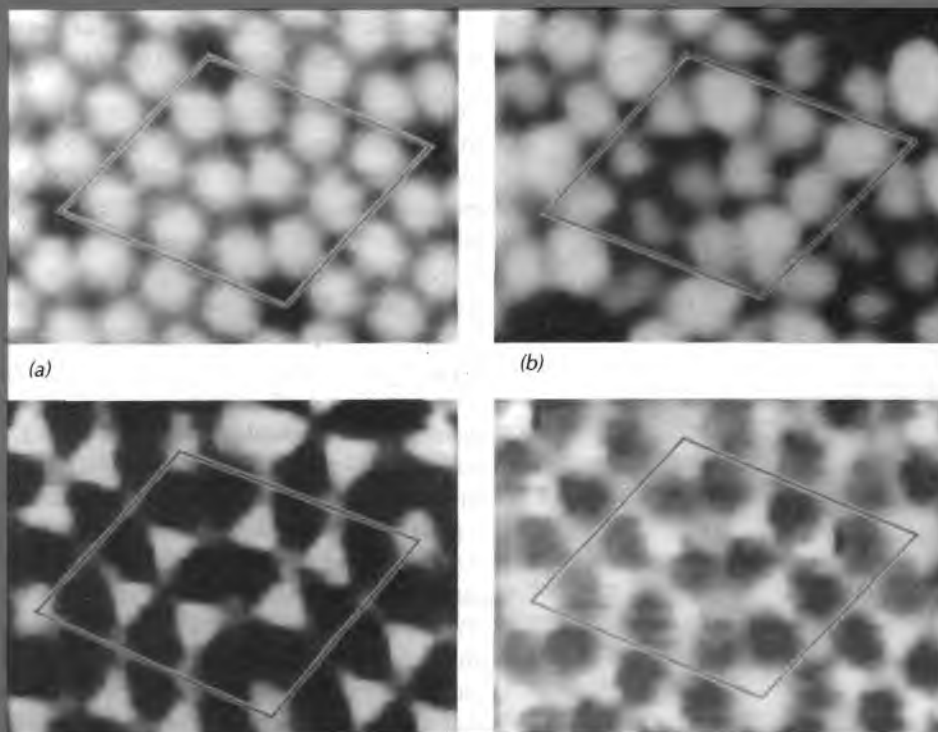


# 2

## ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACES INTERATÓMICOS



Estas cuatro fotografías se han obtenido en la misma región de una probeta de silicio mediante un microscopio de efecto túnel (STM) muy sofisticado. Las zonas claras corresponden a (a) posiciones de átomos superficiales; (b) enlaces inconexos (*dangling*) asociados a los átomos de la capa superficial; (c) enlaces inconexos que se proyectan desde la segunda capa atómica a la superficial; (d) enlaces de los átomos de la segunda capa que actúan lateralmente. El rombo que se ha dibujado en cada fotografía corresponde a la celdilla unidad del silicio. [Fotografía cedida por R. J. Hamers, IBM Corporation. De R. J. Hamers, R. M. Tromp y J. E. Demuth, "Surface Electronic Structure of Si (111)-(7 × 7). Resolved in Real Space", *Phys. Rev. Lett.* 56, 18 (1986). Copyright 1986 American Physical Society]. Nota: Las imágenes en color de la superficie de metales y polímeros obtenidas mediante STM se muestran en la láminas en color 4 y 5.

## 2.1 INTRODUCCIÓN

Algunas de las propiedades más importantes de los materiales sólidos dependen de la disposición geométrica de los átomos y de las interacciones que existen entre los átomos y las moléculas constituyentes. A fin de preparar al lector para temas posteriores, en este capítulo se considerarán conceptos fundamentales tales como estructura atómica, configuración electrónica en átomos, tabla periódica, y varios tipos de enlaces primarios y secundarios que mantienen unidos a los átomos que forman los sólidos. Estos temas se tratarán con brevedad, ya que los lectores los suelen conocer.

## ESTRUCTURA ATÓMICA

### 2.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Los átomos constan de núcleos muy pequeños que, a su vez, están compuestos de protones y neutrones. Este conjunto está rodeado de electrones en movimiento. Tanto los electrones como los protones están eléctricamente cargados. El valor de esta carga es del orden de  $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ , de signo negativo para el caso de los electrones y positivo para los protones. Los neutrones son eléctricamente neutros. Las masas de estas partículas subatómicas son infinitamente pequeñas; protones y neutrones tienen aproximadamente la misma masa,  $1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , que es significativamente mayor que la de un electrón,  $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ .

Cada elemento químico se caracteriza por el número de protones del núcleo o **número atómico** ( $Z$ ).<sup>1</sup> Para un átomo eléctricamente neutro, el número atómico coincide con el número de electrones. Los valores del número atómico, para los elementos que se encuentran en la naturaleza, van desde 1 para el hidrógeno a 94 para el plutonio.

La *masa atómica* ( $A$ ) de un átomo específico se puede expresar como la suma de las masas de los protones y los neutrones del núcleo. Aunque el número de protones es igual en todos los átomos de un mismo elemento, el número de neutrones puede variar. Así, los átomos de un mismo elemento que tienen dos o más masas atómicas se denominan **isótopos**. El **peso atómico** corresponde al peso ponderado de las masas atómicas de los isótopos, de acuerdo a la abundancia relativa de cada isótopo en la naturaleza. Para calcular el peso atómico se utiliza el concepto de **unidad de masa atómica** (**uma**). Se ha establecido una escala, donde 1 uma se define como  $1/12$  de la masa atómica del isótopo más corriente y abundante del carbono, el carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ) ( $A = 12,00000$ ). De acuerdo con esta escala las masas del protón y del neutrón son algo mayores que la unidad, y

$$A \cong Z + N \quad (2.1)$$

El peso atómico de un elemento o el peso molecular de un compuesto se puede expresar en uma por átomo (molécula) o en masa por mol de materia. En un **mol** de una sustancia hay  $6,023 \times 10^{23}$  (número de Avogadro) átomos o moléculas. Estas dos formas de expresar los pesos atómicos están relacionadas según la siguiente ecuación:

$$1 \text{ uma/átomo (o molécula)} = 1 \text{ g/mol}$$

<sup>1</sup>Las palabras escritas en negrita se definen en el Glosario, que sigue al Apéndice C

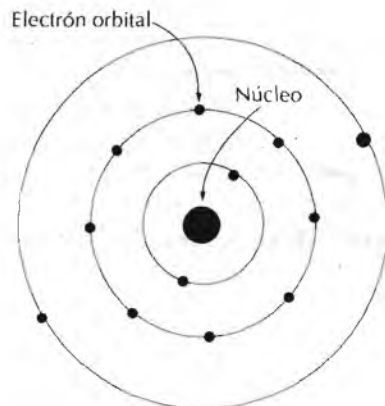


Figura 2.1 Representación esquemática del átomo de Bohr.

