aplicada sobre un cristal produce un desplazamiento de las capas de iones, de forma que cuando los iones del mismo signo coinciden, se originan fuerzas de repulsión de naturaleza electrostática que provocan la ruptura del cristal.



- *Solubilidad en agua o en disolventes polares.* Un disolvente polar debilita las fuerzas electrostáticas entre los iones de la red, lo que provoca, generalmente, su desmoronamiento. Una vez separados, los iones se rodean de moléculas de agua, lo que impide que interactúen entre ellos.



La solubilidad de los compuestos iónicos varía según la energía reticular:

- Un sólido será «soluble» cuando su energía reticular sea inferior a la energía de hidratación de sus correspondientes iones.
- Un sólido será «insoluble», si su energía reticular es mayor que la energía de hidratación. Naturalmente no hay nada soluble o insoluble en términos absolutos.
- *Buenos conductores de la corriente eléctrica en estado fundido, o disueltos en agua.* Los iones libres que se forman al romperse la red o al producirse el proceso de disolución explican la conductividad que presentan. Sin embargo, en estado sólido los compuestos iónicos no conducen la corriente eléctrica, ya que los iones ocupan posiciones fijas y no existen cargas en libertad.

A.1. Sean dos elementos A y B cuyos números atómicos son $Z(A) = 28$ y $Z(B) = 35$. En caso de que los elementos A y B se pudieran combinar para formar un compuesto estable y neutro, ¿qué fórmula crees más probable para este compuesto?

A.2. Supongamos que los sólidos cristalinos de cada uno de los grupos siguientes cristalizan en la misma red: I) NaF, KF, LiF; II) NaF, NaCl, NaBr; III) MgS, CaS. a) ¿Cuál es el compuesto de mayor energía reticular de cada grupo?; b) ¿Cuál es el compuesto de menor punto de fusión de cada grupo?

A.3. Indica cómo aplicarías el ciclo de Born-Haber para el cálculo de la energía reticular del fluoruro de litio y calcula el calor de formación de dicho compuesto a partir de los siguientes datos: Energía de sublimación del Li: 155,4 kJ/mol; Potencial de ionización del Li: 520 kJ/mol; Energía de disociación del $F_2 = 150,5$ kJ/mol; Afinidad electrónica del flúor = -332 kJ/mol; Energía reticular del LiF = -1021 kJ/mol.

3.- Enlace covalente.

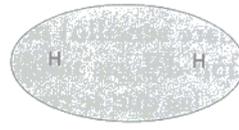
El *enlace covalente* se establece cuando se combinan elementos con electronegatividades altas y parecidas (elementos no metálicos). El enlace se produce porque los átomos comparten electrones de la capa de valencia.

- Cuando dos átomos que se combinan tienen la misma electronegatividad, los electrones compartidos pertenecen por igual a ambos átomos; en tal caso, se dice que es un *enlace covalente apolar*.
- Cuando se combinan átomos con distinta electronegatividad, los electrones compartidos se distribuyen de forma asimétrica y más próximos al elemento con mayor electronegatividad; se forma entonces un *enlace covalente polar*.

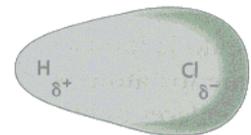
Un enlace covalente polar es un enlace covalente con cierto carácter iónico; la proporción depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos que se enlazan, como se observa en la tabla de más abajo.

Podemos decir que sobre el elemento más electronegativo aparece una carga parcial negativa (δ^-), y sobre el otro, una carga parcial positiva (δ^+).

Diferencia de EN entre X e Y	Tipo de enlace X - Y
> 1,7	Princip. Iónico
0,4 - 1,7	Covalente polar
< 0,4	Princip. Covalente
0	Covalente apolar



enlace covalente apolar



enlace covalente polar

Tipos de sustancias covalentes

- En la mayoría de las sustancias covalentes, los enlaces se establecen entre un pequeño número de átomos que forman la molécula. Son las sustancias *covalentes moleculares*. En una muestra de estas sustancias hay el número correspondiente de moléculas. Un ejemplo es el agua, H_2O ; en un vaso de agua hay moléculas de agua.
- También hay sustancias formadas por muchos átomos unidos por enlaces covalentes. En ellas no existen moléculas, sino redes cristalinas de muchos átomos que dan lugar a sustancias en estado sólido; se llaman *sólidos covalentes*, como el diamante, el grafito, etc.

3.1. Teoría de Lewis aplicada al enlace covalente.

Cuando los elementos no pueden cumplir la regla del octeto ganando o perdiendo algunos electrones, lo podrán hacer compartiendo electrones. Esta es la solución habitual cuando se enlazan átomos a los que les faltan algunos electrones para alcanzar la estructura de gas noble. Se produce entonces un *enlace covalente*, y la estructura que se forma es una *molécula covalente*.

Por ejemplo, la molécula diatómica de hidrógeno, H_2 , se forma al compartir el único electrón que poseen ambos átomos de hidrógeno:



Lewis pensó que el par de electrones compartido atraía a los núcleos entre los que estaba situado y, así, los mantenía unidos. De esta forma también se pueden explicar la molécula de cloro, Cl_2 . Existen moléculas en las que los átomos sólo pueden alcanzar la estructura de gas noble cuando se unen entre sí mediante dos o tres pares de electrones compartidos. En estas moléculas el número de pares electrónicos compartidos se llama *orden o multiplicidad de enlace*. Un ejemplo es la formación de la molécula de oxígeno (O_2) donde los átomos de oxígeno tienen que compartir dos pares de electrones para alcanzar la configuración del octeto. Los dos pares compartidos dan lugar a un *enlace doble*. En la molécula de nitrógeno (N_2), los átomos necesitan compartir tres pares de electrones para alcanzar el octeto. Los tres pares compartidos originan un *enlace triple*.

Enlace sencillo	Enlace doble	Enlace triple
$\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \rightarrow :\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}: \rightarrow :\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}:$	$\cdot\ddot{\text{O}}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \rightarrow \ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}} \rightarrow \ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$	$\cdot\ddot{\text{N}}\cdot + \cdot\ddot{\text{N}}\cdot \rightarrow :\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}: \rightarrow \ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{N}}$

Los electrones que se comparten formando un enlace covalente reciben el nombre de *electrones de enlace*, mientras que el resto de electrones que completan el octeto y que no se encuentran involucrados en el enlace, se denominan *electrones de no enlace o pares no enlazantes*.

Un enlace: HCl $\text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \rightarrow \text{H}:\ddot{\text{Cl}}: \rightarrow \text{H}-\ddot{\text{Cl}}:$	Dos enlaces: H ₂ O $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \rightarrow \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \rightarrow \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
Tres enlaces: NH ₃ $3\text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{N}}\cdot \rightarrow \text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \rightarrow \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$	Cuatro enlaces: CH ₄ $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{C}}\cdot \rightarrow \text{H}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \rightarrow \text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H}$

El enlace covalente también se puede dar en moléculas heteronucleares como agua, H₂O, amoníaco, NH₃ o metano, CH₄. Como se observa cada átomo dispone de ocho electrones a su alrededor, excepto los de H, cuya configuración completa es de solo dos electrones (configuración del He):

La formación de un enlace doble o triple implica una unión más fuerte entre los átomos, ya que al aumentar los pares de electrones compartidos, se incrementan las fuerzas de atracción entre éstos y los núcleos. Esto hace que en un enlace múltiple:

- La distancia entre los dos núcleos, denominada *longitud de enlace*, sea menor que en un enlace sencillo.
- La energía necesaria para romper el enlace, denominada *energía de disociación*, sea mayor que en el caso de un enlace sencillo.

Para establecer las estructuras de Lewis en sustancias no tan simples podemos hacer uso de las siguientes reglas:

1. Colocar los átomos de la molécula de la forma más simétrica posible.
2. Determinar los electrones disponibles en la capa externa de cada uno de los átomos de la molécula. Si la molécula es una especie cargada, anión o catión, añadimos un electrón por cada carga negativa, y restamos uno por cada carga positiva (A).
3. Calcular el total de electrones que caben en la capa de valencia de todos los átomos de la molécula (N).
4. El número total de electrones compartidos se obtiene al restar los disponibles de los que caben, es decir, $N - A$.
5. Colocar el resultado anterior, es decir, los pares electrónicos compartidos, enlazando los átomos.
6. Colocar el resto de los electrones como pares no compartidos para completar el octeto de todos los átomos.

Ejemplo 1: Dibujar la estructura de Lewis del dióxido de carbono:
Podemos hacer un cuadro como el siguiente:

Elemento	Estructura	Electrones de valencia	Capacidad de la capa de valencia
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	8
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	8

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 6 \cdot 2 = 16$

Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 2 = 24$

Electrones compartidos: $N - A = 24 - 16 = 8$ (cuatro enlaces)

Electrones restantes: $16 - 8 = 8$ (cuatro pares)

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente entre los átomos: $O = C = O$

Ejemplo 2: Dibujar la estructura de Lewis para el H_2SO_4

Elemento	Estructura	Electrones de valencia	Capacidad de la capa de valencia
S	$[Ne] 3s^2 3p^4$	6	8
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	8
H	$1s^1$	1	2

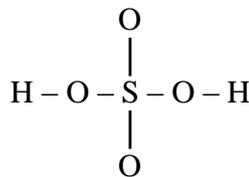
Electrones de valencia disponibles: $A = 6 + 6 \cdot 4 + 2 \cdot 1 = 32$

Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 4 + 2 \cdot 2 = 44$

Electrones compartidos $N - A = 44 - 32 = 12$ (seis enlaces)

Electrones restantes: $32 - 12 = 20$ (diez pares)

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



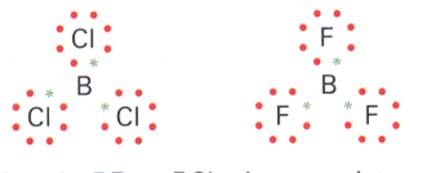
A.4. Escribe las fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies: COF_2 ; ClO_3^- ; HCN ; CCl_2F_2 .

