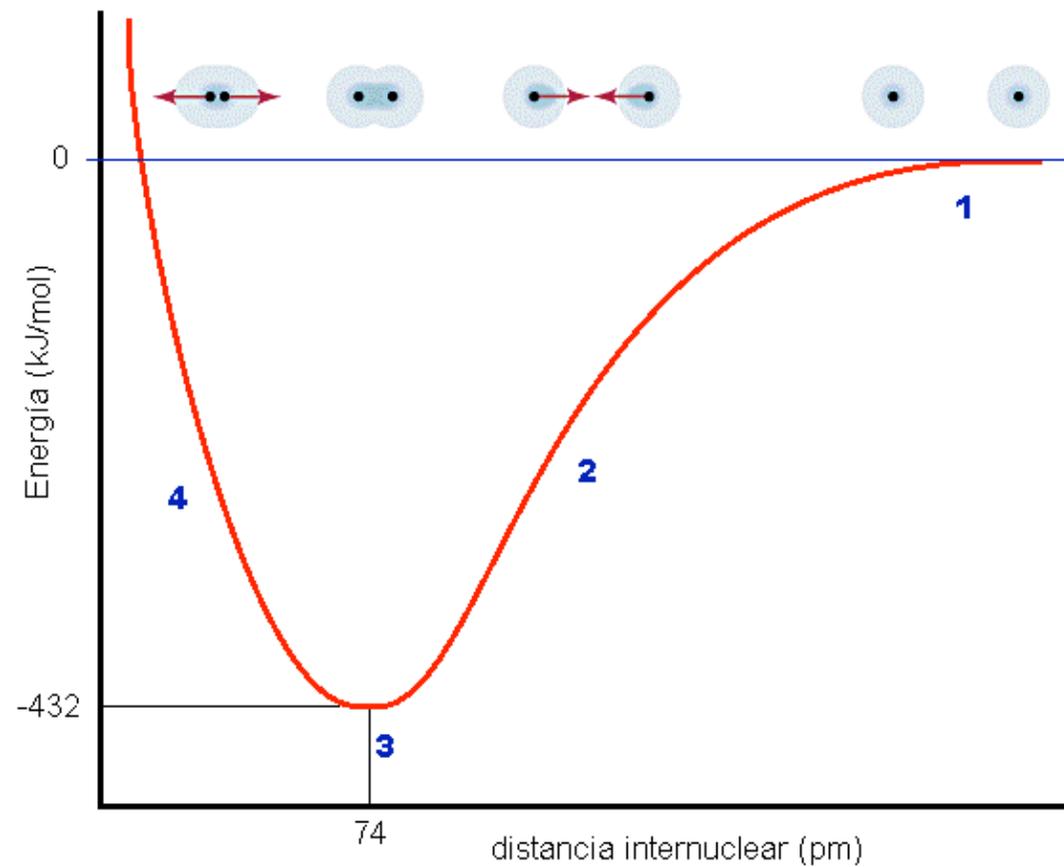
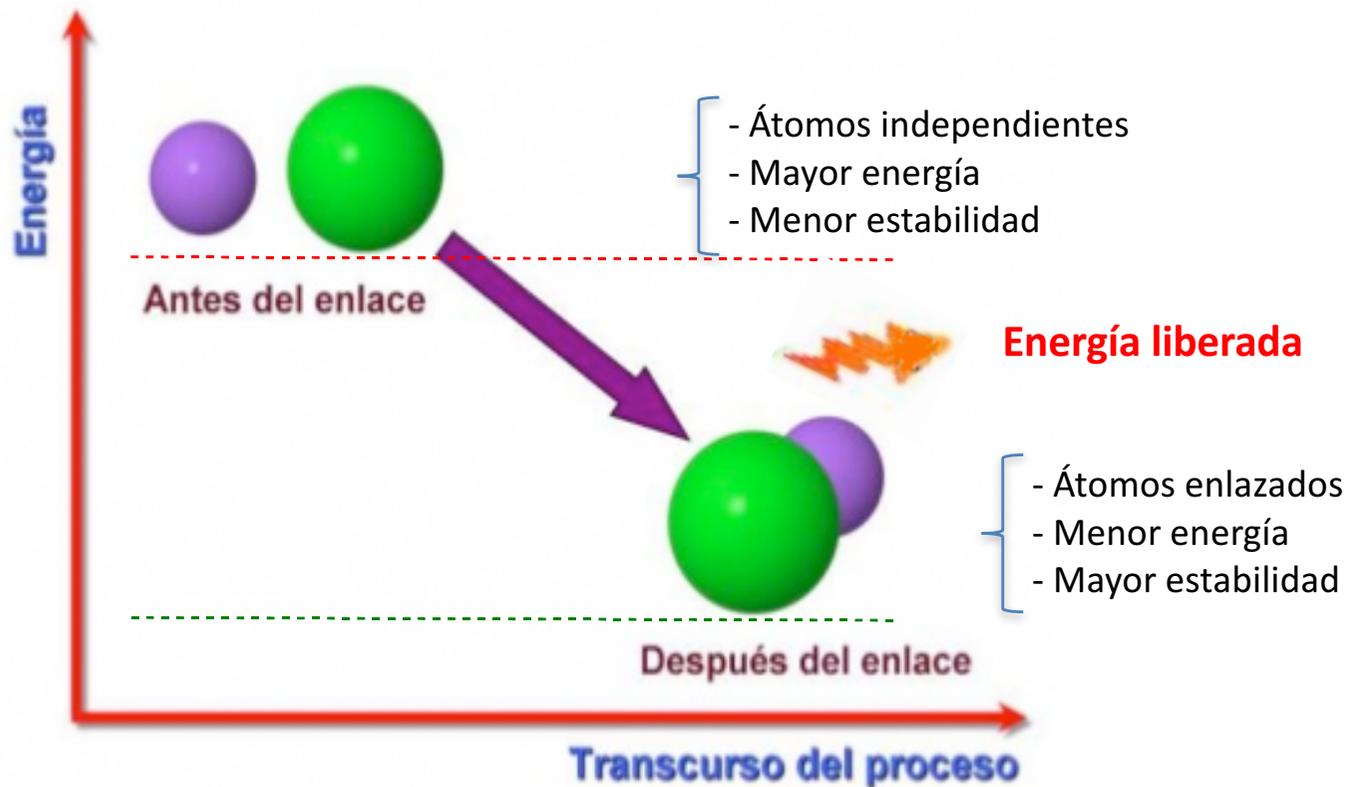


# Enlace químico



# Enlace químico

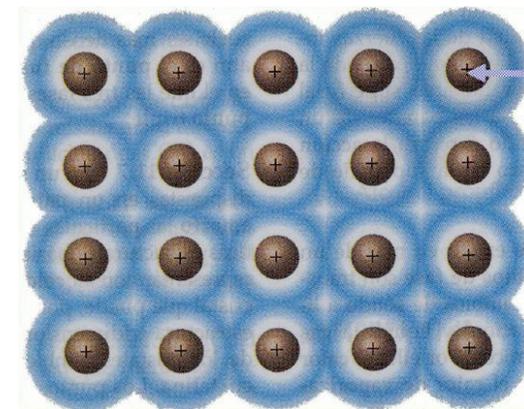
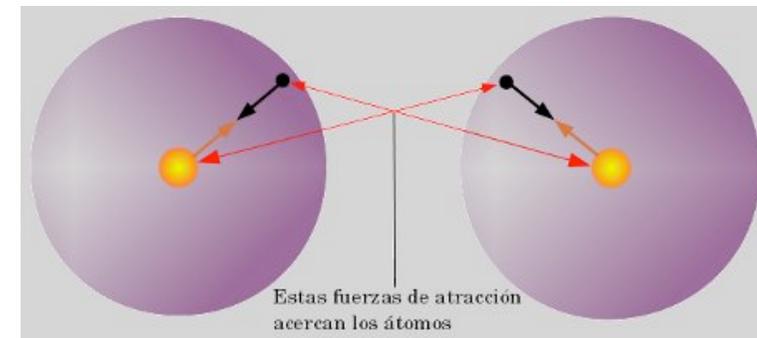
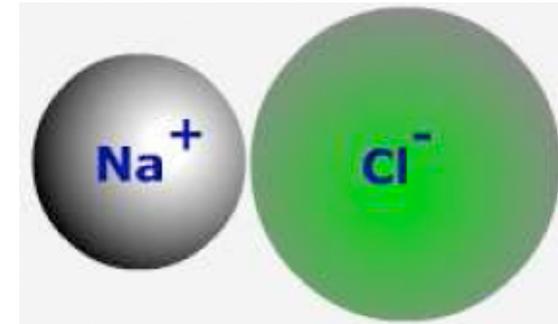
*Fuerzas atractivas* que mantienen unidos a los átomos o los iones de un compuesto.



