

Los cuerpos en la naturaleza tienden a la mínima energía potencial, es decir, a la máxima estabilidad. También ocurre este hecho con los átomos, pues salvo algunas excepciones, los átomos consiguen su máxima estabilidad adquiriendo la configuración electrónica de gas noble (ns^2p^6). Lo que se conoce como regla del **OCTETE**. Con este fin los átomos se unen entre sí formando agregados superiores: moléculas y cristales.

Cuando n átomos se unen entre sí es porque la energía potencial de esos n átomos unidos es menor que la energía potencial de esos n átomos por separado.

Cuando dos átomos se aproximan, desde el punto de vista energético existen dos posibilidades:

- 1) Al aproximarse dos átomos las nubes electrónicas de ambos ejercen influencias mutuas, que conducen a un crecimiento de la repulsión recíproca, a medida que la distancia entre ellos disminuye. Con ello la E_p del sistema aumenta y la estabilidad disminuye. En este caso los electrones permanecerán separados y no se unirán. Es lo que ocurre con los gases nobles.
- 2) Al aproximarse dos se ejercen una serie de interacciones entre las nubes electrónicas (atracciones) y la E_p disminuye cuando disminuye la distancia. Al disminuir más la distancia, sigue disminuyendo la E_p hasta que las repulsiones (protón-protón y electrón-electrón) son mayores que las atracciones, empezando a aumentar la E_p del sistema.

Los átomos quedan enlazados, pues, a aquella distancia para la cual la disminución de la E_p del sistema ha sido máxima, siendo el valor de esta mínima. A esta distancia se le denomina **distancia de enlace**, y a la diferencia de energía entre la E_p del sistema formado por los dos átomos separados y la E_p de los dos átomos unidos se le denomina **energía de enlace**.

Los átomos podrán unirse de modo general de tres formas diferentes:

Enlace covalente. Uniones entre elementos no metálicos. Se comparten pares de electrones (los átomos que se unen).

Enlace iónico. Atracción electrostática de iones de signo opuesto. Se forma por la transferencia de electrones de elementos electropositivos a la nube electrónica de elementos electronegativos.

Enlace metálico. Se caracteriza por la movilidad de los electrones de los átomos implicados en la red metálica.

Enlace covalente

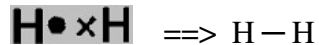
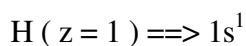
Los electrones son compartidos por ambos átomos.

A medida que se aproximan dos átomos de H, se van haciendo notar las fuerzas que atraen a cada electrón al núcleo del otro átomo, hasta que dichas fuerzas de atracción se llegan a compensar con la repulsión que los electrones sienten entre sí. En este punto, la molécula presenta la configuración más estable.

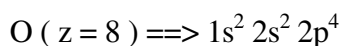
Cuando los átomos son distintos, los electrones compartidos no serán atraídos por igual, se aproximarán más al átomo más electronegativo (mayor apetencia de electrones). Este fenómeno se llama **polaridad**, y tiene como resultado un desplazamiento de las cargas dentro de la molécula. Existe, pues, cierto carácter iónico.

Estructuras de LEWIS. Fue la primera teoría que intentó explicar este enlace.

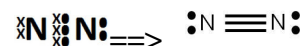
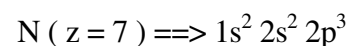
Ej. : H_2 , O_2 y N_2 .



ENLACE SIMPLE



ENLACE DOBLE



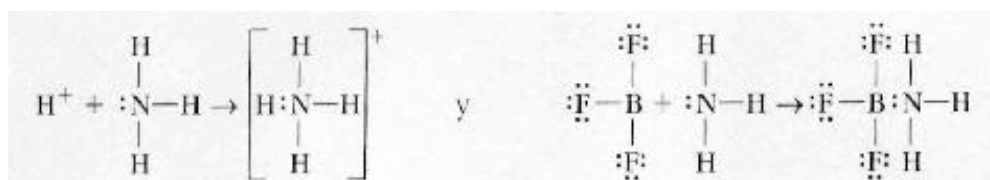
ENLACE TRIPLE

Estos casos son moléculas homonucleares (moléculas con un sólo tipo de elemento químico), pero también hemos de considerar el caso de moléculas heteronucleares (moléculas con varios tipos de elementos químicos):

Ej: CO₂ y NH₃.

