
Curso OpenCourseWare

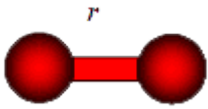
QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

TEMA 3. El enlace químico



Distancia de enlace



Supongamos dos átomos que se acercan desde una distancia muy grande.

A grandes distancia las fuerzas entre ellos es nula

Al acercarse aparecen fuerzas de atracción, F_A

Llega un momento en el que las nubes electrónicas solapan y aparecen fuerzas de repulsión, F_R

Cuando la fuerza neta sea 0 se encontrará a la distancia de equilibrio, $F_N = F_A + F_R = 0$

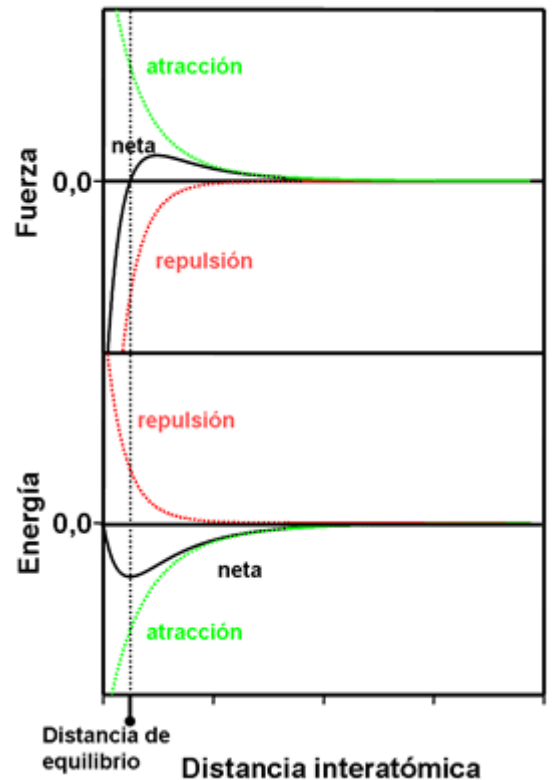
Energías:

$$E = \int F dr$$

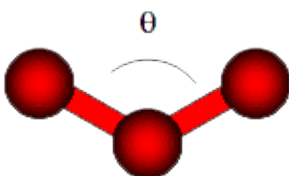
$$E_N = \int_x^r F_N dr = \int_x^r F_A dr + \int_x^r F_R dr$$

$$E_N = E_A + E_R$$

Donde representa un mínimo que corresponde con la distancia de equilibrio.



Ángulo de enlace



En el caso de un ángulo de flexión el comportamiento es similar al que ocurre con la distancia de enlace.

Cuando la fuerza neta sea 0 se encontrará en el ángulo de equilibrio, $F_N = F_A + F_R = 0$

Energías:

$$E = \int F d\theta \quad E_N = \int_{\theta=0}^{\theta=180} F_N d\theta = \int_{\theta=0}^{\theta=180} F_A d\theta + \int_{\theta=0}^{\theta=180} F_R d\theta$$

$$E_N = E_A + E_R$$

Donde representa un mínimo que corresponde con la distancia de equilibrio.

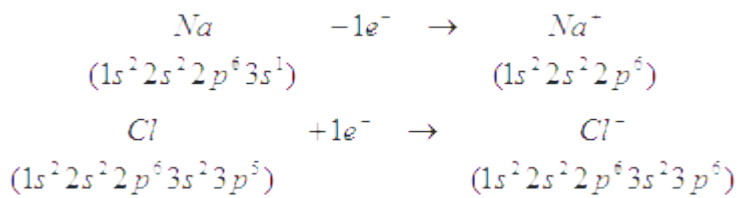
El enlace iónico

Es la unión Química formada por la atracción electrostática entre iones positivos y negativos

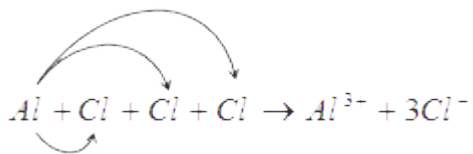
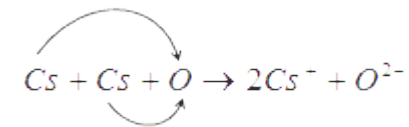
Los Electrones en el enlace iónico.

En el enlace iónico existe una transferencia total de electrones de un átomo a otro

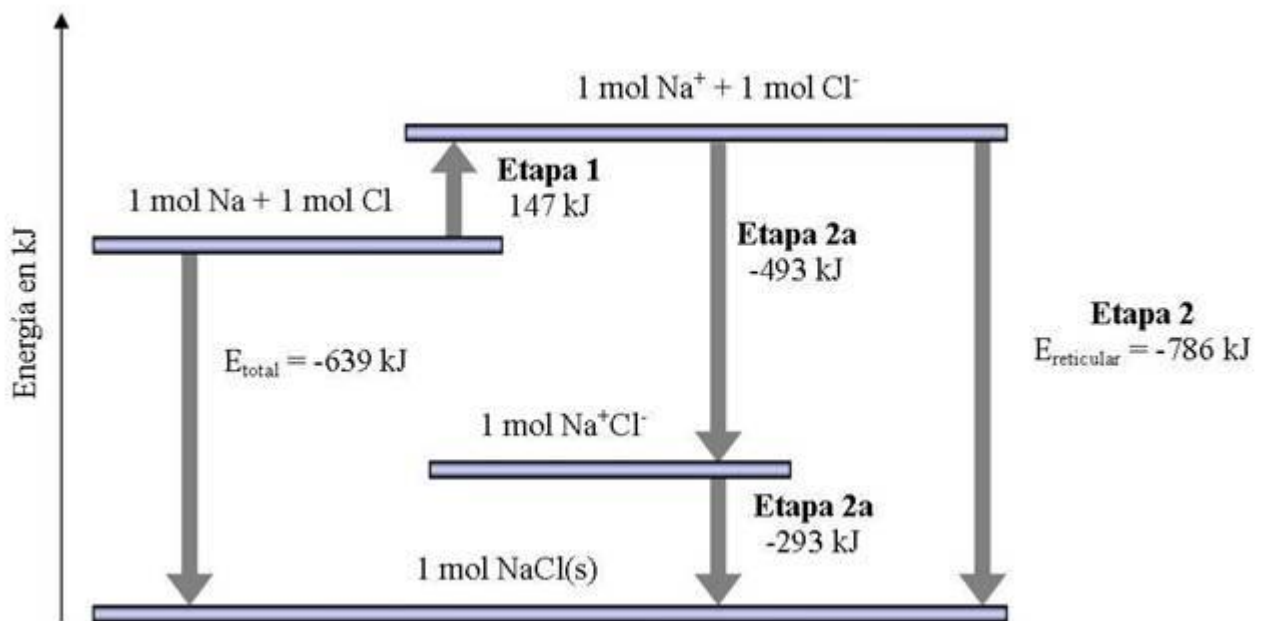
Ejemplo: NaCl:



Otros compuestos iónicos:



Estudio termoquímico de la formación de enlace iónico. Ciclo de Born-Haber



Etapa 1: Energía de Ionización. Formación de Aniones y Cationes

Etapa 2a: Energía de Coulomb

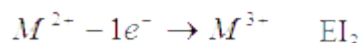
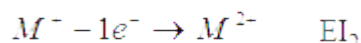
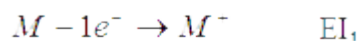
Etapa 2: Energía Reticular

Etapa 2b: Formación del sólido cristalino $U = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^x}$

Etapa 1. Formación de Iones

Formación de Cationes.

