

1. Concepto de enlace en relación coa estabilidade enerxética dos átomos enlazados.
2. Enlace iónico. Propiedades das substancias iónicas. Concepto de enerxía de rede. Ciclo de Born-Haber.
3. Enlace covalente. Estructuras de Lewis. Enlaces simples. Enlaces múltiples. Parámetros moleculares. Hibridación de orbitais atómicos: sp , sp^2 , sp^3 .
4. Forzas intermoleculares. Sólidos covalentes.
5. Enlace metálico. Teorías que o explican.

1. CONCEPTO DE ENLACE EN RELACIÓN COA ESTABILIDADE ENERXÉTICA DOS ÁTOMOS ENLAZADOS.

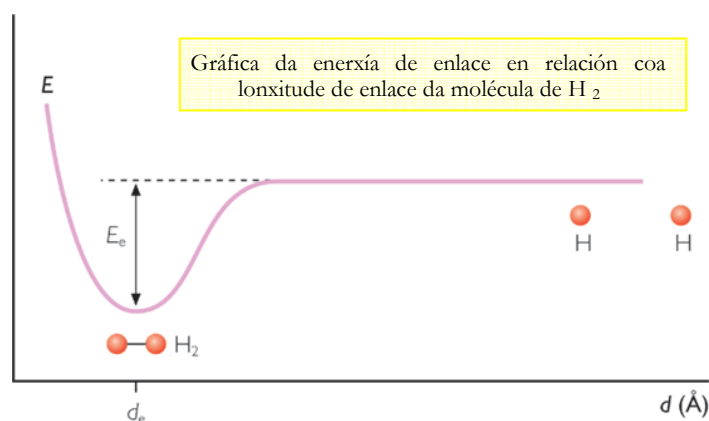
O enlace químico é a forza que mantén unidos aos átomos ou ións, para formar unidades de rango superior, tales como as moléculas ou redes cristalinas. As forzas de enlace son sempre de orixe eléctrica.

Os átomos únense porque a enerxía de un conxunto de dous ou máis átomos nun agregado atómico é menor que a suma das enerxías de cada átomo por separado. Un agregado atómico é tanto máis estable canto maior é a enerxía desprendida na súa formación.

Cando dous átomos se aproximan, desde o punto de vista enerxético existen dúas posibilidades:

1. Ao aproximarse dous átomos as nubes electrónicas de ambos exércense influencias mutuas, que conducen a un crecemento da repulsión recíproca, a medida que a distancia entre eles diminúe. Con elo a E_p do sistema aumenta e a estabilidade polo tanto diminúe. Neste caso os electróns permanecerán separados e non se unirán. Ex: Dous gases nobres.
2. Pode ocorrer que ao aproximarse dous átomos, se exercen unha serie de interaccións entre as nubes electrónicas (atraccións) e a E_p diminúe cando diminúe a distancia. Al diminuír máis a distancia, segue diminuindo a Enerxía potencial, ata que as repulsións (protón-protón; electrón-electrón) son maiores que as atraccións empezando a aumentar a E_p do sistema.

Os átomos quedan enlazados a unha distancia (**distancia de enlace**), a cal, a enerxía potencial do



sistema é mínima, a situación é comparable a dúas bolas que caen por unha semicircunferencia. Para que o sistema salga do “pozo” será necesario aportar a enerxía suficiente (enerxía de enlace).

Desde mediados de século XIX foron xurdindo diversas teorías para explicar o enlace químico:

En 1916 o alemán **Albrecht Kossel** introduce o concepto de electrovalencia, por transferencia de electróns, para forma ións

con estrutura de gas nobre. Neste mesmo ano, o norteamericano **Gilbert Newton Lewis** estableceu a teoría do enlace químico por compartición de pares de electróns (enlace covalente). A tendencia a adquirir a configuración de capa de valencia de gas nobre é a teoría máis sinxela para explicar o enlace químico.

En 1927, un ano despois da publicación da ecuación de **Schrödinger**, aplicouse esta a os electróns implicados no enlace covalente para buscar as estruturas de **enerxía mínima**.

Como a ecuación de Schrödinger non pode resolverse para os sistemas de máis dun electrón, xurdiron dous métodos aproximados para tratar o enlace químico. O primeiro deles é o *electróns de valencia*,

introducido por por **Heiler e Londón**, posteriormente **Linus Pauling e J Slater** elaboraron a teoría do *enlace de valencia*. En 1928 apareceu o método de *orbitais moleculares* de **R. Mulliken, F Hund e F. Lenar-Jones**.

2. ENLACE IÓNICO. PROPIEDADES DAS SUBSTANCIAS. CONCEPTO DE ENERXÍA DE REDE. CICLO DE BORN-HABER.

Un ou mais electróns transfírense dun átomo, de reducida enerxía de ionización, a outro de elevada afinidade electrónica. Formándose, respectivamente, un catión e un aniión.

Como ambos ións teñen cargas netas de signos opostos, a interacción neta, de natureza Culombiana, é unha atracción. Como resultado, os dous ións teñen menor enerxía cando están xuntos, que cando están separados, polo que se produce o enlace químico.

As reaccións de perda ou ganancia de electróns, chámanse, reaccións de ionización. Para o a formación do oxido de sodio:

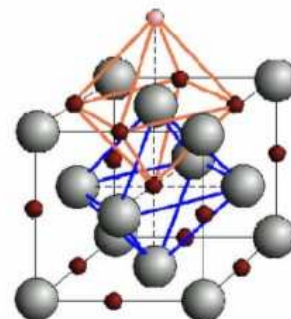
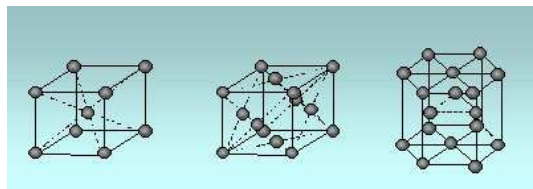
Formación do catión:	$Na_{(g)}$	$\rightarrow$	$Na_{(g)}^{+}$	+	$1 e^{-}$	A fórmula do composto é Na₂O
Formación do aniión:	$O_{(g)}$	+	$2 e^{-}$	$\rightarrow$	$O_{(g)}^{2-}$	
Reacción global:	$2Na_{(g)}$	+	$O_{(g)}$	$\rightarrow$	$O_{(g)}^{2-}$	

ESTRUTURA DOS CRISTAIS IÓNICOS.

Os ións, nos compostos iónicos, ordénanse regularmente no espazo da forma máis compacta posible. Cada ión rodéase de ións de signo contrario, dando lugar a celas ou unidades, que se repiten nas tres direccións do espazo. A rede cristalina formada debe cumprir con certos requisitos ou regras básicas:

- Cada catión debe agrupar ao seu redor o máximo número posible de aniións, e cada aniión debe facer o propio cos catións. O número de aniións que rodean ao catión chámase **Número ou Índice de coordinación do catión**, e viceversa (**Número ou Índice de coordinación do aniión**).
- A separación entre ións da mesma carga debe ser a máxima posible, compatibilizándoa coa mínima separación factible entre ións de diferente carga.
- O número de coordinación do aniión coincide co do catión, se ambos teñen a mesma carga. Se a carga dun e o dobre da do outro, os números de coordinación estarán na mesma proporción.