Dióxido de carbono		Amoniaco	
Estructuras de Lewis		Estructuras de Lewis	Forma real
$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$		$\begin{array}{c} \times \times \\ \text{H} \times \text{N} \times \text{H} \\ \times \\ \text{H} \end{array}$	

Existe el caso en que uno de los átomos enlazados aporta el par de electrones que se comparten, es el enlace covalente dativo o coordinado:



La teoría de Lewis no explica el carácter íntimo del enlace. No justifica el carácter intermedio de las longitudes de enlace en determinadas moléculas. No predice la geometría molecular de las moléculas. No permite razonar las características físicas y químicas de las sustancias.

Cualquier teoría debe responder a preguntas como: formación de los enlaces, geometría molecular, energía molecular, propiedades físicas y químicas...

Teoría de **enlace-valencia**.

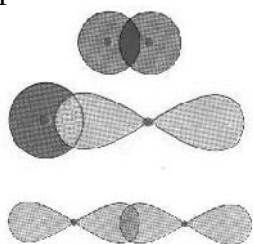
La teoría EV considera que un enlace covalente se produce al solapar un orbital atómico de un átomo con el de otro, para formar así un orbital molecular, que poseerá un par de electrones. Los átomos se colocarán a la distancia óptima de enlace, y se producirá una disminución de energía al acercarse las nubes electrónicas.

Los electrones de los enlaces oscilan constantemente, resonando los electrones entre los distintos átomos enlazados, produciéndose así el relajamiento de la energía del sistema (**energía de resonancia**).

Cuando la probabilidad de encontrar el par de electrones sobre un mismo átomo es grande, el enlace covalente ya no será puro y se dice que hay participación de formas iónicas (heteropolar). O también, que existe resonancia entre las formas covalentes y las formas iónicas posibles. La estructura real será intermedia entre las distintas formas.

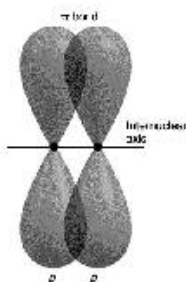
La simetría de los orbitales moleculares depende de los propios orbitales atómicos y de la forma y dirección en que solapan. Existen dos posibilidades:

Orbitales tipo σ . Cuando los orbitales atómicos solapan de forma frontal: dos orbitales s, dos p o un s y un p.



Son simétricos respecto al eje internuclear (línea que une los núcleos de una molécula).

Orbitales tipo π . Cuando los orbitales atómicos presentan un solapamiento lateral.



Se forman por la unión de orbitales p por solapamiento lateral.

Son antisimétricos respecto al eje internuclear.

Son la causa de los enlaces múltiples (dobles y triples). En primer lugar se formará un orbital σ , y posteriormente se puede formar uno o dos orbitales π .

En la molécula H_2 los orbitales atómicos $1s$ de cada H, con un electrón cada uno, solapan entre sí formando un orbital molecular de tipo σ , con dos electrones.

En la molécula O_2 solapan los orbitales atómicos p_x de cada O, con un electrón cada uno, formando un orbital molecular de tipo σ , con dos electrones; y solapan los orbitales atómicos p_y de cada O, con un electrón cada uno, formando un orbital molecular de tipo π , con dos electrones.

Estas tres moléculas, H_2 , O_2 , N_2 , son moléculas diatómicas y, por tanto, son moléculas lineales (estructura molecular). Sin embargo, a mayor número de átomos se encuentran diferentes estructuras:

Metano	Amoniaco	Agua
Tetraedro (109,4°)	Pirámide triangular (107°)	Angular (104,45°)

Se observan ángulos mayores a 100° , en el agua es de 104° , cuando los orbitales p forman ángulos de 90° . Por ello es necesario una nueva explicación.

