



**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura**  
**Universidad Nacional del Nordeste**  
*Avenida Libertad 5450- 3400. Corrientes*  
*TE: (03783)457996- Int. 105*

# **QUÍMICA**

# **GENERAL**

## **Unidad IV: Enlaces Químicos**

Contenidos temáticos desarrollados por:

Lic. Maria Irene Vera  
*Profesor Adjunto*

**CARRERAS:** Ingeniería Electrónica- Ingeniería Eléctrica  
Ingeniería en Agrimensura  
Profesorado en Física y Licenciatura en Física

**2010**

**AL ALUMNO: El apunte aquí desarrollado tiene como finalidad orientar la búsqueda bibliográfica que necesariamente se debe hacer en el estudio de un determinado contenido. De ninguna manera intenta reemplazar a un libro. Se sugiere tomarlo como guía y buscar los temas aquí tratados en la bibliografía sugerida, para elaborar un material personal de estudio para consulta y para el examen final de la asignatura.**

**Lic. María Irene Vera.**  
**Profesor Adjunto**

### ***Química General***

#### **UNIDAD IV ENLACE QUÍMICO.**

**CONTENIDOS CONCEPTUALES** Electrones de valencia. Símbolos de Lewis. Regla del octeto. Enlace iónico. Estructuras de Lewis. Propiedades de los compuestos iónicos. Enlace covalente. Propiedades de los compuestos covalentes. Teoría del enlace de valencia (TEV). Geometría molecular. Expansión del octeto. Teoría del orbital molecular (TOM) aplicado a moléculas homonucleares diatómicas, iones diatómicos y moléculas heteronucleares diatómicas. Uniones interpartículas.

#### ***BIBLIOGRAFÍA SUGERIDA***

**Atkins, P. y Jones, L.** *"Química. Moléculas. Materia. Cambio"*. Ediciones Omega S.A. Barcelona. España. 1998

**Atkins, P. y Jones, L.** *"Principios de Química". Los Caminos del Descubrimiento.* Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires. 2006

**Brown, T., LeMay, H., Bursten, B.** *"Química la Ciencia Central"*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. México. 1998.

**Chang, R.** *"Química"*. McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C. V. México. 1999

**Whitten, K., Davis, R., Peck, M.** *Química General.* McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 1998.

### Enlace Químico

Solo los gases nobles se presentan en la naturaleza como átomos separados. En la mayoría de los materiales, los átomos están unidos con **enlaces químicos**. *Los enlaces químicos son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas de los elementos, como O<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>; de compuestos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y de metales.* Un **enlace químico** se forma entre dos átomos, si la disposición resultante de los dos núcleos y sus electrones tienen una energía menor que la energía total de los dos átomos separados. Esta menor energía se puede lograr mediante la **transferencia completa** de uno o más electrones de un átomo al otro, formándose iones que permanecen unidos por atracciones electrostáticas llamadas **enlace iónico**. La menor energía también puede lograrse **compartiendo electrones**, en este caso los átomos se unen mediante **enlace covalente** y se forman moléculas individuales. Un tercer tipo de enlace es el **enlace metálico** en el cual un gran número de cationes se mantienen unidos por un mar de electrones. Los átomos se combinan con el fin de alcanzar una configuración electrónica más estable (de menor energía). La estabilidad máxima se produce cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble. Solo los electrones externos de un átomo pueden ser atraídos por otro átomo cercano. En la formación de enlaces químicos solo intervienen los **electrones de valencia**, es decir, aquellos electrones que residen en la capa exterior parcialmente ocupada de un átomo (capa de valencia). Con la espectroscopia electrónica y de rayos X se han obtenido pruebas de la no intervención de los electrones internos.

Los átomos ganan, pierden o comparten electrones tratando de alcanzar el mismo número de electrones que los gases nobles más cercanos a ellos en la tabla periódica.

### **Símbolos de Lewis**

Los **símbolos de puntos o de electrón punto**, llamados **símbolos de Lewis** son una forma útil de mostrar los electrones de valencia de los átomos y de seguirles la pista durante la formación de enlaces. El símbolo de electrón punto para un elemento consiste en el símbolo químico del elemento, mas un punto por cada, electrón de valencia. El símbolo del elemento representa el núcleo y los electrones internos, es decir, el interior del átomo. Los **símbolos de Lewis** se usan principalmente para los elementos de los **bloques s y p**. Para estos elementos, con excepción del He, el número de electrones de valencia en cada átomo es el mismo que el número del grupo al que pertenece el elemento.

Los metales de transición, los lantánidos y actínidos tienen capas internas incompletas y en general no es posible escribir símbolos sencillos de punto de Lewis para ellos. Muchos elementos metálicos de los bloques **p** y **d** tienen átomos que pueden perder un número variable de electrones pudiendo formar diferentes compuestos. La capacidad de un elemento de formar varios iones se llama **valencia variable**.

La idea de que dos de los electrones del berilio, boro y carbono están apareados recién se desarrolló en 1924. Lewis anotaba un punto en cada uno de los cuatro lados del símbolo del elemento, antes de anotar dos puntos en cualquiera de los lados. Por consiguiente, en el símbolo de Lewis, la cantidad de electrones no apareados debería ser igual a la cantidad de enlaces que por lo general forma un elemento en sus compuestos.

**Ejercitación:** Escriba los símbolos de Lewis para los átomos del segundo período de la tabla periódica.

### Enlace iónico

Los elementos con baja energía de ionización tienden a formar cationes y los que poseen electroafinidad alta tienden a formar aniones. Los metales alcalinos y alcalinotérreos son los elementos con más posibilidad de formar cationes y los halógenos y el oxígeno, los más adecuados para formar aniones. La gran variedad de compuestos iónicos están formados por un metal del grupo IA o IIA y un halógeno u oxígeno.

**Un enlace iónico es la fuerza de atracción electrostática que mantiene unidos a los iones de cargas opuestas en un compuesto iónico.**

Cuando se forma una unión iónica uno de los átomos pierde electrones y el otro los gana, hasta que ambos alcanzan la configuración de un gas noble, un doblete para elementos cercanos al helio y un octeto para todos los demás.

Ejemplo: Mediante el empleo de símbolos de Lewis, represente la reacción entre un átomo de litio y un átomo de fluor para formar LiF

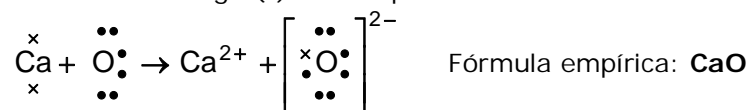


Al transferir un electrón de un átomo de litio y formar el ion litio (Li<sup>+</sup>), se confiere al átomo de litio la configuración electrónica externa del gas noble helio que tiene dos electrones en su capa externa. Al agregar un electrón a un átomo de fluor para formar un ion fluoruro (F<sup>-</sup>), el átomo de

fluor adquiere la configuración electrónica externa del gas noble neón, que tiene ocho electrones en su capa externa.

Las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos se escriben sin mostrar las cargas. Los signos + y - se muestran para enfatizar la transferencia de electrones.

El enlace iónico en el LiF es la atracción electrostática entre el ión litio con carga (+) y el ión fluoruro con carga (-). El compuesto es eléctricamente neutro.



Hay una transferencia de dos electrones del átomo de calcio al átomo de oxígeno. Con el corchete, [ ], se subraya que los ocho electrones se encuentran exclusivamente en el ión F<sup>-</sup> o en el ion O<sup>2-</sup> en los ejemplos dados.

Si el catión y el anión no tienen la misma carga, las cargas se balancean para que el compuesto sea eléctricamente neutro.



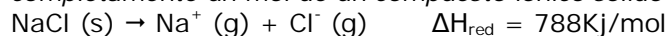
En un sólido iónico *todos* los cationes interactúan en mayor o menor medida con *todos* los aniones, *todos* los cationes se repelen entre sí y *todos* los aniones se repelen entre sí. Un enlace iónico es una característica "global" del cristal entero, una reducción neta de energía tomando en cuenta el cristal completo. Un sólido iónico es un ensamble de cationes y aniones unidos en una forma regular. Los sólidos iónicos son ejemplos de *sólidos cristalinos*.

Los compuestos iónicos son estables debido a la fuerte atracción coulombica entre iones con diferentes cargas, los cuales al acercarse liberan mucha energía.

### Propiedades de los compuestos iónicos.

Las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un compuesto iónico son muy fuertes, por lo que son sólidos a temperatura ambiente y tienen punto de fusión elevado (mayor a 400 °C). En el estado sólido cada catión está rodeado por un número específico de aniones y viceversa. Son duros y quebradizos, solubles en agua, y sus disoluciones acuosas conducen la electricidad, debido a que estos compuestos son electrolitos fuertes. También conducen la electricidad, al estado fundido. Al estado sólido son malos conductores de la electricidad.

Estos compuestos son enormes agregados de cationes y aniones que tienen una disposición espacial determinada. Una medida de la estabilidad de un sólido iónico es su *energía reticular*, o energía de red cristalina del sólido, que se define como *la energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso*.



La energía de red de un sólido iónico es una medida de la fuerza de atracción entre los iones de dicho sólido. Cuanto mayor sea la energía de red, los enlaces iónicos son más fuertes y, en general, el sólido será más duro y fundirá a mayor temperatura. Las energías de red son difíciles de medir experimentalmente, por lo general se calculan empleando los *ciclos de Born Haber*. Los valores de las energías de red dependen de las cargas y del tamaño de los iones implicados.

El proceso inverso, la formación de un compuesto iónico sólido a partir de sus iones gaseosos es un proceso exotérmico.

### Ejercicios:

Describe la formación de los siguientes compuestos iónicos a partir de los átomos respectivos:

a) óxido de aluminio, b) hidruro de litio, c) nitruro de magnesio, d) fluoruro de calcio. Escriba las fórmulas de los compuestos formados.