Potenciales de Ionización



Ejemplo: $Na(g) - 1e^- \rightarrow Na^+(g) \quad EI = 496 \text{ kJ/mol}$

Formación de Aniones

AE (Afinidad Electrónica)



Ejemplo: $Cl + 1e^- \rightarrow Cl^- \quad AE = -349 \text{ kJ/mol}$

Etapa 2a: Energía de Coulomb

$$E = \frac{kQ_1Q_2}{r^2}$$

$Q_1 =$ carga del catión
 $Q_2 =$ carga del anión
 $k =$ cte que depende de los iones
 $r =$ distancia

Ejemplo: NaCl

$$Q_1 = Q_2 = qe^- = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$k = 8.99 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m} / \text{C}^2$$

$$r = 2.8210^{-10} \text{ m}$$

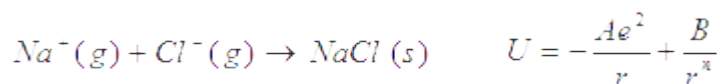
$$E = \frac{-(8.99 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m} / \text{C}^2) \times (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{2.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -8.18 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = -8.18 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = -493 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Etapa 2b: Formación de un sólido

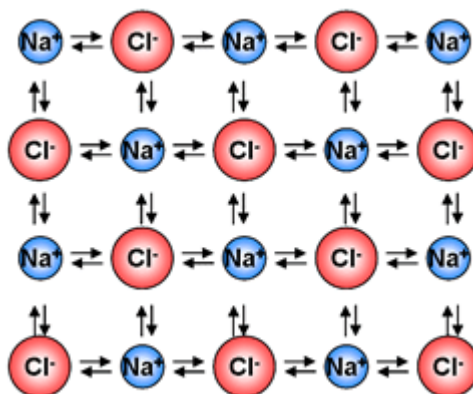
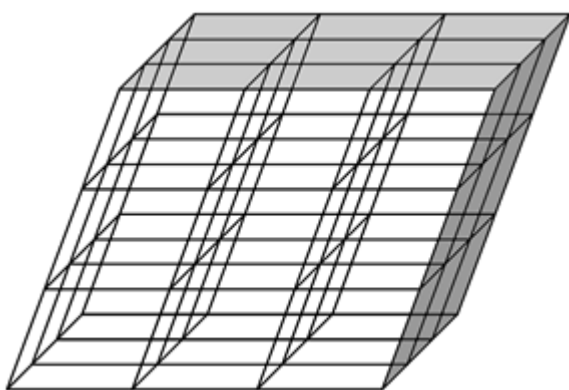
Etapa 2: Energía Reticular

Es la energía que se produce al pasar dos iones en forma gaseosa a un sólido cristalino



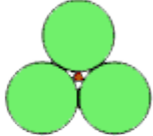

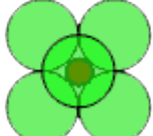
Estructura Cristalina.

Los compuestos iónicos son sólidos cristalinos.



Número de Coordinación.

Es el número de aniones que son capaces de rodear a cada catión

Números y Geometrías de Coordinación		
Número	Rc/Ra	Geometría
3	0.155 - 0.225	
4	0.225 - 0.414	
6	0.414 - 0.732	

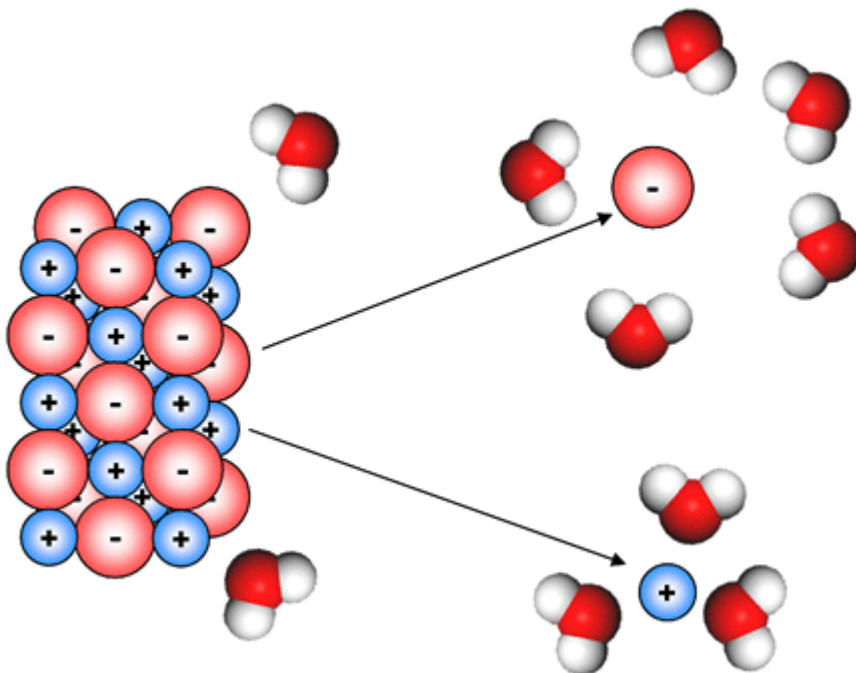
Propiedades de los Compuestos Iónicos.

Fuerte atracción electrostática → Puntos de Fusión y de ebullición altos

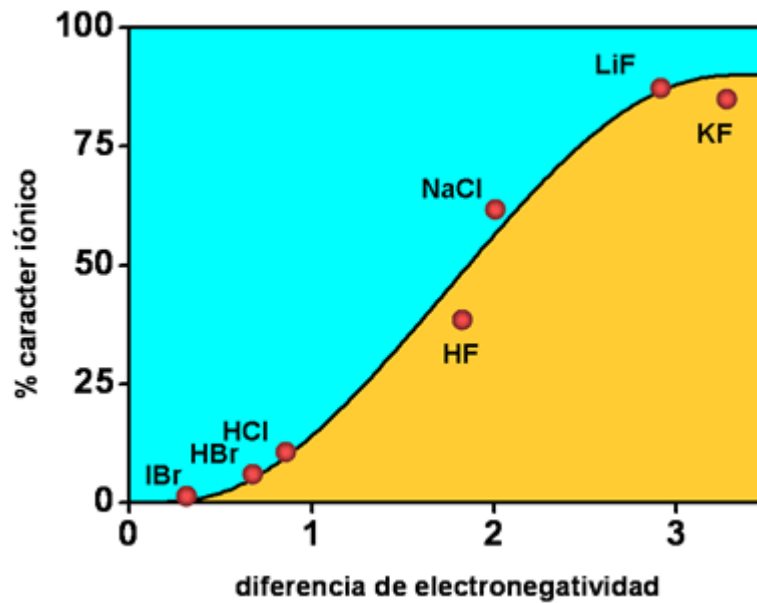
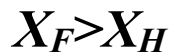
Sólidos a temperatura ambiente, duros y frágiles

No conducen la electricidad (si en disolución acuosa o fundidos)

Solubles en agua.