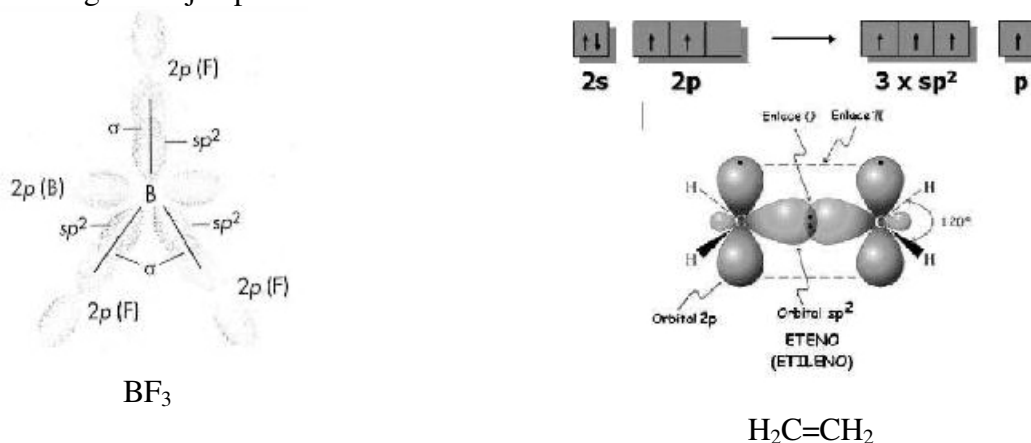
Teoría de hibridación. También se basa en el solapamiento de orbitales atómicos, pero estos están modificados (hibridados).

Los orbitales híbridos se forman por la combinación de orbitales s y p, que permiten un solapamiento total de orbitales con la geometría correcta, según marcan los hechos experimentales.

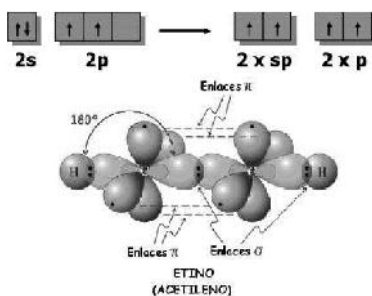
Hibridación sp^3 . Es el caso del metano (CH_4). El orbital s y los 3 orbitales p se reorganizan, dando lugar a 4 orbitales híbridos sp^3 , que forman un ángulo entre ellos de $109,4^\circ$. Por ello, la forma de esta molécula es tetraédrica.

Lo mismo ocurre en el amoníaco y en el agua, aunque en estos existen electrones libres (un par en el NH_3 y dos pares en el H_2O).

Hibridación sp^2 . El orbital s y dos orbitales p dan lugar a 3 orbitales híbridos. Se obtiene una estructura plana-trigonal. Ejemplos:



Hibridación sp . El orbital s y un orbital p dan lugar a 2 orbitales híbridos. La geometría es lineal. Ejemplos: BeF_2 , CO_2 , etino...



Se pueden dar otros tipos de hibridación, en donde aparecen orbitales d: PCl_5 , $TeCl_4$ y ClF_3 con hibridación sp^3d ; XeF_4 con hibridación sp^3d^2 .

Teoría de repulsión de electrones de la capa de valencia. No se basa en la mecánica cuántica, por lo que no se puede hablar de orbitales, sino de regiones de densidad electrónica, que pueden contener más de 2 electrones. Se basa en la hibridación, siguiendo una serie de reglas.

Al final, se puede resumir en la siguiente tabla:

TABLA : TEORIA HIBRIDACIÓN – TRPEV.

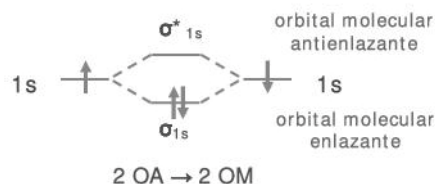
Hibridación	RPECV	Pares de e	Pares e ⁻ enlazados (B)	Pares e ⁻ libres (E)	Ejemplo	Forma	
sp	AB ₂	2	2	0	BeCl ₂	Lineal(180°)	
sp ²	AB ₃	3	3	0	BF ₃	Trigonal(120°)	
	AB ₂ E		2	1	SO ₂	Angular	
sp ³	AB ₄	4	4	0	CH ₄	Tetraédrica(109,5°)	
	AB ₃ E		3	1	NH ₃	Pirámide trigonal(107°)	
	AB ₂ E ₂		2	2	H ₂ O	Angular (104°)	
sp ³ d	AB ₅	5	5	0	PCl ₅	Bipirámide trigonal	
	AB ₄ E		4	1	SF ₄	Tetraédro distorsionado	
	AB ₃ E ₂		3	2	ClF ₃	Forma de T	
sp ³ d ²	AB ₆	6	6	0	SF ₆	Octaédro	
	AB ₅ E		5	1	BrF ₅	Pirámide cuadrada	
	AB ₄ E ₂		4	2	XeF ₄	Plana cuadrada	