# Enlace químico

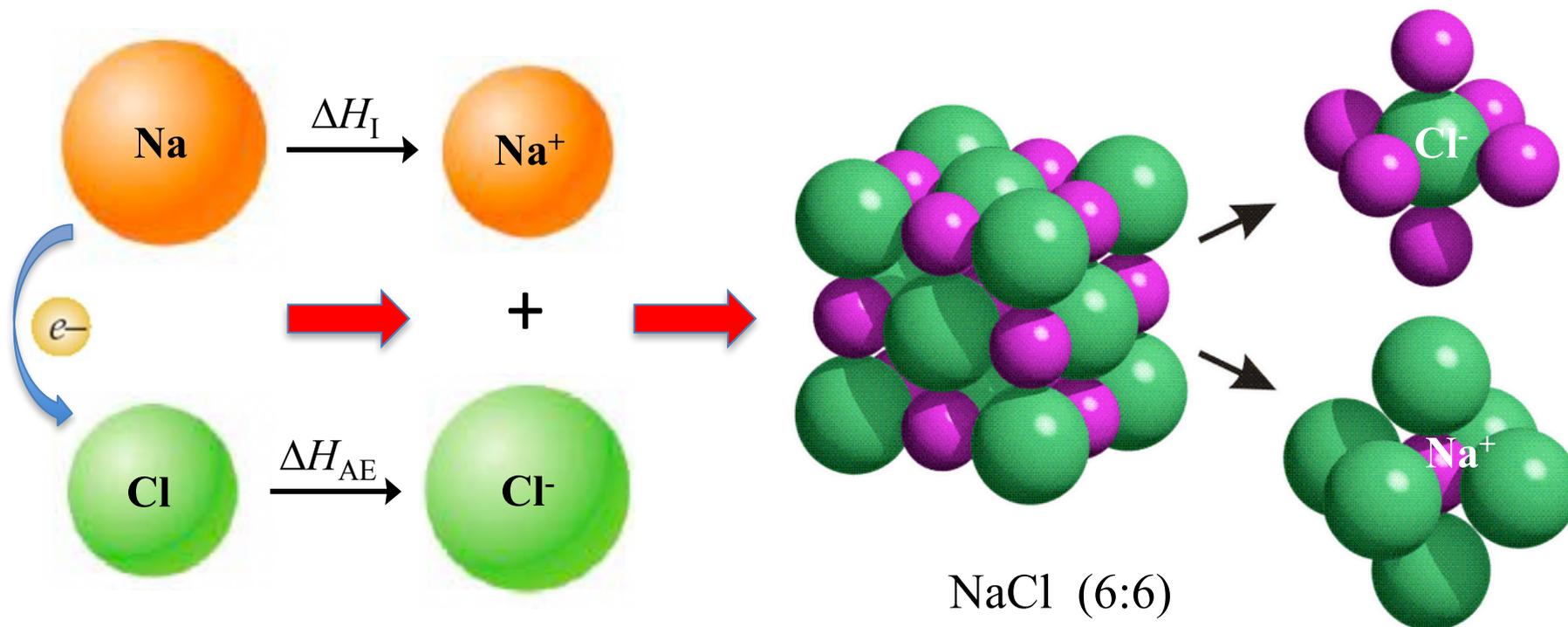
Tipos de enlaces:

- **Enlace iónico.** *Atracción electrostática* que mantiene unidos a iones de signo contrario, cationes y aniones. *Carácter no direccional*, se manifiesta en todas las direcciones del espacio, haciendo que los compuestos iónicos sean sólidos.
- **Enlace covalente.** Consecuencia la *compartición de pares de electrones* entre átomos neutros de elementos electronegativos. Marcado *carácter direccional*, lo que impone una determinada forma a las moléculas. También sólidos covalentes, diamante.
- **Enlace metálico.** Interacción atractiva que mantiene unidos los átomos de un metal, consecuencia de la deslocalización de sus electrones de valencia a lo largo del metal. *Carácter no direccional*, son sólidos.



# Enlace iónico

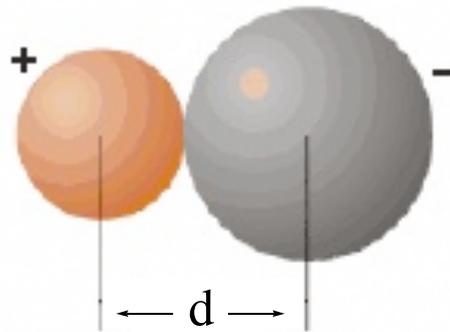
En ocasiones para alcanzar la *configuración de gas noble* se produce la transferencia de electrones desde un elemento, que pierde fácilmente electrones (bajos  $\Delta H_I$ ), a otro elemento que muestra tendencia a formar aniones (altas  $\Delta H_{AE}$ ).



**Sólidos iónicos.** Como el *enlace iónico es no direccional*, en los compuestos iónicos cada ión se rodea del mayor número de iones de signo contrario posible originando *redes tridimensionales infinitas* (sólidos) en las que se alternan cationes y aniones (no pares iónicos).

# Enlace iónico. Aspectos termodinámicos

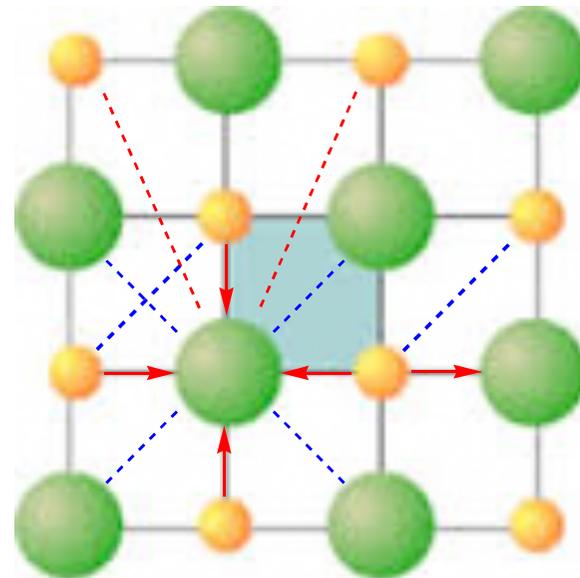
**Entalpía de red o reticular** ( $\Delta H_U$ ), *energía necesaria para romper un mol de sólido iónico en sus iones en estado gaseoso y fundamental, y sin que exista interacción entre ellos. Muestra la estabilidad de la red iónica.*



$$d = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-)$$

La estabilidad adicional proviene de las múltiples interacciones que se establecen en el seno del sólido iónico. Unas atractivas: catión-anión próximas y a larga distancia y de Van der Waals y otras repulsivas: entre iones del mismo signo y entre nubes electrónicas.

777 kJ/mol



# Energía de red ( $\Delta H_U$ ). Ecuación Born-Landé

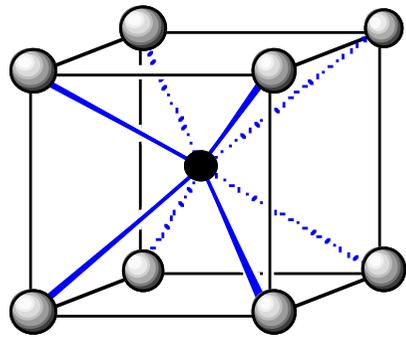
1.- Entalpía de red estimada o teórica. Ecuación de Born-Landé. Expresión a la que se llega suponiendo una situación de enlace iónico ideal.

$$\Delta H_U = - \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_+ Z_-}{d_0} \mathcal{M} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

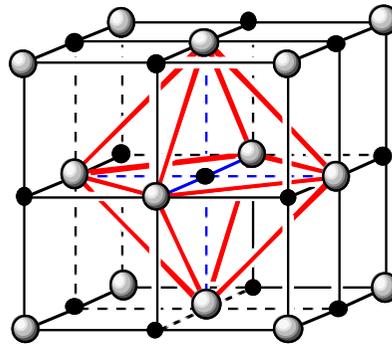
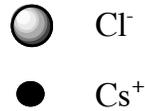
- Z** cargas de los iones
  - d<sub>0</sub>** distancia internuclear ( $d_0 = r_+ + r_-$ )
  - M** constante de Madelung (razones geométricas; tipo de red)
  - n** exponente Born (repulsiones interelectrónicas; configuración de iones)
- } (propiedades de los iones)

Valores de $\Delta H_U$ (kJ/mol)									
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>			Cl <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	1031	846	807	752	2799		Be <sup>2+</sup>	3017	4443
Na <sup>+</sup>	915	777	740	693	2481		Mg <sup>2+</sup>	2524	3850
K <sup>+</sup>	812	708	676	641	2238		Ca <sup>2+</sup>	2255	3461
Rb <sup>+</sup>	775	678	652	616			Sr <sup>2+</sup>	2153	3283
Cs <sup>+</sup>	726	650	624	591			Al <sup>3+</sup>	5492	15916

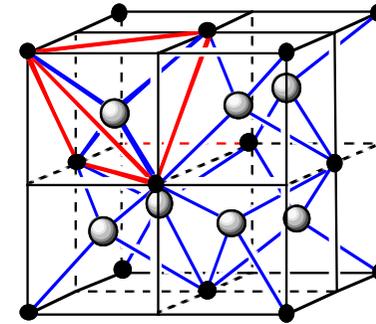
# Valores de $\mathcal{M}$ y $n$



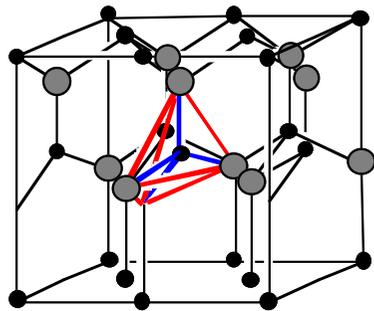
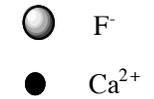
CsCl



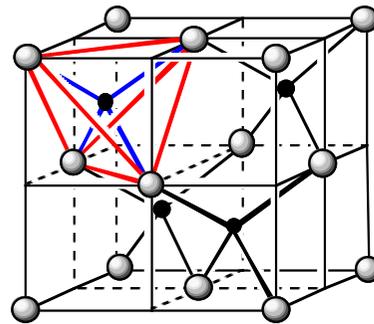
Sal gema  
NaCl



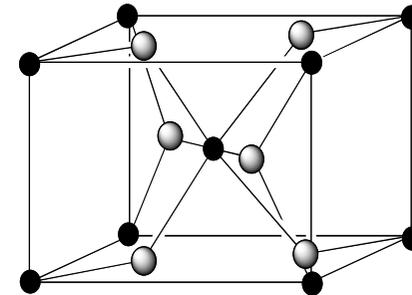
Fluorita  
CaF<sub>2</sub>



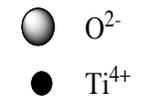
Wurtzita  
ZnS



Benda de cinc  
ZnS



Rutilo  
TiO<sub>2</sub>



## Valores de la constante de Madelung

Red	Blenda de cinc ZnS	Wurtzita ZnS	Cloruro sodico NaCl	Cloruro cesio CsCl <sub>2</sub>	Fluorita CaF <sub>2</sub>	Rutilo TiO <sub>2</sub>
$\mathcal{M}$	1,63806	1,64132	1,74756	1,76267	2,51939	2,408