Más allá de la regla del octeto.

Aunque la regla del octeto justifica la formación de la mayor parte de los compuestos químicos, existen otros compuestos que forman enlaces covalentes, existen otros compuestos que forman enlaces covalentes y comparten más o menos pares de electrones de los necesarios para obtener la configuración de gas noble.

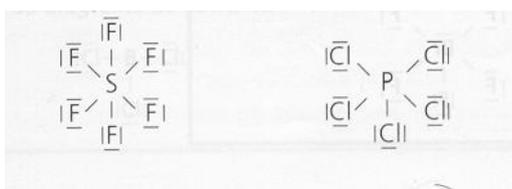
Octetos incompletos.

El boro, el aluminio y otros elementos forman compuestos sin que sus átomos lleguen a completar el octeto, ya que sus electrones de la capa de valencia no les permiten formar más enlaces, es lo que ocurre, por ejemplo, en el tricloruro de boro o el trifluoruro de boro.



Octetos ampliados.

La regla del octeto se basa en que ocho electrones completan una capa de valencia con un orbital s y tres orbitales p. No obstante, la posibilidad de formar más enlaces de los que permite dicha regla se da en elementos del *tercer período y posteriores*. A partir del tercer período aparecen los orbitales tipo d,



de energía parecida a los de tipo s y p del mismo nivel, y cuando un átomo utiliza los orbitales 3d de su capa de valencia, puede albergar más de 8 electrones, que son los que podría colocar en sus orbitales 3s y 3p. Esto permite formar más enlaces de los previstos por la regla de Lewis como ocurre, por ejemplo en el hexafluoruro de azufre, SF₆, o en el pentacloruro de fósforo, PCl₅, donde el átomo central comparte sus 6 electrones de la capa de valencia (en el caso del S) o 5 (en el caso del P), formando 6 o 5 enlaces respectivamente llegando a tener 12 o 10 electrones:

Moléculas con un número impar de electrones.

Cuando los electrones de valencia del conjunto de átomos de una molécula suman un número impar, al menos uno de estos átomos no conseguirá completar su octeto. Es el caso del monóxido de nitrógeno (NO) o del dióxido de nitrógeno, (NO₂) que presentan un electrón desapareado en el átomo de N:

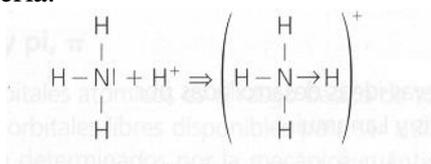


3.2. Enlace covalente dativo o coordinado.

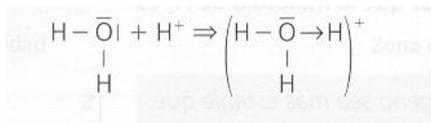
Un enlace covalente entre dos átomos consiste, en esencia, en dos electrones compartidos que, en la mayoría de los casos, son aportados uno por cada átomo.

Pero, a veces, ambos electrones son aportados por el mismo átomo. El enlace resultante tiene las mismas características que un enlace covalente ordinario, ya que los electrones son, de hecho, indistinguibles. Se denomina enlace covalente dativo o covalente coordinado. A veces se representa el enlace dativo como una flecha dirigida del átomo dador al receptor (A→B). El ion amonio o el ion hidronios son buenos ejemplos.

El *ion amonio*, NH₄⁺, se forma por reacción entre la molécula de amoníaco y un protón. El N de la molécula de NH₃ posee un par solitario de electrones. En cambio, el ion H⁺ posee un orbital completamente vacío al haber perdido su único electrón. El solapamiento de los orbitales de uno y otro permite compartir los dos electrones del N con la formación de un enlace covalente dativo. La notación de Lewis de la reacción sería:



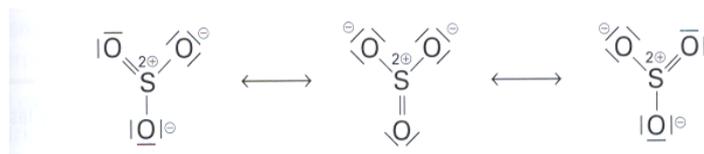
El *ion hidronios*, H₃O⁺, a semejanza del caso anterior, se forma por reacción de la molécula de agua y un ion H⁺. En este caso, el O de la molécula de H₂O posee dos pares de electrones solitarios. Uno de ellos puede ser compartido con el ion H⁺, de modo que también aquí se forma un enlace covalente dativo:



A.5. La especie BCl₄⁻ se forma mediante el proceso BCl₃ + Cl⁻ → BCl₄⁻. Explica mediante diagramas de Lewis que tipo de enlace o enlaces pueden darse.

3.3. Resonancia.

En bastantes casos es posible escribir más de una estructura de Lewis para la misma molécula o ion. Por ejemplo, para la molécula de trióxido de azufre, SO₃, se pueden escribir las siguientes estructuras:

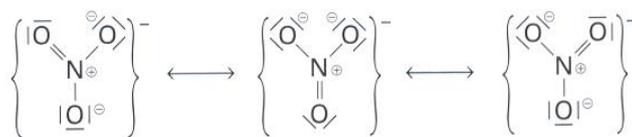


Las tres estructuras se diferencian solo en la posición que ocupa el doble enlace. Ya que los tres átomos de oxígeno son idénticos, las tres estructuras tienen la misma energía. Además, se comprueba experimentalmente que los tres enlaces S – O tienen la misma longitud y energía de enlace, de modo que, en un momento dado, es indistinguible cuál de los O está enlazado mediante un doble enlace al S y cuál no. Por tanto, representar una sola de las estructuras no sería adecuado y se prefiere considerar que la molécula es una mezcla de las tres.

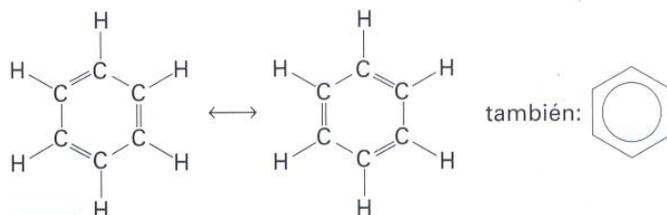
En general, se llama *híbrido de resonancia* a la mezcla de estructuras, y se llama *forma o estructura de resonancia* a cada una de ellas.

La *resonancia* no debe ser considerada como un cambio alternativo de la molécula de una forma a otra, sino, más bien, una mezcla de las diversas estructuras.

El ion nitrato es otro ejemplo de resonancia:



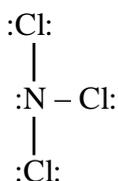
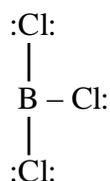
Pero quizá el ejemplo más conocido es el del benceno, cuyas estructuras de resonancia ya fueron propuestas por Kekulé en 1865:



El benceno se representa habitualmente como un hexágono con un círculo inscrito para simbolizar la equivalencia de las posibles estructuras y que, de hecho, todos los enlaces C – C son equivalentes.

4.- Teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV).

El enlace covalente, a diferencia del enlace iónico, es direccional. Por ello, cuando estudiamos moléculas poliatómicas con tres o más átomos, surgen las siguientes preguntas: ¿cómo estarán distribuidos los enlaces en el espacio?, ¿qué implicaciones tendrá la estructura de las moléculas en las propiedades de las sustancias? Las propiedades que observamos en las sustancias son fruto de su estructura interna. Pero no siempre son fáciles de justificar, como ocurre con el BCl₃ y el NCl₃. El BCl₃ es un gas cuyo punto de ebullición es de 12° C, mientras que el NCl₃ hierve a 71° C. Ambas sustancias forman moléculas de tamaño similar en las que el átomo central establece tres enlaces covalentes con átomos de cloro. Su distinto punto de ebullición indica que existen diferencias en el enlace entre sus moléculas, lo cual tiene que ser debido a que presentan una geometría diferente. Efectivamente, si hacemos la representación de Lewis de ambas, observaremos que el B está rodeado por tres pares electrónicos de enlace, mientras que el N tiene, además, un par electrónico no enlazante.



La TRPECV fue desarrollada por los británicos Sidgwick y Powell y predice la forma de las moléculas sencillas y sus ángulos de enlace a partir de sus estructuras de Lewis.

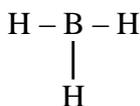
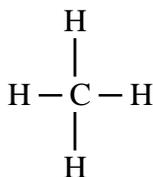
Las posiciones de los pares de electrones del átomo central de una molécula obedecen a que:

- Tanto los pares de electrones que forman enlace como los pares no enlazantes se sitúan tan lejos como sea posible los unos de los otros debido a que se repelen eléctricamente. Esto determina la disposición tanto de los pares enlazantes como los no enlazantes.
- El efecto repulsivo de un par no enlazante es mayor al de un par enlazante, de modo que las fuerzas de repulsión entre pares de electrones se ordenan: p.n.e – p.n.e > p.n.e – p.e > p.e – p.e
- Los dos pares de electrones de un enlace doble o los tres de un enlace triple mantienen a los átomos unidos en las mismas posiciones que un enlace simple. Por ello, al dilucidar la forma de moléculas con dobles o triples enlaces, los pares de electrones de los enlaces múltiples se toman como si se tratase de un único par.