Teoría de orbitales moleculares.

- Permite explicar todas las moléculas existentes.
- Fija unos niveles energéticos para los orbitales moleculares y los considera combinaciones lineales de los atómicos.
- Hay tantos orbitales moleculares como atómicos y ocuparían distintas zonas espaciales.
- La mitad de ellos tendrían menor energía que la de los orbitales atómicos de los que proceden y por tanto, serían más estables (orbitales enlazantes).
- La otra mitad tendrían mayor energía que los orbitales atómicos de los que proceden y serán más inestables (orbitales antienlazantes).
- Se denomina orden de enlace (O.E.):

$$O.E. = \frac{n^{\circ} e^{-} (OM \text{ enlazantes}) - n^{\circ} e^{-} (OM \text{ antienlazantes})}{2}$$

- El O.E. puede ser fraccionado si combinan orbitales apareados y desapareados.

Diagrama OM de molécula diatómica de H₂

* Propiedades físicas y químicas de los compuestos covalentes.

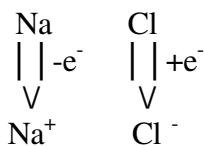
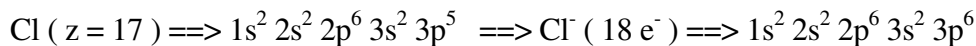
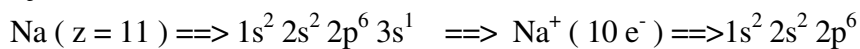
- 1) Forman moléculas.
- 2) Poseen temperatura de fusión baja.
- 3) Se disuelven muy mal en agua.
- 4) Son malos conductores de la electricidad, incluso disueltos en agua.
- 5) Polaridad de los enlaces. Si la diferencia de electronegatividad es nula o casi nula la molécula poseerá enlace covalente puro, molécula apolar; si existe diferencias de electronegatividades, entonces el enlace será covalente con cierta participación iónica, molécula polar.

Enlace iónico

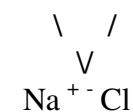
Como su nombre indica, ocurre entre iones (átomos cargados). Suele darse cuando se une un metal con un no metal: el metal pierde electrones (oxidación) y el no metal los capta (reducción); así, el metal se carga (+) y el no metal (-). Las cargas de distintos signos se atraen, dando lugar al enlace (atracción electrostática).

Resumen: " el enlace iónico es debido a la interacción electrostática que aparece al ponerse en contacto un catión metálico y el anión de un elemento no metálico.

Ej.: NaCl.



En realidad, los compuestos iónicos no forman moléculas, sino sólidos cristalinos:



