

Las sustancias y los enlaces

Dra. Laura Gasque Silva

| | |
|--|----|
| Primera parte: Clasificación de las sustancias. | 2 |
| Clasificación según estados de agregación | 2 |
| Clasificación según conductividad eléctrica | 5 |
| Diagrama de clasificación | 8 |
| Segunda parte: Tipos de materiales y modelos de enlace que los explican | 9 |
| REDES conductoras en estado sólido: | |
| Metales: Enlace metálico | 9 |
| REDES no conductoras en sólido, conductoras al fundirse: | |
| Sales: Enlace iónico | 10 |
| Representaciones de Lewis | 11 |
| REDES no conductoras ni en sólido ni fundidas: | |
| Sólidos covalentes: Enlace covalente | 12 |
| | |
| Gases, líquidos de bajo punto de ebullición y sólidos que subliman: Moléculas | |
| Enlace covalente | 14 |
| Representaciones de Lewis | 15 |
| Tercera Parte: Fuerzas intermoleculares y variaciones en los puntos de fusión y ebullición | |
| Dipolos | 19 |
| Dipolos Instantáneos | |
| Dipolos Inducidos | |
| Dipolos permanentes | 21 |
| Puentes de hidrógeno | 24 |
| Interacción ion-dipolo | 27 |
| | |
| DIAGRAMA RESUMEN. | 28 |

PRIMERA PARTE: Clasificación de las sustancias.

Para poder estudiar a las sustancias, para tratar de acercarnos a ellas e intentar conocerlas, parece apropiado tratar de clasificarlas en algunas pocas categorías, para así dedicar nuestros esfuerzos a tratar de comprender una de ellas a la vez.

Una primera aproximación es clasificarlas por su estado de agregación: sólidos, líquidos y gases, y veremos qué puede aportar el análisis de los estados de agregación de la materia a la naturaleza del enlace que se presenta en un compuesto.

Clasificación según estado de agregación

Sea que la materia esté compuesta de átomos no enlazados (como en los gases nobles), moléculas (como en el agua) u otros agregados de átomos cargados eléctricamente (como en la sal común), por simplicidad, llamaremos genéricamente a cualquiera de estas partículas constituyentes de la materia como **entidades**.

Ya sabes que la materia se presenta en tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. En un gas la densidad es muy baja, comparada con la de un líquido o un sólido. También, los gases son compresibles, mientras que los otros estados no lo son. Estas propiedades se pueden explicar porque las **entidades** que forman el gas están muy separadas unas de las otras y tienen más movilidad que en los otros estados. Es decir, en líquidos y sólidos la distancia entre las **entidades** es menor, lo mismo que la movilidad.

En la Tabla 1 se presenta una serie de compuestos sólidos, con muy altos puntos de fusión

Tabla 1. Sólidos con elevados puntos de fusión

| Estado de agregación | Compuestos | Punto de fusión (°C) |
|--|--|----------------------|
| Sólidos con temperatura de fusión alta | • Cloruro de sodio (NaCl) | 800 |
| | • Diamante [C (diamante)] | 3550 |
| | • Hidroxiapatita, que forma parte de los huesos [Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH] | 1600 |
| | • Hierro (Fe) | 1528 |

Si la temperatura de fusión es aquélla a la cual un sólido pasa al estado líquido, podemos suponer que la mayor o menor temperatura de fusión de un sólido es un reflejo de la intensidad de las fuerzas de atracción entre las entidades que lo forman. Es decir, un alto punto de fusión nos sugiere que las entidades que conforman esa sustancia se encuentran unidas por interacciones muy fuertes.

Esto puede asociarse con la posibilidad de que cada una de las entidades que constituye al sólido esté unida con la misma intensidad a cada una de las

entidades vecinas, y éstas a su vez se encuentren unidas con la misma intensidad a cada una de sus vecinas, formando una red tridimensional muy rígida, a la que hay que aplicar mucha energía para romper. A este tipo de interacciones se les llama “multidireccionales”

En los sólidos con temperatura de fusión alta, las interacciones entre las entidades que los constituyen son multidireccionales. Cuando hay interacciones de este tipo, las sustancias NO se presentan como líquidos o gases, ya que se forma una red infinita de entidades fuertemente unidas entre sí.

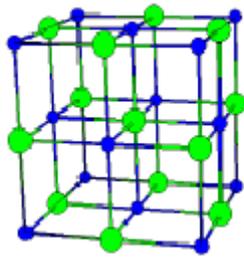
En la Figura 1 mostramos dos ejemplos típicos de sustancias cuyas entidades forman redes tridimensionales con interacciones multidireccionales, el cloruro de sodio y el diamante.

Sin embargo hay muchas sustancias sólidas que funden a temperaturas comparativamente mucho más bajas, como las que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Sólidos con bajo punto de fusión

| | | |
|--|--|-------|
| Sólidos con temperatura de fusión baja | • Fenol (C ₆ H ₅ OH) | 43°C |
| | • Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆) | 185°C |
| | • Azufre (S ₈) | 119°C |

Cloruro de sodio



diamante

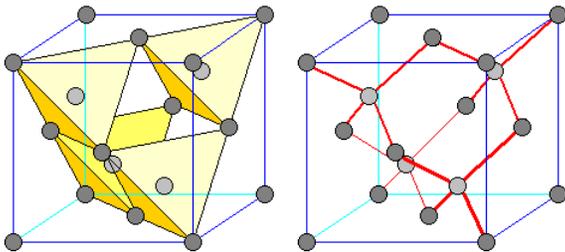


Figura 1. Estructura cristalina del cloruro de sodio y del diamante.

El fenol es un sólido cristalino que se funde a 43°C. Arriba de este valor de temperatura, se convierte el líquido, pero sigue siendo fenol. Esto puede interpretarse como que las **entidades** que constituyen al fenol se separan entre sí, al aplicarles calor, pero siguen conservando su identidad, siguen siendo **entidades** de fenol: Esto quiere decir que los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno que constituyen el fenol, están unidos entre sí de una manera muy selectiva. Al subir la temperatura por encima de 43°C, los átomos que forman cada una de las entidades de fenol, siguen unidos, aunque las entidades completas de fenol se separen. A esto se le llama interacciones de direccionalidad selectiva, y en este caso las entidades reciben el nombre de **moléculas**. En la Figura 2 se ve la red cristalina del fenol, así como dos representaciones de la molécula de fenol.