Por ejemplo, el peso atómico del hierro es 55,85 uma/átomo, o 55,85 g/mol. A veces se utiliza uma por átomo o molécula; en otras ocasiones se prefiere g (o kg)/mol. La última es la empleada en este libro.

## 2.3 LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

### 2.3.1 Modelo atómico de Bohr

A finales del siglo XIX se constató que muchos fenómenos que implicaban electrones en los sólidos no se podían explicar en términos de la mecánica clásica. Por este motivo, para explicar el comportamiento de entidades atómicas y subatómicas, se estableció un conjunto de principios y leyes conocido como **mecánica cuántica**. La comprensión del comportamiento de los electrones en átomos y sólidos cristalinos implica necesariamente la discusión de conceptos de la mecánica cuántica. Sin embargo, la explicación detallada de estos principios se escapa del propósito de este libro, donde se da un tratamiento superficial y simplificado.

Una primera consecuencia de la mecánica cuántica fue el **modelo atómico de Bohr** simplificado, donde se supone que los electrones giran alrededor del núcleo atómico en orbitales discretos, y la posición de un electrón particular se define, con mayor o menor precisión, en términos de su orbital. Este modelo atómico está representado en la Figura 2.1.

Otro importante principio de la mecánica cuántica estipula que las energías de los electrones están cuantizadas; es decir, los electrones sólo pueden tener valores específicos de energía. Un electrón puede cambiar de energía, pero al hacerlo deberá realizar un salto cuántico a valores de energía permitidos, bien superiores (con absorción de energía), bien inferiores (con emisión de energía). Suele ser conveniente pensar que estas energías permitidas al electrón están asociadas con *niveles o estados energéticos*. Estos estados no varían continuamente con la energía, sino que los estados contiguos están separados por valores finitos de energía. Por ejemplo, los estados de energía permitidos para el átomo de hidrógeno de Bohr están representados en la Fi-

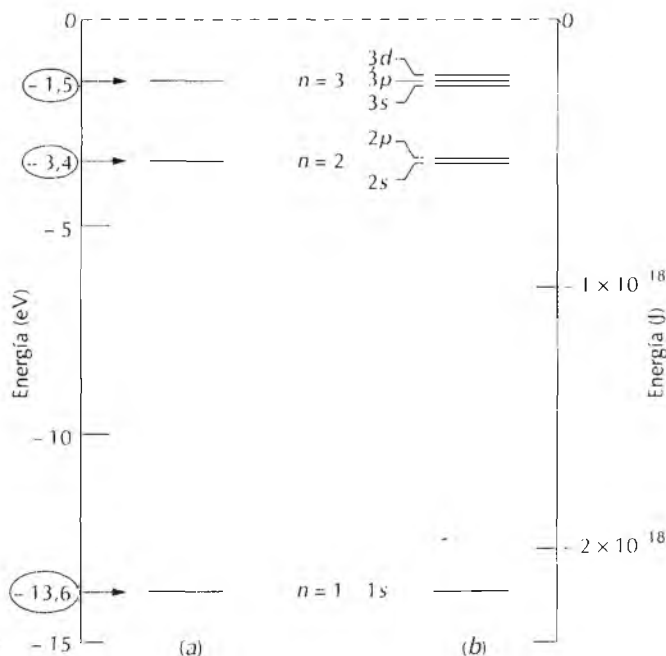
gura 2.2a. Estas energías son negativas ya que el cero de referencia corresponde al electrón libre. Desde luego, el único electrón asociado con el átomo de hidrógeno sólo llenará uno de estos estados.

Así, el modelo de Bohr representa el primer intento para describir los electrones de un átomo en términos de posición (orbitales electrónicos) y de energía (niveles de energía cuantizados).

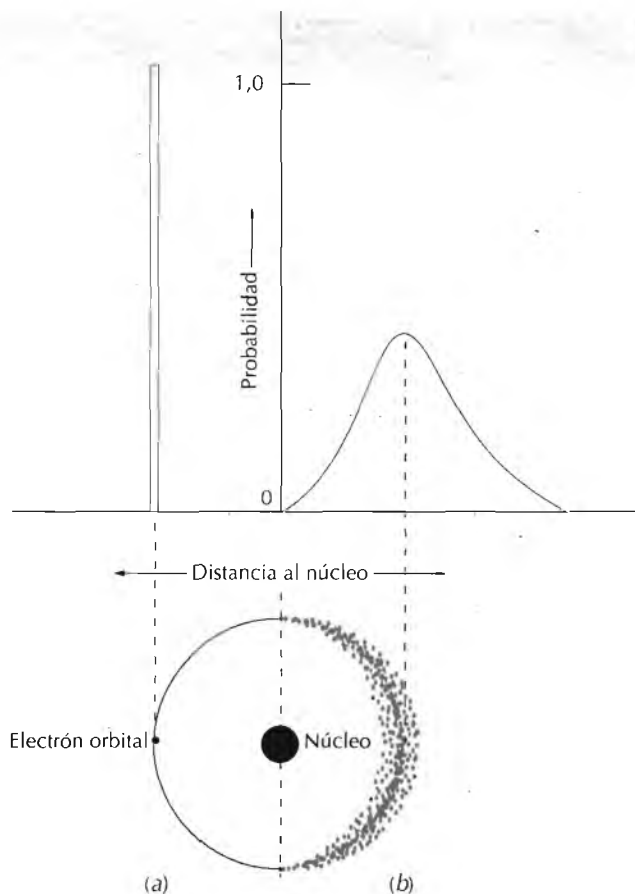
### 2.3.2 Modelo atómico de la mecánica ondulatoria