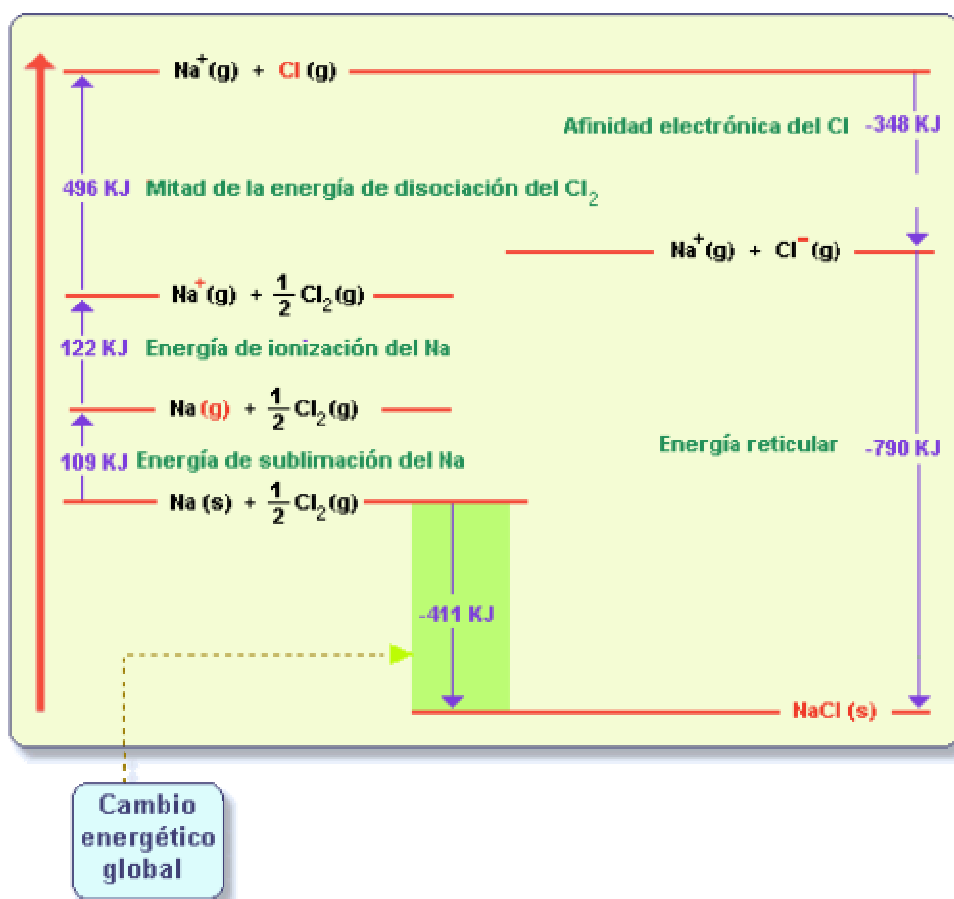
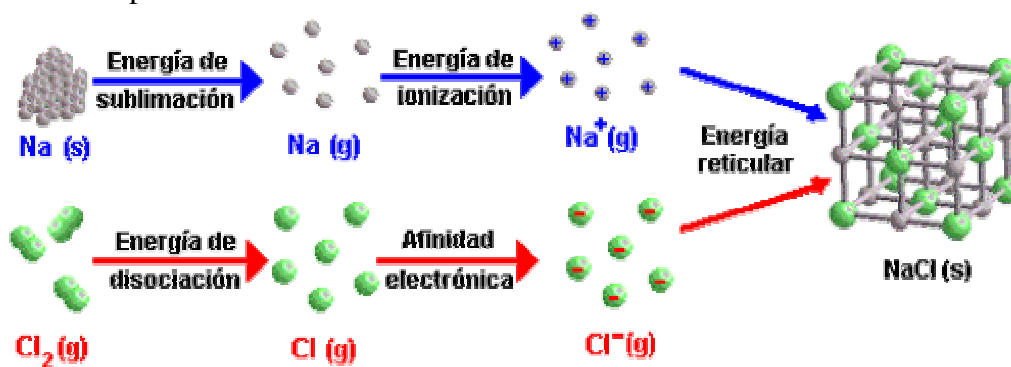
Los cristales tienen formas geométricas definidas debido a que los átomos están ordenados según un patrón tridimensional definido.

Mediante la técnica de difracción de rayos X podemos obtener información básica sobre las dimensiones y la forma geométrica de la celda unidad, la unidad estructural más pequeña, que repetida en las tres dimensiones del espacio nos genera el cristal.

Energía reticular. Es a que se desprende en la formación de un compuesto iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso. Es difícil de calcular por lo que se recurre a métodos indirectos, como a la ley de Hess. Su calculo se conoce como **ciclo de Born y Haber**.

A mayor carga de los iones, mayor energía reticular; a menor tamaño de los iones, mayor energía reticular.