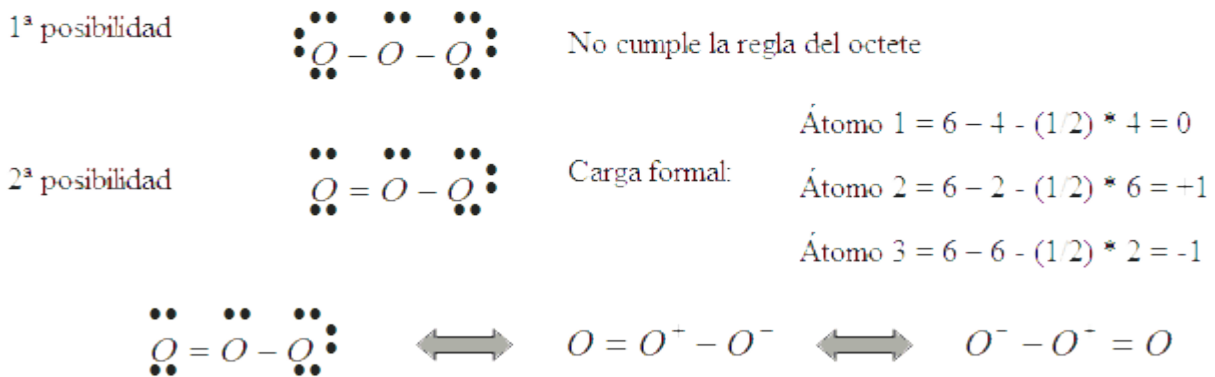
Porcentaje de carácter Iónico



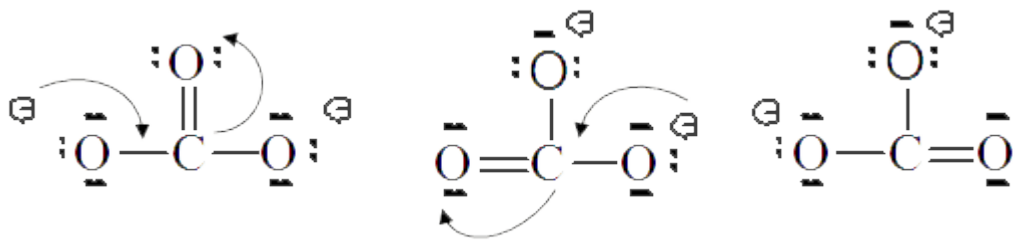
Carga formal y estructura de Lewis

Carga Formal de un átomo en una estructura de Lewis	=	Nº total de e- de valencia en el	-	Nº de e- no enlazados	-1/2	Nº total de e- de enlace
---	---	----------------------------------	---	-----------------------	------	--------------------------

Ejemplo: el Ozono O₃



Ejemplo: el Ozono O₃



Concepto de resonancia

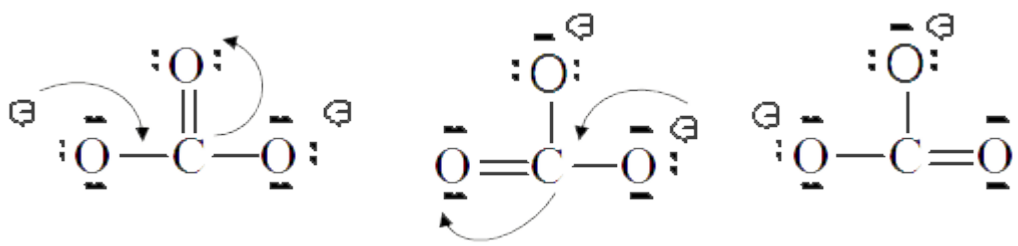
Se produce cuando existen más de una estructura de Lewis

Criterios de estabilidad por resonancia:

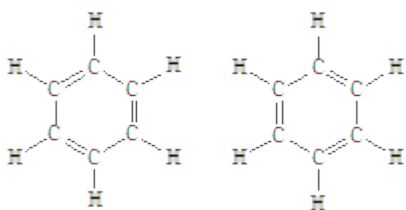
- a) Para moléculas neutras son más estables las estructuras de Lewis sin cargas formales.
- b) Las estructuras de Lewis con cargas formales altas (+2, +3,...,-2, -3) son menos probables que aquellas con cargas formales pequeñas.
- c) Son preferibles las estructuras con cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.



Ión Carbonato



benceno

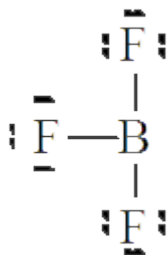


Excepciones a la regla del octeto

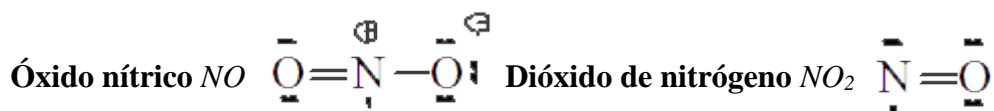
A) Octeto incompleto: **Berilio** $Be (Z = 4) \xrightarrow{e, e} 1s^2 2s^2$

$H - Be - H$ El Berilio se encuentra solamente rodeado de cuatro electrones.

Boro y aluminio

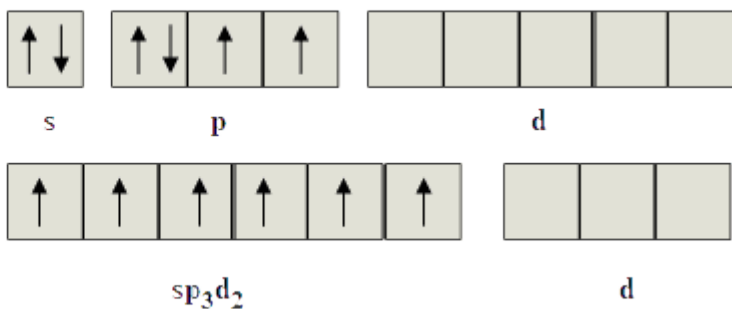
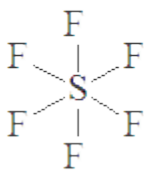
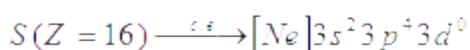


B) Molécula con número impar de electrones.



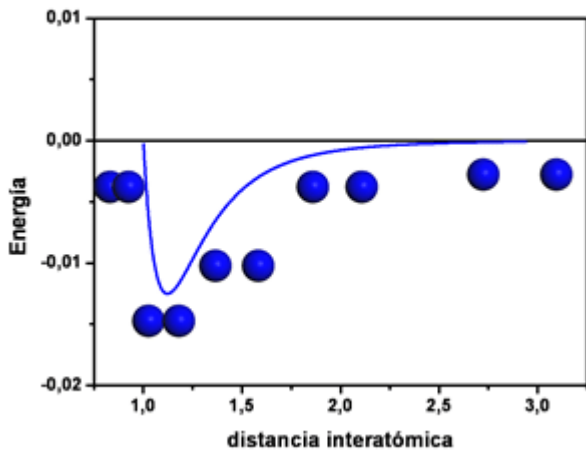
C) Octeto expandido:

Elementos del tercer periodo pueden utilizar los electrones de los orbitales d

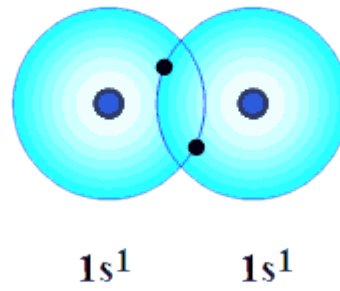


Teoría de orbital molecular o enlace de valencia

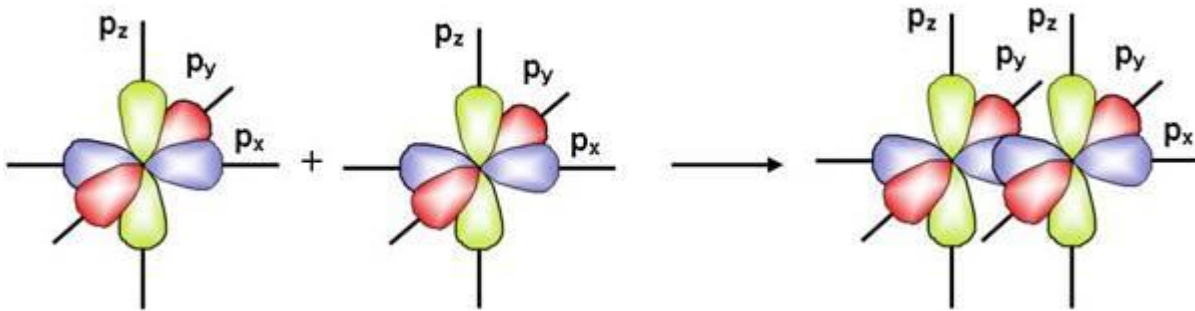
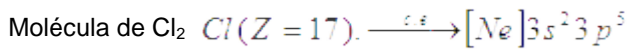
1. Los electrones compartidos por un enlace covalente pertenecen simultáneamente a los orbitales moleculares de los dos átomos que lo forman.
2. Un enlace covalente se forma cuando solapan las nubes electrónicas de los dos átomos



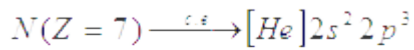
Molécula de H₂



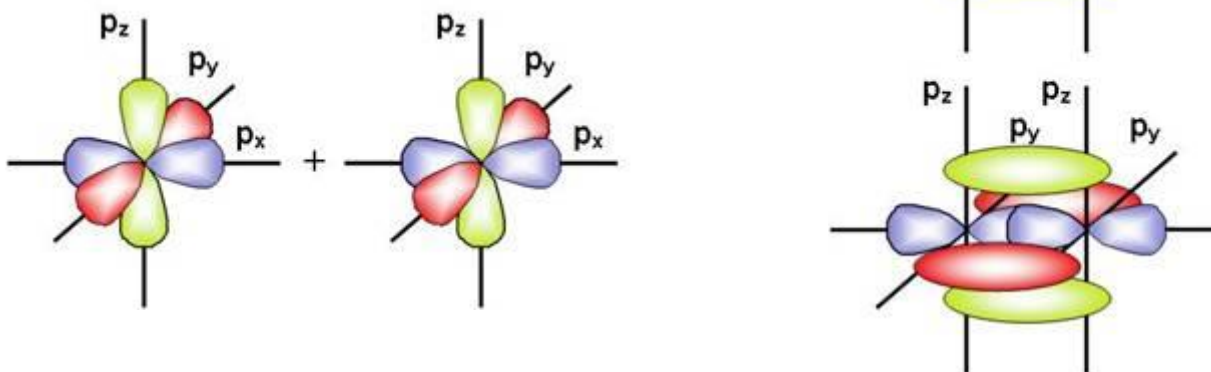
Formación de enlaces sigma con orbitales p. Solapamiento frontal de orbitales



Formación de enlaces sigma y pi con orbitales p. Solapamiento frontal y lateral de orbitales

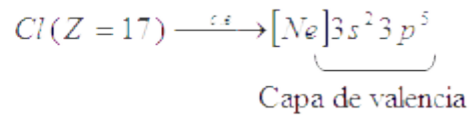
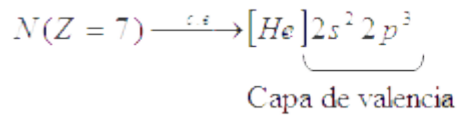


Molécula de N₂



Capa de valencia:

Es la capa externa de cada átomo. Contienen los electrones responsables del enlace.



Modelo de la Repulsión de los Pares Electrónicos en la Capa de Valencia (RPECV)

Explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares electrónicos

Reglas generales para aplicar el modelo RPECV

Los dobles y triples enlaces se consideran como sencillos

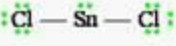
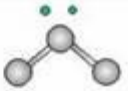
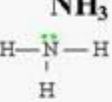
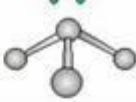
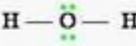

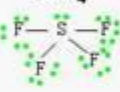

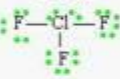
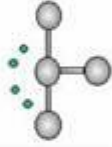
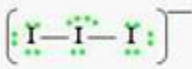
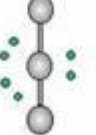


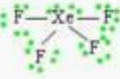
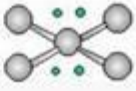
Si existen varias estructuras resonantes el modelo se aplica a una de ellas.

El sistema tiende a adoptar la mayor simetría posible.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

BeCl_2	BF_3	CH_4	PCl_5	SF_6
2 pares de e- de enlace	3 pares de e- de enlace	4 pares de e- de enlace	5 pares de e- de enlace	6 pares de e- de enlace
180°	120°	109.5°	120°, 90°	90°
Lineal	Triangular plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica

Moléculas en las que el átomo central tiene pares de electrones libres (PL) y pares de electrones de enlace (PE)

SnCl_2 	PE = 2 PL = 1	Triangular plana		Angular $< 120^\circ$
NH_3 	PE = 3 PL = 1	Tetraédrica		Pirámide Trigonal 107°
H_2O 	PE = 2 PL = 2	Tetraédrica		Pirámide Trigonal 105°
SF_4 	PE = 4 PL = 1	Bipirámide trigonal		Balanzín
ClF_3 	PE = 3 PL = 2	Bipirámide trigonal		Forma de T
I_3^- 	PE = 2 PL = 3	Bipirámide trigonal		Lineal
BrF_5 	PE = 5 PL = 1	Octaédrica		Pirámide cuadrada
XeF_4 	PE = 4 PL = 2	Octaédrica		Plana cuadrada

Momento dipolar, μ

La carga eléctrica en los enlaces no está distribuida uniformemente debido a la diferencia de electronegatividad entre ellos.

La medida cuantitativa de la polaridad de un enlace viene dada por su momento dipolar (μ):

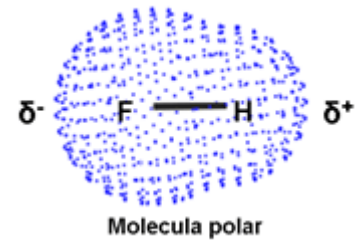
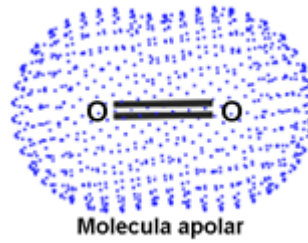
$$\mu = Q \times r$$

r = distancia entre átomos

Q = carga

Unidades Debye, D

$$1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$



Moléculas diatómicas.

Si contienen átomos de elementos diferentes siempre tienen momentos dipolares y son moléculas polares.

Ejemplos: HCl, CO y NO.