A célula unidade mais frecuente é a de número de coordinación 8:8 (cúbica para ambos ións). O composto modelo é o CsCl. Na figura móstranse diferentes arranxos cristalinos: cúbica centrada no corpo (CsCl), cúbica centrada na cara (NaCl, I.C: 6:6) e hexagonal compacta.



Na figura da dereita mostrase a rede cristalina para o cloruro de sodio, nela poden apreciarse aos ións sodio en tamaño menor e, en maior tamaño, ao ións cloruro. Cada ión, xa sexa sodio ou cloruro encontre rodeado por seis ións de carga contraria.

ASPECTOS ENERXÉTICOS DO ENLACE IÓNICO. ENERXÍA DE REDE.

O fundamental para explicar o enlace iónico é comprender porque se produce un balance enerxético favorable. Así, convén analizar os aspectos enerxéticos do enlace iónico examinando a enerxía posta en xogo na formación dun sólido iónico modelo. Este análise enerxético pódese presentar por dous posibles camiños:

- **Transformación directa.** Un mol de sólido iónico formase a partir dos seus elementos constituíntes, estando, todos eles, no estado ordinario en que se encontran a temperaturas e presión ambiente. A calor posta en xogo na reacción descrita denomínase **calor de formación**. Para a formación do NaCl:



Indicando que o produto obtido é de menor enerxía que as substancias iniciais.

- **Transformacións por etapas:** A transformación directa, para unha análise máis detallada, sepárase nunha serie de etapas,

→ **Formación de átomos gasosos a partir dos estados ordinarios dos elementos.** Para o NaCl: Hai que sublimar 1 mol de Na(s), hai que dissociar $\frac{1}{2}$ mol de $\text{Cl}_{2(g)}$.

A enerxía necesaria para completar este proceso,

$$\Delta H_1 = \Delta H_s(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_D(\text{Cl}_2) = 228,6 \text{ kJ/mol.}$$

Observase que é unha etapa endotérmica, polo que non esta favorecida enerxeticamente.

→ **Ionización de átomos gasosos.** A enerxía necesaria para completar este proceso,

$$\Delta H_2 = \Delta H_i[\text{Na}(s)] + \Delta H_A[\text{Cl}(g)] = 145,9 \text{ kJ/mol.}$$

Observase que é unha etapa endotérmica, polo que tampouco esta favorecida enerxeticamente.

A suma de ambas etapas:

$$\Delta H_{12} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 374,5 \text{ kJ/mol}$$

Este resultado indícanos que o simple feito de que os átomos adquiran unha configuración electrónica de capa de valencia de gas nobre non xustifica a formación de enlace.

→ **Formación da rede cristalina.** Ao acercarse os ións de signo contrario, a unha certa distancia, liberase unha determinada cantidade de enerxía que se denomina **enerxía reticular ou enerxía de rede** (U), que se define como:

ENERXÍA QUE SE LIBERA CANDO O NÚMERO ADECUADO DE ANIÓNS E CATIÓNS, EN ESTADO GASOSO, CONDENSAN PARA FORMAR UN MOL DE COMPOSTO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO

Para o NaCl, a enerxía de rede da o valor, $U = -764,9 \text{ kJ/mol}$. O proceso global composto polas tres etapas, da como resultado:

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + U = 228,6 + 145,9 + (-764,9) = -390,4 \text{ kJ/mol.}$$

Resaltar o feito de que a suma das enerxías das etapas 1, 2 e 3, dan o mesmo valor, que a calor de formación, e dicir, que a enerxía posta en xogo na transformación directa.

CICLO DE BORN-HABER

A partir do resultado anterior pódese establecer un ciclo pechado para a formación dun composto iónico, a partir dos seus constituintes, que se denomina **ciclo de Born-Haber**.

O ciclo de Born-Haber fundamentase en que a enerxía posta en xogo para forma 1 mol de composto iónico, en estado sólido, a partir dos seus elementos constituintes nos seus estados ordinarios, é independente de que o proceso teña lugar nunha ou en varias etapas. (Lei de Hess)

A partir deste ciclo pódense obter magnitudes non accesibles experimentalmente, como adoita ser o caso da determinación da afinidade electrónica.

Aplicando a lei de Hess ao ciclo, resulta:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_s^0 + \Delta H_I^0 + \Delta H_D^0 + \Delta H_A^0 + U_0$$

CÁLCULO TEÓRICO DA ENERXÍA DE REDE.

A expresión

$$E_p = -k \frac{q_1 \cdot q_2}{r}$$

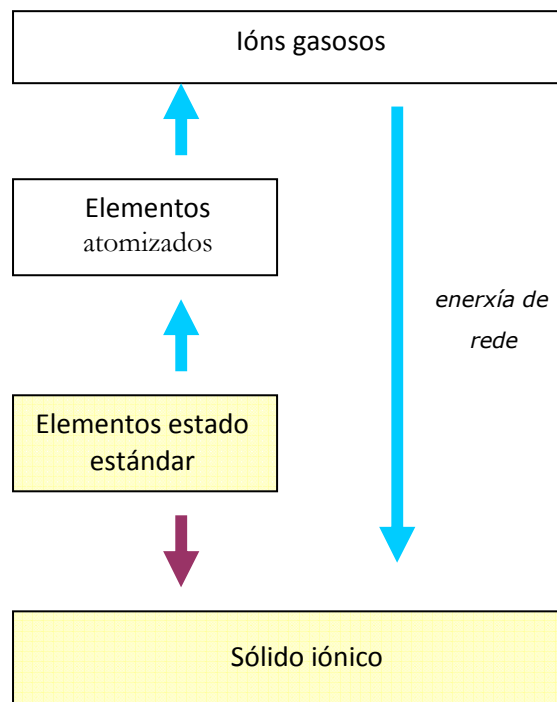
permite determinar a enerxía liberada, cando dous ións de signo contrario se aproximan ata unha distancia r . Pero, nun cristal iónico non hai dous ións, son millóns de ións rodeados de ións de signo contrario, coas conseguíntes interaccións entre eles. A enerxía liberada é polo tanto maior e coñécemola por enerxía de rede.

A enerxía de rede (U) pode calcularse por unha expresión parecida a anterior, pero onde se teñan en conta as interaccións (atractivas e repulsivas) de todos os ións. Chamada ecuación de Born-Mayer.

$$U = -N_A \cdot k \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \cdot A \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Onde:

q_1 e q_2	representan as cargas dos ións
A	é a constante de Madelung, e representa as interaccións atractivas.
N_A	é o número de Avogadro
$\left(1 - \frac{1}{n}\right)$	é o factor de compresibilidade, e representa as interaccións repulsivas.
K	é a constante electrostática de Coulomb.
r	é a distancia interiónica.



PROPIEDADES DOS COMPOSTOS IÓNICOS.