Para determinar las estructuras geométricas de las moléculas distinguiremos dos casos: las moléculas cuyo átomo central sólo tiene pares enlazantes y aquellas cuyo átomo central tiene pares enlazantes y pares no enlazantes.

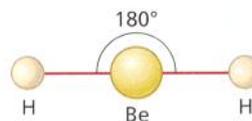
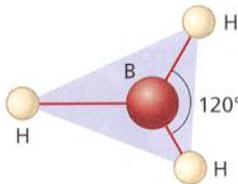
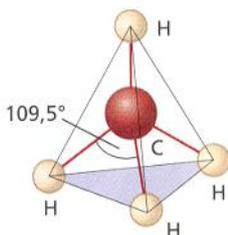
4.1. Moléculas cuyo átomo central sólo tiene pares enlazantes.

Las moléculas de metano, CH_4 , trihidruro de boro, BH_3 , e hidruro de berilio, BeH_2 , de acuerdo con sus estructuras de Lewis, son ejemplos de moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres.



Según el modelo TRPECV, ¿qué ángulos formarán, en cada caso, los enlaces covalentes de las moléculas de CH_4 , BH_3 y BeH_2 ?

La molécula de metano, CH_4 , presenta cuatro pares de electrones compartidos o enlazantes. La repulsión entre ellos hace que los átomos de hidrógeno ocupen los vértices de un tetraedro regular, con el carbono en el centro. El ángulo que forman entre sí los enlaces $\text{H} - \text{C}$ es de $109,47^\circ$.



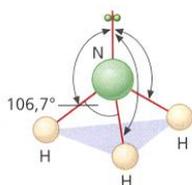
La molécula de trihidruro de boro, BH_3 , presenta un átomo central rodeado por tres pares de electrones enlazantes que se distribuirán, para minimizar las repulsiones, hacia los vértices de un triángulo equilátero, formando entre sí un ángulo de 120°

La molécula de hidruro de berilio, BeH_2 , contiene sólo dos pares de electrones compartidos. Estos pares de electrones se sitúan a la máxima distancia uno del otro, dando lugar a una distribución lineal, en la que ambos pares forman un ángulo de 180° .

Tipo de molécula	Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Distribución de los pares electrónicos	Geometría de la molécula
AB ₂	BeCl ₂		2		Lineal
AB ₃	BF ₃		3		Plana trigonal
AB ₄	CH ₄		4		Tetraédrica

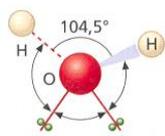
4.2. Moléculas cuyo átomo central tiene pares enlazantes y pares no enlazantes.

Existen moléculas, como la de amoníaco, NH₃, o la de agua, H₂O, en las que el átomo central presenta pares de electrones libres. ¿Cómo afectará este hecho a su estructura?



La molécula de amoníaco, NH₃, tiene un átomo central rodeado por tres pares de electrones enlazantes y un par de electrones no enlazantes. De acuerdo con ello, los pares de electrones se disponen formando una distribución tetraédrica.

Sin embargo, el par no enlazante, al no estar compartido, estará más atraído por el núcleo y aumentará la repulsión que ejerce sobre los pares enlazantes. Se justifica así el ángulo experimental que presentan entre sí los enlaces N – H, que es de 106,7°.



La molécula de agua, H₂O, según su estructura de Lewis, contiene dos pares de electrones enlazantes y dos pares no enlazantes. Los cuatro pares de electrones se repelen entre sí dando lugar, al igual que en el amoníaco, a una distribución tetraédrica.

Las repulsiones entre los pares no enlazantes hacen que los ángulos de enlace se contraigan aún más, justificando de esta forma el ángulo experimental que presentan los enlaces H – O, que es de 104,5°

Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares libres	Distribución de los pares electrónicos	Geometría de la molécula
SO ₂		2	1		Angular
H ₂ O		2	2		Angular
NH ₃		3	1		Piramidal trigonal

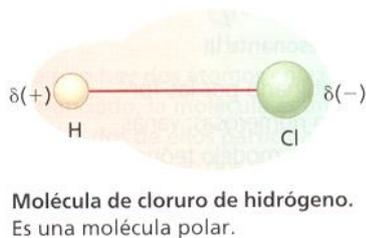
4.3. Polaridad de un enlace y polaridad de las moléculas.

Hasta el momento, hemos estudiado dos tipos de enlace químico: el enlace iónico y el enlace covalente.

En los compuestos iónicos, como el NaCl o el KF, existe una transferencia neta de electrones de un átomo a otro. En las moléculas diatómicas homonucleares, como H₂ o Cl₂, los electrones compartidos están simétricamente distribuidos alrededor de ambos núcleos, presentando lo que se denomina un *enlace covalente apolar*.

Entre ambos casos límite encontramos numerosas situaciones en las que la diferencia de electronegatividad de los átomos implicados no da lugar a una transferencia neta de carga (formación de iones), pero origina una distribución desigual de los electrones que participan en el enlace, y se forma lo que conocemos como un *enlace covalente polar*. En este último caso, el enlace presenta características comunes a los dos casos extremos e ideales del enlace químico.

En los enlaces covalentes entre átomos de diferentes elementos, como en los casos: H – Cl, N – H, C – O, etc., los electrones enlazantes no se hallan igualmente compartidos, a causa de la diferencia de electronegatividad entre los elementos que participan. Existe un desplazamiento de la densidad electrónica hacia uno de los átomos, dando como resultado un predominio de la carga negativa, $\delta(-)$, sobre el átomo más electronegativo, y un predominio de carga positiva, $\delta(+)$, sobre el átomo con menos electronegatividad. *Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos, mayor será la polaridad o el carácter iónico del enlace.*



Así, en la molécula de cloruro de hidrógeno, HCl, se crea una distribución asimétrica de la densidad de carga; el par de electrones compartidos se halla desplazado hacia el átomo de cloro. Los electrones situados entre los dos núcleos quedan más cerca del átomo de cloro que del de hidrógeno, y se origina una «pequeña carga positiva» cerca del átomo de hidrógeno. Estas cargas, iguales y de signo contrario, constituyen lo que conocemos como un *dipolo*.

La medida cuantitativa de la polaridad de los enlaces covalentes se hace mediante la magnitud denominada momento dipolar.

El momento dipolar μ es una magnitud vectorial cuyo módulo se define como el producto de la distancia d que separa dos cargas de igual magnitud y de signo contrario por el valor absoluto Q de una de ellas. Su sentido es desde la carga positiva a la negativa. (Su unidad es el debye, D, siendo $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$)

Una molécula poliatómica decimos que está polarizada si tiene un momento dipolar resultante. Éste es

	CO ₂	BCl ₃	H ₂ O	NH ₃
Estructura de Lewis				
Geometría molecular	Lineal O—C—O	Triangular plana 	Angular 	Piramidal triangular
Enlaces polarizados	2 Los $\vec{\mu}$ se anulan.	3 Los $\vec{\mu}$ se anulan.	2 Hay $\vec{\mu}$ resultante.	3 Hay $\vec{\mu}$ resultante.
Momento dipolar resultante	$\mu_r = 0$ No polarizada	$\mu_r = 0$ No polarizada	$\mu_r = 1,87 \text{ D}$ Dipolo	$\mu_r = 1,46 \text{ D}$ Dipolo

la suma vectorial de los momentos bipolares de los enlaces presentes en la molécula.

Estas moléculas pueden constituir dipolos dependiendo de varios factores, como:

- La presencia de enlaces polarizados.
- La orientación de los enlaces polarizados.

La importancia de la forma geométrica es determinante: una molécula que posee varios momentos dipolares puede no estar polarizada si la suma vectorial de estos momentos es nula. En tal caso, los centros de distribución de cargas positivas y negativas coinciden con el centro geométrico de la molécula.

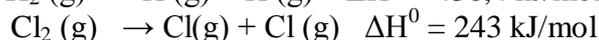
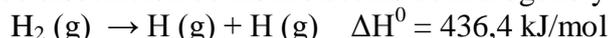
A.6. Dadas las moléculas: CCl₄, BF₃, PCl₃, BeI₂ a) Representa sus estructuras de Lewis; b) Predice la geometría de cada una de ellas según la TRPECV; c) Indica la polaridad de cada una de las moléculas.

5.- Teoría del enlace de valencia.

5.1. Teoría del enlace de valencia.

La teoría del enlace de valencia surgió cuando las nuevas ideas desarrolladas por la mecánica cuántica se aplicaron a las teorías de Lewis y Langmuir.

Los valores de las energías de disociación de las moléculas de hidrógeno y cloro son:

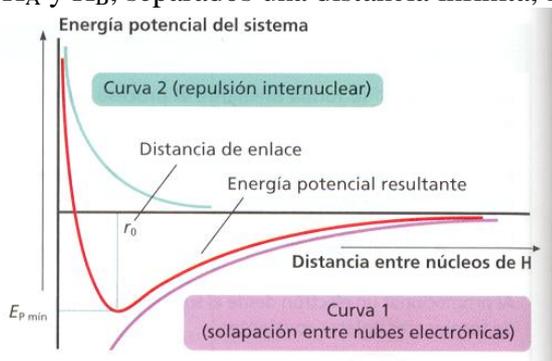


Estos datos indican que para romper el enlace H – H se requiere más energía que para romper el enlace Cl – Cl, por ello podemos afirmar que la molécula de H₂ es más estable que la molécula de Cl₂.

