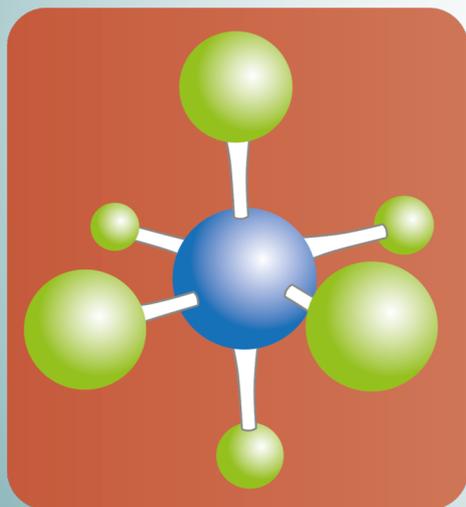


Química

BLOQUE I: ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

TEMA 4: FUERZAS INTERMOLECULARES. ENLACE IÓNICO. ENLACE METÁLICO



Ana Carmen Perdigón Aller
Marina González Barriuso
Miguel García Iglesias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
DE PROCESOS Y RECURSOS

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



TEMA 4. FUERZAS INTERMOLECULARES. ENLACE IÓNICO. ENLACE METÁLICO.

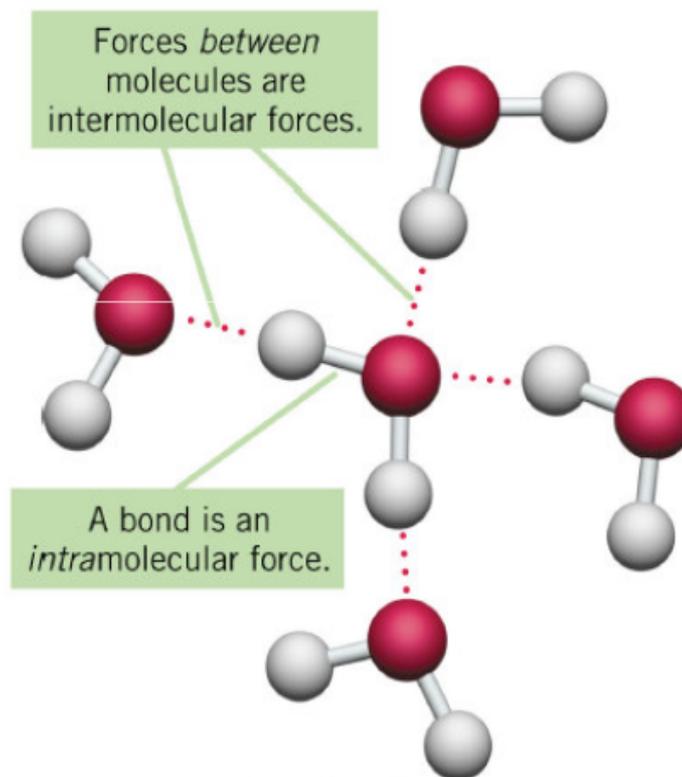
1. Fuerzas intermoleculares.
2. Propiedades de los cristales covalentes
3. Introducción al enlace iónico.
4. El enlace metálico

1. Fuerzas intermoleculares

Fuerzas intra e inter-moleculares

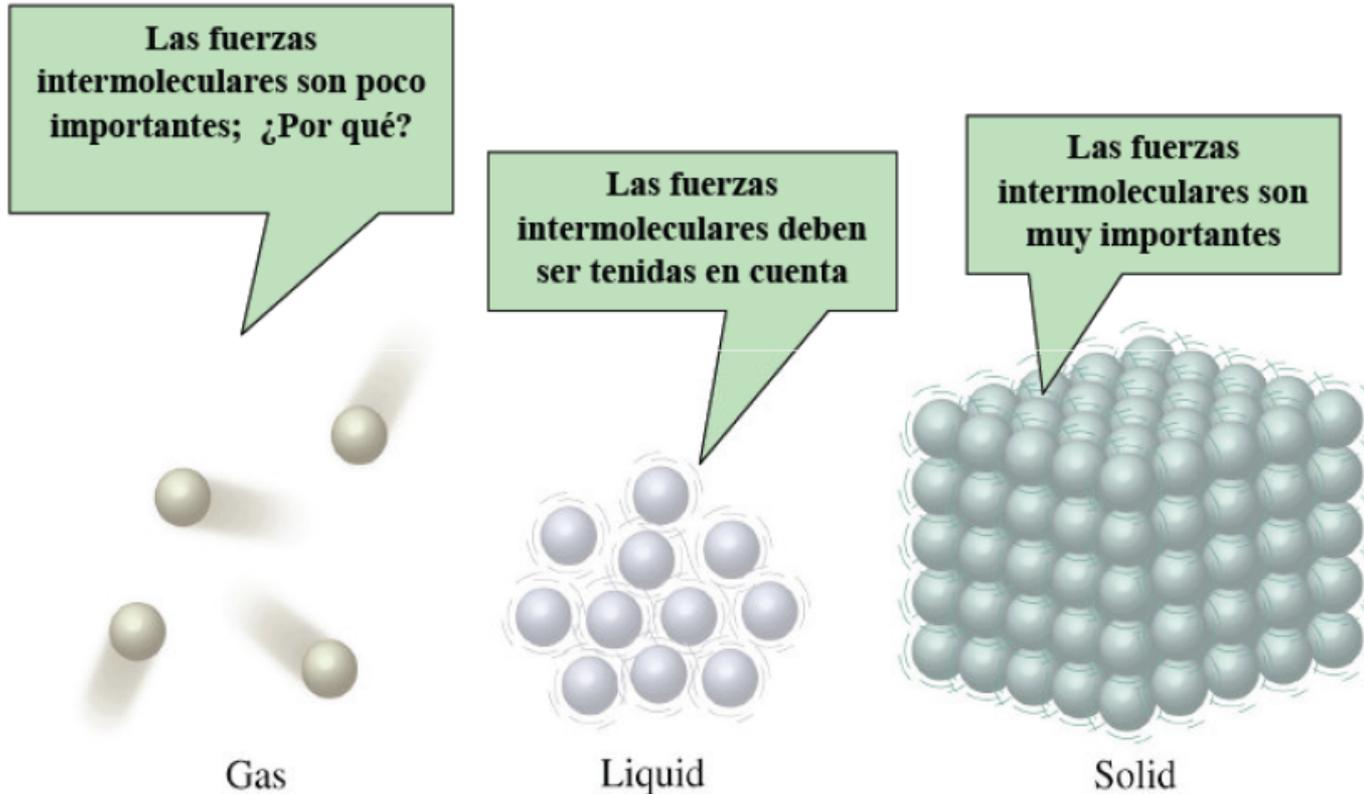
Enlaces intramoleculares: son los responsables de la geometría molecular, de la polaridad de la molécula, etc

Enlaces intermoleculares: son los responsables de las propiedades macroscópicas de los líquidos y sólidos: densidad, punto de ebullición y fusión, tensión superficial, etc



1. Fuerzas intermoleculares

Comparación entre estados de la materia



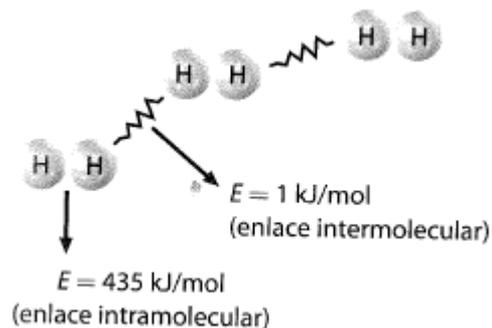
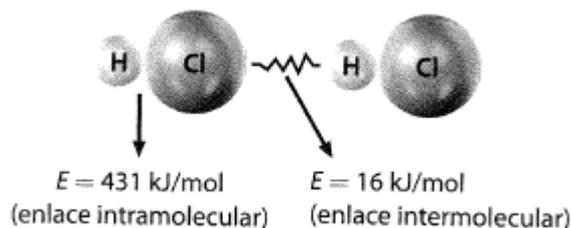
1. Fuerzas intermoleculares

Fuerzas intermoleculares: son fuerzas que mantienen cohesionadas las moléculas independientes.

Responsables de las propiedades macroscópicas de los compuestos covalentes moleculares, como por ejemplo,

- Los puntos de fusión y ebullición.
- Permiten la existencia de los tres estados de agregación de la materia. Son responsables de la condensación de los gases.

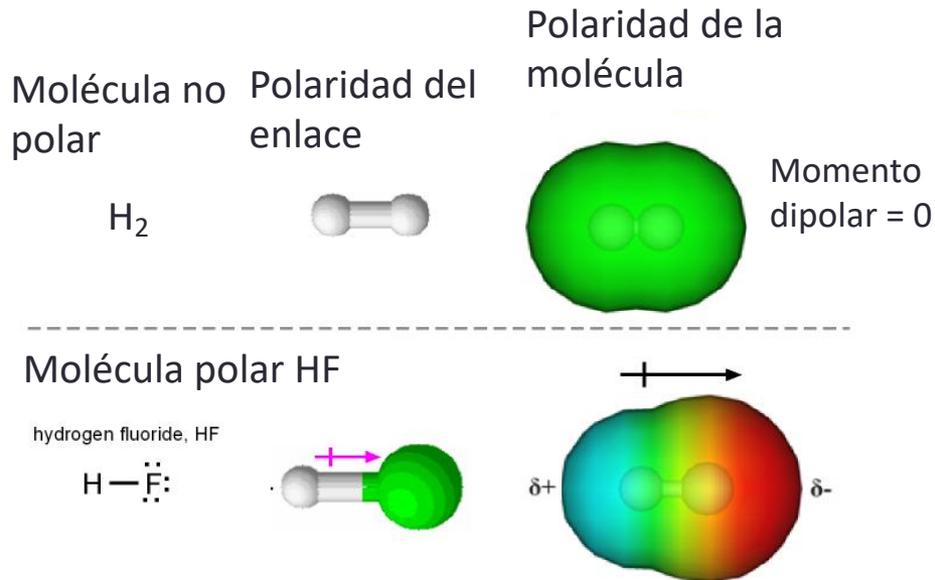
Su origen es electrostático y son de una intensidad mucho menor que los enlaces covalentes.