Da ecuación de Born-Mayer, pódese aproximar que a enerxía rede é proporcional ao factor: $\frac{q_1 \cdot q_2}{r}$. Os valores da enerxía rede poden utilizarse para explicar certos comportamentos dos compostos iónicos.

Puntos de fusión: Os altos valores de U suxiren que os compostos iónicos terán elevados puntos de fusión e de ebulición, polo tanto serán sólidos en condicións normais.

Considerando compostos, de igual estrutura cristalina, formados polo mesmo catión e diferentes anións (LiF, LiCl, LiBr). Ao aumentar o tamaño do anión, aumenta a distancia interatómica (r), o que implica a diminución da enerxía reticular. A diminución progresiva da U reflectiríase nunha diminución dos puntos de fusión.

Dureza: A dureza é a resistencia que teñen os sólidos a raiarse superficialmente. A dureza, depende da enerxía reticular.

Fraxilidade: Os compostos iónicos son fráxiles, pois ao golpear lixeiramente o cristal prodúcese o desprazamento de tan só un átomo, todas as forzas que eran atractivas convértense en repulsivas ao enfrontarse dúas capas de ións do mesmo signo. Os sólidos iónicos non son tan elásticos e plásticos como os metais e aliaxes, é dicir, non son facilmente mecanizables.

Solubilidade: Moitos compostos iónicos son solubles en disolventes polares como a auga. O mecanismo é fácil de comprender: a acción de moitas moléculas de auga orientadas pola polaridade adecuada pode vencer as forzas atractivas que manteñen unidos aos catións e anións na rede. Desta maneira fórmanse as disolucións iónicas; nelas tanto os catións como os anións encóntranse rodeados por moléculas de auga (HIDRATADOS), pero con mobilidade.

A solubilidade esta relacionada coa enerxía de rede, pero esta relación non é única. A solubilidade depende tamén doutras magnitudes como, a entalpía de disolución, a entalpía de hidratación e a entropía (o aumento da carga e a diminución do radio iónico favorecen a hidratación dos ións, pero dificultan a ruptura da rede). Efectos contraditorios, como os citados, proporcionan certa dificultade a predición da solubilidade dos compostos iónicos.

En xeral a solubilidade dun composto iónico, será inversamente proporcional ao valor de U . Un exemplo de interese é, a beneficiosa insolubilidade do fosfato de calcio, debido á elevadas cargas dos ións, (Ca^{2+} e PO_4^{3-}) o que resulta unha vantaxe para os animais con esqueleto, dado que os osos están formados principalmente por fosfato de calcio.

Conductividade eléctrica: Nun sólido idealmente iónico, os electróns encóntranse enteiramente localizados nos ións correspondentes, e suxeitos só a influencia dos seus núcleos respectivos, non existe deslocalización electrónica, como consecuencia os sólidos iónicos non conducen a corrente eléctrica.

Naturalmente os sólidos iónicos fundidos e as disolucións iónicas serán condutoras da electricidade, a ruptura do cristal permite a mobilidade dos ións.

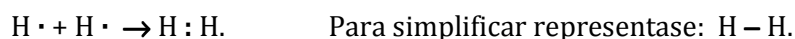
	U (kJ/mol)	T. fusión °C	Dureza	Solubilidade (g/100mL)
NaCl	769	801	2	35,7
NaF	910	993	2-2,5	4,22
CaF ₂	2609	1423	4	0,0016
Al ₂ O ₃	15916	2015	9	0,0001

3. ENLACE COVALENTE. ESTRUCTURAS DE LEWIS. ENLACES SIMPLES E ENLACES MÚLTIPLES. PARÁMETROS MOLECULARES. HIBRIDACIÓN DE ORBITAIS ATÓMICOS: sp , sp^2 e sp^3

ENLACE COVALENTE

As reaccións entre dous non metais produce un enlace covalente. O enlace covalente formase cando dous átomos comparten un ou máis pares de electróns. Esta compartición dáse cando a diferenza de electronegatividades, entre os átomos, non é moi grande, resultando moi desfavorable a enerxética da formación de ións.

Vexamos un exemplo simple dun enlace covalente, a reacción de dous átomos de hidróxeno, para producir unha molécula H_2 .



CLASIFICACIÓN DOS ENLACES COVALENTES

- Segundo o número de electróns que participan no enlace:

Enlace simple: 2 electróns en total $X - X$.

Enlace dobre: 4 electróns en total $X = X$

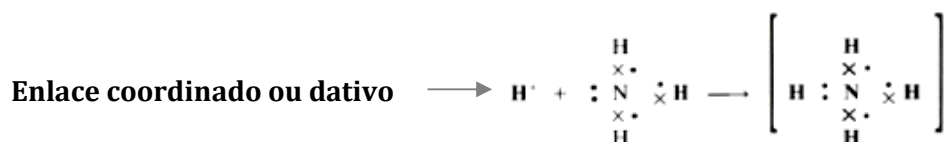
Enlace triplo: 6 electróns en total $X \equiv X$

- Segundo a diferenza de electronegatividades:

Enlace polar: cando a diferenza de electronegatividades é maior de 0, e menor de 1,7.

Enlace apolar: cando a diferenza de electronegatividades é cero.

- Cando un dos átomos enlazado aporta o par de electróns compartido, o enlace chamase:



PARÁMETROS MOLECULARES.

Experimentalmente poden determinarse unha serie de parámetros que caracterizan os enlaces e que aportan grande información acerca da estrutura molecular.

Enerxía de enlace: É a enerxía necesaria para romper un mol de enlaces nunha especie, en estado gasoso, son polo tanto procesos endotérmicos, e polo tanto, as enerxías de enlace teñen signo positivo. Para romper 1 mol de enlaces H-H, no $H_{2(g)}$, precísanse 435 kJ. As enerxías de enlace miden a forza do enlace. Se os átomos forman enlaces dobres ou triplos a enerxía de enlace será maior, aínda que non coincide co dobre ou o triplo.

Lonxitude de enlace: É a distancia a que se encontran os átomos cando se encontran na situación de mínima enerxía (maior estabilidade). Os átomos non están en posicións fixas, senón que vibran e xiran, polo que as lonxitudes de enlace son valores medios. A lonxitude dos enlaces simples será maior ca dos enlaces dobres e triplos.

ESTRUTURAS DE LEWIS

Dada a importancia que, a configuración da capa de valencia ten, na capacidade de reacción dos átomos, Lewis ideou unha representación atómica que permite ver facilmente as súas propiedades. Nesta representación:

- 1) O símbolo do átomo representa ao núcleo, a todos os electróns internos, e, os $(n - 1)d$, e, $(n - 2)f$, cando os hai.
- 2) Os electrón ns e np , represéntanse por medio de puntos, círculos ou cruces.
- 3) Os símbolos dos electróns colócanse en catro posicións diferentes: arriba, abaixo, a esquerda e a dereita do símbolo atómico. Cando se teña ata catro electróns, os seus símbolos deberán ocupar posicións diferentes; se hai máis de catro, represéntanse por pares.