### Enlace Covalente

La mayor parte de los compuestos son moleculares. Después del descubrimiento del electrón y del átomo nuclear se intentó desarrollar una explicación del enlace químico en las moléculas basándose en los electrones. G. Lewis propuso que los enlaces químicos en las moléculas se forman cuando los átomos comparten pares de electrones externos. Un átomo puede adquirir la configuración electrónica de gas noble, **compartiendo electrones** con otros átomos. Lewis supuso que los electrones no compartidos también se aparean. Sugirió que los grupos de ocho electrones (octetos) en torno a los átomos tienen gran estabilidad. Fue I. Langmuir quien sugirió el nombre de **enlace covalente** para *un par compartido de electrones*. El enlace químico que se forma compartiendo un par de electrones se llama **enlace covalente**. La descripción de Lewis del enlace covalente fue muy útil pero **no explicaba por qué o cómo se compartían los**

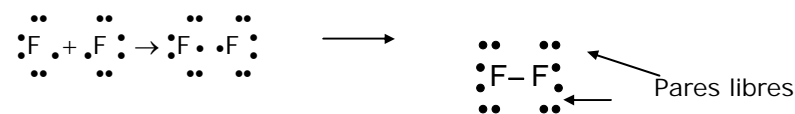
**electrones.** No fue posible tener una teoría genuina del enlace covalente sino hasta que se desarrolló la teoría cuántica.

Los símbolos de Lewis se combinan en **estructuras de Lewis**, o estructuras de puntos por electrones.

**Ejemplo:** la molécula de H<sub>2</sub>                       $\cdot\dot{\text{H}} + \cdot\dot{\text{H}} \rightarrow \text{H}:\text{H}$

Para simplificar, el par de electrones compartidos se representa como una línea **H—H**

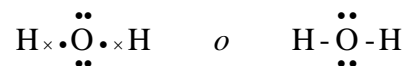
El par de electrones compartidos proporciona a cada átomo de H dos electrones adquiriendo la configuración electrónica externa del gas noble helio. En el enlace covalente cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos en la molécula de H<sub>2</sub> y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas. En átomos polielectrónicos, solo participan los electrones de valencia en la formación de enlaces covalentes. Los pares de electrones de valencia que no participan del enlace, o electrones no compartidos (o no enlazantes), se denominan **pares libres o pares solitarios**.



La estructura de Lewis muestra ocho electrones de valencia en torno a cada átomo de fluor, como el neón.

Entonces, las estructuras que se utilizan para representar los compuestos covalentes, se denominan **estructuras de Lewis**. Una estructura de Lewis es la representación de un enlace covalente, donde el par electrónico compartido se indica con líneas o como pares de puntos entre átomos, y los pares libres, no compartidos se indican como pares de puntos en los átomos individuales. Solo se muestran los electrones de valencia.

Ejemplo: molécula de H<sub>2</sub>O



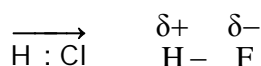
La formación de esta molécula ilustra la **REGLA DE OCTETO**, formulada por Lewis: **“Un átomo diferente del hidrogeno tiende a formar enlaces, ganando, perdiendo o compartiendo electrones, hasta quedar rodeado por ocho electrones de valencia”**. Un octeto significa tener cuatro pares de electrones de valencia dispuestos alrededor del átomo.

La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos tienen subniveles 2s y 2p que pueden contener un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, adquiere la configuración electrónica del Ne. Hay excepciones a la regla del octeto.

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un **enlace sencillo**, dos átomos se unen por medio de *un par* de electrones. Si dos átomos comparten dos o más pares de electrones, se forman **enlaces múltiples**.

Los enlaces covalentes pueden ser *no polares* o *polares*. Un **enlace covalente no polar** es aquel en el que los electrones se comparten por igual entre dos átomos, por ejemplo: H<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>. Es el caso de dos átomos iguales enlazados.

En un **enlace covalente polar**, uno de los átomos ejerce una atracción mayor sobre el par de electrones que el otro. Una molécula de cloruro de hidrógeno es polar porque tiene un enlace covalente polar.



Las letras griegas  $\delta^+$  y  $\delta^-$  simbolizan las cargas negativas y positivas parciales creadas. En la otra notación, la punta de la flecha señala hacia el átomo que posee la carga negativa parcial.

Un par de cargas iguales y opuestas separadas por una distancia, como el par de cargas del HCl se llama **dipolo**.

**Longitud de enlace:** es la distancia entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula.

### Propiedades de los compuestos covalentes:

**Compuestos covalentes** son aquellos que solo contienen enlaces covalentes.

La mayoría de los compuestos covalentes son insolubles en agua, o si se llegan a disolver las disoluciones acuosas no conducen la electricidad, porque estos compuestos son no electrolitos. Al estado líquido o fundido no conducen la electricidad porque no hay iones presentes.

Los compuestos covalentes pueden ser:

- Moleculares: existen como moléculas independientes, se presentan en estado gaseoso (ejemplo Cloro), líquido (ejemplo: bromo), o sólido (ejemplo yodo)
- Macromoleculares: son grandes agregados de átomos que se hallan unidos por enlaces covalentes (ejemplo: diamante, grafito, cuarzo), poseen elevado punto de fusión, son poco volátiles. Con excepción del grafito, no conducen la corriente eléctrica.

### Polaridad de los enlaces y electronegatividad

La electronegatividad es una propiedad que ayuda a distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar. Si existe una gran diferencia de electronegatividad entre los átomos, tenderá a formar enlaces iónicos (NaCl, CaO)

Si los átomos tienen electronegatividades similares tienden a formar entre ellos, enlaces covalentes polares porque el desplazamiento de la densidad electrónica es pequeño.

Solo los átomos de un mismo elemento, con igual electronegatividad pueden unirse por medio de un enlace covalente puro.

**A mayor diferencia de electronegatividad entre los átomos, más polar será el enlace.**

El concepto de electronegatividad es el fundamento para asignar el número de oxidación a los elementos en sus compuestos. El **número de oxidación** se refiere al número de cargas que tendría un átomo si los electrones fueran transferidos por completo al átomo más electronegativo de los dos átomos enlazados en una molécula.

**Ejercicios:** 1.- a) Cuántos enlaces covalentes hay en una molécula de cloruro de hidrógeno?, b) Cuántos pares de electrones no compartidos tiene?

2.- Use la tabla periódica para: a) ordenar los siguientes átomos por electronegatividad decreciente: Br, Cl, Fe, K, Rb; b) marcar los átomos unidos con los enlaces con cargas parciales positivas ( $\delta^+$ ) y negativas ( $\delta^-$ ): i) Al – F y Al – Cl, ii) C – Si y C – C; iii) K – Br y Cu – Br; iv) Mg – Cl y Ca – Cl.

### PASOS A SEGUIR PARA DIBUJAR ESTRUCTURAS DE LEWIS PARA MOLÉCULAS O IONES POLIATÓMICOS

1) a) Escribir un “esqueleto simétrico” para la molécula o ión poliatómico. Se elige como átomo central, el átomo con menor potencial de ionización (I) o menor electronegatividad. El hidrógeno y el fluor por lo general ocupan posiciones terminales.

b) Distribuir simétricamente los átomos alrededor del átomo central.

Ejemplo: SO<sub>2</sub> Esqueleto: O S O

O

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> Esqueleto: O P O

O

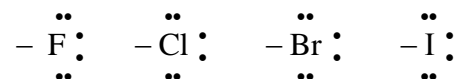
c) En los oxoácidos los átomos de H se enlazan a los átomos de oxígeno, y estos átomos de oxígeno son los que están unidos al átomo central.

Ejemplo: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> O

Esqueleto: H O S O H

O

d) Un átomo de halógeno terminal siempre presenta un enlace simple y tres pares solitarios de electrones.



2) Calcular los electrones de valencia **necesarios (EN)** para que todos los átomos de la molécula o ión consigan configuración de gas noble (8 electrones en la última capa excepto el hidrógeno que necesita dos electrones). Ejemplo:

**EN = 2e<sup>-</sup> x N° de átomos de hidrógeno + 8e<sup>-</sup> x N° de átomos (diferente de hidrógeno)**

**EN** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2.2 (at.H) + 1.8 (at.S) + 4.8 (at.O) = 44 e<sup>-</sup>

3) Sumar los electrones de valencia **disponibles (ED)** para todos los átomos. Estos son los electrones que los átomos tienen en su última capa (coincide con el número de grupo en los elementos representativos). En los **aniones**, sumar un electrón al total por cada carga negativa. En los **cationes**, restar un electrón por cada carga positiva.

**ED** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2.1 (at.H) + 1.6 (at.S) + 4.6 (at.O) = 32 e<sup>-</sup>

**ED** (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 1.6 (at.S) + 4.6 (at.O) + 2e<sup>-</sup> = 32 e<sup>-</sup>

**ED** (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) = 1.5 (at.N) + 4.1 (at.H) - 1e<sup>-</sup> = 8 e<sup>-</sup>

4) Calcular en número de electrones compartidos (**EC**) como la diferencia entre número de electrones necesarios (EN) y el número de electrones disponibles (ED). **EC = EN - ED**

**EC** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 44 - 32 = 12 e<sup>-</sup> ⇒ 6 pares de electrones compartidos

**EC** (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 40 - 32 = 8 e<sup>-</sup> ⇒ 4 pares de electrones compartidos