Si contienen átomos de elementos iguales nunca tienen momentos dipolares y son moléculas apolares

Ejemplos: H₂, O₂ y F₂

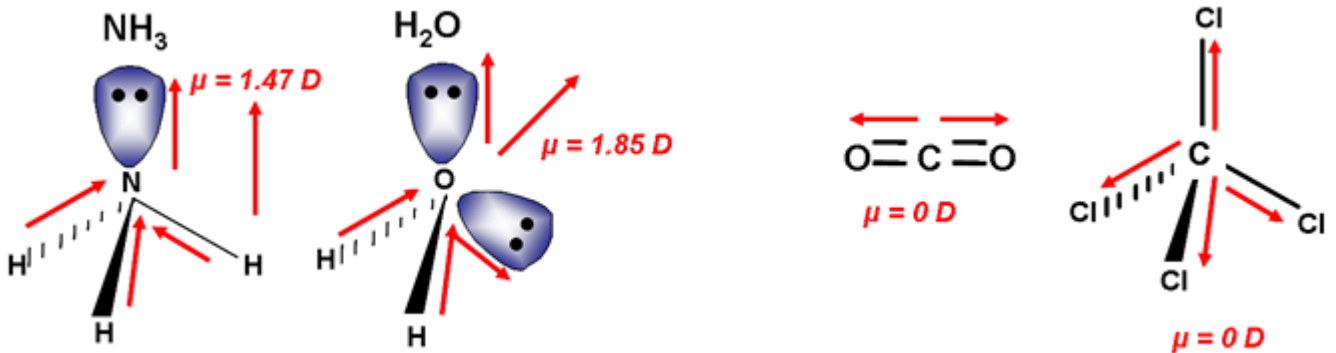
Moléculas poliatómicas

La polaridad de una molécula viene dada por:

La polaridad de los enlaces.

La geometría de la molécula

El μ viene dado por la suma vectorial de los μ de cada enlace en la molécula

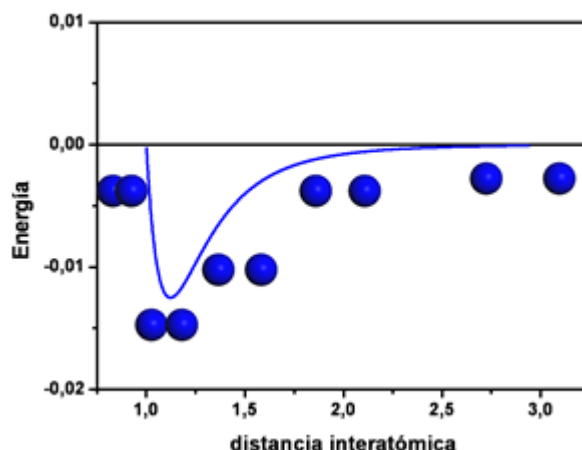


Teoría del enlace de valencia

Es una visión mecánico cuántica.

Los enlaces se forman por el solapamiento de dos orbitales atómicos (dos orbitales comparten una región común del espacio).

El enlace se forma cuando la energía potencial del sistema alcanza un valor mínimo (punto de máxima estabilidad)



Hibridación

Orbitales híbridos.

Son orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan preparándose para la formación del enlace covalente.

Tipos de hibridaciones: Hibridación sp^3 .

Hibridación sp^2 .

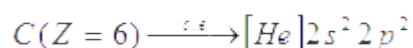
Hibridación sp .

Hibridación sp^3d .

Hibridación sp^3d^2 .

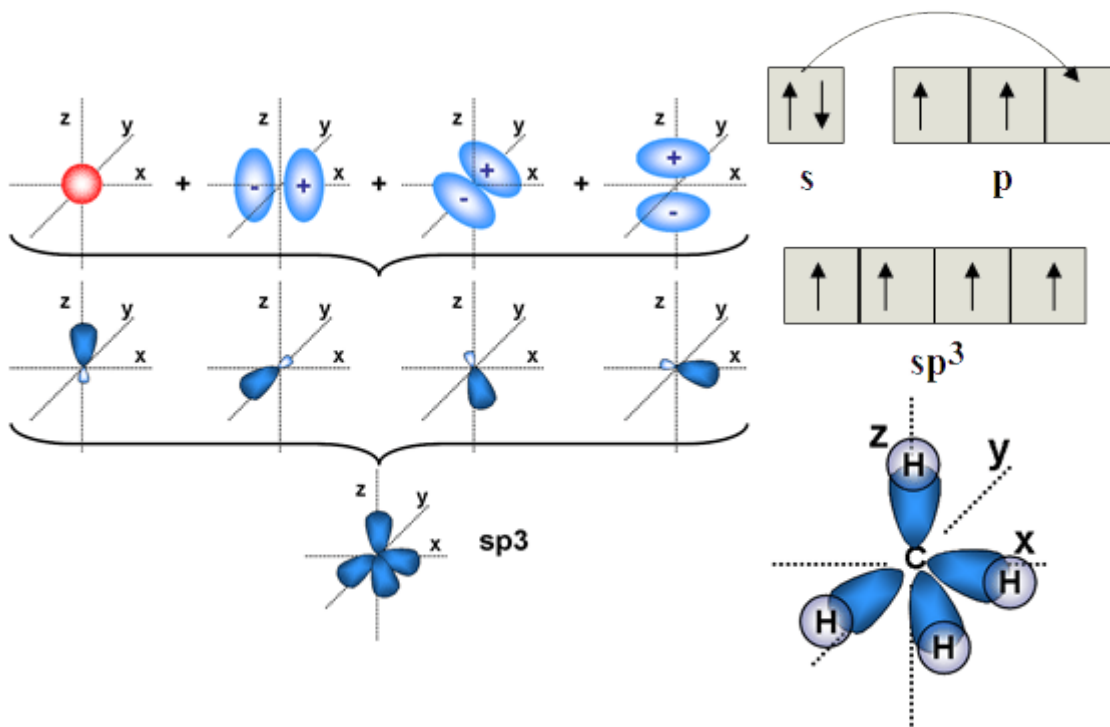
Hibridación sp^3 Es la combinación de un orbital s con tres orbitales p

Molécula de CH_4

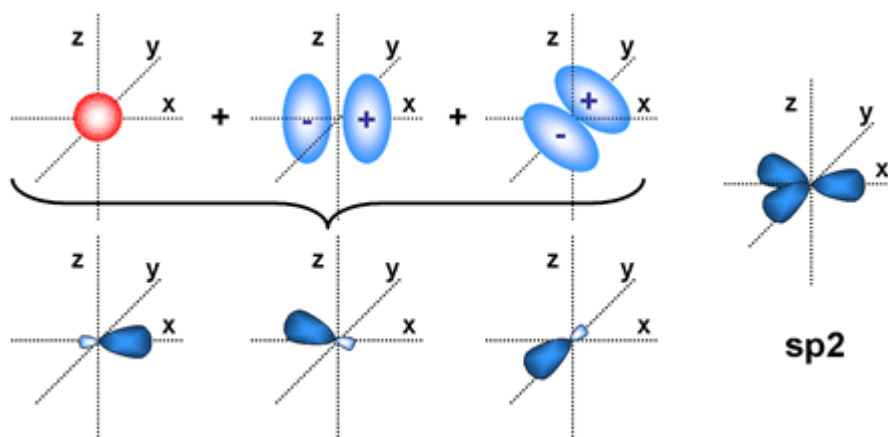


Solo podría reaccionar con dos átomos

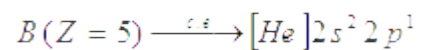
Se produce la promoción electrónica de un e^- de $s \rightarrow p$ para formar 4 orbitales híbridos sp^3



Hibridación sp^2 Es la combinación de un orbital s con dos orbitales

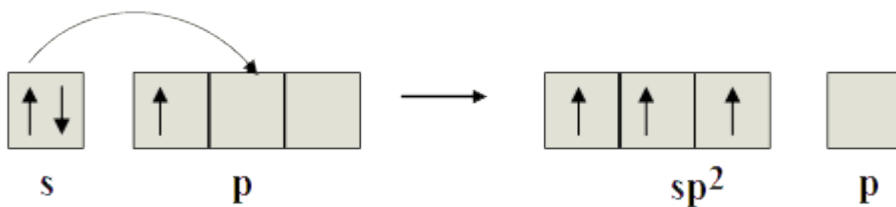


Ejemplo: BF_3



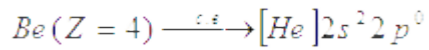
Solo podría reaccionar con un átomo

Se produce la promoción electrónica de un e^- de $s \rightarrow p$ para forma 3 orbitales híbridos sp^2



