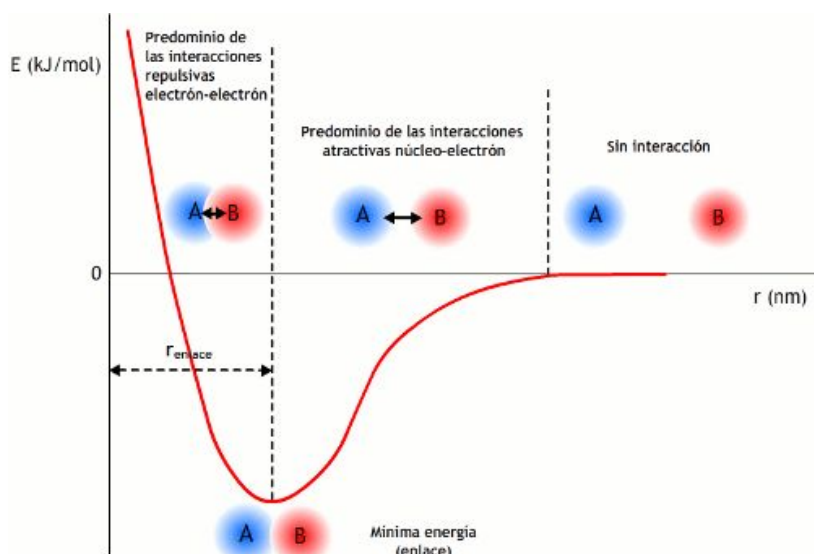


Resumo - Tema 3 - O enlace químico.

A causa determinante de os átomos trataren de combinarse uns con outros é a tendencia de todos eles a adquirir unha configuración estable no último nivel ocupado, a capa máis externa ou "capa de valencia". Como norma xeral, adoptan unha configuración especialmente estable, a configuración electrónica de gas nobre, ($ns^2 np^6$), con 8 electróns na capa de valencia. En consecuencia, e en función da configuración da súa capa de valencia, terán lugar distintos tipos de procesos (transferencia de electróns, compartición...) que darán lugar aos distintos tipos de enlace químico.

O estudo das variacións de enerxía que teñen lugar cando dúas especies químicas (átomos neutros, ións...) se aproximan desde unha distancia grande, achéganos información sobre o enlace. O mínimo de enerxía correspóndese coa situación máis estable entre A e B. Dise daquela que existe enlace entre A e B. A distancia correspondente denomínase distancia de enlace.



O coñecemento das distancias e enerxías de enlace achega moita información sobre as súas características:

Molécula	Enerxía de enlace (kJ/mol)	Distancia de enlace (pm)
H ₂	432	75
N ₂	942	110
O ₂	494	121
F ₂	155	141

Os tres tipos de enlace químico son:

Enlace iónico

As unidades estruturais básicas enlazadas son ións de signo contrario (anións e catións).

Os ións mantéñense unidos mediante **forzas de natureza electrostática**, debidas á presenza de cargas de distinto signo.

Enlace covalente

As unidades estruturais básicas enlazadas son átomos.

Os átomos mantéñense unidos para poder **compartir electróns** da súa capa de valencia.

Enlace metálico

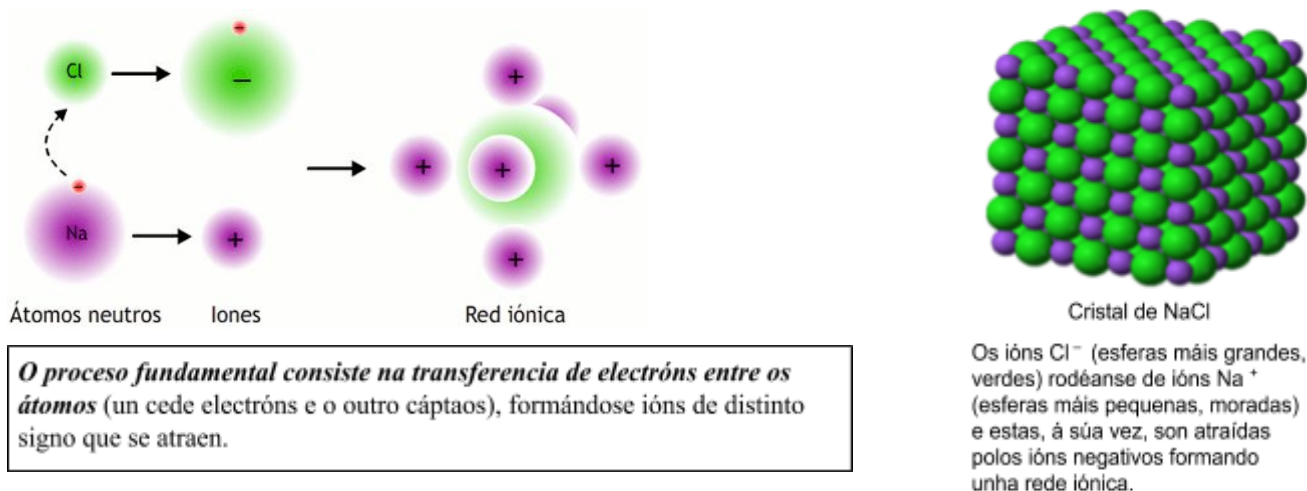
As unidades estruturais básicas enlazadas son átomos con carga positiva (modelo de "nube electrónica")