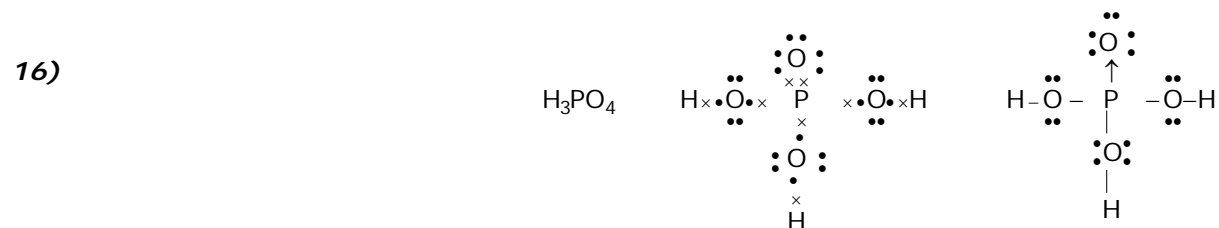
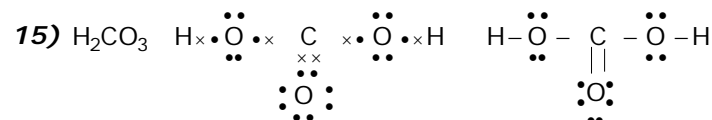
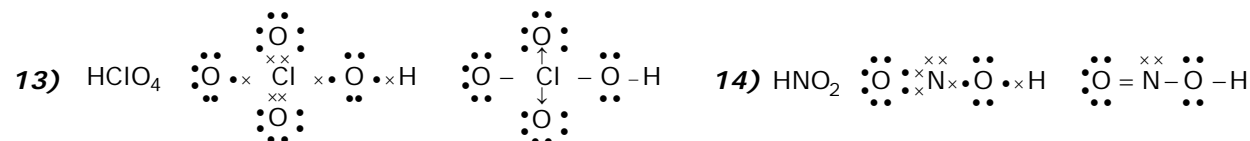
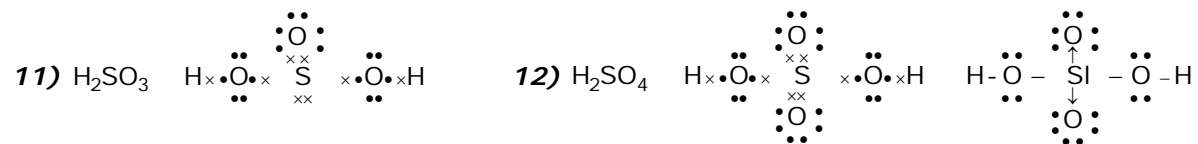
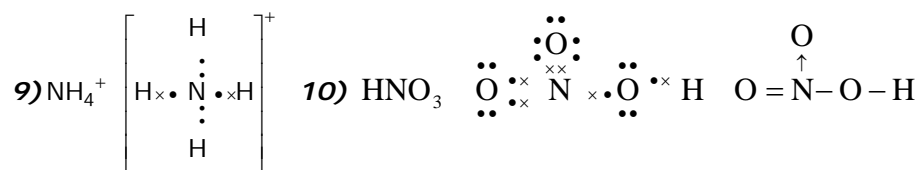
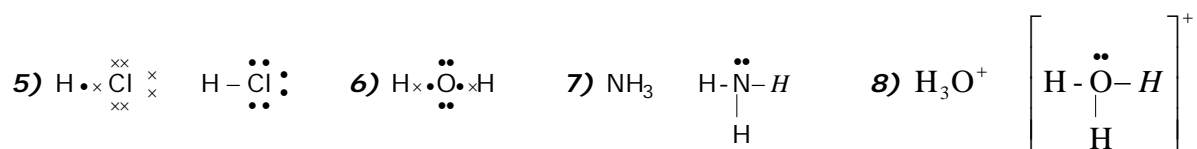
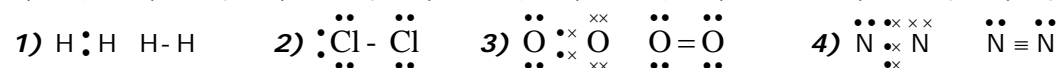
5) Calcular el número de electrones no compartidos (**ENC**) como la diferencia entre los electrones disponibles (ED) y los electrones compartidos (EC).

**ENC = ED - EC.**

6) Asignar un par de electrones a cada par de átomos enlazados. Usar enlaces dobles o triples solo cuando sea necesario.

7) Colocar los electrones adicionales hasta completar el octeto de cada elemento del grupo A.

**Ejercitación de muestra:** Siguiendo los pasos necesarios, dibuje las estructuras de Lewis para los siguientes compuestos e iones: 1) H<sub>2</sub>, 2) Cl<sub>2</sub>, 3) O<sub>2</sub>, 4) N<sub>2</sub>, 5) HCl, 6) H<sub>2</sub>O, 7) NH<sub>3</sub>, 8) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 9) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 10) HNO<sub>3</sub>, 11) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 12) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 13) HClO<sub>4</sub>, 14) HNO<sub>2</sub>, 15) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 16) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



Un enlace en el que ambos electrones compartidos provienen de un solo átomo se denomina **enlace covalente dativo**.

**Ejercicios:** 1.-Escriba las estructuras de Lewis para cada una de las siguientes especies: a)  $\text{AsBr}_3$ , b)  $\text{SO}_4^{2-}$ , c)  $\text{HOI}$ , d)  $\text{NH}_2^-$ , e)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$   
2.-Escriba las estructuras de resonancia para: a) el ion nitrito:  $\text{NO}_2^-$ , b) la molécula de óxido nitroso:  $\text{N}_2\text{O}$

### Excepciones a la Regla del octeto

La regla del octeto tiene sus limitaciones. Las excepciones son principalmente de tres tipos:

#### a) Moléculas con número impar de electrones

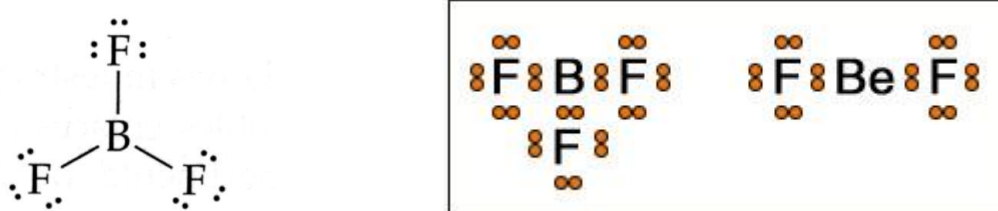
En moléculas como  $\text{ClO}_2$  (19  $e^-$ );  $\text{NO}$  (11  $e^-$ ); y  $\text{NO}_2$  (17  $e^-$ ), el número total de electrones de valencia es impar. Es imposible aparear totalmente y lograr un octeto alrededor de cada átomo. Las especies con número impar de electrones se llaman **radicales** y generalmente son **muy reactivas**, porque pueden utilizar el electrón desapareado para formar un nuevo enlace.

- $\text{CH}_3$  radical metilo : 7  $e^-$  de valencia
- $\text{OH}$  radical hidroxilo : 7  $e^-$  de valencia

El monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ : óxido nítrico) con 5 electrones de valencia (N)+6 electrones de valencia (O) = 11 electrones de valencia totales, es un ejemplo de radical. Un birradical es una molécula con dos electrones desapareados, y estos se encuentran en átomos diferentes. Es el caso de la molécula de oxígeno.

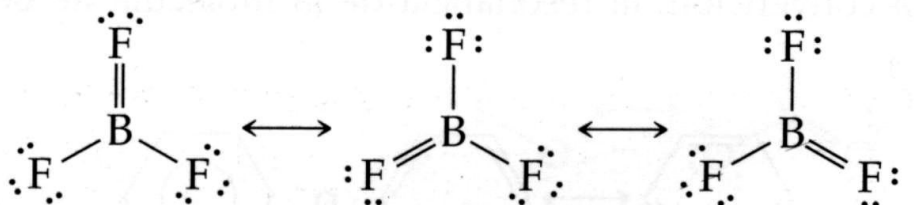
#### b) Moléculas en las que un átomo tiene menos de un octeto

El Be, B y Al, forman compuestos en los que hay menos de ocho electrones alrededor del átomo central. En compuestos como el  $\text{BF}_3$  y el  $\text{BeF}_2$ , las estructuras de Lewis son:



Donde solo hay 6 electrones alrededor del átomo de boro y cuatro electrones alrededor del átomo de berilio (octeto incompleto).

Podemos completar el octeto del boro formando un doble enlace. Medidas experimentales, sugieren que la verdadera estructura del  $\text{BF}_3$  es un híbrido de resonancia entre tres estructuras.



#### c) Moléculas en las que un átomo tiene más de un octeto (Octeto expandido).

Los átomos de elementos del 3° periodo de la tabla periódica, en adelante forman algunos compuestos en los que hay más de ocho electrones alrededor del átomo central, porque tienen orbitales 3d disponibles que se pueden utilizar para el enlace. Estos orbitales permiten que un átomo forme un octeto expandido. Por ejemplo el  $\text{SF}_6$  donde cada uno de los seis electrones de valencia del azufre forma enlace covalente con un átomo de fluor entonces hay doce electrones totales (6 pares) alrededor del átomo de azufre.

También influye el tamaño del átomo. Los elementos que pueden extender sus octetos, muestran covalencia variable (forman diferente número de enlaces covalentes).

### Ejercicios:

1.-Dibuje las estructuras de Lewis para los siguientes compuestos:

a)  $\text{AlI}_3$ , b)  $\text{PCl}_5$ , c)  $\text{ClF}_3$ , d)  $\text{IF}_5$ , e)  $\text{SeF}_4$ .

2.-Qué especies tienen cantidad impar de electrones; a)  $\text{Br}^-$ , b)  $\text{OH}^-$ , c)  $\text{NO}_2$ , d)  $\text{PCl}_2$ , e)  $\text{PCl}_3$

3.- Qué especies son deficientes en electrones: a)  $\text{BeH}_2$ , b)  $\text{CH}_3^+$ , c)  $\text{CH}_4$ , d)  $\text{NH}_3$ , e)  $\text{NH}_4^+$ .

### GEOMETRÍA MOLECULAR Y TEORÍAS DE ENLACE

Las estructuras de Lewis nada dicen acerca de la forma de las moléculas, solo indican las localizaciones aproximadas de los electrones de enlace y los pares solitarios de una molécula.

Es un diagrama bidimensional, no da idea de la posición de los átomos en el espacio.



La forma de una molécula esta determinada por sus **ángulos de enlace**, que son *los ángulos* formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de la molécula.

Los ángulos de enlace y la longitud de enlace, definen el *tamaño* y la *forma* de la molécula.

Cuando hay cuatro o más pares de electrones en torno a un átomo central, esos pares con frecuencia no están en un plano. Se deben usar fórmulas estereoquímicas para mostrar las posiciones de los pares de electrones en el papel.

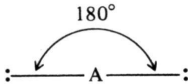
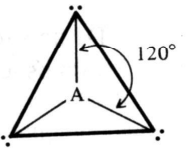
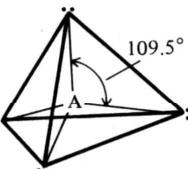
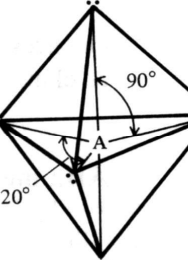

**La geometría molecular (GM)** es la distribución tridimensional de los átomos de una molécula.

**La geometría que adopta una molécula es aquella en la que la repulsión electrónica es mínima.** La forma de una molécula se representa indicando las posiciones de los átomos en el espacio prescindiendo de los pares solitarios que pueda tener.

