Tema 1: Enlace Químico

1.1 Visión general de la teoría de Lewis

1.2 Enlace iónico

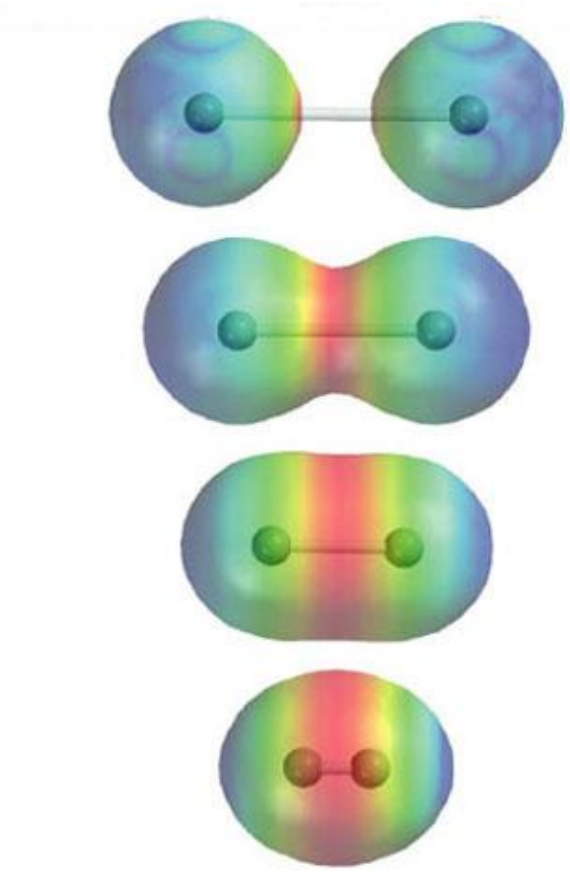
- 1.2.1 Visión general
- 1.2.2 Energía reticular de los compuestos iónicos
- 1.2.3 Estructuras cristalinas iónicas
- 1.2.4 Propiedades de las sustancias iónicas

1.3 Enlace covalente

- 1.3.1 Visión general
- 1.3.2 Excepciones a la regla del octeto
- 1.3.3 Teoría de RPECV
- 1.3.4 Teoría de enlace de valencia
- 1.3.5 Teoría de orbitales moleculares
- 1.3.6 Energías de enlace

1.4 Enlace metálico

- 1.4.1 Modelo del mar de electrones
- 1.4.2 Teoría de bandas
- 1.4.3 Semiconductores



EL ENLACE SEGÚN LA TEORÍA DE LEWIS

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos?

¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos?

¿Cómo condiciona esto las formas que adoptan?

EL ENLACE SEGÚN LA TEORÍA DE LEWIS

Existen átomos excepcionalmente estables que no tienden a formar enlaces, como los gases nobles. Esto sugiere que sus configuraciones electrónicas han de ser más estables que las del resto.

En base a esto, KOSSEL y LEWIS, en 1916, proponen una teoría de valencia, según la cual los átomos de los distintos elementos tratan (al unirse con otros) de alcanzar las configuraciones electrónicas de los gases nobles más cercanos ($1s^2$ o ns^2p^6) ***mediante procesos de transferencia electrónica.***

"During the formation of a chemical bond, atoms combine together by gaining, losing or sharing electrons in such a way that they acquire nearest noble gas configuration"

Es lo que se conocería más tarde como la ***regla del octeto*** (al tener las configuraciones ns^2p^6 ocho electrones en la última capa).

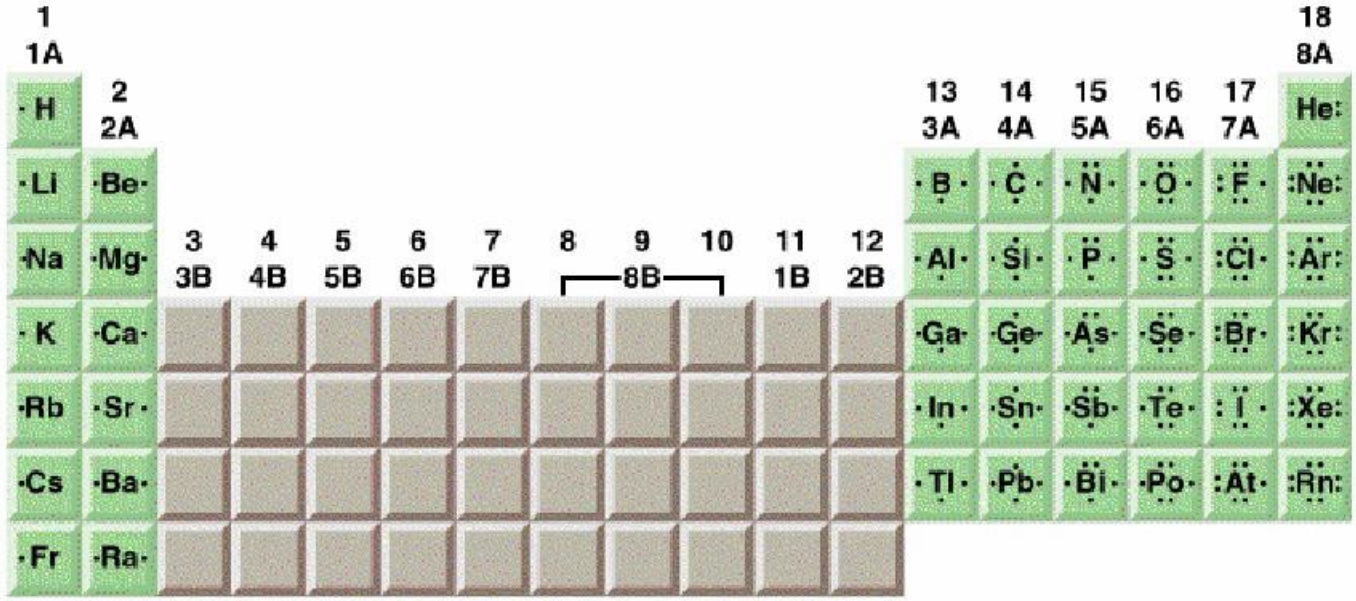
EL ENLACE SEGÚN LA TEORÍA DE LEWIS

En 1923, LEWIS postula que "los átomos pueden también cumplir la regla del octeto por compartición de pares electrónicos", proponiendo que la ***compartición de un par electrónico*** constituía un enlace químico.

De esta forma, las características de un enlace serían:

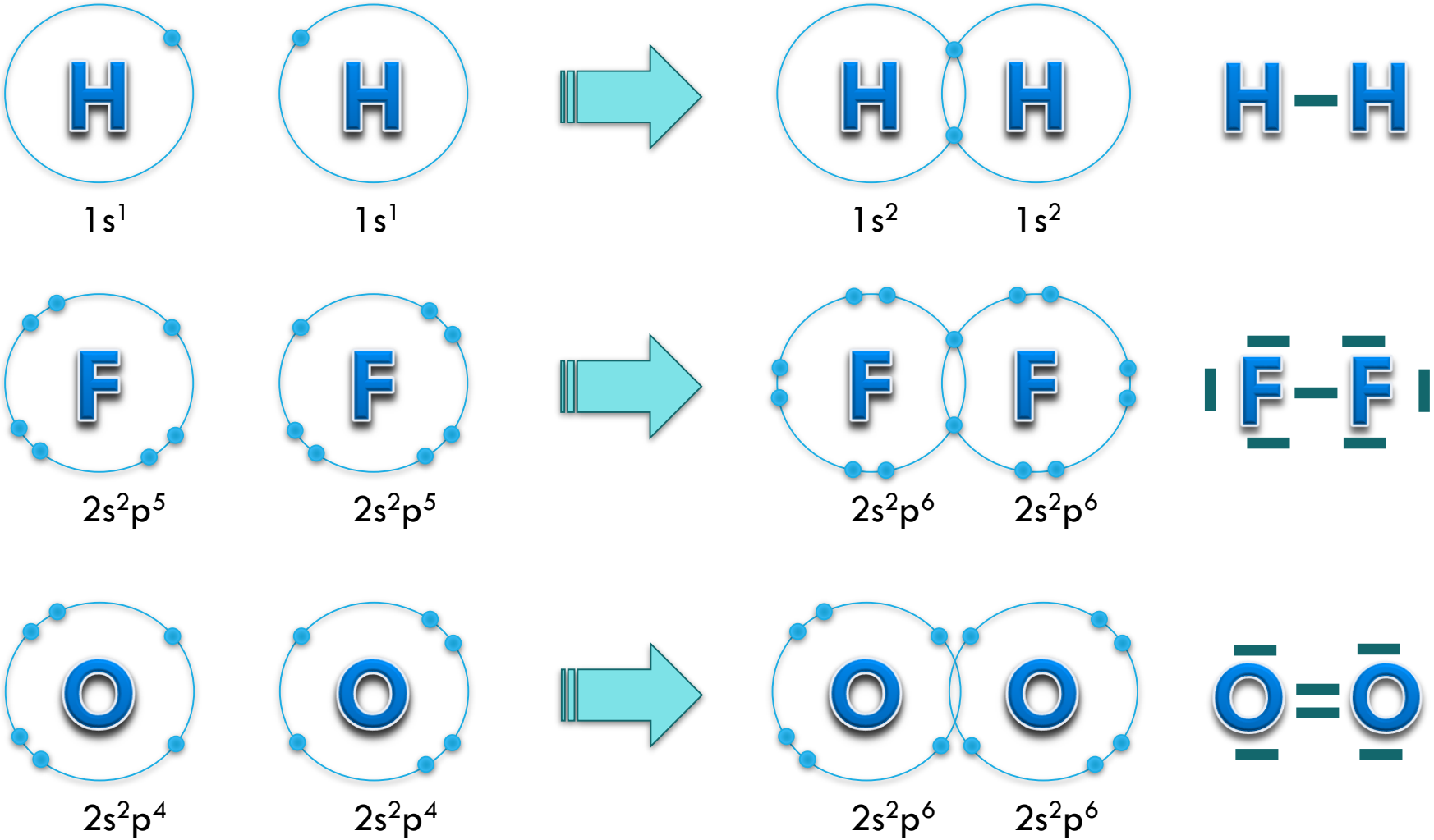
- Transferencia electrónica
- Compartición de electrones
- Capa de valencia completa (regla del octeto)

Símbolos de Lewis para los elementos de los grupos principales

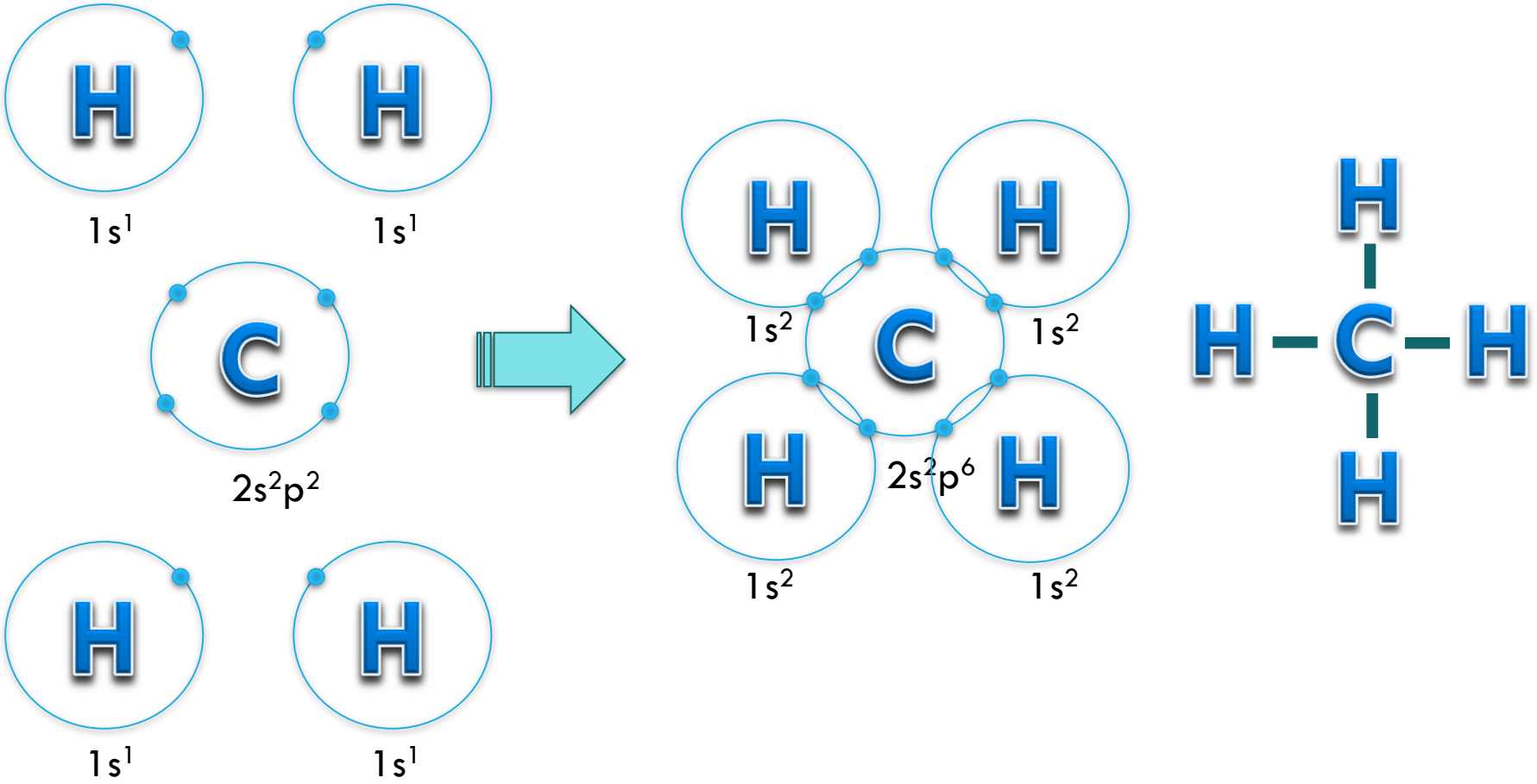


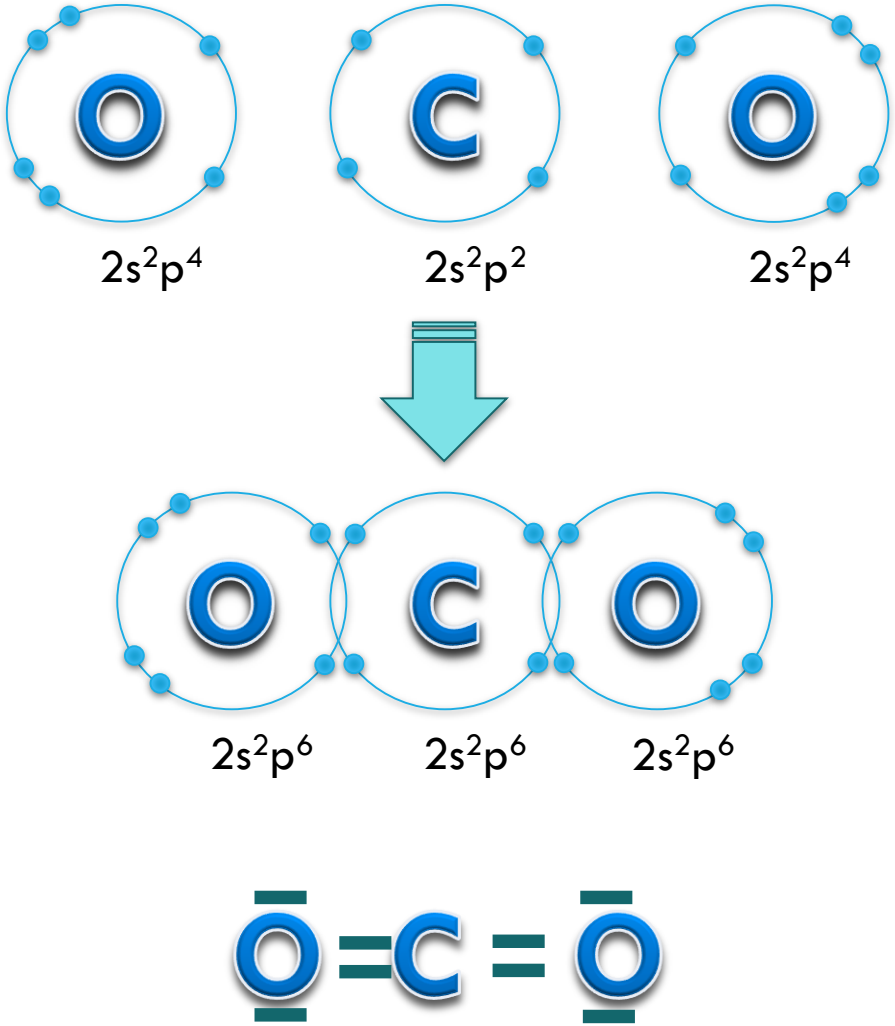
La combinación de símbolos de Lewis nos lleva a las conocidas como **estructuras de Lewis.**

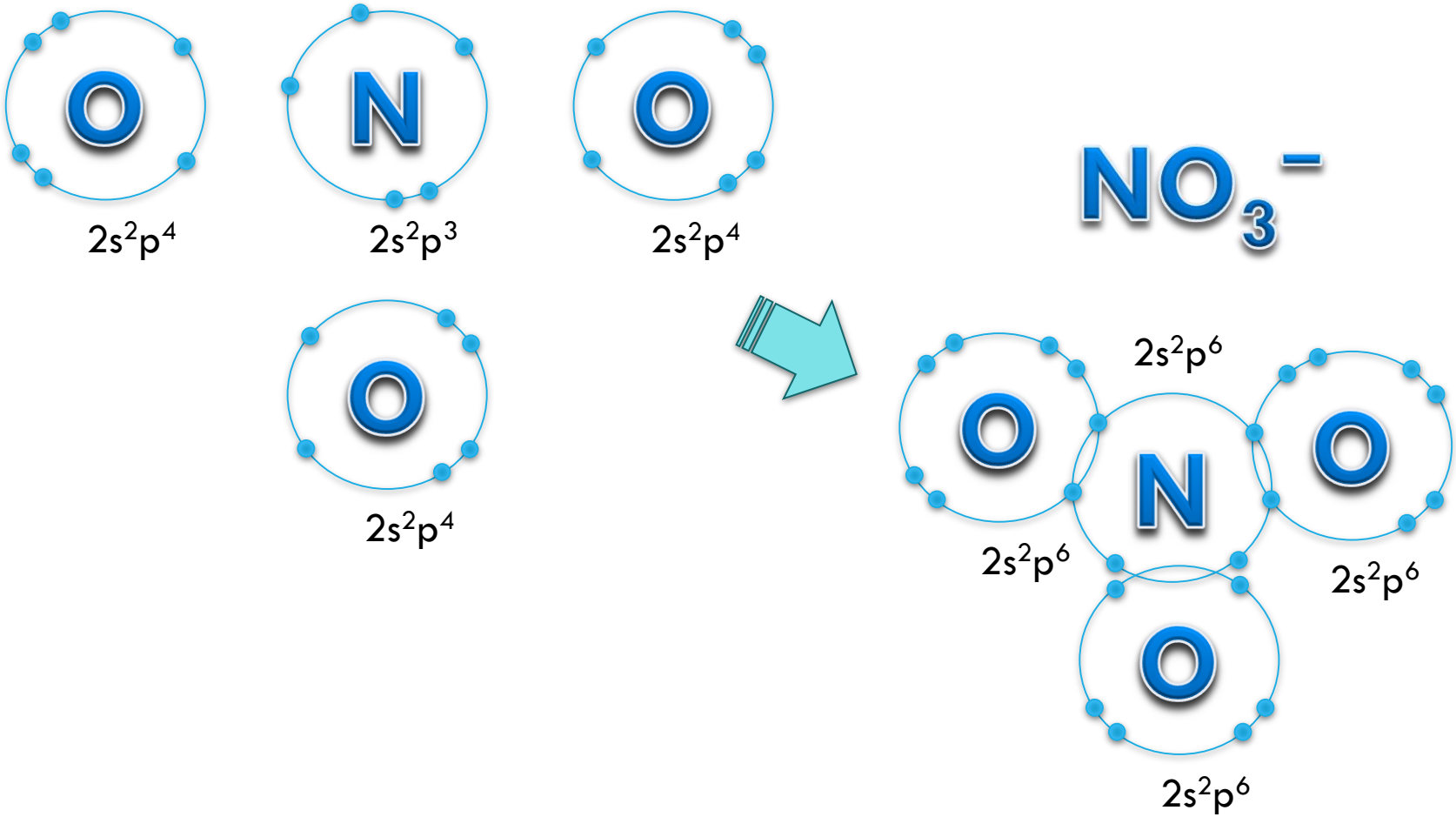
Los electrones que participan en el enlace son los llamados electrones de valencia, Esto es, los electrones de la última capa



Los electrones que participan en el enlace son los llamados electrones de valencia, Esto es, los electrones de la última capa

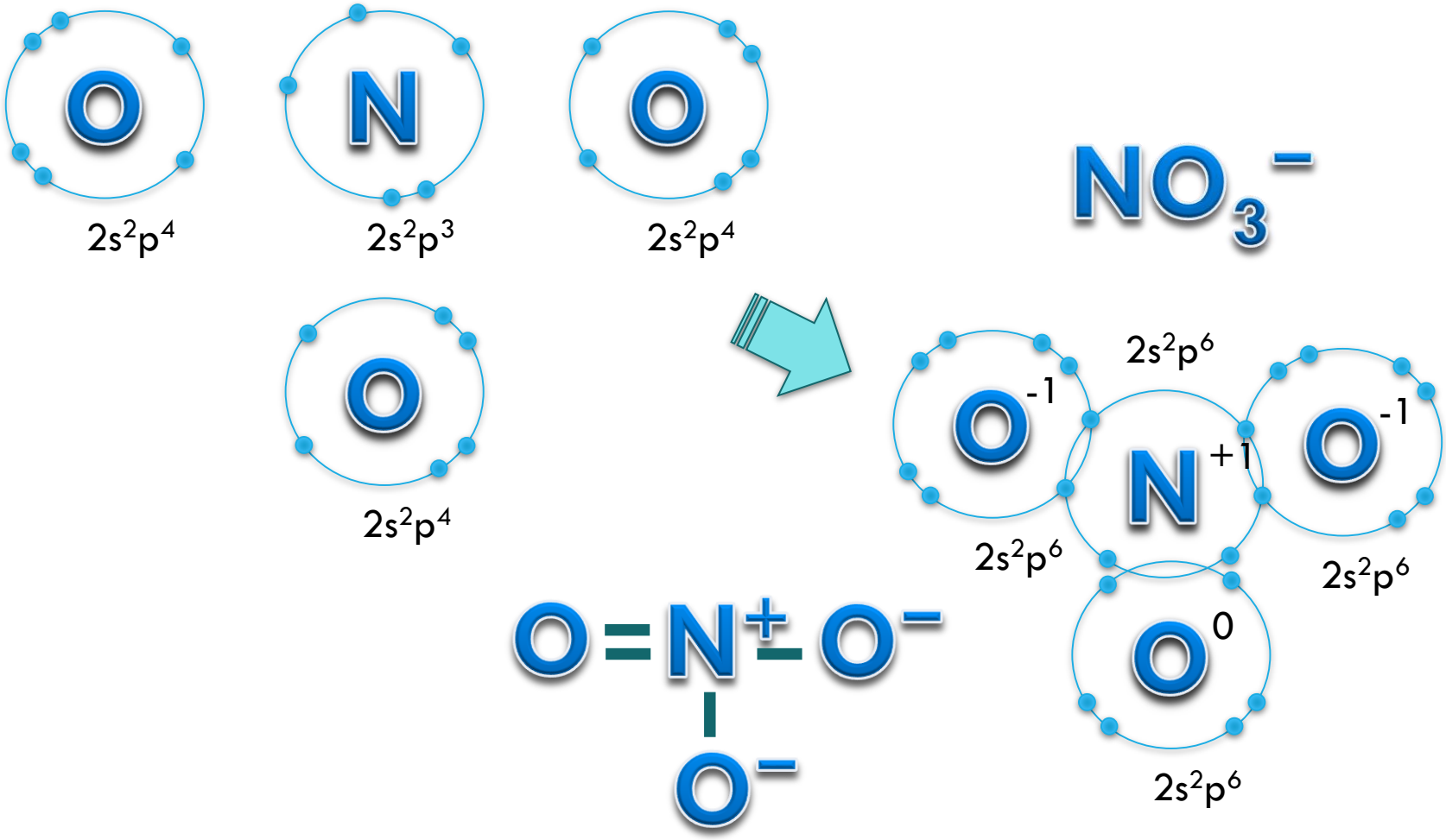



O
C
O
2s²p⁴
2s²p²
2s²p⁴
O
C
O
2s²p⁶
2s²p⁶
2s²p⁶
O=C=O



CARGA FORMAL

Número de electrones de valencia – (electrones no compartidos + $\frac{\text{electrones compartidos}}{2}$)



CARGA FORMAL

Número de electrones de valencia – (electrones no compartidos + $\frac{\text{electrones compartidos}}{2}$)

INCUMPLIMIENTO DE LA REGLA DEL OCTETO

Esta regla solo es estrictamente válida para algunos elementos de los grupos principales, generalmente los elementos no metálicos del segundo periodo.

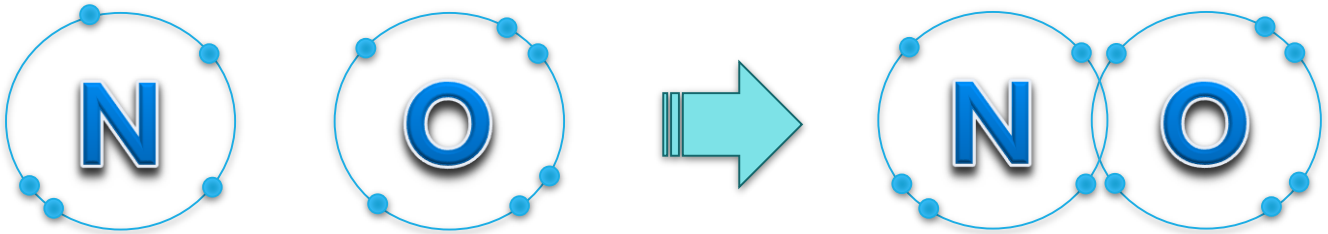
Los elementos del grupo 2 (como Be) se rodean de cuatro electrones en algunos compuestos. El grupo del boro se rodea de 6 electrones en muchos casos.

El fósforo se rodea de 10 electrones y el azufre de hasta 12 (la presencia de orbitales d vacíos permite la extensión de la capa de valencia para los átomos del tercer periodo en adelante).