¿Cómo podemos justificar que la molécula de hidrógeno sea más estable que sus átomos por separado?

¿Por qué la molécula de hidrógeno es más estable que la de cloro?

El estudio energético de la formación de la molécula de hidrógeno a partir de dos átomos de hidrógeno H_A y H_B, separados una distancia infinita, muestra que:



En la curva 1, a medida que los átomos se acercan, las fuerzas de atracción reducen la energía del sistema, y de esta forma el sistema tiende a alcanzar la máxima estabilidad. Esta energía llega a ser mínima a cierta distancia, r_0 , llamada *distancia internuclear*. Si los átomos se siguen acercando, las fuerzas de repulsión aumentarán, la energía del sistema será mayor, y el enlace será menos estable.

Por el contrario, la curva 2 indica que la energía del sistema aumenta a medida que los átomos se acercan,

debido al incremento de las fuerzas de repulsión.

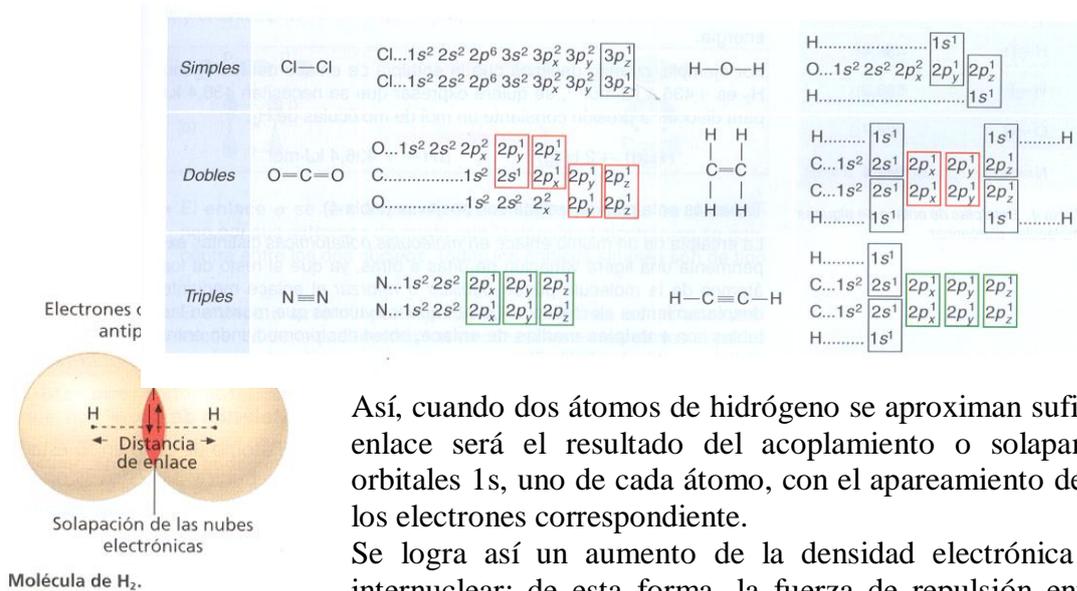
La teoría del enlace de valencia, propuesta por W. Heitler y F. London en 1927, se basa en el principio de exclusión de Pauli: un orbital atómico puede contener como máximo dos electrones, siempre que sus espines sean antiparalelos.

El *enlace covalente* consiste en el emparejamiento de electrones con espines opuestos. Los electrones ya apareados no formarán enlaces; por tanto, un elemento puede formar un número de enlaces covalentes igual al número de electrones desapareados del átomo en su estado fundamental, o en alguno de sus estados excitados (*valencia covalente o covalencia: entendida como el número de enlaces covalentes que puede formar un elemento, lo que depende del número de electrones desapareados*).

Elemento	Estructura electrónica	Covalencia	Elemento	Estructura electrónica	Estructura promocionada	Covalencia
H	1s ¹	1	Be	1s ² 2s ²	1s ² 2s ¹ p _x ¹	2
O	1s ² 2s ² p _x ² p _y ¹ p _z ¹	2	B	1s ² 2s ² p _x ¹	1s ² 2s ¹ p _x ¹ p _y ¹	3
N	1s ² 2s ² p _x ¹ p _y ¹ p _z ¹	3	C	1s ² 2s ² p _x ¹ p _y ¹	1s ² 2s ¹ p _x ¹ p _y ¹ p _z ¹	4
F	1s ² 2s ² p _x ² p _y ² p _z ¹	1	P	[Ne] 3s ² p _x ¹ p _y ¹ p _z ¹	[Ne] 3s ¹ p _x ¹ p _y ¹ p _z ¹ d ¹	5

En algunos elementos, el número de enlaces que forman es mayor que el de electrones desapareados que poseen (ver en la tabla anterior los elementos de la derecha). Este hecho se debe a la *promoción electrónica: un electrón, en un orbital completo, se sitúa en un orbital vacío de mayor energía dentro del mismo nivel*.

Esto explica que muchos elementos tengan covalencia múltiple, ya que pueden desaparear un número variable de electrones. Por ejemplo, el fósforo puede utilizar en sus compuestos la covalencia 3, en su estructura fundamental, o la 5, en su estructura promocionada, como observamos en la tabla anterior. En el cuadro siguiente se muestran diversos ejemplos de moléculas, indicando el emparejamiento de electrones para formar enlaces covalentes.



Así, cuando dos átomos de hidrógeno se aproximan suficientemente, el enlace será el resultado del acoplamiento o solapamiento de dos orbitales 1s, uno de cada átomo, con el apareamiento de los espines de los electrones correspondiente.

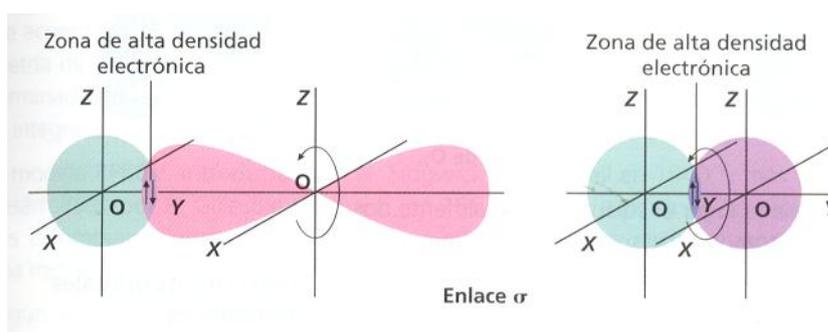
Se logra así un aumento de la densidad electrónica en el espacio internuclear; de esta forma, la fuerza de repulsión entre los núcleos disminuye, lo que conduce a un mínimo en la curva de energía potencial del sistema en función de la distancia

Por el contrario, si los espines son paralelos, la curva de energía potencial no presenta un mínimo; la probabilidad de encontrar el par de electrones en la zona internuclear será menos probable y, en consecuencia, los núcleos se repelerán al no haber electrones que los apantellen. No hay formación de enlace.

5.2. Enlaces sigma, σ , y pi, π .

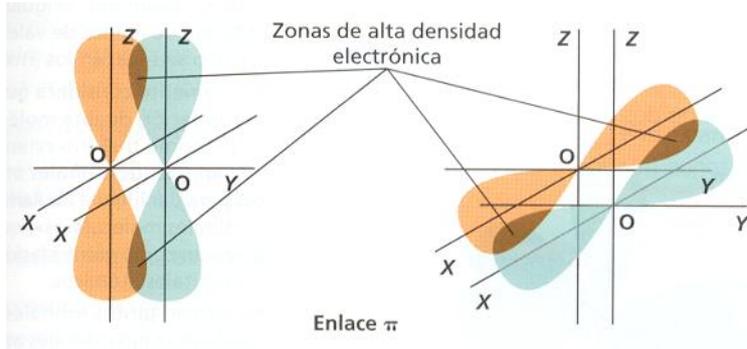
El solapamiento de orbitales atómicos es el rasgo básico de todos los enlaces covalentes. Los tipos de orbitales libres disponibles para ser utilizados en la formación de enlaces vienen determinados por la mecánica cuántica. El solapamiento (es decir, acercamiento y superposición) entre los orbitales se realiza a lo largo de una determinada orientación, lo que confiere a estos enlaces un carácter direccional.

- Cuando el solapamiento es *frontal*, esto es, sobre el mismo eje, tanto de orbitales s como de orbitales p consigo mismos o entre sí, el enlace se denomina *enlace sigma*, σ . En él, la región de densidad electrónica máxima rodea al eje internuclear.



En el enlace sigma puede existir libre giro de un átomo con respecto al otro, ya que la zona de solapación entre las nubes electrónicas no se modifica.

- Si el solapamiento es *lateral*, es decir sobre ejes paralelos, de los orbitales p, se denomina *enlace pi*, π . El enlace pi no rodea completamente al eje internuclear, deja una zona de densidad electrónica nula.



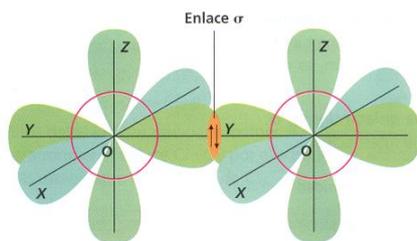
En el enlace pi no puede existir libre giro de un átomo con respecto a otro, ya que la zona de solapación entre las nubes electrónicas desaparecería, y se rompería el enlace.

Cuanto mayor sea el solapamiento entre los orbitales, tanto más estable será el enlace, por tanto, los

enlaces sigma son más estables que los pi.