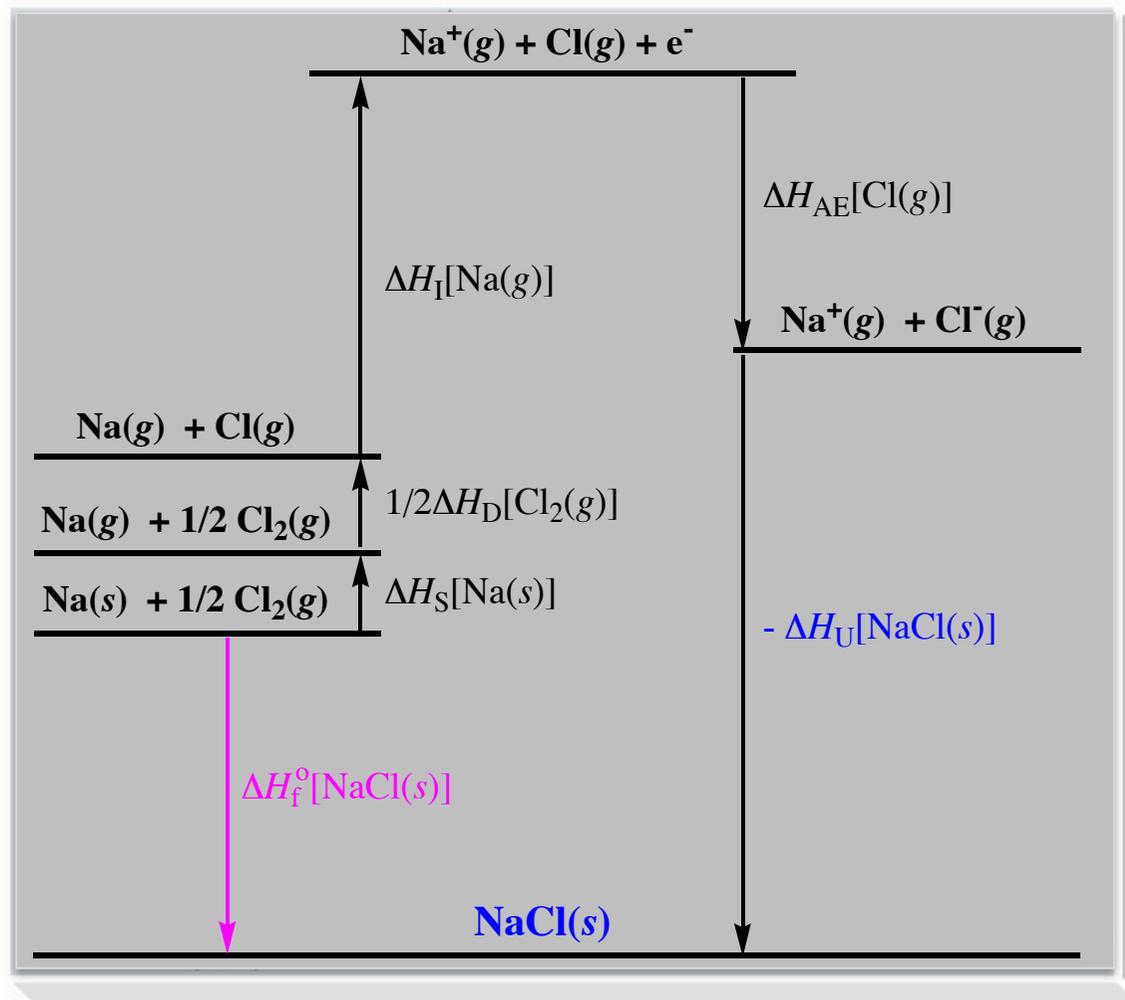
## Valores del exponente de Born

Config.	He: 1s <sup>2</sup>	Ne:[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	Ar:[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> Cu <sup>+</sup> :[Ar]3d <sup>10</sup>	Kr:[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> Ag <sup>+</sup> :[Kr]4d <sup>10</sup>	Xe:[Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> Au <sup>+</sup> :[Xe]5d <sup>10</sup>
$n$	5	7	9	10	12
Ejemplos	Li <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	Rb <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , I <sup>-</sup>

# Energía de red ( $\Delta H_U$ ). Ciclo de Born-Haber

2.- Entalpía de red experimental o real. Se determina indirectamente a través del *ciclo de Born-Haber*, en base a magnitudes termodinámicas medidas experimentalmente.

Ley de Hess



$$\Delta H_f^0(\text{NaCl}) = \Delta H_S(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_D(\text{Cl}_2) + \Delta H_I(\text{Na}) + \Delta H_{AE}(\text{Cl}) - \Delta H_U(\text{NaCl})$$

# Aplicaciones de la $\Delta H_U$

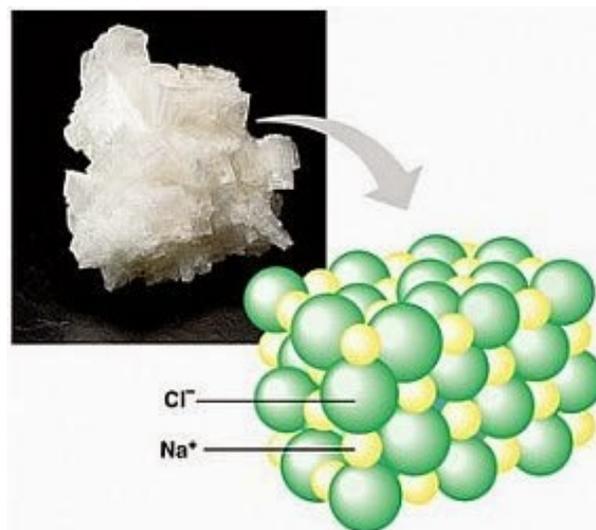
La  $\Delta H_U$  está relacionada con propiedades de los compuestos iónicos, dureza, puntos de fusión o solubilidad. Así,  $\uparrow \Delta H_U \Rightarrow \uparrow$  dureza o p. fusión y  $\downarrow$  solubilidad.

	$\Delta H_U$ (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)	Solubilidad (g/100 mL agua, 20°C)
KCl	699	772	34,2
KBr	689	735	63,3
KI	632	680	144,0

- *Cálculo de afinidades electrónicas*, difíciles de determinar directamente. Solo las de los halógenos son posibles de determinar experimentalmente con precisión.
- *Cálculo de radios iónicos*. Una vez determinada la  $\Delta H_U$  por el ciclo de Born-Haber se emplea la expresión de Born-Landé para calcular el radio iónico.
- Estimación de la *estabilidad de los compuestos iónicos*, incluso de compuestos hipotéticos. Empleando la  $\Delta H_U$  estimada en el ciclo de Born-Haber se calcula su supuesta entalpía de formación y analiza la viabilidad de dicho compuesto.
- Estimación de la *naturaleza del enlace*, mayor cuando más próximo sea el valor experimental de  $\Delta H_U$  al valor estimado según la expresión de Born-Landé, se llega a dicha expresión suponiendo un enlace iónico ideal.

# Influencia de $\Delta H_U$ en algunas propiedades

- **Elevados puntos de fusión** ( $> 400$  °C). Todos los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente, con puntos de fusión altos debido a las fuertes interacciones electrostáticas que se establecen en su interior. *En compuestos esencialmente iónicos varían en el mismo sentido en el que lo hace la entalpía de red.*



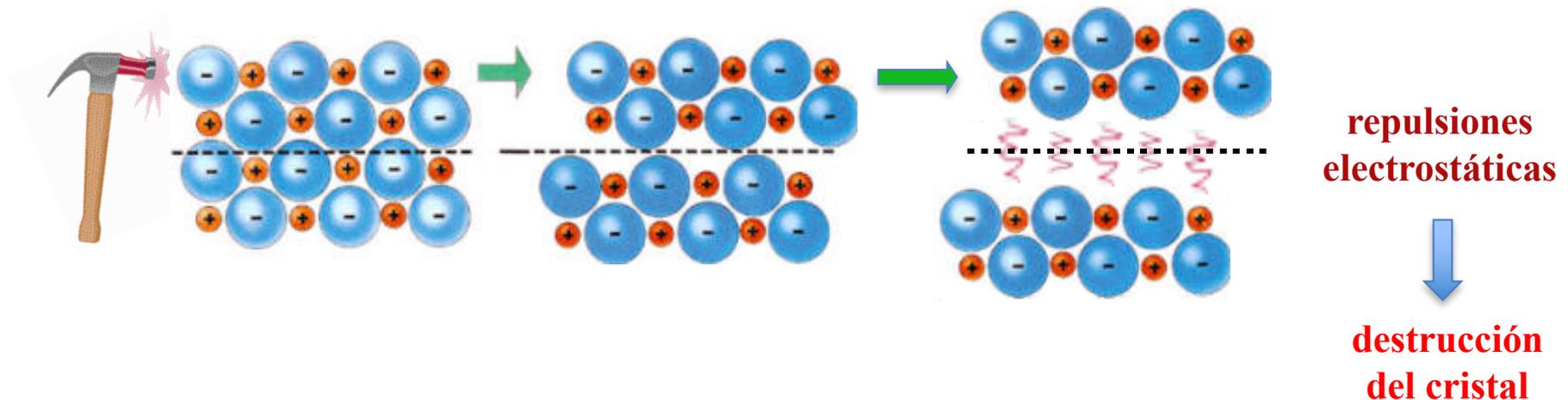
	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Radio anión (pm)	136	181	195	216
$\Delta H_U$ (kJ/mol)	915	777	740	693
Punto fusión (°C)	990	801	755	651