Tipos de fuerzas intermoleculares:

- F. ión-dipolo
- F. dipolo-dipolo → **Puentes de hidrógeno**
- F. de dispersión (o de London)

1. Fuerzas intermoleculares



Electronegatividad

La capacidad que tiene un átomo de un elemento dado a atraer los electrones compartidos en un enlace covalente. Mullikan = $(EI + AE) / 2$

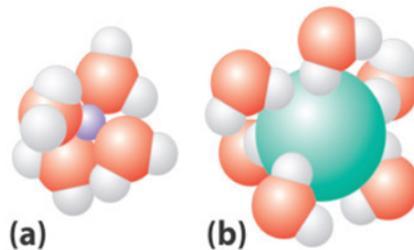
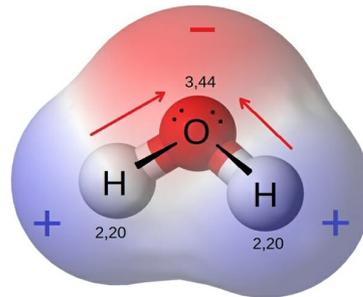


- **Enlaces covalentes polares:** formados entre átomos con EN parecidas, no metálicos-no metálicos
- **Enlaces covalentes puros:** formados por átomos de un mismo elemento.

1. Fuerzas intermoleculares

Interacciones ion dipolo

- Son mas fuertes para iones pequeños y con carga elevada
- A menudo los cationes con carga alta forman compuestos hidratados: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- En agua los iones se hidratan: ejemplo de interaccion ion dipolo

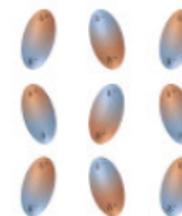
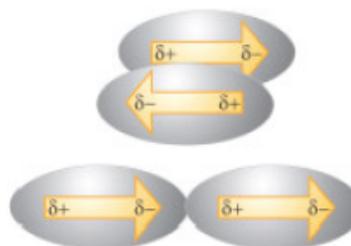


1. Fuerzas intermoleculares

Interacciones dipolo-dipolo

- Un sólido formado por moléculas polares organiza las moléculas. Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos.
- Afectan a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Las interacciones dipolo-dipolo disminuyen rápidamente con la distancia.
- Son de mayor intensidad que las fuerzas de dispersión de London

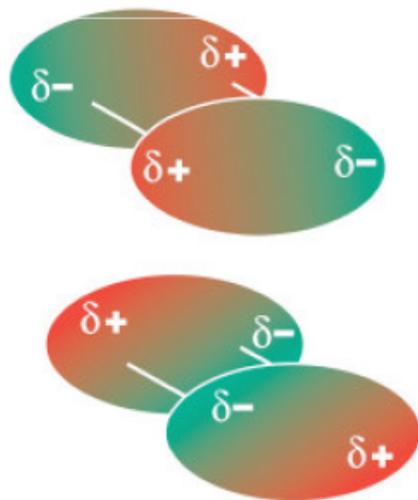
	P.f.(K)	P.e. (K)
CO	68	82
N ₂	63	77
CO y N ₂ son isoelectrónicas		



1. Fuerzas intermoleculares

Fuerzas de dispersión (London)

- Evidencias experimentales:
 - ◆ los gases nobles pueden licuarse
 - ◆ muchos compuestos apolares son líquidos
- ¿Qué mecanismo tienen las moléculas apolares para atraerse entre sí?



La fluctuación en la distribución electrónica en dos moléculas vecinas da como resultado momentos eléctricos dipolares (instantáneos) que se atraen entre sí.

1. Fuerzas intermoleculares

- *¿Qué es la polarizabilidad?*

▶ La **polarizabilidad** es la facilidad con la que se puede distorsionar la distribución electrónica de un átomo o una molécula no polar.

En general:

↳ Cuanto mayor sea el número de electrones y más difusa será la nube electrónica en un átomo o molécula apolar, mayor será su **polarizabilidad**.

La polarizabilidad también explica por qué los gases formados por átomos neutros o moléculas no polares, como por ejemplo el He y el N₂, son capaces de condensarse. Evidencias experimentales:

- Los gases nobles pueden licuarse
- Muchos compuestos apolares son líquidos en condiciones atmosféricas

En un instante dado, consideremos que los electrones de un átomo o molécula no polar ocupan posiciones tales que el átomo o molécula tenga momento dipolar

Momento dipolar instantáneo



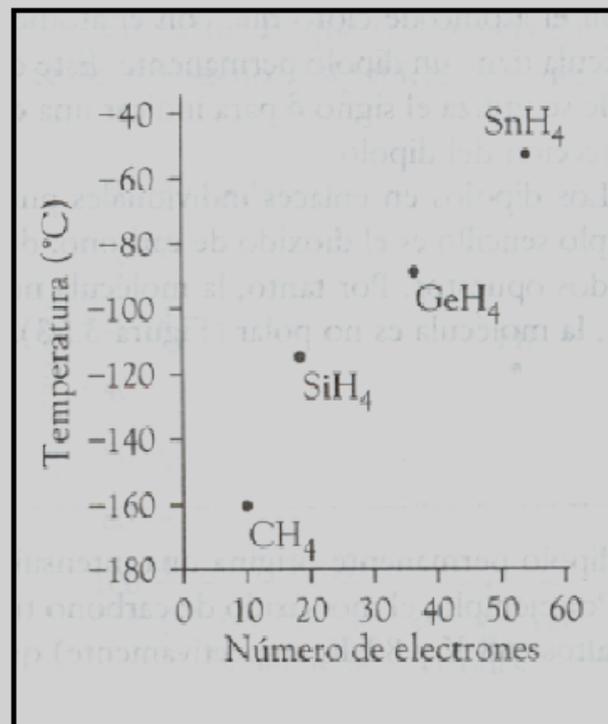
Este dipolo instantáneo puede inducir un dipolo temporal en el átomo o molécula vecina

Las interacciones existentes entre estos dipolos instantáneos son el motivo de la atracción entre átomos o moléculas no polares

1. Fuerzas intermoleculares

Fuerzas de dispersión y propiedades físicas

- Estas interacciones pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición del G-14
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición:
 - ◆ HCl: -85°C
 - ◆ HBr: -67°C
 - ◆ HI: -35°C

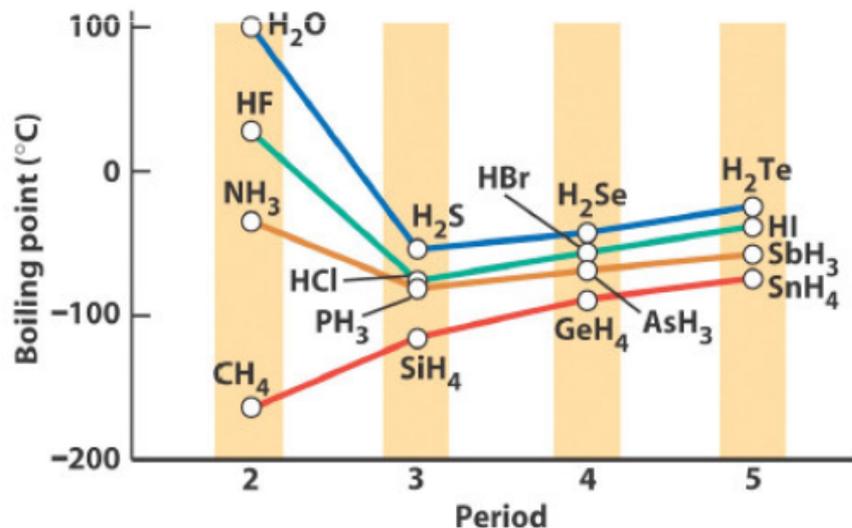
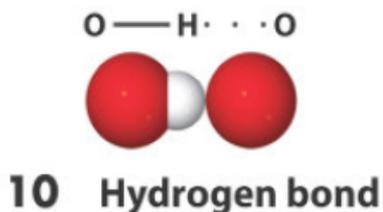


Dependencia del punto de ebullición de hidruros del G-14

1. Fuerzas intermoleculares

Enlace de hidrógeno

- Figura: evolución de los puntos de ebullición de diversos hidruros
 - ◆ comportamiento normal: aumento del punto de ebullición con la masa molecular
 - ◆ tres excepciones: NH_3 , HF , H_2O | los tienen más altos de lo esperable.
- Responsable: un tipo especial de fuerza intermolecular llamada enlace de hidrógeno.
 - ◆ De hecho se le describe mejor como un enlace covalente débil que como una fuerza intermolecular fuerte



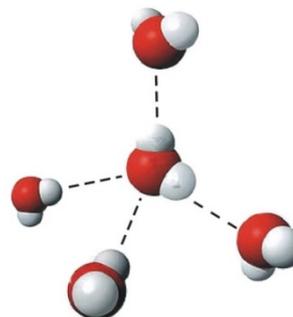
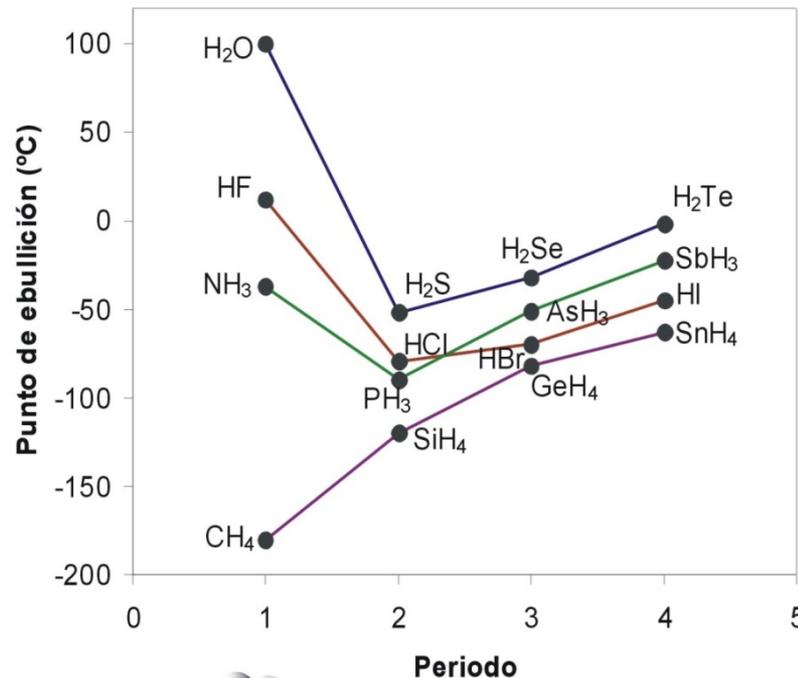
1. Fuerzas intermoleculares

• PUENTE DE HIDRÓGENO

- En la evolución de los puntos de ebullición de los hidruros, observamos:
 - El comportamiento normal del aumento del punto de ebullición con la masa molecular.
 - Comportamiento excepcional: NH_3 ; HF ; H_2O
- Estos tres compuestos presentan puntos de ebullición superiores a los esperados debido a un tipo de interacción fuerte: **puente de hidrógeno**

Interacción entre un átomo de hidrógeno de un enlace polar y un átomo muy electronegativo (F, O o N)

La energía promedio del enlace de hidrógeno es bastante mayor que la interacción dipolo-dipolo.