El modelo atómico de Bohr presentaba algunas limitaciones significativas a causa de su incapacidad para explicar varios fenómenos relacionados con los electrones. La solución a estas deficiencias apareció con el desarrollo de la mecánica ondulatoria (una subdivisión de la mecánica cuántica) y un modelo más adecuado del átomo. En el modelo de la **mecánica ondulatoria**, se considera que el electrón presenta la dualidad onda-corpúsculo, y el movimiento de un electrón se describe mediante los principios matemáticos que rigen el movimiento de las ondas.

Una consecuencia importante de la mecánica ondulatoria es que los electrones no son tratados como partículas que se mueven en orbitales discretos, sino que la posición de un electrón se considera como la probabilidad de encontrarlo en una zona alrededor del núcleo. En otras palabras, la posición se describe como una distribución de probabilidades o nube electrónica. La Figura 2.3 compara el modelo de Bohr con el de la mecánica ondulatoria referido al átomo de hidrógeno. Ambos modelos se utilizan a lo largo de este libro; la elección depende del modelo que simplifique más la explicación.



**Figura 2.2** (a) Los tres primeros estados energéticos de los electrones según el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. (b) Los tres primeros niveles energéticos de los electrones según el modelo mecánico-ondulatorio para el átomo de hidrógeno. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 10. Copyright 1964 John Wiley and Sons, Inc.)



**Figura 2.3** Comparación de los modelos atómicos según Bohr (a) y según la mecánica ondulatoria (b) en función de la distribución electrónica. (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edición, p.4. Copyright 1987 John Wiley and Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley and Sons, Inc.)

### 2.3.3 Números cuánticos

Empleando la mecánica ondulatoria, cada electrón de un átomo se caracteriza por cuatro parámetros, llamados **números cuánticos**. El tamaño, la forma y la orientación espacial de la densidad de probabilidades de un electrón están determinados por tres de estos números cuánticos. Además, los números cuánticos separan los niveles energéticos de Bohr en subniveles e indican el número de estados de cada subnivel. Los niveles están determinados por el *número cuántico principal*  $n$ , que toma valores enteros empezando por la unidad. A veces, los niveles se designan con las letras  $K, L, M, N, O$ , etc., que corresponden, respectivamente, a  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ , etc., tal como indica la Tabla 2.1. Cabe señalar que este número cuántico, y sólo éste, también está asociado al átomo de Bohr.

El segundo número cuántico,  $l$ , significa el subnivel y se designa mediante una letra minúscula:  $s, p, d, o f$ . El número de estos subniveles está restringido por el valor de  $n$ . Los subniveles permitidos para varios valores de  $n$  también figuran en la Tabla 2.1. El número de estados energéticos para cada subnivel está determinado por el tercer número cuántico,  $m_l$ . Para un subnivel  $s$  sólo existe un estado energético, mientras que para los subniveles  $p, d$  y  $f$  existen, respectivamente, tres, cinco y siete estados (Tabla 2.1). En ausencia de un campo magnético exterior, los estados dentro de cada subnivel

**Tabla 2.1** Número permitido de electrones en algunos niveles y subniveles electrónicos

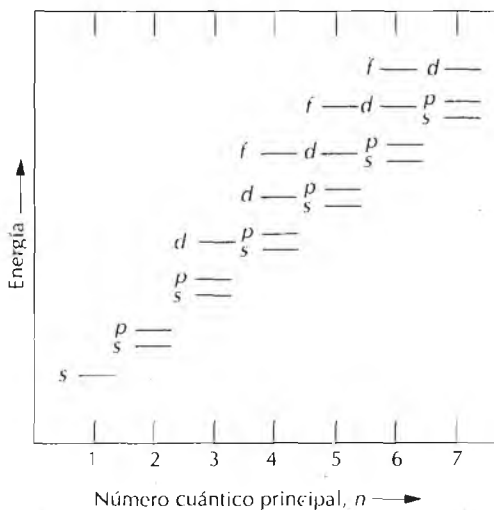
| Número cuántico principal $n$ | Designación del nivel | Subnivel | Número de estados | Número de electrones |           |
|-------------------------------|-----------------------|----------|-------------------|----------------------|-----------|
|                               |                       |          |                   | Por subnivel         | Por nivel |
| 1                             | $K$                   | $s$      | 1                 | 2                    | 2         |
| 2                             | $L$                   | $s$      | 1                 | 2                    | 8         |
|                               |                       | $p$      | 3                 | 6                    |           |
| 3                             | $M$                   | $s$      | 1                 | 2                    | 18        |
|                               |                       | $p$      | 3                 | 6                    |           |
|                               |                       | $d$      | 5                 | 10                   |           |
| 4                             | $N$                   | $s$      | 1                 | 2                    | 32        |
|                               |                       | $p$      | 3                 | 6                    |           |
|                               |                       | $d$      | 5                 | 10                   |           |
|                               |                       | $f$      | 7                 | 14                   |           |

son idénticos. Sin embargo, al aplicar un campo magnético los estados de estos subniveles adquieren valores energéticos algo diferentes.

Cada electrón tiene asociado un *momento de espín*, que puede estar orientado hacia arriba o hacia abajo. El cuarto número cuántico  $m_s$ , está relacionado con este momento de espín y tiene dos valores posibles ( $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ ), uno para cada orientación del espín.

De este modo, el modelo de Bohr se perfeccionó mediante la mecánica ondulatoria, la cual, al introducir tres nuevos números cuánticos, da lugar a subniveles dentro de cada nivel. En las Figuras 2.2a y 2.2b se comparan estos dos modelos para el átomo de hidrógeno.