Vamos a ver como la teoría del enlace de valencia puede explicar las moléculas de cloro, Cl_2 , oxígeno, O_2 y nitrógeno N_2 .

Molécula de Cl_2

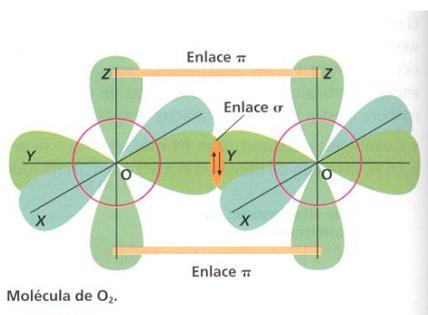


Molécula de Cl_2 .

El átomo de cloro en su estado fundamental presenta la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Posee un electrón desapareado en un orbital $3p$.

La unión entre los dos átomos de cloro se produce por el solapamiento entre dos orbitales $3p$, cada uno de ellos con un electrón desapareado y con espines opuestos que forman un enlace sigma.

Molécula de O_2

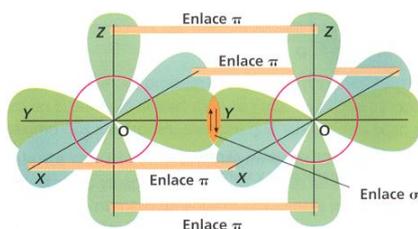


Molécula de O_2 .

El átomo de oxígeno en su configuración más estable tiene la siguiente distribución electrónica: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Posee dos electrones desapareados en dos orbitales del tipo $2p$.

La unión entre dos átomos de oxígeno tiene lugar al solaparse frontalmente dos orbitales $2p$, uno de cada uno de los átomos, y al solaparse lateralmente los dos orbitales $2p$ restantes, cada uno de ellos con un electrón desapareado y con espines opuestos, en el primer caso se forma un enlace sigma, y en el segundo, un enlace pi.

Molécula de N_2



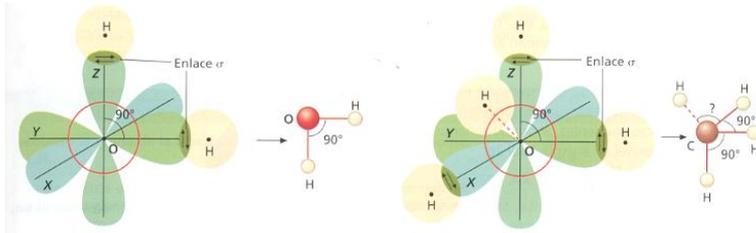
Molécula de N_2 .

La configuración del nitrógeno, $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, presenta tres electrones desapareados.

Cuando dos átomos de nitrógeno se unen, dos orbitales $2p$, cada uno de un átomo diferente, se solapan frontalmente, dando lugar a un enlace sigma. El resto de los orbitales $2p$ se solapan lateralmente, originando dos enlaces pi.

6.- Hibridación de orbitales atómicos.

Según la teoría del E.V., un enlace covalente se forma cuando se solapan dos orbitales, cada uno de ellos con un electrón desapareado, y con espines opuestos. Como los orbitales atómicos son direccionales, los enlaces químicos deben ser también direccionales. La dirección del enlace formado será aquella en la que el solapamiento entre los dos orbitales atómicos sea mayor.



De acuerdo con ello, la *molécula de agua*, H_2O , se forma cuando solapan dos orbitales 1s de los átomos de hidrógeno con dos orbitales 2p del oxígeno. El máximo solapamiento tiene lugar en la dirección de los ejes coordenados, donde se encuentran los orbitales p, y por ello el ángulo de

enlace en la molécula de agua debería ser de 90° .

El caso de la *molécula de metano*, CH_4 , presenta un carbono tetravalente, por tanto, para justificar esta valencia es necesario que un electrón promocione desde el orbital 2s a un orbital 2p vacío. La energía que se necesita para que salte este electrón se compensa con la energía que se libera al formarse la molécula. Entonces, el carbono puede formar cuatro enlaces; tres enlaces equivalentes y perpendiculares entre sí, al solaparse sus tres orbitales p con tres orbitales 1s de otros tantos hidrógenos, y un enlace que puede tener lugar en cualquier dirección, al solaparse su orbital 2s con el orbital 1s del hidrógeno.

Sin embargo, se comprueba experimentalmente que:

- Los enlaces en la molécula de agua presentan un ángulo de $104,5^\circ$
- Los cuatro enlaces del metano son equivalentes, y el ángulo de enlace es de $109^\circ 28'$.

¿Cómo podemos explicar estos hechos?

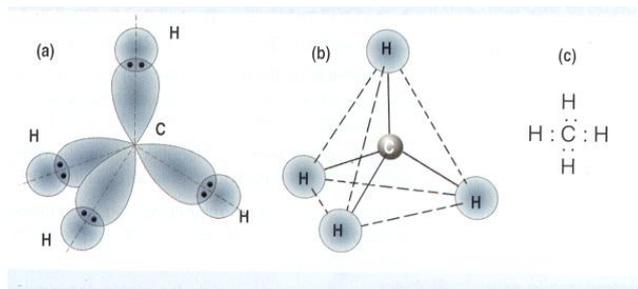
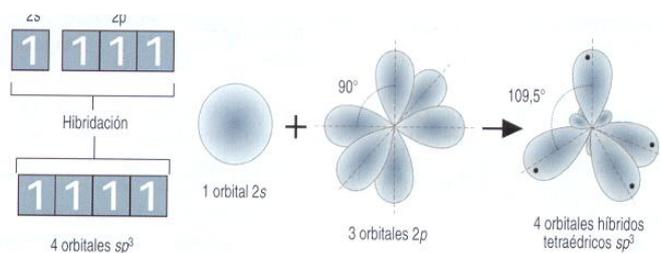
Las discrepancias surgidas entre los ángulos de las moléculas predichos por la teoría del E.V. y los ángulos medidos experimentalmente se resuelven mediante la *teoría de hibridación de orbitales*, propuesta por Pauling y Slater.

Mediante el proceso de hibridación, algunos orbitales atómicos redistribuyen su carácter particular y originan nuevos *orbitales híbridos equivalentes entre sí en forma y energía*; su forma y orientación dependen del tipo de hibridación. La orientación adoptada por los orbitales híbridos condiciona la forma geométrica de las moléculas. En otras palabras: la hibridación es el proceso mediante el cual los orbitales atómicos de un átomo se combinan para dar lugar a otros nuevos, *orbitales híbridos*, de modo que en los enlaces se favorezca el máximo solapamiento y se minimice la energía.

A continuación exponemos brevemente las tres formas más simples de hibridación, denominadas sp^3 , sp^2 y sp .

Hibridación sp^3

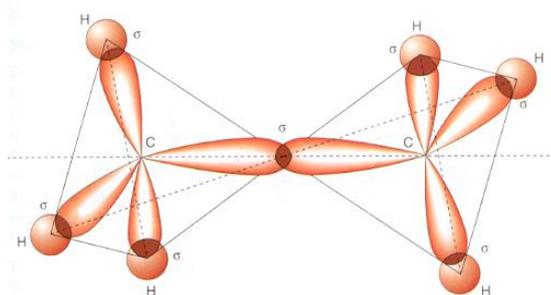
La hibridación de un orbital s y tres orbitales p produce cuatro orbitales híbridos sp^3 . Los orbitales sp^3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, formando entre sí ángulos de $109,5^\circ$



Mediante este tipo de hibridación se explica, entre otras, la estructura del metano.

La molécula de metano, CH₄, según los datos experimentales, contiene cuatro enlaces C – H exactamente iguales que forman entre sí ángulos de 109° 28’.

Para explicar este hecho hemos de admitir que los cuatro orbitales atómicos puros, uno s y tres p, se combinan entre sí y forman cuatro nuevos orbitales idénticos en forma y energía denominados *orbitales híbridos sp³*, y que se orientan en el espacio de manera que las repulsiones electrónicas sean mínimas. Se encuentran, por tanto, formando ángulos de 109° 28’. Cada átomo de hidrógeno se solapa frontalmente con uno de los orbitales híbridos, formando un enlace tipo σ.

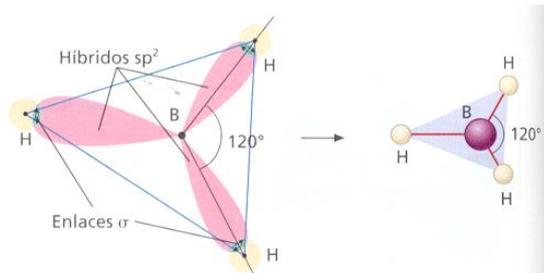
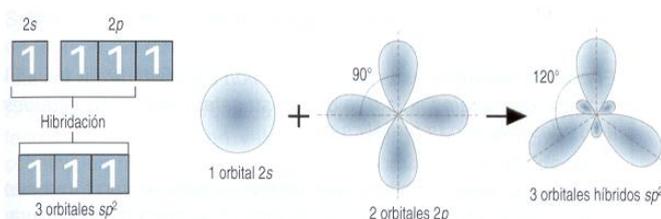


Los enlaces simples del carbono (C – C) en los compuestos orgánicos se observan, por ejemplo, en la molécula de etano (CH₃ – CH₃): en ella existen cuatro enlaces σ para cada carbono, tres por solapamiento entre orbitales híbridos sp³ del carbono y puros 1s del

hidrógeno, y el cuarto entre híbridos sp³ de los dos carbonos.