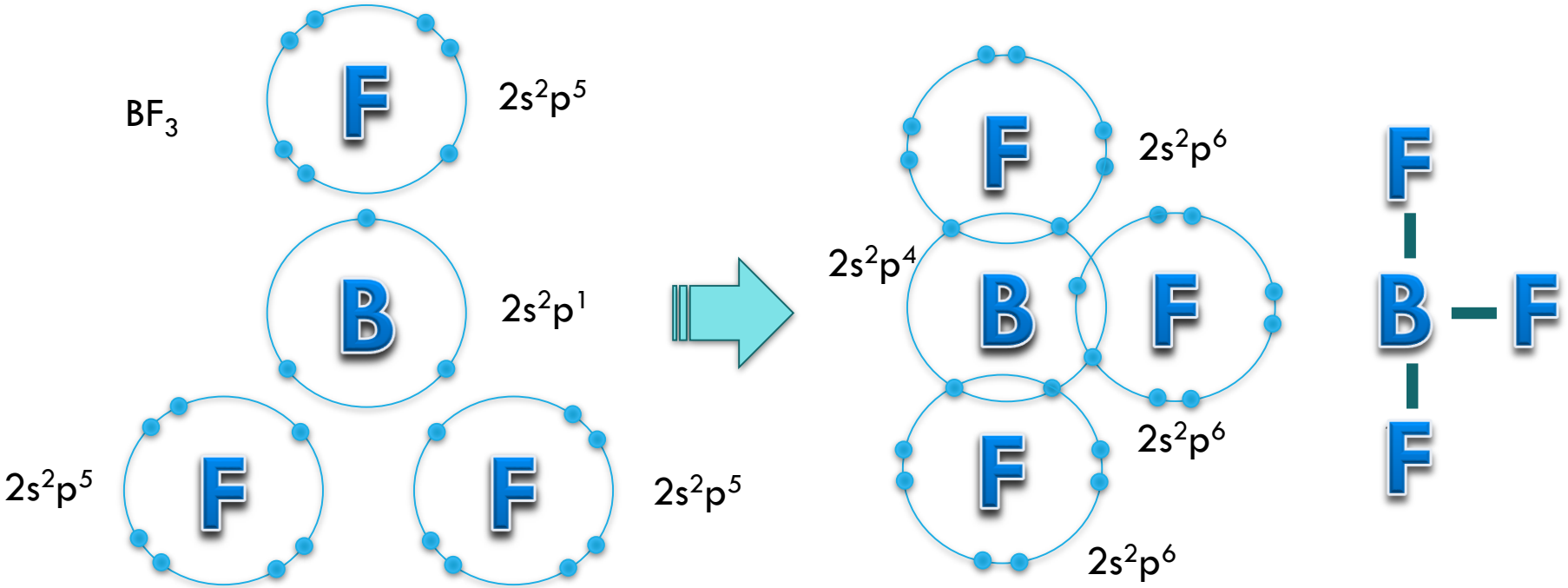
CUESTIONES:

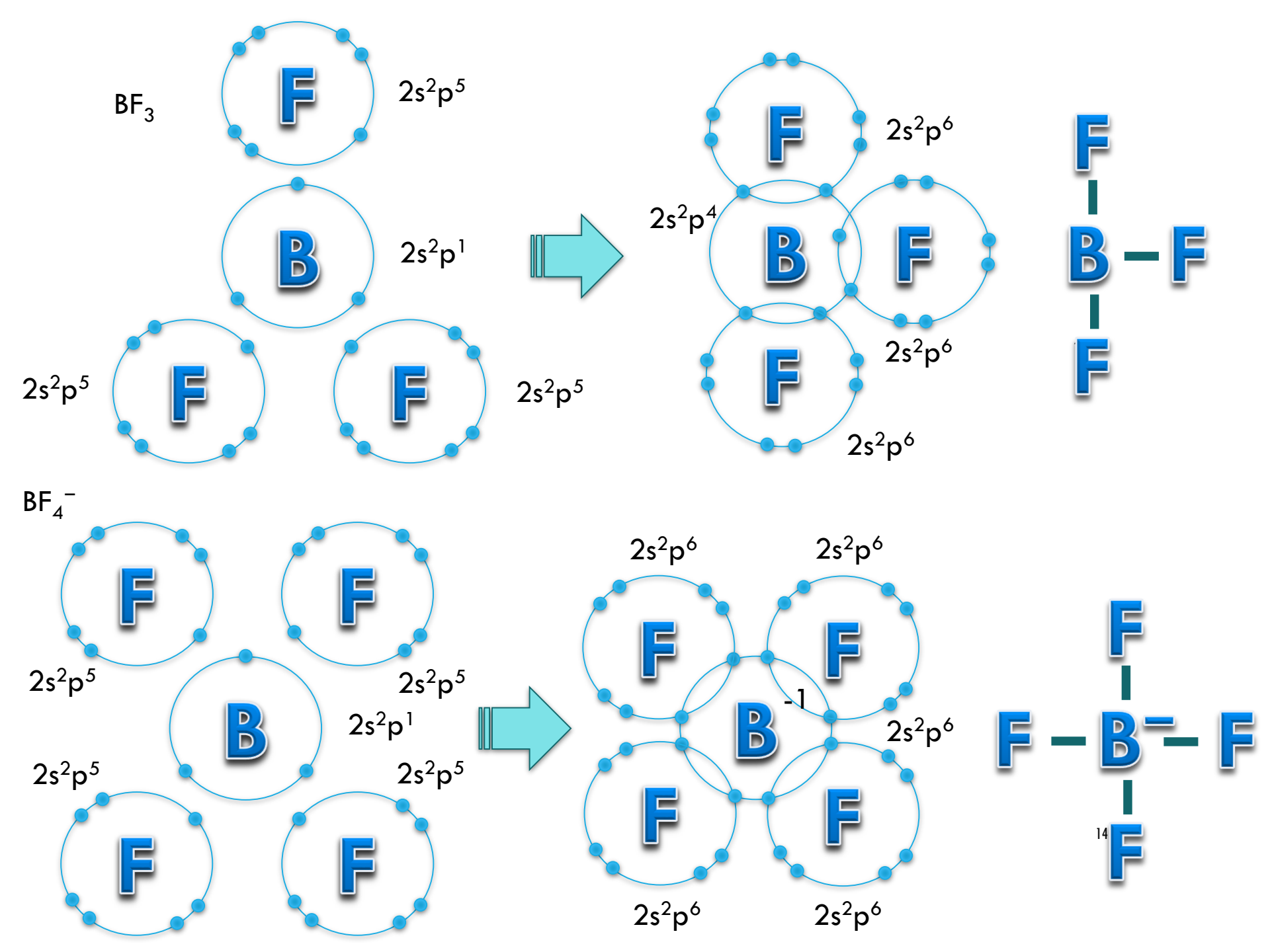
Escriba las estructuras de Lewis del radical NO· (monóxido de nitrógeno), del BF_3 (trifluoruro de boro) y del anión BF_4^- (tetrafluoroborato), del NH_3 (amoniaco o azano) y del NH_4^+ (amonio o azanio) y de los aniones ClO_3^- (clorato o trioxoclorato(1−)), SO_4^{2-} (sulfato o tetraoxosulfato(2−)) y PO_4^{3-} (fosfato o tetraoxofosfato(3−)).

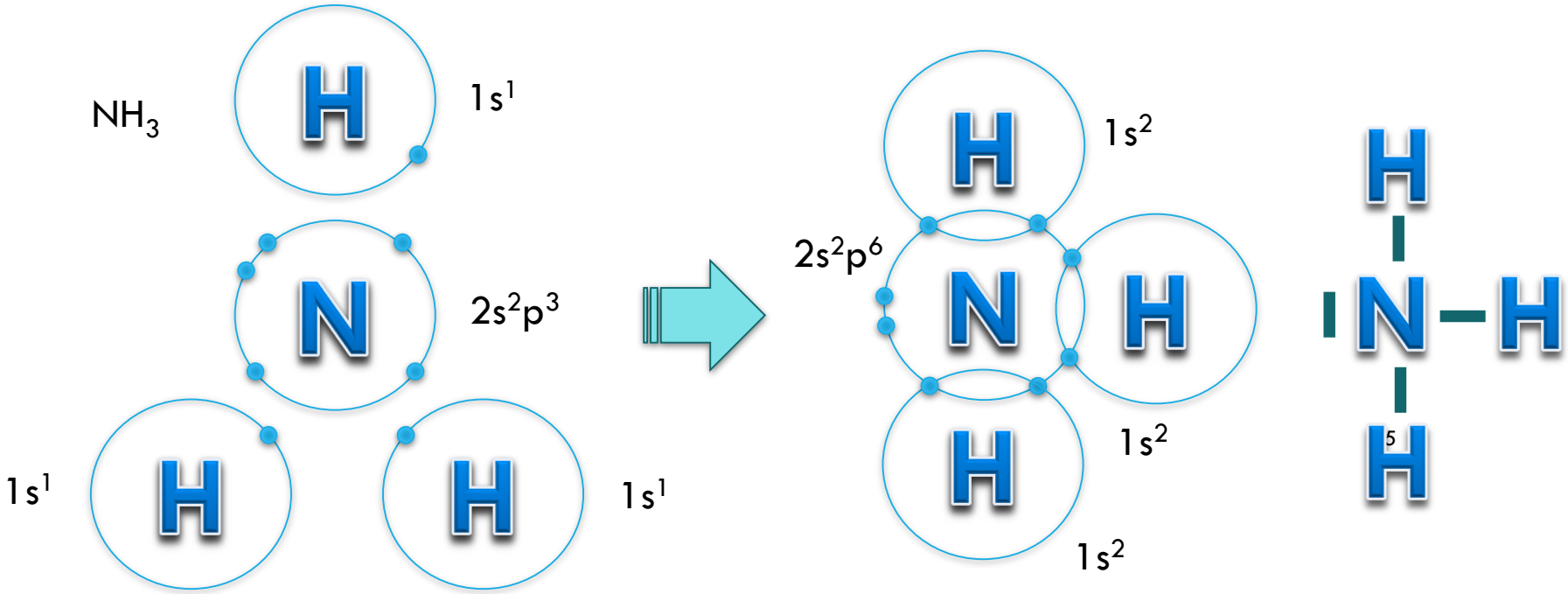
NO·

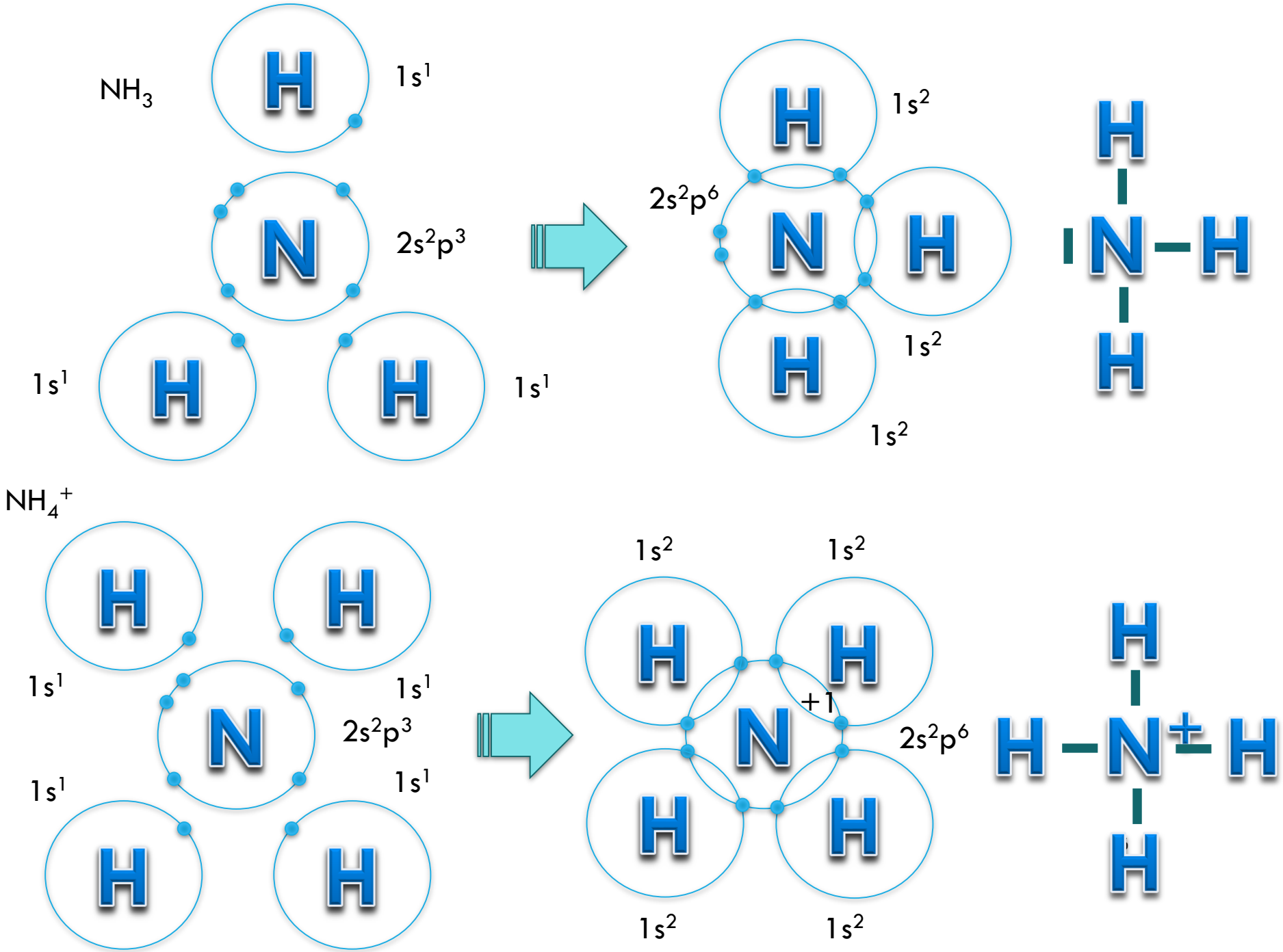


$2s^2p^3$ $2s^2p^4$ $2s^2p^5$ $2s^2p^6$


BF3
F
2s2p5
B
2s2p1
F
2s2p5
F
2s2p5
2s2p4
F
2s2p6
B
F
2s2p6
F
2s2p6
F
B
F
F


BF3
F
2s2p5
B
2s2p1
F
2s2p5
F
2s2p5
2s2p6
2s2p4
2s2p6
2s2p6
BF4−
2s2p6
2s2p6
2s2p5
2s2p5
2s2p1
2s2p5
2s2p5
-1
2s2p6
2s2p6
2s2p6
14


NH3
H
1s1
N
2s2p3
H
1s1
H
1s1
2s2p6
H
1s2
N
H
H
1s2
1s2
H
N
H
H


NH3
1s1
2s2p3
1s1
1s1
2s2p6
1s2
1s2
1s2
NH4+
1s1
1s1
2s2p3
1s1
1s1
1s2
1s2
+1
2s2p6
1s2
1s2

De igual forma, se puede deducir que las estructuras de Lewis para:

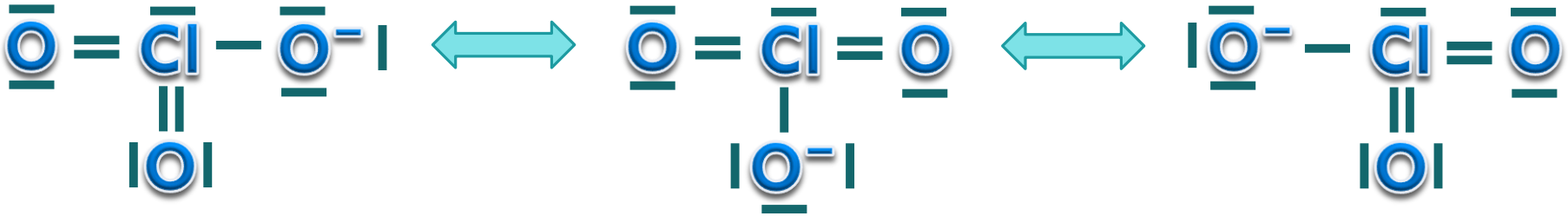
a) ClO_3^- (clorato o trioxoclorato(1−))

b) SO_4^{2-} (sulfato o tetraoxosulfato(2−))

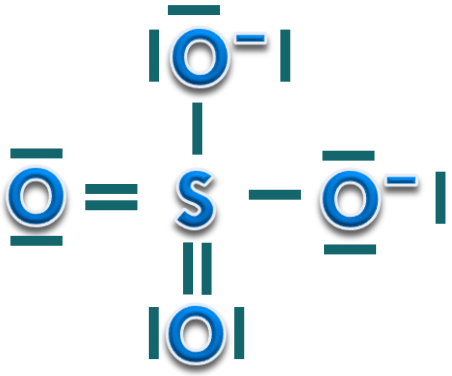
c) PO_4^{3-} (fosfato o tetraoxofosfato(3−))

se pueden escribir como

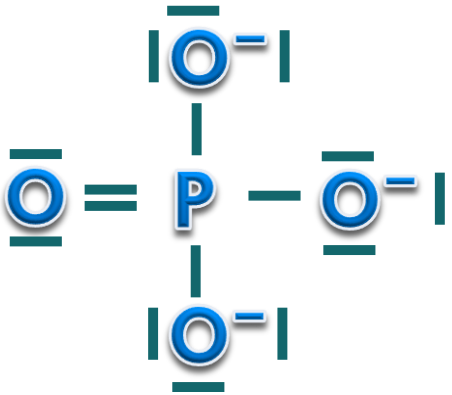
a)



b)



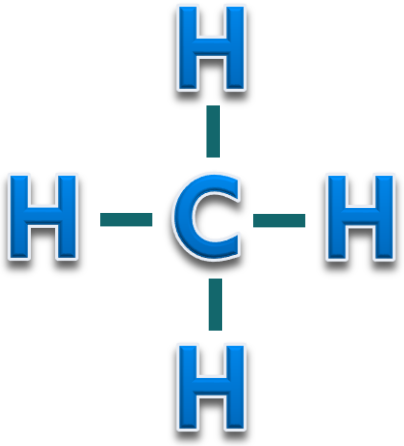
c)



¿Cuántas formas resonantes encontramos en estos aniones?

PRINCIPALES PROBLEMAS DE LA TEORÍA DE ENLACE DE LEWIS

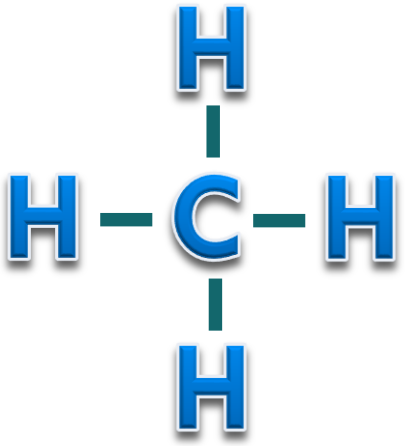
1) Presenta numerosas excepciones.
2) No permite extraer datos acerca de la estructura real de la molécula
3) No sabemos nada acerca de su energía, por lo que no podemos saber nada acerca de su estabilidad.
4) Debido a lo anterior, no podemos extraer conclusión alguna acerca de ninguna propiedad molecular en particular.



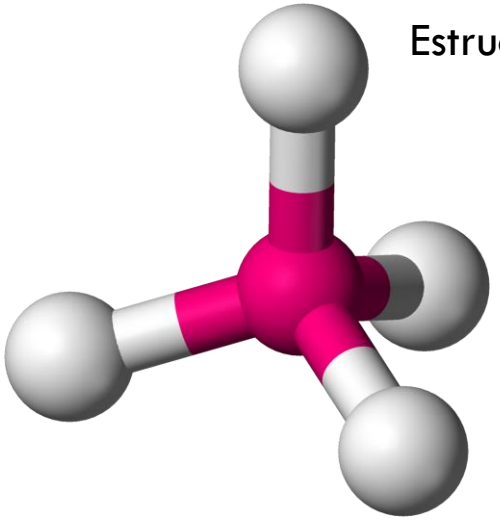
Estructura de Lewis

PRINCIPALES PROBLEMAS DE LA TEORÍA DE ENLACE DE LEWIS

1) Presenta numerosas excepciones.
2) No permite extraer datos acerca de la estructura real de la molécula
3) No sabemos nada acerca de su energía, por lo que no podemos saber nada acerca de su estabilidad.
4) Debido a lo anterior, no podemos extraer conclusión alguna acerca de ninguna propiedad molecular en particular.



Estructura de Lewis

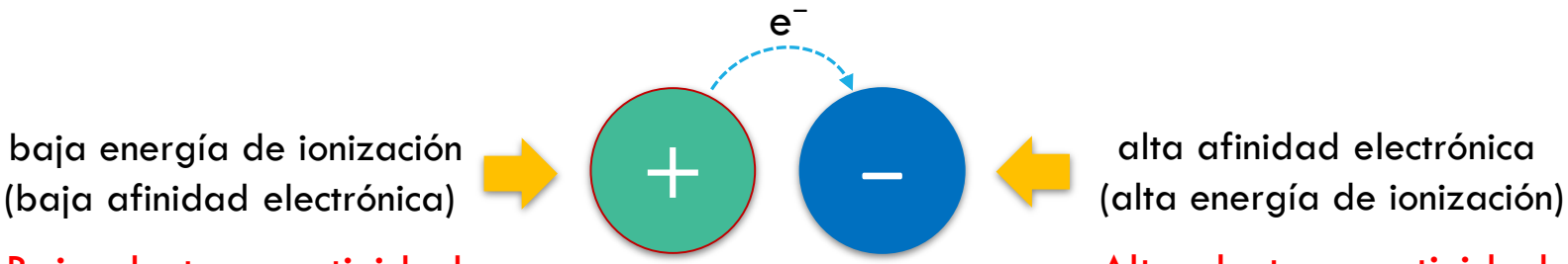


Estructura real

TIPOS DE ENLACE

Enlace iónico. Se llama así porque está formado a partir de la atracción electrostática mutua generada por un par de iones, uno positivo y otro negativo, generando estructuras ordenadas en el espacio (redes cristalinas).

Es un caso límite para el enlace en sólidos, que solo se da cuando un átomo tiene mucha tendencia a perder electrones y otro a ganarlos, creándose entonces un intercambio electrónico entre ellos y dando lugar a un compuesto iónico.



Ej: NaCl, LiF, $MgCl_2$, CaO, Li_2O, Al_2O_3, Mg_3N_2

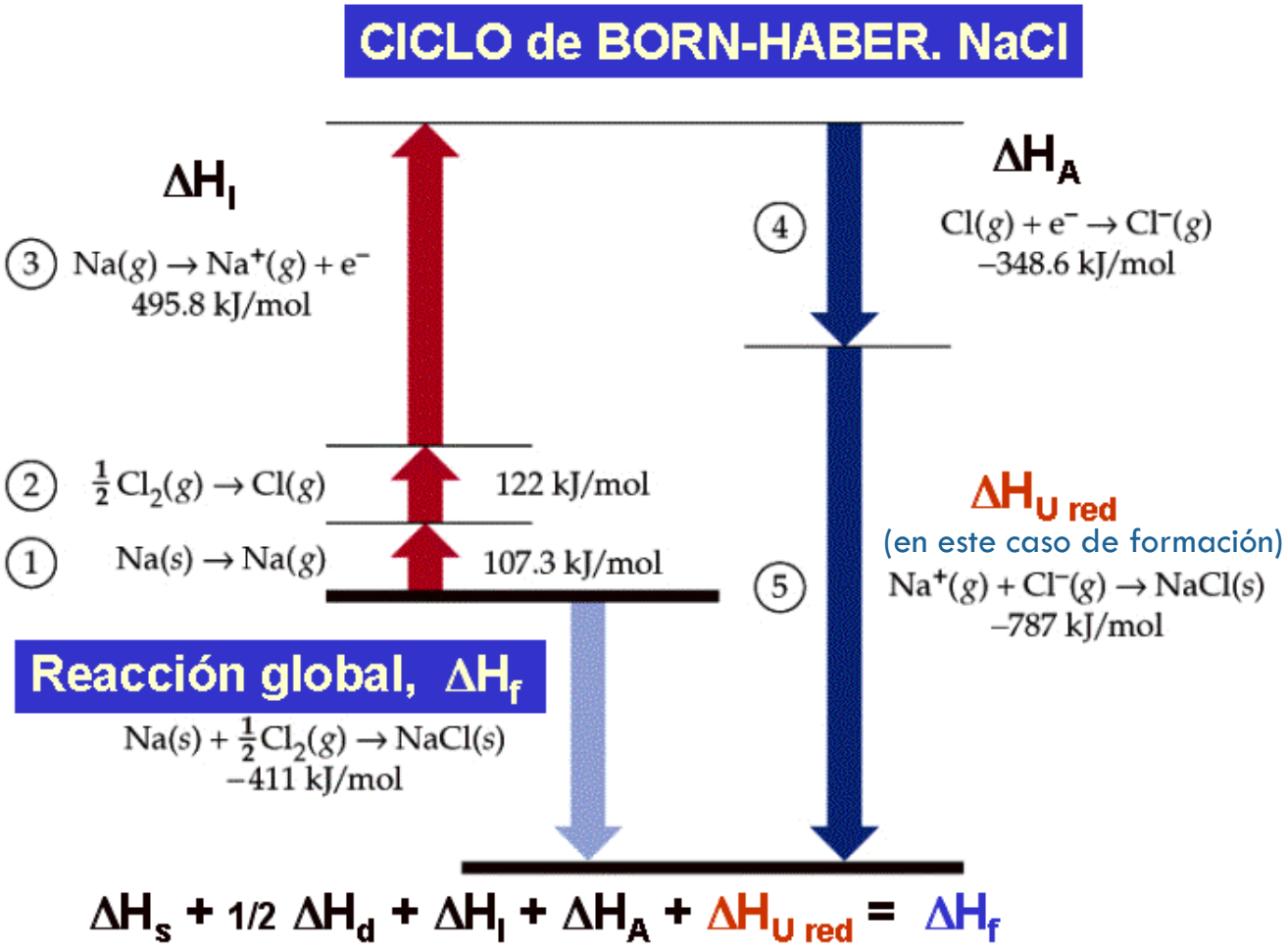
TIPOS DE ENLACE

Como los electrones se encuentran localizados en las posiciones atómicas correspondientes a los iones, un sólido iónico no es conductor de la electricidad (aislantes).

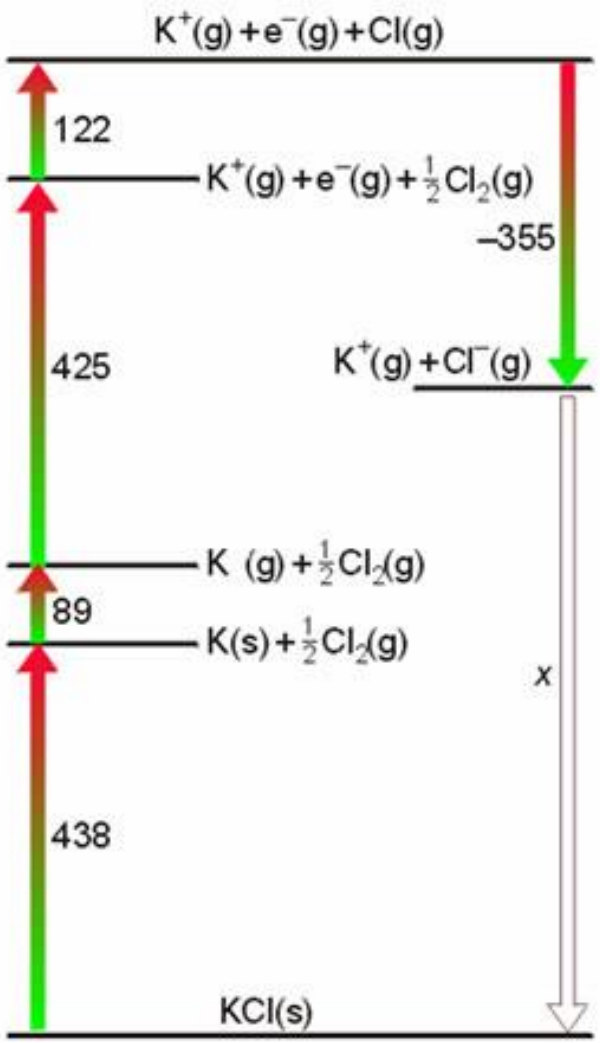
Dado que los iones se agrupan formando redes, una medida cuantitativa de la estabilidad de un sólido iónico es su **energía reticular de disociación (U_d)**: energía necesaria para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso (energía positiva, que es como suele tabularse). De la misma forma, cuando el sólido se forma a partir de los correspondientes iones en estado gaseoso, se desprenderá una energía equivalente: la energía reticular de formación ($U_f = -U_d$, energía negativa).

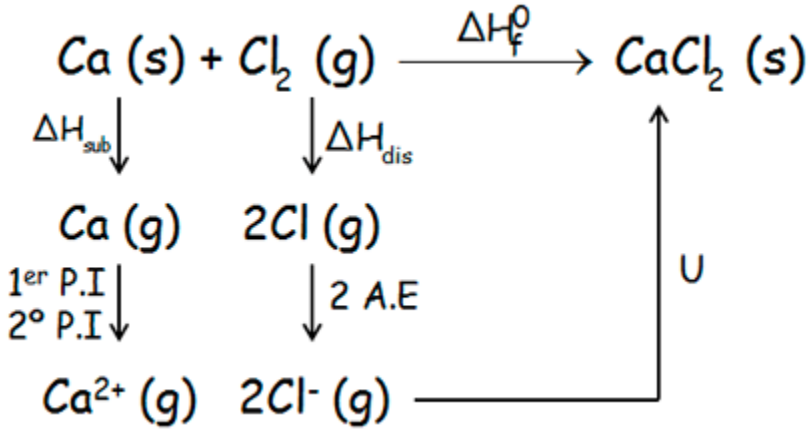
U se calcula de forma indirecta suponiendo que un compuesto iónico se forma en varias etapas siguiendo el denominado **ciclo de Born-Haber**. Este se basa en la ley de Hess, que postula que los cambios de entalpía son aditivos.

Ejemplo del ciclo de Born-Haber para NaCl



Ejemplos del ciclo de Born-Haber para KCl y $CaCl_2$





Generalmente, en los ciclos termodinámicos se calcula U_f, aunque los valores tabulados son los de U_d …

Cuidado con cationes y aniones divalentes: hay que aplicar 1ra y 2ª energías de ionización y de afinidad electrónica, respectivamente (Ej: CaO).

Energía reticular

1. Cuanto mayor sea U (en valor absoluto), más estable será el compuesto iónico. Este hecho influye en propiedades macroscópicas como el punto de fusión: a mayor energía reticular, los iones estarán enlazados con más fuerza y se requerirá más energía para fundir dicho sólido, teniendo un elevado punto de fusión.

2. Igualmente, se puede generalizar que los compuestos iónicos que involucran especies con carga doble tienen mayor U, ya que las atracciones culómbicas entre especies de carga doble son más fuertes que las que involucran aniones y cationes de una sola carga. Y así sucesivamente con sólidos iónicos involucrando iones de mayor carga.