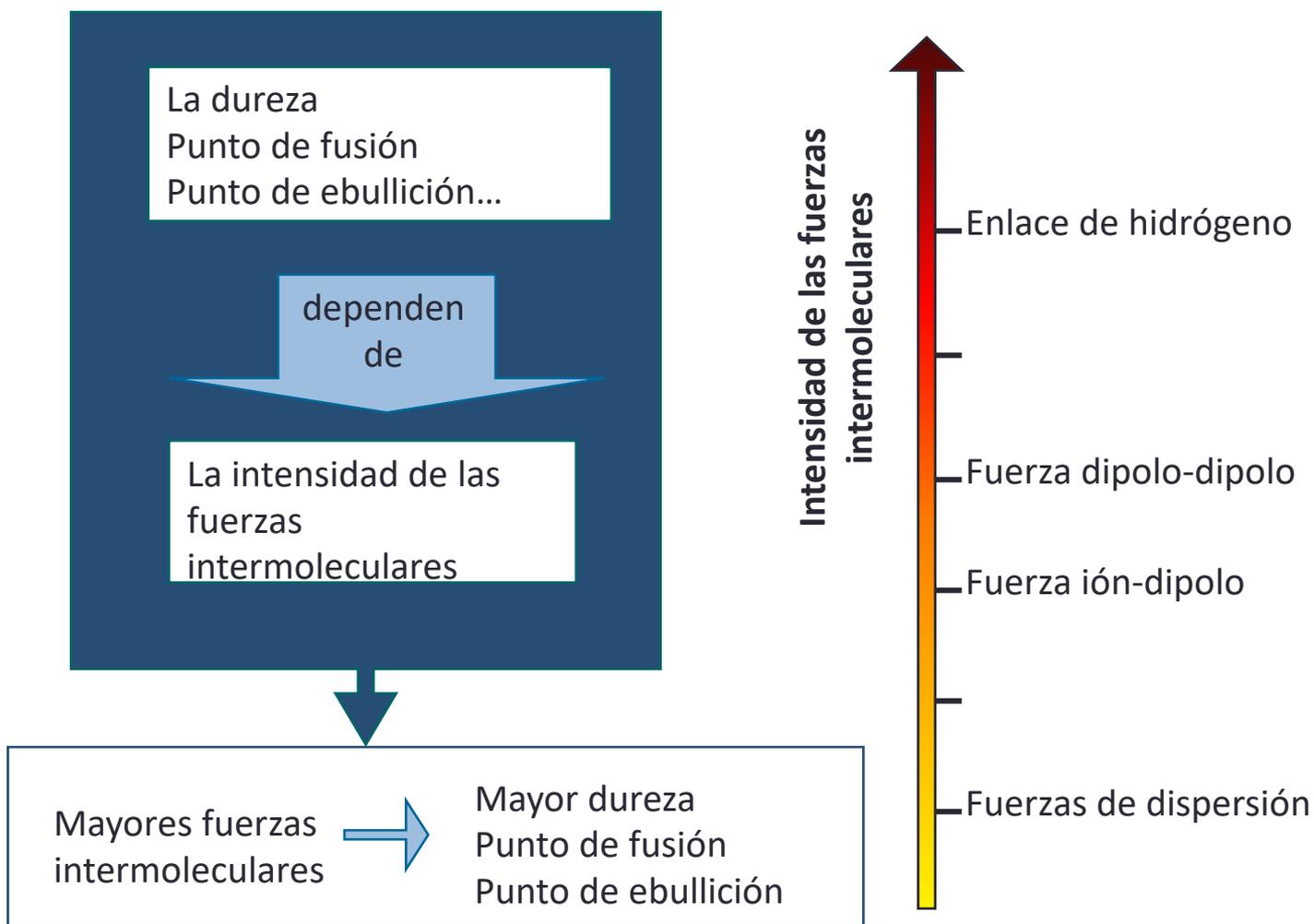


Enlaces de hidrógeno de la molécula de agua

Se describe mejor como un enlace covalente débil que como una fuerza intermolecular.

1. Fuerzas intermoleculares

Relación entre las Fuerzas Intermoleculares y las Propiedades físicas de los compuestos covalentes moleculares



1. Fuerzas intermoleculares

Propiedades de los compuestos covalentes moleculares

- 1. A temperatura ambiente, los compuestos covalentes moleculares pueden ser sólidos, líquidos o gases.**

Todo compuesto covalente a determinada temperatura pueden estar en estado solido, formando Cristales Moleculares.

Los cristales moleculares se caracteriza porque los puntos reticulares están ocupados por moléculas y las fuerzas de atracción entre ellas son del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dispersión o enlaces de hidrógeno

Ejemplos:

- En el gas SO_2 (pto. ebullición: $-10\text{ }^\circ\text{C}$), las fuerzas intermoleculares de atracción son principalmente del tipo dipolo-dipolo
- En el agua (pto. ebullición: $100\text{ }^\circ\text{C}$) las fuerzas de atracción son principalmente enlaces de hidrógeno

- 2. Dureza. Puntos de fusión y ebullición.**

Las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno son menos fuertes que las uniones covalentes o iónicas



Los cristales moleculares son en general bastante débiles en comparación con los cristales iónicos y covalentes

La mayoría de los cristales moleculares funden por debajo de 100°C

- 3. Solubilidad**

Por lo general, las sustancias polares son solubles en disolventes polares debido a la interacción electrostática producida entre dipolos eléctricos y las no polares en disolventes no polares. En este caso, puede interpretarse la disolución como una mezcla de sustancias: es decir, no existen fuerzas importantes de interacción.

2. Propiedades de los cristales covalentes

Existen dos formas de organización del enlace covalente:

- Moléculas. Ejemplo: el agua. Si la entidad mínima que compone la materia es una molécula hablamos de moléculas covalentes. ***Las propiedades de los compuestos covalentes moleculares depende de las fuerzas de interacción entre las moléculas (Fuerzas intermoleculares)***
- ***Redes Cristalinas (Cristales Covalente) y sólidos amorfos***. Sin embargo, cuando en lugar de agruparse en moléculas la entidad mínima que compone la sustancia es un átomo, estamos hablando de redes cristalinas covalentes. Ejemplo: Diamante. Red cristalina donde los átomos de carbono están unidos mediante enlace covalente puro. En el caso de que no posean orden a largo alcance hablaremos de sólidos amorfos.

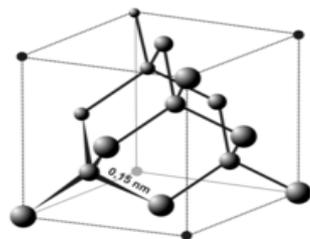
2. Propiedades de los cristales covalentes

sólidos covalentes

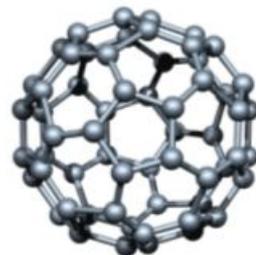
Características generales

- En general forman sólidos covalentes los elementos de electronegatividad (χ) intermedia: p.ej. C, Si, Ge
- La red cristalina está formada por...
 - átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes (fuertes)
 - red tridimensional
 - no es posible definir entidades moleculares discretas: son *moléculas gigantes*
- Presentan estructuras abiertas poco compactas
 - el enlace covalente es fuertemente direccional
 - el número de enlaces es limitado
- Ejemplos escasos
 - C (diamante), Si y Ge (con estructuras tipo diamante)
 - SiC (carburo de silicio o Carborundo)
 - BN (forma cúbica del nitruro de boro)
- Propiedades generales de los sólidos covalentes
 - p.f. y p.e. altos
 - gran dureza
 - típicamente aislantes eléctricos
 - muy poco solubles (en cualquier disolvente)

2. Propiedades de los cristales covalentes



Laser a alta potencia

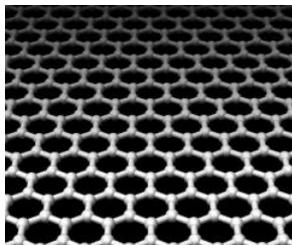


Diamante, **hibridación sp^3** que contribuye a la especial dureza del diamante y punto de fusión: 3550 °C

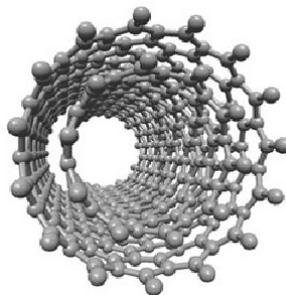
Fulereo, **hibridación sp^2** , buen conductor de la electricidad debido al enlace π deslocalizado. Buen lubricante

Cristobalita, **SiO_2**

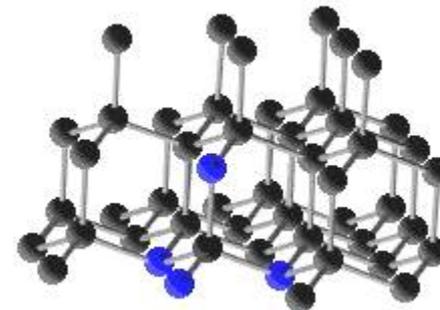
Dureza y punto de fusión altos



Grafeno, **hibridación sp^2** , buen conductor de la electricidad, material extremadamente ligero y muy duro



Nanotubos, **hibridación sp^2** , propiedades conductoras novedosas, formación fibras extrarresistentes.