# Propiedades de los compuestos iónicos

- **Duros.** Muestran una elevada resistencia a ser rayados, escala de Mohs. *La resistencia que aumenta según lo hace la  $\Delta H_U$ .*

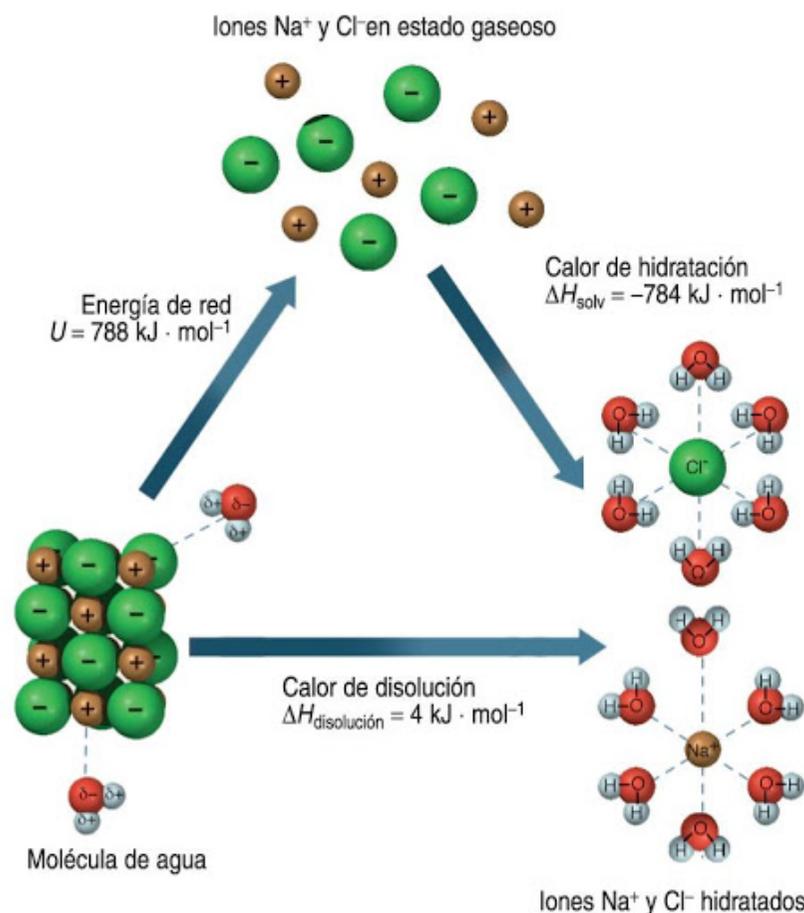
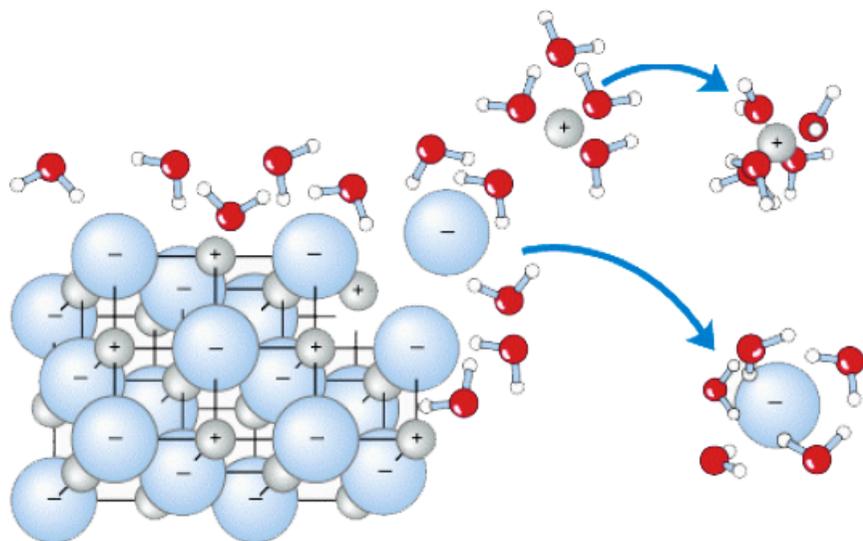
ESCALA DE MOHS									
1 Talco	2 Yeso	3 Calcita	4 Fluorita	5 Apatito	6 Ortosa	7 Cuarzo	8 Topacio	9 Corindón	10 Diamante

**Quebradizos y frágiles,** se reducen a polvo cuando se ejerce una presión sobre ellos.



# Propiedades de los compuestos iónicos

**Solubilidad.** *Solubles en disolventes polares, como el agua, e insolubles en disolventes apolares.* En este caso es difícil establecer una relación directa solubilidad y la  $\Delta H_U$ , ya que la primera depende de otros factores.

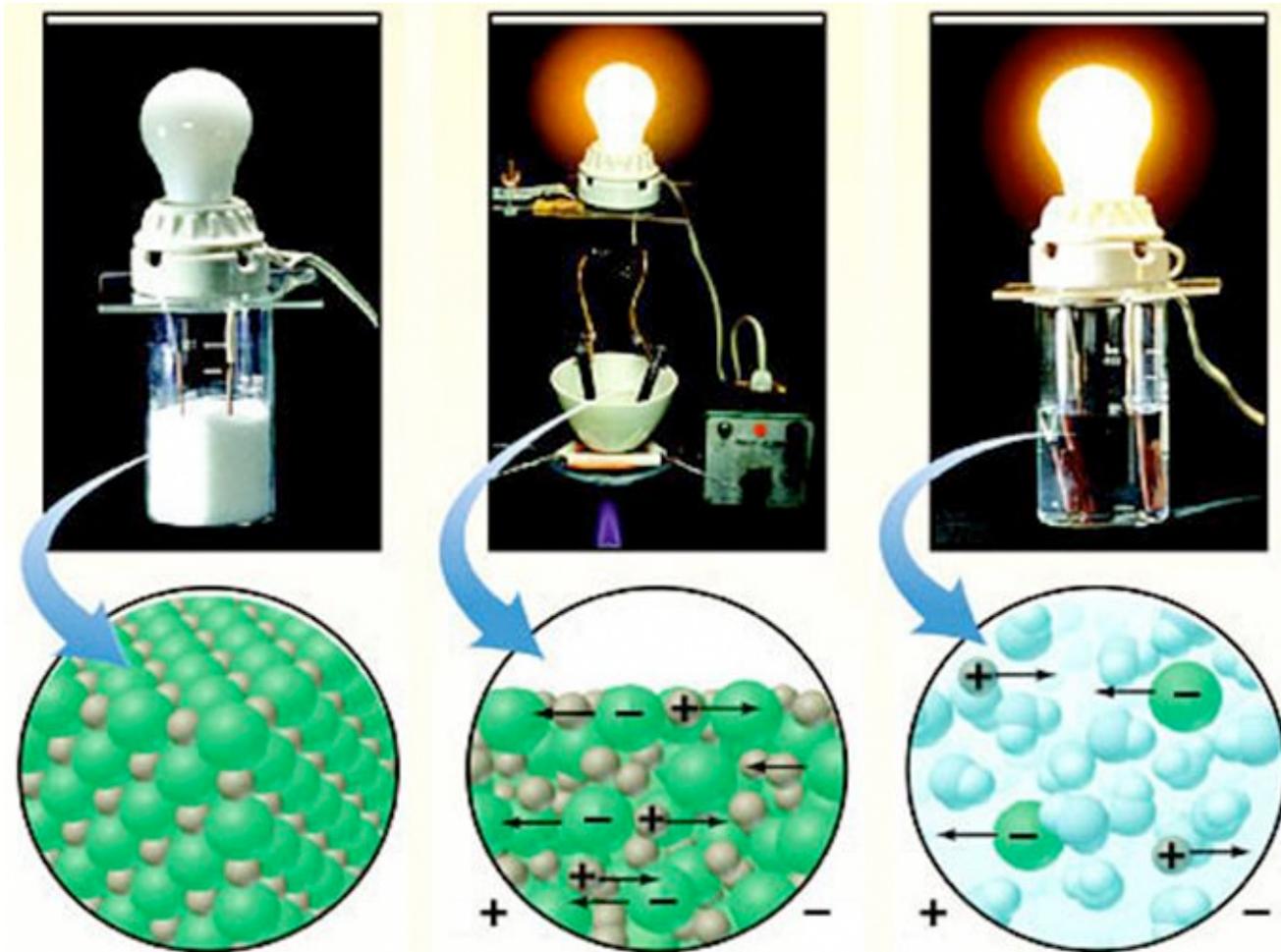


$$\Delta H_d(\text{NaCl}) = \Delta H_U(\text{NaCl}) + \Delta H_H(\text{Na}^+) + \Delta H_H(\text{Cl}^-)$$

	KCl	KBr	KI
$\Delta H_U$ (kJ/mol)	915	777	740
Solubilidad	990	801	755

# Propiedades de los compuestos iónicos

- **Aislantes en estado sólido. Conductores en estado fundido y en disolución.**  
Conductividad iónica, desplazamiento de iones (no de electrones).