La importancia de la carga en el valor de U

Lattice Energies for Some Ionic Compounds			
Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
LiF	1030	$MgCl_2$	2326
LiCl	834	$SrCl_2$	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

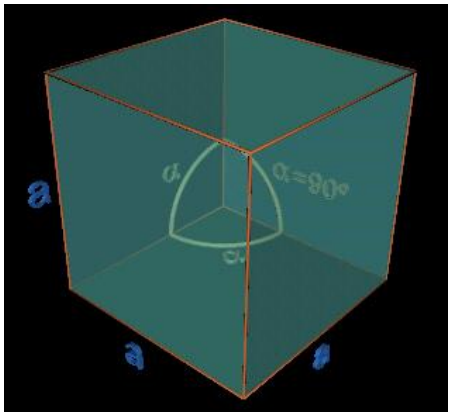
ESTRUCTURAS CRISTALINAS

En un compuesto iónico, cada ión se rodea de otros de signo contrario formando una red tridimensional que está formada por una unidad básica de construcción, o "**celdilla unidad**", que se repite en las tres direcciones del espacio (es decir, es la unidad estructural más pequeña que representa por completo la simetría u orden espacial de la estructura).

En función de cómo se combinan las tres aristas y los tres ángulos que definen el paralelepípedo de la celda unidad podemos tener **siete redes cristalinas o sistemas cristalinos.**

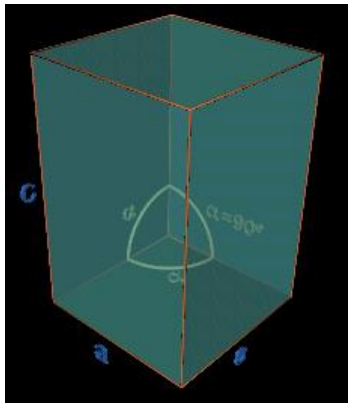
Los 7 sistemas cristalinos

Cúbico



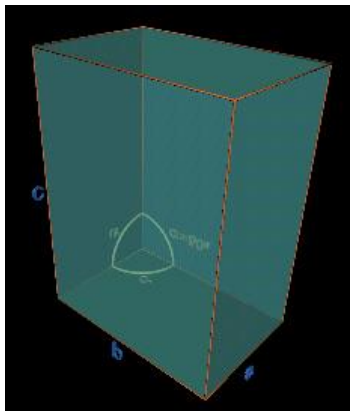
a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90°$

Tetragonal



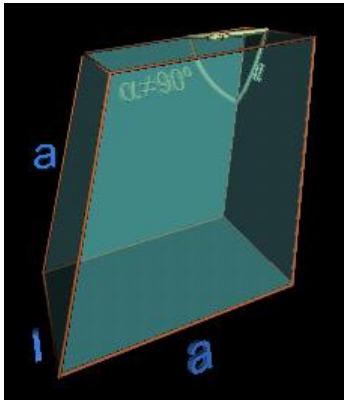
a=b≠c $\alpha=\beta=\gamma=90°$

Ortorrómbico



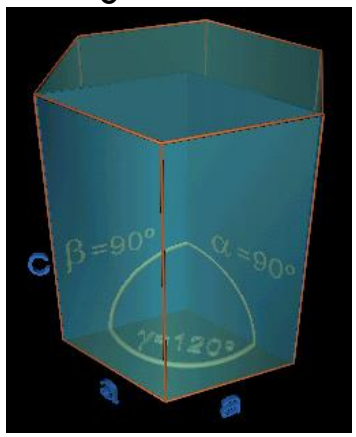
a≠b≠c $\alpha=\beta=\gamma=90°$

Trigonal



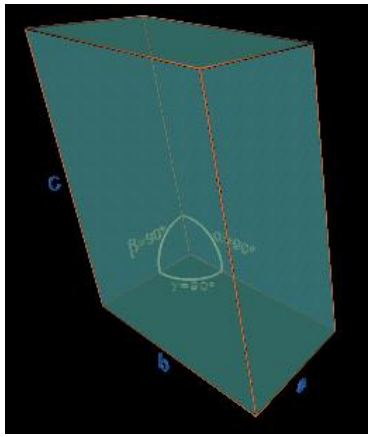
a=b=c $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$

Hexagonal



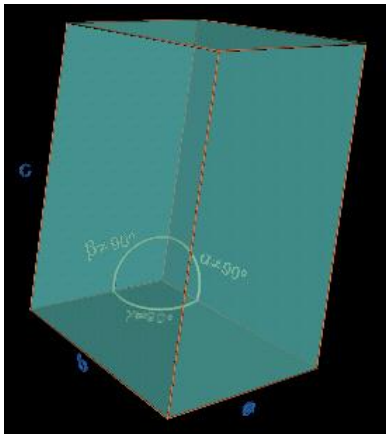
a=b≠c $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$

Monoclínico



a≠b≠c $\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq90°$

Triclínico



a≠b≠c $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$

a, b, c, α, β y γ reciben el nombre de **parámetros de red**

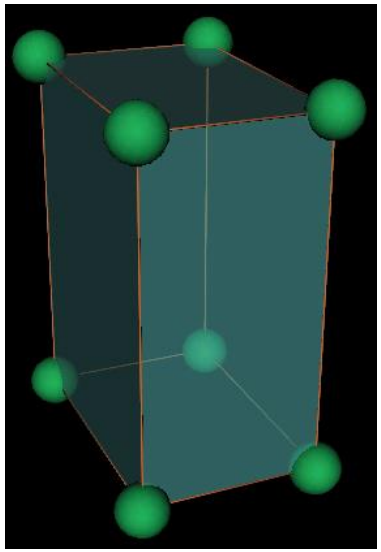
ESTRUCTURAS CRISTALINAS

En un compuesto iónico, cada ión se rodea de otros de signo contrario formando una red tridimensional que está formada por una unidad básica de construcción, o "**celdilla unidad**", que se repite en las tres direcciones del espacio (es decir, es la unidad estructural más pequeña que representa por completo la simetría u orden espacial de la estructura).

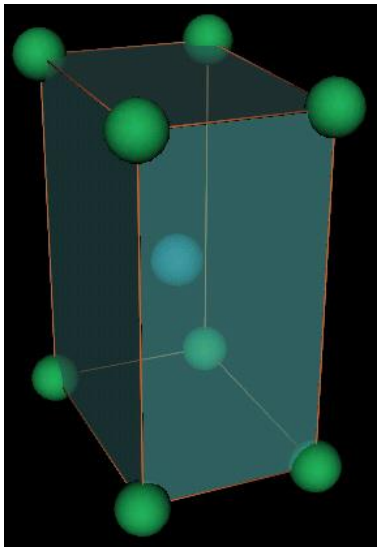
En función de cómo se combinan las tres aristas y los tres ángulos que definen el paralelepípedo de la celda unidad podemos tener **siete redes cristalinas o sistemas cristalinos.**

Y en función de cómo los iones se pueden disponer en estas celdillas unidad, tenemos cuatro tipos de celdas: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en una cara (C) y centrada en las caras (F).

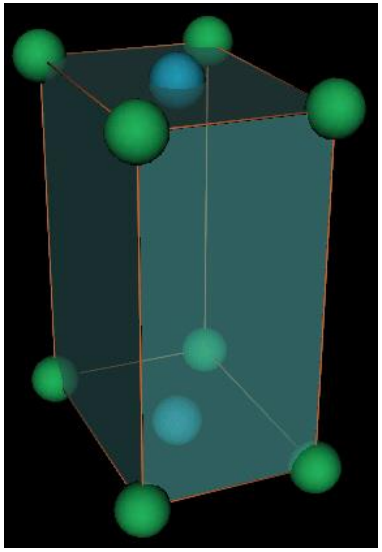
Tipos de celdilla unidad en función de la situación de los puntos de red



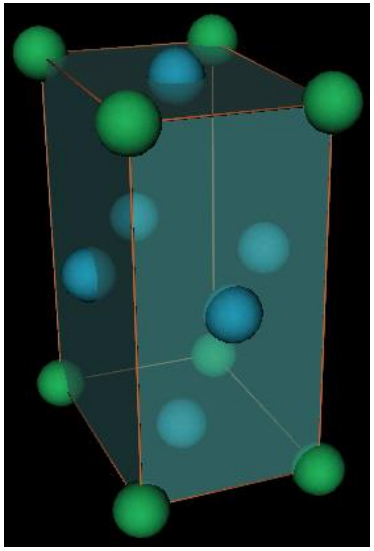
Celdilla **primitiva** (**P**) o **cúbica simple**
1 punto de red (entidad química) por celdilla



Celdilla **interior** (**I**) o **centrada en el cuerpo**
2 puntos de red por celdilla



Celdilla **centrada en la base** (**C**)
2 puntos de red por celdilla



Celdilla **centrada en las caras** (**F**)
4 puntos de red por celdilla

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

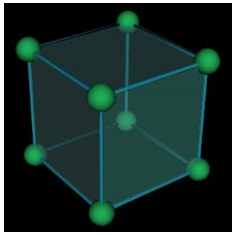
En un compuesto iónico, cada ión se rodea de otros de signo contrario formando una red tridimensional que está formada por una unidad básica de construcción, o "**celdilla unidad**", que se repite en las tres direcciones del espacio (es decir, es la unidad estructural más pequeña que representa por completo la simetría u orden espacial de la estructura).

En función de cómo se combinan las tres aristas y los tres ángulos que definen el paralelepípedo de la celda unidad podemos tener **siete redes cristalinas o sistemas cristalinos.**

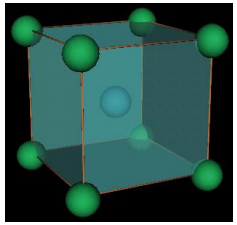
Y en función de cómo los iones se pueden disponer en estas celdillas unidad, tenemos cuatro tipos de celdas: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en una cara (C) y centrada en las caras (F).

La combinación de los cuatro tipos de celda con los siete sistemas cristalinos originan las **14 redes de Bravais.**

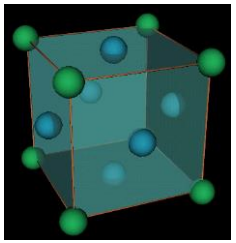
Las 14 Redes de Bravais



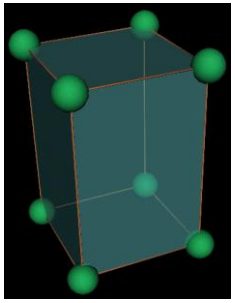
Cúbica P



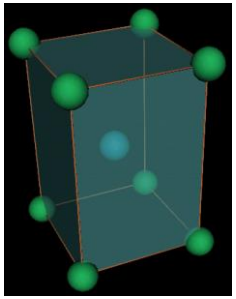
Cúbica I



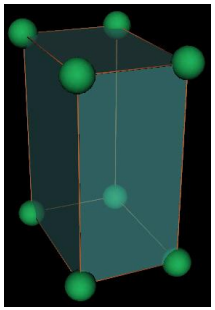
Cúbica F



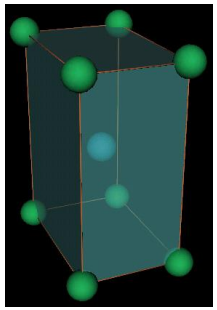
Tetragonal P



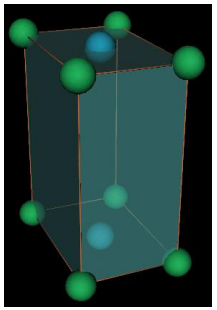
Tetragonal I



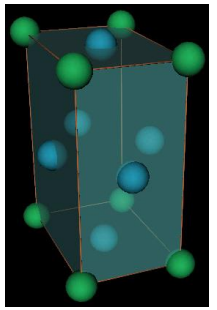
Ortorr. P



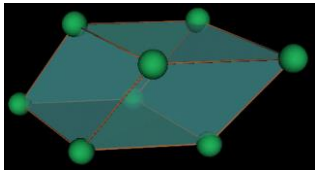
Ortorr. I



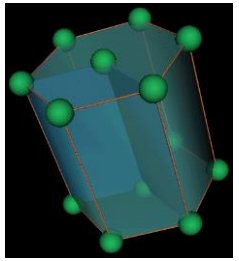
Ortorr. C



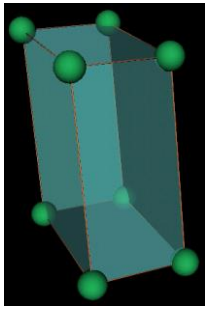
Ortorr. F



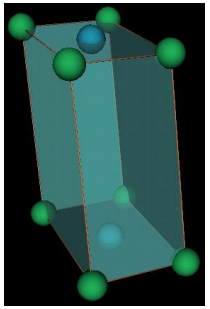
Trigonal P



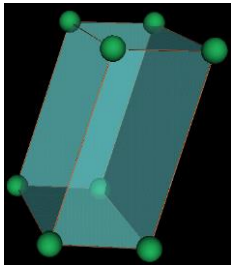
Hexagonal P



Monoclínica P



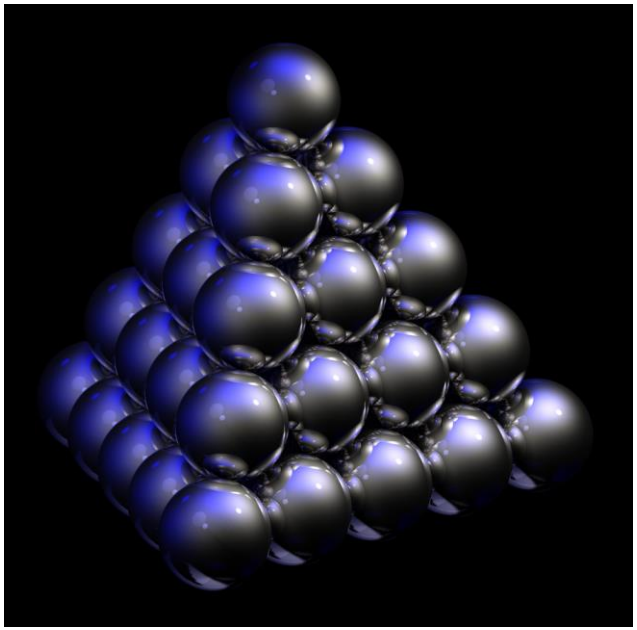
Monoclínica C



Triclínica P

Empaquetamiento compacto

Imaginemos la mejor forma de colocar una capa de esas esferas para que ocupen el menor espacio posible. La manera en que ocupan menos espacio, es decir, aquella en la presenta un **empaquetamiento compacto**, es análoga a como se colocan las bolas al comienzo de una partida de billar. En el empaquetamiento compacto, cada átomo se rodea de otros 12 (= **índice de coordinación**). Este es el empaquetamiento que presentan muchos metales.



By User:Greg L (English Wikipedia) [GFDL (www.gnu.org/copyleft/fdl.html) or CC-BY-SA-3.0 (http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)], via Wikimedia Commons

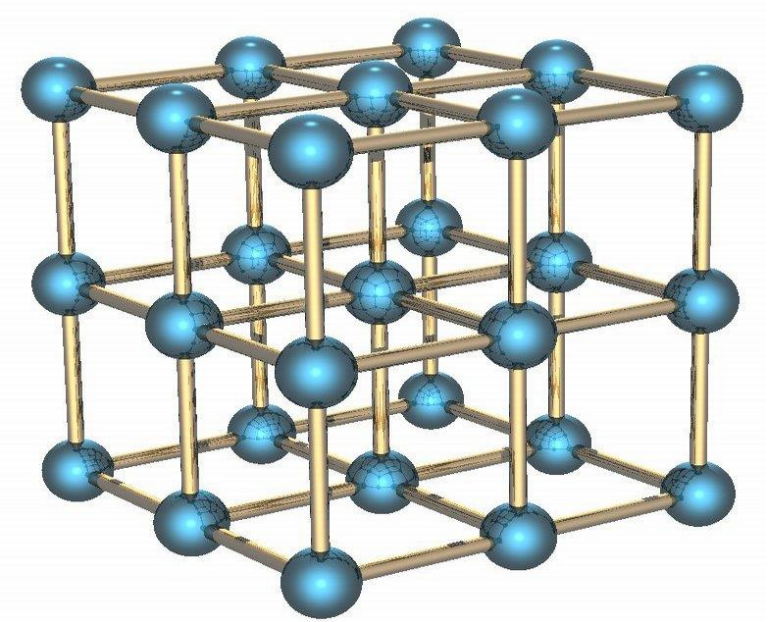
Por tanto, el **empaquetamiento compacto** es la disposición de un número infinito de esferas de forma que ocupen la mayor fracción posible de un espacio infinito tridimensional. Carl Friedrich Gauss demostró que el mayor grado de ocupación o factor de empaquetamiento (fracción de volumen de una celdilla unidad ocupada por átomos) que puede obtenerse con una disposición periódica es $\pi/(3\sqrt{2}) = 0{,}74$

Factor de empaquetamiento atómico

$$FEA = APF = N_{\text{átomos/celdilla}} \cdot V_{\text{atómico}} / V_{\text{celdilla}}$$

Existen dos retículos periódicos que logran la mayor densidad media: el **empaquetamiento cúbico compacto** (cúbico centrado en las caras, CCP) y el **empaquetamiento hexagonal compacto** (HCP).

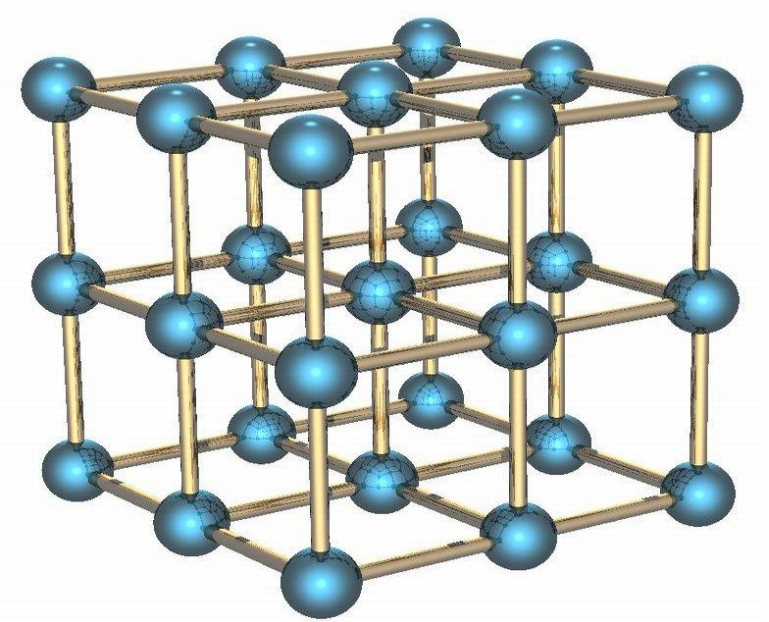
EJERCICIO: Determine el FEA de la red alfa del Po, que es el único ejemplo conocido de red cúbica simple formada por átomos iguales, teniendo en cuenta que la distancia interatómica es 3,352 Å.



By Cadmium at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons., Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2791450

EJERCICIO: Determine el FEA de la red alfa de Po, que es el único ejemplo conocido de red cúbica simple formada por átomos iguales, teniendo en cuenta que la distancia interatómica es 3,352 Å.

$$FEA = N_{at} \cdot V_{at} / V_{celd}$$



By Cadmium at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons., Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2791450

$N_{at/celdilla} = 1$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

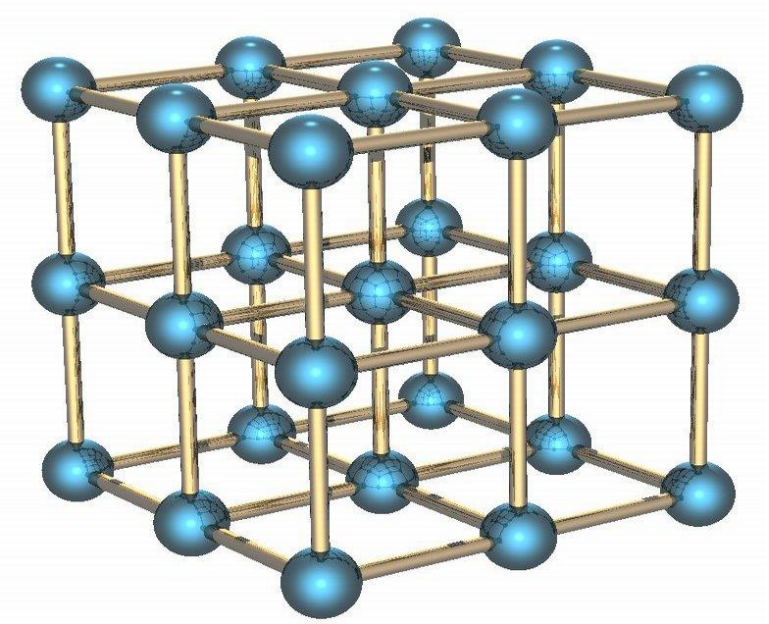
$V_{celd} = a^3$

$a = 2r$

$a^3 = 8r^3$

EJERCICIO: Determine el FEA de la red alfa de Po, que es el único ejemplo conocido de red cúbica simple formada por átomos iguales, teniendo en cuenta que la distancia interatómica es 3,352 Å.

$$FEA = N_{at} \cdot V_{at} / V_{celd}$$

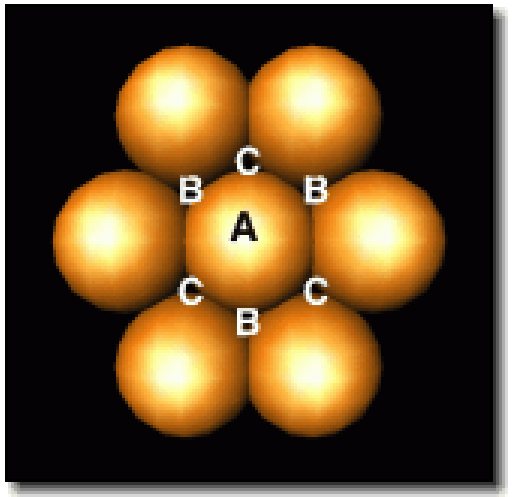


By Cadmium at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons., Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2791450

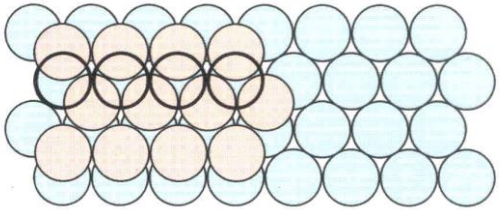
$$N_{at/celdilla} = 1$$
$$V_{at} = 4\pi r^3/3$$
$$V_{celd} = a^3$$
$$a = 2r$$
$$a^3 = 8r^3$$

$$FEA = N_{at} \cdot V_{at} / V_{celd} = \pi / 6 = 0{,}52$$

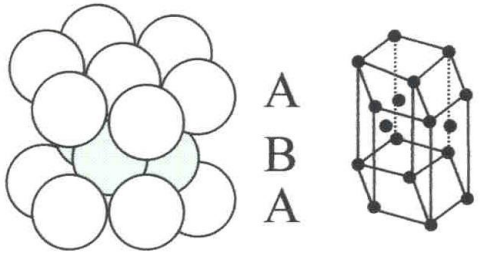
Empaquetamiento compacto

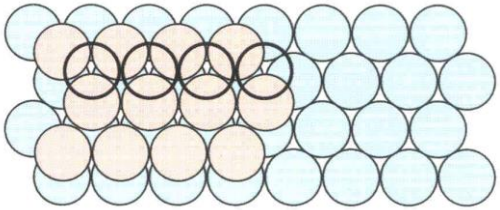


Empaquetamiento hexagonal compacto

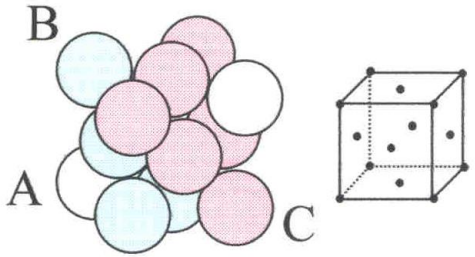


hcp



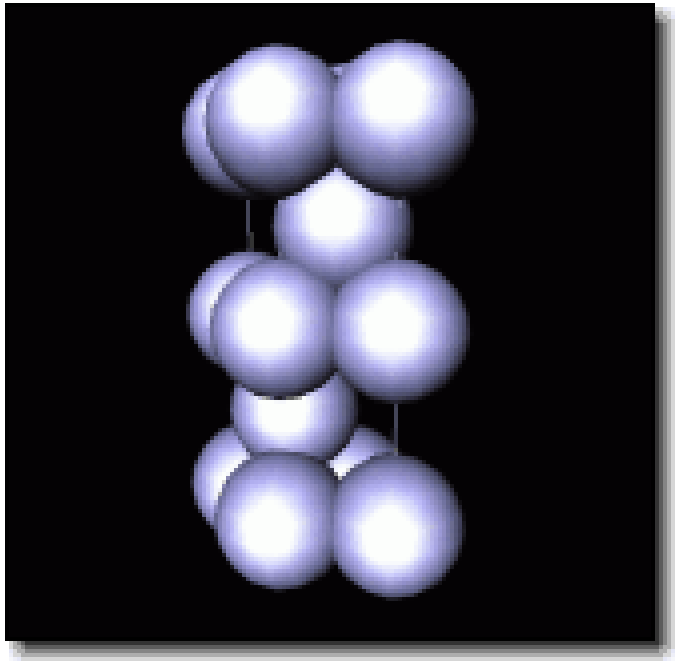


ccp

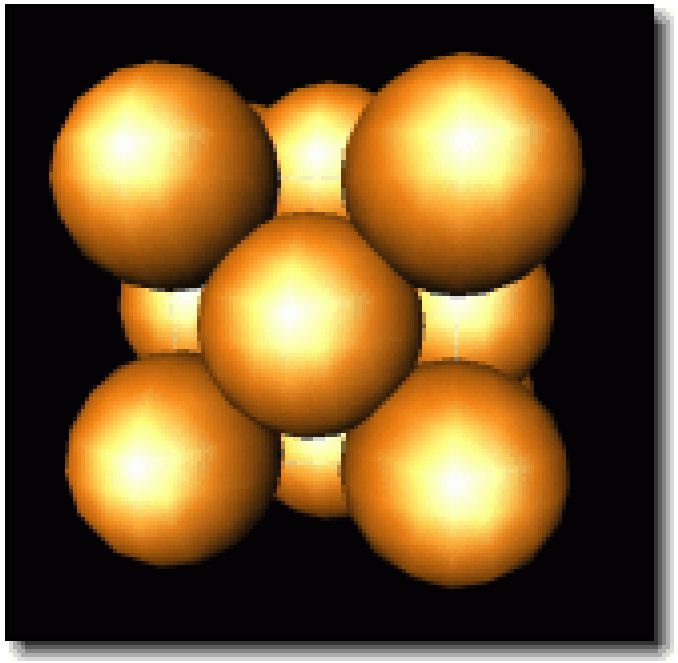


Empaquetamiento cúbico compacto

Empaquetamiento compacto: Ejemplos



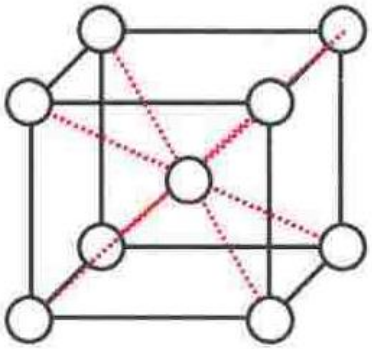
Magnesio (Mg): **hcp**

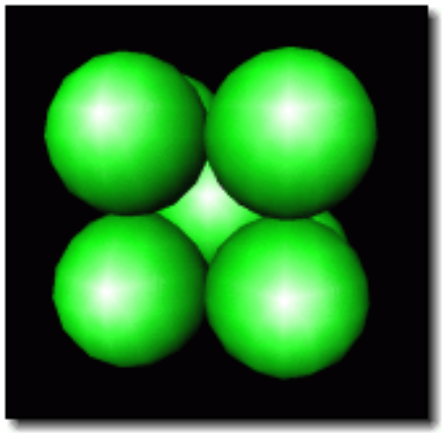


Oro (Au): **ccp**

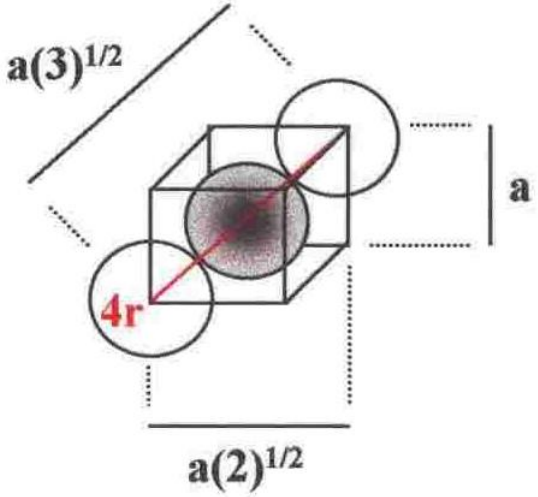
Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo: BCC

Hay algunos metales que no adoptan la estructura con empaquetamiento compacto y se empaquetan con una densidad menor, siguiendo una celdilla unidad del tipo BCC (cúbica centrada en el cuerpo).