Os átomos mantéñense unidos mediante electróns deslocalizados que se sitúan entre os catións.

Enlace iónico

Se afrontamos un átomo ao que lle falten poucos electróns na súa capa de valencia para adquirir a configuración de gas nobre (moi electronegativo, tendencia a captar electróns), tal como o cloro, con outro cuxa electronegatividade sexa baixa (tendencia a ceder electróns), tal como o sodio, este cederá un electrón ao cloro. Como consecuencia, o cloro converterase nun ión negativo (anión) mentres que o sodio se converte nun ión positivo (catión). Ambos se unen debido á atracción entre cargas de distinto signo (atracción electrostática).

En realidade este proceso realízase simultaneamente nun número enorme de átomos co resultado de que se formarán gran número de ións positivos e negativos que se atraen mutuamente formando unha estrutura de ións dispostos en forma moi ordenada, unha **rede iónica ou cristal**.



Este enlace terá lugar entre átomos de electronegatividade moi distinta: entre metais e non metais.

Nos compostos iónicos non se pode falar de moléculas individuais, senón de grandes agregados. Polo tanto, nos compostos iónicos, **a fórmula non podemos dicir que represente unha molécula**. Soamente indica a proporción en que os ións se encontran combinados, (fórmula empírica).

El número de ións de determinado signo que rodean a otro de signo contrario recibe el nombre de **índice de coordinación del ión** y depende del tamaño relativo de ambos.

Os compostos iónicos teñen as seguintes propiedades:

Son sólidos cristalinos como revela a súa estrutura moi ordenada e compacta.

Posúen puntos de fusión e ebulición elevados, xa que o enlace ou ligazón iónica é dunha gran fortaleza, e para que o composto se convirta en líquido ou en gas é preciso romper eses enlaces, para o que hai que subministrar unha cantidade considerable de enerxía.

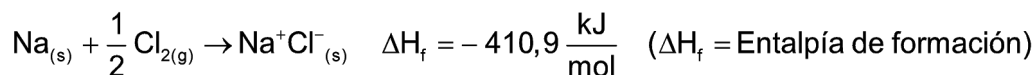
Son duros, xa que para raiar un sólido é necesario romper certo número de enlaces e estas ligazóns son moi fortes.

Como norma xeral son solubles en auga, ao disolvérense rompen en ións positivos e negativos (as substancias que ao romperen dan ións reciben o nome de **electrólitos**). (Lembrede que hai compostos iónicos, ex. fosfato de calcio, que son insolubles).

En estado sólido non conducen a electricidade, xa que os ións están fortemente unidos e non hai cargas libres que poidan circular. **Fundidos ou en disolución acuosa son bos condutores da corrente eléctrica** debido á existencia de ións que se dirixen aos electrodos de polaridade contraria.