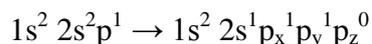
Hibridación sp²

Cuando se combinan un orbital s con dos orbitales p se forman tres orbitales híbridos sp². Los nuevos orbitales están situados en un mismo plano y forman entre sí ángulos de 120°. Se mantiene un orbital p sin hibridar.



La molécula de trihidruro de boro, BH₃, muestra tres enlaces B – H equivalentes que forman entre sí ángulos de 120°.

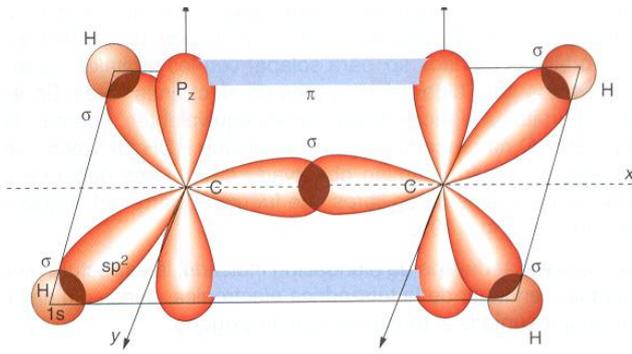
El boro, de acuerdo con su configuración electrónica, 1s² 2s² 2p¹, presenta tres electrones de valencia y puede formar tres enlaces covalentes, al promocionar un electrón desde un subnivel de energía 2s al 2p:



Para explicar el ángulo experimental, se deben formar, a partir de los tres orbitales atómicos uno s y dos p, tres orbitales híbridos sp² con ángulos entre sí de 120°.

Los orbitales híbridos, cada uno con un electrón desapareado, forman enlaces σ con los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno.

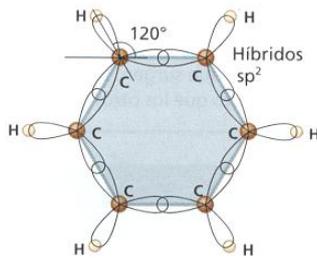
En los compuestos orgánicos con doble enlace ($C = C$, hidrocarburos etilénicos), por ejemplo, en la molécula de eteno ($CH_2 = CH_2$), los datos experimentales nos indican que los ángulos de enlace $H - C - H$ y $C = C - H$ son de 120° , y que las distancias de enlace $C - H$ son todas iguales. Para justificar estos resultados, el carbono debe presentar una hibridación sp^2 . Cada uno de los tres orbitales híbridos formados contiene un electrón desapareado. El cuarto electrón se halla en un orbital $2p$ puro, perpendicular al plano formado por los orbitales híbridos.



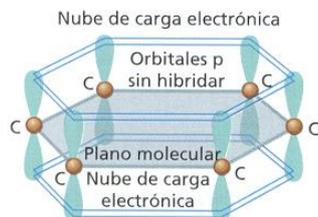
La unión entre los dos átomos de C se realiza mediante el solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp^2 , formando un enlace σ , y por el solapamiento lateral de dos orbitales $2p$ puros originando un enlace π . A su vez, el resto de los orbitales híbridos sp^2 se solapa con los orbitales $1s$ de los átomos de H , dando lugar a cuatro enlaces σ . También podemos explicar usando la teoría de la hibridación la molécula de benceno.

La geometría de la molécula de C_6H_6 es la de un hexágono regular; además es plana. En el plano molecular, cada C presenta hibridación sp^2 de los cuatro orbitales de valencia del C , sólo se hibridan tres y el cuarto permanece sin hibridar.

Los orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero, y forman, por tanto, un ángulo entre sí de 120° , mientras que el orbital no híbrido permanece en una dirección perpendicular al plano de la molécula. Cada orbital híbrido se enlaza con el del carbono vecino mediante solapamiento frontal σ , y el tercero se utiliza para el enlace con cada uno de los hidrógenos.

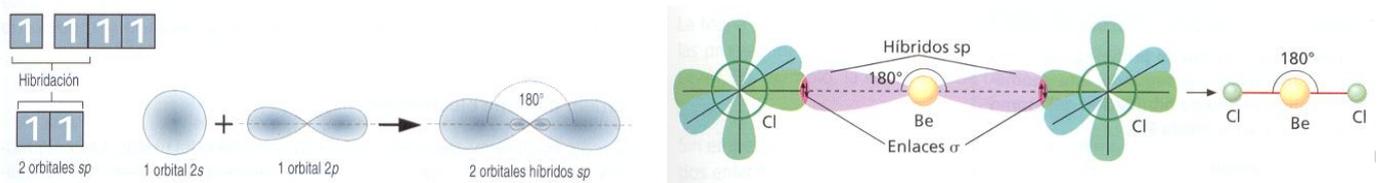


Los orbitales no hibridados tienen una dirección perpendicular al plano de la molécula, y se enlazan entre sí mediante solapamiento π ; esto genera una nube de densidad electrónica por encima y por debajo del plano molecular, que ofrece una gran estabilidad a todo el conjunto.



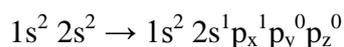
Hibridación sp

Los orbitales sp se forman por combinación de un orbital s con uno p . Los nuevos orbitales son lineales, por lo que forman un ángulo de 180° . En cada átomo se mantienen dos orbitales sin hibridar.



En el dicloruro de berilio, $BeCl_2$, los datos experimentales indican que el ángulo de enlace $Cl - Be - Cl$ es de 180° , y que las distancias de enlace $Cl - Be$ son iguales para ambos enlaces. Para justificar

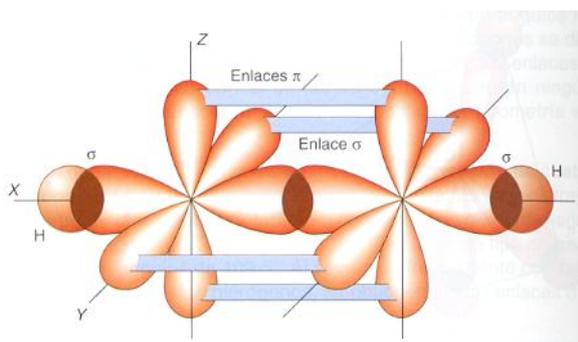
estos resultados, el berilio debe formar dos enlaces covalentes, al promocionar un electrón desde el subnivel de energía 2s al 2p:



Los orbitales 2s y 2p se combinan para formar dos orbitales híbridos equivalentes, llamados orbitales sp . Estos orbitales, cada uno con un electrón desapareado, se separan por fuerzas de repulsión electrostática, formando un ángulo de 180° .

Cada orbital híbrido se solapa frontalmente con uno de los orbitales 3p de un átomo de cloro, dando lugar a dos enlaces covalentes σ .

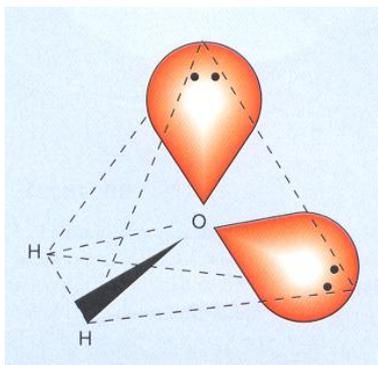
En los compuestos orgánicos con triple enlace ($C \equiv C$, hidrocarburos acetilénicos) cada carbono presenta hibridación sp , manteniendo dos orbitales p sin hibridar, cada uno con un electrón desapareado, para crear el triple enlace. La orientación espacial será la lineal (ángulos de 180°)



Como ejemplo veamos el acetileno ($HC \equiv CH$) cuyos carbonos presentarán cada uno un enlace σ por solapamiento frontal entre los orbitales sp de ambos, así como otro enlace σ cada uno por solapamiento con los orbitales 1s de los hidrógenos correspondientes; los dos orbitales p puros – que no

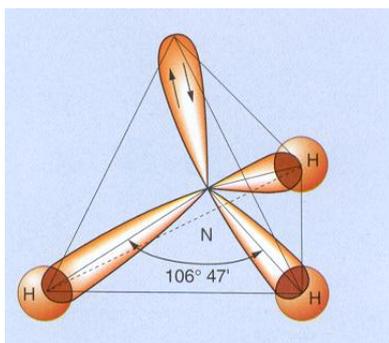
sufrieron hibridación – de cada carbono constituirán sendos solapamientos laterales perpendiculares entre sí, produciéndose dos enlaces π que, junto con el σ anterior conforman el característico triple enlace acetilénico, que podemos observar en la figura.

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



Si estudiamos por ejemplo la molécula de agua, que tiene dos pares electrónicos libres procedentes del átomo de oxígeno, podemos observar que tendrá dos de los orbitales híbridos sp^3 para solapar con los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno, y otros dos para albergar los pares de electrones libres. En este caso se dice que son orbitales híbridos sp^3 no equivalentes. Además, la geometría molecular del agua no presenta ángulos de enlace HOH de $109,5^\circ$ sino un poco menores. Así, el ángulo anómalo observado de 10° es debido a la repulsión interelectrónica entre los pares libres que fuerza el cierre del ángulo de los enlaces entre átomos.

Como se observa a pesar del tipo de hibridación indicado, la estructura molecular será de tipo angular, en lugar de la tetraédrica electrónica, pues sólo hay dos átomos – los hidrógenos – unidos al átomo central de oxígeno.



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

Se observa también que la existencia de grupos voluminosos unidos al átomo central modifica el ángulo de enlace esperado, simplemente por mera cuestión del tamaño que ocupan estos átomos; es lo que se llama efecto estérico.