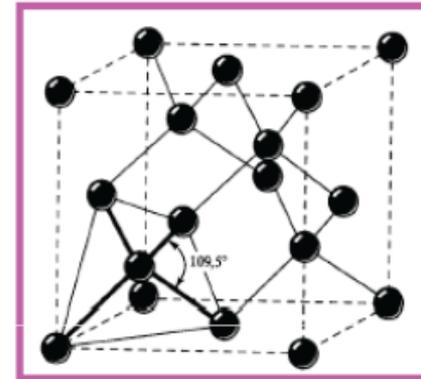


2. Propiedades de los cristales covalentes

Diamante

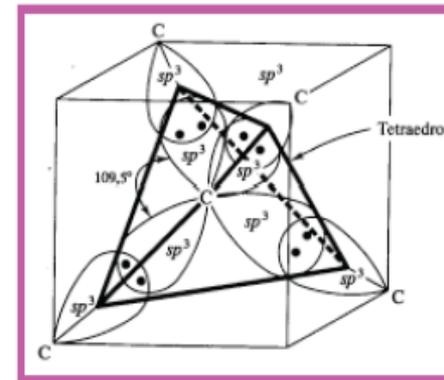
▪ Estructura y enlace

- cada átomo de C unido a otros 4 de C (coordinación tetraédrica) y estos a su vez a otros 4
- estructura abierta (n.c.= 4)
- molécula gigante de átomos de C, C^∞
- distancia (C-C)= 1,54 Å (enlace simple)
- n.c.=4
- ángulo $109,5^\circ$
- C-C enlace covalente: hibridación sp^3



▪ Propiedades.

- punto de fusión alto ($\sim 3500^\circ\text{C}$)
- gran dureza (10 en la escala de Mohs)
- aislante eléctrico (electrones localizados entre C-C)
- excelente conductor térmico
- insoluble en todos los disolventes



2. Propiedades de los cristales covalentes

Sólidos covalentes amorfos.

Composición y propiedades de tres tipos de vidrios.

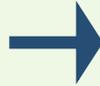
Nombre	Fuerzas	Propiedades y usos
Vidrio de cuarzo	100 % SiO_2	Expansión térmica baja, transparente a un margen de longitudes de onda, utilizado en óptica
Vidrio Pyrex	SiO_2 , 60-80 % B_2O_3 , 10-25 % Al_2O_3 ,	Expansión térmica baja, transparente a la radiación visible e infrarroja, pero no a la ultravioleta. Uso en laboratorios y material de cocina
Vidrio de cal	SiO_2 , 75 % Na_2O , 15 % CaO , 10 %	Atacado fácilmente por sustancias químicas y sensible a impactos térmicos, transmite la luz visible, pero absorbe la UV. Se utiliza para la fabricación de ventanas y botellas.

2. Propiedades de los cristales covalentes

Propiedades de los cristales/sólidos amorfos covalentes:

1. Dureza. Puntos de Fusión y ebullición

Elevadas fuerzas de atracción,
altas E. enlace (enlace covalente)

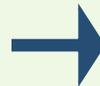


Alta dureza
Elevado punto de fusión y de ebullición

El diamante es tan duro porque los átomos de C están enlazados mediante enlaces covalentes puros.

Otro ejemplo, el Cuarzo (SiO_2)

En el grafito, las diferentes capas están
unidas por fuerzas débiles de Van der
Waals



Las capas se desplazan fácilmente una
sobre otra.

2. Propiedades eléctricas

En general, son malos conductores de la electricidad. Los electrones están fuertemente atraídos por los núcleos. No poseen movilidad.

*El grafito es buen conductor de la electricidad debido a los electrones en OM pi deslocalizados.

3. Solubilidad

Los cristales covalentes, como el diamante, no son solubles en ningún disolvente. Presentan Energías de enlace muy altas.

3. Introducción al enlace iónico

Sólido iónico; generalidades enlace iónico

- El **enlace iónico** es una consecuencia de las interacciones electrostáticas entre **iones**.
 - Los iones se forman mediante una transferencia de uno o más electrones desde un átomo poco electronegativo a otro muy electronegativo.
 - Generalmente los electrones se transfieren para lograr la configuración de gas noble.
- Cuando un elemento muy electronegativo reacciona con otro poco electronegativo, se forma un compuesto iónico (**sal**)
- Un **sólido iónico** es una distribución tridimensional ordenada de cationes M^{+n} y aniones X^{-n} que se mantienen unidos por la acción de fuerzas electrostáticas. El número de cargas positivas y negativas se debe compensar. **Electroneutralidad**
- Los enlaces iónicos son fuertes y **omnidireccionales** (debido a su naturaleza electrostática)
- Un sólido iónico se disuelve en disolventes polares dando lugar a la cationes y aniones solvatados

3. El enlace iónico

Propiedades de los compuestos iónicos

- Las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones de carga opuesta son fuertes
- Los compuestos iónicos se caracterizan por:
 - altos puntos de fusión
 - altos puntos de ebullición
 - en estado sólido no conducen la electricidad
 - fundidos son conductores de la electricidad debido a la movilidad de los iones

2. El enlace iónico

¿Qué elementos forman sólido iónico?

El enlace iónico lo forman elementos de una gran diferencia de electronegatividad

Transición gradual desde compuesto iónico a molecular al variar χ

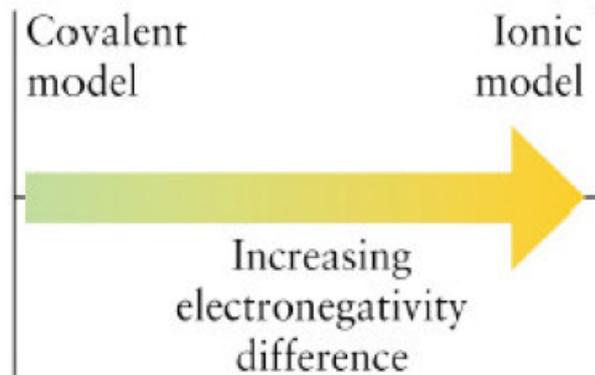
LiCl	<i>BeCl₂</i>	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃
NaCl	MgCl ₂	<i>AlCl₃</i>	SiCl ₄	PCl ₃
iónicos		<i>intermedios</i>	moleculares	

Las fuerzas que mantienen la red cristalina son de naturaleza electrostática. **Adireccional**

2. El enlace iónico

Carácter iónico vs covalente

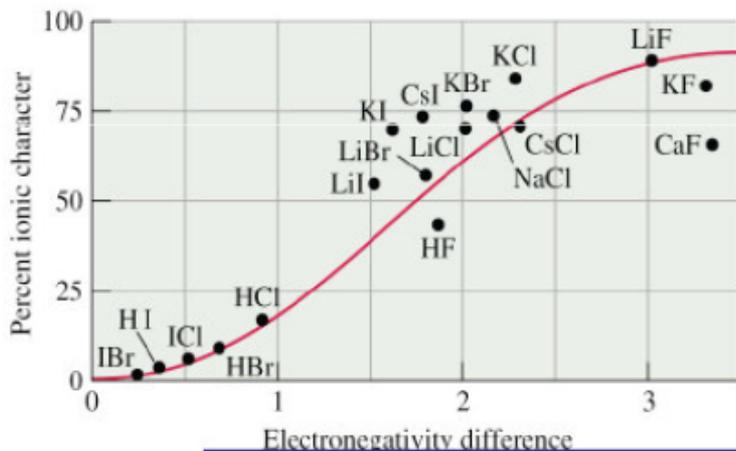
- Los términos covalente e iónico se utilizan para describir dos situaciones extremas del enlace químico.
 - El modelo covalente es un buen modelo cuando escribimos el enlace entre elementos no metálicos de parecida electronegatividad.
 - El iónico es un buen modelo cuando tenemos un metal y un no metal (de muy diferente electronegatividad).
- En sentido estricto no hay ninguna sustancia 100% iónica



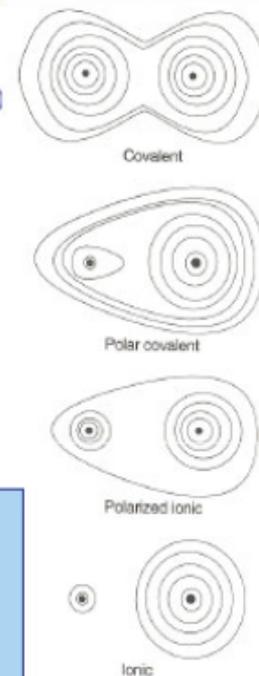
2. El enlace iónico

Carácter iónico vs covalente

- A partir de la diferencia de electronegatividad entre los elementos que conforman un enlace se puede definir el grado de carácter iónico
 - Si la diferencia de electronegatividad es grande: **enlace esencialmente iónico**
 - Si es pequeña: **enlace esencialmente covalente**



En un enlace iónico siempre hay un cierto grado de covalencia



	H-H	H-C	H-O	H-F	Cs-F
$\chi_A - \chi_B$	0	0,3	1,3	1,9	3,24
% carácter iónico	0				~100

2. El enlace iónico

Propiedades sólidos iónicos

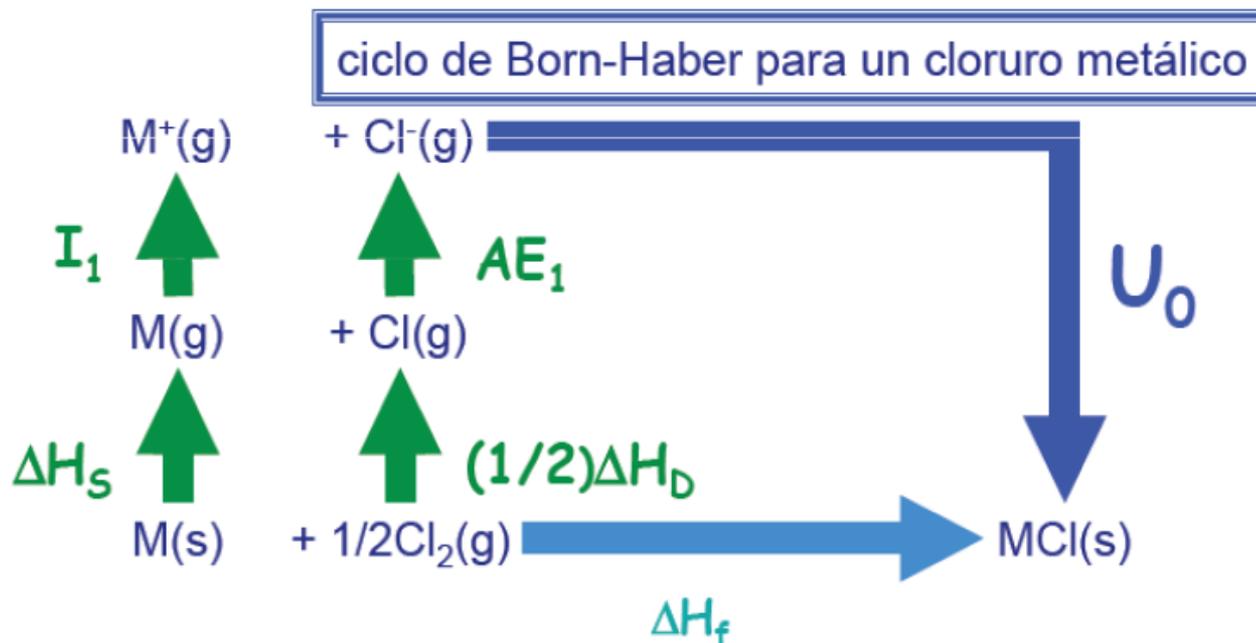
- Todos los compuestos iónicos son sólidos a T. ambiente
- Los cristales de los compuestos iónicos son duros pero frágiles. No son maleables
- Suelen tener altos puntos de fusión
- Cuando se funden (si no se descomponen), conducen la electricidad
- Son insolubles en disolventes apolares
- Muchos de ellos son solubles en disolventes polares (H_2O) y cuando lo hacen, la disolución es conductora de la electricidad.