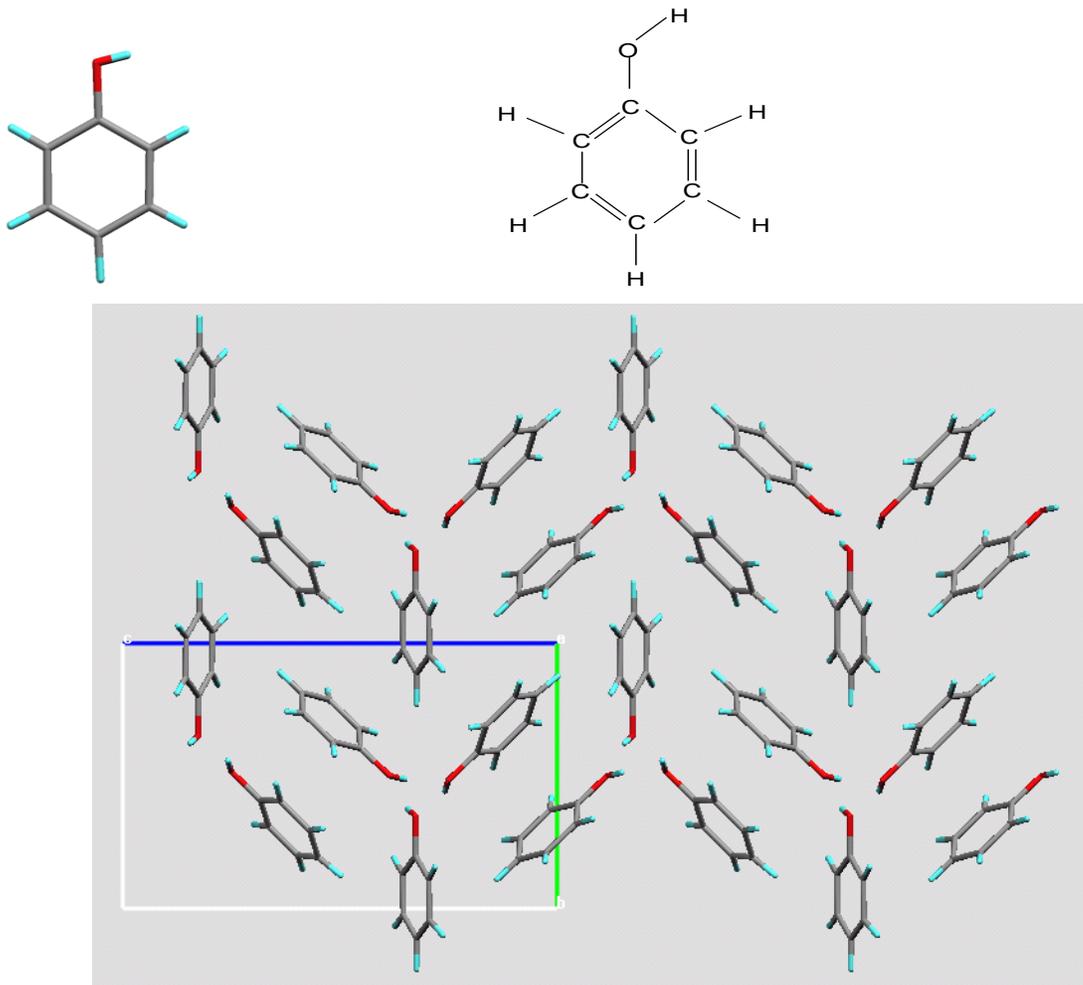


Figura 2. Molécula de fenol y su estructura cristalina.

Ahora bien, en los compuestos que son líquidos o gases a temperatura ambiente, las interacciones también son de dirección selectiva. Están constituidos asimismo por moléculas, pero la interacción entre una molécula y las otras es más débil aún que en los sólidos de punto de fusión bajo.

Si una sustancia es un gas, un líquido o un sólido con baja temperatura de fusión, será razonable suponer que está formado por moléculas.

Con el análisis del estado de agregación de los compuestos y de su facilidad relativa para cambiar de estado, podemos tener idea de si en el material hay presentes enlaces de dirección selectiva o enlaces multidireccionales. Vemos entonces que los estados de agregación permiten acercarnos a una interpretación del enlace presente en las sustancias. Analicemos una segunda propiedad.

Clasificación según conductividad eléctrica

Otra de las propiedades de los compuestos que permite conocer algo más de la naturaleza íntima de los enlaces, es su comportamiento frente al paso de la corriente eléctrica. Debido a que cualquier átomo está formado por partículas con carga eléctrica, se antoja aventurar que cualquier sustancia debe conducir la corriente eléctrica. La realidad es que ello no ocurre en todos los casos, por lo cual, conocer qué sustancias conducen y cuáles no, y en qué condiciones, puede darnos información de interés sobre su estructura.

Retomemos los mismos ejemplos de las Tablas 1 y 2. Si se prueba la conductividad eléctrica de esas muestras sólidas, resulta que el único que conduce es el hierro (Fe), por eso lo caracterizamos como un metal. Los materiales que conducen la electricidad en estado sólido son metales (aunque hay algunas excepciones; la más notable de ellas es el grafito). Este comportamiento eléctrico de los metales sugiere que las interacciones que mantienen unidos a los átomos en un metal deben tener características especiales, por lo que se estudian por separado. El nombre con el que se identifica a este tipo de enlace es el de **enlace metálico**.

Analicemos ahora los compuestos no conductores en estado sólido y probemos su conductividad disueltos en agua destilada. Entre ellos, los que se disuelven en agua son el cloruro de sodio, el fenol y la glucosa. En la tabla 3 se resumen las propiedades de conductividad de las disoluciones acuosas de estos compuestos. Y si probamos ahora la conductividad de los compuestos cuando están fundidos, los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3. Conductividad de sólidos disueltos en agua.

| Compuestos conductores al estar disueltos en agua | Compuestos no conductores al estar disueltos en agua |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • cloruro de sodio (NaCl) | <ul style="list-style-type: none"> • fenol (C₆H₅OH) • glucosa (C₆H₁₂O₆) |

Tabla 4. Conductividad de sólidos fundidos.

| Sólidos fundidos conductores | Sólidos fundidos no conductores |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • cloruro de sodio (NaCl) • hidroxiapatita, [Ca₅(PO₄)₃OH] | <ul style="list-style-type: none"> • diamante [C(diamante)] • azufre (S₈) • fenol (C₆H₅OH) • glucosa (C₆H₁₂O₆) |

Como vimos, cuando se funde un material lo que ocurre es que se rompen parcialmente las interacciones que mantienen a las entidades unidas con sus vecinas. Algo similar sucede cuando se disuelve en agua ¿A qué se debe que algunas sustancias en estado sólido no conduzcan la electricidad y sí lo hagan cuando están disueltas o cuando están fundidas?

El paso de la corriente eléctrica en estos materiales puede explicarse por la existencia de especies móviles, que transportan carga a través del material en el estado líquido o cuando están disueltas.

Estas especies portadoras de cargas positivas y negativas, llamadas **iones**, se atraen fuertemente entre sí, lo que hace que en el estado sólido se mantengan firmemente unidas, empaquetadas con una alternancia de cargas opuestas, como en el NaCl (un arreglo de iones positivos de Na⁺ y de iones negativos Cl⁻ enlazados en todas direcciones). Al estar agrupados en el sólido, estos iones no tienen movilidad y no pueden transportar carga a través del material, pero ello cambia al estar fundido o disuelto.

Así, podemos decir que en el cloruro de sodio y la hidroxiapatita, sea fundidos o disueltos, desaparecen las interacciones multidireccionales. Las entidades cargadas quedan separadas y libres para moverse, lo cual permite el paso de la corriente eléctrica. Este es el punto de partida para el **modelo del enlace iónico**, con el que es posible explicar la conductividad eléctrica, al interpretarla mediante la desaparición de las interacciones multidireccionales que existen entre los iones que forman los llamados sólidos iónicos.

Los sólidos iónicos están constituidos por entidades cargadas o iones, los que se mantienen unidos multidireccionalmente.

Entre las otras sustancias de las Tablas 1 y 2, existen algunos que no conducen la electricidad en ninguna de las condiciones, como el diamante, el azufre, el fenol y la glucosa. Lo que parece ocurrir es que al separarse unas entidades (moléculas) de sus vecinas, ya sea porque se funde el material o porque se disuelve, no queda libre ninguna especie cargada y, por lo tanto, no se presenta la conductividad eléctrica. Surge entonces la necesidad del **modelo de enlace covalente**, que explique las interacciones que gobiernan este tipo de materiales, conocidos como compuestos covalentes.

En la Tabla 1 podemos ver que los dos sólidos iónicos, NaCl y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, funden a temperatura alta. Dentro de los sólidos covalentes (los que no presentan conductividad eléctrica), hay uno que funde a temperatura mayor (diamante) que los otros (fenol, glucosa y azufre). Para la temperatura de fusión, lo importante no es el tipo de enlace (iónico o covalente) sino su grado de direccionalidad. La Figura 3 resume la información obtenida hasta ahora de estas dos propiedades físicas para los sólidos.