A.7. Analiza la estructura de las siguientes moléculas: $\text{CH}_3\text{-COOH}$ y $\text{CH}\equiv\text{C-NH}_2$

7.- Fuerzas intermoleculares.

Hemos interpretado los enlaces como fuerzas que se dan en el interior de las moléculas, es decir, intramoleculares. Pero también existen interacciones entre las moléculas: *las fuerzas intermoleculares*. *Las fuerzas intermoleculares son las fuerzas de atracción existentes entre las moléculas de las sustancias covalentes.*

Estas fuerzas están presentes en las sustancias covalentes cuando están en estado sólido o líquido. Cuando se disminuye suficientemente la temperatura de un gas, al mismo tiempo que disminuye la energía cinética media de las moléculas, aparecen las fuerzas atractivas intermoleculares, pasando la sustancia al estado líquido y, posteriormente, al sólido.

En general, las fuerzas intermoleculares son *mucho más débiles* que las intramoleculares o a las que mantienen unidos a los cationes y aniones en la red iónica. Se requiere, por ejemplo, menos energía, 41 kJ para hervir un mol de agua que para dissociar un mol de enlace O – H del agua, 930 kJ. En el primer caso sólo se requiere romper las uniones intermoleculares, mientras que en el segundo deben deshacerse los enlaces covalentes.

Los puntos de fusión y de ebullición proporcionan una información útil acerca de la mayor o menor magnitud de las fuerzas intermoleculares: cuanto más bajos son aquellos, menores son las fuerzas.

Las fuerzas intermoleculares pueden ser de dos clases: *fuerzas de Van der Waals* y *enlace de hidrógeno*.

7.1. Fuerzas de Van der Waals.

Con el nombre de fuerzas de Van der Waals suelen agruparse distintas clases de interacciones intermoleculares de naturaleza electrostática: *fuerzas dipolo-dipolo*, *fuerzas dipolo-dipolo inducido* y *fuerzas de dispersión*.

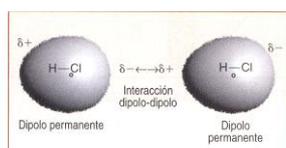


Fig. 12. Fuerzas entre dipolos.

➤ Fuerzas dipolo-dipolo.

Son fuerzas atractivas que aparecen entre dipolos eléctricos constituidos por moléculas polares. Cuanto mayor es el momento dipolar de las moléculas, mayor es la fuerza atractiva.

Es el caso, por ejemplo, de las interacciones entre moléculas HCl en estado líquido o sólido.

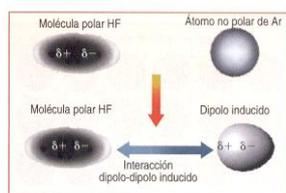


Fig. 13. Fuerzas entre dipolo y dipolo inducido.

➤ Fuerzas dipolo-dipolo inducido.

Las moléculas polarizadas próximas a las moléculas o átomos neutros no polares pueden provocar en éstos un desplazamiento de la capa electrónica transformándolos en dipolos inducidos. Entre el dipolo permanente y el dipolo inducido aparece una débil fuerza atractiva.

Ejemplo: las interacciones entre las moléculas polares de HF y los átomos de Ar.

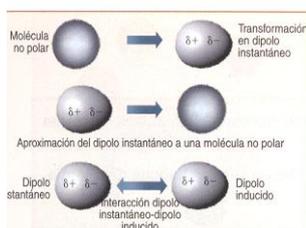


Fig. 14. Fuerzas entre dipolo instantáneo e inducido.

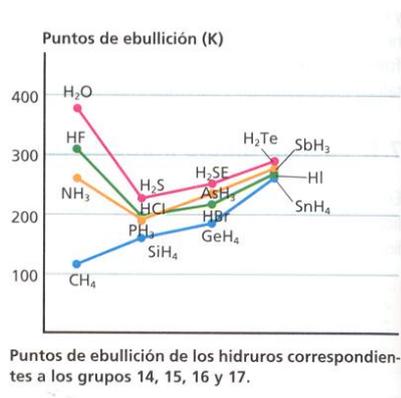
➤ Fuerzas de dispersión.

Son las fuerzas atractivas que aparecen entre moléculas no polarizadas. Por ejemplo, entre los átomos de He, entre las moléculas de O₂, de N₂ y otras.

La existencia de estas fuerzas se explica admitiendo que en un momento dado la molécula no polar experimenta un ligero desplazamiento de la carga electrónica formándose un *dipolo instantáneo*. La distribución de la carga cambia rápidamente, de modo que el momento bipolar promedio es nulo. Pero el dipolo instantáneo puede polarizar otra molécula cercana formándose un *dipolo inducido*. A temperaturas bajas, la atracción entre dipolos mantiene las moléculas en estado líquido o sólido.

Estas fuerzas son de naturaleza débil y aumentan con el volumen atómico, ya que cuanto mayor sea el número de niveles energéticos, más fácilmente se deformará o distorsionará la distribución electrónica, al estar los electrones menos atraídos por el núcleo.

7.2. Enlace de hidrógeno.



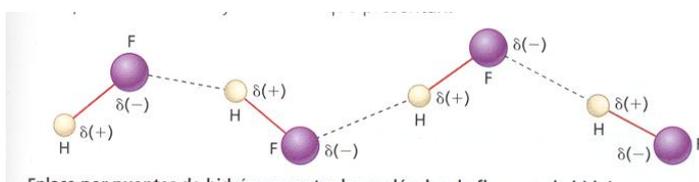
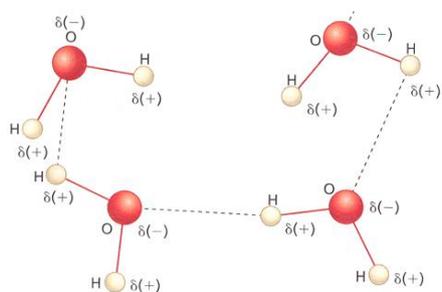
En la figura adjunta vemos los puntos de ebullición de las combinaciones del hidrógeno con los elementos de los grupos 14, 15, 16 y 17. En ella observamos que los puntos de ebullición del HF, H₂O y NH₃ son considerablemente más altos de lo que cabría esperar (igual ocurriría con los puntos de fusión). Por tanto, entre las moléculas de estos compuestos deben existir fuerzas más intensas que en el resto de los hidruros.

Los resultados anómalos de estos compuestos sólo pueden explicarse si suponemos que intervienen fuerzas intermoleculares mucho más intensas que las que actúan en el resto de los hidruros el grupo: dipolo-dipolo y dipolo inducido-dipolo inducido.

Así, en la *molécula de H₂O*, la gran diferencia entre las electronegatividades de los átomos que la forman origina un desplazamiento de la nube electrónica hacia el átomo más electronegativo, el oxígeno. Mientras, en el átomo de hidrógeno, debido a su pequeño volumen, se crea una fuerte densidad de carga positiva.

La carga positiva localizada en un volumen pequeño atrae fuertemente a los dos pares de electrones no compartidos del oxígeno de otra molécula; estos electrones están muy localizados, dado el pequeño volumen que ocupa el oxígeno. Esta fuerza atractiva que se manifiesta es de tipo dipolo-dipolo.

En el amoníaco, NH₃, también aparece este comportamiento, pero debido a la menor electronegatividad del nitrógeno, las fuerzas de atracción entre sus moléculas son más débiles que en el agua.



Este tipo de enlace que aparece en todas aquellas sustancias que presentan átomos de hidrógeno unidos a átomos de elementos muy electronegativos y de volumen pequeño (F, O y N), se conoce con el nombre de *enlace por puentes de hidrógeno* o *enlace de hidrógeno*, porque el átomo de hidrógeno hace de puente de unión entre las moléculas.

Aunque los enlaces de hidrógeno son débiles, comparados con los enlaces iónicos o covalentes, al repetirse muchas veces, originan polimerización del agua $(\text{H}_2\text{O})_n$, del amoníaco $(\text{NH}_3)_n$ y del fluoruro de hidrógeno $(\text{HF})_n$. Para romper estas uniones es necesario consumir grandes cantidades de energía, lo que justifica los altos puntos de fusión y ebullición que presentan.

El enlace de hidrógeno no sólo se da entre moléculas inorgánicas sencillas como las que hemos descrito, sino en cualquier situación en la que el átomo de hidrógeno se encuentre con una marcada densidad de carga positiva, y junto a átomos muy electronegativos como ocurre en compuestos orgánicos tales como alcoholes, fenoles, ácidos, aminas y amidas.

Algunas macromoléculas, como las proteínas o los ácidos nucleicos también presentan enlaces de hidrógeno. En particular, en el ADN los enlaces de este tipo son lo suficientemente fuertes como para mantener las dos cadenas unidas formando la característica doble hélice.

8.- Propiedades de las sustancias covalentes.

El enlace covalente se encuentra presente en una gran cantidad de sustancias que denominamos *sustancia covalentes*. Aunque sus propiedades son muy variadas, pueden clasificarse en dos grupos:

- *Sustancias moleculares*, formadas por moléculas propiamente dichas
- *Sustancias atómicas o sólidos reticulares*, constituidos por redes de átomos, que no forman moléculas en el sentido estricto.