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de niveles de energía completo para varios niveles y subniveles según el modelo de la mecánica ondulatoria. Conviene destacar varios aspectos de este diagrama: en primer lugar, el nú-



**Figura 2.4** Representación esquemática de las energías relativas de los electrones para varios niveles y subniveles. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. © 1976 John Wiley and Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley and Sons, Inc.)

mero cuántico menor corresponde al nivel energético más bajo; la energía de un estado  $1s$  es menor que la de un estado  $2s$  y ésta, a su vez, es menor que la de un estado  $3s$ . En segundo lugar, en cada nivel, la energía de un subnivel se incrementa con el valor del número cuántico  $l$ . Por ejemplo, la energía de un estado  $3d$  es mayor que la del  $3p$ , que, a su vez, es mayor que la del  $3s$ . Finalmente, los valores de energía correspondientes a un estado de un nivel pueden superponerse a los valores correspondientes a estados de los niveles adyacentes; esto se da especialmente en los estados  $d$  y  $f$ . Así, por ejemplo, la energía del estado de  $3d$  es mayor que la del  $4s$ .

### 2.3.4 Configuraciones electrónicas

En la discusión precedente hemos hablado básicamente de los **estados electrónicos**: los valores de energía permitidos para los electrones. Para determinar cómo se llenan estos estados con electrones se utiliza el **principio de exclusión de Pauli**, otro concepto mecánico-cuántico. Este principio establece que cada estado electrónico sólo puede estar ocupado por dos electrones que deben tener espines opuestos. Así, los subniveles  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  pueden acomodar un total de 2, 6, 10 y 14 electrones, respectivamente. La Tabla 2.1 indica el número máximo de electrones que puede ocupar cada uno de los cuatro primeros niveles.

No obstante, no todos los estados posibles de un átomo están llenos de electrones. En la mayoría de los átomos los electrones llenan los estados de menor energía de los niveles y subniveles electrónicos: dos electrones con espines opuestos por estado. La estructura energética del átomo de sodio está esquematizada en la Figura 2.5. Cuando todos los electrones ocupan las energías más bajas de todas las posibles y de acuerdo con las anteriores restricciones, se dice que el átomo se encuentra en su **estado fundamental**. Sin embargo, como se discute en los capítulos 19 y 22, son posibles las transiciones del electrón a estados energéticos superiores. La **configuración electrónica** o estructura de un átomo representa el modo como se van ocupando estos estados. En la notación convencional, el número de electrones de cada subnivel se indica mediante un superíndice después del nivel o subnivel designado. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los átomos

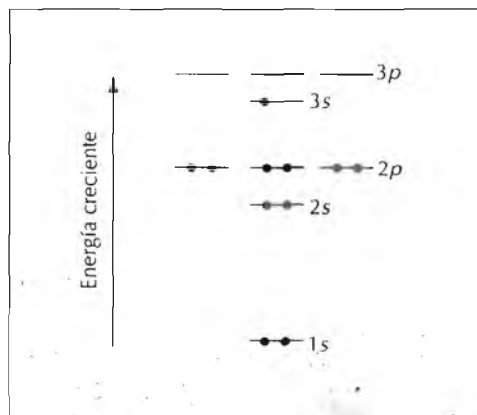


Figura 2.5 Esquema de los estados energéticos llenos para un átomo de sodio.

de hidrógeno, helio y sodio son  $1s^1$ ,  $1s^2$  y  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ , respectivamente. En la Tabla 2.2 se dan las configuraciones electrónicas de algunos de los elementos más corrientes. En el apéndice B aparecen tabulados todos los elementos.

Conviene hacer algunas consideraciones sobre las configuraciones electrónicas. Primero, los **electrones de valencia** ocupan los niveles más externos. Estos electrones son extraordinariamente importantes, puesto que participan en el enlace entre átomos de los agregados atómicos y moleculares. Además, muchas de las propiedades físicas y químicas de los sólidos tienen su explicación en los electrones de valencia.

Algunos átomos que tienen la denominada "configuración electrónica estable" presentan los estados de los niveles más externos o de los electrones

| Elemento  | Símbolo | Número atómico | Configuración electrónica                    |
|-----------|---------|----------------|--|
| Hidrógeno | H       | 1              | $1s^1$                                       |
| Helio     | He      | 2              | $1s^2$                                       |
| Litio     | Li      | 3              | $1s^2 2s^1$                                  |
| Berilio   | Be      | 4              | $1s^2 2s^2$                                  |
| Boro      | B       | 5              | $1s^2 2s^2 2p^1$                             |
| Carbono   | C       | 6              | $1s^2 2s^2 2p^2$                             |
| Nitrógeno | N       | 7              | $1s^2 2s^2 2p^3$                             |
| Oxígeno   | O       | 8              | $1s^2 2s^2 2p^4$                             |
| Flúor     | F       | 9              | $1s^2 2s^2 2p^5$                             |
| Neón      | Ne      | 10             | $1s^2 2s^2 2p^6$                             |
| Sodio     | Na      | 11             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$                        |
| Magnesio  | Mg      | 12             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$                        |
| Aluminio  | Al      | 13             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$                   |
| Silicio   | Si      | 14             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$                   |
| Fósforo   | P       | 15             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$                   |
| Azufre    | S       | 16             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$                   |
| Cloro     | Cl      | 17             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$                   |
| Argón     | Ar      | 18             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$                   |
| Potasio   | K       | 19             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$              |
| Calcio    | Ca      | 20             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$              |
| Escandio  | Sc      | 21             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$         |
| Titanio   | Ti      | 22             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$         |
| Vanadio   | V       | 23             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$         |
| Cromo     | Cr      | 24             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$         |
| Manganeso | Mn      | 25             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$         |
| Hierro    | Fe      | 26             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$         |
| Cobalto   | Co      | 27             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$         |
| Níquel    | Ni      | 28             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$         |
| Cobre     | Cu      | 29             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$      |
| Zinc      | Zn      | 30             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$      |
| Galio     | Ga      | 31             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ |
| Germanio  | Ge      | 32             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ |
| Arsénico  | As      | 33             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ |
| Selenio   | Se      | 34             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ |
| Bromo     | Br      | 35             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ |
| Criptón   | Kr      | 36             | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ |



de valencia completamente llenos. Normalmente, esto corresponde a la ocupación de los estados  $s$  y  $p$  de los niveles más externos por ocho electrones, como en el neón, argón y criptón; el helio es una excepción ya que sólo contiene dos electrones ( $1s$ ). Estos elementos (Ne, Ar, Kr y He) son gases inertes o nobles, potencialmente no reactivos. Algunos átomos de los elementos que tienen niveles de valencia no llenos adquieren la configuración electrónica estable ionizándose, ganando o perdiendo electrones o compartiendo electrones con otros átomos. Este es el fundamento de algunas reacciones químicas y del enlace atómico de los sólidos, como se explica en la Sección 2.6.