Ejemplo: Cromo



$N_{at/celdilla} = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = a^3$

$d = 4r = a\sqrt{3}$

$a = 4r/\sqrt{3}$

$a^3 = 64\ r^3/3\sqrt{3}$

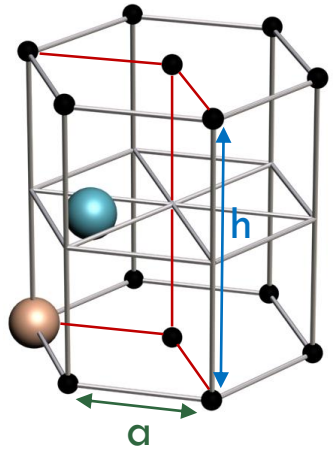
$FEA = \pi\ \sqrt{3}/8$

$FEA = 0.68$

- El número de coordinación disminuye de 12 a 8
- La dirección compacta es la diagonal del cubo (diagonal de la cara en FCC (CCP) o planos basales en HCP).
- El factor de empaquetamiento en esta estructura disminuye del 74% al 68%

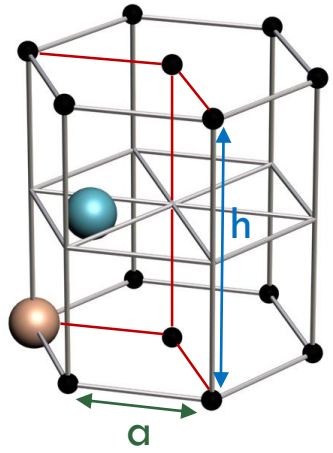
EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

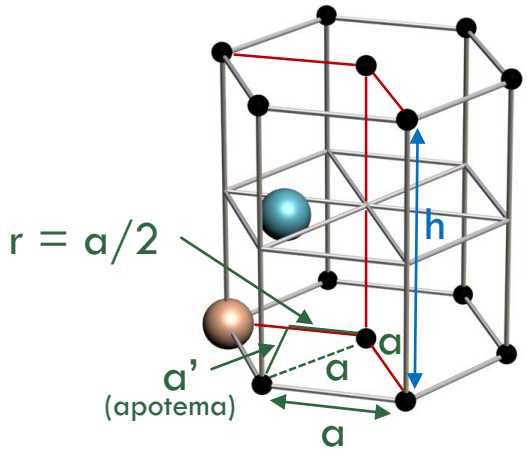
$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

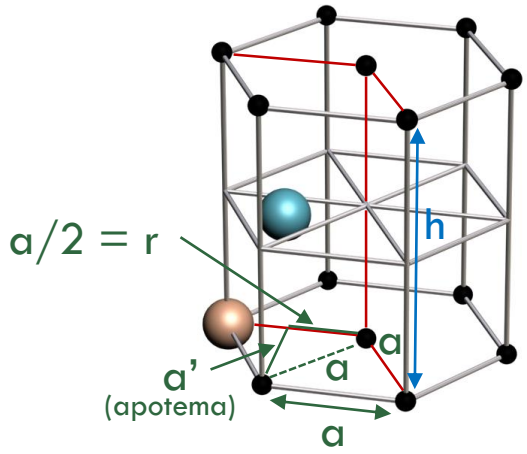
$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

$a^2 = r^2 + a'^2$

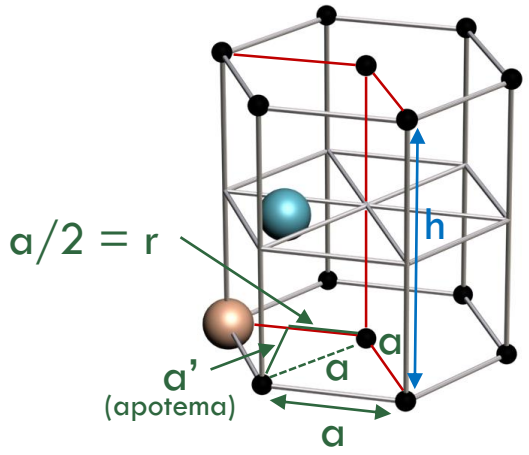
$4r^2 = r^2 + a'^2$

$3r^2 = a'^2$

$\boxed{a' = r\sqrt{3}}$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

$a' = r\sqrt{3}$

$b = a \cdot a' = 2r^2\sqrt{3}$

$a^2 = r^2 + a'^2$

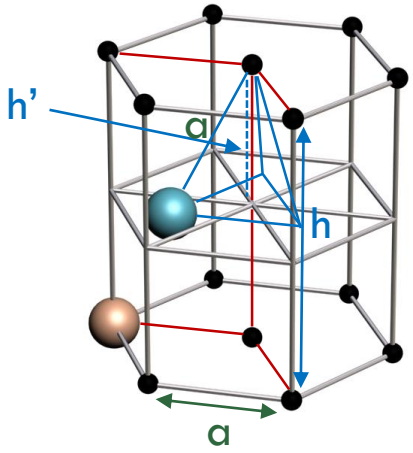
$4r^2 = r^2 + a'^2$

$3r^2 = a'^2$

$\boxed{a' = r\sqrt{3}}$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

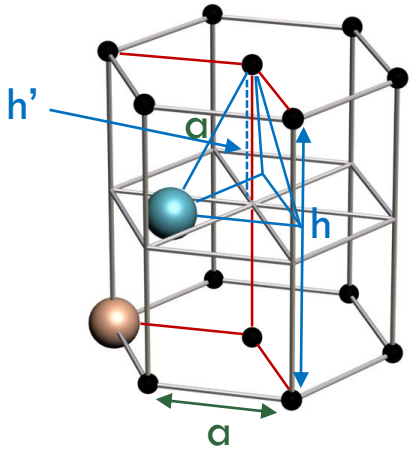
$a = 2r$

$a' = r\sqrt{3}$

$b = a \cdot a' = 2r^2\sqrt{3}$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

$a' = r\sqrt{3}$

$b = a \cdot a' = 2r^2\sqrt{3}$

$h' = 2r/3\ \sqrt{6}$

$h = 2h' = 4r/3\ \sqrt{6}$

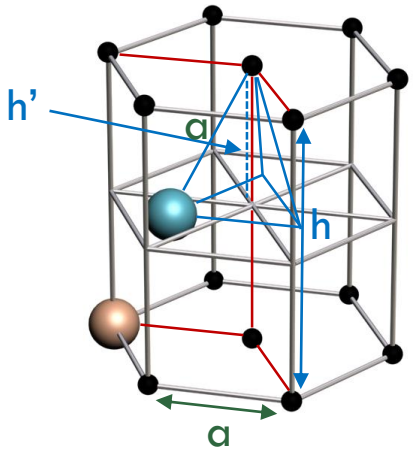
Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro puede calcularse como:

$h' = a/3\ \sqrt{6}$

$h' = 2r/3\ \sqrt{6}$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro puede calcularse como:

$$h' = a/3\ \sqrt{6}$$

$$\boxed{h' = 2r/3\ \sqrt{6}}$$

$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

$a' = r\sqrt{3}$

$b = a \cdot a' = 2r^2\sqrt{3}$

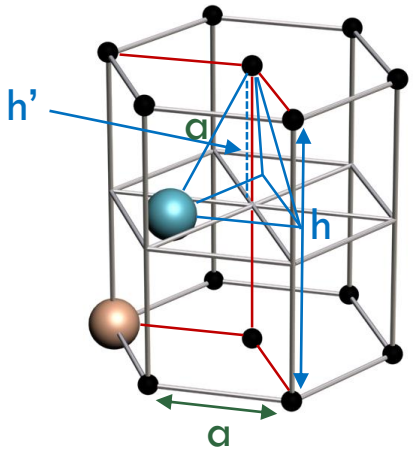
$h' = 2r/3\ \sqrt{6}$

$h = 2h' = 4r/3\ \sqrt{6}$

$V_{celd} = b \times h = 2r^2\sqrt{3} \times 4r/3\ \sqrt{6} = 8r^3\sqrt{2}$

EJERCICIO: Determine el FEA de una red hcp.

$$FEA = N_{at/celdilla} \cdot V_{at} / V_{celdilla}$$



Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro puede calcularse como:

$h' = a/3\ \sqrt{6}$

$h' = 2r/3\ \sqrt{6}$

$N_{at/celdilla} = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$

$V_{at} = 4\pi r^3/3$

$V_{celd} = b \times h$

$a = 2r$

$a' = r\sqrt{3}$

$b = a \cdot a' = 2r^2\sqrt{3}$

$h' = 2r/3\ \sqrt{6}$

$h = 2h' = 4r/3\ \sqrt{6}$

$V_{celd} = b \times h = 2r^2\sqrt{3} \times 4r/3\ \sqrt{6} = 8r^3\sqrt{2}$

$$FEA = 2 \cdot (4\pi r^3/3) / (8r^3\sqrt{2}) = \pi/(3\sqrt{2}) = 0.74$$

Factores de empaquetamiento

Hexagonal compacta (HCP): **0,74**

Cúbica centrada en las caras (FCC): **0,74**

Cúbica centrada en el cuerpo (BCC): **0,68**

Cúbica simple (CS): **0,52**

Cúbica diamante: **0,34**

Huecos en empaquetamientos compactos

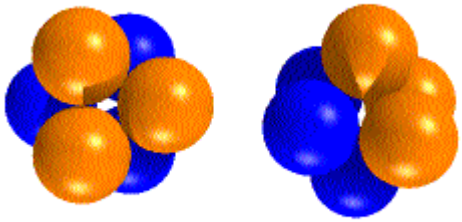
Una de las características importantes de las estructuras con empaquetamiento compacto es la forma y el número de los pequeños huecos que quedan entre las esferas. Estos huecos nos van a permitir explicar las estructuras iónicas asimilándolas a empaquetamientos compactos de aniones donde los cationes (generalmente más pequeños) se encuentran ocupando algunos de los huecos.

Tenemos dos tipos de huecos en las estructuras con empaquetamiento compacto: **huecos octaédricos y huecos tetraédricos**.

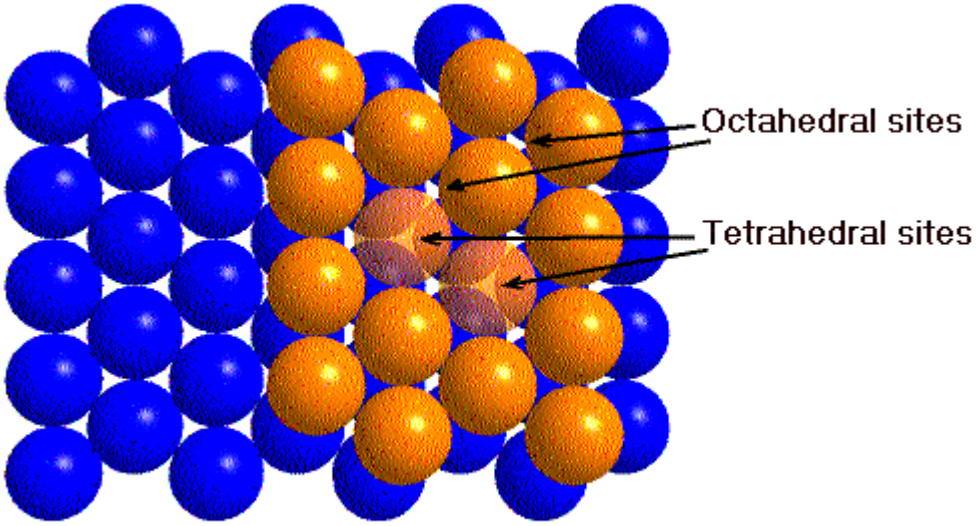
Cada hueco octaédrico está rodeado por seis esferas: tres en una capa y tres en la otra. Los centros de las esferas constituyen los vértices de un octaedro (quizás es más fácil de visualizar la geometría octaédrica usando la representación de una celdilla cúbica FCC). Si tenemos **n** esferas, tendremos también **n** huecos octaédricos.

De igual forma, podemos ver el otro tipo de huecos, los huecos tetraédricos, que están rodeados por cuatro esferas centradas en los vértices de un tetraedro. Para un conjunto de **n** esferas, tenemos **2n** huecos tetraédricos.

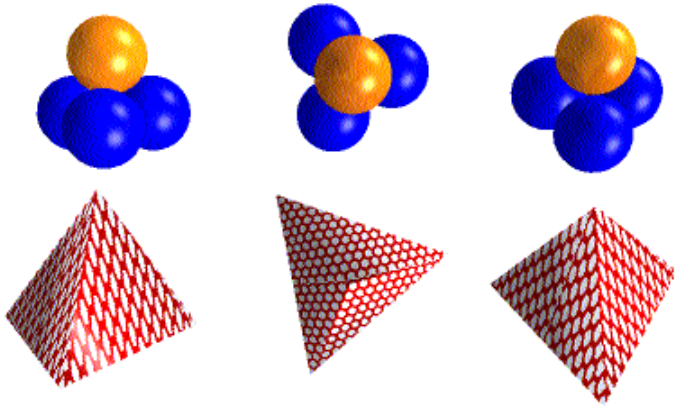
Empaquetamiento compacto: Huecos octaédricos y tetraédricos



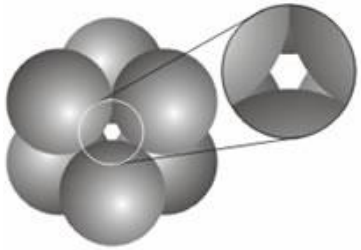
N huecos octaédricos



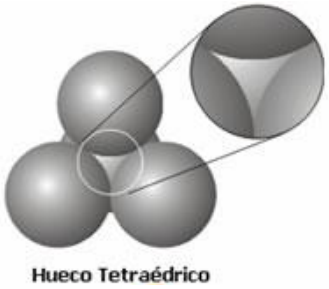
2N huecos tetraédricos



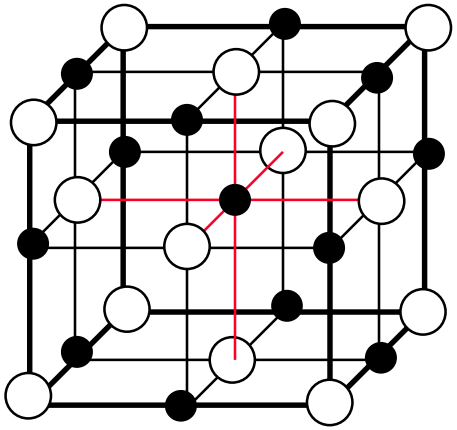
Empaquetamiento compacto: Huecos octaédricos y tetraédricos



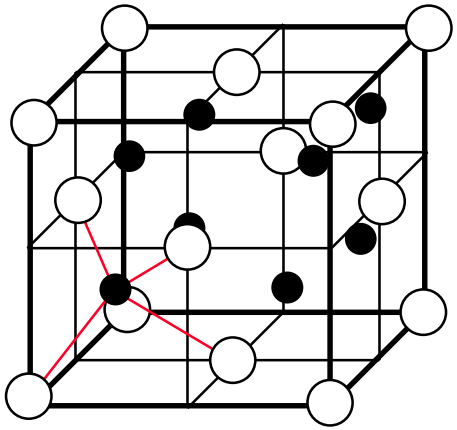
Hueco Octaédrico



Hueco Tetraédrico



RED FCC (puntos blancos): 4 átomos por celdilla
Huecos octaédricos (puntos negros): 4 huecos por celdilla



RED FCC (puntos blancos): 4 átomos por celdilla
Huecos tetraédricos (puntos negros): 8 huecos por celdilla

Cristales iónicos

Si aplicamos el modelo de empaquetamiento compacto de esferas a un cristal iónico, nos encontramos con algunas diferencias:

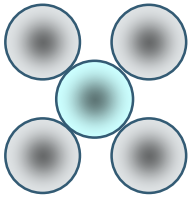
(1) los iones están cargados eléctricamente, unos positivamente (cationes) y otros negativamente (aniones), y
(2) los cationes y los aniones suelen tener tamaños diferentes, en ocasiones, muy diferentes.

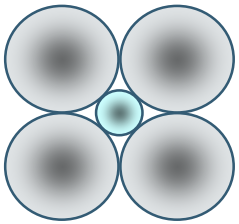
Los iones de carga opuesta se encuentran muy próximos y, en general, se puede considerar que están en contacto. Por tanto, los tamaños relativos de los cationes y aniones son importantes para establecer un empaquetamiento particular.

Normalmente, los aniones suelen ser más grandes que los cationes y la mayoría de las estructuras se pueden explicar asumiendo una ordenación más o menos compacta de aniones con los cationes ocupando los huecos que deja dicho empaquetamiento. El tipo de hueco será aquel que maximice la atracción con el anión y minimice las repulsiones entre los aniones, es decir en aquellos huecos ligeramente más pequeños que el tamaño real del ion.

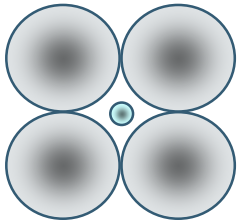
Usando el teorema de Pitágoras se puede calcular, en función del empaquetamiento y de la relación de radios $r_{catión}/r_{anión}$, qué huecos ocuparán los cationes.

Empaquetamiento compacto:
Relación de radios anión-catión para huecos



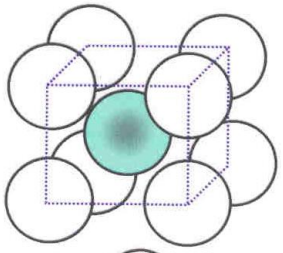


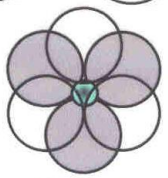
Estables

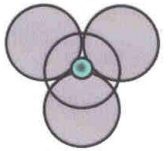


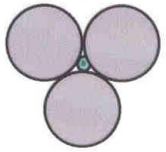
Inestable

r_c/r_a	*Disp. aniones*	*N.C.*
1	Empaquetamiento compacto (FCC)	12
1 - 0.732	Vértices cubo	8
0.732 - 0.414	Vértices octaedro	6
0.414 - 0.225	Vértices tetraedro	4
0.225 - 0.155	Vértices triángulo	3
0.155 - 0	Par lineal	2





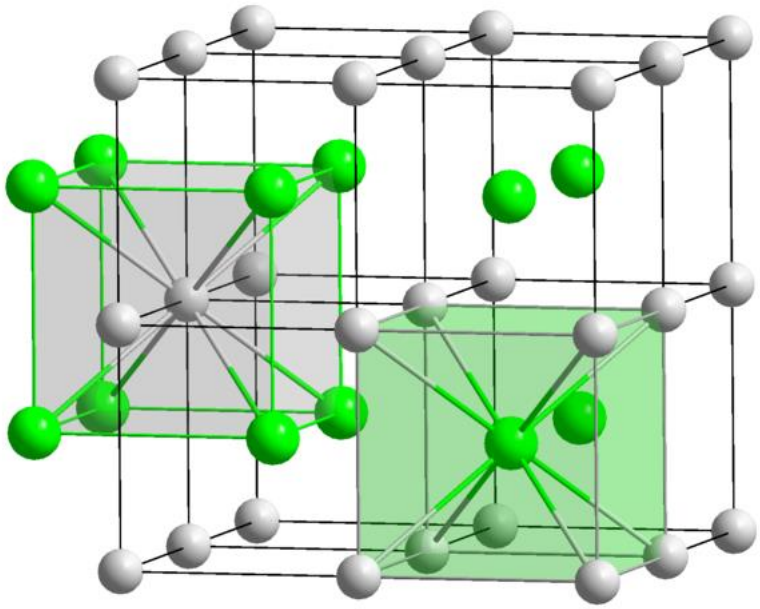




Algunas estructuras iónicas importantes:

Veamos algunas de las estructuras tipo más importantes. Las diferentes celdillas unidad y tipos de empaquetamiento nos van a ayudar a interpretar las estructuras.

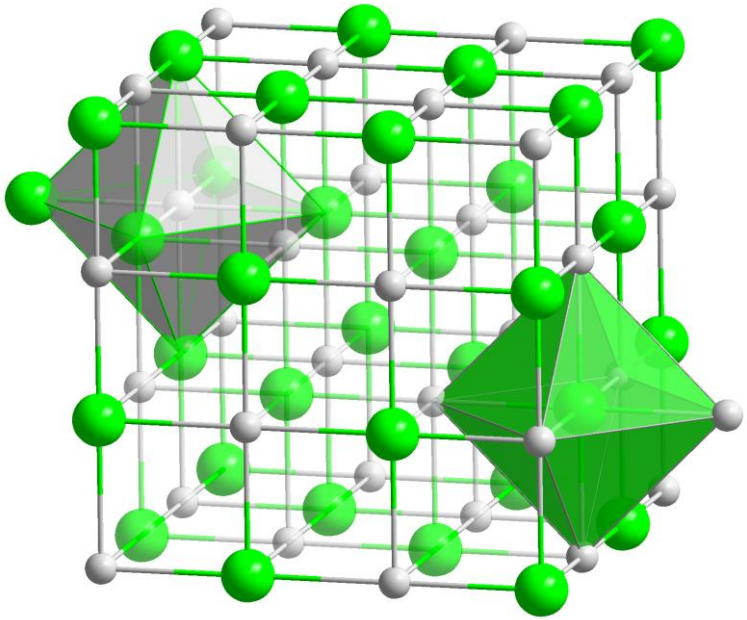
Tipo CsCl



Índice de coordinación: 8

Dos redes primitivas interpenetradas

Tipo NaCl

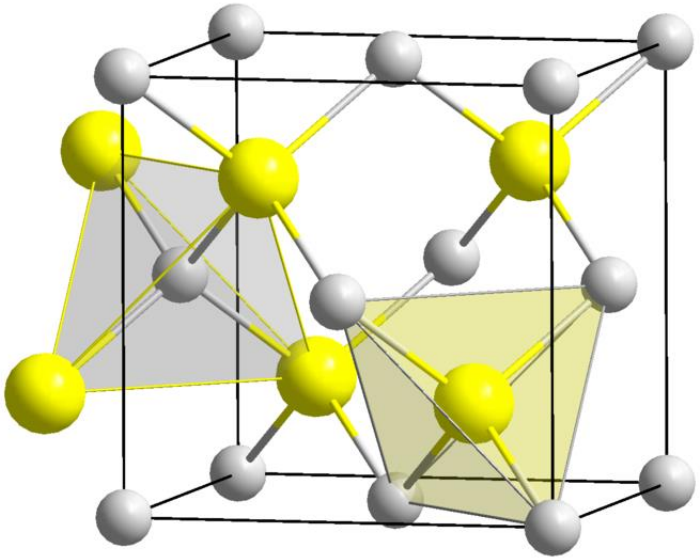


Índice de coordinación: 6

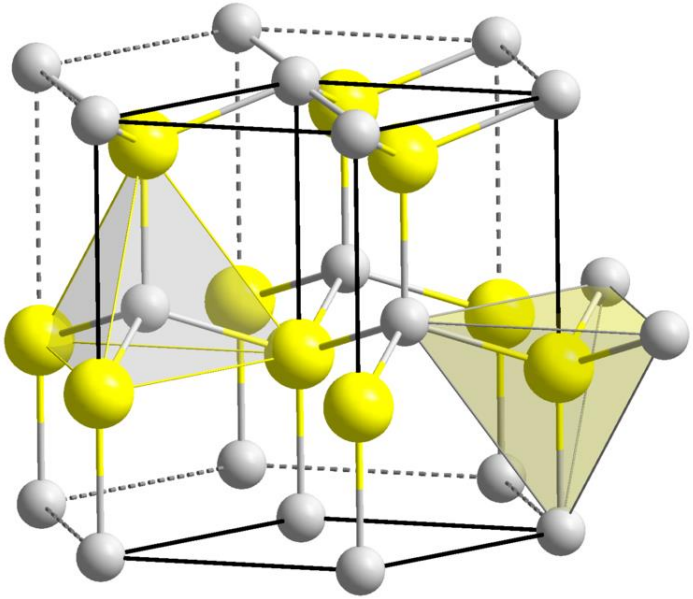
Dos redes FCC intercaladas o un empaquetamiento compacto de Cl^- con Na^+ en los huecos octaédricos

Algunas estructuras iónicas importantes:

Tipo ZnS blenda



Tipo ZnS wurtzita



polimorfos

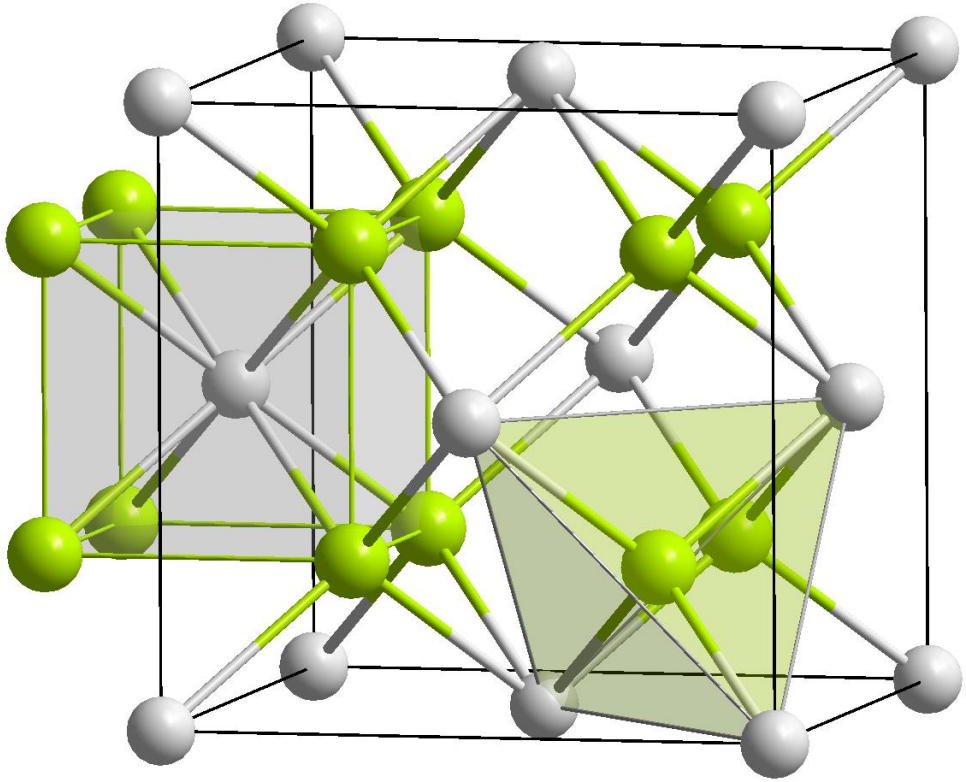
Índice de coordinación: 4

Una FCC (Blenda) o arreglo HCP (Wurtzita) de iones sulfuro en la que los iones cinc ocupan huecos tetraédricos

Nótese que al ir disminuyendo el tamaño del catión, disminuye el número de aniones que pueden disponerse a su alrededor.

Algunas estructuras iónicas importantes:

Tipo fluorita (CaF_2) y antifluorita (K_2O)



Un empaquetamiento FCC de los iones calcio (IC = 8), en los que los fluoruros (IC = 4) ocupan todos los huecos tetraédricos (al contrario para cationes y aniones en una estructura de tipo antifluorita).

Propiedades de los sólidos iónicos

1. La elevada U, dado que está relacionada con el empaquetamiento de los iones en un cristal, determina que todos los compuestos iónicos sean **sólidos a temperatura ambiente**.

2. La **dureza** también es elevada ya que para rayar un cristal es necesario romper muchos enlaces. El valor de la dureza aumenta con la U.

3. Los cristales iónicos son **frágiles,** ya que pequeñas dislocaciones en la distribución iónica provocan intensas fuerzas repulsivas entre iones del mismo signo.

4. Las elevadas fuerzas electrostáticas en el cristal determinan que los **puntos de fusión sean elevados**. Las atracciones electrostáticas persisten cuando se han fundido y, por tanto, los **puntos de ebullición también son elevados** y tengan una volatilidad sumamente baja.

Propiedades de los sólidos iónicos

5. Debido a que los iones están fijos en la red, los compuestos iónicos son **malos conductores**. Sin embargo, en **estado fundido se comportan como buenos conductores de la corriente eléctrica** aunque, al estar ligadas la carga y la masa del ion, el transporte de carga suponga también un transporte de materia.

6. Cuando un sólido iónico se disuelve (generalmente son **solubles en disolvente polares**) la U se compensa por el proceso de **solvatación** (los iones se rodean de un conjunto de dipolos del disolvente). En el caso de que el disolvente sea el agua, este proceso se denomina hidratación.