Ciclo de Born-Haber para NaCl:



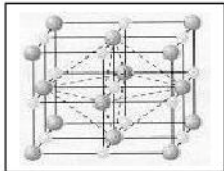
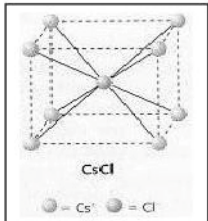
La energía global de formación de la red cristalina se obtiene:

$$\Delta H_f = U_r + \Delta H_{sub} + EI + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + AE$$

$$U_r = \Delta H_f - \Delta H_{sub} - EI - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} - AE$$

Donde U_r es la energía reticular, ΔH_{sub} es la entalpía de sublimación del sodio, EI es la energía de ionización del sodio, ΔH_{dis} es la entalpía de disociación del cloro y AE es la afinidad electrónica del cloro.

Índice de coordinación. Es el número de iones de signo opuesto que rodean a un ión dado. Cuanto mayor es un ión con respecto al otro, mayor es su índice de coordinación.

 <p style="text-align: center;">NaCl</p> <p>Cúbica centrada en las caras para ambos iones. Índice de coordinación 6 en ambos.</p>	 <p style="text-align: center;">CsCl</p> <p>Cúbica para ambos iones. Índice de coordinación 8 en ambos.</p>	<p style="text-align: center;">CaF₂</p> <p>Cúbica centrada en las caras para el Ca²⁺ y tetraédrica para F⁻. Índice de coordinación F⁻ = 4. Índice coordinación Ca²⁺ = 8.</p>
--	--	---

* Propiedades físicas y químicas.

- Dan lugar a sólidos cristalinos, no forman moléculas.
- Las fuerzas electrostáticas retienen a los iones en el cristal. Al ser estas muy fuertes, poseen elevados puntos de fusión y ebullición.
- Malos conductores de la electricidad, pues, los iones son fuertemente retenidos en sus redes. En estado fundido y disueltos en agua son buenos conductores.
- La estabilidad de las redes cristalinas iónicas va a depender de los elementos que componen dicha red. Esta estabilidad viene dada mediante la llamada energía reticular (U_0): ciclo de Born - Haber

Enlace metálico

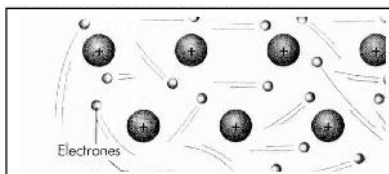
Es típico de los elementos metálicos, poseyendo estos carga neutra. En este enlace los electrones no se localizan en torno a uno o dos átomos, sino que los electrones de valencia se desplazan a lo largo de toda la red cristalina metálica, perteneciendo estos (los electrones) a todos los átomos por igual (en esto se parece al enlace covalente). Podríamos asemejarlo al enlace iónico, también, si consideramos la existencia de interacción electrostática entre los electrones de valencia y los restos positivos metálicos: los restos positivos se rodean de una densa nube electrónica.

En resumen: los metales tienen potenciales de ionización muy bajos, cediendo fácilmente sus electrones de valencia, formando restos positivos, que caracterizan las redes metálicas; deben poseer orbitales de valencia vacíos, que permiten que los electrones se muevan con facilidad.

Existen dos modelos que tratan de explicar este enlace, uniones atómicas en forma de redes (redes metálicas), altamente compactas y que caracterizan a los metales:

Modelo del mar de electrones. No se basa en la mecánica cuántica, pues es anterior al de Lewis. Se basa en:

- Los átomos han perdido los electrones de valencia y se han transformado en especies cargadas positivamente.
- Los cationes forman una red de esferas tridimensionales ordenada y compacta, que crea un campo eléctrico uniforme. Son típicas las redes hexagonal y la cúbica compacta.
- Los electrones de valencia se distribuyen por todo el cristal, forman un mar o nube de electrones alrededor de los restos positivos.
- Los electrones se mueven libremente, pero atraídos por los restos positivos.