Formación de sólidos iónicos. Ciclo de Born-Haber

Na formación dun sólido iónico a partir dos elementos, como todo proceso químico, porase en xogo una determinada cantidade de enerxía. O proceso pode ser representado como:

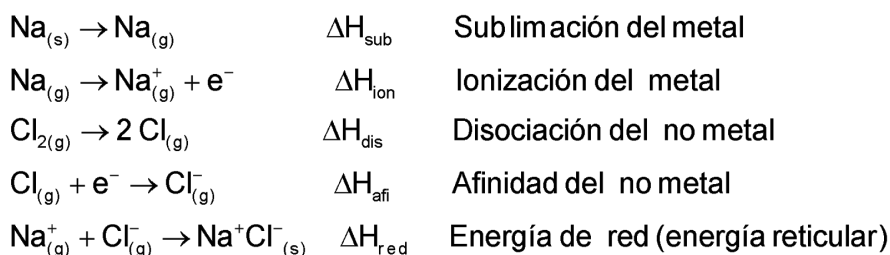


NOTA

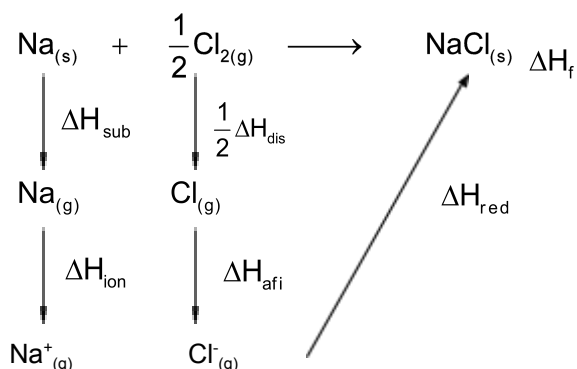
ΔH **incremento de entalpía**, non é máis ca a calor absorbida ou desprendida **a presión constante**.

Como $\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ Se: $\Delta H < 0$, **reacción exotérmica**. Se: $\Delta H > 0$, **reacción endotérmica**.

O proceso de formación pode ser estudado polo miúdo se consideramos os procesos intermedios que poden estar involucrados na formación do sólido iónico. Estes procesos son:



Os procesos descritos pódense escribir en forma de ciclo (**ciclo de Born-Haber**):



Dociclo dedúcese a seguinte relación:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{afi}} + \Delta H_{\text{red}}$$

Esta relación pode ser usada para calcular un calquera dos termos enerxéticos se se coñecen todos os demais.

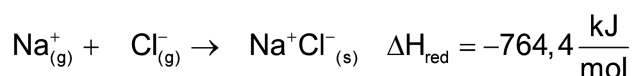
É particularmente útil para avaliar afinidades electrónicas.

A enerxía de rede (enerxía reticular) é o termo exotérmico máis importante do ciclo (a afinidade electrónica e a calor de formación tamén son exotérmicos).

Os termos endotérmicos son: enerxía de sublimación, enerxía de ionización e enerxía de disociación.

Formación de sólidos iónicos. Enerxía de rede

A enerxía de rede (ou enerxía reticular) é a enerxía desprendida na formación dun cristal iónico cando os ións gasosos son levados até as súas posicións no sólido desde unha distancia infinita. Por exemplo para o cloruro de sodio:



Como se pode observar o cristal é máis estable (ten menos enerxía) ca os ións illados debido a que entre os ións de signo contrario se establecen forzas de atracción electrostática.

O valor da enerxía de rede dáanos unha idea da estabilidade dos cristais iónicos. Enerxías de rede elevadas darán lugar a cristais moi estables.

A enerxía de rede pode ser calculada a partir da ecuación de Born-Landé (para compostos tipo AB):

$$\Delta H_{\text{red}} = - \frac{(Z^{+})(Z^{-})e^2 N A}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Pódese ver que os factores que determinan a enerxía de rede son:

A carga dos ións (Z). É o termo máis importante. A enerxía de rede para un composto tipo $A^{2+}B^{2-}$ é catro veces superior á de outro tipo $A^{+}B^{-}$.

A xeometría da rede (recollida na constante de Madelung). A importancia da xeometría é menor, xa que os valores de A para varias xeometrías non son moi diferentes.

A distancia entre os ións.