Sólidos

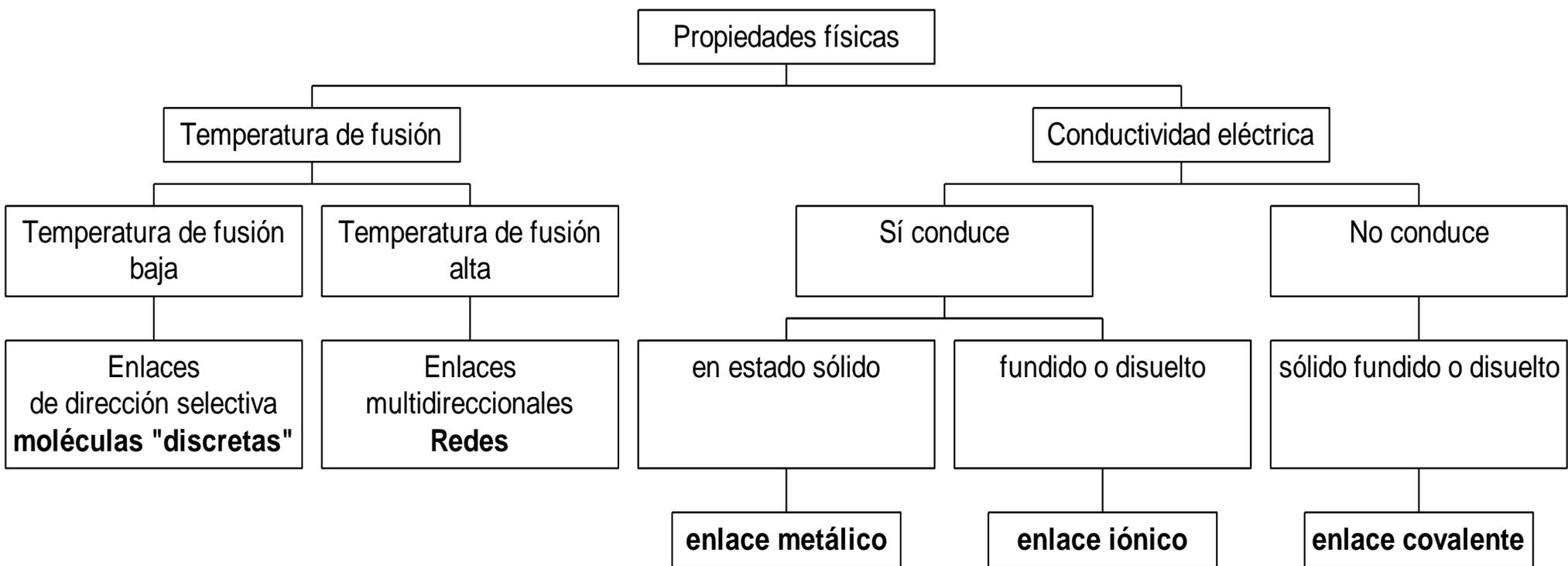


Figura 3.-

SEGUNDA PARTE: Tipos de materiales y modelos de enlace que los explican.

REDES conductoras en estado sólido → metales

Enlace metálico

Antes de proponer un modelo de enlace en los metales, conviene tener en mente las propiedades observables de éstos que deseamos ser capaces de explicar.

Los metales presentan, además de conductividad eléctrica, conductividad térmica. Esta última se manifiesta mediante la sensación fría que nos dejan al tocarlos, signo de que el calor sale de nosotros, fluyendo desde nuestras manos hacia ellos.

Otra propiedad importante es la maleabilidad, que es la facilidad con la que se pueden moldear y laminar, ya que a diferencia de otros materiales, no son quebradizos.

El modelo más simple que explica estas propiedades es el del “mar de electrones”. En este modelo se supone al material metálico compuesto por una red tridimensional de cationes, dentro de un mar formado por los electrones de valencia. Estos electrones se mantienen unidos a la red de cationes mediante atracciones electrostáticas, pero están distribuidos uniformemente en toda la estructura, de modo que ningún electrón está asignado a algún catión específico.

Esta movilidad de los electrones explica la conductividad eléctrica al aplicar una diferencia de potencial ya que éstos fluyen, de la terminal negativa hacia la positiva. La conductividad térmica, también puede explicarse gracias a esa alta movilidad de los electrones, que transfieren fácilmente energía cinética por todo el sólido.

La capacidad de deformación se explica ya que los átomos metálicos pueden moverse sin que se rompan enlaces específicos, ni que se creen repulsiones entre átomos vecinos, ya que éstos al desplazarse, ocupan posiciones equivalentes en la red. En la Figura 4 se muestra la red cristalina del hierro. ¿Otros ejemplos?: la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Haz una lista de ellos.

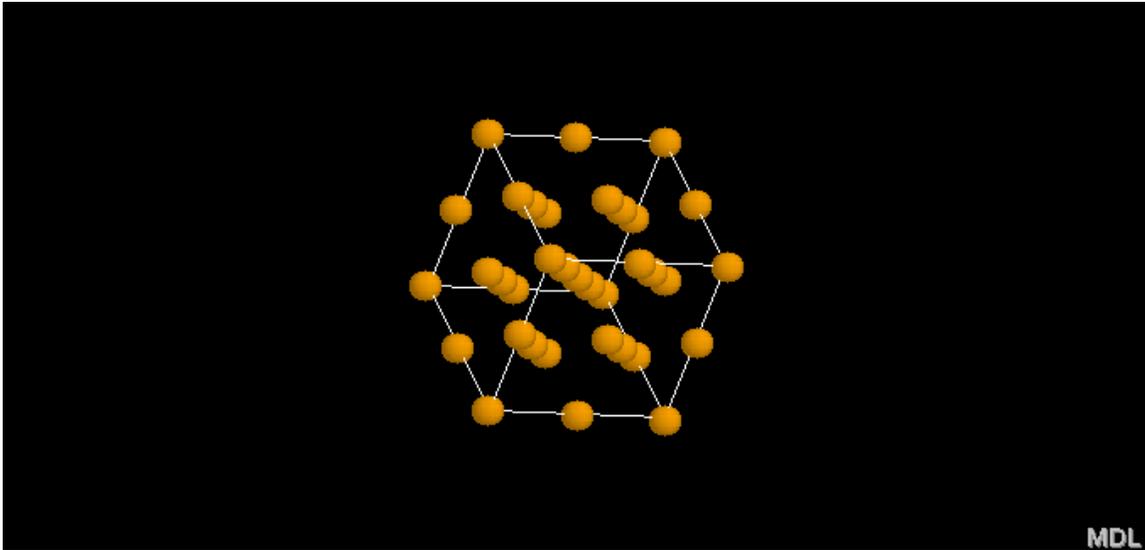


Figura 4 red cristalina del Fe.

**REDES no conductoras en sólido, conductoras al fundirse →
Compuestos iónicos**

Enlace iónico

Trataremos de encontrar un modelo que explique las siguientes propiedades observables, encontradas en un gran número de sustancias:

- Sólidos cristalinos de alto punto de fusión, pero quebradizos.
- No conducen la corriente en estado sólido, pero sí fundidos
- Pueden ser solubles en agua o no; si sí se disuelven, sus disoluciones conducen la corriente.

Podemos suponer a estos materiales compuestos por partículas cargadas, unas negativas y otras positivas.

Como tanto las atracciones entre cargas opuestas como las repulsiones entre cargas iguales son muy fuertes, este conjunto de cargas se acomoda en el espacio de modo que las atracciones se maximicen mientras que las repulsiones de minimicen.

Esto da lugar a estructuras muy ordenadas, que generan en las superficies caras planas, con ángulos y aristas bien definidas. (estructura cristalina). El caso más simple es el del NaCl en el que cada ion Na^+ se encuentra en el centro de un octaedro, de seis Cl^- colocados en los vértices. A su vez, cada Cl^- también está rodeado de seis Na^+ colocados a su alrededor en un arreglo octaédrico. (Fig. 1).

Esta propuesta también puede explicar, además de los elevados puntos de fusión, la propensión a quebrarse, ya que al aplicar un poco de presión, si se desplaza una capa de iones tan sólo una posición, los iones de carga igual quedan en contacto, y la intensa repulsión entre ellos provoca la ruptura.

En estado sólido no existe conductividad eléctrica, ya que las cargas se encuentran totalmente fijadas en la red cristalina, mientras que si ésta se rompe, ya sea mediante la fusión o la disolución, los iones adquieren movilidad y pueden transportar la carga de una terminal eléctrica a la otra.

Ejemplos: Los más simples son los compuestos binarios (de dos elementos) de un metal (que tienen facilidad a perder electrones, formando cationes) y un no metal, (que tienen facilidad a ganar electrones, formando aniones), como los halógenos, óxidos y sulfuros de cualquier catión metálico.

Los metales, tienden a perder un número de electrones tal que el catión que se forme tenga en su última capa ocho electrones, igual que los gases nobles. Este comportamiento está asociado con una baja *electronegatividad*, propiedad que discutiremos más adelante.

Así, los metales alcalinos –el grupo 1- que tienen sólo un electrón de valencia, formarán cationes monovalentes, Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.

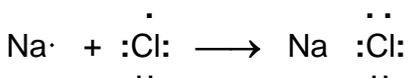
Los metales alcalino-térreos –el grupo 2- que tienen dos electrones de valencia, formarán cationes divalentes, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.