Este enfoque para estudiar la geometría molecular se denomina **“Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia” (RPECV) o (RPELV)**, ya que explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central, en términos de la repulsión electrónica entre dichos pares. Es una forma muy sencilla de predecir las formas de las especies que tienen elementos de los grupos principales como átomos centrales. Según el **modelo de repulsión los pares de electrones estarán tan alejados entre sí en el espacio tridimensional como sea posible**

Este modelo propone que la forma de una molécula o ión se puede relacionar con alguna de las cinco formas de acomodamientos de los pares de electrones

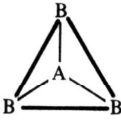
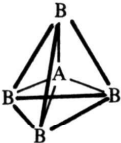
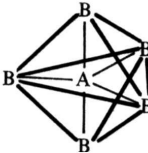
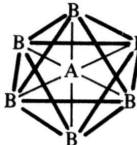
**La disposición de los pares de electrones alrededor del átomo central (A) de una molécula AB<sub>n</sub> es la geometría de sus pares de electrones o geometría electrónica (GE).**

Número de pares electrónicos	Distribución de pares electrónicos*	
2		Lineal
3		Plana trigonal
4		Tetraédrica
5		Bipirámide trigonal
6		Octaédrica

Podemos predecir la geometría molecular (GM) a partir de la geometría electrónica. Al indicar la forma de una molécula siempre nos referimos a la geometría molecular y no a la geometría electrónica.

Para predecir la geometría molecular con el modelo RPECV se debe proceder de la siguiente manera:

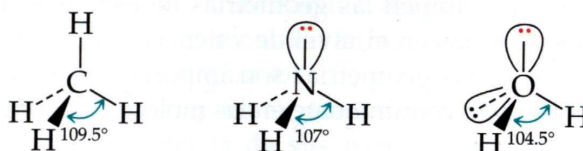
- 1) Escribir la estructura de Lewis de la molécula o ión.
- 2) Contar el número total de pares de electrones que rodean al átomo central (contando los átomos y los pares no compartidos) y acomodarlos de modo tal que se minimicen las repulsiones entre pares de electrones. Recordar que los pares no compartidos ocupan más espacio que los compartidos.
- 3) Describir la geometría molecular en términos de la disposición angular de los pares enlazantes.
- 4) Un doble o triple enlace se cuenta como un par enlazante al predecir la geometría.

Molécula	Geometría*		Ejemplos
$AB_2$	Lineal	$B-A-B$	$BeCl_2, HgCl_2$
$AB_3$	Plana trigonal		$BF_3$
$AB_4$	Tetraédrica		$CH_4, NH_4^+$
$AB_5$	Bipirámide trigonal		$PCl_5$
$AB_6$	Octaédrica		$SF_6$

Si no hay pares de electrones solitarios la geometría electrónica coincide con la geometría molecular. La presencia de pares no enlazantes en una molécula, modifica el ángulo de enlace por efecto de la repulsión electrónica y por lo tanto, modifica la geometría molecular predicha por el modelo.

Considerando las moléculas de  $CH_4$ ;  $NH_3$ ;  $H_2O$ . En los tres casos, la GE es tetraédrica, pero sus ángulos de enlace muestran pequeñas diferencias por lo que sus GM son diferentes.

Los ángulos de enlace disminuyen a medida que aumentan el número de pares de electrones no enlazantes (en el  $CH_4$  ningún par; en el  $NH_3$ , un par; en el  $H_2O$ , dos pares)



Los pares enlazantes son atraídos por los dos núcleos de los átomos enlazados. Los no enlazantes son atraídos por un solo núcleo, por lo que pueden extenderse más en el espacio. Los pares de electrones no enlazantes ejercen fuerzas de repulsión sobre los pares de electrones adyacentes y tienden a comprimir los ángulos de enlace entre los pares de electrones enlazantes.

**Ejercicio:** Aplique el modelo de repulsión para pronosticar la forma a) de la molécula  $SF_4$ , b) del ion  $NO_3^-$ , c) del  $CF_4$

Las predicciones del modelo de repulsión suelen ser bastante exactas, aunque hay excepciones y a veces se deducen formas equivocadas de algunas moléculas.

## TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (TEV)

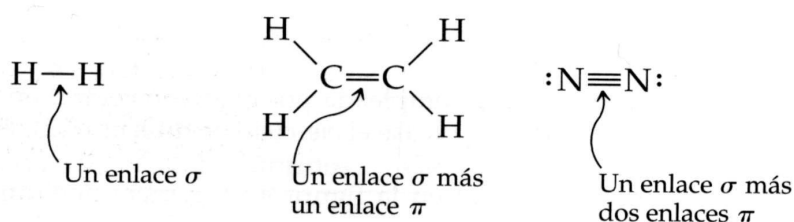
Esta teoría explica los enlaces covalentes en términos de orbitales atómicos. **Supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales.** La TEV establece que **una molécula se forma a partir de la reacción de los átomos, los cuales al unirse aparean sus electrones y traslapan (solapan) sus orbitales.**

El solapamiento de orbitales permite a dos electrones con espines opuestos, compartir el espacio común entre los núcleos y formar así un enlace covalente.

Los electrones de la región de solapamiento, son atraídos simultáneamente por ambos núcleos, lo que mantiene unidos a los átomos y forma un enlace covalente.

Al emplear la TEV se deben identificar en primer lugar los orbitales atómicos del nivel de valencia que contienen electrones. Luego se aparean los electrones y se solapan los orbitales atómicos que ocupan, ya sea completamente para formar enlaces tipo  $\sigma$  o lateralmente para formar enlaces tipo  $\pi$ .

Todos los enlaces covalentes sencillos consisten en un enlace  $\sigma$ ; en el mismo, dos electrones apareados se encuentran entre dos átomos. Un enlace  $\sigma$  se puede formar al aparearse dos electrones de orbitales  $s$  ( $H_2$ ), un orbital  $s$  y uno  $p$  ( $HCl$ ) o dos orbitales  $p$  ( $Cl_2$ ).



En el caso de la molécula de  $N_2$  ( $1s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ) de los tres orbitales  $p$ , sólo uno de ellos puede solaparse para formar un enlace  $\sigma$ . Dos de los orbitales  $2p$  en cada átomo ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ) son perpendiculares al eje internuclear y cada uno contiene un electrón desapareado. Cuando se aparean sus orbitales solamente pueden solaparse lateralmente y forman un enlace  $\pi$ , en el que dos electrones se localizan en dos lóbulos, uno a cada lado del eje internuclear.

## HIBRIDACIÓN DE ORBITALES

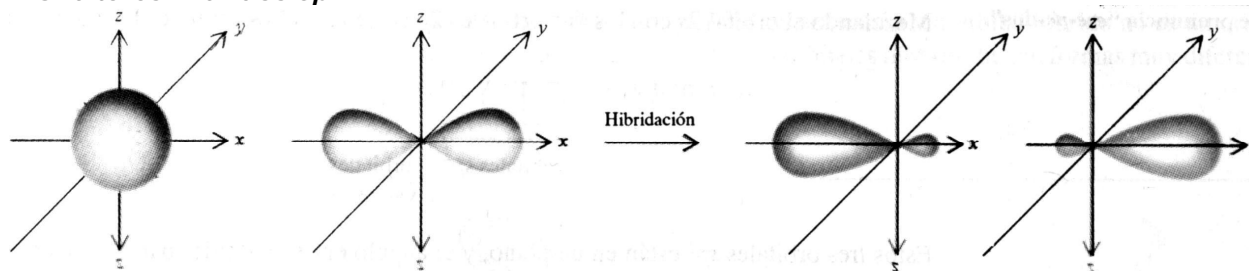
En el caso de moléculas poliatómicas, se puede aplicar el modelo de solapamiento de electrones, pero un esquema satisfactorio debe explicar también la geometría molecular.

**La hibridación es una manera teórica de describir los enlaces necesarios para explicar una estructura molecular determinada.**

Es una interpretación de la forma molecular; la forma de la molécula no es una consecuencia de la hibridación.

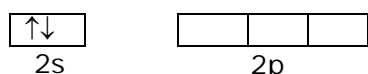
Se estudiarán tres ejemplos de la explicación de la TEV para enlaces en moléculas poliatómicas.

### • Orbitales híbridos $sp$



Ejemplo  $BeCl_2$  el modelo de RPNV predice que es una molécula lineal.

A la configuración electrónica del Be:  $1s^2 2s^2$  le corresponde el siguiente diagrama orbital para los electrones de valencia

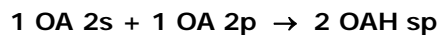
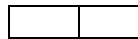
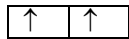


En su **estado fundamental**, por tener sus electrones apareados no forma enlaces covalentes con el Cl. Se recurre a la hibridación para explicar el comportamiento de los enlaces del Be.

Primero se promueve un electrón de un orbital  $2s$  a un orbital  $2p$ . Éste es el **estado excitado**



El berilio tiene dos orbitales disponibles para formar enlaces. Evidencias experimentales, demuestran que los dos enlaces Be-Cl son equivalentes (idénticos). Para lograrlo, los orbitales 2s y 2p se deben **mezclar**, es decir, llevar a cabo una **hibridación** para formar dos **orbitales híbridos sp** equivalentes.