## 2.4 LA TABLA PERIÓDICA

Todos los elementos han sido clasificados en la **tabla periódica** (Figura 2.6) de acuerdo con la configuración electrónica. En dicha tabla, los elementos se sitúan, según una disposición de números atómicos crecientes, en siete hileras horizontales denominadas períodos. La disposición es tal que todos los elementos que coinciden en una columna o grupo tienen estructuras electrónicas de valencia similares, así como propiedades físicas y químicas también

| IA                 |                    | Clave              |   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    | IIIA IVA VA VIA VIIA |                    |                    |                    |                    |                    | 0                  |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1,0080   | IIA                | 29<br>Cu<br>63,54  | Número atómico<br>Símbolo<br>Masa atómica |                    | Metal              |                    |                    | No metal           |                    |                    | Intermedio         |                      |                    | 2<br>He<br>4,0026  |                    |                    |                    |                    |
| 3<br>Li<br>6,939   | 4<br>Be<br>9,0122  |                    |   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10,811     | 6<br>C<br>12,011   | 7<br>N<br>14,007   | 8<br>O<br>15,999   | 9<br>F<br>18,998   | 10<br>Ne<br>20,183 |                    |
| 11<br>Na<br>22,990 | 12<br>Mg<br>24,312 | IIIB               | IVB                                       | VB                 | VIB                | VII B              | VIII               |                    |                    |                    | IB                 | II B                 | 13<br>Al<br>26,982 | 14<br>Si<br>28,086 | 15<br>P<br>30,974  | 16<br>S<br>32,064  | 17<br>Cl<br>35,453 | 18<br>Ar<br>39,948 |
| 19<br>K<br>39,102  | 20<br>Ca<br>40,08  | 21<br>Sc<br>44,956 | 22<br>Ti<br>47,90                         | 23<br>V<br>50,942  | 24<br>Cr<br>51,996 | 25<br>Mn<br>54,938 | 26<br>Fe<br>55,847 | 27<br>Co<br>58,933 | 28<br>Ni<br>58,71  | 29<br>Cu<br>63,54  | 30<br>Zn<br>65,37  | 31<br>Ga<br>69,72    | 32<br>Ge<br>72,59  | 33<br>As<br>74,922 | 34<br>Se<br>78,96  | 35<br>Br<br>79,91  | 36<br>Kr<br>83,80  |                    |
| 37<br>Rb<br>85,47  | 38<br>Sr<br>87,62  | 39<br>Y<br>88,91   | 40<br>Zr<br>91,22                         | 41<br>Nb<br>92,91  | 42<br>Mo<br>95,94  | 43<br>Tc<br>(99)   | 44<br>Ru<br>101,07 | 45<br>Rh<br>102,91 | 46<br>Pd<br>106,4  | 47<br>Ag<br>107,87 | 48<br>Cd<br>112,40 | 49<br>In<br>114,82   | 50<br>Sn<br>118,69 | 51<br>Sb<br>121,75 | 52<br>Te<br>127,60 | 53<br>I<br>126,90  | 54<br>Xe<br>131,30 |                    |
| 55<br>Cs<br>132,91 | 56<br>Ba<br>137,34 | Lantánidos         | 72<br>Hf<br>178,49                        | 73<br>Ta<br>180,95 | 74<br>W<br>183,85  | 75<br>Re<br>186,2  | 76<br>Os<br>190,2  | 77<br>Ir<br>192,2  | 78<br>Pt<br>195,09 | 79<br>Au<br>196,97 | 80<br>Hg<br>200,59 | 81<br>Tl<br>204,37   | 82<br>Pb<br>207,19 | 83<br>Bi<br>208,98 | 84<br>Po<br>(210)  | 85<br>At<br>(210)  | 86<br>Rn<br>(222)  |                    |
| 87<br>Fr<br>(223)  | 88<br>Ra<br>(226)  | Actínidos          |   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                      |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| Lantánidos         |                    | 57<br>La<br>138,91 | 58<br>Ce<br>140,12                        | 59<br>Pr<br>140,91 | 60<br>Nd<br>144,24 | 61<br>Pm<br>(145)  | 62<br>Sm<br>150,35 | 63<br>Eu<br>151,96 | 64<br>Gd<br>157,25 | 65<br>Tb<br>158,92 | 66<br>Dy<br>162,50 | 67<br>Ho<br>164,93   | 68<br>Er<br>167,26 | 69<br>Tm<br>168,93 | 70<br>Yb<br>173,04 | 71<br>Lu<br>174,97 |                    |                    |
| Actínidos          |                    | 89<br>Ac<br>(227)  | 90<br>Th<br>232,04                        | 91<br>Pa<br>(231)  | 92<br>U<br>238,03  | 93<br>Np<br>(237)  | 94<br>Pu<br>(234)  | 95<br>Am<br>(243)  | 96<br>Cm<br>(247)  | 97<br>Bk<br>(247)  | 98<br>Cf<br>(249)  | 99<br>Es<br>(254)    | 100<br>Fm<br>(253) | 101<br>Md<br>(256) | 102<br>No<br>(254) | 103<br>Lw<br>(257) |                    |                    |

Figura 2.6 La tabla periódica de los elementos. Los números entre paréntesis indican el peso atómico del isótopo más estable.

similares. Estas propiedades varían gradual y sistemáticamente, desplazándose longitudinalmente a través de cada período.