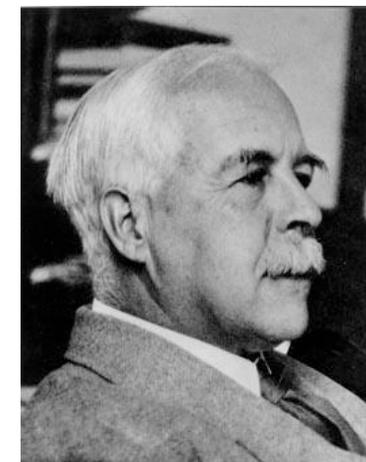


# Enlace covalente. Teoría de Lewis

Gilbert N. Lewis, entre 1916/19, formula su propuesta para explicar el enlace entre dos átomos neutros, basada en dos ideas principales:

## 1.- Enlace por compartición de pares de electrones.

Cuando se comparten dos electrones estos están sometidos a la atracción de ambos núcleos y además, la situación de estos entre los núcleos disminuye la repulsión entre ambos. Todo ello hace que se establezca la situación de enlace.



Gilbert N. Lewis

2.- **Regla del octeto.** Los átomos forman tantos enlaces como sean necesarios para alcanzar la *configuración de gas noble*,  $ns^2np^6$  (8 electrones en la capa de valencia), por la especial estabilidad que confiere esta configuración. La *covalencia* (capacidad para formar enlaces) de un elemento coincide con el nº de electrones desapareados que tiene. *Símbolos de Lewis*,



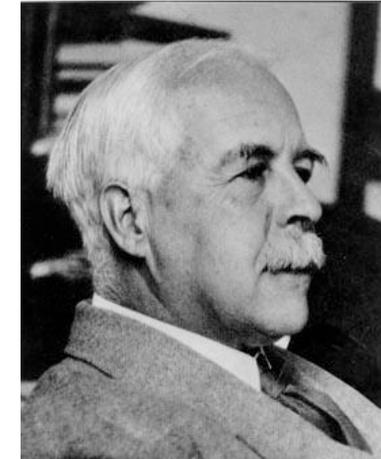
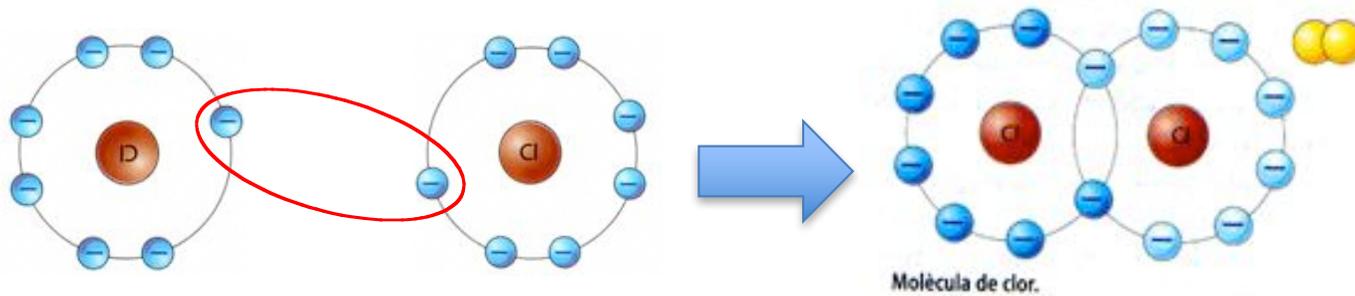
En sentido estricto la regla del octeto es solo aplicable a los elementos del segundo periodo.

# Enlace covalente. Teoría de Lewis

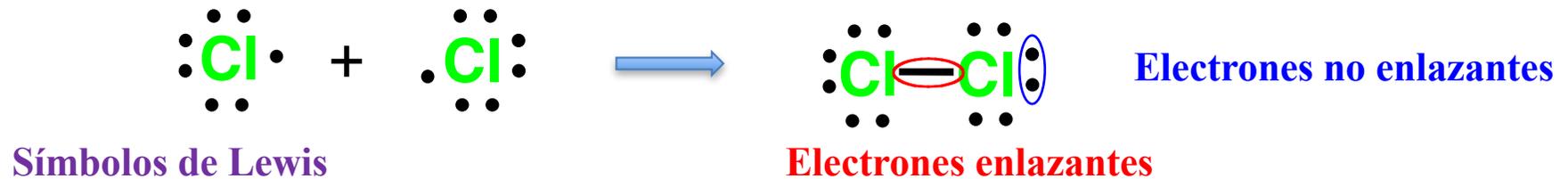
Gilbert N. Lewis, entre 1916/19, formula su propuesta para explicar el enlace entre dos átomos neutros, basada en dos ideas principales:

## 1.- Enlace por compartición de pares de electrones.

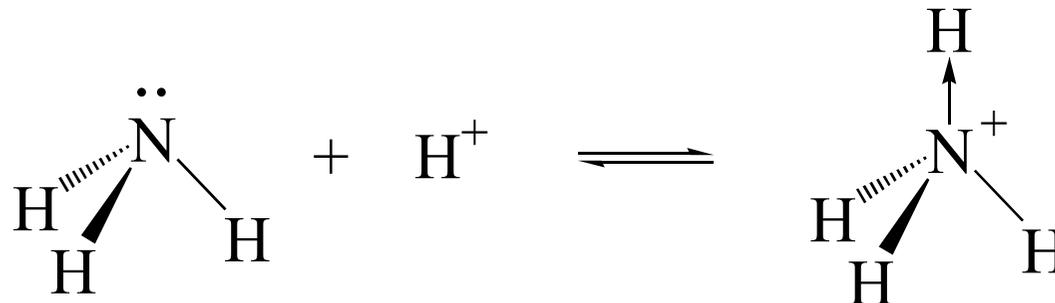
**Enlace sencillo.** Compartición de un único par de electrones.



**Gilbert N. Lewis**

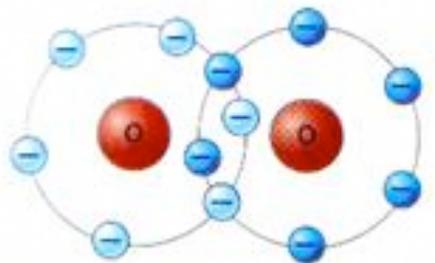


**Enlace covalente coordinado o dativo.** Se representa por una flecha.

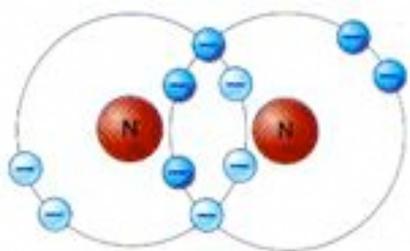
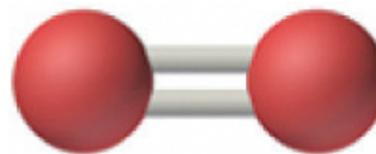


# Orden o multiplicidad de enlace

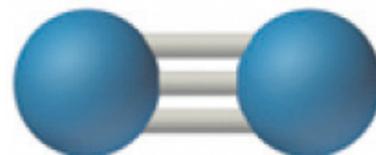
**Enlaces múltiples.** Compartición de varios pares de electrones. Máximo orden de enlace para los elementos representativos, O.E. = 3. *Orden o multiplicidad del enlace* = n° de pares de electrones compartido por los dos átomos.



**Enlace doble**

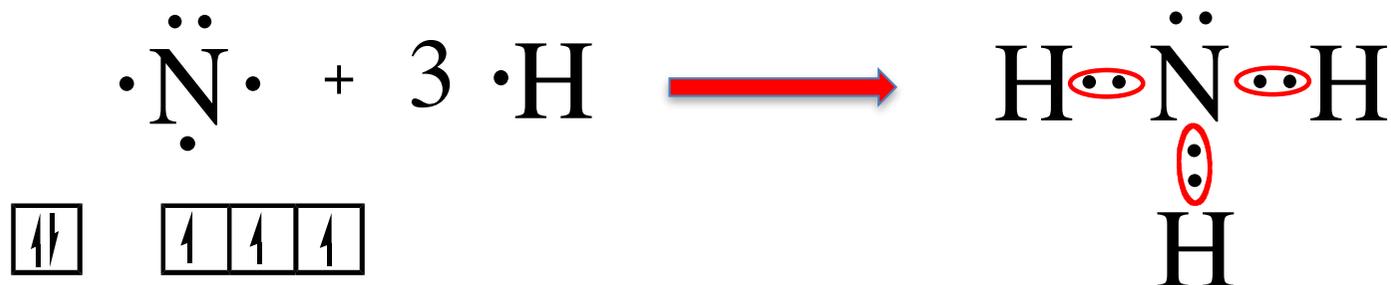
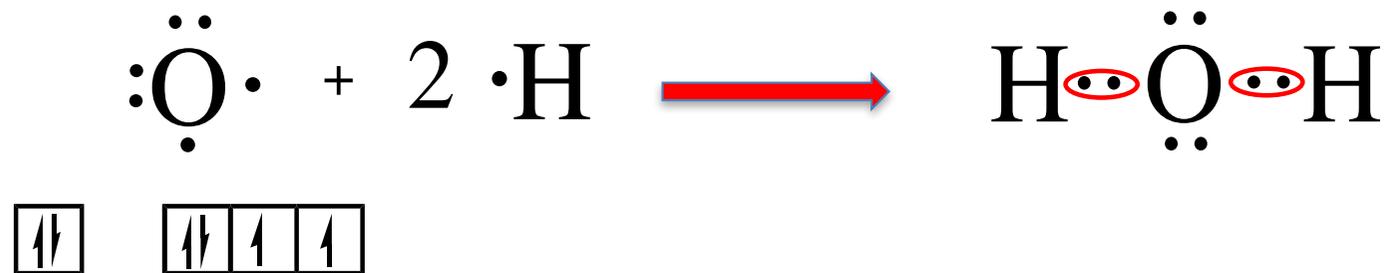
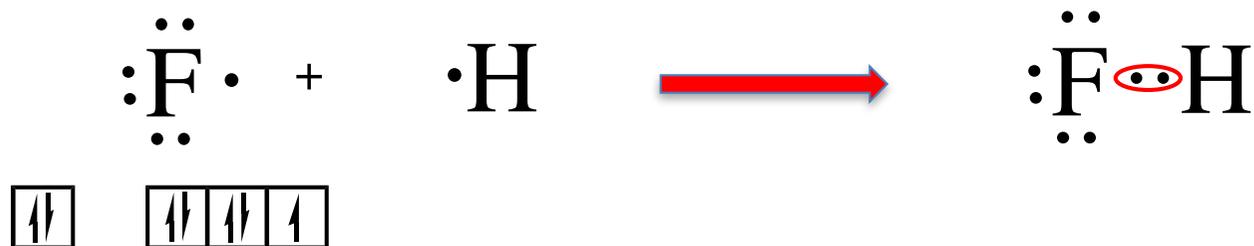


**Enlace triple**



# Teoría de Lewis. Regla del octeto

**2.- Regla del octeto.** Los elementos se combinan, formando tantos enlaces como sean necesarios para alcanzar la *configuración de gas noble*,  $ns^2np^6$  (8 electrones). La *covalencia* (capacidad para formar enlaces) de un elemento coincide con el n° de electrones desapareados que tiene.