ion	radio	Punto de fusión (KX, °C)
F ⁻	167	857
Cl ⁻	167	772
Br ⁻	182	735
I ⁻	206	685

2. El enlace iónico

Ciclo de Born-Haber

- La ley de Hess establece que la entalpía de una reacción es la misma si la reacción se lleva a cabo en un solo paso o si lo hace en varios.
- El ciclo de Born-Haber no es más que un ciclo termodinámico útil para visualizar las etapas formalmente involucradas en la formación de un compuesto químico. **Se basa en la ley de Hess**



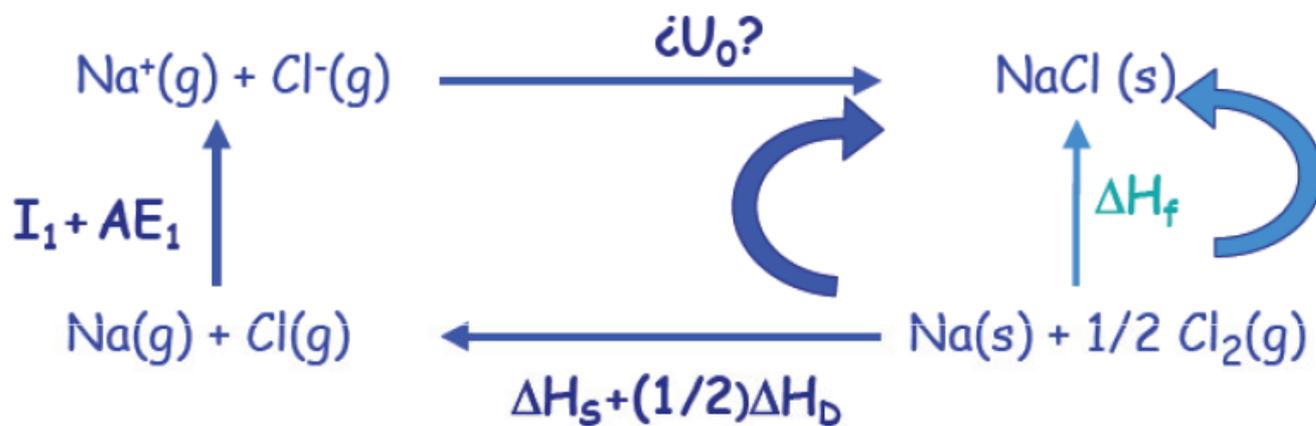
2. El enlace iónico

Términos del ciclo de Born-Haber

Término	Definición	NaCl (kJ·mol ⁻¹)	AgCl (kJ·mol ⁻¹)
ΔH_s	Entalpía estándar de sublimación o de atomización	108	285
I_1	Primera energía de ionización	496	732
$(1/2)\Delta H_D$	1/2 de la energía de disociación del Cl ₂	1/2(244)	1/2(244)
AE	Afinidad electrónica del cloro	-350	-350
U_0	Energía reticular del MCl(s)	¿?	¿?
ΔH_f	Entalpía de formación estándar del MCl(s)	-411	-127

2. El enlace iónico

Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber



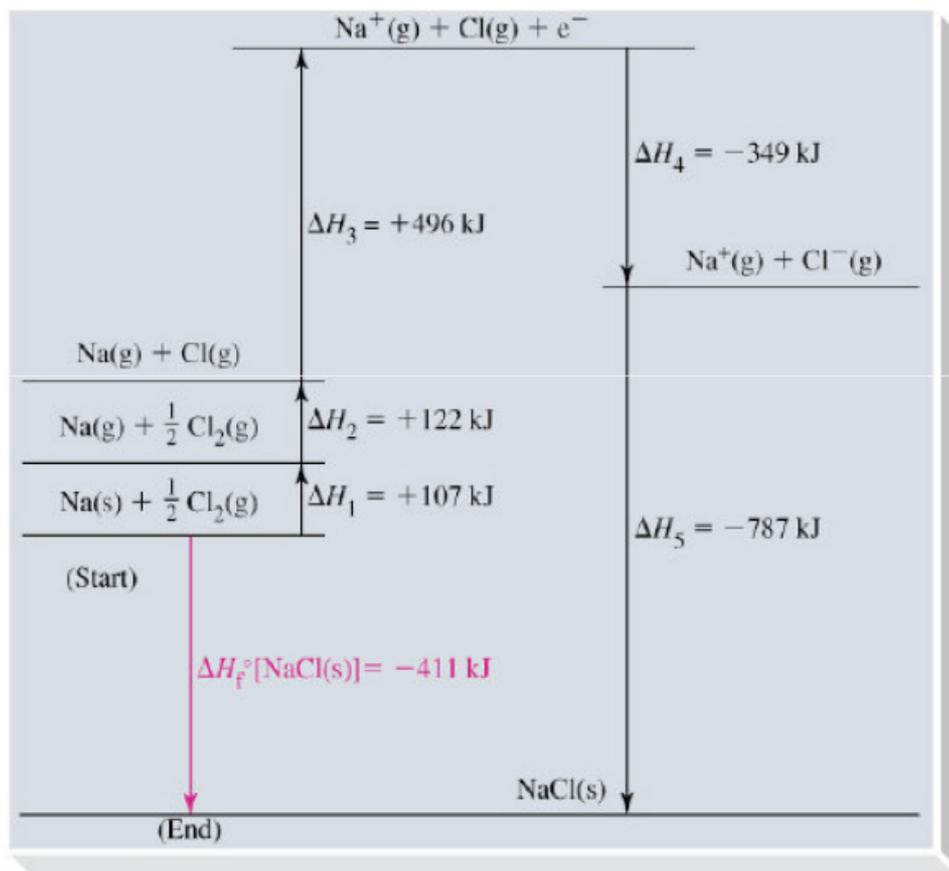
$$\Delta H_f = \Delta H_s + (1/2) \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

Datos (kJmol⁻¹) $\Delta H_f = -411$; $\Delta H_s = 108$; $\Delta H_d = 244$;
 $I_1 = 496$; $AE_1 = -350$

$$U_0 = \Delta H_f - \Delta H_s - (1/2) \Delta H_d - I_1 - AE_1 = -787 \text{ kJ/mol}$$

2. El enlace iónico

Formación de un cristal iónico: energía reticular

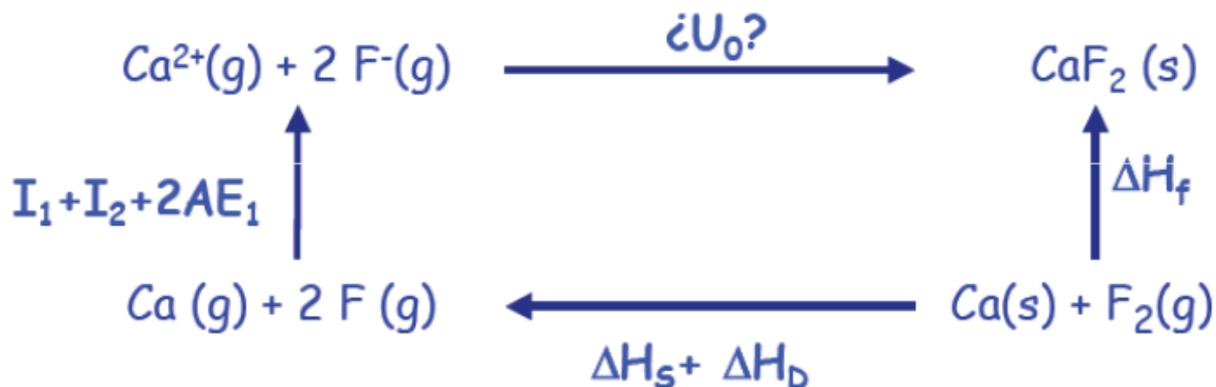


2. El enlace iónico

Ejercicio

Determinar U_0 del $\text{CaF}_2(\text{s})$.