Los elementos colocados en el Grupo 0, el grupo más a la derecha, son los gases inertes, que tienen los niveles llenos de electrones y por lo tanto poseen una configuración electrónica estable. A los elementos del Grupo VIIA y VIa les faltan uno y dos electrones en la capa de valencia, respectivamente, para tener estructuras electrónicas estables. Los elementos del Grupo VIIA (F, Cl, Br, I y At) se denominan halógenos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, etc.) están clasificados como Grupo IA y IIA y tienen, respectivamente, uno y dos electrones en exceso, respecto de las estructuras estables. Los elementos de los tres períodos largos, Grupos IIIB a IIB, se denominan metales de transición y tienen los estados electrónicos *d* parcialmente llenos y, en algunos casos, uno o dos electrones en el nivel energético superior. Los Grupos IIIA, IVA y VA (B, Si, Ge, As, etc.) presentan, en virtud de la estructura de electrones de valencia, características intermedias entre metales y no metales.

Al observar la tabla periódica se aprecia que la mayoría de los elementos se clasifican como metales. Estos elementos se denominan **electropositivos**, porque pueden perder electrones y cargarse positivamente, ionizándose. Los elementos situados a la derecha de la tabla son **electronegativos**, ya que pueden aceptar fácilmente electrones y cargarse negativamente, ionizándose, o, a veces, pueden compartir electrones con otros átomos. La Figura 2.7 muestra los valores de electronegatividades asignados a los elementos ordenados en la tabla periódica. Generalmente la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y de abajo a arriba.

| IA              |                 |                                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 0             |  |  |  |  |
|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|--|--|--|--|
| 1<br>H<br>2,1   | IIA             |                                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | III A           | IV A            | VA              | VI A            | VII A           | 1<br>He<br>-  |  |  |  |  |
| 3<br>Li<br>1,0  | 4<br>Be<br>1,5  |                                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 5<br>B<br>2,0   | 6<br>C<br>2,5   | 7<br>N<br>3,0   | 8<br>O<br>3,5   | 9<br>F<br>4,0   | 10<br>Ne<br>- |  |  |  |  |
| 11<br>Na<br>0,9 | 12<br>Mg<br>1,2 | IIIB                           | IVB             | VB              | VIB             | VII B           | VIII            |                 |                 | IB              | IIB             | 13<br>Al<br>1,5 | 14<br>Si<br>1,8 | 15<br>P<br>2,1  | 16<br>S<br>2,5  | 17<br>Cl<br>3,0 | 18<br>Ar<br>- |  |  |  |  |
| 19<br>K<br>0,8  | 20<br>Ca<br>1,0 | 21<br>Sc<br>1,3                | 22<br>Ti<br>1,5 | 23<br>V<br>1,6  | 24<br>Cr<br>1,6 | 25<br>Mn<br>1,5 | 26<br>Fe<br>1,8 | 27<br>Co<br>1,8 | 28<br>Ni<br>1,8 | 29<br>Cu<br>1,9 | 30<br>Zn<br>1,6 | 31<br>Ga<br>1,6 | 32<br>Ge<br>1,8 | 33<br>As<br>2,0 | 34<br>Se<br>2,4 | 35<br>Br<br>2,8 | 36<br>Kr<br>- |  |  |  |  |
| 37<br>Rb<br>0,8 | 38<br>Sr<br>1,0 | 39<br>Y<br>1,2                 | 40<br>Zr<br>1,4 | 41<br>Nb<br>1,6 | 42<br>Mo<br>1,8 | 43<br>Tc<br>1,9 | 44<br>Ru<br>2,2 | 45<br>Rh<br>2,2 | 46<br>Pd<br>2,2 | 47<br>Ag<br>1,9 | 48<br>Cd<br>1,7 | 49<br>In<br>1,7 | 50<br>Sn<br>1,8 | 51<br>Sb<br>1,9 | 52<br>Te<br>2,1 | 53<br>I<br>2,5  | 54<br>Xe<br>- |  |  |  |  |
| 55<br>Cs<br>0,7 | 56<br>Ba<br>0,9 | 57-71<br>La-Lu<br>1,1-1,2      | 72<br>Hf<br>1,3 | 73<br>Ta<br>1,5 | 74<br>W<br>1,7  | 75<br>Re<br>1,9 | 76<br>Os<br>2,2 | 77<br>Ir<br>2,2 | 78<br>Pt<br>2,2 | 79<br>Au<br>2,4 | 80<br>Hg<br>1,9 | 81<br>Tl<br>1,8 | 82<br>Pb<br>1,8 | 83<br>Bi<br>1,9 | 84<br>Po<br>2,0 | 85<br>At<br>2,2 | 86<br>Rn<br>- |  |  |  |  |
| 87<br>Fr<br>0,7 | 88<br>Ra<br>0,9 | 89-102<br>Ac-<br>No<br>1,1-1,7 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |  |  |  |  |

Figura 2.7 Valores de electronegatividad de los elementos. (Adaptado de L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3ª edición. Copyright 1939 y 1940. Copyright 1960 Cornell University. Con autorización de Cornell University Press.

## 2.5 FUERZAS Y ENERGÍAS DE ENLACE

La comprensión de muchas propiedades físicas de los materiales se basa en el conocimiento de las fuerzas interatómicas que enlazan los átomos. Los principios del enlace atómico se pueden ilustrar mejor considerando la interacción entre dos átomos aislados que se van aproximando desde una distancia de separación infinita. A grandes distancias, las interacciones son despreciables, pero al aproximarse, cada átomo ejerce fuerzas sobre el otro. Estas fuerzas son de dos tipos, atractivas y repulsivas; la magnitud de cada una de estas fuerzas varía en función de la separación o distancia interatómica. El origen de la fuerza atractiva  $F_A$  depende del tipo de enlace particular que existe entre los dos átomos. Esta magnitud, como se esquematiza en la Figura 2.8a, varía con la distancia interatómica. Finalmente, los niveles más externos de los átomos empiezan a solaparse y aparece una fuerza repulsiva  $F_R$  elevada. La fuerza resultante  $F_N$  entre los dos átomos es la suma de los componentes repulsivo y atractivo :

$$F_N = F_A + F_R \quad (2.2)$$

que también es una función de la separación interatómica, como se representa en la Figura 2.8a. Cuando los componentes de ambas fuerzas son iguales, la resultante es nula :

$$F_A + F_R = 0 \quad (2.3)$$

Entonces se alcanza el equilibrio. Los centros de los dos átomos permanecerán separados por la distancia de equilibrio  $r_0$ , como indica la Figura 2.8a. Para muchos átomos,  $r_0$  es aproximadamente 0,3 nm (3 Å). Una vez que alcanzan esta posición, los átomos contrarrestarán cualquier intento de alejarse o aproximarse mediante fuerzas de atracción o repulsión, respectivamente.