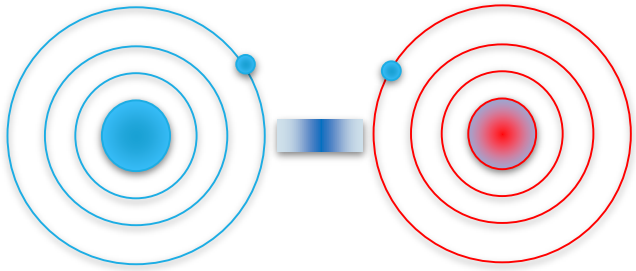
7. La **alta solubilidad en disolventes polares** se debe a que las fuerzas electrostáticas, que siguen la ley de Coulomb, son inversamente proporcionales a la cte. dieléctrica del disolvente. Disolventes con elevada constante dieléctrica, como el agua, debilitan mucho las fuerzas de atracción entre los iones.

ENLACE COVALENTE

Enlace covalente. Aquél en el que los dos electrones del enlace son compartidos por ambos átomos. Los **compuestos covalentes** son aquellos que solo contienen enlaces covalentes.

En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos, por ejemplo, a los dos átomos de H en la molécula de H_2, y es la responsable de la formación de este tipo de enlaces.

Solo participan los electrones más externos, los de la capa de valencia, ya que los de las capas interiores pasan la mayor parte del tiempo cerca de su núcleo.



ENLACE COVALENTE

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalente. En un **enlace sencillo**, *dos átomos se unen compartiendo un par de electrones*. Cuando los átomos comparten dos pares de electrones, tenemos un **enlace doble**, y si comparten tres, **enlace triple**. Así, se define el **orden de enlace** como el *número de enlaces que une a un par de átomos en particular*.

Ejemplos: H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_2

Los enlace múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos, y su energía mayor. Es decir, se refuerza el enlace (la **longitud de enlace** es la *longitud entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente*) y son más difíciles de romper.

Importante señalar que la energía de un doble enlace, entre una pareja de átomos dada, no es exactamente el doble de la de un enlace sencillo establecido entre dicha pareja, sino algo menor. Lo mismo sucede en el caso de un triple enlace, cuya energía es algo menor del triple que la del correspondiente enlace simple.

ENERGÍAS Y LONGITUDES DE ENLACE

Hay, por tanto, tres factores que contribuyen a la longitud de un enlace dado:

1) El orden de enlace
2) El tamaño de los átomos involucrados en el enlace
3) Su electronegatividad

Al crecer el orden de enlace para una pareja de átomos, la longitud de enlace disminuye. Para un mismo orden de enlace, al bajar en un grupo, la longitud de enlace aumenta. Para un orden de enlace dado, al movernos en un periodo a la derecha, la longitud de enlace disminuye al disminuir el radio y aumentar la electronegatividad.

REVISAR
www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html

Bond	*D* (kJ/mol)	r (pm)
C-C	346	154
C=C	602	134
C≡C	835	120
C-Si	318	185
C-Ge	238	195
C-Sn	192	216
C-Pb	130	230
C-N	305	147
C=N	615	129
C≡N	887	116
C-P	264	184
C-O	358	143
C=O	799	120
C≡O	1072	113

ENLACES COVALENTES POLARES

Los que se establecen entre átomos de diferente electronegatividad (χ)

Una molécula con enlaces apolares, será apolar.
Una molécula con enlaces polares será polar o apolar.

Polar si la suma vectorial de todas las componentes al momento dipolar total es distinta de cero. Apolar, si esta resultante es cero (moléculas con alta simetría).

$$\vec{\mu}_{D_i} = \Sigma\, \vec{\mu}_{Di_i} = \Sigma\, q_i \times \vec{r}_i$$

Electronegatividad de Pauling

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period (horizontal)																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.291		

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale

Ejemplos: agua, dióxido de carbono, amoniaco, metano, etileno, acetona, cloroformo

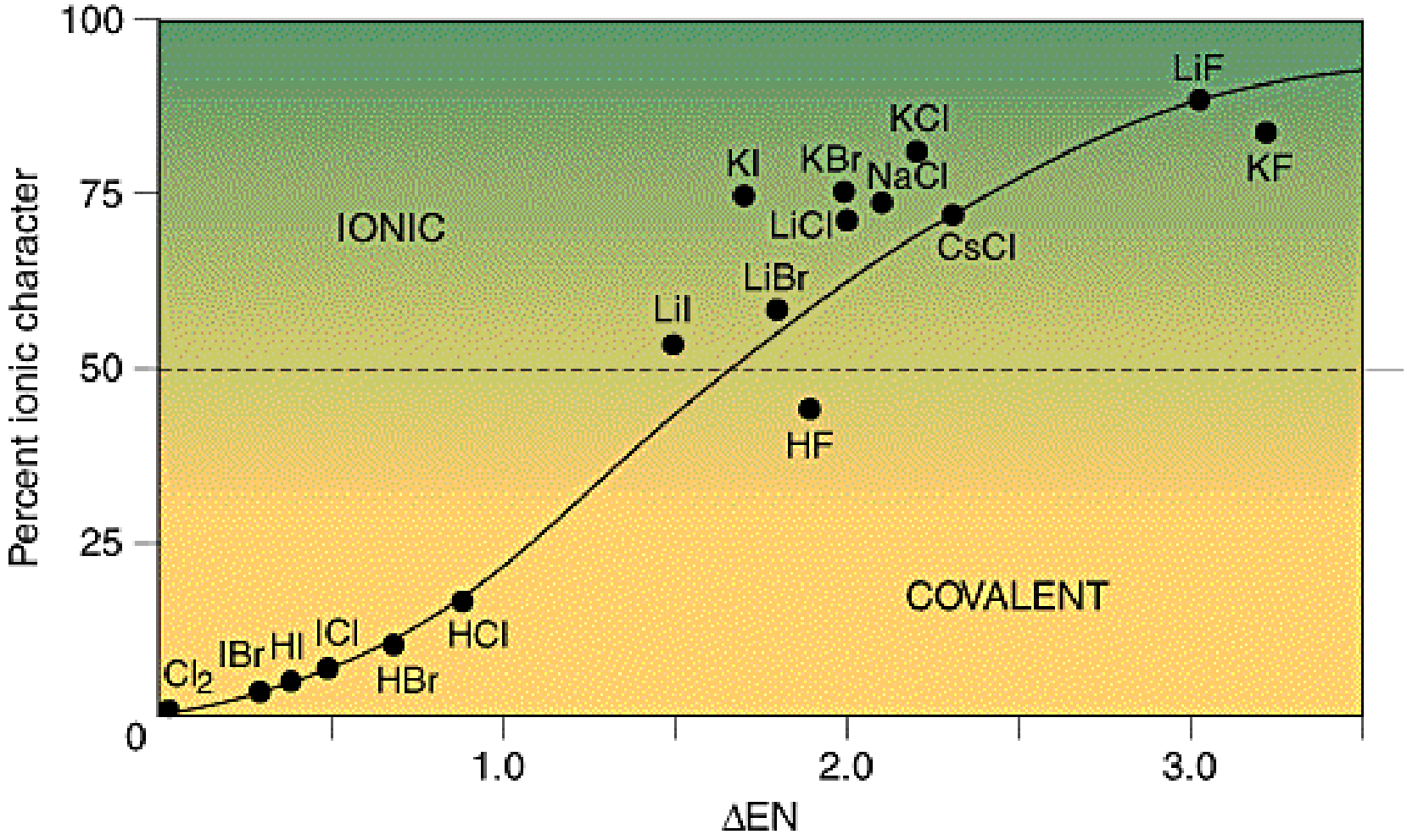
POLARIZABILIDAD Y PODER POLARIZANTE

Por otro lado, en un enlace iónico, a medida que la carga positiva del catión tira de los electrones del anión, la nube esférica de electrones del anión se distorsiona en dirección al catión. Esta distorsión puede interpretarse como la tendencia de un par de electrones de moverse hacia la región entre los dos núcleos y formar un enlace covalente y se denomina **polarizabilidad**. Decimos que aquellos átomos o iones que sufren con facilidad gran distorsión son altamente **polarizables**. Esto ocurre en iones grandes, donde los núcleos tienen un control muy débil sobre sus electrones más exteriores, ya que están demasiado alejados (como el ion I^-). Mientras, los átomos o iones que pueden causar grandes distorsiones tienen un gran **poder polarizante**. Generalmente esto se relaciona con cationes pequeños y con carga elevada, como el Al^{3+}.

Los compuestos en los que se combinan un catión pequeño y altamente cargado (polarizante) y un anión grande y polarizable tienden a tener enlaces con un considerable carácter covalente. El poder polarizante aumenta de izquierda a derecha en un período (cationes más pequeños y más cargados) y disminuye al bajar en el grupo (cationes más grandes).

Precisamente, debido a esto, no existe un enlace 100% iónico, sino que siempre existe un cierto carácter covalente, y se puede construir un diagrama con el % de cada tipo de enlace en función de la diferencia de electronegatividad.

Porcentaje de carácter iónico del enlace en función de la diferencia de electronegatividad (ΔEN)



Observa también el efecto de la polarizabilidad y el efecto polarizante

TEORÍA DE REPULSIÓN DE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (TRPECV)

Las excepciones de la regla del octeto, junto con la imposibilidad de poder conocer la estructura molecular, llevó a establecer un modelo cualitativo basado en la **repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV)**.

Esta teoría es un modelo usado en química para predecir la forma de las moléculas o iones poliatómicos a partir de las correspondientes estructuras de Lewis.

Como ayuda a la predicción de las formas de las moléculas, es útil utilizar la fórmula genérica $\mathbf{AX_nE_m}$ (donde A es el átomo central, X los átomos circundantes y E hace referencia a pares de electrones libres o solitarios) para identificar las diferentes combinaciones de átomos y pares solitarios unidos al átomo central. Las moléculas con la misma fórmula general $\mathbf{AX_nE_m}$ tendrán la misma geometría espacial al presentar una idéntica disposición electrónica.

Regla 1: *Las regiones de alta concentración de electrones (enlaces y pares solitarios sobre el átomo central) se repelen entre sí, y para minimizar sus repulsiones estas regiones se separan tanto como sea posible disponiéndose según la forma geométrica que así lo permita.*

Geometría base

Regla 2: *No hay distinción entre enlaces simples y múltiples: un enlace múltiple es tratado como una única región de alta concentración electrónica.*

Válida cualquier forma resonante

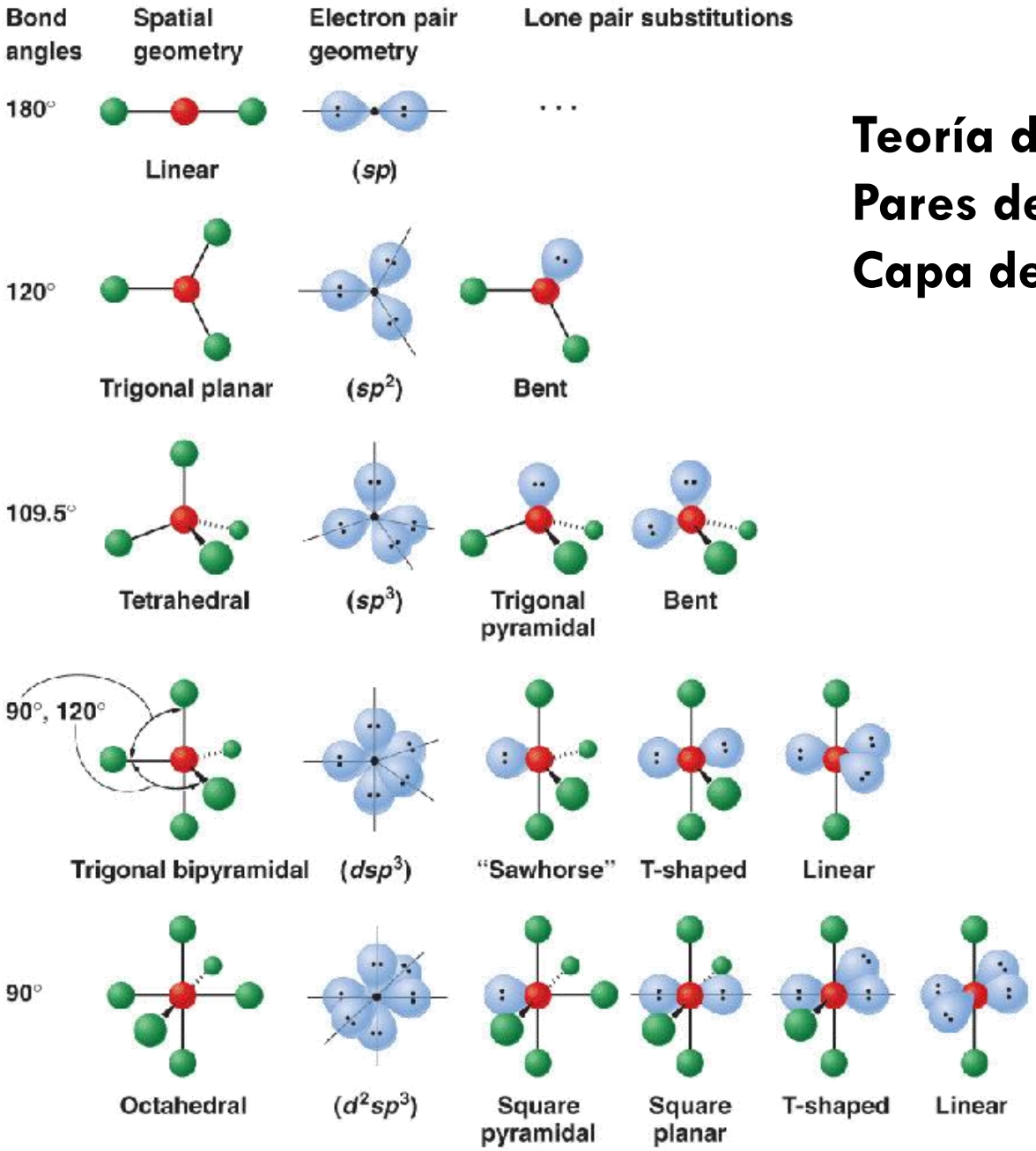
Regla 3: *Todas las regiones de alta densidad electrónica, pares solitarios y enlaces, se incluyen en la descripción de la disposición electrónica,* ***pero solo se consideran las posiciones de los átomos*** *cuando se identifica la forma de la molécula.*

Forma molecular final

Regla 4: *Las fuerza de las repulsiones se ordenan así: par solitario-par solitario > par solitario-par compartido > par compartido-par compartido.*

Ajustes finales de la geometría molecular

Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV)



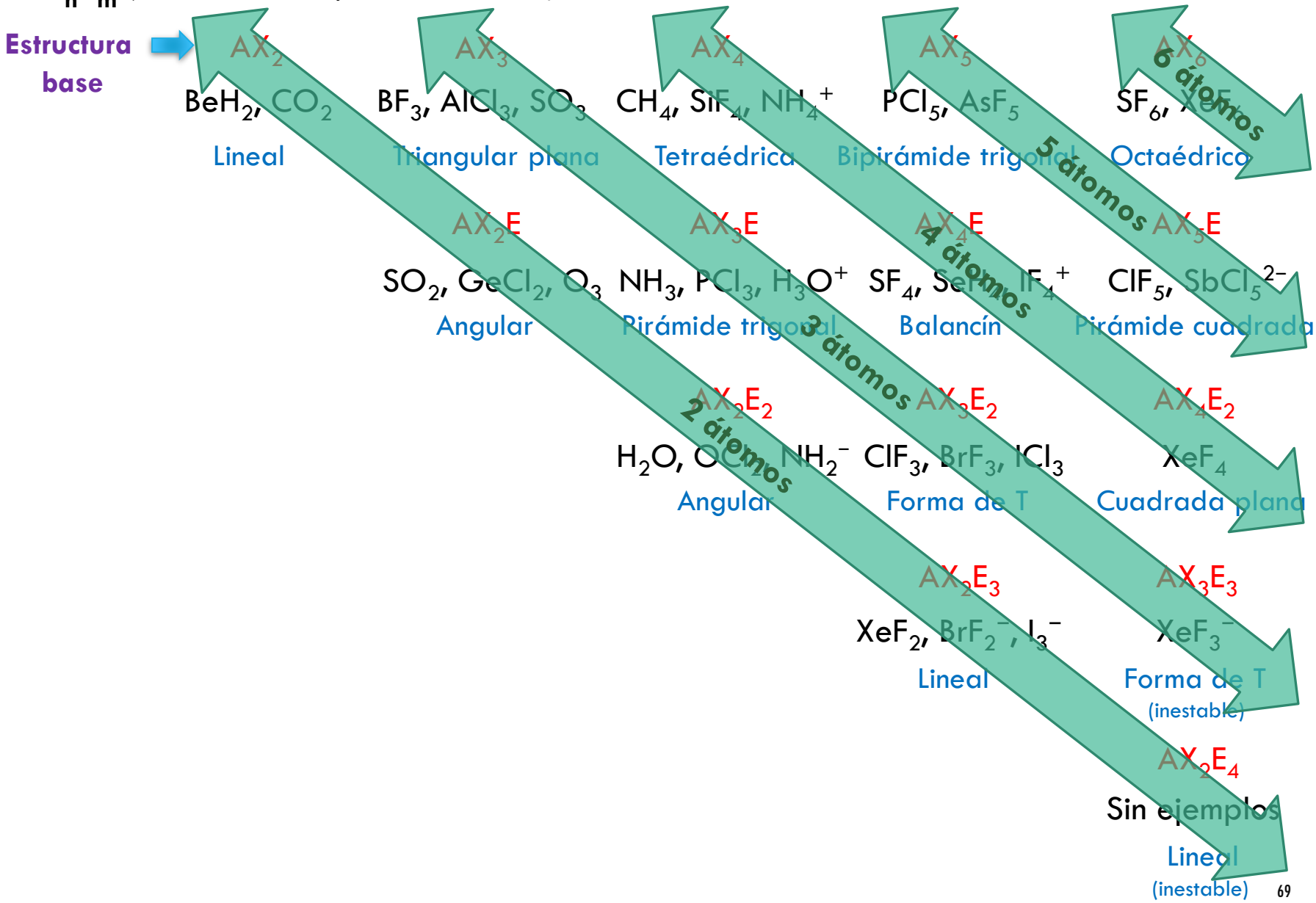
Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., Publishing as Benjamin Cummings

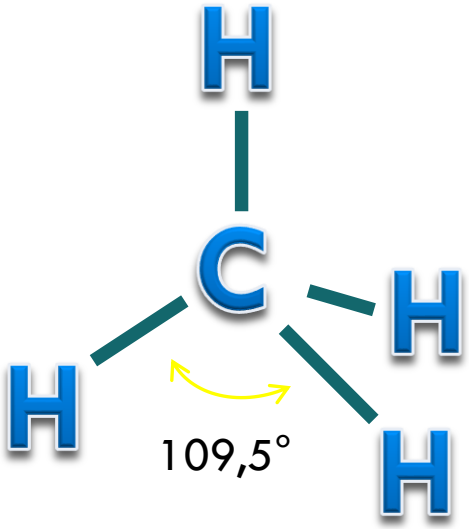
AX_nE_m (Para $2 \leq n \leq 6$ y hasta $n + m = 6$)

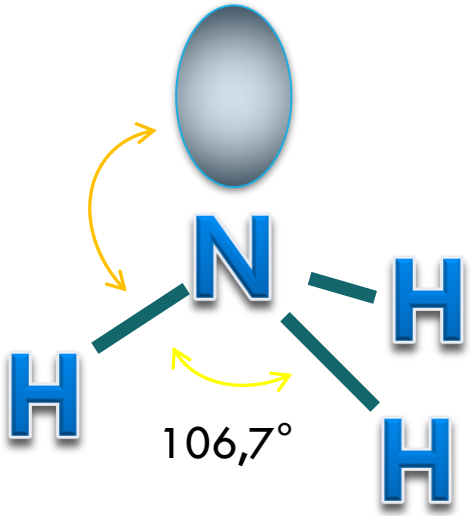
Estructura base ➡

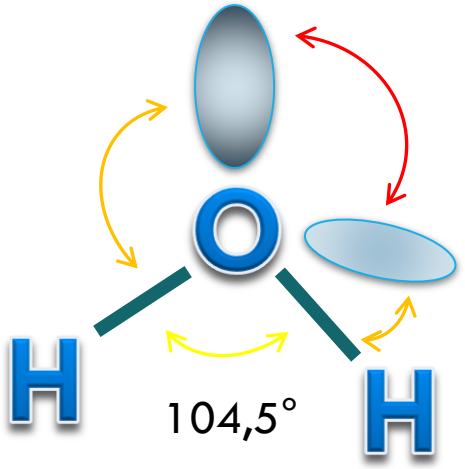
AX_2	AX_3	AX_4	AX_5	AX_6
BeH_2, CO_2	BF_3, $AlCl_3$, SO_3	CH_4, SiF_4, NH_4^+	PCl_5, AsF_5	SF_6, XeF_6
Lineal	Triangular plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
	AX_2E	AX_3E	AX_4E	AX_5E
	SO_2, $GeCl_2$, O_3	NH_3, PCl_3, H_3O^+	SF_4, SeH_4, IF_4^+	ClF_5, $SbCl_5^{2-}$
	Angular	Pirámide trigonal	Balancín	Pirámide cuadrada
		AX_2E_2	AX_3E_2	AX_4E_2
		H_2O, OCl_2, NH_2^-	ClF_3, BrF_3, ICl_3	XeF_4
		Angular	Forma de T	Cuadrada plana
			AX_2E_3	AX_3E_3
			XeF_2, BrF_2^-, I_3^-	XeF_3^-
			Lineal	Forma de T (inestable)
				AX_2E_4
				Sin ejemplos
				Lineal (inestable)

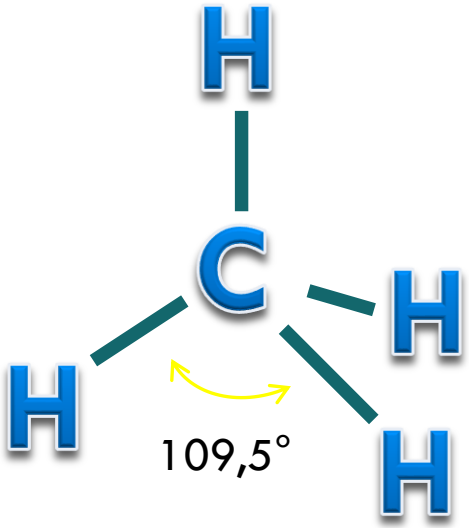
AX_nE_m (Para $2 \leq n \leq 6$ y hasta $n + m = 6$)

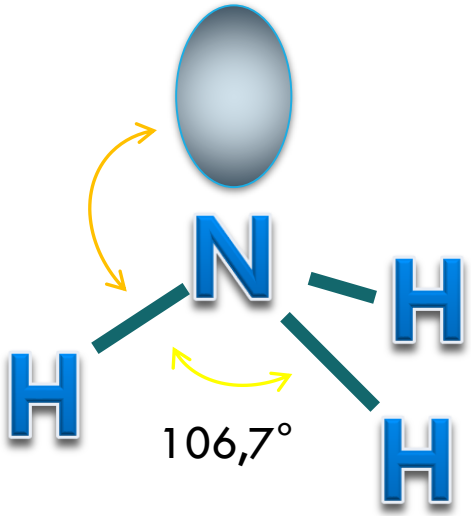


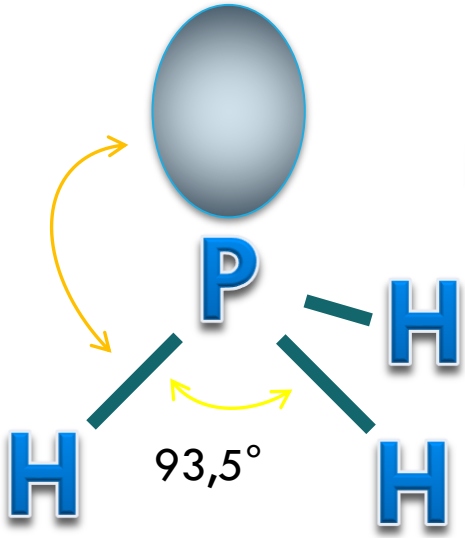

H
C
H
H
H
109,5°

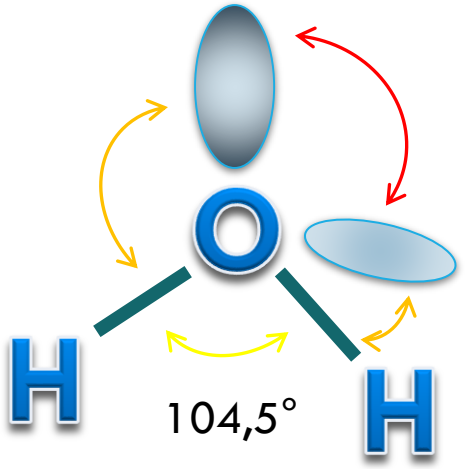

N
H
H
H
106,7°

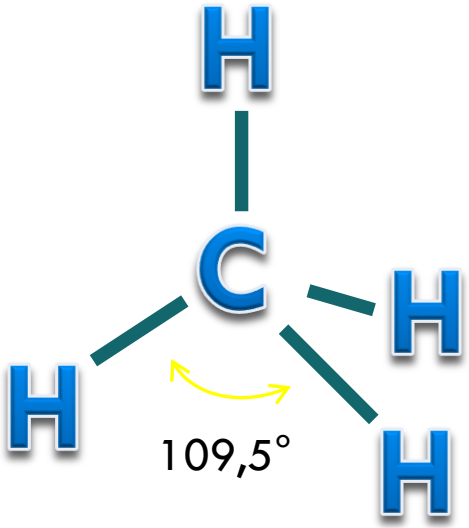

O
H
H
104,5°

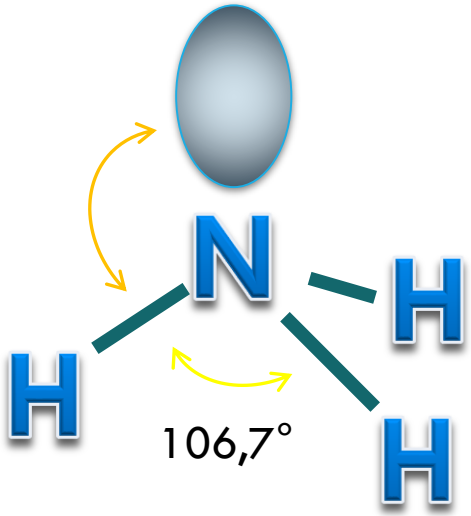

H
C
H
H
H
109,5°

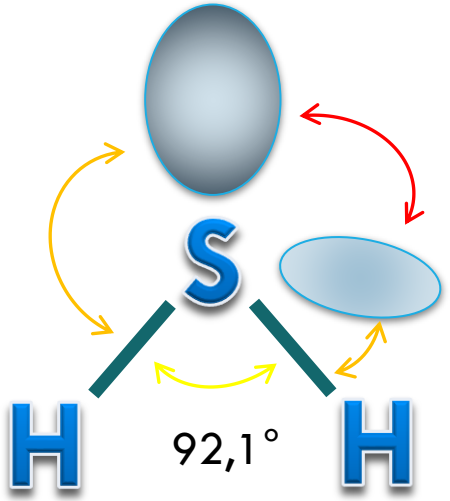

N
H
H
H
106,7°

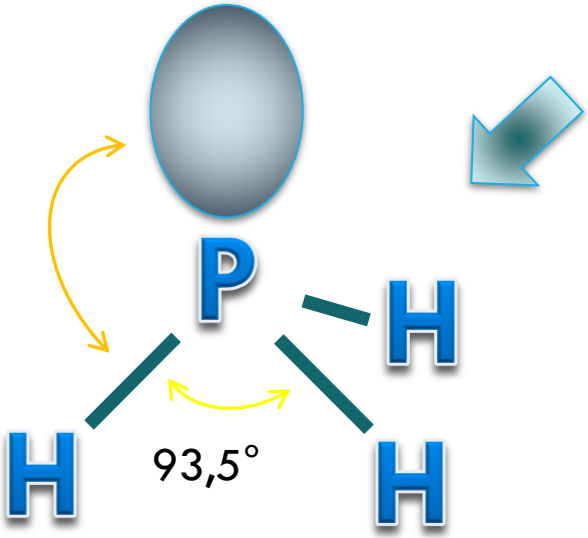

P
H
H
H
93,5°

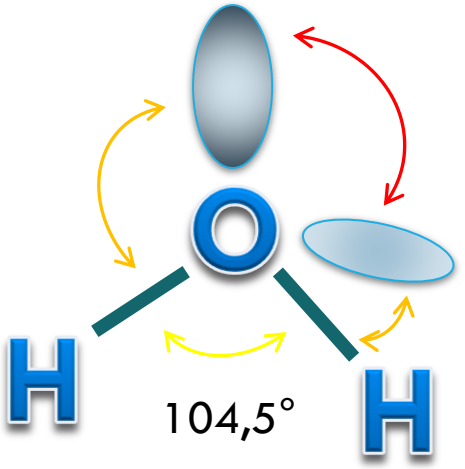

O
H
H
104,5°


H
C
H
H
H
109,5°


N
H
H
H
106,7°


S
H
H
92,1°


P
H
H
H
93,5°


O
H
H
104,5°

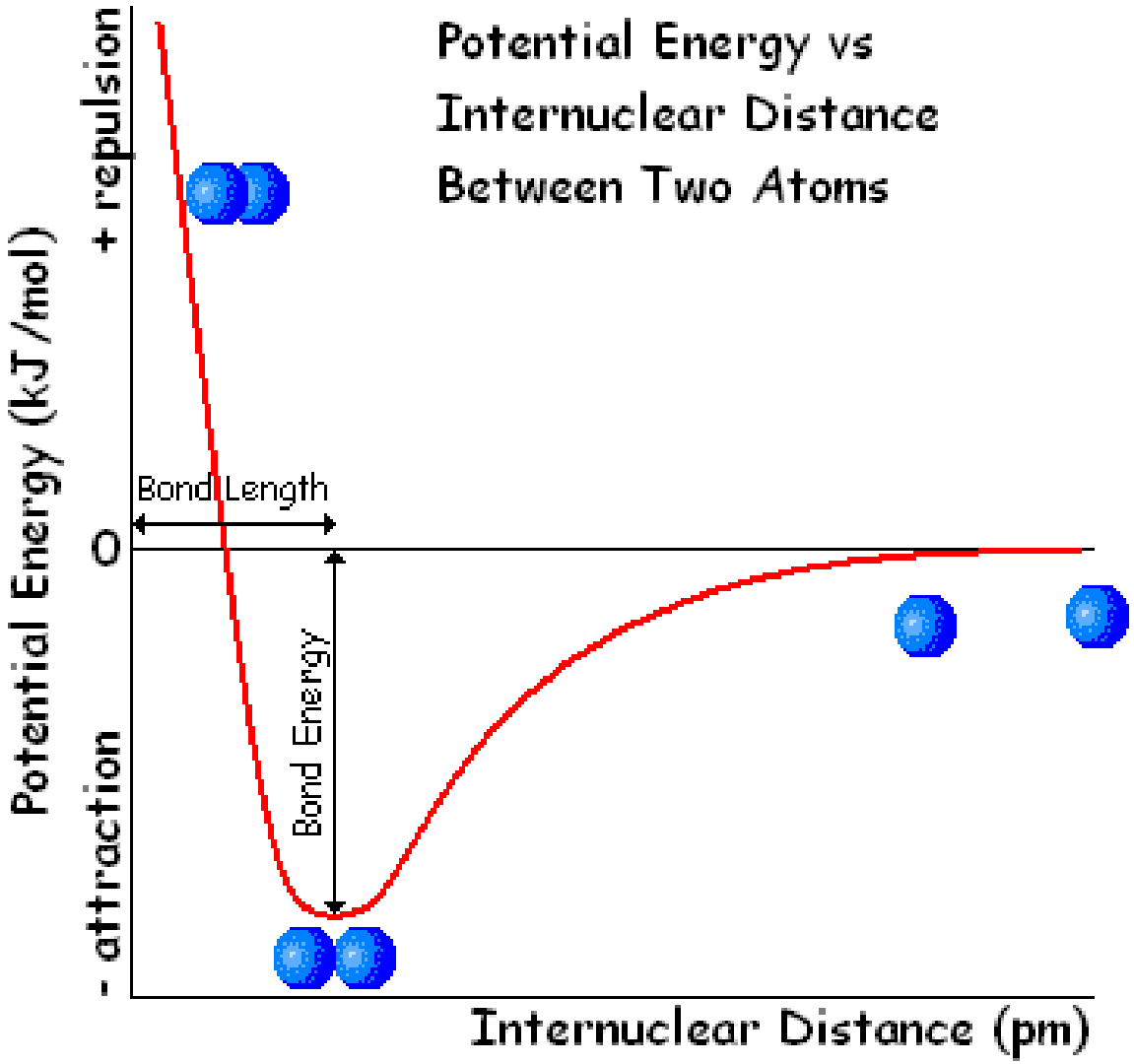
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (TEV)