As estruturas de Lewis para as especies formadas por 3 elementos ou máis represéntanse atendendo ao seguinte procedemento:

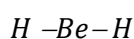
- 1) Debe seleccionarse un átomo como central para facer o esqueleto básico do composto. Necesitase da seguinte información adicional.
 - a) O átomo menos electronegativo ocupa a posición central, o máis grande, normalmente único na molécula.
 - b) O carbono ten preferencia sobre o resto dos elementos.
 - c) O osíxeno e o hidróxeno non poden ser átomos centrais.
 - d) En compostos que conteñan O e H, o hidróxeno nunca se enlaza ao átomo central, senón que se enlaza ao osíxeno, por ser este o segundo elemento mais electronegativo.
- 2) Os átomos deben acomodarse de tal forma que a estrutura resulte o mais simétrica posible
- 3) Cóntanse o número total de electróns de valencia presentes. Para anións poliatómicos, agréganse o número total de cargas negativas indicadas pola carga do anión. Para catións poliatómicos, réstase o número de cargas positivas do total.
- 4) Debuxase un enlace sinxelo entre o átomo central e cada un dos átomos que o rodean. Cóntanse os electrón utilizados.
- 5) Cos electróns que sobran complétanse os octetos dos átomos enlazados ao central e a continuación o octeto do átomo central.
- 6) Se non se cumpre a regra do octeto para o átomo central agréganse dobres ou triplos enlaces entre este átomo e os que o rodean, usando os pares libres destes últimos.

LIMITACIÓNS A REGRA DO OCTETO PARA AS FÓRMULAS DE LEWIS.

Sexa por defecto ou por exceso preséntanse excepcións a regra do octeto. Estas poden ser de tres tipos: octeto incompleto, octeto expandido e moléculas cun número impar de electróns.

Octeto incompleto: Moléculas tipo BeH_2 ou BF_3 .

A diferenza dos demais elementos do grupo 2º, o BERILIO, forma, sobre todo, compostos covalentes. En fase gasosa o hidruro de berilio BeH_2 existe como moléculas discretas. Os símbolos de Lewis do hidróxeno e berilio son, $\cdot\text{Be}\cdot$ e $\text{H}\cdot$. A súa fórmula de Lewis é:



$$\begin{array}{c} \text{..} \\ : \text{F} : \\ | \\ \text{..} \quad \text{..} \\ : \text{F} - \text{B} - \text{F} : \end{array}$$

Octeto expandido: Moléculas tipo PCl_5 ou SF_6 .

$$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{---P---}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ / \quad \backslash \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \text{---} \text{S} \text{---} \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ / \quad \backslash \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \ddots & & \ddots \\ N & = & Q \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \ddots & \cdot & \ddots \\ Q & = & N - Q : \end{array}$$
$$\left\{ \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{O} - \text{N} = \text{O} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \right\}^- \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{O} = \text{N} - \text{O} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \right\}^-$$
O=[N+]([O-])=O

XEOMETRÍA MOLECULAR:

A xeometría molecular dunha molécula é a disposición dos átomos no espazo. O tamaño, e a forma (xeometría) dunha molécula permiten predicir á polaridade da molécula, e polo tanto, as súas propiedades físicas e químicas.

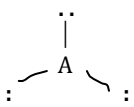
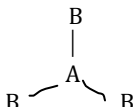
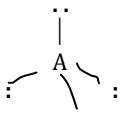
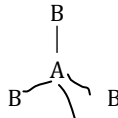
A forma global dunha molécula está determinada polos seus ángulos de enlace, que son os ángulos formados polas liñas que unen os núcleos dos átomos da molécula.

A disposición xeométrica dos átomos na molécula pode predicirse por medio da **Teoría da repulsión do par electrónico do nivel de valencia** (T.R.P.E.N.V), que é debida aos británicos Nevil Sidgwick e Herbert Powel.

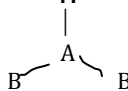
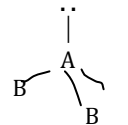
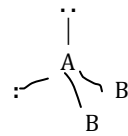
Os pasos para predicir xeometrías moleculares co modelo TRPENV son:

- 1) Debuxase a estrutura de Lewis.
- 2) Contase o numero de pares de electróns que rodean ao átomo central e acomodalos de xeito que a repulsión se minimice
- 3) Pódese supoñer que os pares de electróns da capa de valencia (enlazantes e libres), encóntranse situados sobre unha esfera imaxinaria que rodea ao átomo central, tendo en conta que:
 - a) Os pares de electróns (enlazantes e libres) repélense mutuamente.
 - b) A repulsión entre, par solitario/par solitario é maior que, entre par solitario/par enlazante, e esta, a súa vez, maior, que entre par enlazante/par enlazante.
 - c) A efectos repulsivos os enlaces dobres e triplos tómanse como se fosen simples. Polo que, en xeral, falamos de zoas de elevada densidade electrónica (z.e.d.e).

As xeometrías para moléculas que, conteñan átomos de só dous elementos, nas que o átomo central non ten pares libres son: **AB₂**, **AB₃**, **AB₄**.

Tipo de molécula	Nº de pares electrónicos	Distribución dos pares electrónicos	Xeometría molecular	Exemplos
AB₂	2	:—A—: Lineal. ($\alpha = 180^\circ$)	B—A—B Lineal	BeCl ₂
AB₃	3	 Plana -Trigonal ($\alpha = 120^\circ$)	 Plana -Trigonal	BF ₃
AB₄	4	 Tetraédrica ($\alpha = 109,5^\circ$)	 Tetraédrica	CH ₄

As xeometrías de interese para moléculas que, nas que o átomo central ten un ou máis pares libres son: **AB₂E**, **AB₃E**, **AB₂E₂**.

Tipo de molécula	Número total de pares electrónicos	Número de pares electrónicos enlazantes	Número de pares libres	Distribución dos pares electrónicos	Xeometría molecular	Exemplos
AB₂E	3	2	1	 Plana - trigonal	angular	SO ₂ $\alpha < 120^\circ$
AB₃E	4	3	1	 Tetraédrica	piramidal trigonal	NH ₃ $\alpha < 109,5^\circ$ $\alpha = 107,3^\circ$
AB₂E₂	4	2	2	 Tetraédrica	angular	H ₂ O $\alpha = 104,5^\circ$

POLARIDADE DAS MOLÉCULAS

A xeometría dunha molécula e a polaridade dos seus enlaces, xuntas, determinan a distribución das densidades de cargas nas moléculas. Un extremo da molécula polar ten unha densidade de carga negativa e o outro unha positiva, formándose un DIPOLO.

A polaridade mídese polo **momento dipolar**. O momento dipolar defínese como o produto da densidade de carga (Q), pola lonxitude de enlace (r), O momento dipolar é unha magnitude vectorial na dirección do enlace.

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

Moléculas polares e non polares.

Na molécula non polar o centro de carga positiva coincide co centro de carga negativa. Como ocorre para a molécula de H₂. Na molécula polar o centro de carga positiva e o centro de negativa non coinciden. Como no caso da molécula do HCl.