Datos (kJmol^{-1}): $\Delta H_f = -1215$; $\Delta H_s = 178$; $\Delta H_D = 154$; $I_1 = 590$;
 $I_2 = 1146$; $AE_1 = -328$



$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2 AE_1 + U_0$$

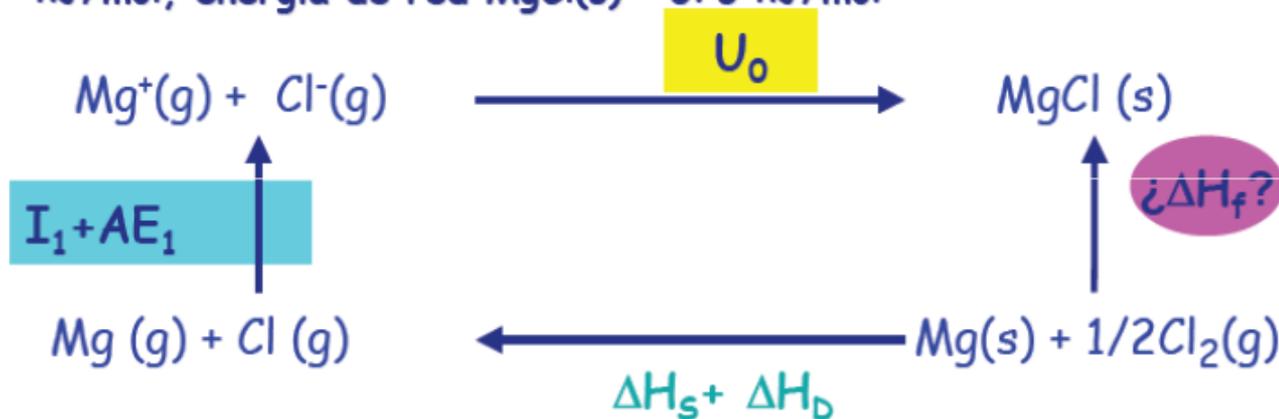
$$U_0 = -1215 - 178 - 154 - 590 - 1146 + 2 \cdot 328 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

$$U_0 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

2. El enlace iónico

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de $MgCl(s)$: entalpía de sublimación de $Mg(s)=+146$ kJ/mol, entalpía de disociación de $1/2$ mol de $Cl_2(g)=122$ kJ, primera energía de ionización de $Mg(g)=738$ kJ/mol, afinidad electrónica de $Cl(g) = -349$ kJ/mol, energía de red $MgCl(s)=-676$ kJ/mol



$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_o$$

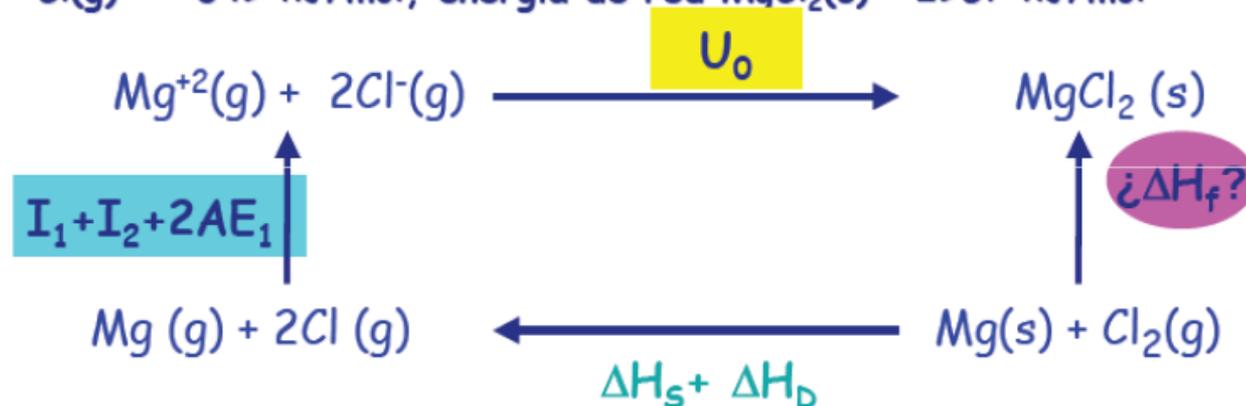
$$\Delta H_f = 146 + 122 + 738 - 349 - 676 = -19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -19 \text{ kJ/mol}$$

2. El enlace iónico

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de $MgCl_2(s)$:
 entalpía de sublimación de $Mg(s)=+146$ kJ/mol, entalpía de
 disociación del $Cl_2(g)=244$ kJ, primera energía de ionización de
 $Mg(g)=738$ kJ/mol, segunda EI=1451 kJ/mol, afinidad electrónica de
 $Cl(g) = -349$ kJ/mol, energía de red $MgCl_2(s)=-2957$ kJ/mol



$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2AE_1 + U_0$$

$$\Delta H_f = 146 + 244 + 738 + 1451 - 2 \cdot 349 - 2957 = -1076 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -1076 \text{ kJ/mol}$$

2. El enlace iónico

Comparemos los valores...

ΔH_f° por mol de $MgCl(s)$	-19 kJ/mol
ΔH_f° por mol de $MgCl_2(s)$	-1076 kJ/mol

¿Qué conclusión se puede deducir?

La formación del compuesto teórico $MgCl$ está termodinámicamente desfavorecida respecto del compuesto que, en realidad, se forma $MgCl_2$

2. El enlace iónico

Estimación teórica de U_o

■ Ecuaciones que permiten el cálculo de la energía reticular:

■ Si se conoce el tipo de red

- Ecuación de Born-Mayer (1)
- Ecuación de Born-Landé (2)

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$e_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

■ Si no se conoce el tipo de red

- Ecuación de Kaputinskii (3)

$$(1) \quad U_o = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_o} \left[\left(1 - \frac{1}{n} \right) \right]$$

$$(2) \quad U_o = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_o} \left[\left(1 - \left(\rho / d_o \right) \right) \right]$$

$$(3) \quad U_o (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot N_A \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_o} \left[\left(1 - \left(34,5 / d_o \right) \right) \right]$$

A: constante de Madelung

n: exponente de Born

ρ : coeficiente de compresibilidad
(0,35 para haluros alcalinos)

γ : número de iones por fórmula
unidad: 2: NaCl; 3: CaF₂

para la ecuación de Kaputinskii d_o se debe incluir en pm

2. El enlace iónico

Ejercicio

Utilizar la ecuación de Born-Mayer para calcular la energía reticular del NaCl

$$(1) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[\left(1 - \frac{1}{n} \right) \right]$$

El coeficiente de Born a utilizar es la media entre los correspondientes al $\text{Na}^+(7)$ y $\text{Cl}^-(9) = 8$.

Otros valores: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Z_+ = +1$, $Z_- = -1$, $e_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

$e = 1,602 \cdot 10^{-18} \text{ C}$

$d_0 = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 116 + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$

$$U_0 = -1,748 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})} \cdot \frac{(1) \cdot (1) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{(2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m})} \left[\left(1 - \frac{1}{8} \right) \right]$$

$$U_0 = -751 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. El enlace iónico

Validez de las ecuaciones

- La bondad de los cálculos de la $U_{o\text{ calc}}$ vienen dados por el grado de concordancia con los valores de $U_{o\text{ exp}}$ estimados a partir de los ciclos termodinámicos

Si los valores calculados se ajustan a los experimentales

el sólido será esencialmente iónico

Cuanta mayor sea la desviación entre $U_{o\text{ exp}}$ y $U_{o\text{ calc}}$.

el enlace podrá tener mayor carácter covalente

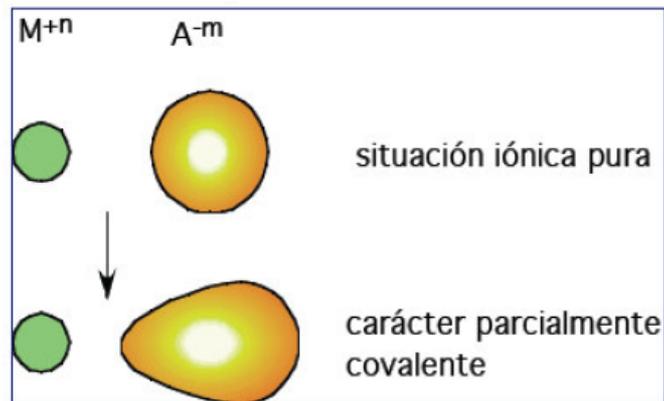
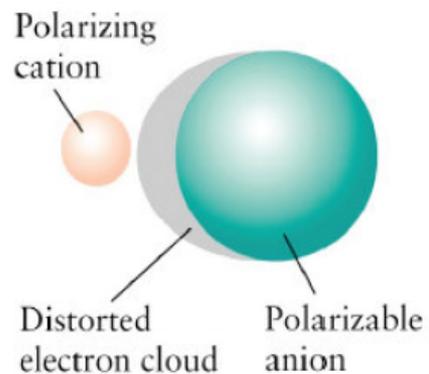
2. El enlace iónico

Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

Uno de los defectos del modelo iónico es considerar a los iones como esferas indeformables

El catión siempre deforma en cierta medida la densidad electrónica del anión

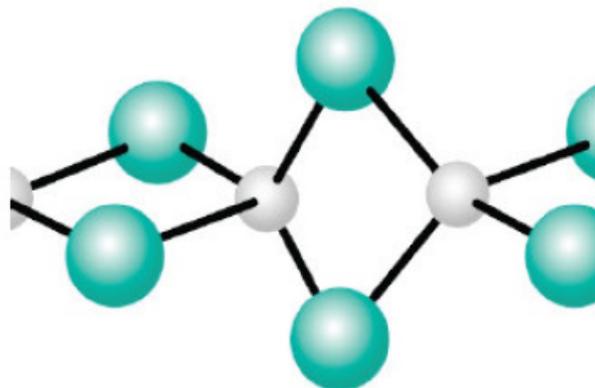
POLARIZACIÓN: deformación respecto de la forma esférica del anión ideal



2. El enlace iónico

Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

- Los compuestos formados por cationes altamente polarizantes y aniones altamente polarizables tienen un significativo carácter covalente en el enlace
- La estructura del BeCl_2 , lejos de ser típicamente iónica (como sugiere la diferencia de electronegatividades) es una estructura en cadenas (**típica de sustancias covalentes**)



2. El enlace iónico

Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

- La polarización introduce un cierto grado de covalencia; esta será mayor conforme aumente el poder polarizante del catión y la polarizabilidad del anión
- Para racionalizar los factores que favorecen la polarización del enlace (y por tanto el grado de carácter covalente) se enuncian las **Reglas de Fajans**

Reglas de Fajans

Variación del carácter covalente en compuestos iónicos en términos de polarización

1. Un **catión** es más polarizante cuanto más pequeño sea su radio y mayor su carga, es decir, cuanto mayor sea su densidad de carga $r = Z_+/V_+$
2. Un **anión** se polariza con más facilidad cuanto mayor sea su radio y mayor su carga negativa
 - $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ (yoduro es el más polarizable)
 - O^{2-} es más polarizable que el F^-
3. Los cationes que no tienen una configuración de gas noble favorecen la polarización: Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , ...