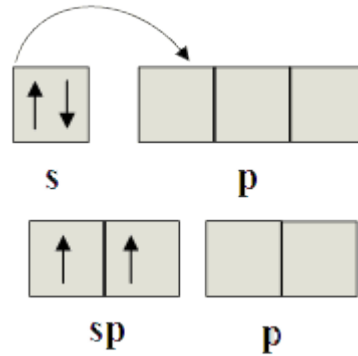
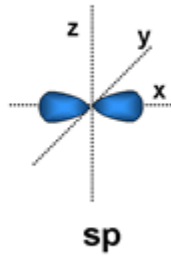
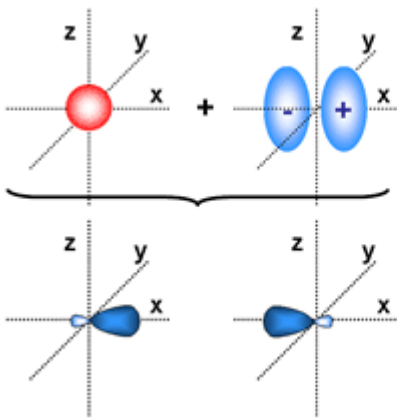
Hibridación sp Es la combinación de un orbital s con un orbital p

Ejemplo: BeCl₂

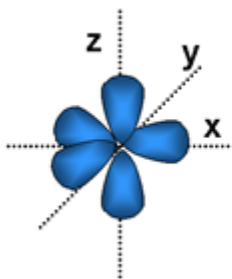


No podría reaccionar

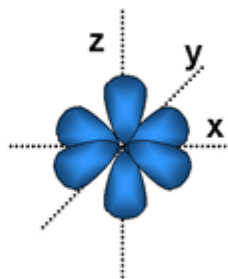
Se produce la promoción electrónica de un e- de s → p para formar 2 orbitales híbridos sp



Hibridación de orbitales s, p y d



sp³d

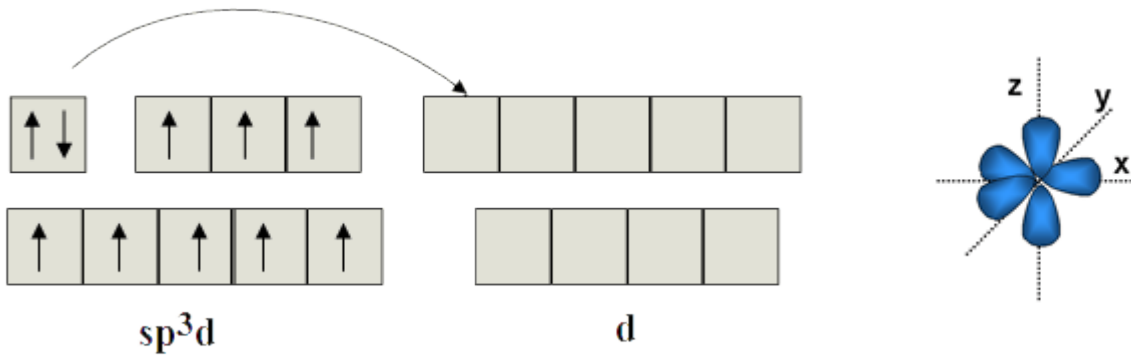


sp³d²

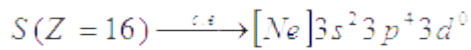
Hibridación sp³3d Ejemplo: PBr₅ $P (Z = 15) \xrightarrow{\text{e}^-} [\text{Ne}] 3s^2 3p^3 3d^0$

Solo podría reaccionar con 4 átomos

Se produce la promoción electrónica de un e- de s → d para formar 5 orbitales híbridos sp³d

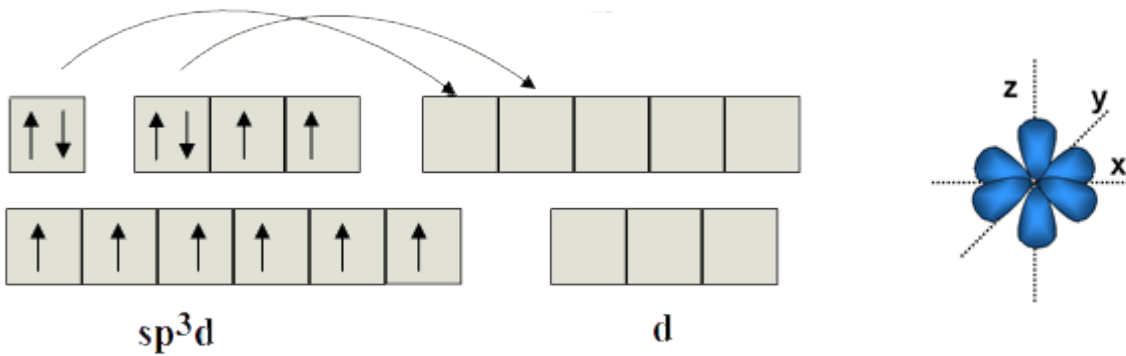


Hibridación sp^3d^2 Ejemplo: PBr_5



Solo podría reaccionar con 2 átomos

Se produce la promoción electrónica de dos e- de $s \rightarrow d$ para formar 6 orbitales híbridos sp^3d^2



Teoría del orbital molecular (TOM)

La teoría EV falla en explicar las propiedades magnéticas de alguna moléculas, el O_2 es paramagnética (no todos los electrones están apareados) la EV dice que es diamagnética

La teoría de orbitales moleculares supone que todos los electrones de una molécula influyen en su estabilidad

Los orbitales moleculares dan idea de la probabilidad de encontrar a un electrón en toda la molécula.

Los orbitales moleculares se pueden expresar como combinaciones lineales de orbitales atómicos

$\Psi = \phi_1 \pm \phi_2$ Ψ Es la función de onda que describe al orbital molecular

$\phi_1 \pm \phi_2$ Son las funciones de onda que describen a los orbitales atómicos

Orbital enlazante: Tiene menor energía que los orbitales atómico

Orbital antienlazante: Tiene mayor energía que los orbitales atómicos.

Orden de enlace: magnitud que da información acerca de la fuerza con la que están enlazados los átomos en una molécula

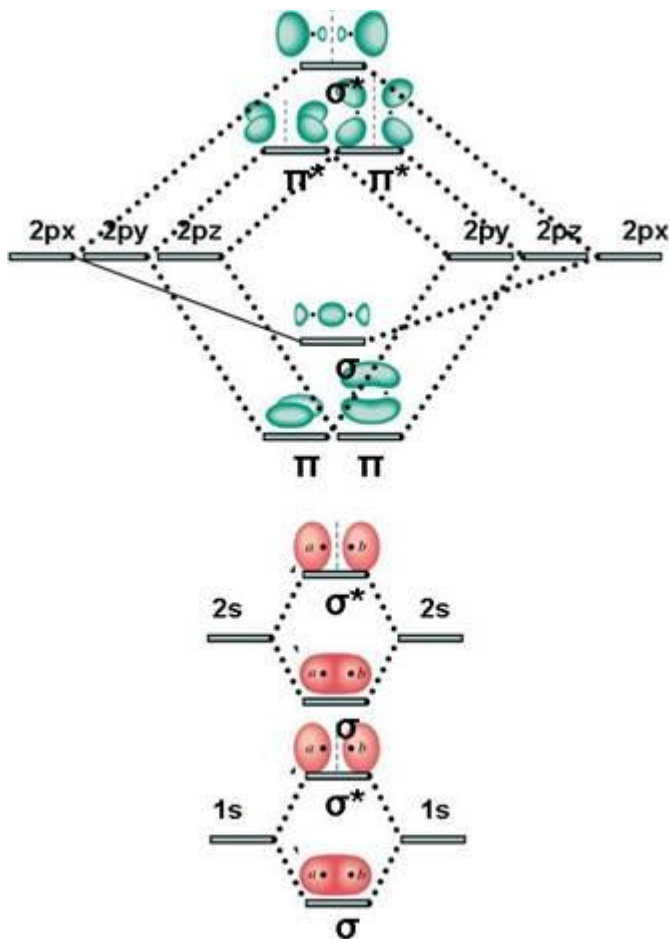
$$OE = \frac{e^{-}(\text{enlazante}) - e^{-}(\text{antienlazante})}{2}$$