Os dipolos pódense distinguir experimentalmente das moléculas non polares polo seu comportamento nun campo eléctrico: cando as moléculas polares se colocan entre un par de placas cargadas electricamente, tenden a rotar para alenarse co campo.

Polaridade das moléculas poliatómicas.

Cando nunha molécula hai un só enlace, como no H-Cl, a súa polaridade esta determinada pola polaridade do mesmo. A polaridade das moléculas que conteñen máis de dous átomos depende, tanto da polaridade dos enlaces como das xeometrías moleculares correspondentes.

Os momentos dipolares son cantidades vectoriais, teñen magnitude, dirección e sentido. O momento dipolar global dunha molécula poliatómica é a suma dos momentos dos dipolos de enlace:

$$\vec{\mu}_{mol\acute{e}cula} = \sum \vec{\mu}_{enlace}$$



TEORÍA DO ENLACE DE VALENCIA. HIBRIDACIÓN DE ORBITAIS ATÓMICOS: sp^3 , sp^2 e sp .

Realmente a teoría de Lewis non explica o carácter íntimo do enlace, non proporciona explicación algunha acerca do modo como se produce a compartición de electróns. Non prognostica as xeometrías moleculares. Non permite razoar as características física se químicas das substancias. Ademais, posto que é anterior á aparición da mecánica cuántica, non pode ofrecernos explicación algunha baseada no enfoque moderno da estrutura atómica.

Para explicar no marco da mecánica cuántica, seguíronse dúas rutas paralelas, cada unha coas súas vantaxes e inconvenientes: unha ruta conclúe na teoría de ENLACE – VALENCIA, e a outra na teoría de ORBITAIS MOLECULARES. As dúas teorías permiten alcanzar os mesmos resultados.

Teoría do enlace de valencia.

Segundo esta teoría un enlace covalente fórmase cando dous átomos aproxímanse o suficiente para que un orbital de valencia semiocupado dun átomo se solape cun orbital de valencia semiocupado de outro átomo. Os dous electróns apareados nos orbitais solapados son atraídos polos núcleos dos dous átomos.

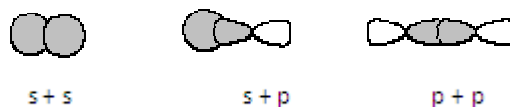
As ideas básicas da teoría da teoría de enlace de valencia pódense resumir nos seguintes puntos:

- 1) Os enlaces covalentes fórmanse polo solapamento de orbitais atómicos, contando cada un cun electrón con spins opostos. Así pois, o número de enlaces covalentes que poderá formar un átomo é igual ao número de electróns desapareados que teña, por exemplo o flúor ten covalencia 1, o osíxeno ten covalencia 2.
- 2) Para algúns elementos (Be, C, S, Cl, etc) obsérvanse covalencias diferentes as reais segundo a súa configuración, isto explicase introducindo o concepto de **promoción** de electróns a orbitais un pouco superiores enerxeticamente.
- 3) Cada un dos átomos enlazados mantén os seus orbitais propios, pero o par de electróns dos orbitais solapados pertence aos dous átomos.
- 4) Canto maior é o solapamento dos orbitais, máis forte é o enlace.
- 5) Para un mellor solapamento os orbitais deben ter tamaño e enerxías parecidas, así como deben aproximarse coa orientación adecuada.

Dependendo dos orbitais atómicos que participan no enlace e da forma en que se solapan, existen dous tipos de superposicións.

Enlace sigma, σ . Cando os orbitais atómicos se solapan frontalmente e se produce un único solapamento das respectivas nubes electrónicas. Teñen un eixe de simetría con respecto a liña que une aos núcleos. Unha rotación con respecto a dito eixe non produce ningún cambio. A máxima probabilidade de encontrar aos electróns neste tipo de orbitais, concéntrase entre os dous núcleos fundamentalmente. A

continuación representáanse enlaces σ , consecuencia das seguintes superposicións: de orbitais “s”; de orbitais “s” + “p” e; superposición de orbitais “p” + “p”.



Enlace pi, π . Cando os orbitais atómicos se solapan lateralmente e se producen dous ou máis solapamento das respectivas nubes electrónicas. Existe un plano nodal de simetría que inclúe aos dous núcleos. A continuación representase o enlace pi por solapamento lateral de orbitais “ p_z ”.



Cando dous átomos forman un único enlace por superposición de orbitais “p”, farano mediante un enlace σ (como na molécula Cl_2). Sen embargo, cando dous átomos se unen por un DOBRE ENLACE, un deles será un enlace σ , e o outro, enlace π (como na molécula de O_2). Así mesmo, se se forma un ENLACE TRIPLO, un deles será σ , e os outros dous, π , como na molécula de N_2 .

Teoría de hibridación.

Esta teoría é complementaria da teoría de enlace de valencia e permite determina certas xeometrías de enlace que eran imposibles coa T.E.V. Segundo a teoría de enlace de valencia, o enlace formarase na dirección que marcan os orbitais atómicos que posúan electróns desapareados. As posibles orientacións están, polo tanto, nas direccións de p_x , p_y , p_z . Experimentalmente demostrase que, en ocasións, os ángulos de enlace reais son diferentes aos 90° previsibles, por exemplo para a auga o ángulo que forman os enlaces O–H, é de 104° .

A teoría de hibridación foi introducida por Pauling en 1931. Baséase no solapamento de orbitais atómicos, pero que esta vez se encontran modificados, “hibridados”.

Un orbital híbrido é unha combinación de orbitais s , p que permiten un solapamento total de orbitais coa xeometría correcta, segundo marcan os feitos experimentais. Os orbitais híbridos caracterízanse por:

1. O número de orbitais híbridos formados é o mesmo que o de orbitais atómicos de partida.
2. Os híbridos son todos iguais enerxética e formalmente, diferenciándose so na orientación espacial.
3. Para que poida existir hibridación a enerxía dos orbitais atómicos de partida debe ser moi similar.
4. Os ángulos entre eles son iguais.

Os principais tipos de hibridación son os seguintes:

Hibridación sp .

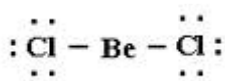
Hibridación na molécula cloruro de berilio BeCl_2 :

As configuracións electrónicas dos dous elementos que constitúen a molécula son:

Be: $1s^2 2s^2$ (2 electróns no nivel de valencia)

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (7 electróns de valencia)

Utilizando a TRPECV, obsérvase unha xeometría molecular lineal (dous pares de electróns entorno ao átomo central). Os dous enlaces Be – Cl, son iguais e forman un ángulo de 180°, (xeometría da molécula lineal).



Compróbase o número de electróns desapareados, en torno ao átomo central, dispoñibles para formar o número de enlaces necesarios (2 neste caso).

Como o Berilio, non ten ningún electrón desapareado no nivel de valencia, 1 electrón “s” promociona a un orbital “p” baleiro para así (dous electróns desapareados), poder formar os dous enlaces.