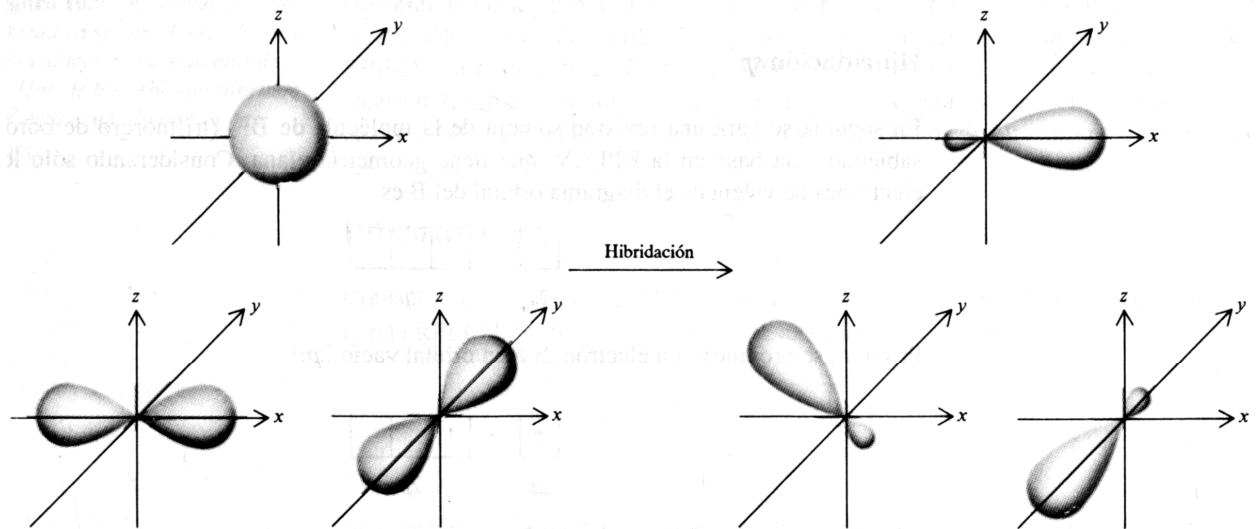


Orbitales sp      Orbitales 2p vacíos

**La hibridación es un proceso en el se mezclan dos o más orbitales atómicos de un átomo.**

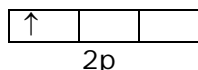
Los orbitales híbridos sp son equivalentes entre si pero apuntan en direcciones opuestas.

• **Orbitales híbridos  $sp^2$**

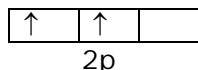


Ejemplo  $\text{BF}_3$ . El modelo de RPECV predice una geometría plana trigonal.

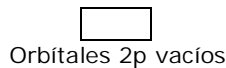
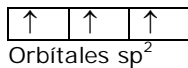
B:  $1s^2 2s^2 2p^1$



Se promueve un electrón 2s a un orbital vacío 2p.



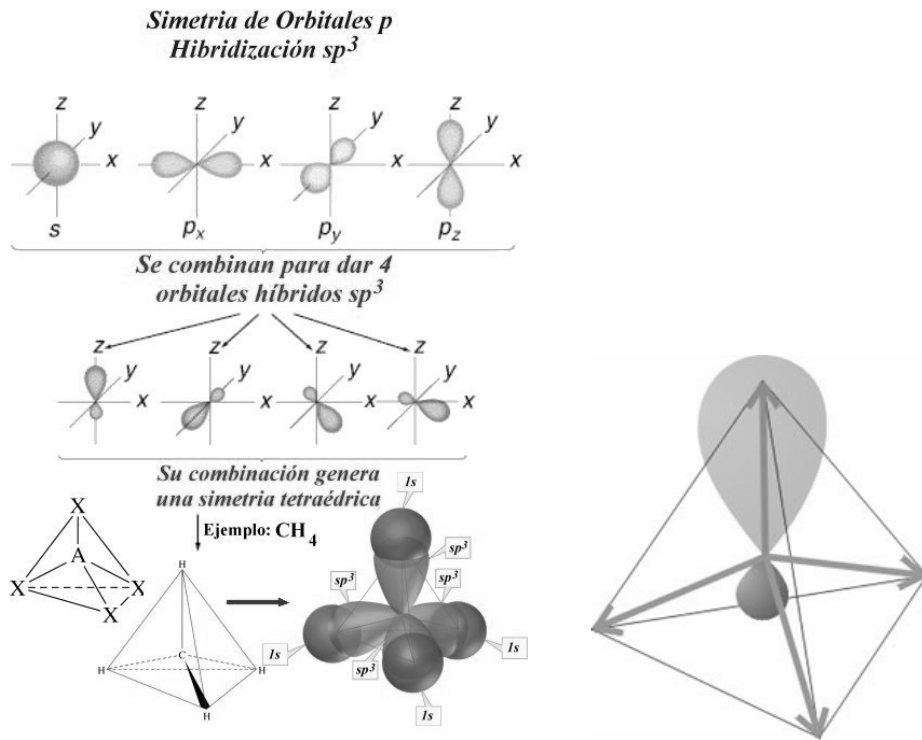
Se mezcla el orbital 2s con los dos orbitales 2p y se generan 3 orbitales híbridos  $sp^2$ , los que están orientados hacia los vértices de un triángulo equilátero.



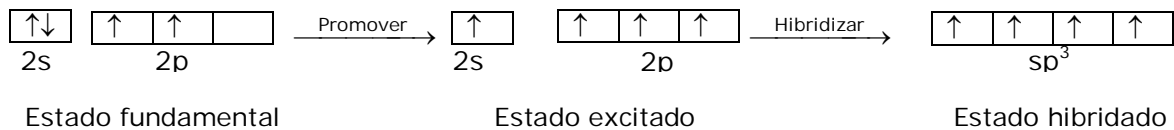
Los tres orbitales atómicos híbridos  $sp^2$  están en el mismo plano, con una separación de  $120^\circ$ , forman tres enlaces equivalentes con los tres átomos de fluor, para producir la **geometría molecular plana trigonal** del  $\text{BF}_3$ .

El orbital p no hibridado es importante para explicar los dobles enlaces.

• **Orbitales híbridos  $sp^3$**



Ejemplo  $CH_4$  C:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$   
 Un orbital s puede mezclarse con los tres orbitales p de la misma subcapa.



Estos cuatro orbitales atómicos híbridos están dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular formando un ángulo de  $109,5^\circ$ .

**Hibridación con participación de orbitales "d"**

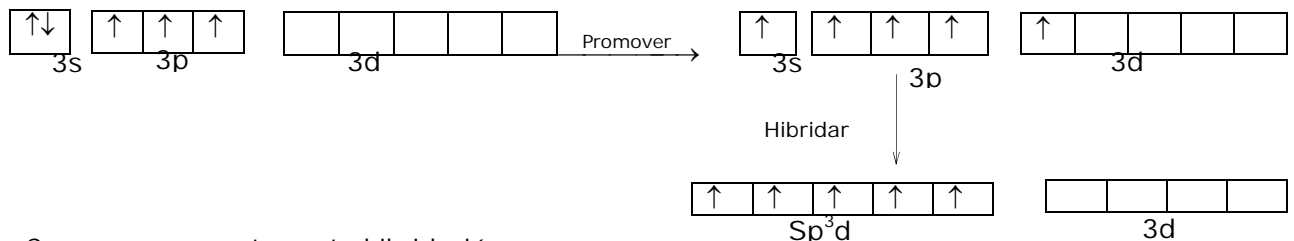
Para comprender la formación de moléculas con geometría bipiramidal trigonal y octaédrica, se deben incluir orbitales "d" en el concepto de hibridación.

**Hibridación  $sp^3d$**

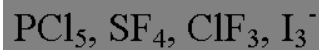
$1 \text{ OA } s + 3 \text{ OA } p + 1 \text{ OA } d \rightarrow 5 \text{ OAH } sp^3d$

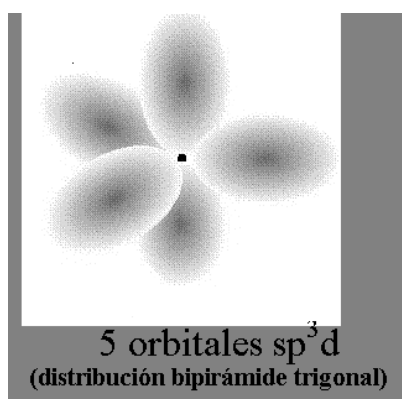
Los cinco orbitales atómicos híbridos  $sp^3d$  están orientados hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

Ejemplo átomo de fósforo en  $PF_5$ . Configuración electrónica del P:  $3s^2 3p^3 3d^0$

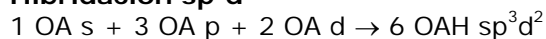


Casos que presentan esta hibridación:



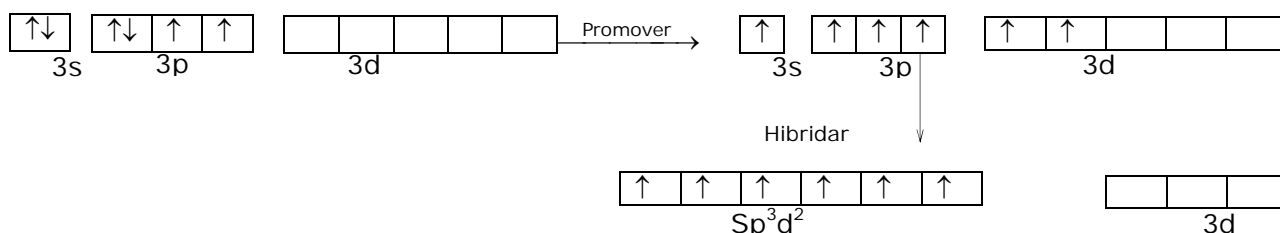


### Hibridación $sp^3d^2$



Estos seis orbitales atómicos híbridos están orientados hacia los vértices de un octaedro.

Ejemplo  $SF_6$  Configuración electrónica del S:  $3s^2 3p^4 3d^0$



Casos que presentan esta hibridación:

### Resumen del procedimiento a seguir para la hibridación de orbitales atómicos

- 1) Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula
- 2) Se determina la geometría de pares electrónicos (considerar tanto los pares de electrones enlazantes como los pares libres) empleando el modelo de RPELV.
- 3) Se deduce la hibridación del átomo central, relacionando la geometría electrónica con la distribución de orbitales híbridos, para dar cabida a los pares electrónicos.

**Ejercicio:** Por aplicación de la TEV, explique la formación de enlaces en los siguientes compuestos: a)  $BeF_2$ , b)  $BCl_3$ , c)  $CCl_4$ , d)  $PCl_5$ , e)  $SCl_6$

### Teoría del orbital molecular (TOM)

En algunos casos, la TEV no puede explicar en forma satisfactoria algunas de las propiedades observadas de las moléculas.

Por ejemplo la molécula de oxígeno, según la estructura de Lewis:



Experimentalmente se ha demostrado que esta molécula es paramagnética con dos electrones desapareados.