Moléculas Diamagnéticas: Aquellas con todos sus electrones apareados.

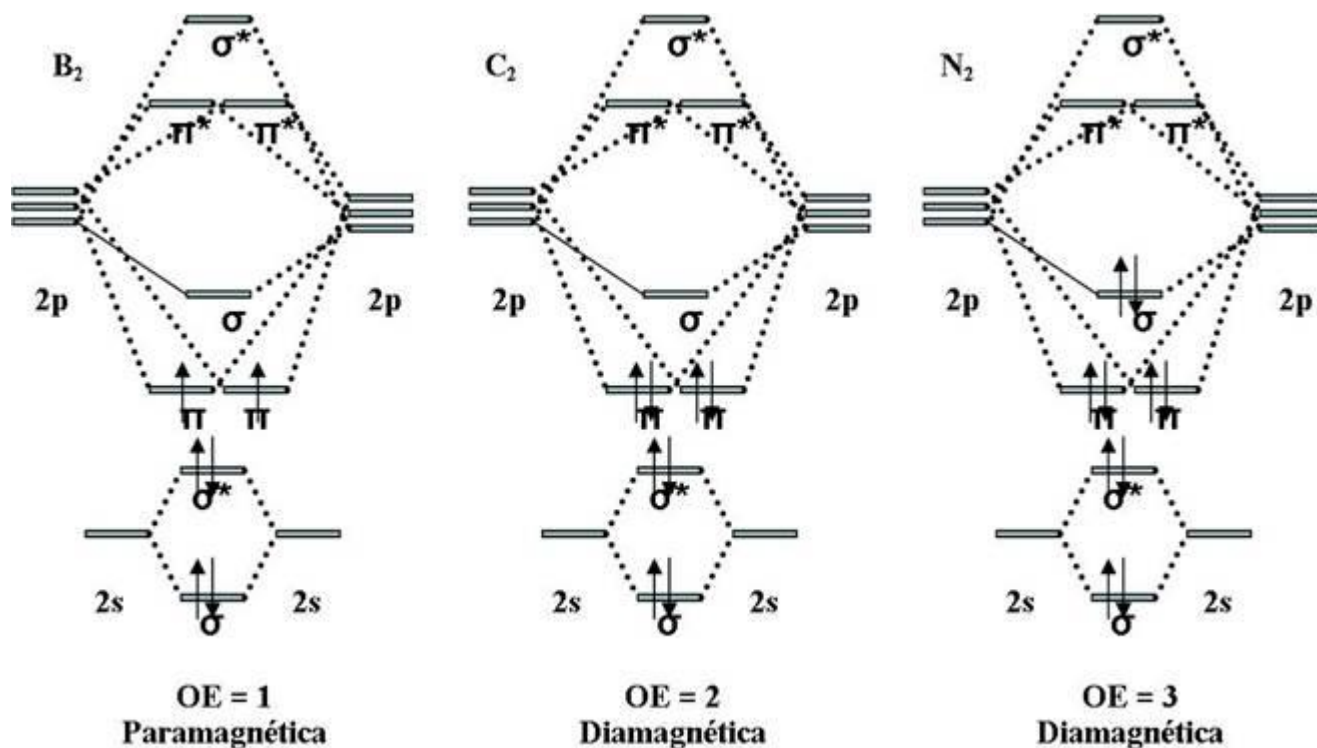
Moléculas Paramagnéticas: Aquellas con algún sus electrón sin aparear.

Distribución espacial de orbitales moleculares

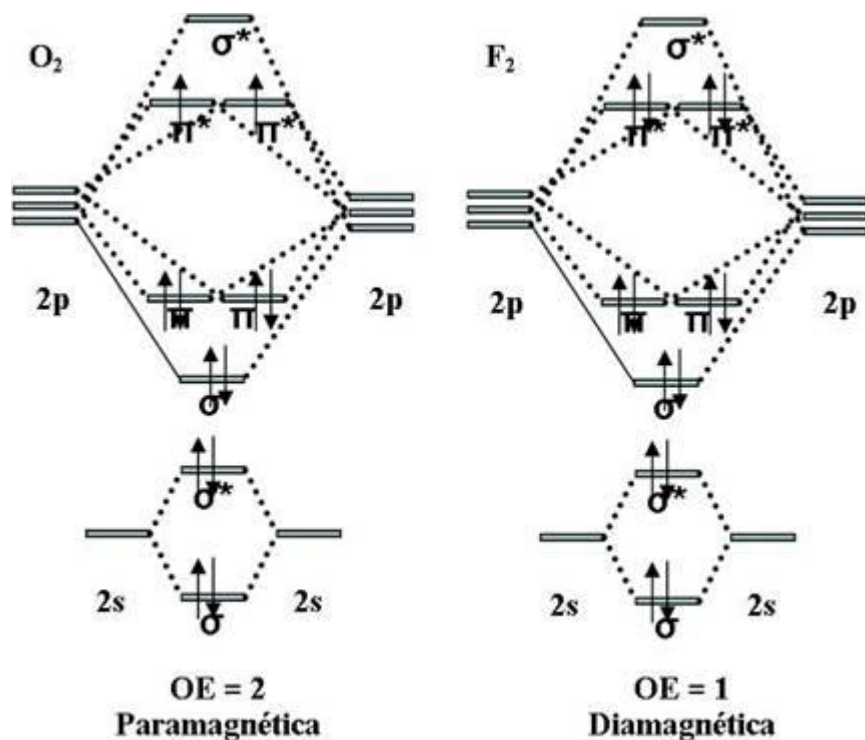
Esquema general de un diagrama de energía de orbitales moleculares para una molécula diatómica.