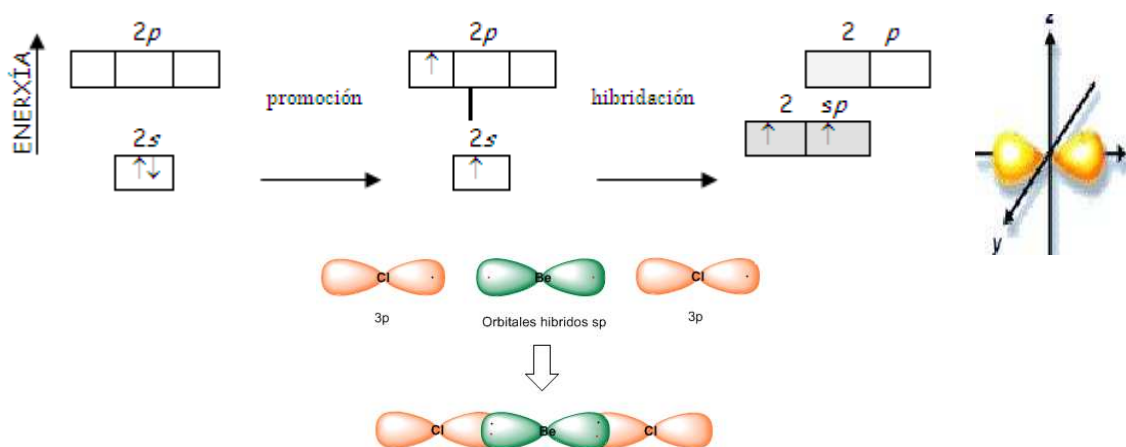
Neste momento, aplicando a TEV, dos enlaces Be – Cl, un deles sería o resultado do solapamento do orbital 2s do berilio co orbital 2p do cloro; mentres que o outro, do solapamento do orbital 2p do berilio co orbital 2p do cloro. Aínda que poidamos admitir que a xeometría é lineal, a natureza química dos enlaces nunca sería a mesma e polo tanto non serían iguais (en distancia e enerxía de enlace).

Para formar a molécula de BeCl₂ é necesario recorrer a hibridación dos orbitais atómicos. Os dous orbitais, (2s e 2p), cada un cun electrón, híbranse para dar satisfacción aos datos experimentais do enlace. A combinación dos dous orbitais atómicos xera dous orbitais híbridos “sp”.

Os lóbulos grandes sitúanse cara afora do berilio (átomo central) e son os que serven para formar o enlace cos átomos de cloro.

Agora preséntamos esquematicamente o comentado anteriormente:

Un orbital atómico s + un orbital atómico p, producen dous orbitais híbridos sp, que se sitúan a 180°.



Hibridación da molécula de acetileno (C₂H₂):

As configuracións electrónicas dos dous elementos que constitúen a molécula son:

C: 1s² 2s² 2p² (4 electróns no nivel de valencia)

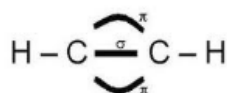
H: 1s¹ (1 electrón de valencia)

Utilizando a TRPECV, obsérvase unha xeometría molecular lineal .

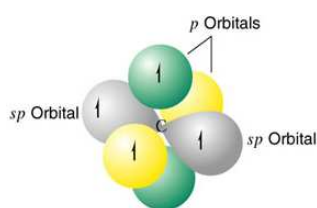


En moléculas orgánicas hai que hibridar por cada parte da molécula na que existe un átomo central. Cada átomo de carbono promociona 1 e⁻ para poder formar un enlace triplo e dous sinxelos con cada H.

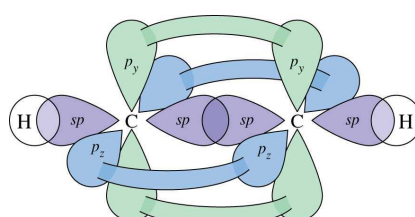
A molécula de acetileno é lineal que se pode explicar admitindo que cada átomo de carbono presenta unha hibridación sp. Os orbitais híbridos sp fórmanse por combinación dun orbital atómico 2s cun orbital atómico 2p_x, quedando sen hibridar os outros dous orbitais atómicos 2p_y e 2p_z, necesarios para a formación dos enlaces π. O **triplo enlace** require dous orbitais p libres.



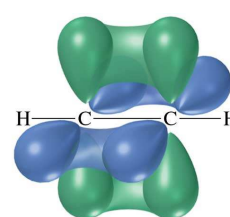
Para diminuír a repulsión entre os electróns dos orbitais híbridos sp estes colócanse no mesmo plano formando entre eles un ángulo de 180°, tal é como se indica na figura:



Átomo de C despois da hibridación



acetileno

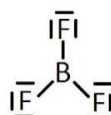


acetileno

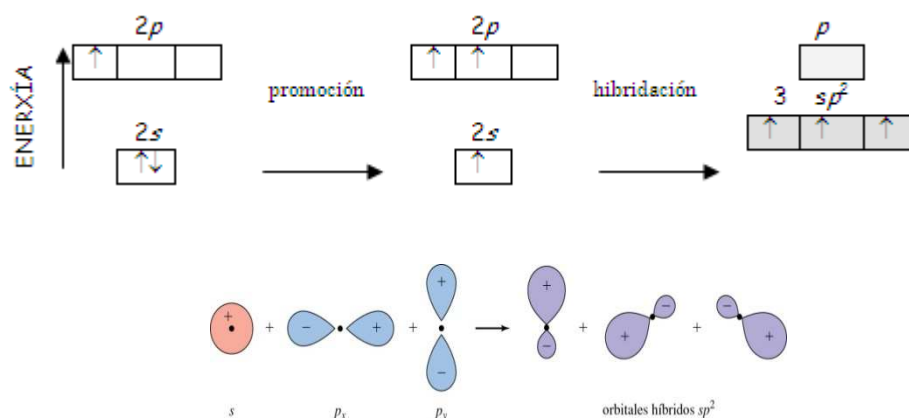
Hibridación sp².

Hibridación da molécula de trifluoruro de boro (BF₃).

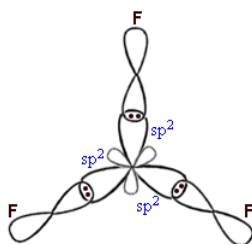
Segundo a TEV a dirección que marcan os orbitais, non coincide coas direccións observadas empiricamente na molécula xeometría plano-trigonal, ou a deducida aplicando a T.R.P.E.C.V, o ángulo entre híbridos é de 120°.



A configuración electrónica do B: 1s² 2s² 2p¹; covalencia aparente: 1 coa promoción dun electrón 2s a 2p, a covalencia é 3.

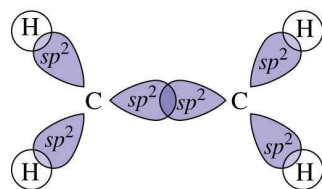


Os 3 orbitais híbridos sp^2 . pódense enlazar cos orbitais atómicos do flúor a través de 3 enlaces simples σ .