Polo tanto pódese concluir que **a enerxía de rede aumenta (é máis negativa):**

Ao aumentar a carga dos ións

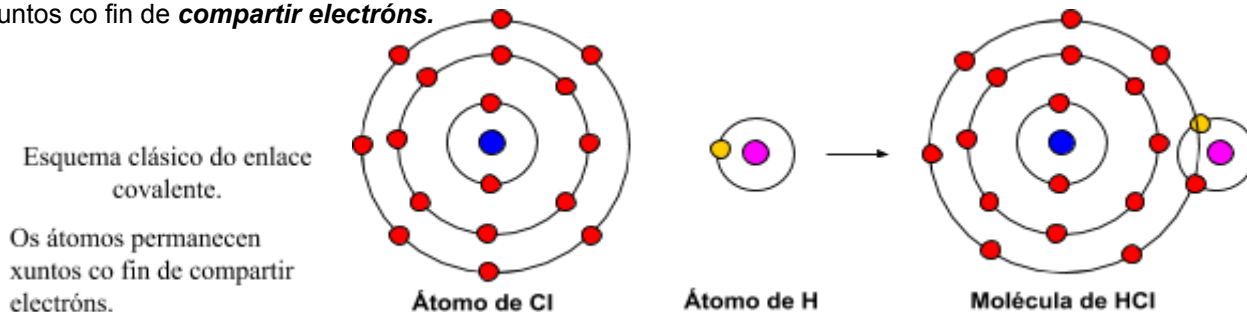
Ao diminuír a separación entre ións. Isto é, para ións pequenos.

Ao aumentar a constante de Madelung (xeometría do cristal), aínda que xa se comentou que este efecto é pequeno.

Á vista de todo o visto pódese entender o motivo da insolubidade de compostos iónicos formados por ións pequenos ou con cargas elevadas .

Enlace covalente

Se os átomos que se confrontan son ambos electronegativos (non metais), ningún dos dous cederá electrons. Unha maneira de adquirir unha configuración estable na súa última capa ocupada é permanecer xuntos co fin de **compartir electróns**.



Representación cuántica

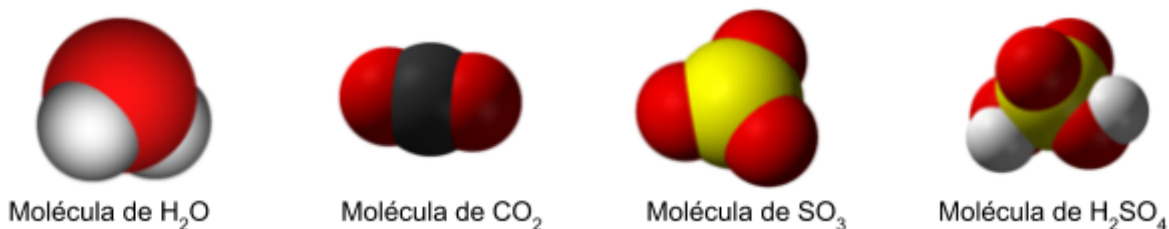


O proceso fundamental neste tipo de enlace é a compartición de electróns. Os átomos permanecen xuntos co fin de poder compartir os electróns, adquirindo ambos desta forma a configuración de gas nobre no nivel máis externo.

É un enlace característico entre átomos de electronegatividade alta (non metais).

Cando os átomos se unen mediante este tipo de enlace fórmanse unhas novas entidades integradas polos átomos unidos: **as moléculas**. **As moléculas son as unidades básicas dos compostos covalentes.**

As moléculas representáanse de maneira abreviada mediante as fórmulas químicas..



Os compostos con ligazón covalente teñen as propiedades seguintes:

As unidades estruturais básicas son as moléculas.

Adoitan ser gases ou líquidos. Se son sólidos presentarán puntos de fusión relativamente baixos xa que entre as moléculas existen unhas forzas de atracción bastante febles.

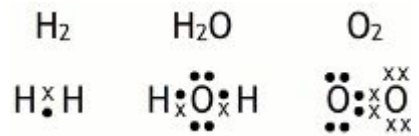
Teñen puntos de fusión e ebulición baixos.

Se son solubles en agua ao disolvérense permanecen en estado molecular (non hai ións).

Son malos condutores da corrente eléctrica, incluso disoltos ou fundidos (non hai cargas libres)

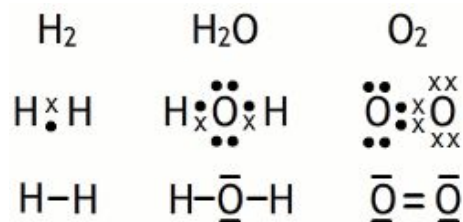
Diagramas de Lewis

Para representar as moléculas resultantes da unión mediante enlace covalente son utilizadas decote os **diagramas de Lewis** (dereita). Neles represéntanse por puntos (ou aspas) os electróns da capa de valencia do átomo e os electróns compartidos sitúanse entre os átomos.