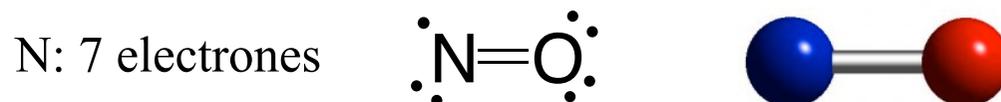


# Excepciones a la regla del octeto

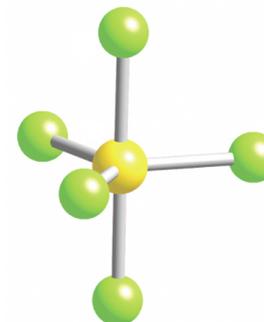
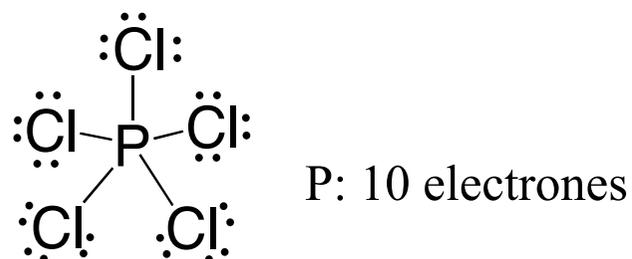
i) Compuestos de *octeto incompleto o hipovalentes*:  $H_2$ ,  $BeCl_2$ ;  $BF_3$ , etc.



ii) Compuestos con un *número impar de electrones* (radicales): NO (11 electrones).



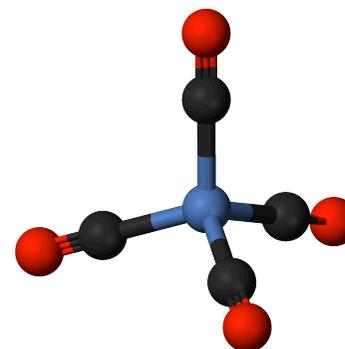
iii) Compuestos de *octeto expandido o hipervalentes*:  $PCl_5$ ;  $SF_6$  (S: 12 e<sup>-</sup>)



iv) *Compuestos de metales de transición.*

$$\left. \begin{array}{l} Ni(0) = 10 \\ 3 CO = 4 \times 2 = 8 \end{array} \right\} 18 e^-$$

Capa de valencia =  $(n-1)d ns np$



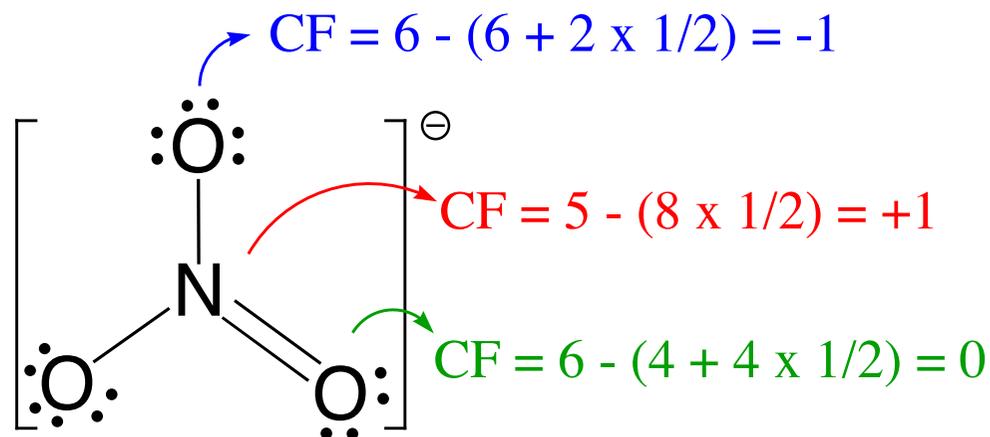
Ni: 18 electrones  
 $[Ni(CO)_4]$



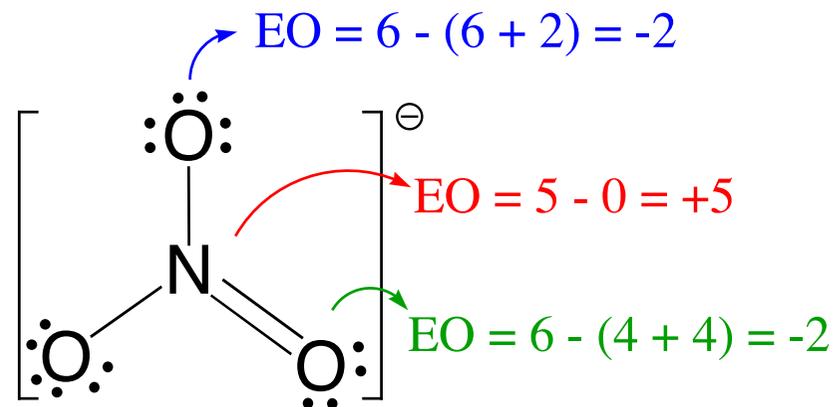
# Carga formal y estado de oxidación

**Carga formal (CF).** Diferencia entre el n° de electrones de valencia del átomo y los que se le asignan en el compuesto, todos los electrones libres y la mitad de los compartidos.

$$CF = e^- \text{ valencia} - (e^- \text{ no compartidos} + 1/2 e^- \text{ compartidos})$$



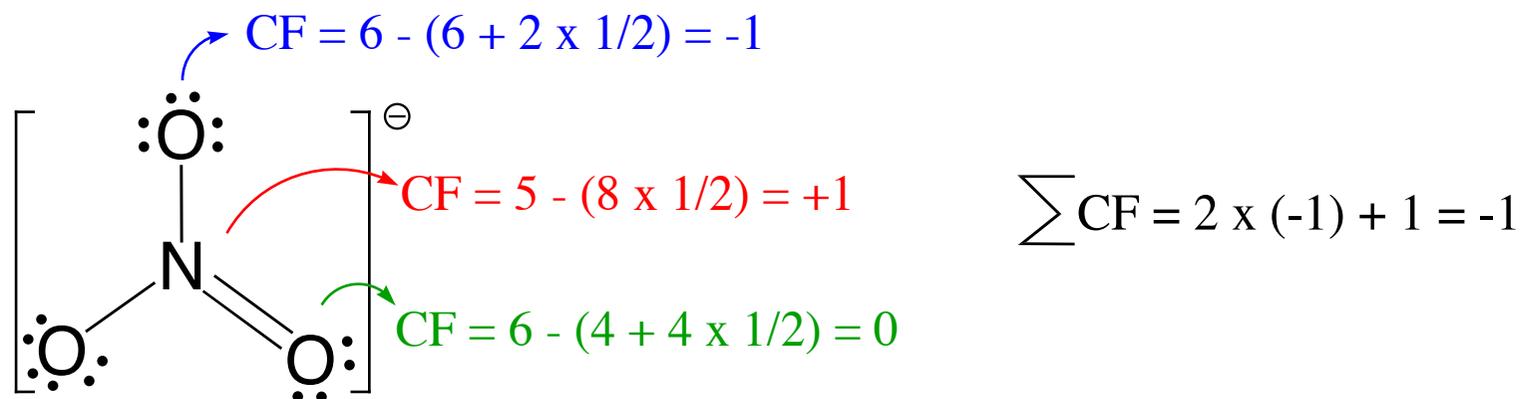
**Estado de oxidación (EO).** Concepto similar al de la CF pero en este caso, los electrones compartidos se le asignan únicamente al elemento más electronegativo.



# Reglas de las cargas formales

**Reglas de las cargas formales:** Cuando el átomo central es del 3° periodo o posteriores, frecuentemente no se cumple la regla del octeto y, como se verá, hay que recurrir a las reglas de las cargas formales para establecer la estructura de Lewis. Estas reglas también son útiles para establecer la estructura de Lewis más adecuada para compuestos en los que el átomo central es del 2° periodo.

- El  $\sum$ CFs = carga neta del compuesto.



- A menores CFs mayor estabilidad. No suelen ser mayores de  $\pm 1$ .

- Las CFs negativas sobre los átomos más electronegativos y las positivas sobre los más electropositivos.

- Estructuras de Lewis con CFs del mismo signo sobre átomos adyacentes poco probables.

# Establecimiento de estructuras de Lewis

Determinar n° de electrones de valencia, considerando la carga del compuesto

Identificar el átomo central

Dibujar el esqueleto estructural

Completar el octeto de los átomos terminales

Asignar el resto de electrones al átomo central

2° periodo

Regla del octeto

NO

Formar los enlaces múltiples necesarios para completar el octeto

SÍ

3° periodo y ...