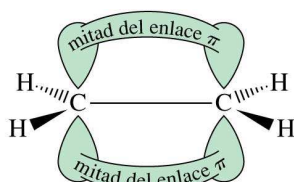


Hibridación da molécula de etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$).

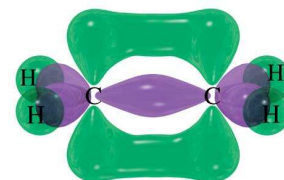
Cada carbono presenta hibridación sp^2 , resultado da combinación do orbital $2s$ e dous orbitais $2p$, con ángulos de enlace trigonais de aproximadamente 120° , quedando o terceiro orbital p para a formación do enlace π . O **dobre enlace** require un orbital p libre.



estrutura dos enlaces σ



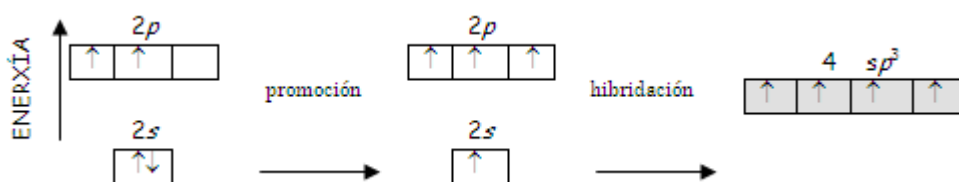
enlaces π
(vista ao longo do plano)



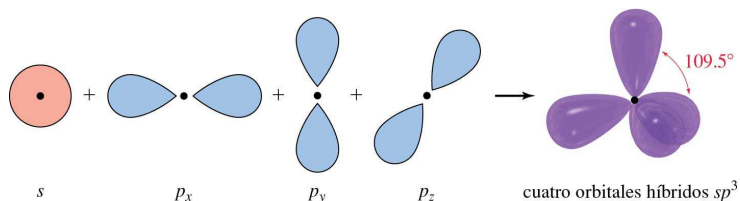
Hibridación sp^3 .

Para a **molécula CH_4** , e, en aplicación da teoría de enlace de valencia, a dirección que marcan os orbitais atómicos, p_x , p_y , p_z , é de 90° . A experiencia indica que o ángulo aproximado que forman os catro enlaces (C-H) é de 109° . A teoría R.P.E.N.V. condúcenos a mesma conclusión. Ocorre que no átomo de C, os orbitais s ascenden en enerxía e os p baixan, formándose híbridos sp^3 . As direccións dos híbridos sp^3 forman un tetraedro regular.

A configuración electrónica do C: $1s^2 2s^2 2p^2$; covalencia aparente 2, coa promoción dun electrón $2s$ a $2p$, a covalencia é 4.



Os 4 orbitais híbridos sp^3 . pódense enlazar cos orbitais atómicos do hidróxeno, a través de 4 enlaces simples σ .



unha estratexia para prognosticar a hibridación do átomo central

1. Escribir unha estrutura de Lewis aceptable.
2. Utilizar a teoría R.P.E.N.V para predicir a xeometría probable de grupos de electróns.
3. Seleccionar o esquema de hibridación correspondente á xeometría de grupos de electróns.
4. Moitas moléculas conteñen máis dun átomo central (hai máis de un átomo que está enlazado á varios átomos), nestas moléculas podemos analizar cada átomo central por separado, para ter unha visión dos aspectos tridimensionais da molécula.

Nº de zoas de e. d. electrónica que rodean ao átomo (enlazantes ou non)	Distribución dos pares de electróns	Hibridación	Exemplos
2	LINEAL	sp	BeCl_2 , C_2H_2
3	TRIGONAL PLANA	sp^2	BF_3 , C_2H_4
4	TETRAÉDRICA	sp^3	CH_4 , NH_3 , H_2O

ten en conta que non todos os orbitais poden hibridarse

HIBRÍDANSE	NON SE HIBRIDAN
Os orbitais atómicos que van a formar enlaces σ.	Os orbitais atómicos que van a formar o segundo ou terceiro enlace π.
Os orbitais atómicos con parellas de electróns sen compartir.	Os orbitais atómicos baleiros.

4. FORZAS INTERMOLECULARES. CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTANCIAS COVALENTES MOLECULARES. SÓLIDOS COVALENTES.

Os compostos iónicos forma redes xigantes. Os compostos covalentes están formados por moléculas, estas moléculas están illadas nos gases, pero, cómo se unen para formar líquidos e sólidos?.

As forzas que tenden a unir as moléculas das substancias moleculares denomínanse FORZAS INTERMOLECULARES. Como as moléculas covalentes poden ser polares e non polares a esta forzas clasifícanse do seguinte xeito:

+ Forzas de Van der Waals + Enlace por ponte de hidróxeno	{	Forzas de dispersión ou de London Forzas entre dipolos permanentes Forzas entre dipolo permanente-dipolo inducido
---	---	--

FORZAS DE VAN DER WAALS.

Baixo este nome xenérico encóntranse un conxunto de forzas atractivas, relativamente débiles, que se dan entre moléculas.

Forzas de dispersión ou forzas de London

Están presentes en todas as moléculas polares ou non. As nubes electrónicas das moléculas, por fraccións de segundo, poden xerar desprazamentos de carga electrónica, formándose dipolos instantáneos.

Se estas moléculas se aproximan o suficiente a outras inducen nelas a aparición de novos dipolos (dipolos inducidos). Entre as moléculas orixínanse unhas forzas atractivas de corto alcance, pois só se manifestan cando as moléculas están moi próximas, que se chaman forzas de London.. Nos gases nobres estas forzas son as responsables da súa licuefacción.

Estas forzas aumentan co volume molecular e o número de electróns, xa que se os volumes son grandes as moléculas son máis facilmente deformables (polarizables). Esta relación entre a magnitude das forzas e o volume molecular ponse en evidencia cando se observan os estados de agregación que presentan os halóxenos: $F_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$, $Br_{2(l)}$ e $I_{2(s)}$.

Forzas entre dipolos permanentes

Preséntanse entre moléculas de compostos polares, debido a atracción que exerce o polo positivo dunha molécula fronte ao polo negativo da outra, e viceversa. Son de maior valor canto máis polar é a molécula.

- En moléculas de masa similar (HBr, Kr) a presenza de dipolos permanentes orixina diferentes puntos de fusión (o cripton ten unha temperatura de ebulición moito máis baixo).
- En moléculas de moi diferente tamaño e masa, as forzas de London predominan sobre as forzas entre dipolos permanentes, o HBr é gas, mentres que o $Br_{2(g)}$ é líquido.
- As substancias que presentan interaccións de tipo dipolo-dipolo son máis volátiles (T_{eb} menores) que os compostos iónicos.

Forzas entre dipolo permanente – dipolo inducido.

Este tipo de forzas preséntase entre unha molécula polar e outra molécula apolar. A presenza de moléculas polares induce na molécula apolar dipolos, denominados dipolos inducidos.

ENLACE POR PONTE DE HIDRÓXENO

Tense encontrado que, en varios compostos o hidróxeno encóntrase entre dous átomos, formando entre eles un ou enlace chamado “ponte” de Hidróxeno.