Sustancias moleculares:

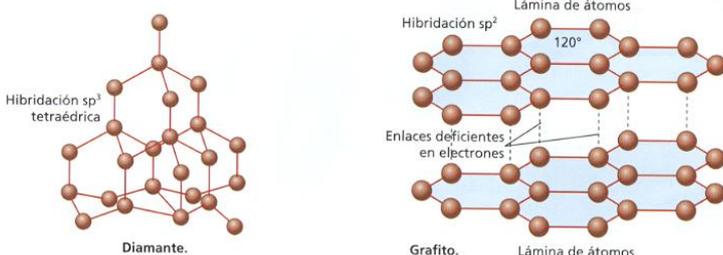
La mayor parte de las sustancias covalentes pertenecen a este grupo, en las que hay elementos, como He, Cl_2 , O_2 , N_2 , y compuestos, como H_2O , NH_3 , H_2SO_4 , C_4H_{10} , SO_3 .

- En las condiciones estándar, pueden ser:
 - *Gases*, como O_2 , N_2 , Cl_2 , CO_2 , C_3H_8
 - *Líquidos*, como H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Br_2
 - *Sólidos*, como I_2 , S_8 , P_4 , naftaleno $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$.
- En estado sólido, todas ellas forman redes cristalinas constituidas por moléculas unidas mediante débiles fuerzas internucleares
- Sus *puntos de fusión y de ebullición* son, por lo general, bajos, ya que para fundir o hervir estas sustancias sólo es preciso romper las débiles fuerzas existentes entre sus moléculas. Estas temperaturas aumentan conforme crece la polaridad y el tamaño de las moléculas.
- *No son conductoras térmicas ni eléctricas*, ya que los electrones permanecen vinculados a los átomos que participan en los enlaces. Tampoco existen iones con carga neta.
- Son generalmente *insolubles en disolventes polares*, como el agua, y *solubles en líquidos covalentes orgánicos*, como benceno C_6H_6 , hexano C_6H_{14} y tetracloruro de carbono CCl_4 . Las moléculas que poseen moléculas polarizadas tienen mayor solubilidad en agua.

Sustancias atómicas:

A este reducido grupo pertenecen, por ejemplo, los elementos carbono, en sus formas cristalinas diamante y grafito, boro, silicio, germanio y los compuestos SiO_2 , SiC y NB .

Estas sustancias forman, en condiciones estándar, redes cristalinas en cuyos nudos hay átomos unidos por enlaces covalentes. Se las denomina también *sólidos covalentes o atómicos*.



El *diamante* es un compuesto tridimensional, donde los átomos de carbono presentan una hibridación sp^3 . Geométricamente, un átomo de carbono

está colocado en el centro de un tetraedro regular, y forma enlaces covalentes con otros cuatro átomos situados en los vértices del tetraedro, dando lugar a una red cúbica.

El *grafito*, por el contrario es un compuesto bidimensional, donde los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 . Cada carbono está unido mediante enlaces covalentes a otros tres, dispuestos en ángulos de 120°

Geoméricamente, los átomos de carbono se hallan distribuidos en hexágonos regulares formando planos paralelos. La unión entre los diferentes planos se logra mediante interacciones intermoleculares. El cuarto electrón se encuentra en un orbital π deslocalizado. Este orbital se forma por el solapamiento de los orbitales p libres.

Dado que el único enlace presente es el covalente, se comprenden sus propiedades características.

- *Puntos de fusión y ebullición* muy elevados, que suelen oscilar entre 1200 y 3600°C .
- Manifiestan *muy baja conductividad eléctrica y térmica*. El diamante no es buen conductor de la electricidad, ya que todos sus electrones están localizados, mientras que el grafito tiene electrones deslocalizados que explican su relativa conductividad.
- Son *insolubles* en cualquier tipo de disolvente, ya sea polar o apolar.
- Tienen una *gran resistencia* a ser rayados
- Presentan, en general, *muy baja reactividad*.

9.- Enlace metálico.

Los elementos metálicos, que constituyen la mayoría de los elementos conocidos, presentan unas propiedades físicas características, muy diferentes de las propias de las sustancias iónicas o de las covalentes. Ello es debido al tipo de enlace entre sus átomos: el enlace metálico.

El enlace metálico es la fuerza de unión existente entre los átomos de los metales, a la que deben su estabilidad y propiedades las redes cristalinas metálicas.

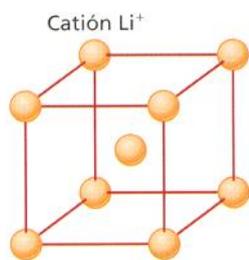
A temperatura y presión ambiente, los metales se presentan formando cristales que suelen pertenecer a uno de estos tres tipos de estructuras: cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta. Además sabemos que son excelentes conductores del calor y de la electricidad en estado sólido.

9.1. Modelo de la nube electrónica.

De acuerdo con las propiedades señaladas, cualquier modelo del enlace metálico debe considerar que:

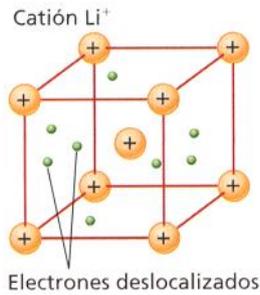
- Los electrones de los metales deben tener cierta libertad para moverse.
- Los enlaces entre los átomos no pueden estar constituidos por pares de electrones localizados, ya que los elementos metálicos se caracterizan por poseer pocos electrones de valencia.

Por ejemplo, si consideramos la unión entre átomos de litio, ¿cómo podemos explicar la existencia de un cristal de litio metálico?



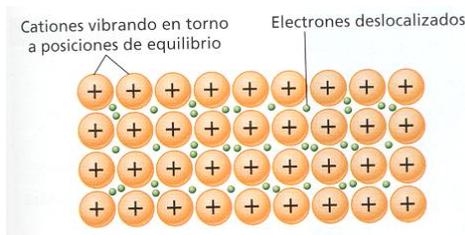
Cuando intentamos aplicar la teoría del enlace de valencia para explicar la estructura cúbica que presentan los átomos de Li, encontramos que para establecer un enlace se necesita un par de electrones, y como cada átomo de litio en su nivel de energía más externo, sólo tiene un electrón, no podemos justificar el número de coordinación de la red. De acuerdo con este planteamiento, los electrones de los metales no pueden formar enlaces localizados.

Si consideramos que en una celda unidad los electrones aportados por los átomos de litio están compartidos por todos ellos, los electrones estarían deslocalizados formando una especie de nube electrónica común a ocho cationes Li^+ .



Este modelo, conocido como *modelo de la nube electrónica*, se puede aplicar a cualquier metal. De acuerdo con él, un metal estaría formado por una red de iones positivos vibrando en torno a una posición de equilibrio, en cuyo interior habría una nube colectiva de electrones de valencia con gran libertad de movimiento, la cual actuaría como elemento de unión entre los iones positivos. Esta deslocalización de los electrones de valencia es precisamente una de las características fundamentales del enlace metálico. El modelo de la nube electrónica explica las propiedades de los metales ya que:

- La gran movilidad de los electrones de valencia deslocalizados justifica que sean buenos conductores del calor y de la electricidad.
- El desplazamiento que los planos de la red metálica pueden sufrir cuando los metales se someten a una tensión, justifica su ductilidad y maleabilidad.



9.2. Propiedades de las sustancias metálicas.

Los sólidos metálicos poseen características que los diferencian de otros sólidos como los formados por enlaces iónicos. Algunas de las propiedades de los metales son brillo intenso, gran conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad, ductilidad y resistencia a la tracción.

Estas propiedades tienen una explicación sencilla:

- El intenso *brillo* tiene su origen en la capacidad que poseen los electrones de servir de enlace entre los cationes para captar y emitir energía electromagnética.
- La gran *conductividad eléctrica* se explica por la facilidad que tienen algunos electrones de valencia para moverse a través del sólido.
- La excelente *conductividad térmica* es debida también a los electrones móviles, que pueden adquirir gran energía cinética y ceder parte de esa energía para calentar la red cristalina.
- La *maleabilidad* y la *ductilidad*, que se refieren a la gran facilidad para dar forma y estirar los metales, se explican porque los cationes de la red, al ser todos iguales, se desplazan fácilmente sin provocar repulsiones debido a que estas son amortiguadas por la nube de electrones donde están inmersos.
- Las *temperaturas de fusión* y de *ebullición* de los cristales metálicos son muy variadas. Estas temperaturas están relacionadas con la fuerza del enlace metálico, que, a su vez, depende de la fuerza de atracción entre la nube electrónica y los iones positivos:
 - Cuanto menor es el volumen de los iones, mayor es dicha fuerza de atracción. Por eso la fuerza del enlace metálico disminuye al descender en un grupo del Sistema Periódico.
 - Cuantos más electrones de valencia tengan los átomos, mayor es el número de electrones de la nube electrónica. Por eso en los metales de transición la fuerza de enlace suele ser grande.

A.8. ¿Qué tipo de enlace debe romperse para: disolver cloruro de calcio en agua; fundir aluminio; vaporizar bromo; fundir oro; disolver sal en agua; vaporizar agua?

A.9. Dadas las sustancias siguientes: cloro, sodio, diamante y bromuro de cesio, explica razonadamente: a) Estado físico de cada sustancia, en condiciones estándar; b) Enlace que presentan; c) Su conductividad eléctrica; d) Su solubilidad en agua.

A.10. Sabiendo que las energías de enlace de los halógenos cloro y bromo son, respectivamente, 239 y 190 en kJ/mol, ¿cómo explicas que la temperatura de fusión del bromo sea mayor?

A.11. El etanol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$) posee un punto de ebullición de 78°C , mientras que el del dimetiléter ($\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$) es de -25°C . Si ambos poseen la misma masa molar, ya que corresponden a la misma fórmula molecular, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ¿a qué se debe esa diferencia?