A veces es más conveniente trabajar con las energías potenciales entre dos átomos en vez de hacerlo con fuerzas. Matemáticamente, la energía ( $E$ ) y la fuerza ( $F$ ) se relacionan de la siguiente forma:

$$E = \int F dr \quad (2.4)$$

En sistemas atómicos :

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr \quad (2.5)$$

$$= \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \quad (2.6)$$

$$= E_A + E_R \quad (2.7)$$

donde  $E_N$ ,  $E_A$  y  $E_R$  son las energías resultante, atractiva y repulsiva para dos átomos vecinos aislados.

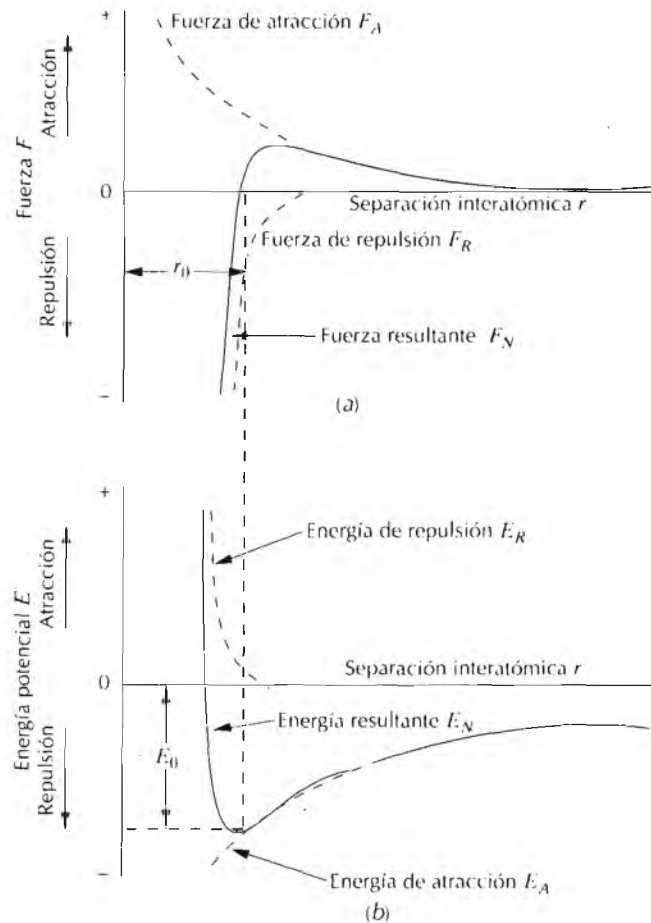


Figura 2.8 (a) Dependencia de las fuerzas repulsiva, atractiva y resultante con la distancia interatómica entre dos átomos aislados. (b) Dependencia de las energías repulsiva, atractiva y potencial resultante con la distancia interatómica entre dos átomos aislados.

La Figura 2.8b representa las energías potenciales atractiva, repulsiva y resultante en función de la separación interatómica para dos átomos. La gráfica de la resultante, que de nuevo es la suma de las otras dos, presenta un mínimo de energía potencial. En este caso la distancia de equilibrio,  $r_0$ , corresponde a la distancia entre átomos en que la gráfica de la energía potencial es mínima. La **energía de enlace** de estos dos átomos,  $E_0$ , corresponde a la energía en este punto mínimo (también mostrada en la Figura 2.8b) y representa la energía necesaria para separar estos dos átomos una distancia infinita.

El tratamiento anterior corresponde a una situación ideal referida sólo a dos átomos, pero en los materiales concurren condiciones similares aunque más complejas, puesto que deben considerarse interacciones con muchos átomos que originan fuerzas y energías. No obstante, una energía de enlace, análoga a la anterior  $E_0$ , puede asociarse a cada átomo. La magnitud de esta energía de enlace y la forma de la gráfica de la energía frente a la separación interatómica varían de un material a otro, y ambas variables dependen del tipo de enlace atómico. Las sustancias sólidas se caracterizan por poseer valores elevados de energía de enlace, mientras que en el estado gaseoso estos

valores son bajos; en el estado líquido las energías de enlace tienen valores intermedios. Generalmente la temperatura de fusión y las propiedades cohesivas reflejan la magnitud de la energía de enlace de los materiales sólidos.

En los sólidos existen tres tipos de enlace químico o primario: iónico, covalente y metálico. En todos ellos, el enlace implica a los electrones de valencia; por otra parte, la naturaleza del enlace depende de la estructura electrónica de los átomos constituyentes. Cada uno de estos tres tipos de enlace surge de la tendencia de los átomos a adquirir la configuración electrónica estable, correspondiente al gas inerte, llenando completamente de electrones el nivel energético más externo, también llamado nivel de valencia.

En muchos materiales sólidos existen energías y fuerzas físicas o secundarias, que son más débiles que las primarias, pero que no influyen en las propiedades físicas de algunos materiales. Las siguientes secciones explican varios tipos de enlaces interatómicos primarios y secundarios.