Los no-metales, por su parte, tenderán a ganar los electrones necesarios para tener también ocho electrones en su última capa, como los gases nobles. Este comportamiento está asociado con una alta *electronegatividad* de los no-metales.

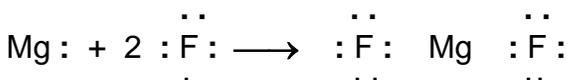
Así los halógenos, - grupo 17- que tienen siete electrones en su capa de valencia, ganarán fácilmente un electrón para formar aniones monocargados, F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Por su parte los elementos del grupo 16, también llamados calcógenos, forman aniones dicargados, como el O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} .

Esta tendencia a tener OCHO electrones en la capa de valencia, fue reconocida desde principios del siglo 20 por Gilbert N. Lewis, quien la describió como la Regla del Octeto, uno de los primeros esfuerzos por sistematizar y racionalizar el comportamiento químico de los elementos. Lewis introdujo también una manera gráfica de representar a los átomos al formar compuestos, rodeados por puntos, que representan a sus electrones de valencia.

Así, la formación del cloruro de sodio a partir de átomos de sodio y átomos de cloro, se representa de la siguiente manera:



De manera semejante, el fluoruro de magnesio



CUIDADO: Estas representaciones muestran como se distribuyen los electrones en una *fórmula mínima* de NaCl o MgF₂, pero hay que recordar que estas sustancias no están compuestas de moléculas discretas, sino que forman redes con enlaces multidireccionales.

REDES no conductoras ni en sólido ni fundidas → Sólidos covalentes

Enlace covalente

Como ya hemos dicho, si tenemos una sustancia sólida con un muy elevado punto de fusión, podemos suponer, sin temor a equivocarnos, que está formado por entidades que forman redes tridimensionales, con enlaces multidireccionales.

Para saber si estas entidades son iones o no, debemos conocer su conductividad. Si esta sustancia no conduce en estado sólido, no es un metal. Si esta sustancia no conduce al fundirse, no es un compuesto iónico.

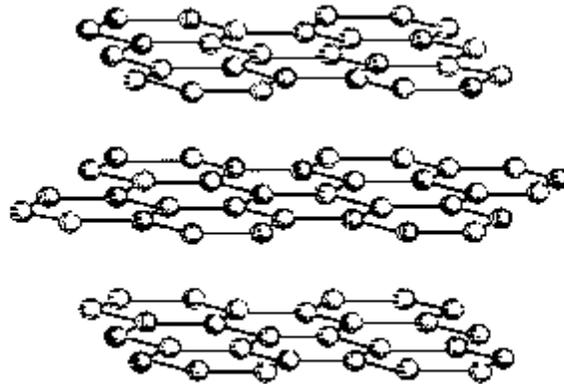
Se trata entonces de una red covalente, en la cual los átomos vecinos comparten electrones, pero éstos se encuentran restringidos entre pares de átomos, sin poder moverse libremente en todo el material como en el caso de los metales.

El ejemplo más clásico de este tipo de materiales es el diamante, en el cual cada átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro, en un arreglo tetraédrico. (Figura 1). Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones en su capa de valencia, de modo que si sus cuatro vecinos comparten un electrón con él, todos completarán el octeto.

Otros ejemplos de redes covalentes son el nitruro de boro (BN)_x, el cuarzo (SiO₂) y el carburo de silicio (SiC)_x, todos ellos formados por no metales con valores de electronegatividad parecidos.

El carbono elemental existe, además de en forma de diamante, en otras formas que corresponden a diferentes arreglos entre sus átomos: Grafito, carbón amorfo y los recientemente descubiertos fullerenos.

En el grafito, cuyo punto de fusión es semejante al del diamante, los átomos de carbono se encuentran dispuestos en capas de anillos hexagonales interconectados como se muestra en la Figura 5. En este caso, cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres con una distancia corta de 1.42 Å, mientras que la distancia entre las capas es de 3.41 Å. Esta estructura de capas es la que hace que el grafito, del que está hecha la punta de los lápices, se deposite fácilmente sobre el papel, o sobre nuestros dedos, ya que las capas se deslizan fácilmente una sobre la otra.



Graphite

Figura 5. Estructura del grafito

En el carbón común, el que se utiliza como combustible, los átomos de carbono se encuentran formando pequeños trozos de capas semejantes a las del grafito, que no se acomodan en el espacio de manera tan ordenada, por lo que se le llama *amorfo*.

Y en 1985, se descubrió una nueva forma de carbono, que existe en forma de moléculas discretas, de sesenta átomos cada una, C_{60} . Figura 6



Figura 6 una molécula de C_{60}

En las moléculas de C_{60} , los sesenta átomos de carbono se acomodan en pentágonos y hexágonos que unidos generan una figura exactamente igual a un balón de fútbol. En este material, las esferas de C_{60} se empacan como se muestra en la Figura 7, pero debido a que está compuesto por moléculas discretas, no tiene un punto de fusión tan elevado como el del diamante o el grafito, sino que al llegar a aproximadamente 500°C , el material sublima, es decir, pasa de la fase sólida a la gaseosa, conservándose en ésta la integridad de las moléculas de C_{60} .

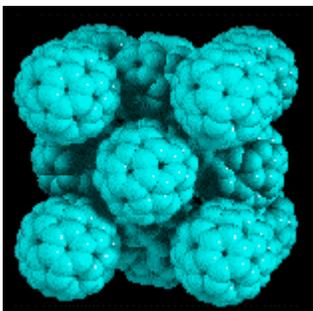


Figura 7. Empaquetamiento cristalino de moléculas de C₆₀

Gases, líquidos de bajo punto de ebullición, sólidos que subliman → Moléculas.

Enlace covalente

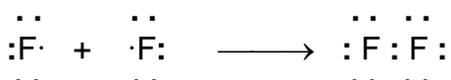
Las sustancias que son gaseosas a temperatura ambiente, están formados por especies discretas, que son generalmente moléculas formadas por pocos átomos, o en el caso de los gases nobles, átomos aislados.

Los gases formados por un solo elemento, son los gases nobles (helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón) el hidrógeno, el flúor, el cloro, el oxígeno y el nitrógeno.

Los gases nobles se encuentran formados por átomos aislados porque no requieren compartir electrones entre dos o más átomos, ya que tienen en su capa de valencia ocho electrones, lo que les da su gran estabilidad e inercia. Los otros elementos gaseosos en cambio, se encuentran siempre formando moléculas diatómicas. Veamos por qué.

Cada átomo de flúor tiene siete electrones en su capa de valencia, le falta sólo uno para lograr completar los ocho, que según la Regla del Octeto, le dan estabilidad.

Si cada átomo de flúor comparte su electrón impar con otro átomo de flúor, ambos tendrán ocho electrones a su alrededor y se habrá formado un enlace covalente con esos dos electrones que se comparten entre ambos átomos



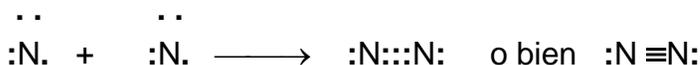
Esta idea de la formación de un enlace mediante la compartición de un par de electrones fue propuesta por Lewis, y sigue siendo un concepto fundamental en la comprensión del enlace químico.

Podemos aplicar el modelo de Lewis para explicar la formación de la molécula de Oxígeno

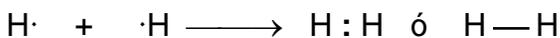


Para que cada uno de los dos átomos de oxígeno complete un octeto de electrones, es necesario que compartan entre ellos DOS pares electrónicos. A esta situación se le conoce como DOBLE ENLACE.

De manera análoga, la formación de la molécula diatómica de nitrógeno mediante el modelo de Lewis, lleva a plantear un TRIPLE ENLACE entre los átomos de N, para que ambos completen el octeto.

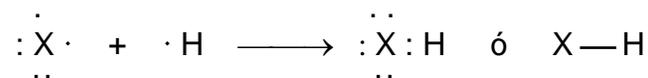


El hidrógeno elemental también está constituido por moléculas diatómicas, pero debido a que están formadas por átomos con un solo electrón, es imposible que cumpla con la regla del octeto, el hidrógeno sólo tiende a tener DOS electrones alrededor.