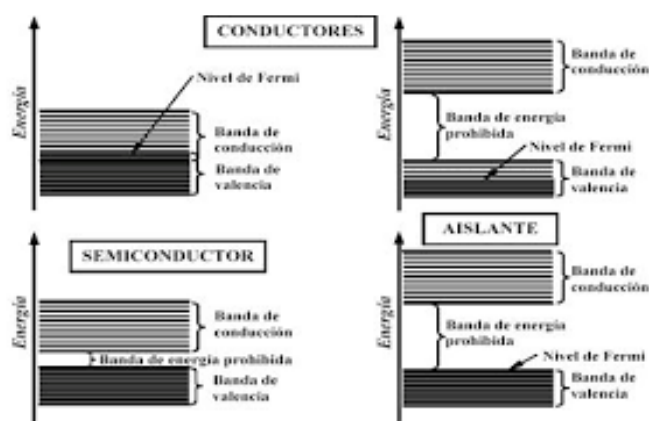
Este modelo explica la baja energía de ionización de los metales, su brillo, pero no puede justificar el comportamiento de los semiconductores.

Teoría de bandas. Es un modelo perteneciente a la mecánica cuántica, deriva de la teoría de orbitales moleculares. Considera este enlace como un caso extremo del enlace covalente.

Los electrones de valencia de todos los átomos del metal son compartidos por todos los átomos por igual. Se forman orbitales moleculares de energía tan próxima que todos forman franjas o bandas de energía.

Cada banda se llena de electrones, empezando por los niveles más bajos.

La banda de energía formada con los orbitales atómicos de valencia se llama **banda de valencia**. La banda formada por los orbitales atómicos vacíos se llama **banda de conducción**. A veces estas dos bandas solapan energéticamente.



En los metales conductores la banda de valencia puede estar semillena, como ocurre en el sodio (Na), o bien, esta solapa con la banda de conducción, como ocurre con el magnesio (Mg).

En los semiconductores y aislantes la banda de valencia está llena y la de conducción vacía, pero no solapan. Existe una zona intermedia, zona prohibida o GAP, donde no se alojan electrones. En los semiconductores esta banda prohibida no es muy grande, pudiendo los electrones pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

* Propiedades metálicas:

- Presentan brillo, reflejan la luz.
- Son buenos conductores del calor y la electricidad, debido a la gran movilidad de sus electrones de valencia.
- Poseen altos puntos de fusión, ya que la red metálica tiene una gran estabilidad. Aunque existen metal líquido, cuyo punto de fusión es -39°C . Es el mercurio.
- Son dúctiles (facilidad de ser estirado en forma de hilos) y maleables (facilidad de ser extendidos en láminas).
- Insolubles en agua y otros disolventes comunes. El mercurio disuelve a otros metales, formando las amalgamas.

Fuerzas intermoleculares o de Van der Waals

Los compuestos covalentes están formados por moléculas aisladas en los gases, pero a veces forman redes cristalinas, como en la sílice y el diamante.

Cuando el gas pasa a líquido o a sólido, aparecen nuevas fuerzas, las llamadas fuerzas intermoleculares.

Dependiendo de si estas moléculas son apolares o polares estas fuerzas pueden ser:

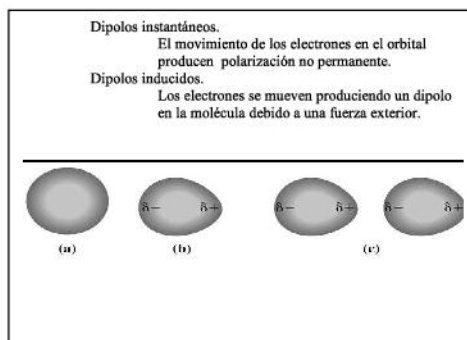
Fuerzas de Van der Waals. Se clasifican en:

Fuerzas de dispersión o de London.

- Presenten en todas las moléculas, ya sean polares o apolares.
- Las moléculas apolares al aproximarse pueden dar lugar a un desplazamiento de la carga electrónica, formándose dipolos instantáneos, que posibilitan la atracción y la unión entre las moléculas.
- Estos dipolos inducen a la formación de otros dipolos en las otras moléculas.

- Estas fuerzas dependen de la polarizabilidad, o facilidad con que las moléculas se polarizan.
- Estas aumentan con el volumen molecular y con el número de electrones. A mayor volumen, mejor se deforma la molécula.