A ponte de hidróxeno preséntase cando o hidróxeno se enlaza con átomos de alta electronegatividade e de pequeno tamaño que contén con pares de electróns non enlazantes, como o é o caso do fluor, do osíxeno e do nitróxeno.

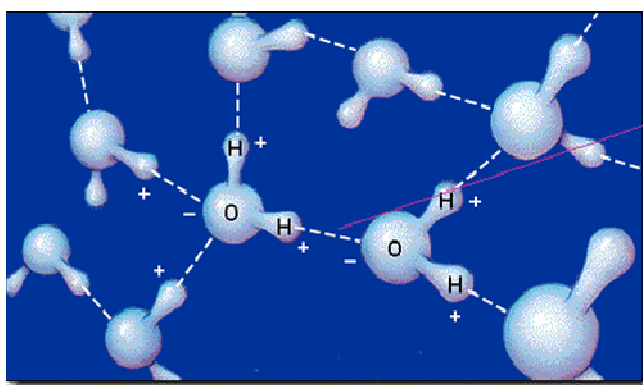
Estas forzas son un caso especial das forzas dipolo-dipolo, e a súa magnitude é intermedia entre as covalentes intramoleculares e as intermoleculares de Van der Waals, son polo tanto forzas intermoleculares moi fortes.

As substancias con enlace de hidróxeno presentan elevados puntos de fusión e ebulición. Tanto o HF como a H_2O e o NH_3 deberían ser gases á presión normal, en función do comportamento dos demais hidruros das súas familias

O enlace de hidróxeno pódese representar da seguinte forma: $A - H \cdots B$, no que A e B son normalmente F, O e N; e onde a liña de puntos representa a ponte de hidróxeno. Exemplo:

.....

A xustificación de que o xeo flote en auga é a estrutura sólida mediante enlaces de hidróxeno. A hibridación do átomo de osíxeno produce un armazón hexagonal que alcanza un gran volume. Por iso a súa densidade é menor ca da auga líquida. No noso corpo existen outros enlaces de hidróxeno característicos como os - responsables da estrutura helicoidal das cadeas proteínicas.



Forza de atracción entre o hidróxeno e o osíxeno

TIPOS DE SUBSTANCIAS CON ENLACE COVALENTE

As substancias con enlaces covalentes forman en xeral dúas clases de compostos: os sólidos covalentes e as substancias moleculares.

SUBSTANCIAS COVALENTES MOLECULARES

Caracterízanse porque os seus átomos se unen mediante enlaces covalentes, pero forman entidades moleculares individuais. Estas interaccionan entre si mediante forzas intermoleculares, sendo o tipo de forza intermolecular presente a responsable das propiedades que presentan as substancias:

CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTANCIAS MOLECULARES:

- a) Existen como entidades moleculares independentes. (Gases nobres, , , , , hidrocarburos, ,)
- b) Non condutoras da electricidade en estado puro.
- c) As substancias polares son solubles en disolventes polares e teñen maiores.
- d) Puntos de ebulición e de fusión baixos. (Forzas intermoleculares débiles)
- e) Malos condutores.

SÓLIDOS COVALENTES.

Fórmanse por átomos que se unen entre si por unións covalentes, por elo a forza de unión é forte. As propiedades deste tipo de composto virán definidas por este feito

CARACTERÍSTICAS DOS SÓLIDOS DE REDE COVALENTE (SÓLIDOS COVALENTES)

- a) Os átomos están unidos por unha rede continua de enlaces covalentes.
- b) Malos condutores eléctricos.
- c) Insolubles en todos os disolventes comúns.
- d) Son moi ríxidos. Sometidos a grandes tensións fractúranse.

- e) Puntos de fusión moi elevados (1000°C)
- f) Exemplos comúns: C (grafito/diamante) $T_f = 3500\text{ }^{\circ}\text{C}$; Cuarzo SiO_2 e Silicatos; carburo de silicio Si_2C ; etc

Na figura pódense apreciar como os átomos se encadean formando redes cristalinas. A grande intensidade do enlace covalente que une os átomos da rede fai que sexan substancias duras e de elevadas temperaturas de fusión e ebulición. Ademais, os electróns non teñen liberdade de movementos, sempre permanecen ao redor dos átomos que os comparten. Esta é a causa da súa mala condutividade da calor e da electricidade.



5. ENLACE METÁLICO. TEORÍAS QUE O EXPLICAN.

O metal caracterízase por que os seus átomos teñen baixa electronegatividade. O carácter metálico está asociado á estrutura electrónica, con poucos electróns de valencia. A característica fundamental é:

- a) Teñen baixos enerxías de ionización e polo tanto ceden facilmente os electróns de valencia, formándose restos positivos típicos das redes metálicas.
- b) Teñen que ter orbitais de valencia baleiros que permitan aos electróns moverse con facilidade.

Desenvolvéronse dous modelos para explicar estas unións atómicas en forma de redes, denominadas redes metálicas (son altamente compactas que caracterizan os diferentes metais): MODELO DO GAS DE ELECTRÓNS OU MAR DE ELECTRÓNS e MODELO DE BANDAS.

Modelo do gas de electróns ou modelo de mar de electróns.

É un modelo sinxelo para explicar as propiedades dos metais, os seus referentes teóricos son mesmo anteriores á teoría de Lewis. Baséase nos seguintes puntos:

- Os átomos unha vez perdidos os electróns de valencia convértense en especies cargadas positivamente.
- Os catións forman unha rede de esferas tridimensionais ordenada e compacta, que crea un campo eléctrico uniforme. Son estruturas típicas a rede hexagonal compacta e a cúbica compacta.
- Os electróns de valencia xa non están asociados a cada átomo, senón ao cristal enteiro. Compórtanse como un gas de electróns arredor dos restos positivos.
- Os electróns móvense libremente pero sen poder liberarse de todo debido á atracción dos restos positivos.

Este método permite explicar propiedades dos metais como:

- **Brillo metálico.** Como os electróns non están enlazados a ningún átomo non están limitados na súa capacidade de absorber fotóns de luz visible. Os electróns da superficie son capaces de irradiar luz da mesma frecuencia que a luz incidente. No caso de absorber enerxías de frecuencia alta o electrón pode saír do metal (efecto fotoeléctrico).
- **Condutividade eléctrica e térmica.** Os electróns non están unidos a ningún ión particular e son móbiles.
- **Facilmente mecanizables.** Por efecto da presión externa, unha capa de ións pódese desprazar quedando a estrutura interna inalterada, debido a que mar electrónico reaxústase rapidamente: a maleabilidade (laminas delgadas) ou ductilidade (fíos finísimos).
- Sen embargo ten certas limitacións, por exemplo non xustifica o comportamento dos semicondutores.

Modelo de Bandas.

Para explicar algunha das propiedades físicas dos metais, necesitamos un modelo máis refinado que o mar de electróns para describir os enlaces metálicos. O modelo de bandas é un modelo cuántico que procede da Teoría de Orbitais Moleculares.