El magnetismo y otras propiedades de las moléculas se explican mejor mediante otra propuesta de la mecánica cuántica conocida como **teoría del orbital molecular (TOM)**. Esta teoría describe los enlaces covalentes en función de **orbitales moleculares (OM)**. Los OM son el resultado de la interacción de los orbitales atómicos (OA) de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera (a diferencia del OA que solo se relaciona con un átomo). Igual que los OA contienen un máximo de dos electrones, con espines opuestos (Principio de Exclusión de Pauli) y tienen energías definidas. **El número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos combinados.**

### Orbitales moleculares de enlace y de antienlace

#### Molécula de $H_2$

De acuerdo a TOM, el solapamiento de los orbitales  $1s$  de dos átomos de hidrogeno conduce a la formación de dos orbitales moleculares: un OM de enlace ( $\sigma$ ) y un OM de antienlace ( $\sigma^*$ ).

El OM de enlace, tiene menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron.

Un OM de antienlace, tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron. Se representa con un asterisco (\*)

Por combinación de OA 1s de los átomos de hidrogeno, se forma un OM  $\sigma_{1s}$  de enlace y un OM  $\sigma^*_{1s}$  de antienlace.

En un OM  $\sigma$ , la densidad electrónica, se concentra simétricamente alrededor de una línea entre los núcleos de los átomos que se enlazan.

En el OM  $\sigma^*$  de antienlace, hay un nodo entre los núcleos donde la densidad electrónica es cero.

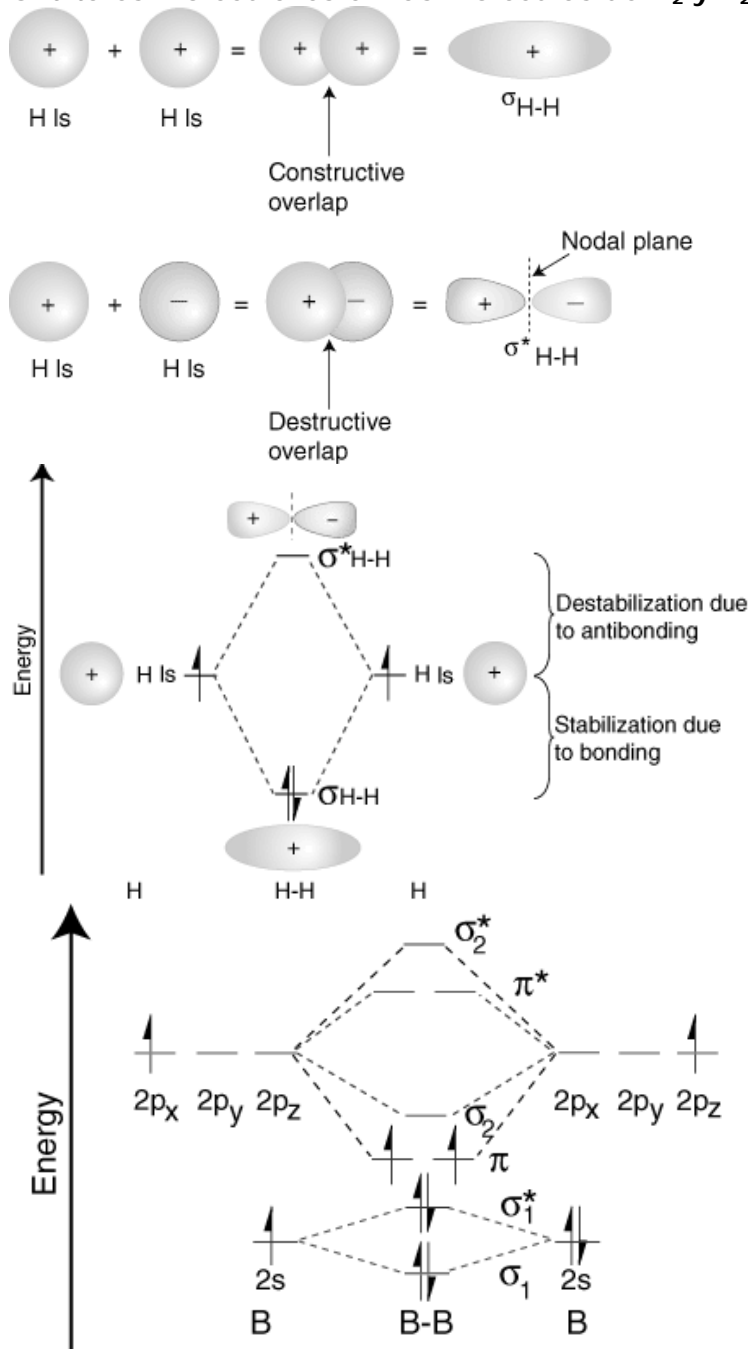
En el caso de orbitales "p" el proceso es más complejo porque pueden interactuar de dos formas diferentes: dos orbitales "p" se pueden acercar entre si a través de sus extremos para producir un OM  $\sigma$  de enlace y un OM  $\sigma^*$  de antienlace. De manera alternativa, dos orbitales "p" pueden solaparse lateralmente para generar un OM  $\pi$  de enlace y otro de antienlace  $\pi^*$ .

En un orbital  $\pi$  (de enlace o de antienlace) la densidad electrónica se concentra arriba y debajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan.

Un doble enlace es la suma de: 1OM  $\sigma$  + 1 OM  $\pi$

Un triple enlace es la suma de : 1OM  $\sigma$  + 2 OM  $\pi$

**Orbitales moleculares en las moléculas de H<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>**



### Orden de enlace

Se define como la cantidad de enlaces entre dos átomos de una molécula y se puede calcular en TOM según el siguiente cálculo:

$$\text{Orden de enlace (OE)} = \frac{1}{2} (\text{n}^\circ \text{ de electrones de enlace} - \text{n}^\circ \text{ de electrones de antienlace})$$

La diferencia se divide por dos, porque los enlaces se forman por pares de electrones.

Orden de enlace = 1  $\Rightarrow$  enlace sencillo

Orden de enlace = 2  $\Rightarrow$  doble enlace

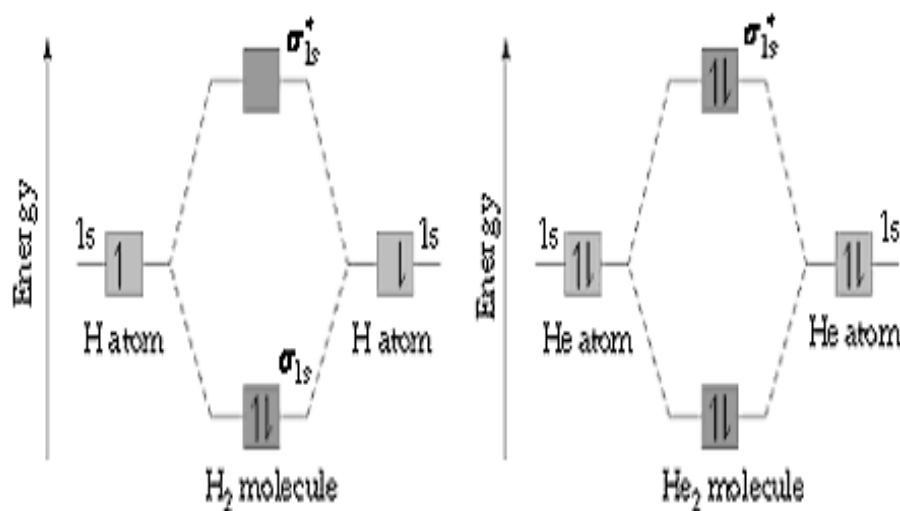
Orden de enlace = 3  $\Rightarrow$  triple enlace

Como la TOM también explica el enlace en moléculas con un número impar de electrones, es posible obtener Orden de enlace fraccionarios: 1/2, 3/2, 5/2.

### Reglas para llenar Orbitales Moleculares con electrones

- El número de orbitales moleculares que se forman es siempre igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
- Los orbitales moleculares se llenan de menor a mayor energía. Los electrones se acomodan primero en un orbital molecular de enlace, de menor energía, luego en el de antienlace.
- Cada orbital molecular puede aceptar dos electrones con espines opuestos, de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli.
- Cuando se agregan electrones a orbitales moleculares de la misma energía, la regla de Hund predice la distribución más estable (los electrones ocupan los orbitales moleculares con espines opuestos).
- el número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones de los átomos que se enlazan.

La TOM predice correctamente que el hidrogeno forma molécula diatómica pero el Helio no.



### Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo.

Ejercicio: Analizar por aplicación de TOM si la molécula  $\text{Li}_2$  existe.

Orden de enlace =  $\frac{4-2}{2} = 1 \Rightarrow$  El Li forma molécula en fase vapor ( $T > 1347^\circ\text{C}$ ). Concuera con la

propuesta de la estructura de Lewis

Cuando los enlaces involucran orbitales "p" (a partir del grupo III A) se pueden formar 1 OM  $\sigma$  y 2 OM  $\pi$ . Los OM se denominan  $\sigma_{2px}$ ;  $\pi_{2py}$ ;  $\pi_{2pz}$ .

Los subíndices indican la orientación de los OA que intervienen en la formación del OM.

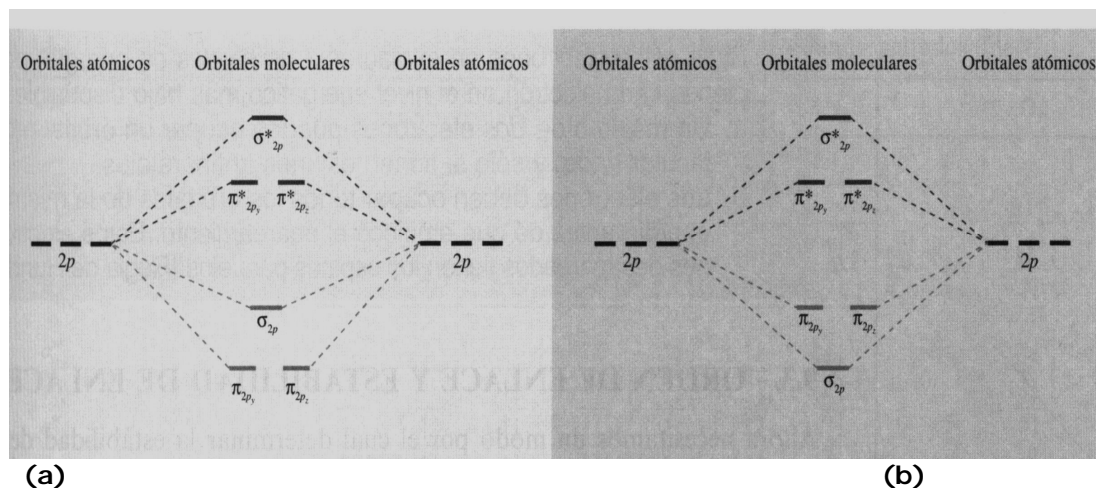


### Del B al Ne

Hay un efecto más que debemos considerar. Los orbitales 2s de un átomo y los orbitales 2p del otro pueden interactuar. Estas interacciones afectan las energías de los OM  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma_{2p}$  separándolas: la del  $\sigma_{2s}$  baja y la del  $\sigma_{2p}$  sube.