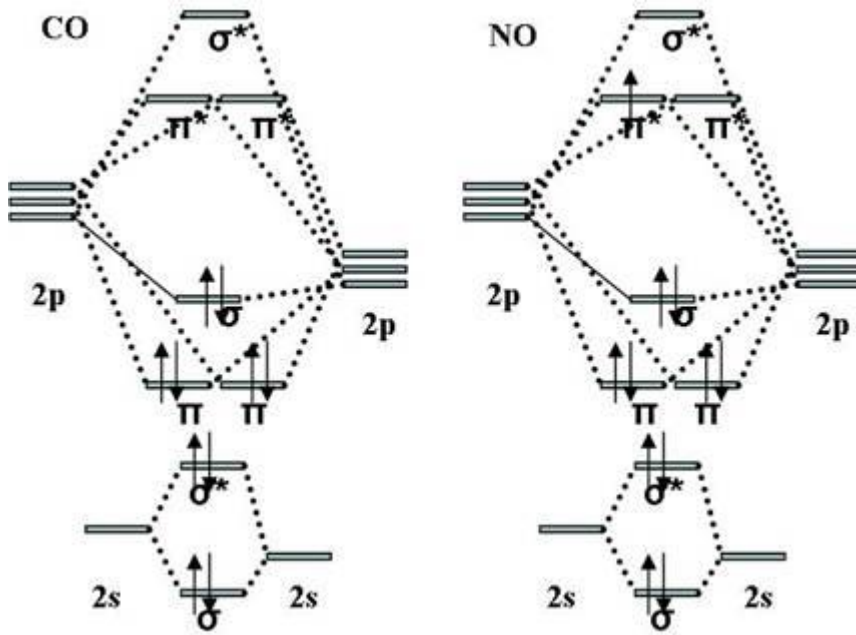
Moléculas diatómicas homonucleares



Para orbitales p con Z alto se produce una inversión de las energías de los orbitales s y p de la forma:



Moléculas diatómicas heteronucleares



El enlace Metálico

Los elementos marcados en rojo son capaces de formar un enlace metálico.

Bloque s

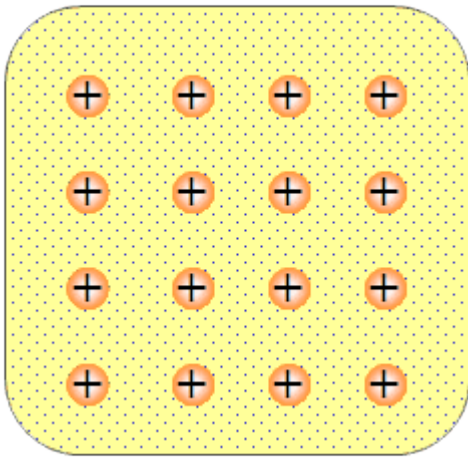
Bloque p

Bloque d

1 H																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
3 Li	4 Be																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
11 Na	12 Mg	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt														

Estructura el enlace metálico

Modelo de gas electrónico: Un metal está constituido por iones positivos rodeados de electrones



Son conductores de la electricidad y térmicos debido a la movilidad de los electrones

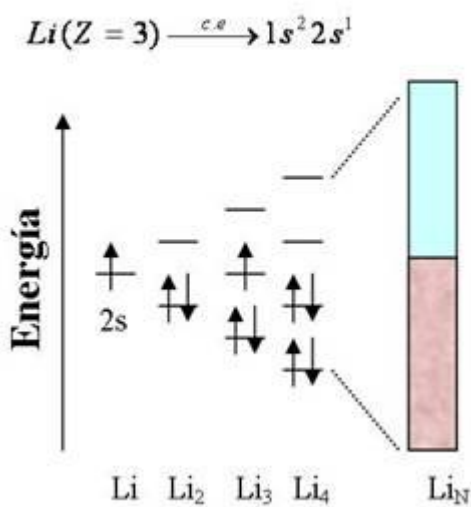
Sufren efecto fotoeléctrico y termoiónico

Dúctiles y maleables

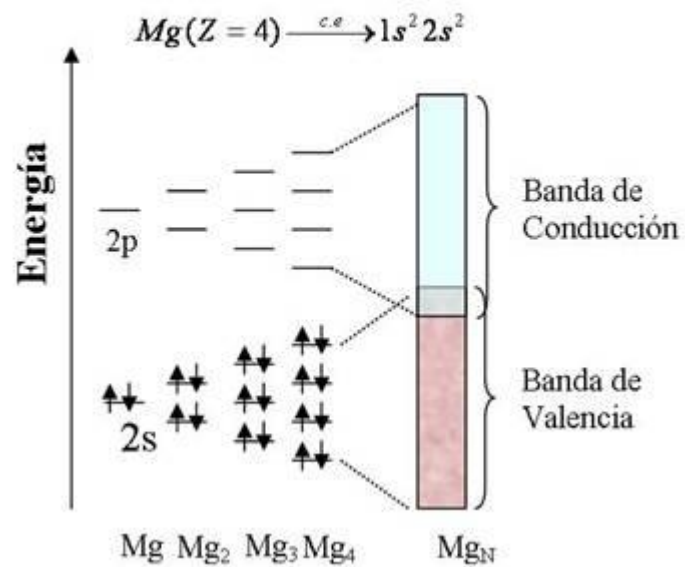
Teoría de bandas

Los electrones al estar deslocalizados por todo el metal lo que era un nivel de energía se convierte en una banda

Banda de Valencia semillena



Banda de Valencia solapa con la banda de conducción



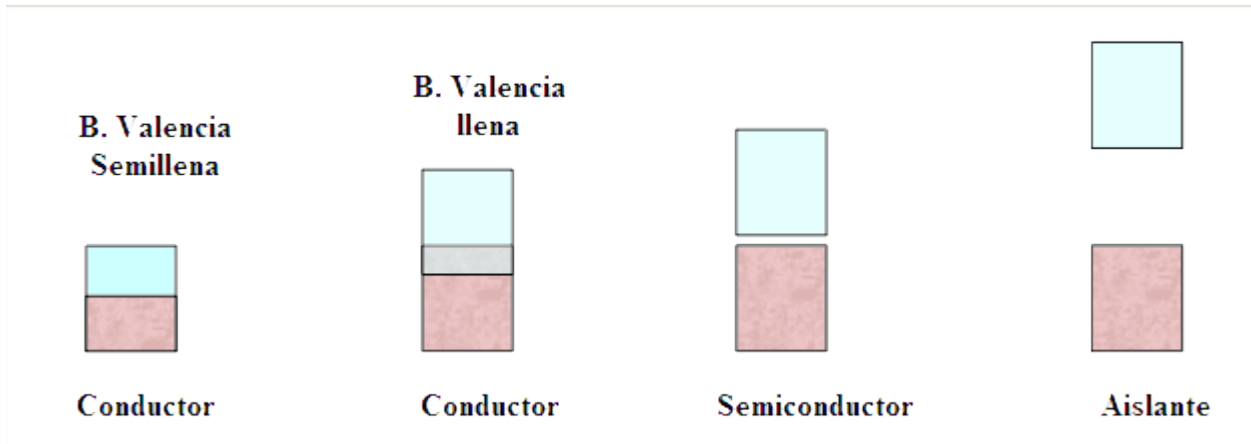
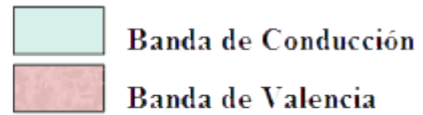
Carácter conductor

Conductores ($\rho \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)

Semiconductores ($\rho \sim 10^{-2} - 10^9 \Omega$)

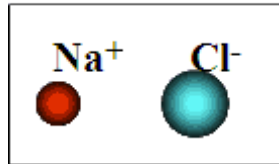
Aislantes ($\rho \sim 10^{14} - 10^{22} \Omega$)

Superconductor ($\rho = 0$)

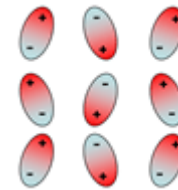


Enlaces Débiles. Fuerzas intermoleculares.

Fuerzas ión-ión (Ejemplo NaCl)



Fuerzas dipolo-dipolo (Ejemplo HF)



Fuerzas dipolo inducido. Fuerzas de London. Se induce un dipolo por la aproximación de un u otro dipolo.



Enlaces de Hidrógeno. (ejemplo H2O)