Reglas cargas formales

- Las menores cargas formales posibles ( $\pm 1$ )
- La  $\ominus$  sobre el elemento más electronegativo

Estructura de Lewis

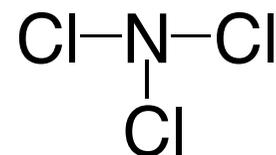
# Estructuras de Lewis

Ejemplo:  $\text{NCl}_3$

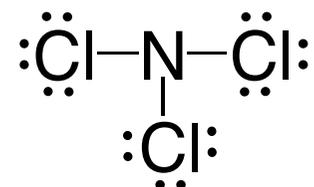
- **Electrones de valencia:**  $5(\text{N}) + 3 \times 7(\text{Cl}) = 26 \longrightarrow 13$  pares de electrones

- **Átomo central.** El *átomo central* es el menos electronegativo N.

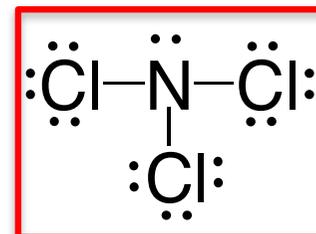
- **Esqueleto estructural.** Se conecta el N con los 3 Cl terminales, consumiéndose 3 pares de electrones. Quedan 10 pares por repartir.



- **Completar octetos de los cloros.**  
Se consumen 9 pares y queda uno.



- **Completar octeto del nitrógeno** ( $2^\circ$  periodo)  
Se le asigna al N el par de electrones restante.



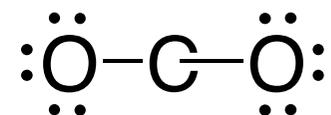
# Estructuras de Lewis

Ejemplo: CO<sub>2</sub>. No se dispone de suficientes electrones, se transforman electrones libres de los átomos terminales para formar enlaces múltiples.

- **Electrones de valencia:**  $4(\text{C}) + 2 \times 6(\text{O}) = 16 \longrightarrow 8$  pares de electrones
- **Átomo central.** Carbono (2° periodo). Átomos terminales oxígenos.
- **Esqueleto estructural.** Se consumen 2 pares de electrones; quedan 6 pares.

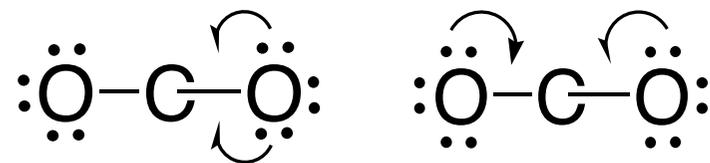


- **Completar octetos de los oxígenos.**  
Se consumen 6 pares.

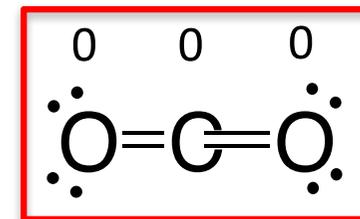
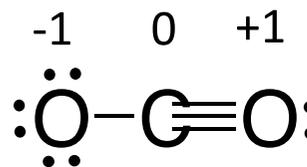


- **Completar octeto del carbono.**

No quedan electrones, promocionar dos pares de electrones libres de los átomos de oxígeno a pares de enlace.



- Dos posibles estructuras que cumplen la regla del octeto. **Aplicar reglas de la CFs**



# Estructuras de Lewis

Ejemplo: SO<sub>2</sub>. El átomo central del tercer periodo o sucesivos. La estructura de Lewis más razonable es la que presenta las cargas formales menores (rara vez  $> \pm 1$ ).

- **Electrones de valencia:**  $6(\text{S}) + 2 \times 6(\text{O}) = 18 \longrightarrow 9$  pares de electrones.

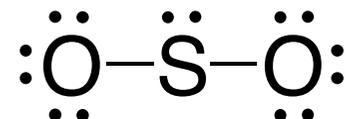
- **Átomo central.** El azufre (3° periodo) y los oxígenos terminales.

- **Esqueleto estructural.** Se consumen 2 pares de electrones, restan 7 pares

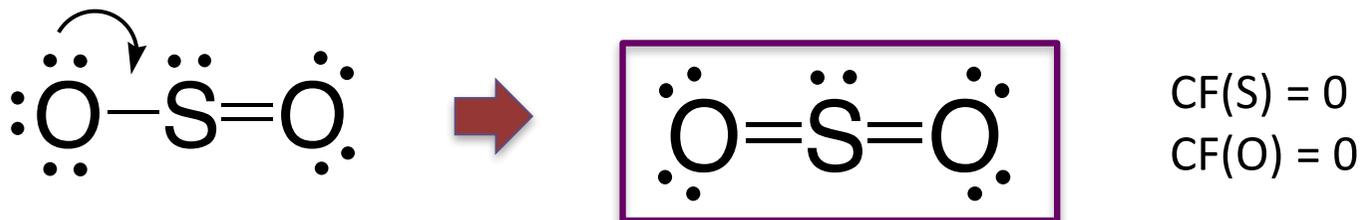
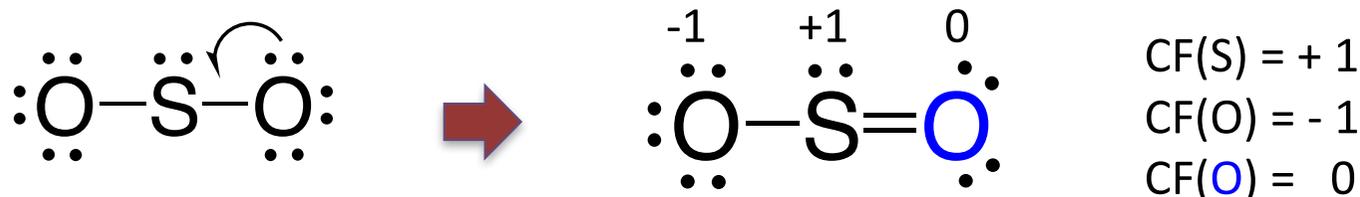


- **Octetos de los átomos terminarles:**

El par de e<sup>-</sup> que sobra se asigna al S.



- **Regla de las cargas formales.** Promocionando un par de electrones, el S completaría su octeto. Sin embargo, al ser del 3° periodo,

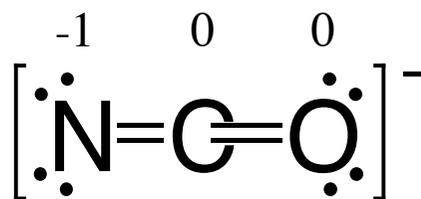


# Estructuras de Lewis

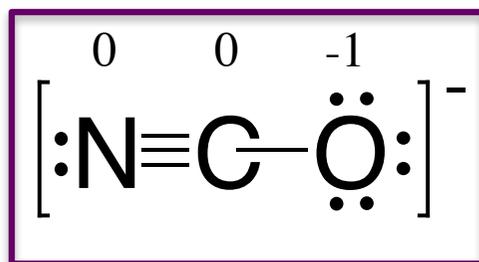
Aún cuando se cumple la regla del octeto, las CFs se pueden emplear para establecer cual de las posibles estructuras de Lewis que se pueden proponer es la más razonable o estable.

Ejemplo:  $\text{NCO}^-$  (anión cianato). Se puede llegar a establecer 3 estructuras de Lewis (A, B y C) que cumplen la regla del octeto. Para determinar la más razonable o estabilidad relativa entre estas se aplica las reglas de cargas formales:

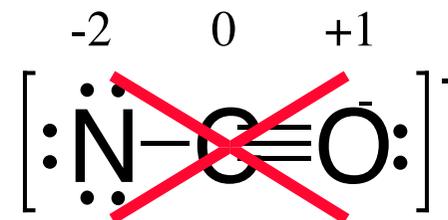
- Menores cargas formales. No suelen ser mayores de  $\pm 1$ . La estructura C habría que no considerar.
- La carga formal negativa sobre el átomo más electronegativo. Entre las estructuras A y B, la más estable sería la B ya que en ella se localiza la  $\text{CF} = -1$  sobre el átomo de oxígeno.