Estas interacciones 2s-2p son lo bastante fuertes como para que se altere el ordenamiento energético de los OM.

**Para el boro, carbono, y nitrógeno (figura (a)) el OM  $\sigma_{2p}$  tiene mayor energía que los OM  $\pi_{2p}$ .**



**Para el oxígeno, fluor, y neón, (figura (b)) el OM  $\sigma_{2p}$  tiene menor energía que los OM  $\pi_{2p}$ .**

**Ejercicio:** calcular OE y analizar las propiedades magnéticas para las moléculas B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>.

Las moléculas con uno o más electrones no apareados son atraídas hacia un campo magnético, a este comportamiento magnético se lo denomina **paramagnetismo**.

Las moléculas sin electrones desapareados son repelidas débilmente de los campos magnéticos, esta propiedad magnética se denomina **diamagnetismo**.

### Fuerzas intermoleculares

Las moléculas se mantienen unidas entre si gracias a las fuerzas (atracciones) intermoleculares. A veces estas fuerzas se denominan fuerzas de Van der Waals (Johanes Van der Waals estudió este efecto en gases reales). Las fuerzas intermoleculares son mucho más débiles que los enlaces iónicos o covalentes. La intensidad de las atracciones intermoleculares disminuye al aumentar la distancia entre las moléculas, por lo que no son importantes en los gases pero cobran importancia en los líquidos y sólidos.

Hay tres tipos principales de fuerzas intermoleculares:

- Fuerzas de London.
- Interacción dipolo- dipolo.
- Enlace de hidrogeno.

#### a) Fuerzas de London (fuerzas de dispersión de London)

Las fuerzas de London actúan entre cualquier tipo de moléculas, polares o apolares. En el caso de las moléculas no polares, es la única fuerza que actúa entre ellas.

Cuando los electrones se mueven de un lado para otro, generan un momento dipolar instantáneo, pasajero. Los electrones pueden acumularse a un lado de una molécula, dejando el núcleo parcialmente al descubierto al otro lado. Un extremo de la molécula tendrá carga negativa parcial pasajera y el otro extremo carga positiva parcial también pasajera.

Las cargas parciales instantáneas de las moléculas se atraen entre si y así pueden unirse unas con otras. Las fuerzas de London son atracciones entre moléculas debidas a dipolos temporales causados por el movimiento de los electrones.

La magnitud de la fuerza de London aumenta con el peso molecular. Esto explica porque el F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> son gases, el Br<sub>2</sub> es liquido y el I<sub>2</sub> un sólido a temperatura ambiente.

Esta interacción es efectiva entre moléculas muy cercanas.

### b) Interacción dipolo- dipolo

Es la que se da entre moléculas neutras polares. Las moléculas polares poseen cargas parciales permanentes, además de las cargas parciales instantáneas motivadas por las fluctuaciones de sus nubes electrónicas.

Las cargas parciales de una molécula polar pueden interactuar con las cargas parciales de una molécula vecina y originar una interacción dipolo-dipolo. Ésta interacción existe además e independientemente de las fuerzas de London.

La interacción dipolo-dipolo es más débil que las interacciones ión-ión de los sólidos iónicos, dado que solo intervienen las cargas parciales de los dipolos.

La magnitud de estas interacciones depende, de las magnitudes de los dipolos que interactúan y de la forma de la molécula.

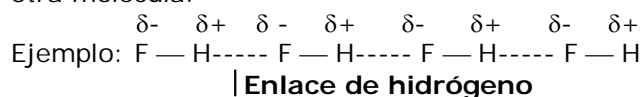
Las moléculas polares forman líquidos y sólidos en parte como resultado de las interacciones dipolo-dipolo, o sea, la atracción entre las cargas parciales de sus moléculas.

### c) Enlace de hidrogeno (o enlace puente de hidrogeno)

Esta fuerza intermolecular es la que da al H<sub>2</sub>O sus propiedades características. Su punto de ebullición es mucho más alto que el esperado de acuerdo a su peso molecular. En el NH<sub>3</sub>, y el HF ocurre lo mismo.

El agua además tiene punto de fusión, calor específico y color de vaporización altos. Estas propiedades indican que las fuerzas entre las moléculas de agua son anormalmente intensas.

El enlace de hidrogeno es un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrogeno de un enlace polar (H-F; H-O ó H-N) y un par de electrones no compartido en un ión o átomo electronegativo cercano (generalmente un átomo de fluor, oxigeno, nitrógeno de otra molécula).



Un enlace de hidrogeno se representa con puntos (-----) para diferenciarlo de un verdadero enlace covalente que se representa mediante una línea continua (—). Debido a la gran electronegatividad del fluor, oxigeno, nitrógeno, su enlace con hidrogeno es muy polar, con el hidrogeno en el extremo positivo. Como el tamaño del hidrógeno es tan pequeño, el de una molécula puede acercarse mucho a los pares solitarios de electrones del oxigeno de otra molécula de agua y formar un enlace de hidrógeno.



## ENLACE METÁLICO

Las propiedades de los metales: alta conductividad térmica y eléctrica, brillo, maleabilidad, ductilidad, son consecuencia del **enlace metálico** que se da entre sus átomos.

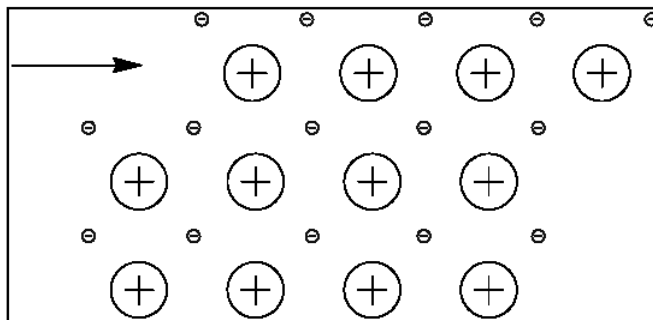
### Modelo del Mar de Electrones para Enlaces Metálicos

En este modelo, el sólido metálico se representa como un conjunto de cationes metálicos en un "mar de electrones de valencia". Los cationes (formados por el núcleo del átomo y los electrones que no participan del enlace) se encuentran en posiciones fijas, los electrones de valencia se mueven entre ellos **deslocalizadamente** es decir por todo el cristal metálico, sin pertenecer a ningún átomo en particular (están distribuidos de manera uniforme en toda la estructura). El conjunto de electrones deslocalizados se comporta como una verdadera nube de electrones y también se los denomina como "gas de electrones". La presencia de estos electrones de valencia que no pertenecen a ningún átomo en particular sino a todos los cationes del cristal, anula prácticamente las fuerzas repulsivas de los cationes e incrementa la estabilidad del sistema. **El enlace metálico puede considerarse como la acción estabilizante de los electrones de valencia deslocalizados entre los cationes.**

El enlace metálico presenta una diferencia conceptual respecto de los enlaces iónicos y covalentes. Para definir estos últimos, se necesitan dos átomos, en cambio para describir el

enlace metálico hace falta un cristal metálico, constituido por un conjunto ordenado de átomos de elementos metálicos ordenados en el espacio.

Esta teoría del "mar de electrones" permite predecir y/o explicar las propiedades físicas de varios metales pero no explica las razones por las cuales en cada una de las tres series de elementos del bloque "d", la fuerza de enlace, el punto de fusión, el punto de ebullición llegan a un máximo en el Grupo 6 y luego decrece hasta los elementos de los grupos 11 y 12. Para explicar esta variación se necesita otro modelo que describa los enlaces metálicos. Esta teoría ha sido superada por la Teoría de Bandas de los Sólidos, que aplica los conceptos de la teoría de orbitales moleculares a los metales.



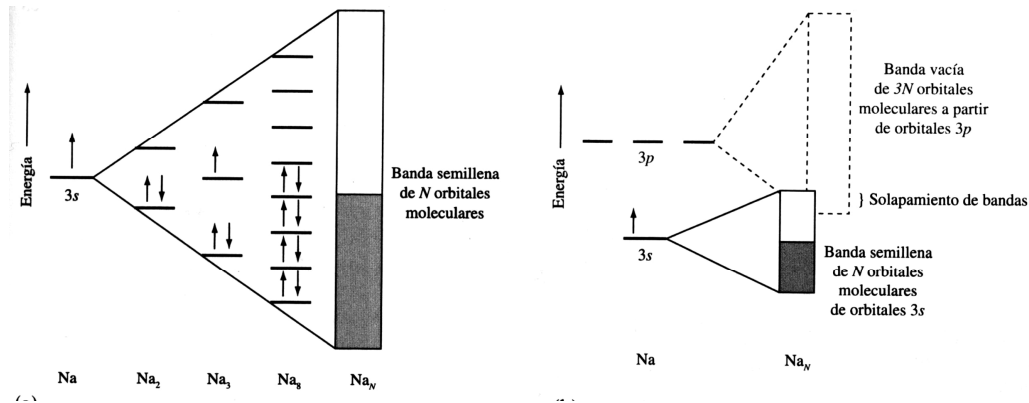
### Teoría de Bandas de los sólidos

La Teoría de Bandas de los sólidos es más general que la teoría del mar de electrones y permite explicar algunas propiedades físicas y mecánicas de los metales, y también de los aisladores y semiconductores.