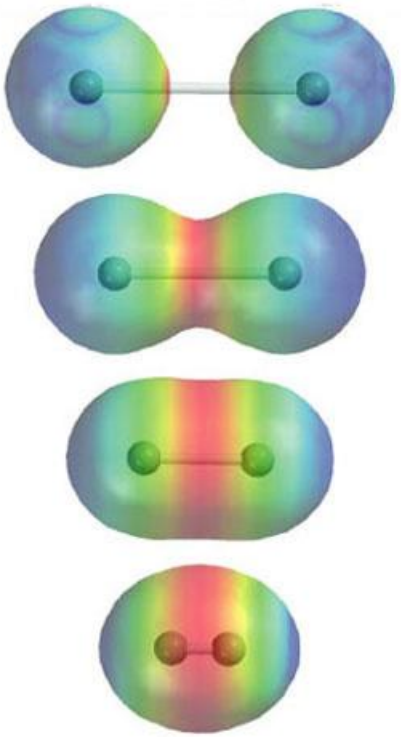
La TRPECV es una aproximación cualitativa y fenomenológica hacia la estructura molecular, pero es intuitiva y no tiene en cuenta la estructura orbital de los átomos interactuantes.

No explica por qué existen los enlaces químicos ni nada acerca de sus propiedades (enlaces similares con características muy diferentes (H_2 436.4 kJ/mol y 74 pm; F_2 150.6 kJ/mol y 142 pm) o de las moléculas que los contienen.

La teoría del enlace de valencia establece:
a) que los electrones de una molécula ocupan los orbitales atómicos de partida.
b) que el enlace se establece por compartición de electrones de la capa de valencia mediante solapamiento orbital.
c) que su formación implica un cambio de energía potencial que lleva a un mínimo (distancia de equilibrio).
d) que la geometría molecular surge mediante hibridación orbital (sp^i y sp^id^k).
e) Los efectos de resonancia electrónica explican muchas propiedades moleculares.

Diagrama de energía potencial en un enlace

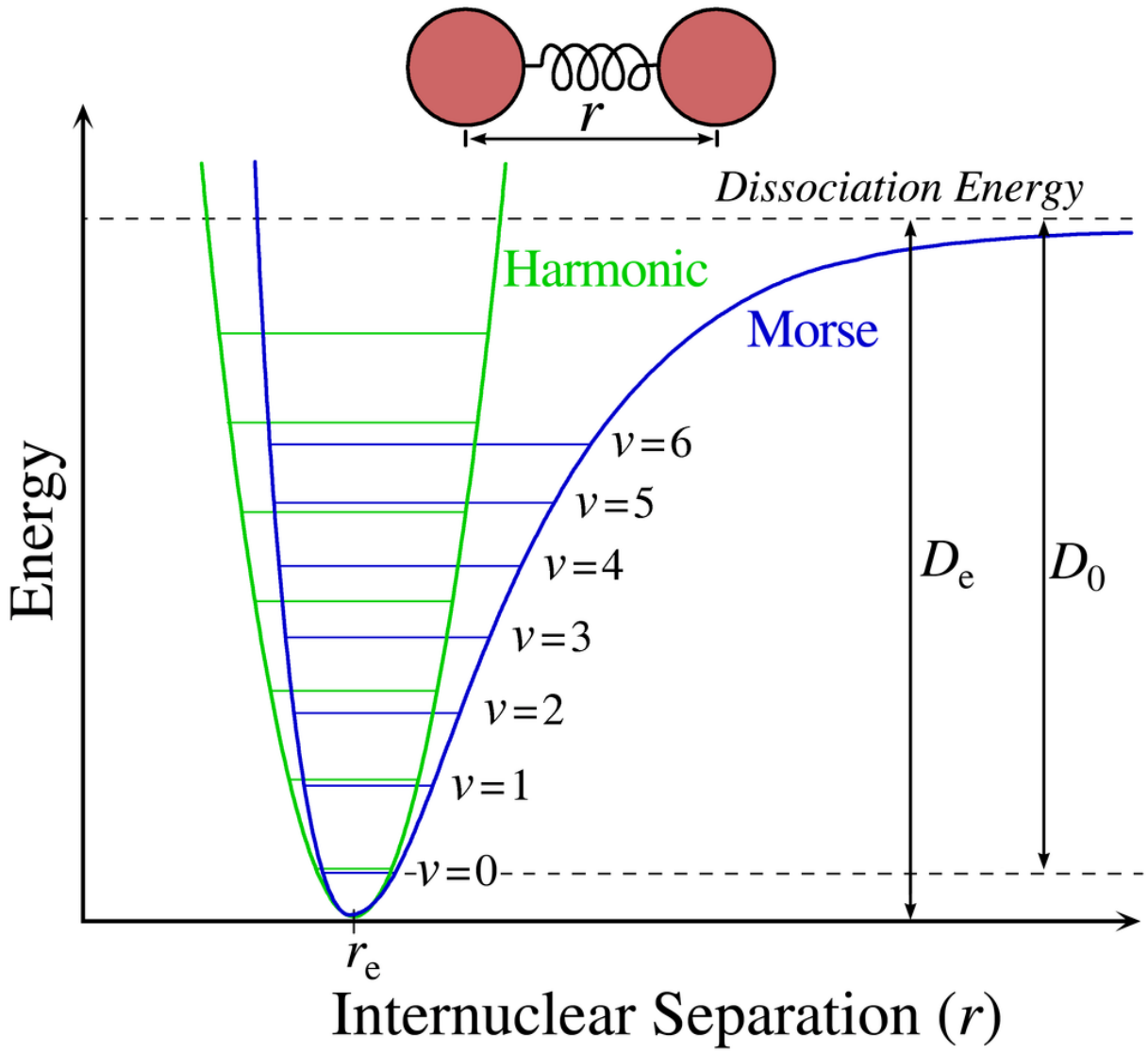




Potencial de Morse

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

$$a = \sqrt{k_e/2D_e},$$

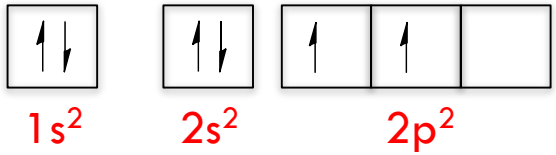


Graphical depiction of the Morse potential with a harmonic potential for comparison. Created by Mark Somoza March 26 2006.

HIBRIDACIÓN ORBITAL

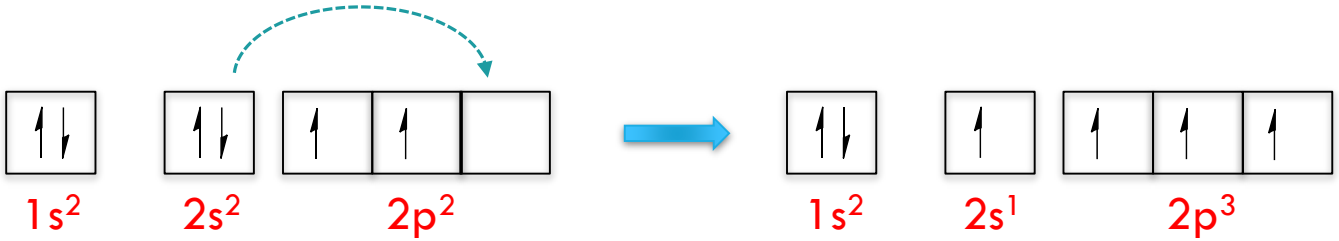
Consideremos la molécula CH_4

El C, de configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, con dos electrones desapareados, debería formar solo 2 enlaces con el hidrógeno para dar la molécula CH_2, manteniendo así un par de electrones libre (geometría angular).



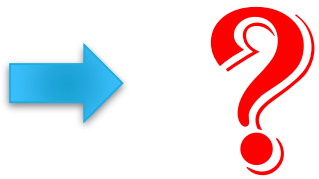
Sin embargo, esta especie (carbeno) es altamente inestable, mientras que el CH_4 sí es una molécula estable y común.

Para explicar los cuatro enlaces del metano, podemos promover un electrón del orbital 2s al 2p, con lo que tendríamos 4 electrones desapareados dispuestos a formar enlace.



Pero eso daría lugar a tres enlaces iguales (con los orbitales p) y uno diferente (con el orbital s). No obstante, se sabe que los cuatro enlaces en el metano son completamente equivalentes.

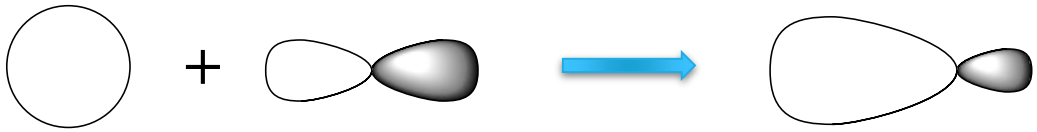
Pero eso daría lugar a tres enlaces iguales (con los orbitales p) y uno diferente (con el orbital s). No obstante, se sabe que los cuatro enlaces en el metano son completamente equivalentes.

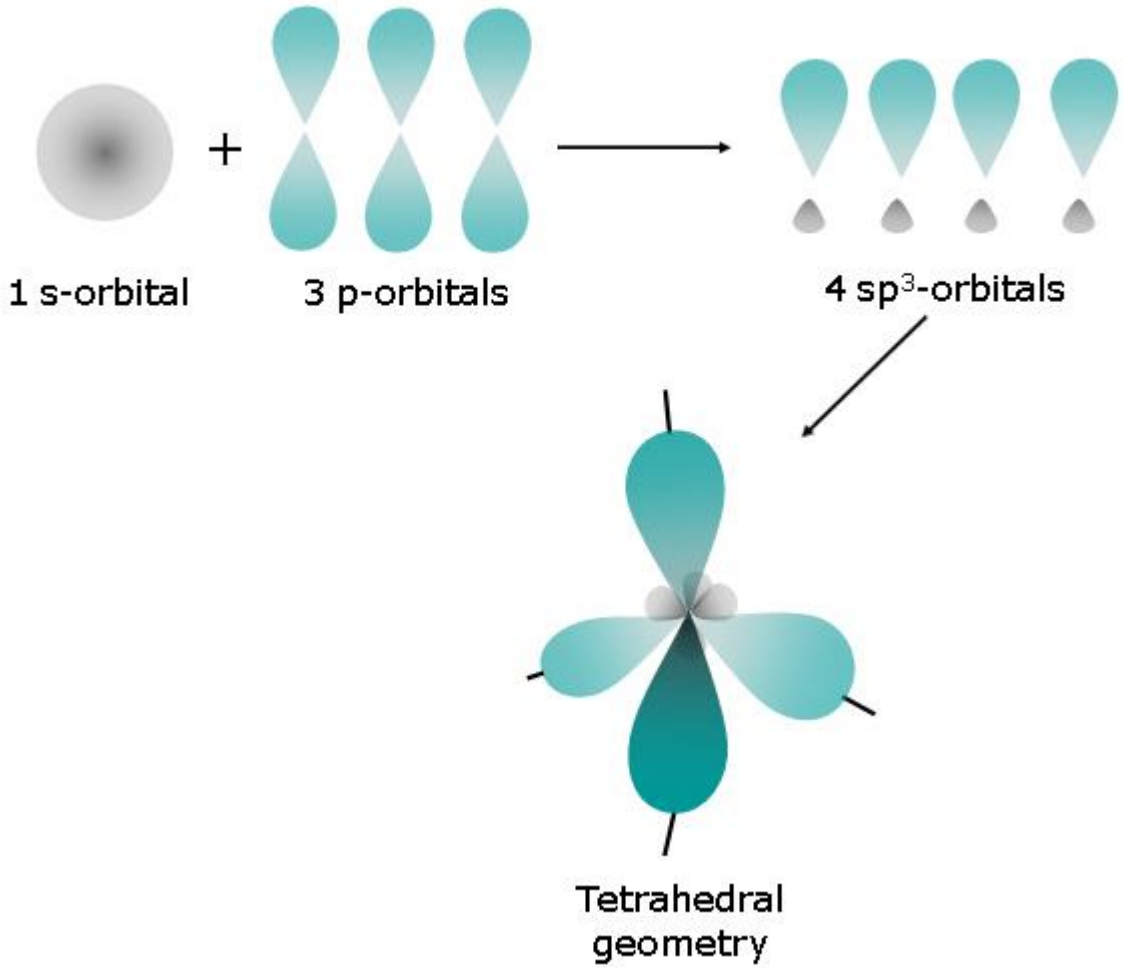


El conjunto orbital s + 3p se hibrida para dar lugar a 4 nuevos orbitales equivalentes entre sí → **orbitales híbridos sp^3**

La energía necesaria para promover un electrón a orbitales p se compensa por la formación de los híbridos (Principio de Conservación de la Energía)

Al ser equivalentes, ocuparían en el espacio los vértices de un tetraedro (mínima repulsión), y tendrían un 75% de carácter p y un 25% de carácter s, por lo que su forma está muy focalizada según la dirección del enlace.




1 s-orbital
3 p-orbitals
4 sp3-orbitals
Tetrahedral
geometry

Híbridos sp^2

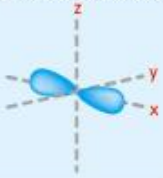
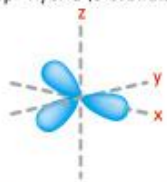
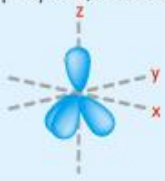
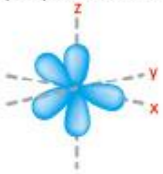
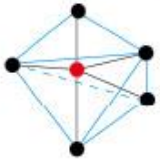
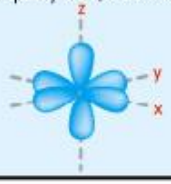
Si los orbitales a hibridar son el conjunto s + 2p, se generarían 3 **orbitales híbridos sp^2** equivalentes, quedando un orbital p puro libre, que se dispondrían formando un triángulo equilátero, junto con un orbital p perpendicular al plano formado por aquellos. Estos híbridos tendrían un 67% de carácter p y un 33% de carácter s, por lo que su forma está algo más extendida en el espacio.

Híbridos sp

Si los orbitales a hibridar son el conjunto s + p, se generarían 2 **orbitales híbridos sp** equivalentes que se dispondrían linealmente según la dirección del enlace, quedando dos orbitales p puros libres (cada uno sobre un orbital sp) perpendiculares a dicha línea. Los híbridos sp tienen un 50% de carácter p y un 50% de carácter s, por lo que estarían más difusos en el espacio.

En el caso de otras combinaciones, la mecánica es similar.

Tipos de orbitales híbridos

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 *s* orbital & 1 *p* orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	linear
1 *s* orbital & 2 *p* orbitals	sp^2 hybrid (3 orbitals) 	3	trigonal planar
1 *s* orbital & 3 *p* orbitals	sp^3 hybrid (4 orbitals) 	4	tetrahedral
1 *s* orbital & 3 *p* orbitals & 1 *d* orbital	dsp^3 hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 *s* orbital & 3 *p* orbitals & 2 *d* orbitals	d^2sp^3 hybrid (6 orbitals) 	6	octahedral

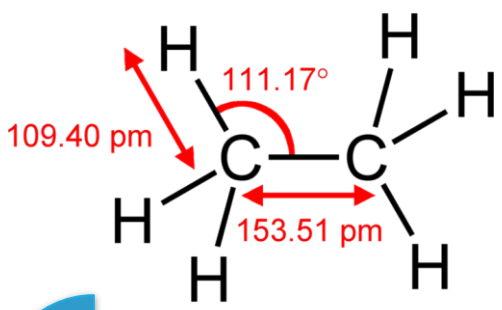
Hibridación es el término que se utiliza para explicar la particular geometría molecular a partir de la *mezcla de orbitales atómicos para generar un conjunto de* ***orbitales híbridos****, tantos como orbitales atómicos se combinan.*

ESTRUCTURAS BASE
la diferente sustitución por átomos, llevará a las formas moleculares finales.

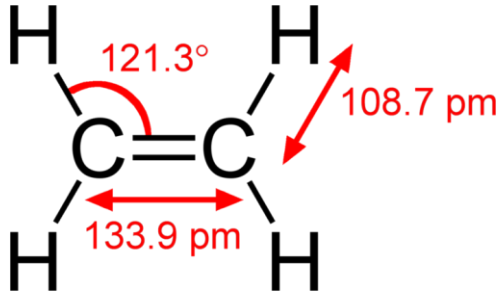
Ejemplos
sp: $BeCl_2$ / sp^2: BF_3 / sp^3: CH_4 y NH_3
sp^3d: PCl_5 / sp^3d^2: SF_6

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

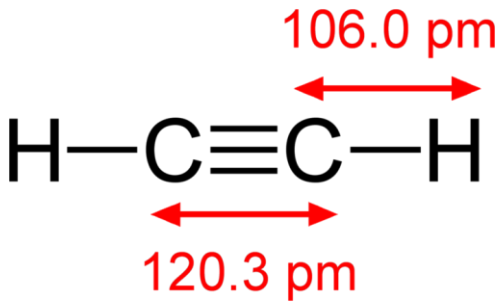
Ejemplo con el C: Etano, Etileno (Eteno) y Acetileno (Etino)



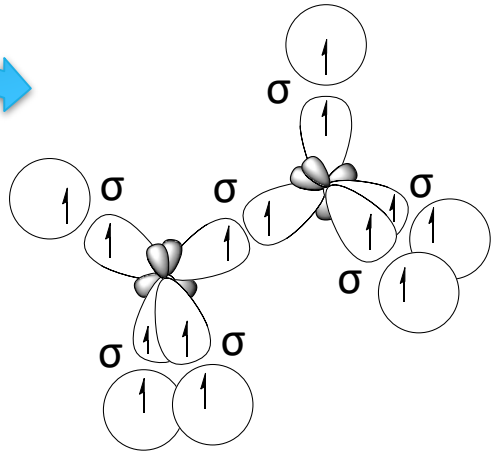
Etano



Etileno (eteno)

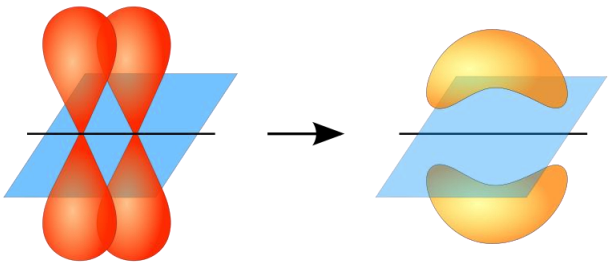


Acetileno (etino)

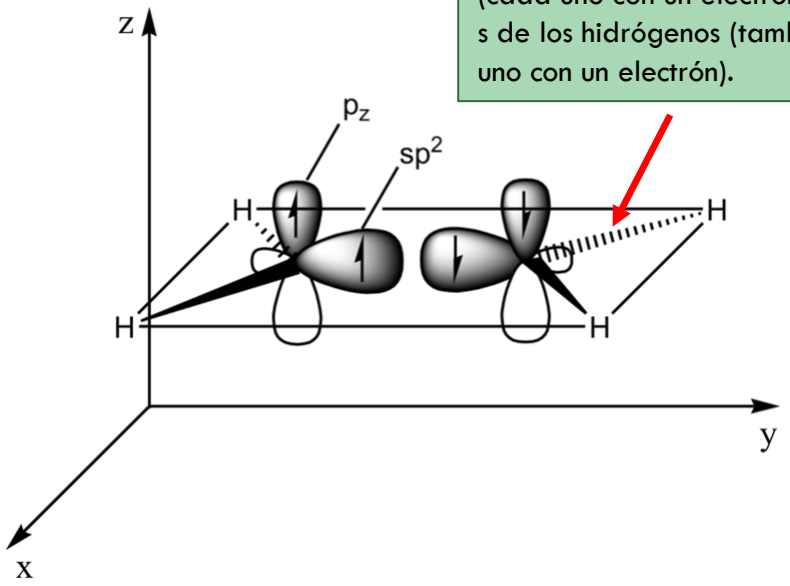


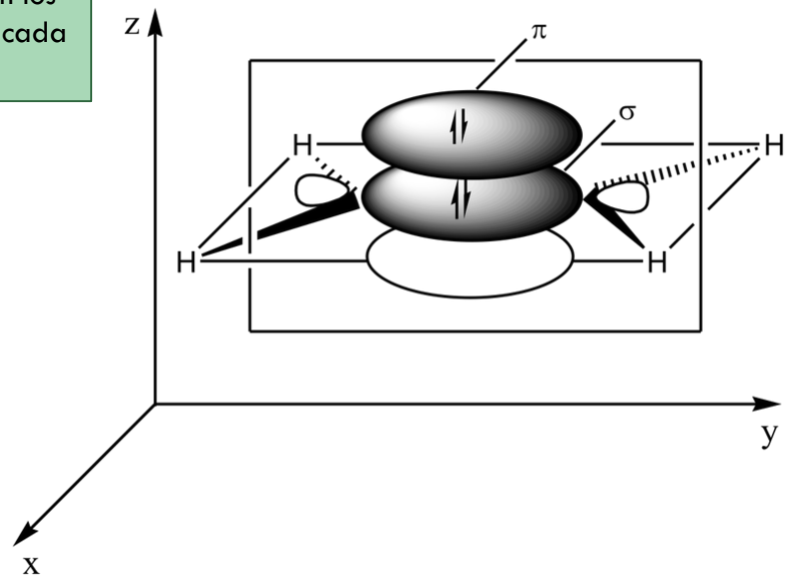
Los enlaces de tipo sigma (σ) son aquellos que se establecen según la línea que une las posiciones atómicas, y permiten la libre rotación de los grupos así unidos (a menos que existan restricciones externas, como en el caso del BINOL, dando lugar a lo que se conoce como **atropoisomería**).

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π



Cada enlace con los hidrógenos se forma por combinación de los restantes híbridos sp^2 del carbono (cada uno con un electrón) con los s de los hidrógenos (también cada uno con un electrón).

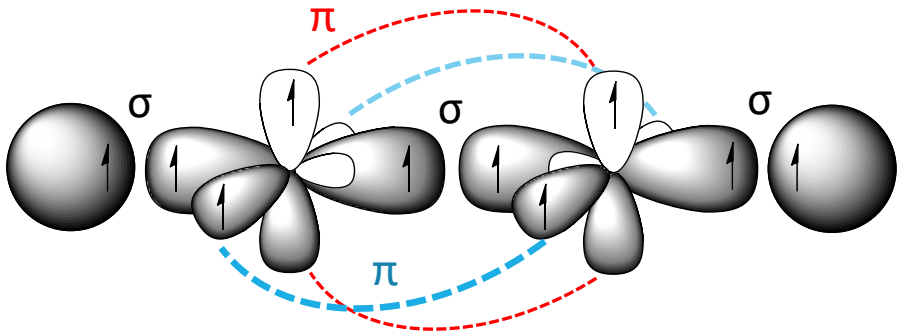




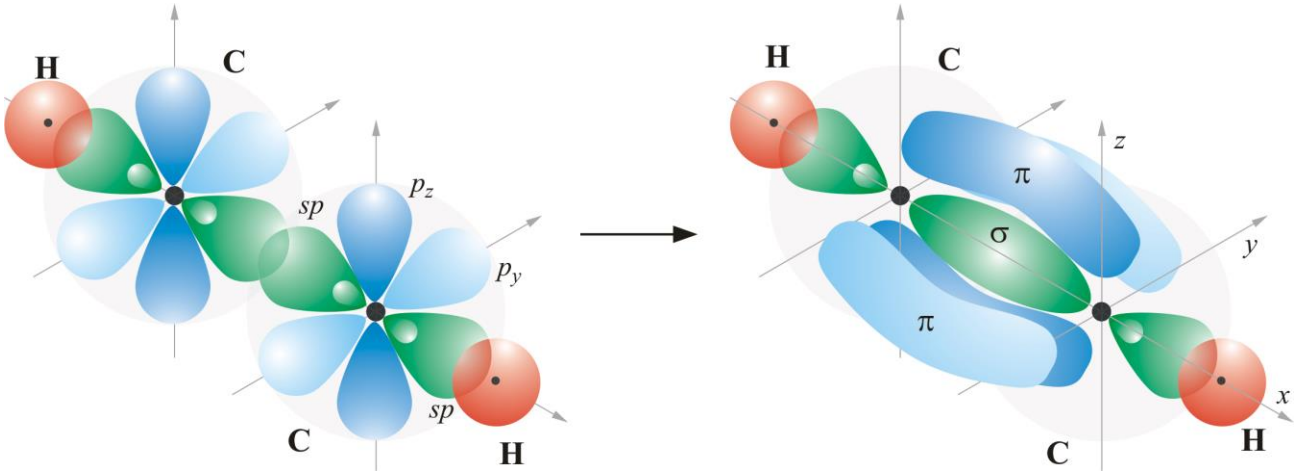
La presencia de orbitales p perpendiculares da lugar a la posibilidad de formación de enlaces de tipo pi (π) que se establecerían de forma lateral sobre la línea de unión de las posiciones atómicas, quedando por encima y por debajo del plano molecular. La energía de este tipo de enlace es menor que el sigma ya que el solapamiento orbital es también menor al tratarse de un acercamiento lateral. De ahí que las energías de enlace para un enlace doble no sean exactamente el doble que las de uno sencillo, sino algo menor.