A



B

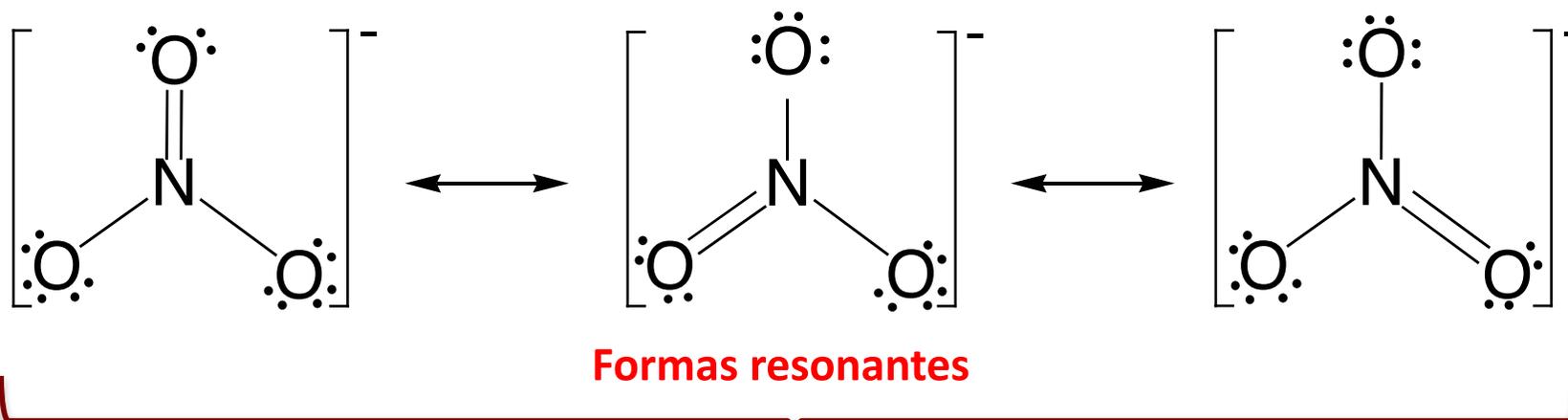


C

# Resonancia

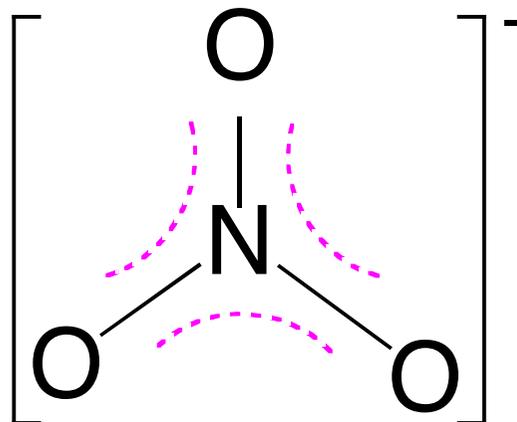
En ocasiones una única estructura de Lewis no describe adecuadamente la molécula real. La *combinación de varias estructuras de Lewis*, **formas resonantes**, para explicar la estructura de una molécula, a la mezcla se denomina **híbrido de resonancia**.

Ejemplo, anión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Los 3 enlaces N-O iguales y con cierto carácter múltiple.



Flecha de doble cabeza

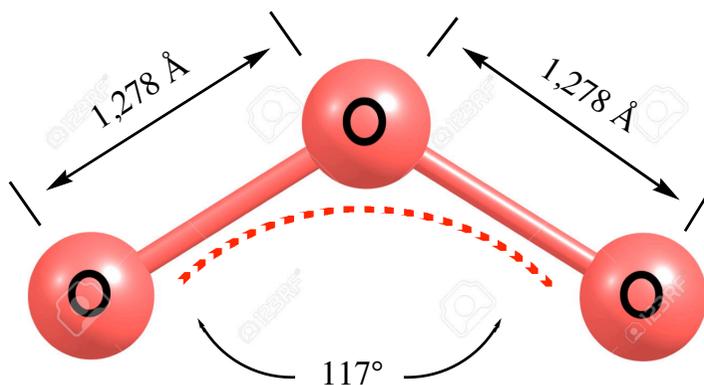
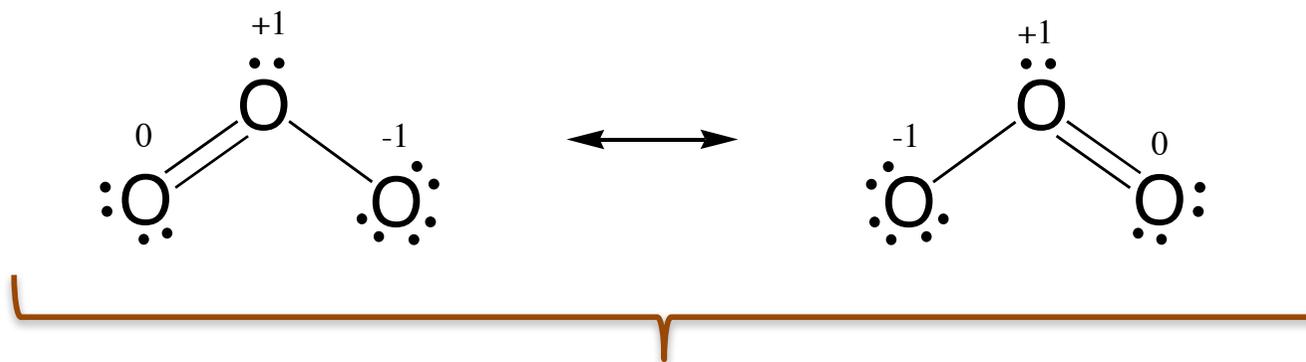
**Energía de resonancia:**  
diferencia entre la energía del híbrido de resonancia y la forma resonante más estable



$$\text{OE} = 1 + 1/3 = 1,33$$

# Reglas de resonancia

- Las **formas resonantes** presentan la misma conectividad entre átomos solo se diferencian en la distribución de los electrones.
- Tener energías parecidas. Regla del octeto y las de las cargas formales.
- El número de formas resonantes da una idea de la estabilidad del híbrido de resonancia.

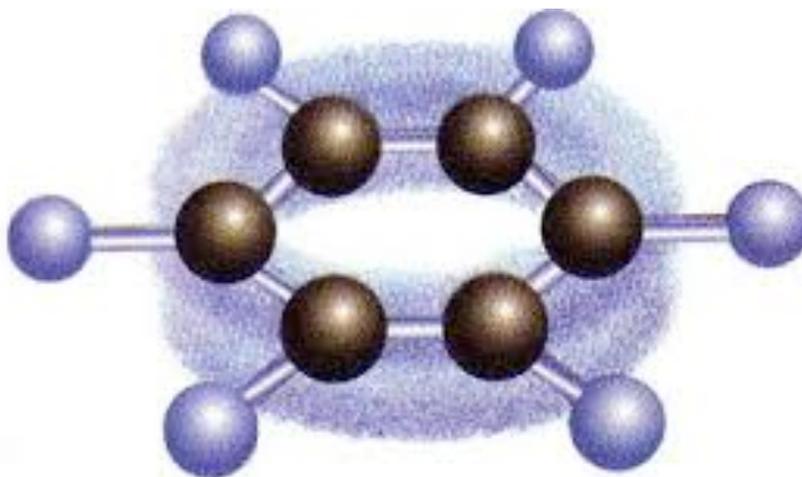
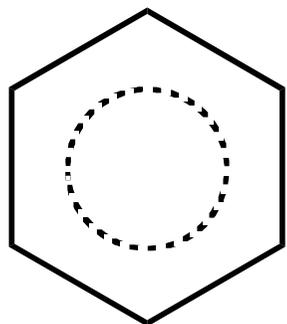
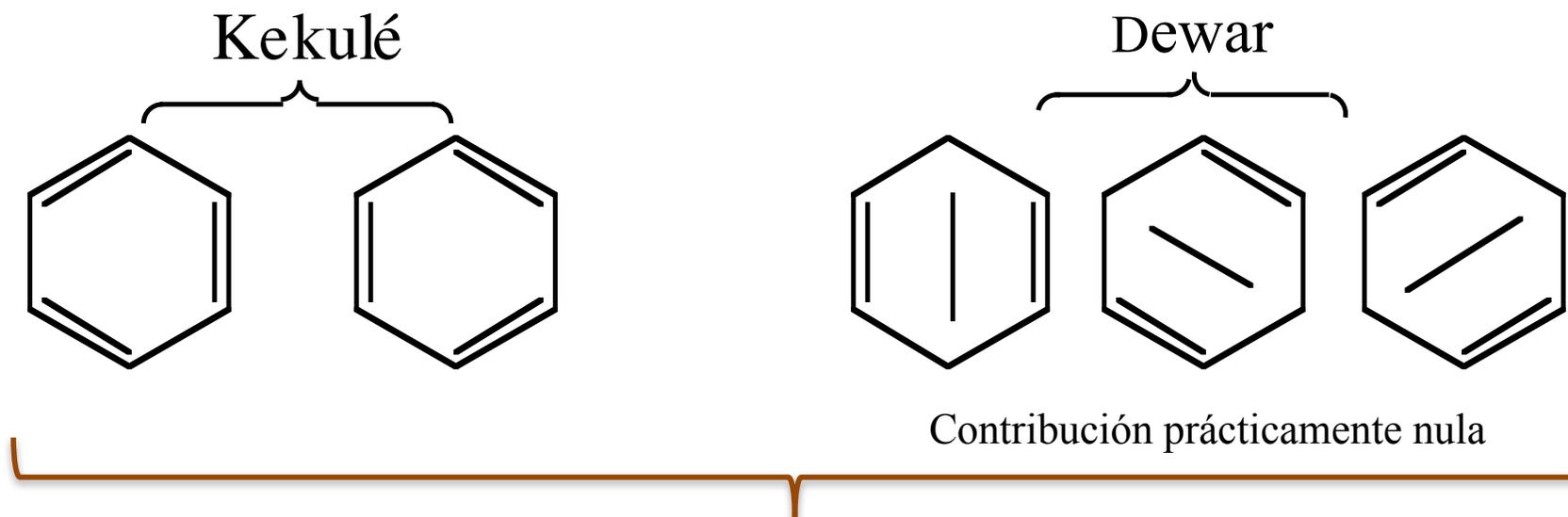


$$OE = 1 + \frac{1}{2} = 1,5$$

$$1,48 \text{ (sencillo)} < 1,28 < 1,21 \text{ (doble)}$$

# Reglas de resonancia

Formas resonantes no equivalentes



$$OE = 1 + \frac{1}{2} = 1,5$$

# Geometría molecular

**Geometría o forma molecular** es la disposición tridimensional de los átomos que constituyen la molécula. Debido al carácter direccional de enlace covalente, las moléculas tienen una forma determinada. De esta dependen muchas de sus propiedades, puntos de fusión y ebullición, reactividad, polaridad, fase, actividad biológica, etc.

Para tener una descripción completa de la molécula es necesario conocer 2 magnitudes:

- 1.- **Distancia de los enlace.** Distancias internucleares.
- 2.- **Ángulos de los enlace.** Ángulos que forman las líneas que conectan los núcleos de los átomos que forman los enlaces.