Otros ejemplos de sustancias gaseosas, pero formados por dos elementos son; los óxidos de carbono, los óxidos de nitrógeno y los halogenuros de hidrógeno.

A continuación se ve la representación de Lewis para estos últimos; X puede ser F, Cl, Br ó I, todos ellos tienen siete electrones en su capa de valencia:



Otros ejemplos de compuestos gaseosos formados por moléculas con más de dos átomos, son: los dióxidos de carbono, nitrógeno y azufre, (CO₂, NO₂, SO₂) El amoníaco (NH₃), el metano (CH₄), y el sulfuro de hidrógeno (H₂S).

Método general para obtener estructuras de Lewis

- Observa el tipo y el número de átomos que tiene el compuesto, a partir de su fórmula química.
- Determina el número de electrones de valencia que tiene cada átomo, para lo cual puedes utilizar su posición en la tabla periódica. Con esta información también conoces el número total de electrones de valencia que vas a utilizar para construir la estructura de puntos.
- Dibuja una propuesta de esqueleto para el compuesto. Para ello une a los átomos presentes entre sí con líneas rectas (éstas representan pares de electrones compartidos, o sea, **enlaces sencillos**). Este paso puede resultar difícil, ya que no es común contar con suficiente información para esbozar el esqueleto. Sin embargo, y a menos que tengas alguna otra información,

asume que en moléculas sencillas que tienen un átomo de un elemento y varios átomos de otro, el átomo único está en el centro.

- Coloca los puntos alrededor de los átomos de tal manera que cada uno tenga ocho electrones (para cumplir con la regla del octeto). Recuerda que el hidrógeno es una excepción y tan sólo tendrá dos puntos.
- Verifica que el número total de electrones de valencia esté plasmado en tu estructura. Si no es el caso, posiblemente se trate de un compuesto que no satisface la regla del octeto (ve la sección "Limitaciones de la regla del octeto").

Como un ejemplo del empleo de estas reglas, en la Tabla 5 se resume la determinación de la estructura de puntos del cloroformo, CHCl_3 . El compuesto cumple con la regla del octeto y al completar los octetos de carbono y cloros nos encontramos con los 26 electrones de valencia en total.

Tabla 5 Determinación de la estructura de Lewis del CHCl_3 .

| Molécula | Tipo y número de átomos | Electrones de valencia de cada átomo | Número total de electrones de valencia | Estructura del esqueleto | Arreglo de los puntos |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------|-----------------------|
| CHCl_3 | C=1 H=1 Cl=3 | C=4 H=1 Cl=7 | C=1x4=4 H=1x1=1 Cl=3x7=21 TOTAL=26 | | |

Moléculas con enlaces dobles y triples

Ya vimos como el modelo de Lewis explica las moléculas de O_2 y de N_2 .

Tomemos ahora el caso del dióxido de carbono (CO_2) y tratemos de dibujar su estructura de puntos. En la Tabla 6 se resumen la información necesaria y las estructuras posibles para esta molécula.

Otros ejemplos de moléculas con enlaces múltiples son el cianuro de hidrógeno, HCN y el formol, H_2CO . Dibuja sus estructuras de Lewis.

Tabla 6. Determinación de la estructura de puntos del CO₂.

| Molécula | Tipo y número de átomos que forman la molécula | Electrones de valencia de cada átomo | Número total de electrones de valencia | Estructura del esqueleto | Arreglo de los puntos |
|-----------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------|-----------------------|
| CO ₂ | C=1 O=2 | C=4 O=6 | C=1 x 4=4 O=2 x 6=12 TOTAL=16 | O-C-O | |

Limitaciones de la regla del octeto

Como todo modelo, las estructuras de Lewis y la regla del octeto, son solamente una herramienta que permite proponer la estructura de los compuestos. Sin embargo, la naturaleza es complicada y no siempre se cumplen las reglas inventadas para simplificarla. Hay compuestos que no satisfacen la regla del octeto ni ninguna otra regla. Por ejemplo el NO, que es un gas subproducto de la combustión de la gasolina en los automóviles y uno de los contaminantes más importantes de la atmósfera, tiene 11 electrones de valencia. Dado que la regla del octeto demanda que los electrones se acomoden por parejas, al tener un número impar de electrones de valencia, este compuesto no puede satisfacerla. Existen compuestos estables que tienen como átomo central a uno con menos de ocho electrones. Tal es el caso de algunos compuestos de boro, como el trifloruro de boro. El boro tiene tres electrones de valencia, que al compartirse con los electrones del flúor completa seis electrones a su alrededor. Figura 7.

Figura 7

Estructura de puntos del BF₃.

Podríamos escribir la estructura del BF₃ con un enlace doble entre un flúor y el átomo de boro. De esta forma tanto el boro como los tres átomos de flúor cumplirían la regla del octeto. Sin embargo, la evidencia experimental indica que los enlaces entre el boro y el flúor son sencillos. Aquí es importante resaltar que la evidencia experimental es más importante que lo que se pueda predecir con la teoría. Así, el experimento indica que el compuesto BF₃ se tiene que tratar como un compuesto que no satisface la regla del octeto.

La regla del octeto no se cumple en una gran cantidad de compuestos, como en aquéllos en los que participan el boro o el berilio a los que se les llama compuestos **deficientes de electrones**, porque tienen menos electrones de valencia que un octeto.

Existen otros compuestos moleculares en los cuales alguno o algunos de sus átomos tienen con más de ocho electrones a su alrededor. El fósforo y el azufre son dos ejemplos. El fósforo tiene cinco electrones de valencia y el azufre seis. Cuando se combinan con algún elemento de la familia de los halógenos (flúor, cloro, bromo y yodo) pueden compartir diez (Ej. PF_5) y hasta doce electrones. (SCl_6), que se muestran en la Figura 8

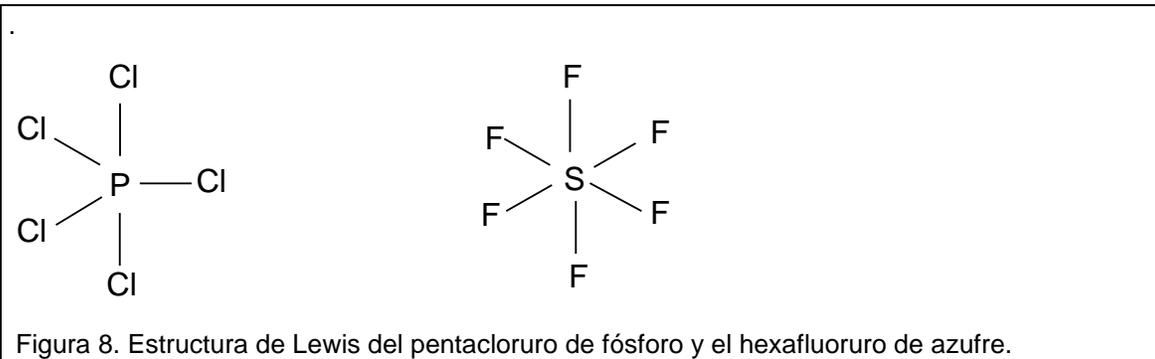


Figura 8. Estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo y el hexafluoruro de azufre.

A esta situación se le conoce como **expansión del octeto**.

TERCERA PARTE Fuerzas intermoleculares y variaciones en los puntos de fusión y ebullición

DIPOLOS.

Dipolos instantáneos.

Dipolos inducidos.

¿Por qué algunas sustancias moleculares tienen puntos de ebullición más altos que otras?

Es fácil suponer que porque en el de mayor punto de ebullición las moléculas están más atraídas unas con otras, por lo que se requiere mayor cantidad de energía para romper esas atracciones.

La pregunta siguiente es:

¿Por qué en algunas sustancias moleculares las moléculas se encuentran más atraídas entre sí que en otras?

Sabemos que en la materia hay partículas cargadas (protones y electrones) y también sabemos que las cargas opuestas se atraen. Esta naturaleza eléctrica es la causa fundamental de todos los tipos de enlace químico. Sin embargo en una molécula, el número de partículas con carga negativa es igual a el número de partículas con carga positiva, por lo que las moléculas son eléctricamente neutras.