En un átomo aislado, los electrones se encuentran sometidos a la influencia del campo eléctrico del núcleo atómico, uniforme y esférico. Cada electrón tiene un valor de energía según el nivel-subnivel en que se encuentra en el átomo aislado (1s, 2s2p, 3s...). En los sólidos cristalinos (como son los metales) la situación es completamente distinta ya que en el cristal se presentan gran cantidad de átomos ordenados (moles) y con ellos, gran cantidad de núcleos atómicos. Los electrones se encuentran moviéndose en el campo eléctrico de gran cantidad de núcleos, razón por la cual, el campo eléctrico en el que se mueven, no es uniforme. El potencial eléctrico en el que se encuentran los electrones varía constantemente, en forma periódica, según la posición del electrón en la red cristalina. Vimos en TOM, que la interacción de dos orbitales atómicos produce dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Por interacción de N orbitales atómicos se formarán N orbitales moleculares. De la interacción de un mol de átomos de sodio, por ejemplo, la interacción de  $6,022 \times 10^{23}$  orbitales atómicos 3s producirá  $6,022 \times 10^{23}$  orbitales moleculares muy poco espaciados. Los átomos interaccionan más fuertemente con átomos vecinos que con los que están más alejados. La energía que separa los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes resultantes de dos orbitales atómicos determinados disminuye a medida que la interacción (solapamiento) entre los orbitales atómicos disminuye.

Como producto de la combinación lineal de los niveles de energía de los electrones de valencia de los átomos individuales, aparece en el cristal una gran cantidad de niveles muy próximos en energía formando **bandas de niveles de energía** (conjunto de gran número de líneas muy próximas unas a otras). Estas **bandas** continuas de orbitales pertenecen al cristal como un todo.

Un mol de átomos de sodio contribuye con  $6,022 \times 10^{23}$  electrones de valencia, de modo que  $6,022 \times 10^{23}$  orbitales en la banda están a medio llenar. Recordar la validez del principio de exclusión de Pauli, que determina para cada uno de esos niveles de energía una capacidad máxima de dos electrones.



El número de bandas de niveles de energía de un cristal generalmente es un número grande; las diferentes bandas difieren en los intervalos de energía que comprenden.

Las bandas de mayor interés son las dos de más alto rango de energía, formadas por los orbitales atómicos donde se encontraban los electrones de valencia cuando los átomos se encontraban aislados: a la de menor energía, se la denomina **banda de valencia**. Según los tipos de elementos químicos, sus niveles pueden estar semillenos, con un electrón o completos, con dos electrones cada uno. La otra banda, la de niveles más altos de energía, se denomina **banda de conducción**; según el elemento químico, sus niveles pueden estar semillenos o vacíos.

Una de las propiedades más características de un metal es su capacidad para conducir la corriente eléctrica o flujo de carga eléctrica. En la **conducción electrónica**, que es el tipo de conducción eléctrica que tiene lugar en los metales (también llamada *conducción metálica*), la carga es transportada por electrones.

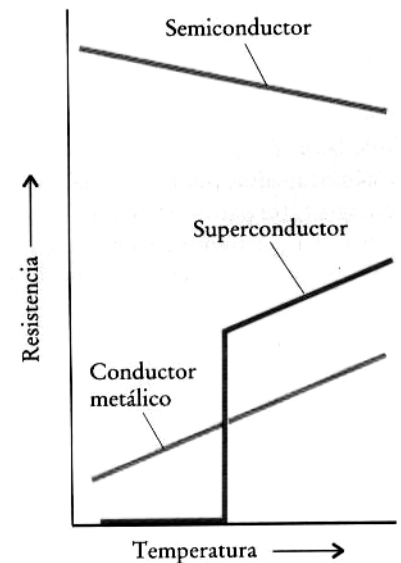
Las sustancias pueden clasificarse según la resistencia que muestren al paso de la corriente eléctrica y según cómo varíe su resistencia con la temperatura en:

**Aislante:** cuando la sustancia no conduce la electricidad. Por ejemplo: los gases, los sólidos iónicos, los compuestos orgánicos, los líquidos y sólidos moleculares y covalentes.

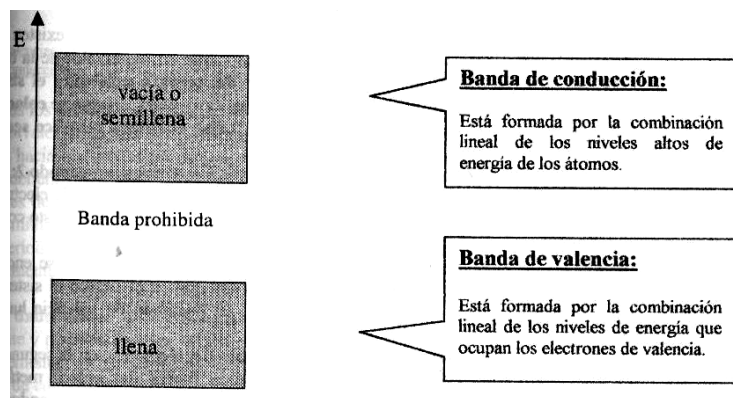
**Conductor metálico:** es un conductor electrónico con una resistencia que aumenta a medida que aumenta la temperatura. Ejemplo: metales y otros sólidos como el grafito.

**Semiconductor:** es un conductor electrónico con una resistencia que disminuye a medida que aumenta la temperatura. Ejemplo: un cristal puro de silicio que contenga una pequeñísima cantidad de arsénico o de indio.

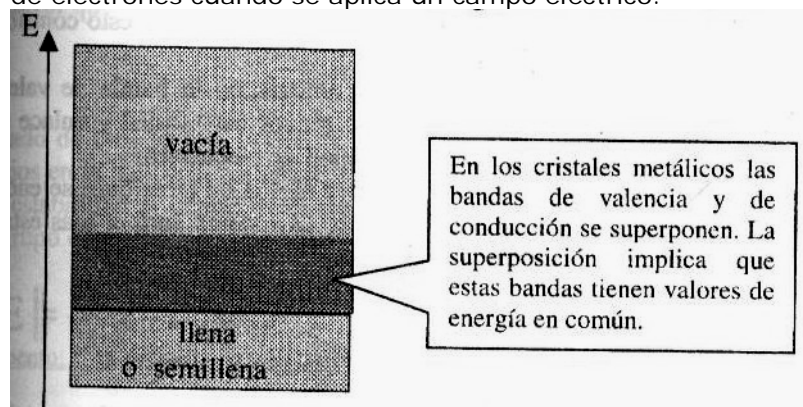
**Superconductor:** es un conductor electrónico que tiene una resistencia nula por debajo de una determinada temperatura. Hasta 1987, la mayor parte de superconductores eran metales, como el plomo, o compuestos enfriados a temperaturas próximas al cero absoluto. A partir de ese año, se informó sobre los primeros *superconductores de alta temperatura* que podían ser utilizados a una temperatura cercana a los 100 K. Estos son materiales cerámicos, con complicadas estructuras de óxidos iónicos.



La teoría de bandas, explica que según el tipo de sustancia, las bandas de valencia y de conducción pueden o no estar separadas por bandas de energía de valores prohibidos. Para los cristales no metálicos, la representación gráfica incluye una **banda prohibida**. Esta banda prohibida implica una diferencia energética muy grande para que los electrones la puedan superar y así poder llegar a la banda de conducción.

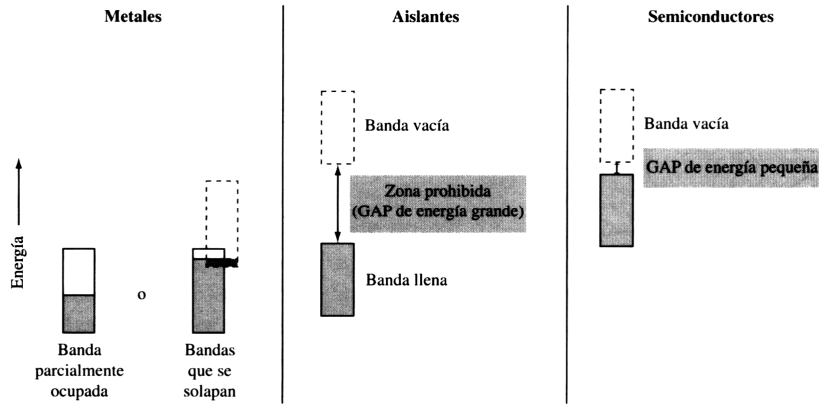


En el caso de los metales, la representación no incluye bandas prohibidas y además, las bandas de niveles superiores e inferiores se superponen porque algunos valores de energía de la banda de valencia coinciden con algunos niveles de energía de la banda de conducción. La conductividad eléctrica de un metal disminuye a medida que la temperatura aumenta porque el aumento de temperatura provoca la agitación térmica de los iones metálicos impidiendo el flujo de electrones cuando se aplica un campo eléctrico.



Los **semiconductores** tienen bandas llenas que están ligeramente por debajo, pero que no se solapan, con bandas vacías. No conducen la electricidad a temperaturas bajas, pero un pequeño aumento de la temperatura alcanza para excitar a algunos de los electrones de energía más elevada hacia la banda de conducción vacía.

Otras propiedades de los metales también pueden ser explicadas por la teoría de bandas, por ejemplo la *conducción del calor*. Pueden absorber calor a medida que los electrones se excitan térmicamente hacia orbitales vacíos bajos en la banda de conducción. El proceso inverso acompaña al desprendimiento de calor. El *brillo metálico* se explica porque los electrones móviles pueden absorber una amplia gama de longitudes de onda de la energía radiante a medida que saltan a niveles de energía más altos. Luego emiten fotones de luz visible y caen nuevamente a niveles más bajos dentro de la banda de conducción. La *maleabilidad* y *ductilidad* se explican en un metal por la facilidad con que un metal se deforma cuando se le aplica una tensión metálica. Todos los iones metálicos son idénticos y están inmersos en un "mar de electrones". A medida que se rompen enlaces, se forman fácilmente nuevos enlaces con los iones metálicos adyacentes, manteniéndose intactas las características de la red y el entorno de cada ion metálico. La ruptura de enlaces implica la promoción de electrones a niveles de energía más altos; la formación de enlaces está acompañada por el retorno de los electrones a los niveles de energía originales.



### Bandas de Energía Comentarios