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

….en el caso de tener dos orbitales p disponibles, se puede formar un triple enlace envolviendo la zona del enlace sigma a lo largo de dicha dirección.



En los dobles y triples enlaces no puede haber libre rotación a menos que se rompan estos comunicándoles la suficiente energía.



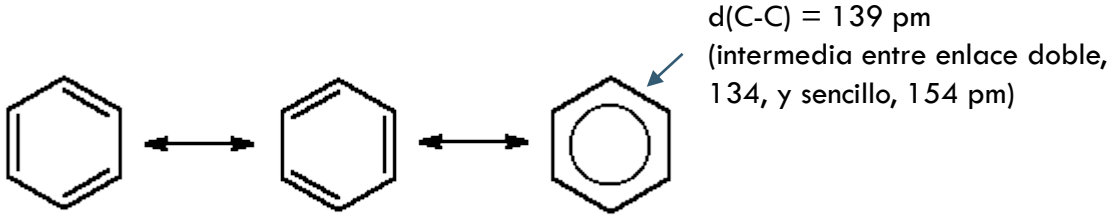
E. Generalic, http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=triple+bond

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

El caso del CO_2 es peculiar. Tenemos dos conjuntos de dobles enlaces independientes que, por la propia distribución orbital, son necesariamente perpendiculares entre sí. En este caso, el carbono presenta una hibridación sp mientras que los oxígenos presentan una sp^2, según la TEV.

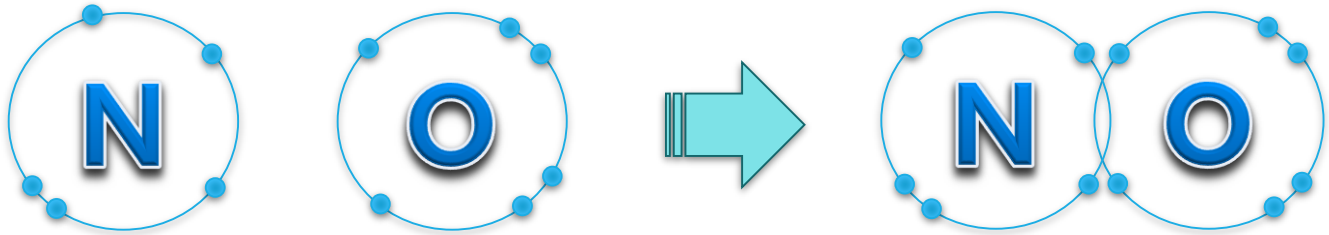
Resonancia

La molécula de benceno se construye fácilmente mediante enlaces dobles y simples colocados de forma alternante hasta formar un hexágono. Pero es fácil imaginar una forma resonante donde enlaces dobles y sencillos se inviertan. Lo que lleva a una imagen deslocalizada de la nube electrónica perteneciente a los dobles enlaces. De hecho, esa es la imagen más real del benceno, constatándose que todas las distancias carbono-carbono son idénticas.

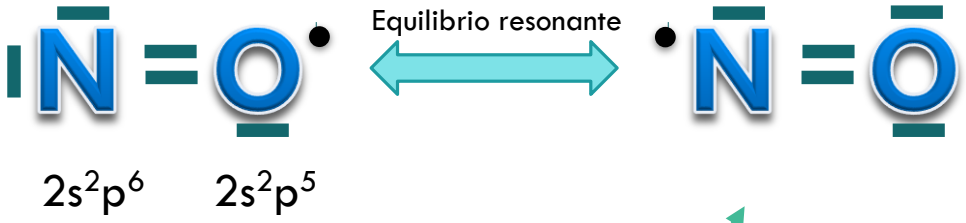


La resonancia se establece cuando la nube pi de un enlace múltiple puede deslocalizarse en una estructura. Este fenómeno puede darse entre dobles enlaces alternos, entre un doble enlace y una carga positiva, entre un doble enlace y un orbital vacío, entre un doble enlace y una carga negativa, entre un par de electrones libres y un enlace contiguo, y entre un enlace y un átomo adyacente, principalmente.

NO·



$2s^2p^3$ $2s^2p^4$ $2s^2p^5$ $2s^2p^6$



$2s^2p^6$ $2s^2p^5$

Formas resonantes: para una misma estructura, diferentes maneras de distribuir los electrones a su alrededor. Son formas límite que aluden a una realidad mixta.

CUESTION

¿Cuántas formas resonantes son previsibles para el anión nitrato?

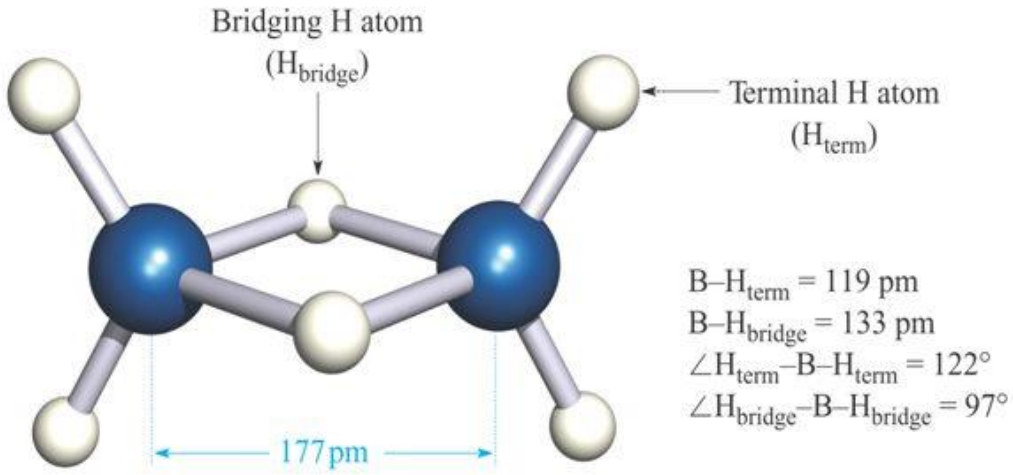
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA

Esto explica la geometría, las diferentes posibilidades de enlace para un mismo átomo, las longitudes de enlace relativas, la fortaleza de enlace relativa, etc.

Pero hay muchas deficiencias ya que no cuantifica las distancias de enlace, las energías de estos, ni el fenómeno de la resonancia. No explica la hipervalencia de determinados átomos, ni el magnetismo de las sustancias (como el paramagnetismo del O_2) ni otras propiedades moleculares, así como tampoco puede justificar el enlace de moléculas exóticas como el diborano, el CH_5^+, etc.

Todas estas deficiencias se solventan mediante la **Teoría de Orbitales Moleculares,** cuya descripción cuántica rigorosa (resolviendo la ecuación de ondas de Schrödinger,) nos permite acceder a una innumerable variedad de parámetros y propiedades atómicas y moleculares que nos permiten acercarnos de verdad a este micromundo.

Diborano



The structure of B_2H_6 determined by electron diffraction.

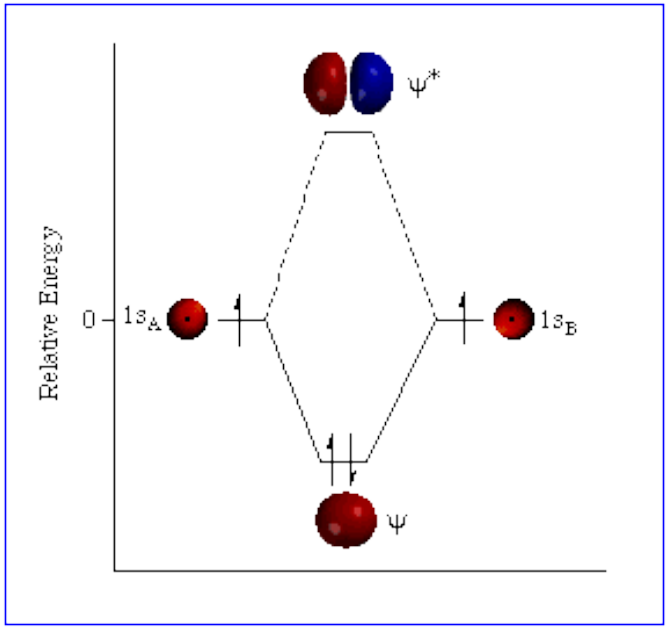
Catherine E. Housecroft and Alan G.Sharpe: *Inorganic Chemistry* 2e © Pearson Education 2005

Teoría de OOMM

Los orbitales atómicos se combinan linealmente para formar orbitales moleculares (método CLOA). En estos orbitales los electrones pertenecen a la molécula en su conjunto, es decir, se mueven bajo la influencia de todos los núcleos.

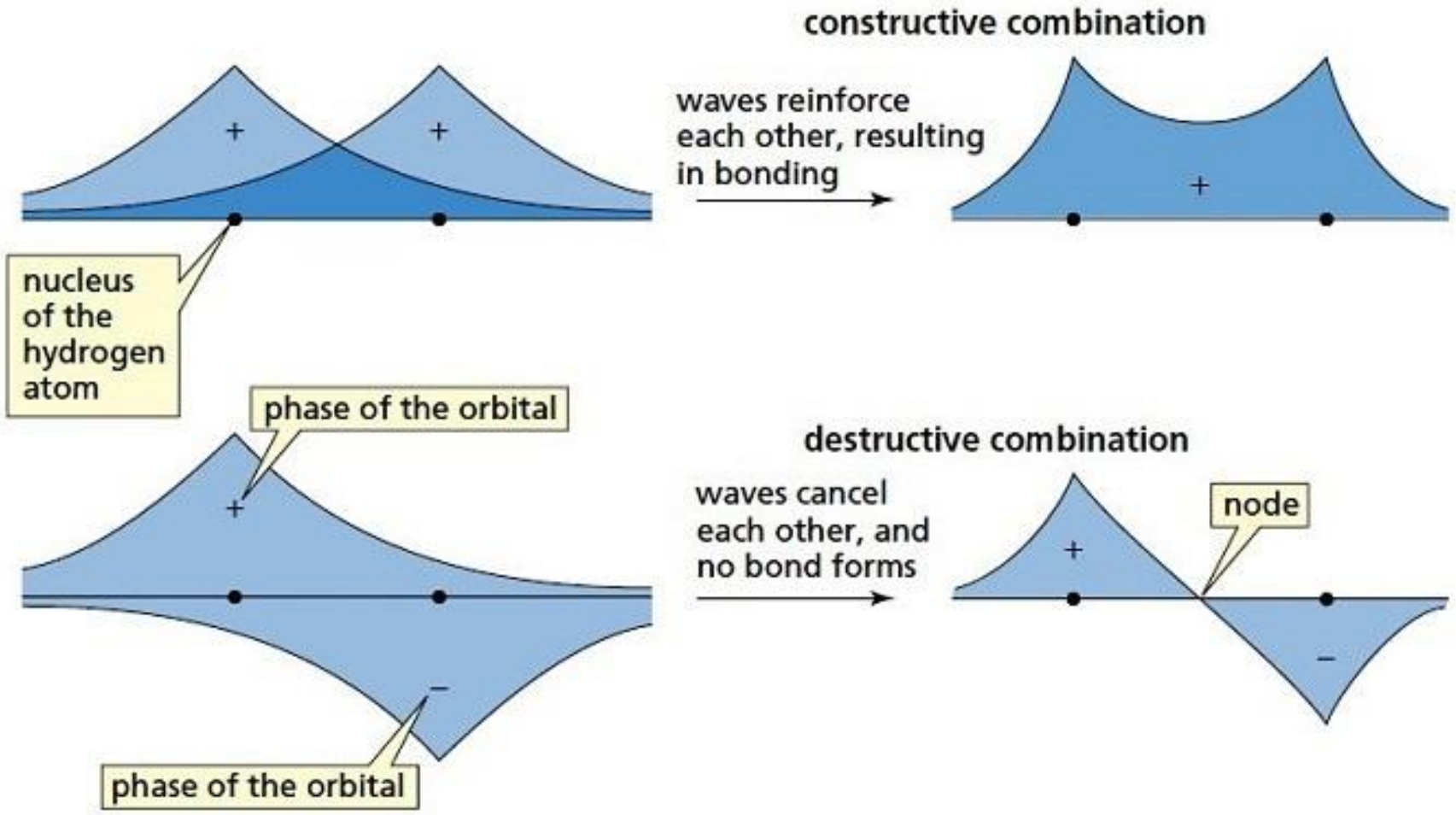
$$\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$$

Cada orbital molecular se forma como resultado de la interferencia constructiva o destructiva de las funciones de onda correspondientes a los orbitales atómicos interactuantes de partida. Así, dos OOAA se combinan para generar una pareja de OOMM: uno **enlazante** (porque la presencia de electrones en él favorece el enlace) de más baja energía que los atómicos de partida, correspondiente a la interferencia constructiva, y otro **antienlazante** (porque la presencia de electrones en él favorece la disociación del enlace) de más alta energía, correspondiente a la destructiva. Se debe preservar el principio de conservación de la energía.



Conservación de la energía:

$$E_{SA} + E_{SB} = E_{\psi} + E_{\psi*}$$



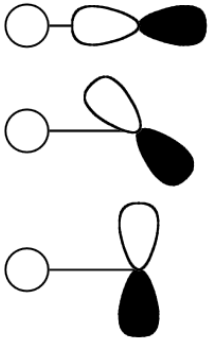
© 2012-2014 Kshitij Education India Private Limited.

Teoría de OOMM

Dos OOAA interaccionarán para dar un OM si:

1) tienen la misma simetría
2) la energía entre ellos no es muy diferente
3) el solapamiento orbital es adecuado

Al igual que en la TEV, los electrones se establecen llenando los orbitales de más baja energía, respetando el principio de exclusión de Pauli (solo dos electrones por orbital con m_s diferente) y el de máxima multiplicidad de Hund (a igualdad de energía, los electrones prefieren estar en orbitales diferentes, es decir, desapareados).



Solapamiento máximo

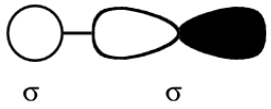
Solapamiento intermedio

Solapamiento nulo

Solapamiento =

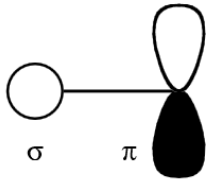
$$\int_{\text{todo el espacio}} \Psi_A \cdot \Psi_B \cdot dV$$

Grupo de simetría lineal ($D_{\infty h}$ o $C_{\infty v}$)



Misma simetría

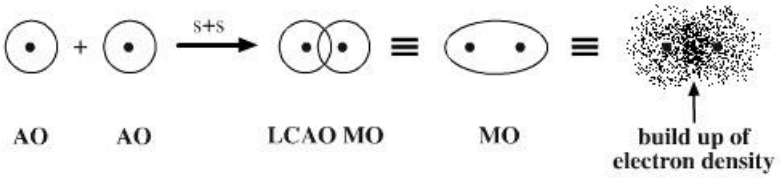
Solapamiento ≠ 0

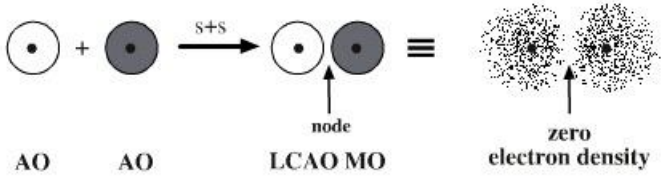


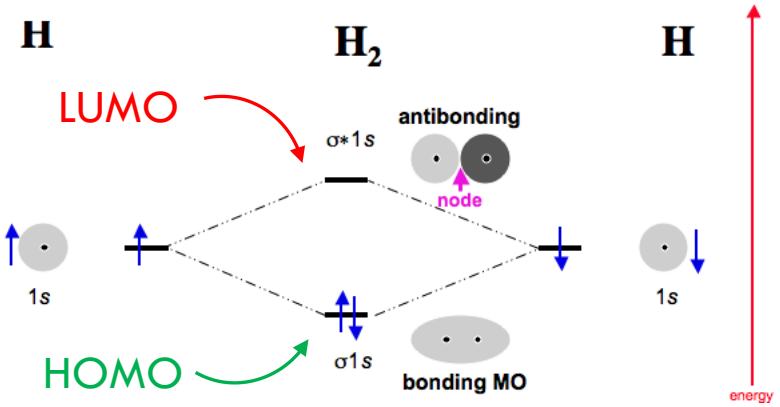
Distinta simetría

Solapamiento = 0

Teoría de Orbitales Moleculares

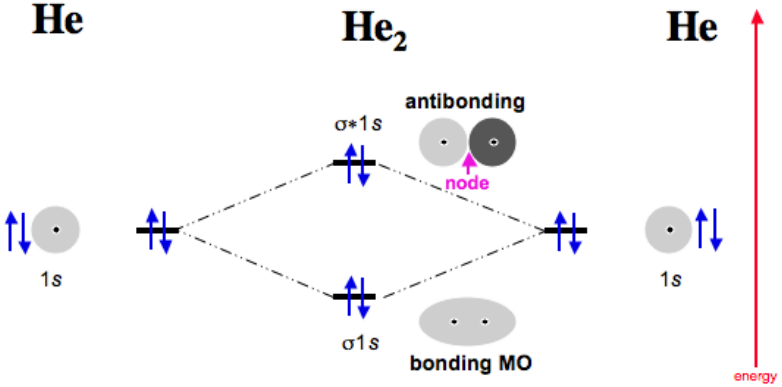






O.E. = 1

Molécula de H_2

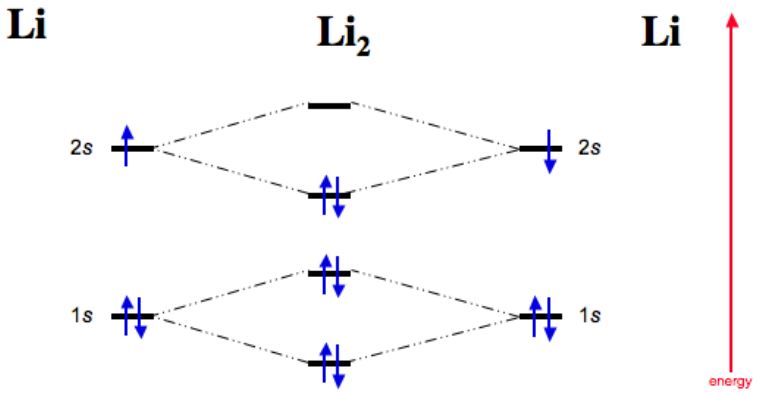


O.E. = 0

Molécula de He_2

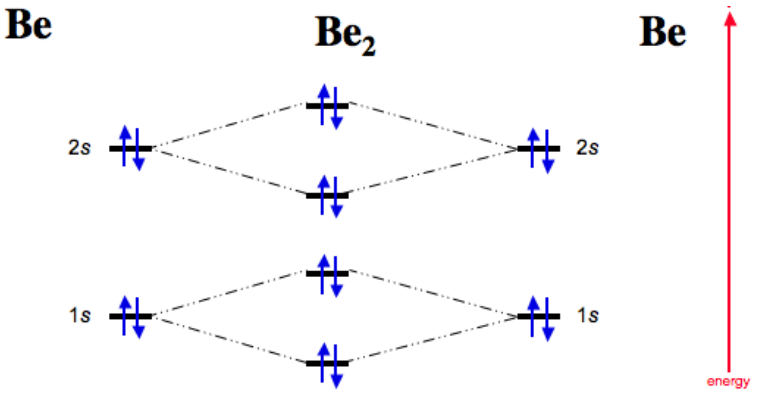
$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{electrones en orbitales enlazantes} - \text{electrones en orbitales antienlazantes}}{2}$$

Teoría de Orbitales Moleculares



Molécula de Li_2

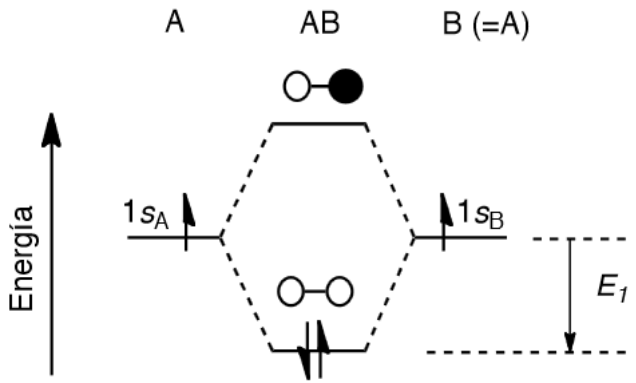
O.E. = 1



Molécula de Be_2

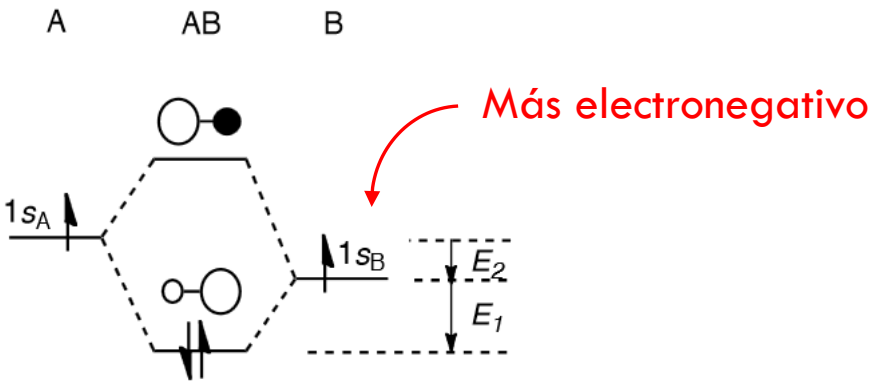
O.E. = 0

Teoría de Orbitales Moleculares: Moléculas heteronucleares



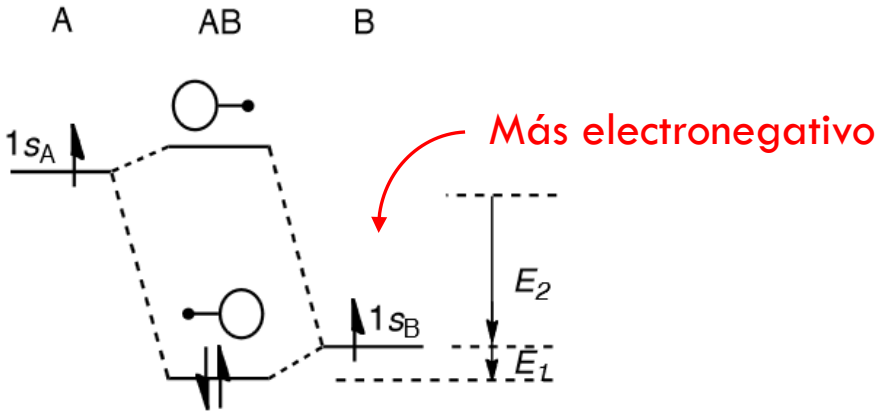
Enlace apolar

E de enlace = $2E_1$



Enlace polar
(parcialmente iónico, $A^{\delta+}B^{\delta-}$)

E de enlace = $2E_1 + E_2$

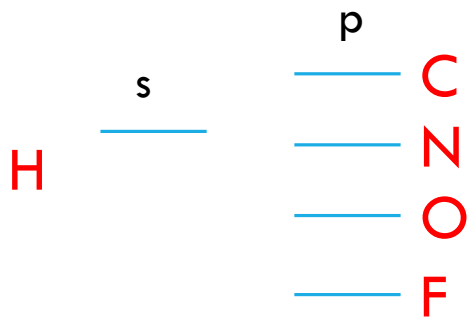


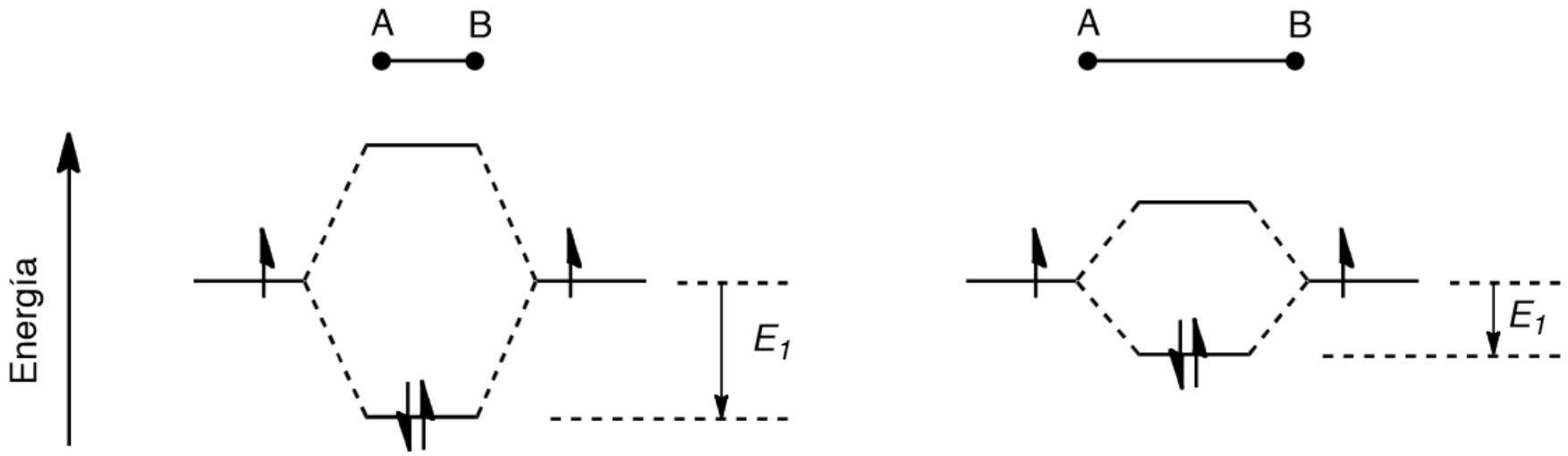
Enlace principalmente iónico (A^+B^-)

E de enlace = $2E_1 + E_2$

$E_2 >> E_1$

Energía relativa





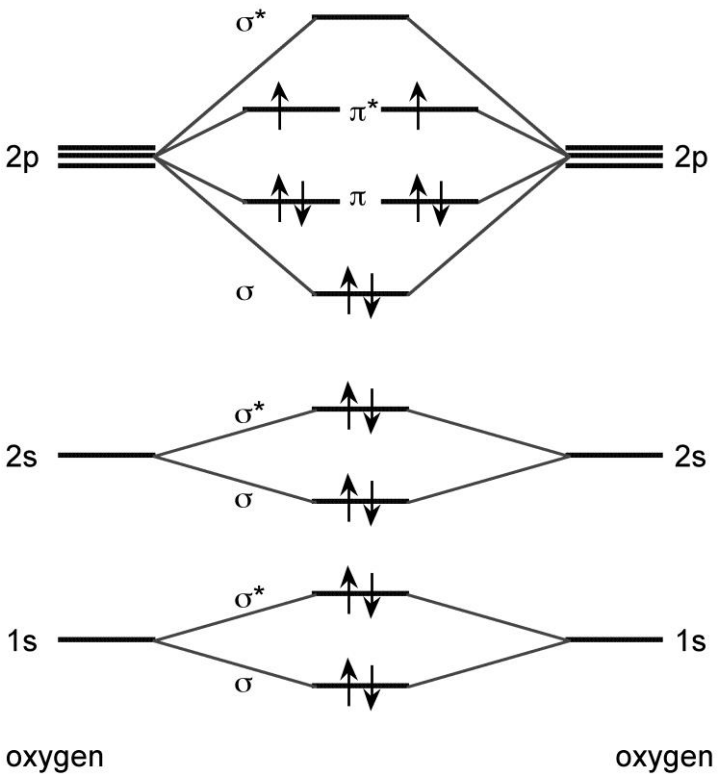
Distancia corta
Mayor solapamiento entre OA
Enlace más fuerte (E_1 mayor)

Distancia larga
Menor solapamiento entre OA
Enlace más débil(E_1 menor)

Por eso el enlace HF es mucho más fuerte que el HI
135 frente a 71 Kcal mol^{-1}

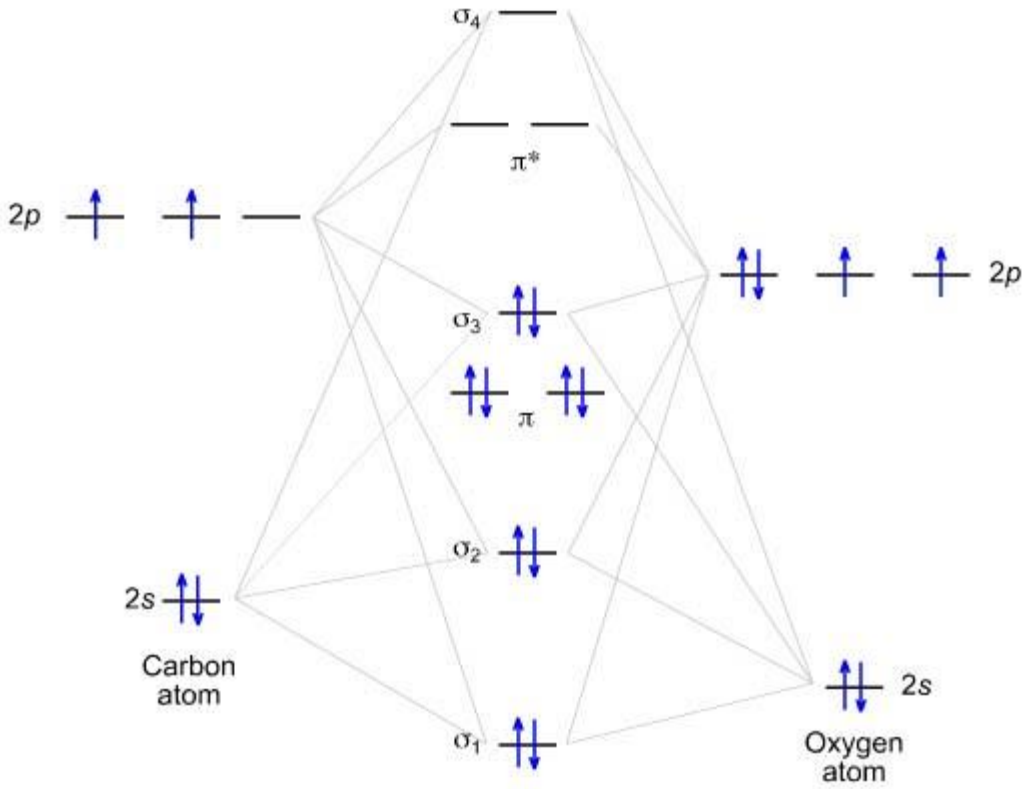
Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula de O_2



O.E. = 2

Molécula de CO



O.E. = 3

La teoría de OO. MM. predice el paramagnetismo de la molécula de oxígeno y un orden de enlace 3 para el monóxido de carbono.