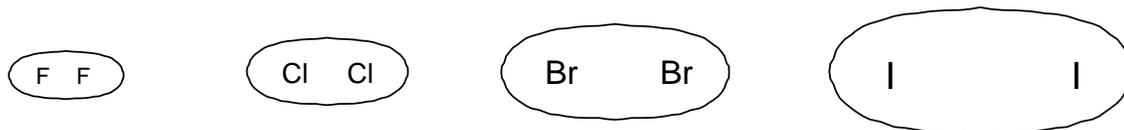
Analizaremos un conjunto de moléculas muy sencillas, similares entre sí, los halógenos. A temperatura ambiente el flúor y el cloro son gases, mientras que el bromo es líquido y el yodo es sólido. En la tabla 7 se muestran sus pesos moleculares y sus temperaturas de ebullición. Estas temperaturas son una medida de la cantidad de energía que hay que darle a un líquido, para separar sus moléculas y formar un gas.

| halógeno | Peso molecular | # de electrones | p. de ebullición (°C) |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| F ₂ | 38 | 18 | -188.1 |
| Cl ₂ | 71 | 34 | -34.0 |
| Br ₂ | 160 | 70 | 59.5 |
| I ₂ | 254 | 106 | 185 |

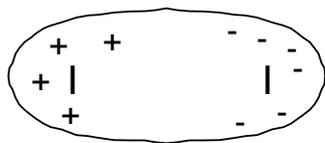
De la información de la tabla 7, podemos concluir que es más difícil separar a las moléculas de yodo que a las de bromo. También podemos decir que la cantidad de energía necesaria para separar a las moléculas de los halógenos, aumenta con el tamaño del halógeno.

¿Cómo se explica que las moléculas de mayor tamaño se encuentren más atraídas entre sí que las más pequeñas?

Recordemos que estas moléculas están formadas por dos núcleos que contienen protones, alrededor de los cuales hay electrones formando nubes de carga negativa, como se muestra en la figura 9.



Aunque los electrones tienden a distribuirse uniformemente a través de toda la nube, debido a su continuo movimiento, existe la probabilidad de que en un instante cualquiera, los electrones se concentren en un extremo de la molécula, creando momentáneamente una distribución desigual de cargas, como se muestra en la figura 10.



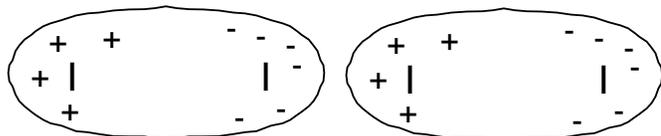
A esta situación, en la que hay cargas de la misma magnitud q pero de signo opuesto separadas por una distancia r , se le llama momento dipolar, o momento dipolo. $\mu = qr$

En este caso particular, como el de la molécula de yodo, se le llama “dipolo instantáneo”, pues la separación de cargas no es permanente. Sin embargo la probabilidad de que las cargas se distribuyan momentáneamente de manera no homogénea, aumenta con el número de electrones en la nube, así como del volumen total en el que éstos se mueven. Como se generan “polos” de carga, se dice que la molécula se polariza.

La polarizabilidad en las moléculas de los halógenos aumenta con el tamaño, es decir

Menos polarizable $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$ Más polarizable

Ahora imaginemos lo que provoca el acercamiento de una molécula de yodo “polarizada”, a una molécula de yodo no polarizada. Figura 11



Se dice que un dipolo instantáneo en una molécula, puede inducir un momento dipolo en una molécula vecina, y el efecto puede propagarse a todo el material. A este tipo de interacciones entre moléculas se le llama “dipolo instantáneo- dipolo inducido”

Aunque es una interacción débil, es la responsable de el aumento en el punto de ebullición de los halógenos, pues es mas importante a medida que aumenta el tamaño de la molécula.

Este efecto también explica el aumento en el punto de ebullición (y aun de fusión) de algunos hidrocarburos, como se ve en tabla 8.

Tabla 8.- hidrocarburos lineales, sus masas molares y temperaturas de ebullición y fusión.

| Hidrocarburo | Masa molar | Punto de ebullición (°C) | Punto de fusión (°C) |
|--------------|------------|--------------------------|----------------------|
| Metano | 16 | -164 | -182 |
| Etano | 30 | -88.6 | -183.3 |
| Propano | 44 | -42.1 | -187.9 |
| n-butano | 58 | -0.5 | -138.4 |
| n-pentano | 72 | 36.1 | -130.2 |
| n-hexano | 86 | 69 | -95 |
| n-heptano | 100 | 98.4 | -90.6 |
| n-octano | 114 | 125.7 | -56.8 |
| n-nonano | 128 | 150.8 | -51.1 |
| n-decano | 142 | 174.1 | -29.7 |

Dipolos permanentes

No en todos los átomos la atracción de los electrones hacia el núcleo es igual. Esto es importante cuando se forma un enlace covalentes entre dos átomos con distinta capacidad de atraer a los electrones.

En ejemplo es el HCl. Como el cloro atrae más a la nube electrónica que el hidrógeno, en esta molécula hay mayor densidad electrónica negativa cerca de él, mientras que cerca del hidrógeno, hay una deficiencia de carga negativa. En esta molécula la nube electrónica se encuentra polarizada; en el HCl hay un dipolo permanente.(Figura 12) Esto se representa mediante la letra griega δ seguida del signo correspondiente a la carga en exceso.

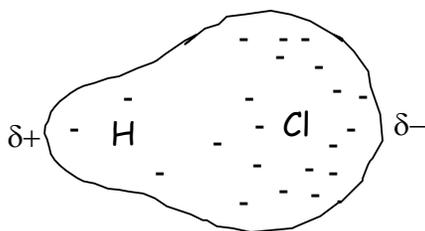


Figura 12

Cuando un enlace covalente presenta un dipolo se forma un **enlace covalente polar**. Las moléculas que están formadas por átomos diferentes, generalmente forman enlaces covalentes polares.

A la capacidad de un átomo en una molécula de atraer hacia sí mismo a los electrones en un enlace, el científico estadounidense Linus Pauling la llamó **electronegatividad** y le asignó el símbolo χ (letra “ji” griega). En general, los electrones que participan en un enlace covalente están más cercanos del átomo con un valor más grande de χ , y la carga parcial negativa (δ^-) se sitúa sobre ese átomo. De manera equivalente, la carga parcial positiva (δ^+) queda en el átomo con un valor más pequeño de electronegatividad.

Linus Pauling propuso una teoría para estimar la electronegatividad de los átomos. Analizó una gran cantidad de información experimental y logró asignar un valor para cada uno de los elementos de la tabla periódica.

Es importante que te familiarices con la electronegatividad y con la manera en que varía a lo largo de la tabla periódica, ya que esta cantidad resulta muy útil para explicar y predecir gran cantidad de reacciones y de propiedades químicas.

Si te fijas en la Tabla Periódica, notarás que, en general, la electronegatividad se incrementa al moverse de izquierda a derecha en la tabla y que disminuye de arriba a abajo. De esta forma, el valor máximo de electronegatividad lo tiene el flúor (4.0), y el mínimo lo tienen el cesio y el francio (0.7).

La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo en una molécula para atraer hacia sí mismo los electrones de un enlace.

Las moléculas que poseen dipolos permanentes, se atraen unas a otras con mucha más fuerza que moléculas de estructura similar y tamaño semejante, sin dipolos permanentes. Esto se refleja en mayores puntos de ebullición para las sustancias polares, pues es necesario aplicar una mayor cantidad de energía para romper las atracciones entre las moléculas.