2. El enlace iónico

1ª Regla. Efecto de la densidad de carga

Los cationes pequeños con carga elevada son muy **polarizantes**

Na⁺: n=+1
r=116 pm
r=24 C·mm⁻³

$$\rho(\text{Na}^+) = \frac{n \cdot e}{V} = \frac{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3} \pi (116 \cdot 10^{-9} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$$

Al³⁺: n=+3
r=364 C·mm⁻³

El Al³⁺ es mucho más polarizante que el Na⁺

especie	catión	r(C·mm ⁻³)	P. F. (°C)	estructura
MnO ₂	Mn ⁺²	84	1785	red cristalina iónica
Mn ₂ O ₇	Mn ⁺⁷	1240	líquido a T. amb	moléculas con enlace covalente

especie	catión	r ₊	P. F. (°C)
NaCl	Na ⁺	1,02	800
CaCl ₂	Ca ⁺²	1,00	772
MgCl ₂	Mg ⁺²	0,72	712
GaCl ₃	Ga ⁺³	0,63	77,8

2. El enlace iónico

2ª Regla. Efecto del tamaño del anión

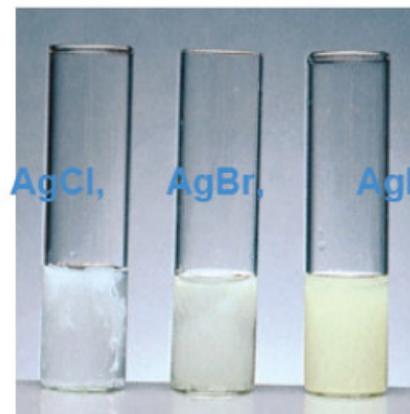
Los aniones grandes con carga elevada son muy **polarizables**

La polarización del anión aumenta las características covalentes de las sustancias iónicas

El Al^{3+} deforma de tal modo la nube del I^- que se forman moléculas de AlI_3 con uniones covalentes

	Radio anión (pm)	P.F. (°C)
AlF_3	F^- (117)	1290
AlI_3	I^- (206)	190

Los haluros de plata se vuelven progresivamente más insolubles conforme bajamos en el grupo



2. El enlace iónico

3^a Regla de Fajans

La polarización se ve favorecida en cationes que no presentan estructura electrónica de gas noble



- Respecto de los Puntos de Fusión:
 - Los PF de KX son mayores (~300 °C) que los de AgX
 - Los PF de KX muestran una tendencia a la baja constante mientras que los de AgX están más dispersos
- Respecto de la solubilidad en agua
 - Los KX son solubles en agua mientras que los AgX son insolubles
 - El AgF es el único soluble en agua

ion	Punto de fusión (°C)	
	KX	AgX
F ⁻	857	435
Cl ⁻	772	455
Br ⁻	735	430
I ⁻	685	558

mayor grado
de
covalencia

3. El enlace metálico

Propiedades y enlace metálico

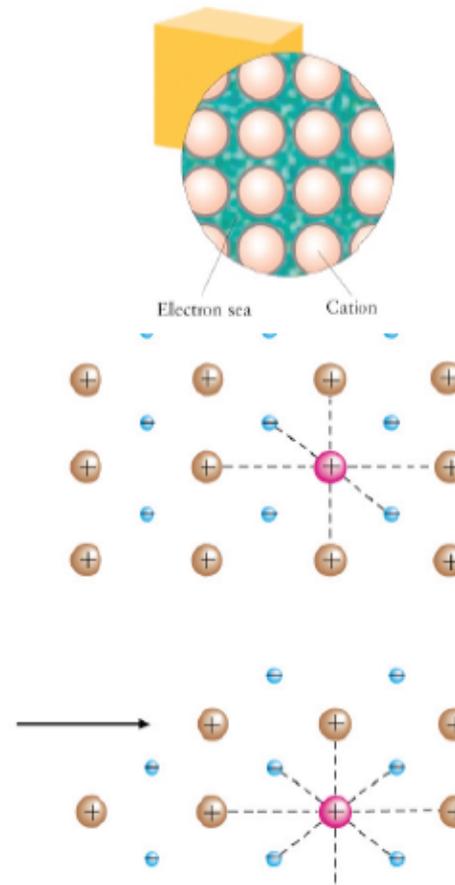
- La **alta conductividad eléctrica y térmica** así como su reflectividad se explican por el libre movimiento de los electrones en la estructura metálica.
- **Maleabilidad y ductilidad** se explican por la ausencia de enlaces direccionales
- La **posibilidad de sinterización** de los metales se debe a la facilidad de formación de los enlaces metálicos
- Los enlaces metálicos se conservan en **estado líquido**
- La **fortaleza del enlace metálico es muy variable**. Se relaciona con los puntos de ebullición:
 - el Hg tiene un punto de ebullición de 357°C y una entalpía de atomización de 61 kJ·mol⁻¹.
 - el W tiene un punto de ebullición de 5660°C y una entalpía de atomización de 851 kJ·mol⁻¹.

3. El enlace metálico

Modelo del mar de electrones

- Describe al metal como una red de iones positivos inmersa en un **mar de electrones**
- Los electrones no están unidos a ningún ion particular y son móviles: explica la **conductividad eléctrica**.
- Al no estar enlazados a ningún átomo, no están limitados en su capacidad de absorber fotones de luz visible. Los electrones de la superficie son capaces de irradiar luz de la misma frecuencia que la luz incidente: **brillo metálico**
- Por efecto de presión externa, se puede desplazar una capa de iones metálicos pero la estructura interna permanece inalterada y el mar de electrones se reajusta rápidamente: **maleabilidad y ductilidad**

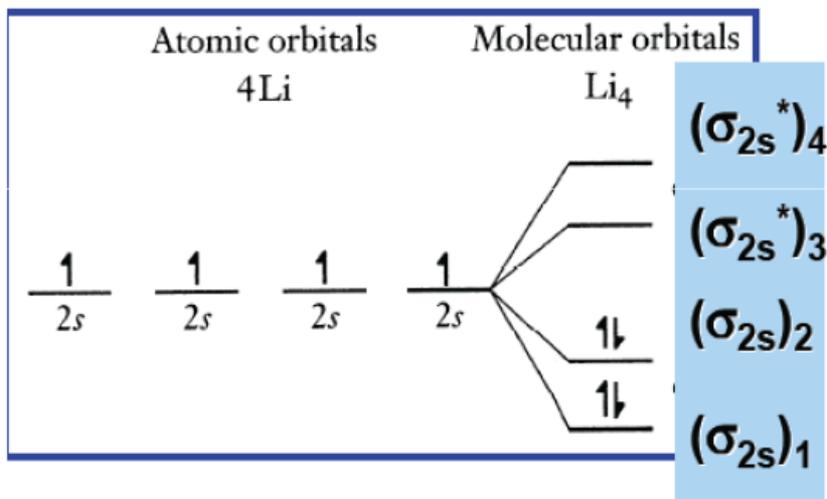
modelo cualitativo muy sencillo



3. El enlace metálico

TOM aplicada a los metales. Modelo de bandas

Cuatro átomos de Li

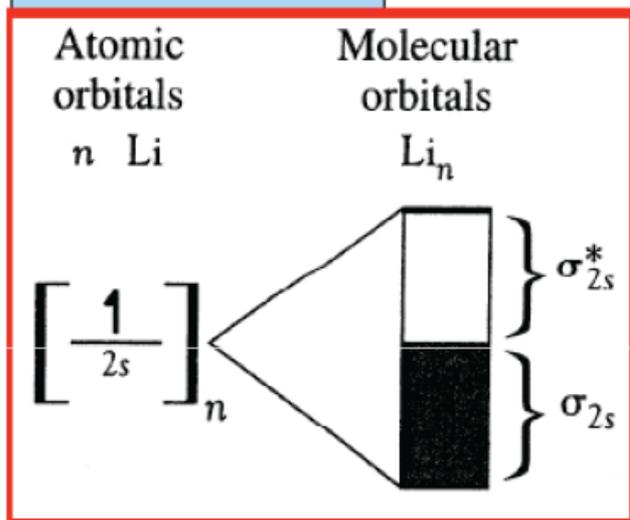


Al aumentar el nº de átomos que interaccionan, aumenta lentamente la diferencia de energía entre el OM más enlazante y el más antienlazante

- La mitad de los OM's son esencialmente **enlazantes**
- La otra mitad de los OM's son **antienlazantes**

3. El enlace metálico

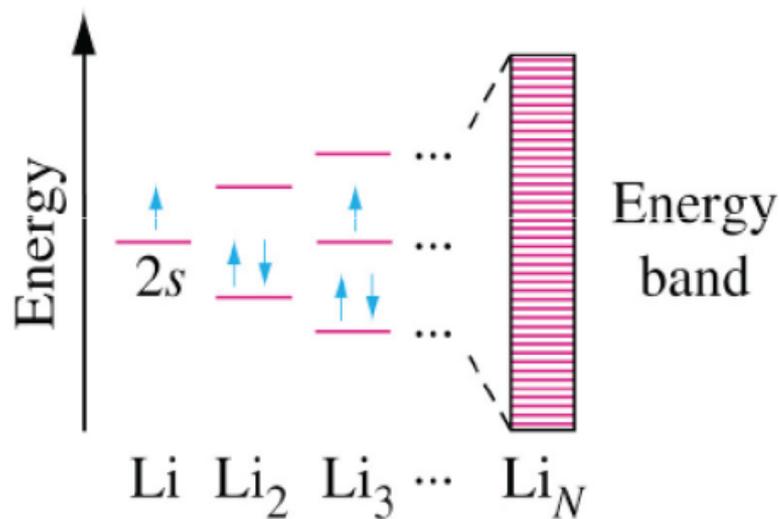
N átomos de Li



Se ocupan la mitad de los OM formados; la mitad de la banda

n OA's 2s ; **n** electrones

¿nº de OM's antienlazantes vacíos?
¿nº de OM's enlazantes llenos?