Molécula	Punto de ebullición	Estado físico (1 atm)
F ₂	-188°C	gas
Cl ₂	-34°C	gas
Br ₂	58,8°C	líquido
I ₂	184,5°C	sólido



Fuerzas entre dipolos permanentes.

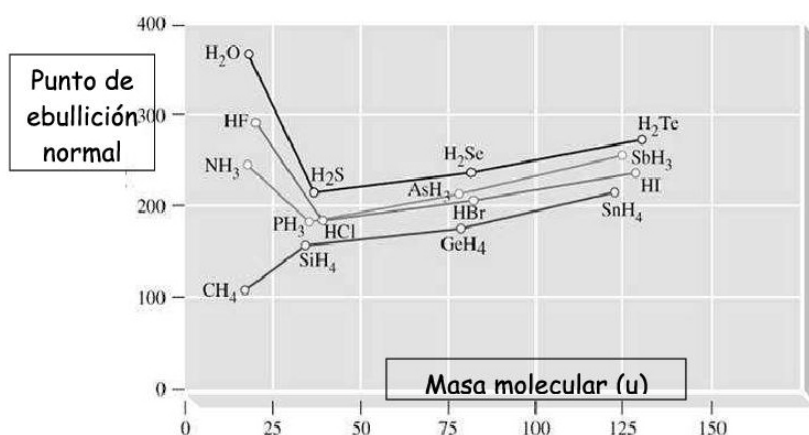
- Se da en moléculas polares.
- Las fuerzas de dispersión, siempre presentes, tienden a ordenar los dipolos, de forma ordenada.
- Será mayor cuanto más polar sea la molécula. La sustancia será líquida o sólida a temperaturas superiores a las que cabría esperar por su tamaño (pequeño).
- En moléculas de masa similar, la presencia de dipolos permanentes origina diferencias en los puntos de fusión y ebullición.

Fuerzas entre dipolo permanente-dipolo inducido.

- Ocurre entre moléculas apolar y polar.
- La presencia de moléculas polares induce a la molécula apolar a la aparición de dipolos (dipolos inducidos). Justifica la pequeñísima solubilidad del agua en disolventes polares.

Puentes de hidrógeno.

- Caso especial de fuerzas dipolo-dipolo.
- Son fuerza intermoleculares muy fuertes.
- Requiere que el H este unido a un elemento electronegativo de pequeño tamaño, y con pares de electrones no enlazantes.



Se hacen más importantes en compuestos con F, O y N.

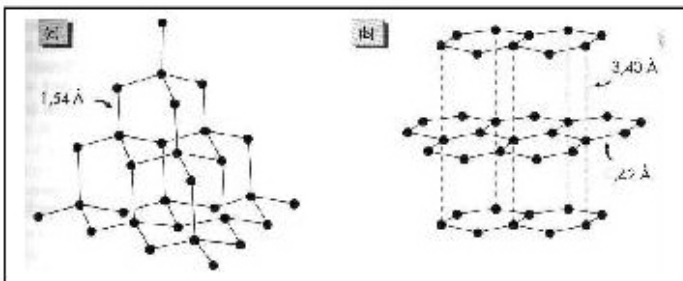
Al aumentar estas fuerzas, aumenta el punto de ebullición.

Este enlace le confiere a las sustancias:

- Elevados puntos de fusión y ebullición.
- Elevada energía de vaporización.
- Elevada capacidad de termorregulación.

Sólidos covalentes

Formados por la unión de átomos que comparten electrones, creando redes tridimensionales. Son los compuestos con mayores puntos de fusión y de ebullición. También presentan mayor dureza, siendo el diamante el más duros de todos.



- a) Carbono diamante. Red de uniones tetraédricas.
- b) Carbono grafito. Red de láminas hexagonales.

Sus propiedades son:

- Los átomos se unen mediante una red continua de enlaces covalentes.
- Malos conductores de la electricidad.
- Insolubles en todos los disolventes comunes.
- Son muy rígidos. Sometidos a grandes tensiones se fracturan.
- Puntos de fusión muy elevados.
- Mucha dureza.