En la Figura 13 se muestran algunas sustancias polares y no polares con sus temperaturas de ebullición:

Sustancias no polares

Sustancias polares

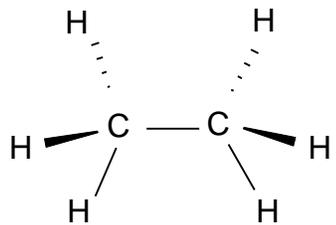
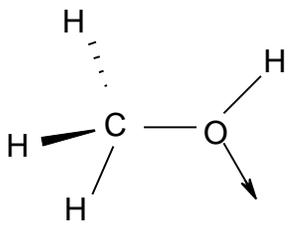
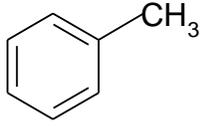
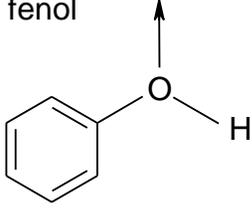
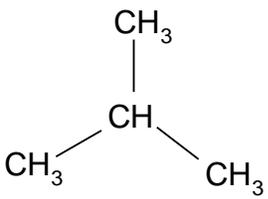
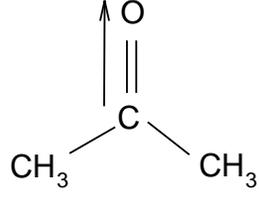
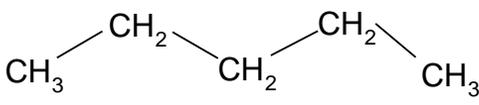
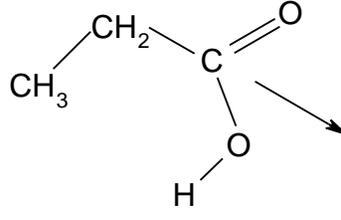
| | |
|---|--|
| <p>etano</p>  <p>PM= 30, T.eb. = -88°C</p> | <p>metanol</p>  <p>PM= 32, T.eb. = 65°C</p> |
| <p>tolueno</p>  <p>PM= 92, T.eb= 110°C</p> | <p>fenol</p>  <p>PM= 94, T.eb= 180°C</p> |
| <p>isobutano</p>  <p>PM = 58, T.eb. -11°C</p> | <p>acetona</p>  <p>PM = 58, T.eb = 56°C</p> |
| <p>n-pentano</p>  <p>PM = 72, T.eb. = 36°C</p> | <p>ácido propiónico</p>  <p>PM = 74, T.eb.=141°C</p> |

Figura 13. Temperaturas de ebullición de algunas sustancias polares y no polares. Las flechas indican la dirección del momento dipolar.

OJO: ¡Una molécula puede tener enlaces polares, pero ser una sustancia no polar!

Dado que el momento dipolo es un vector definido entre dos átomos unidos por un enlace, en las moléculas poliatómicas con varios enlaces polares, los vectores momento dipolar pueden cancelarse, debido a su arreglo geométrico. Este es el caso de las siguientes moléculas, (Figura 14) que a pesar de tener enlaces polares, su momento dipolar global es igual a cero.

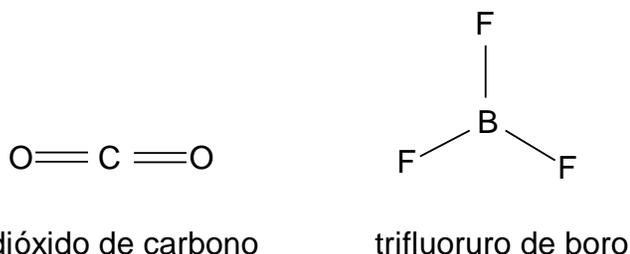


Figura 14.-

Puentes de hidrógeno

Entre los enlaces polares, un caso particularmente importante es aquél formado por un átomo de hidrógeno y un átomo que tenga un alto valor de electronegatividad, como el F, el O ó el N. Este tipo de átomos, siempre tiene pares de electrones no compartidos al formar moléculas. Un ejemplo de moléculas en las que tenemos este tipo de enlaces serían los alcoholes, que tienen fórmula general $R-O^{(\delta-)}-H^{(\delta+)}$, donde los símbolos δ^- y δ^+ , se refieren a que sobre el átomo junto al cual se escribieron, hay una carga negativa o positiva parcial, lo que justamente genera el momento dipolar. Como se puede ver en la Figura 15, un átomo de hidrógeno enlazado a una molécula de metanol, puede interactuar fuertemente con uno de los pares de electrones no compartidos en el átomo de oxígeno de una molécula vecina, formando un "puente" entre dos moléculas de metanol.

Esta interacción es mucho más fuerte que una interacción dipolo-dipolo en la que no exista puente de hidrógeno. Esto se manifiesta en las elevadas temperaturas de ebullición de los líquidos cuyas moléculas forman puentes de hidrógeno entre sí. Resulta muy ilustrativo comparar el éter metílico CH_3-O-CH_3 , con el etanol CH_3-CH_2-OH . Estas dos sustancias son isómeros, es decir tienen la misma fórmula condensada, pero el acomodo de sus átomos es distinto. Ambas tienen un momento dipolar diferente de cero (1.3D para el éter y 1.69D para el etanol). Sin embargo, entre moléculas de éter metílico, CH_3-O-CH_3 , no pueden formarse puentes de hidrógeno, pues en ellas los átomos de hidrógeno solamente se encuentran formando enlaces muy poco polares con los átomos de carbono. En el etanol, CH_3-CH_2-OH existe un enlace O-H, que es muy polar, de manera que ese átomo de hidrógeno puede formar puentes con otros átomos de oxígeno en moléculas vecinas. Las diferencias físicas son muy notables: el etanol es un líquido a temperatura ambiente, y su punto de ebullición es de $78^\circ C$, mientras que el éter metílico es un gas con punto de ebullición de $-25^\circ C$.

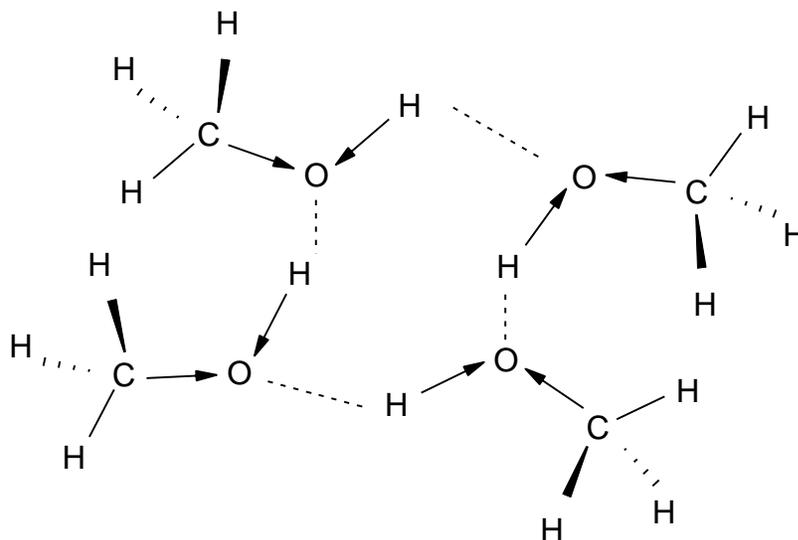


Figura 15
Puentes de hidrógeno en el metanol.

El agua, la sustancia más importante en nuestro planeta, está compuesta por moléculas polares capaces de formar puentes de hidrógeno de una manera única. Comparemos a la molécula de agua, H_2O , con algunas que podríamos considerar parecidas, compuestas sólo por átomos de hidrógeno y algún átomo muy electronegativo: el NH_3 , el HF , el H_2S , el HCl . Todas estas moléculas pueden formar enlaces tipo puente de hidrógeno, y de hecho los forman, pero los puntos de ebullición (Tabla 9 estas sustancias nos dicen que las atracciones entre sus moléculas son mucho menores que las que se dan entre las moléculas de agua. ¿Qué característica estructural es la que hace al agua tan diferente?

Tabla 9. Temperaturas de ebullición de algunas sustancias con puentes de hidrógeno

| Sustancia | Temperatura ebullición ($^{\circ}C$) | Momento dipolar (D) |
|-----------|--|---------------------|
| H_2O | 100.0 | 1.87 |
| NH_3 | -33.0 | 1.46 |
| HF | 19.9 | 1.92 |
| HCl | -85.0 | 1.08 |
| H_2S | -60.0 | 1.10 |

En la Figura 16 se establecen los puentes de hidrógeno entre las moléculas de las diferentes sustancias analizadas. Podemos ver que, mientras el HF tiene sólo un átomo de hidrógeno para establecer puentes, el amoníaco, aunque tiene tres, sólo tiene un par de electrones no compartidos sobre el nitrógeno. El agua, en cambio, tiene *dos* átomos de hidrógeno unidos al átomo de oxígeno, que a su vez tiene *dos* pares de electrones no compartidos. Esto permite que cada molécula de agua pueda participar simultáneamente en *cuatro* enlaces de

puente de hidrógeno. En el H_2S , el número de átomos de hidrógeno y el número de electrones no compartidos en el átomo electronegativo, es el mismo que en el agua, sin embargo, su comportamiento es muy distinto al del agua, pues es un gas a temperatura ambiente. Esto puede explicarse mediante la diferencia en los valores de electronegatividad entre el O(3.5) y el S(2.5). El carácter polar del enlace O-H es mucho más marcado que el del enlace S-H, ya es mayor la diferencia de electronegatividades.