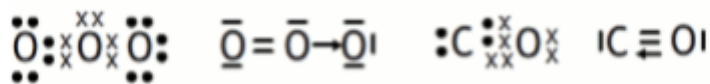


Deste xeito é doado visualizar os electróns compartidos e como ambos os átomos quedan con **oito electróns** (estrutura de gas nobre), o que se coñece como **regra do octeto**

Para simplificar a escritura **os electróns de enlace represéntanse por unha liña que une ambos os átomos. Os pares non enlazantes represéntanse por liñas situadas no símbolo do elemento:**



Pode ocorrer que o par que se comparte non estea integrado por un electrón de cada un dos átomos enlazados, senón que ambos os electróns sexan achegados por un dos átomos. Neste caso o enlace covalente formado recibe o nome de **enlace covalente coordinado ou dativo** e é representado por unha frecha que apunta do átomo que achega o par cara ao que o recibe.



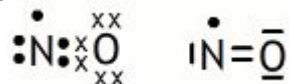
Podemos describir a molécula de ozono (O₃), de forma aproximada, cun enlace dativo entre dous dos oxíxenos.

No enlace triplo carbono - oxixeno do monóxido de carbono, un dos enlaces é dativo.

Se a suma do número de electróns de valencia dos átomos **é impar**, non é posible construír unha estrutura de capa cerrada (con oito electróns para cada átomo). Neste caso un dos átomos quedará con menos electróns (estrutura de capa aberta); como norma xeral, trátase de compostos moi reactivos..

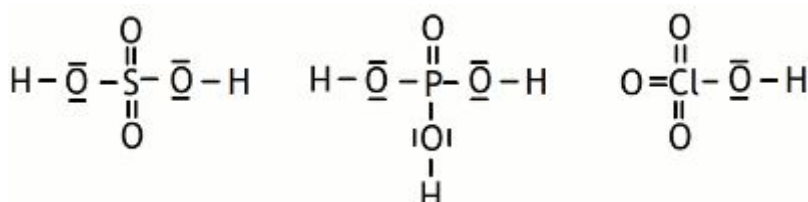
Exemplo.

O NO (monóxido de nitróxeno ou óxido nítrico) ten en total 5 + 6 = 11 electróns. A mellor estrutura que se pode propoñer é unha estrutura de capa aberta para o nitróxeno:



Os átomos dos elementos do terceiro período en adiante non obedecen a regra do octeto en moitos dos seus compostos e rodéanse de máis de oito electróns.

A razón é que estes elementos posúen orbitais **3d** baleiros, cuxa enerxía non é demasiado alta e que poden ser ocupados para compartir pares electrónicos:



Método RPECV. Xeometría das moléculas

Se se consideran as repulsións entre os pares electrónicos da capa de valencia (**RPECV**) pódese establecer a xeometría das moléculas con certa facilidade.

O concepto básico en que se apoia o método é que os pares electrónicos enlazantes e non enlazantes situados sobre o átomo central tenderán a colocarse na posición que faga mínimas as repulsións entre eles (ver figura máis abaixo).

Os enlaces múltiples son tratados, a efectos repulsivos, como se fosen ligazóns sinxelas.

A existencia de pares non enlazantes sobre os átomos altera a xeometría molecular, xa que o seu efecto repulsivo é maior do que o efecto dos enlazantes



Estruturas que fan mínimas as repulsións entre pares de enlace

Esquerda: Dous pares. **Estrutura lineal. (180°)**

Centro: Tres pares. **Estrutura triangular plana (120°)**

Derecha: Catro pares. **Estrutura tetraédrica ($109,5^\circ$)**

Outros: Cinco pares: Bipirámide trigonal ($120^\circ / 90^\circ$)

Seis pares: Octaédrica (90°)

Por tanto para establecer a xeometría dunha molécula seguir os seguintes pasos:

1. **Obter a estrutura de Lewis para a molécula correspondente.**
2. **Considerar o número de átomos + pares non enlazantes situados sobre o átomo central (se existen enlaces múltiples, contan como un único par).**
3. **Considerar, inicialmente, a estrutura que minimiza as repulsións entre pares.**
4. **Considerar as posibles deformacións que poidan orixinar na estrutura inicial as repulsións debidas a pares non enlazantes, máis fortes ca as dos pares enlazantes. A intensidade de repulsión entre pares decrece segundo:**

Non enlazante - non enlazante (meirande repulsión)

Non enlazante - enlazante

Enlazante - enlazante (menor repulsión)