Teoría de Orbitales Moleculares: Resumen

- Los OM se construyen mediante combinaciones lineales de OA de valencia procedentes de dos o más átomos.
- El número de OM que se forman es igual al número de OA que se combinan.
- Para que haya un buen solapamiento, las energías de los OA que se combinan deben ser comparables.
- Solo se combinan los OA que, además de una energía adecuada, poseen la misma simetría.
- La energía de los OM aumenta, para el mismo tipo de orbitales (σ o π), con el número de nodos.
- Los electrones provenientes de los OA se colocan en los OM por orden creciente de energía cumpliendo el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

ENLACE METÁLICO

La formación de entidades moleculares discretas surge, en la mayoría de los casos, de la unión covalente entre átomos de diferente naturaleza, o si son iguales, entre no metales.

En otros casos, se producen enlaces que se extienden indefinidamente en las tres direcciones del espacio, dando lugar a empaquetamientos más o menos compactos. El carbono puro (diamante) es un buen ejemplo. Sin embargo, el carbono diamante es un buen aislante de la electricidad, mientras que el grafito, con una estructura hexagonal en capas, es conductor (cuando cambia la forma de cristalización de un elemento puro se habla de **alotropía**. Para un compuesto, se habla de **polimorfismo**) .

El silicio, el germanio y el estaño gris (alfa), todos con estructura tipo diamante, son semiconductores. El estaño blanco (beta) y el plomo, sin embargo, son conductores.

Los metales además son buenos conductores del calor, tienen brillo metálico y son dúctiles y maleables

ENLACE METÁLICO

Para explicar las propiedades características de los metales, se estableció el modelo del **mar (o nube) de electrones** es el más aceptado. En este modelo, los electrones de valencia más débilmente ligados al átomo se encuentran libremente vagando (como una nube) por la red metálica generada por el ordenamiento espacial de los cationes formados al perderse dichos electrones. De este modo todo el conjunto de los iones positivos del metal queda unido mediante la nube de electrones con carga negativa que los envuelve.

Los empaquetamientos que encontramos habitualmente en los metales son los compactos (hexagonal y cúbico) y el cúbico centrado en el cuerpo, es decir, de alta densidad.

ENLACE METÁLICO

Sin embargo, este modelo no explica bien algunas propiedades como el calor específico (que debería ser mayor según este modelo) o el hecho de que, según este modelo, la fuerza del enlace debería aumentar con el número de electrones de valencia y, por tanto, los puntos de fusión.

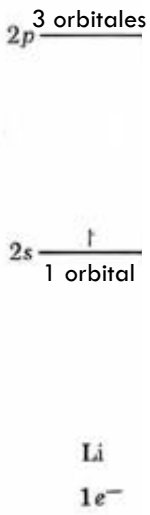
ENLACE METÁLICO

Sin embargo, este modelo no explica bien algunas propiedades como el calor específico (que debería ser mayor según este modelo) o el hecho de que, según este modelo, la fuerza del enlace debería aumentar con el número de electrones de valencia y, por tanto, los puntos de fusión.

Teoría de OOMM

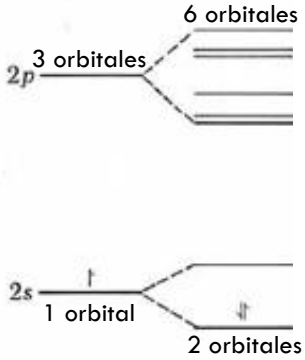
ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

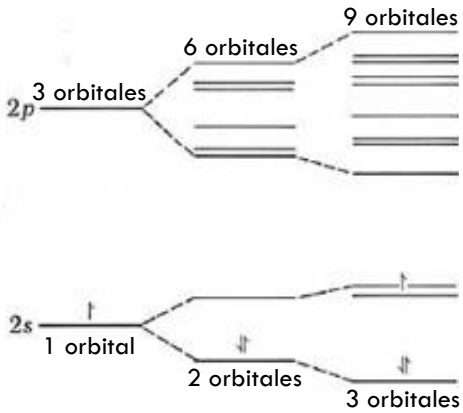
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



Li	Li_2
$1e^-$	$2e^-$

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

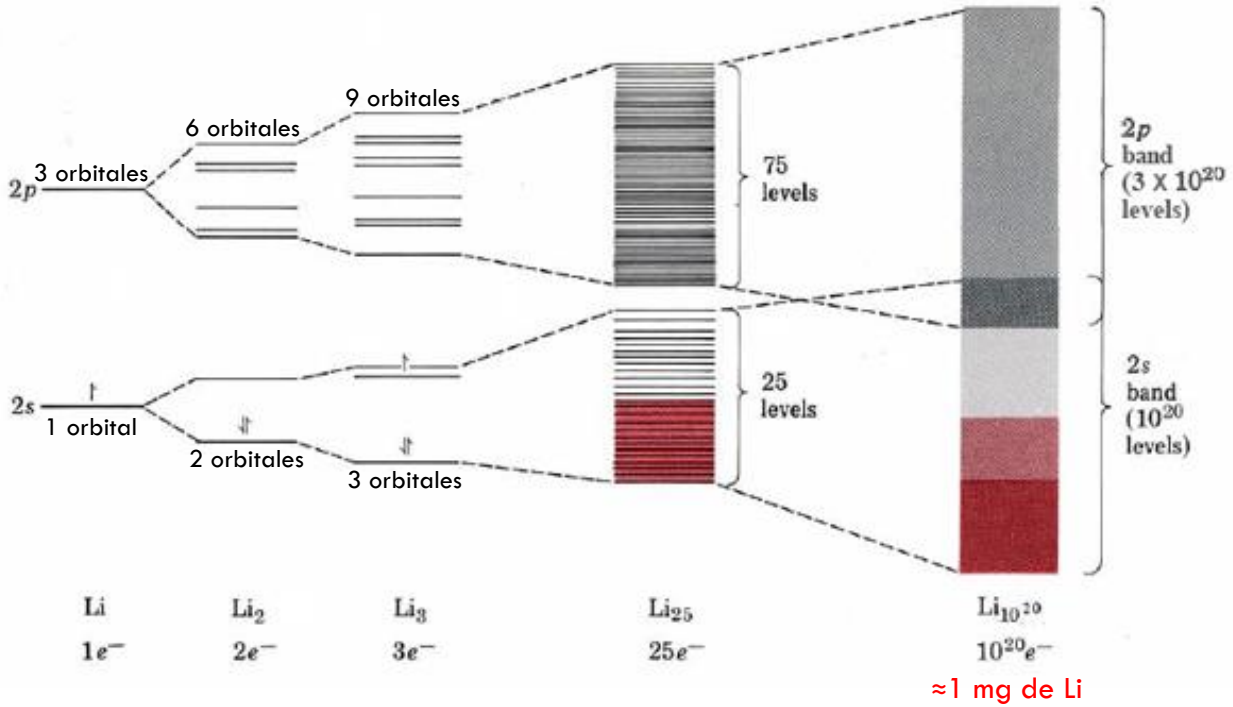
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



Li	Li_2	Li_3
$1e^-$	$2e^-$	$3e^-$

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

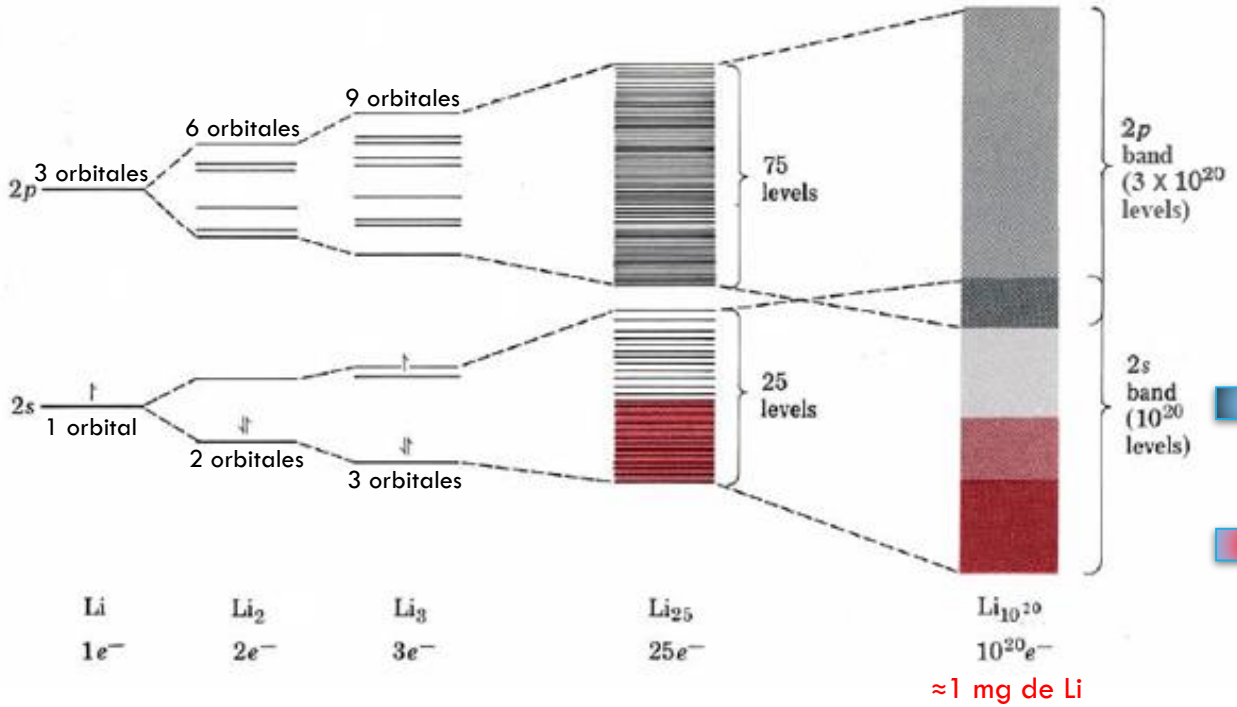
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas.** Es el modelo aceptado actualmente.



≈1 mg de Li

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas.**
Es el modelo aceptado actualmente.

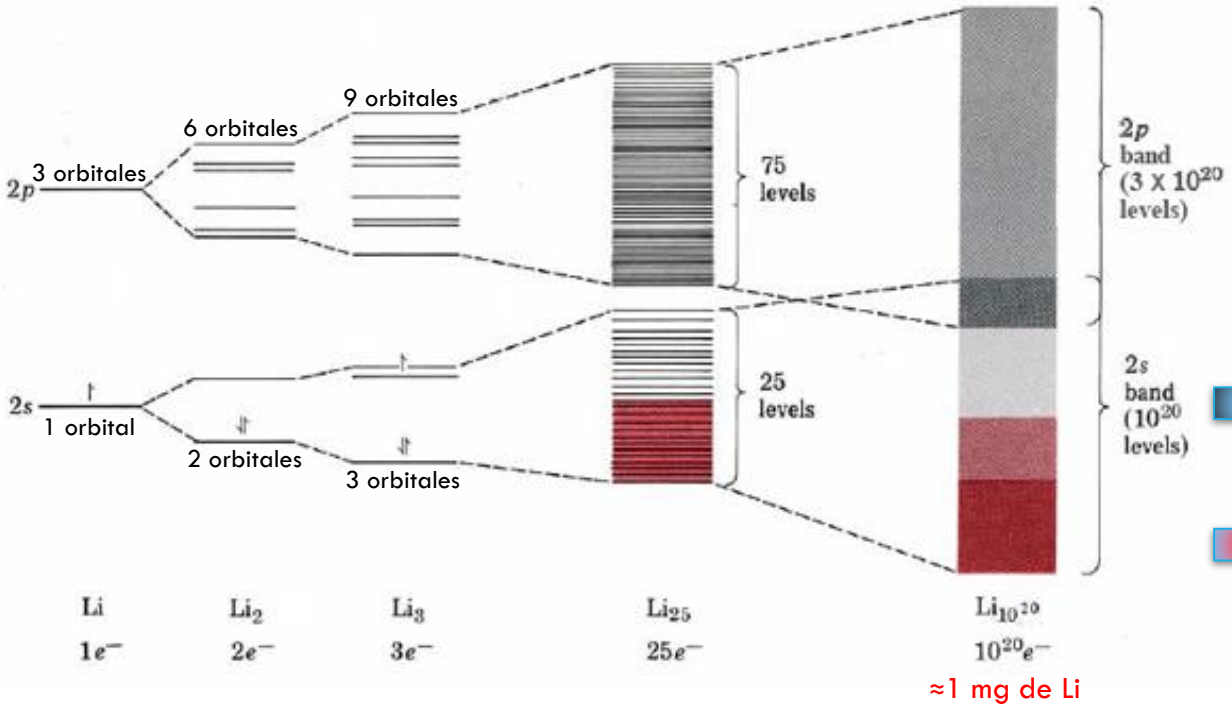


Banda de conducción (orbitales semivacíos donde los electrones pueden moverse libremente). **Responsable de las propiedades.**

Banda de valencia (donde se encuentran los electrones). **Responsable del enlace.**

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas.** Es el modelo aceptado actualmente.

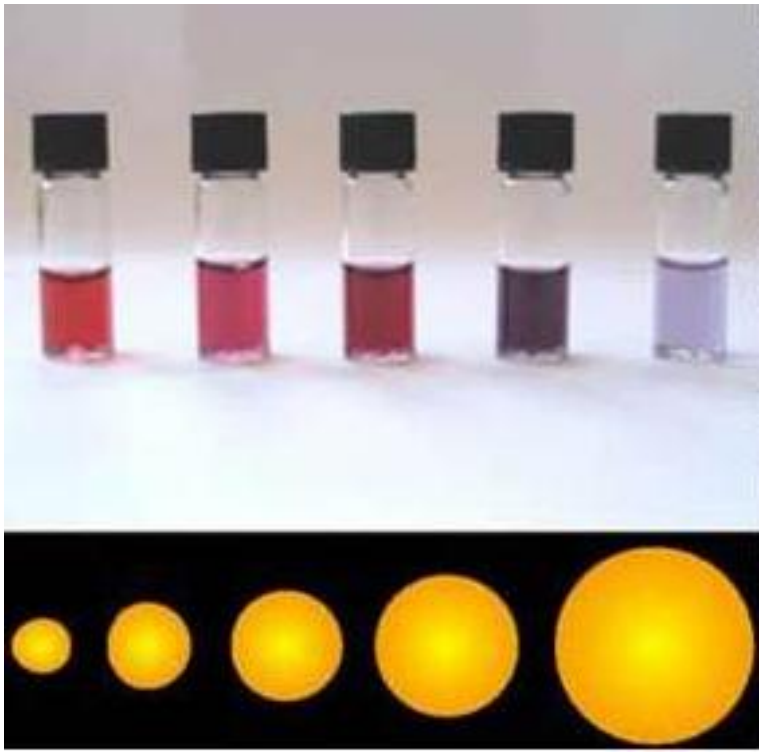


Banda de conducción (orbitales semivacíos donde los electrones pueden moverse libremente). **Responsable de las propiedades.**

Banda de valencia (donde se encuentran los electrones). **Responsable del enlace.**

La formación de una banda no es una característica del átomo sino del elevado número de átomos que participan en el enlace a nivel de estructura. Un átomo de oro NO tiene las misma propiedades que una nanopartícula, ni esta las mismas que el oro metálico.

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS



5 nm ⟷ 90 nm

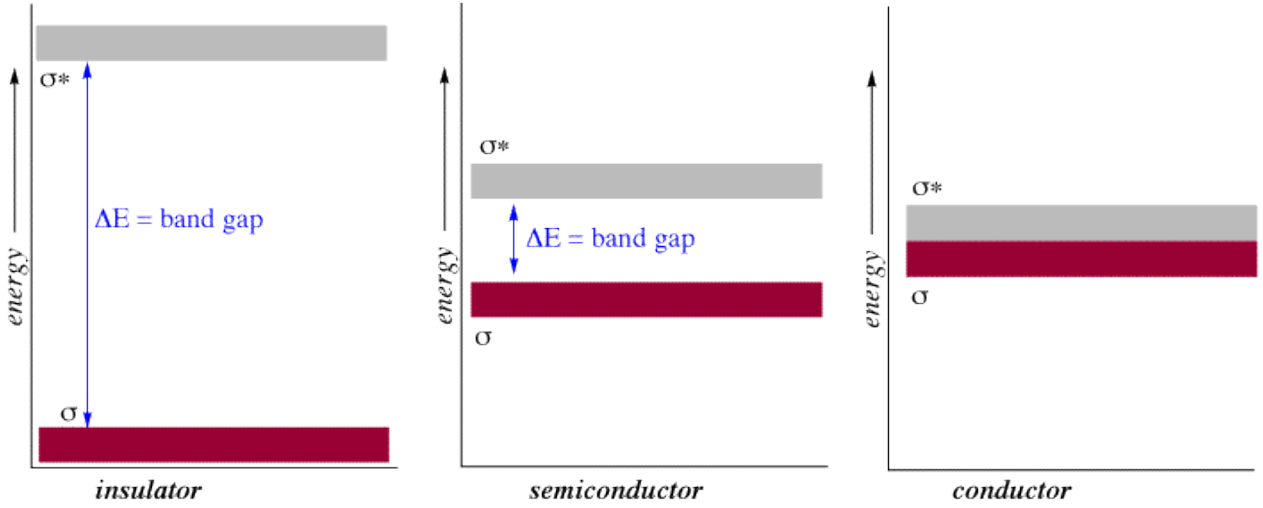
Radio atómico del oro: 0.144 nm

La formación de una banda no es una característica del átomo sino del elevado número de átomos que participan en el enlace a nivel de estructura. Un átomo de oro NO tiene las misma propiedades que una nanopartícula, ni esta las mismas que el oro metálico.

ENLACE METÁLICO: TEORÍA DE BANDAS

Por tanto, en estructuras tridimensionales, ha de considerarse que cada orbital molecular se forma mediante la aportación individual de cada átomo …. …pero hay un gran número de átomos, y eso genera 'bandas' de orbitales que, a efectos prácticos, se comportan como un continuo de energía.

Banda prohibida, Corresponde al gap de energía.



Professor Patricia Shapley, University of Illinois, 2012

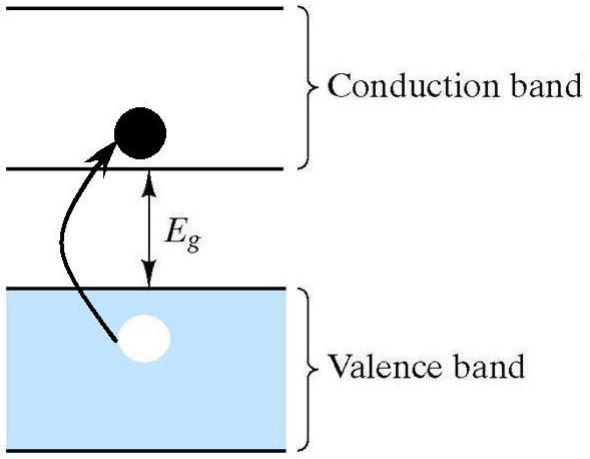
La movilidad de los electrones puede explicar la conductividad y la conducción del calor. De igual forma, los electrones libres no están limitados en su capacidad de absorber fotones de luz visible, por lo que resultan opacos. Y también son capaces de re-irradiar luz a la misma frecuencia que la incidente, lo que explica el brillo. La deformación se explica porque la estructura interna permanece prácticamente inalterada una vez deformado el metal, siendo por tanto el conjunto orbital de bandas muy flexible a una readaptación energética.

Semiconductores

Los semiconductores tienen ciertas propiedades especiales que les hacen ser parte indispensable de componentes electrónicos.

Lo que determina las propiedades electrónicas de un semiconductor es la energía de separación (gap) entre la banda de valencia y la de conducción.

En casos como el Si y Ge, la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía están separadas solo por un pequeño incremento de energía que los electrones pueden vencer con cierta energía térmica. A temperatura ambiente, este gap es de 1,12 eV para el Si y 0,67 eV para el Ge.



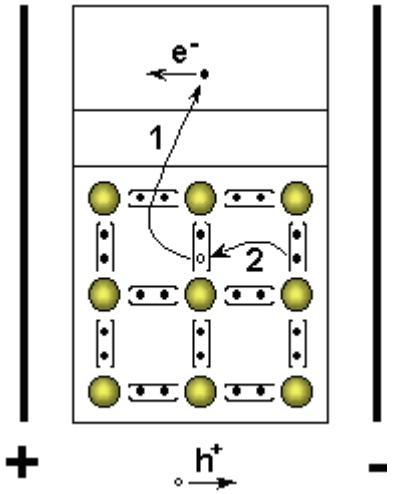
En el caso del CdS , la energía de la luz violeta y parte de la azul es suficiente para promover electrones a la banda de conducción, así que absorben estas radiaciones, mientras que las demás (de menor energía) son reflejadas.

Semiconductores

Cuanto mayor la energía térmica, más electrones pasan a la banda de conducción. Esto explica el aumento de la conductividad eléctrica con la temperatura en estos semiconductores (y el hecho de que a 0 K sean aislantes).

Estos materiales se denominan **semiconductores intrínsecos.** Constituyen un material puro y, a una cierta temperatura presentan un número de portadores (electrones o huecos positivos) constante, donde el número de electrones libres es igual al número de huecos.

La aplicación de una diferencia de potencial lleva al establecimiento de una corriente de electrones hacia el polo positivo y una corriente de huecos hacia el polo negativo.

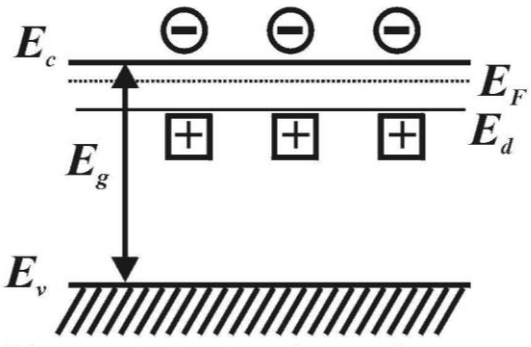


This file is licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license.
Attribution: Willy from es

Semiconductores

En muchos semiconductores, denominados **semiconductores extrínsecos,** la magnitud de la energía interbandas está cuidadosamente controlada por la adición de impurezas: **dopaje.**

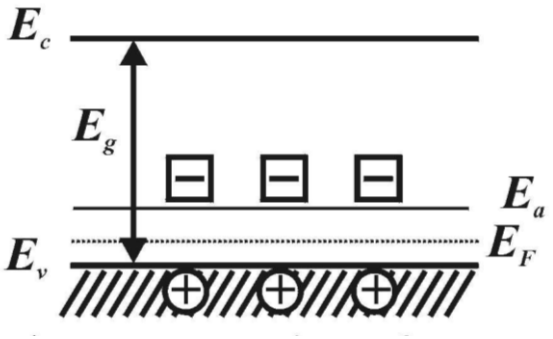
Cuando dopamos el Si con P, **el nivel de energía de los átomos de P se sitúa justo debajo de la banda de conducción.** El P utiliza 4 de sus 5 electrones en enlazarse a los cuatro átomos de Si vecinos, mientras que el quinto electrón puede promoverse de la banda de valencia a la de conducción si la energía térmica es suficiente, dejando un ion P^+ inmóvil. Los átomos de P actúan como átomos dadores y a estos semiconductores se les llama **semiconductores de tipo *n*,** en referencia a que los portadores de carga son electrones con carga negativa.



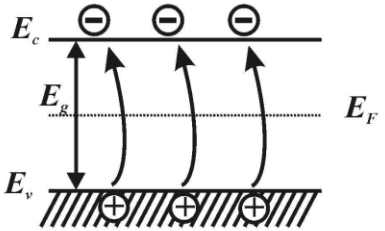
Semiconductores

En muchos semiconductores, denominados **semiconductores extrínsecos,** la magnitud de la energía interbandas está cuidadosamente controlada por la adición de impurezas: **dopaje.**

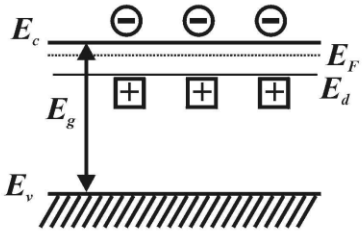
Cuando dopamos el Si con Al, el nivel de energía de los átomos de aluminio se sitúa justo por encima de la banda de valencia del Si. Como el Al tiene solo tres electrones, pero ha de rodearse de cuatro átomos en la red del Si, el cuarto enlace tiene solo un electrón. Por tanto, es muy fácil promover un electrón de la banda de valencia al átomo de aluminio, generando un Al^- inmóvil. Aquí los átomos de aluminio están actuando como **átomos aceptores.** Cuando ocurre esto, se genera un agujero positivo en la banda de valencia. Como la conductividad consiste en la migración de agujeros positivos, se les denomina **semiconductores de tipo *p*.**



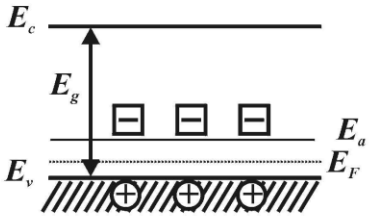
Tipos de semiconductores



a) Intrinsic semiconductor



b) n-type semiconductor

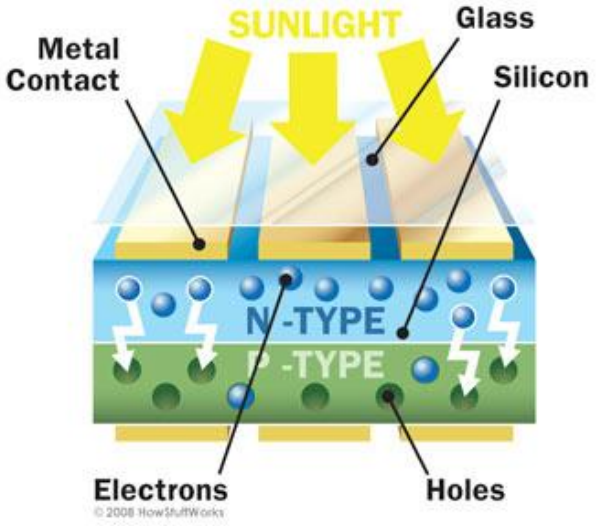


c) p-type semiconductor

⊖ *Electrons in conduction band (mobile)*
⊕ *Holes in the valence band (mobile)*
⊞ *Positive ions (imobile donors)*
⊟ *Negative ions (imobile acceptors)*

El nivel de Fermi (E_F) es el nivel energético que tiene probabilidad 1/2 de ser ocupado.

Célula solar fotovoltaica



En la combinación e interacción entre conductores de tipo p y del tipo n es en lo que se basa, por ejemplo, la producción de electricidad en las células solares fotovoltaicas ya que se genera una diferencia de potencial entre ambos semiconductores.