La anchura de la banda depende del **grado de solapamiento** entre los orbitales 2s del Li

3. El enlace metálico

Teoría de bandas

- Extensión de la TOM
- Si se combinan N orbitales atómicos de un metal se forman N OM. Si N es muy grande, la separación de los niveles es muy pequeña de modo que se forma un continuo de niveles: **banda de energía**
- El llenado de esta banda depende del número de electrones aportados por el átomo metálico. En el caso del Li, sólo la mitad de los niveles de la banda están poblados (los de menor energía)
- Como las diferencias energéticas entre los niveles son muy escasas, los electrones se pueden excitar muy fácilmente desde los niveles llenos más altos a los vacíos inmediatamente por encima de ellos: explicación de la **conductividad eléctrica y térmica**
- La infinitud de niveles en la banda permite la absorción de radiación de cualquier longitud de onda, y también su emisión: explicación de su **alta reflectividad**

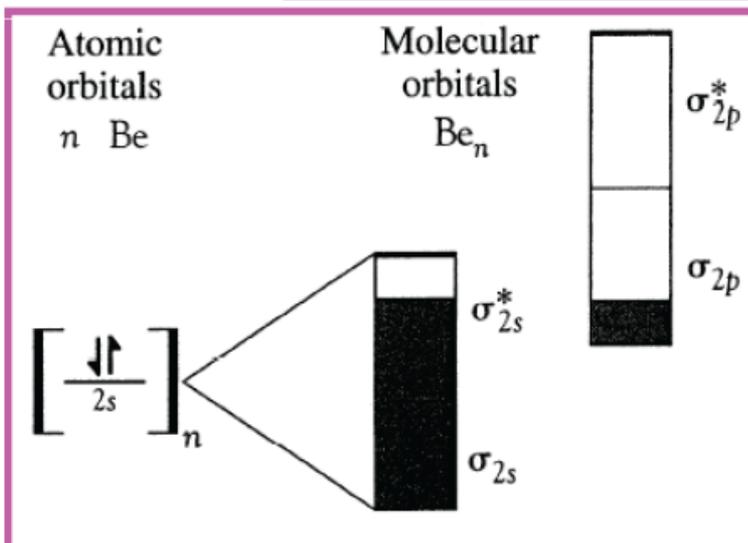
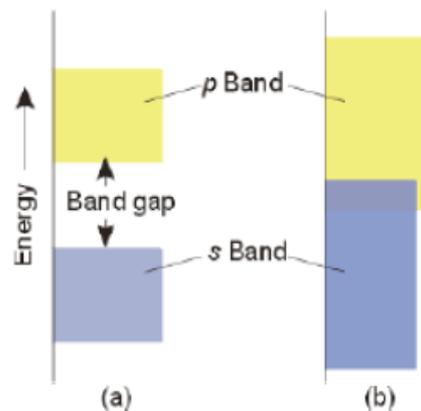
3. El enlace metálico

Aplicación de la Tª bandas al Be

Be: [He] 2s²

- Con 2 e⁻ de valencia por cada átomo de Be la **banda σ_{2s} - σ_{2s}^*** debería estar llena

Be(s) no debería presentar propiedades metálicas



Solapamiento de la **banda s** con la **banda p** permite la existencia de niveles **vacíos** accesibles a los electrones de valencia

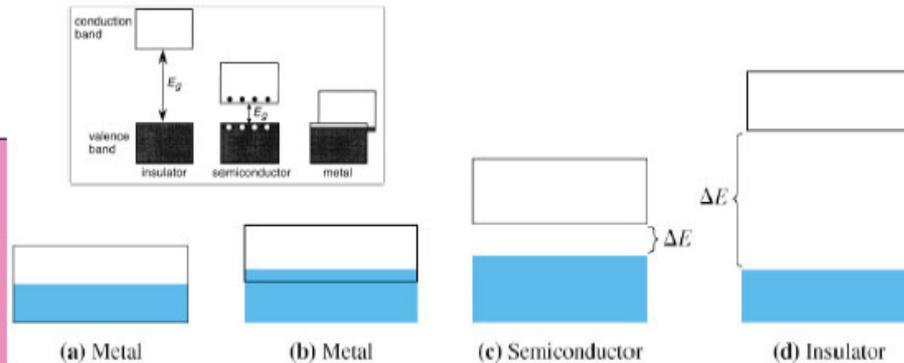
3. El enlace metálico

Conductores, semiconductores y aislantes

- **Las propiedades eléctricas de los sólidos son consecuencia directa de su estructura de bandas**
- Li: tiene semiocupada la banda de conducción (caso a). Conductor.
- Be: $1s^2$. Tiene completamente ocupada la banda s de conducción pero solapa con la banda p vacía (caso b). También es conductor eléctrico.
- **Semiconductor**: entre la banda de valencia y la banda de conducción hay una diferencia energética (*gap*). $\sim 1\text{eV}$. Los electrones pueden ser promovidos a la banda de conducción por diferentes medios. (caso c)
- **Aislante**: además de estar llena la capa de valencia, la banda de conducción está demasiado alejada para permitir la promoción electrónica. (caso d)



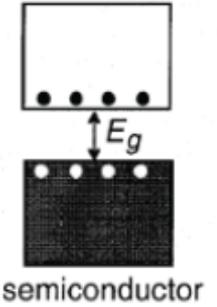
La
conductividad
depende de
la separación de
BV y BC



3. El enlace metálico

Tipos de semiconductores

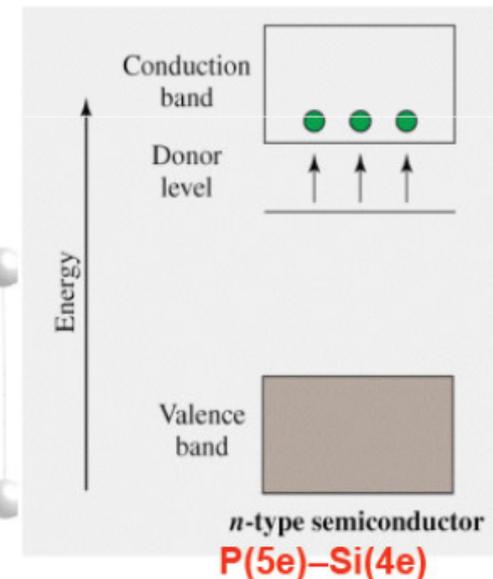
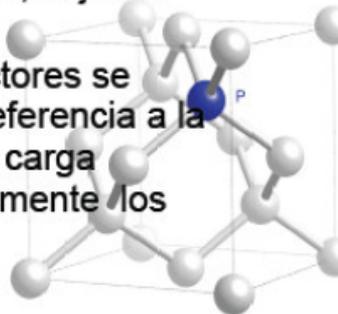
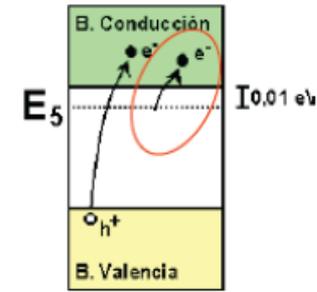
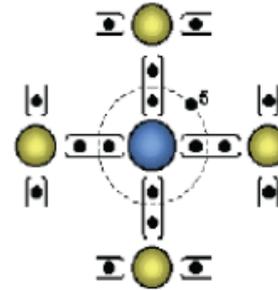
- Según el origen de la conductividad, los semiconductores se clasifican en:
 - **Semiconductores intrínsecos** son aquellos cuyo comportamiento se basa en la estructura electrónica inherente al material puro.
 - Ge ($\Delta E \approx 0,6$ eV).
 - Si ($\Delta E \approx 1,1$ eV) es el más utilizado.
 - **Semiconductores extrínsecos**: son aquellos en los características eléctricas del material base (Ge o Si) vienen moduladas por la presencia de átomos de impurezas.
 - El comportamiento eléctrico viene determinado por el tipo y cantidad de impurezas. **DOPADO**
 - El Si puro (tetavalente) se puede dopar con pequeñas cantidades de elementos pentavalentes (P, As, etc.) o trivalentes (B, Al, etc.) para mejorar sus propiedades semiconductoras.
 - Según el dopante pueden ser de dos tipos: **p** o **n**.



3. El enlace metálico

Semiconductores extrínsecos de tipo n

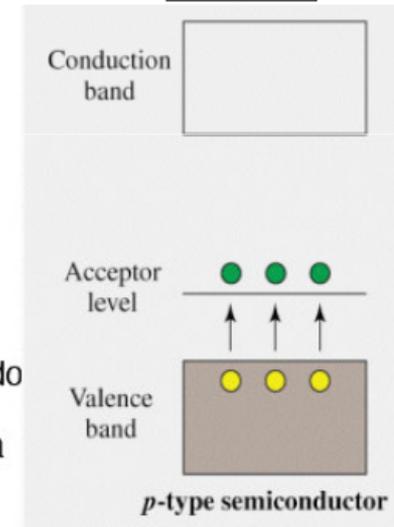
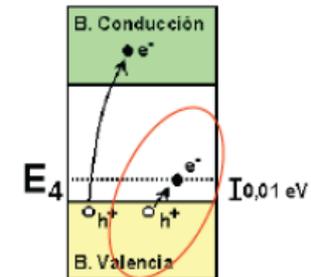
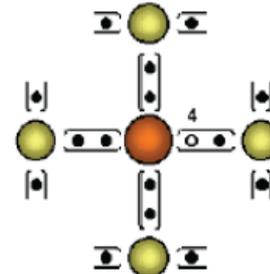
- **Tipo n:** Silicio ($4e^-$) dopado con P ($5e^-$).
- Al formarse la estructura, cada P utiliza 4 electrones para formar enlaces con cuatro átomos de Si vecinos.
- El 5º electrón no estará ligado en ningún enlace covalente (**exceso de carga**). Aún sin estar libre se sitúa en un nivel energético superior a los otros cuatro (E_5). Puede promocionar a la banda de conducción, dejando al P^+ .
- Este tipo de semiconductores se denomina de tipo n en referencia a la que los portadores de la carga eléctrica son mayoritariamente los electrones



3. El enlace metálico

Semiconductores extrínsecos de tipo p

- **Tipo p:** Silicio dopado con Al ($3e^-$).
 - Las impurezas aportan una **vacante electrónica**
 - El nivel de energía de los átomos de Al se sitúa justo por encima de la banda de valencia del Si. Cada Al utiliza sus electrones para formar enlaces (por pares de electrones) con tres átomos de Si vecinos.
 - El cuarto enlace Al-Si está formado por un solo electrón
 - Un electrón es promovido fácilmente de la banda de valencia a un átomo de Al formando un ion negativo Al^- (**nivel E_4**). Se crea así un hueco positivo en la banda de valencia
 - Los electrones saltarán a las vacantes con facilidad dejando huecos en la banda de valencia en mayor número que electrones en la banda de conducción, de modo que ahora son los huecos los portadores mayoritarios.
- Semiconductores de tipo p.



Al(3e)-Si(4e)