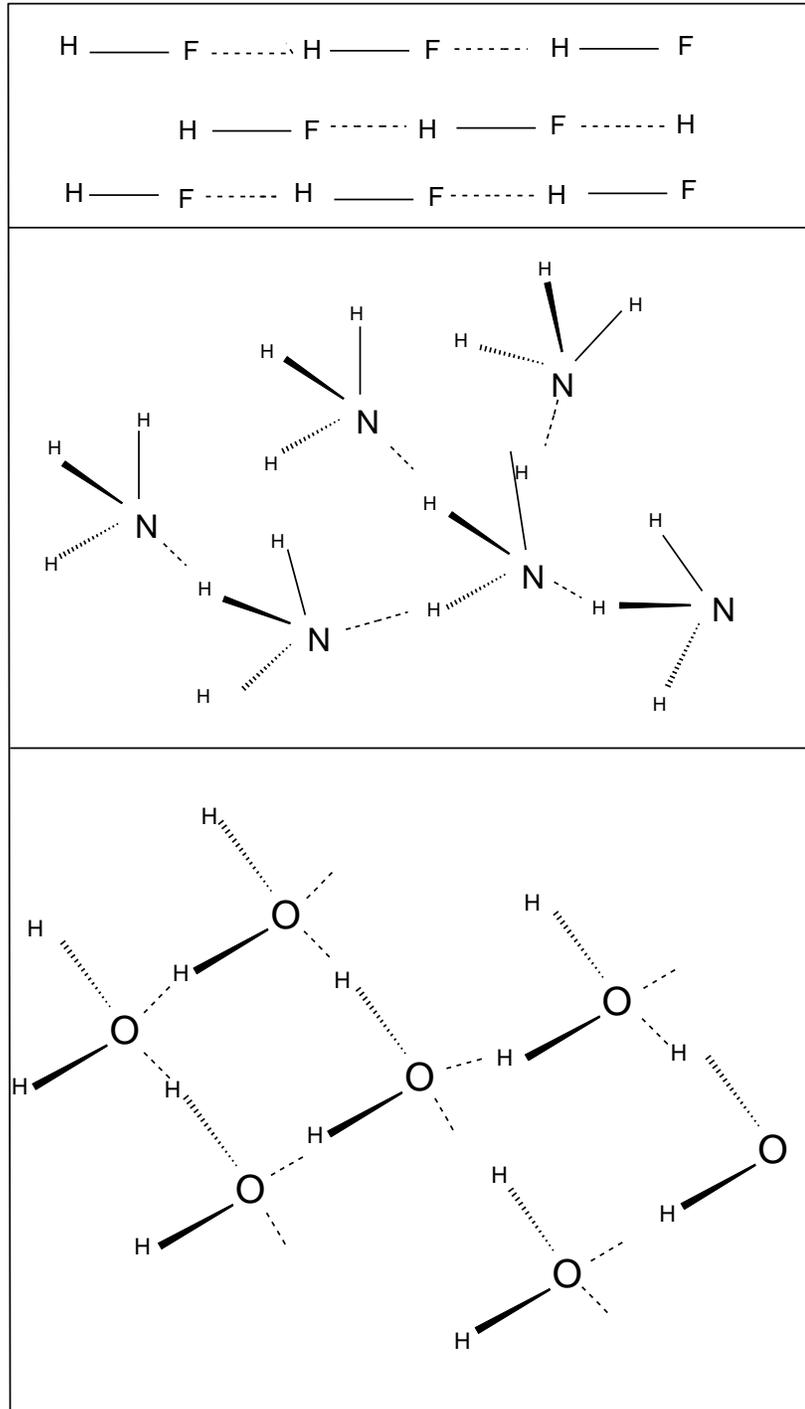


Figura 16.-

Interacciones ion-dipolo

Los compuestos formados por iones, como el NaCl, forman sólidos cristalinos en los que las partículas que los constituyen se encuentran fuertemente atraídos por lo que podemos llamar una interacción ion-ion. Esta interacción, sin embargo puede en muchos casos, ser vencida al poner a esa sustancia iónica en contacto con agua. Las moléculas de agua, con sus dipolos permanentes, pueden interactuar fuertemente con ambos tipos de iones, según se muestra en la Figura 17. Algunos disolventes polares, como los alcoholes, también pueden ser capaces, en algunos casos, de vencer las interacciones ion-ion, para disolver a un compuesto iónico mediante interacciones ion-dipolo.

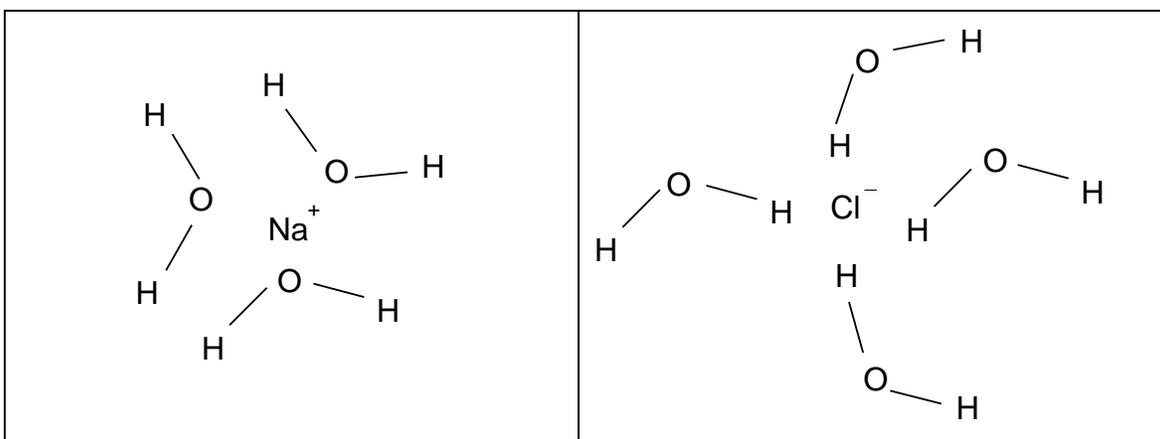


Figura 17.- interacciones ion dipolo.

Como tal vez ya habrás notado, las diferentes interacciones se han ido discutiendo en orden de menos intensas a más intensas. La magnitud de las interacciones ion-dipolo puede llegar a ser comparable con la de un enlace covalente, por eso la forma más comercial de algunos compuestos, es como hidrato, ya que al cristalizar permanecen unidas algunas moléculas de disolvente a los iones del compuesto. Un ejemplo común es el sulfato de cobre pentahidratado, con fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en el que las moléculas de agua se encuentran rodeando al ion cobre como se ilustra en la figura 18.

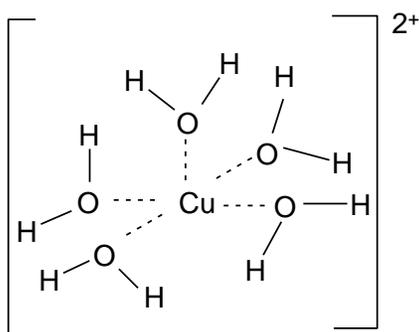


Figura 18.

Por último, te presentamos un diagrama que esquematiza los diferentes tipos de sustancias y los tipos de interacciones (enlaces) que las caracterizan:

Las sustancias y los enlaces:

Sólidos de alto punto de fusión → REDES
Conductores en estado sólido → METALES
↓
enlace metálico

Sólidos de alto punto de fusión → REDES
no conductoras en sólido, conductoras al fundirse → SALES
↓
enlace iónico

Sólidos de alto punto de fusión → REDES
no conductoras ni en sólido ni fundidas → SÓLIDOS COVALENTES
↓
enlace covalente

Gases, líquidos de bajo p.eb y sólidos que subliman → MOLÉCULAS
↓
enlace covalente

Líquidos de alto p. eb., sólidos de bajo p.f. → DIPOLOS
↓
fuerzas intermoleculares