## 2.6 ENLACES INTERATÓMICOS PRIMARIOS

### 2.6.1 Enlace iónico

Quizá el **enlace iónico** sea el más fácil de describir y de visualizar. Siempre existe en compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos, o sea, entre elementos situados en los extremos horizontales de la tabla periódica. Los átomos de un elemento metálico dan fácilmente sus electrones de valencia a átomos de un no metal, que es, a su vez, un buen aceptor de electrones. En este proceso todos los átomos adquieren la configuración estable del gas inerte, para ello se han de ionizar, cargándose eléctricamente. El cloruro sódico (NaCl) es el material iónico clásico. El átomo de sodio adquiere la configuración del neón (y una carga positiva,  $\text{Na}^+$ ) cediendo el único electrón de valencia  $3s$  a un átomo de cloro. Después de esta transferencia electrónica, el ion cloro tiene una carga negativa,  $\text{Cl}^-$ , y una configuración electrónica idéntica a la del argón. En el cloruro sódico, el cloro y el sodio existen como iones. Este tipo de enlace está esquematizado en la Figura 2.9.

Las fuerzas atractivas del enlace son **fuerzas de Coulomb**: las cargas positivas y negativas se atraen entre sí. La energía atractiva,  $E_A$ , entre dos iones aislados, en función de la distancia interatómica está dada según:<sup>1</sup>

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (2.8)$$

Análoga ecuación se establece para la energía repulsiva :

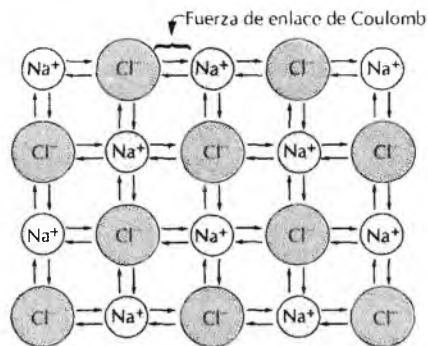
$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (2.9)$$

En estas expresiones,  $A$ ,  $B$  y  $n$  son constantes que dependen del tipo de iones. El valor de  $n$  se aproxima a 8.

<sup>1</sup>La constante  $A$  de la Ecuación 2.8 es igual a:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} (Z_1 e) (Z_2 e)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m),  $Z_1$  y  $Z_2$  son las valencias de los dos tipos de iones y  $e$  es la carga del electrón ( $1,6 \times 10^{-19}$  C).



**Figura 2.9** Representación esquemática del enlace iónico en el cloruro sódico (NaCl).

La magnitud del enlace iónico es igual en todas las direcciones alrededor de un ion y se denomina no direccional. Para que un material iónico sea estable es necesario que todos los iones positivos tengan como vecinos más próximos, en un esquema tridimensional, iones cargados negativamente, y viceversa. El enlace predominante en los materiales cerámicos es iónico. Algunas disposiciones de los iones para estos materiales se discuten en el Capítulo 13.

Las energías de enlace suelen valer de 600 a 1500 kJ/mol (de 3 a 8 eV  $\times$  átomo) y esta elevada cuantía se refleja en las altas temperaturas de fusión.<sup>1</sup> La Tabla 2.3 da las energías de enlace y las temperaturas de fusión de varios materiales iónicos. Los materiales iónicos se caracterizan por la dureza, fragilidad y por ser tanto eléctrica como térmicamente aislantes. Como se discute en los capítulos siguientes, estas propiedades tienen su origen en la configuración electrónica y/o en la naturaleza del enlace iónico.

### 2.6.2 Enlace covalente

La configuración electrónica estable del **enlace covalente** se consigue compartiendo electrones entre átomos vecinos. Dos átomos unidos covalentemente contribuyen cada uno al enlace con al menos un electrón; los electrones compartidos se consideran de ambos átomos. En la Figura 2.10 está esquematizado el enlace covalente de una molécula de metano (CH<sub>4</sub>). El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, mientras que cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno, tiene un solo electrón de valencia. Cada átomo de hidrógeno adquiere la configuración electrónica del He (dos electrones de valencia 1s), ya que comparte un electrón con el átomo de carbono. Así, el carbono tiene ocho electrones, cuatro de los cuales son los electrones adicionales compartidos, uno de cada hidrógeno, y la configuración electrónica del neón. El enlace covalente es direccional: existe entre átomos específicos y sólo en la dirección que hay electrones compartidos.

Muchas moléculas de elementos no metálicos (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, etc.), así como muchas moléculas que contienen átomos diferentes (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, HF,

<sup>1</sup>A veces las energías de enlace se expresan por átomo o por ion. En estas condiciones el electronvoltio (eV) es una unidad de energía de un electrón acelerado a través de un potencial de un voltio. La equivalencia con el julio es la siguiente:  $1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$ .

| Tabla 2.3 Energías de enlace y temperaturas de fusión para varias sustancias |                   |                                      |  |                            |
|--|-------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|
| Tipo de enlace   | Tipo de sustancia | Energía de enlace                    |  | Temperatura de fusión (°C) |
|  |                   | <i>kJ/mol</i><br>( <i>kcal/mol</i> ) | <i>eV/átomo,</i><br><i>ion, molécula</i> |                            |
| Iónico   | NaCl              | 640 (153)                            | 3,3                                      | 801                        |
|  | MgO               | 1000 (239)                           | 5,2                                      | 2800                       |
| Covalente  | Si                | 450 (108)                            | 4,7                                      | 1410                       |
|  | C (diamante)      | 713 (170)                            | 7,4                                      | >3550                      |
| Metálico   | Hg                |                                      | 0,7                                      | -39                        |
|  | Al                | 68 (16)                              | 3,4                                      | 660                        |
|  | Fe                | 324 (77)                             | 4,2                                      | 1538                       |
|  | W                 | 406 (97)                             | 8,8                                      | 3410                       |
| Van der Waals  | Ar                | 849 (203)                            | 0,08                                     | -189                       |
|  | Cl <sub>2</sub>   | 7,7 (1.8)                            | 0,32                                     | -101                       |
| Hidrógeno  | NH <sub>3</sub>   | 31 (7.4)                             | 0,36                                     | -78                        |
|  | H <sub>2</sub> O  |                                      | 0,52                                     | 0                          |
|  |                   | 35 (8.4)<br>51 (12.2)                |  |                            |

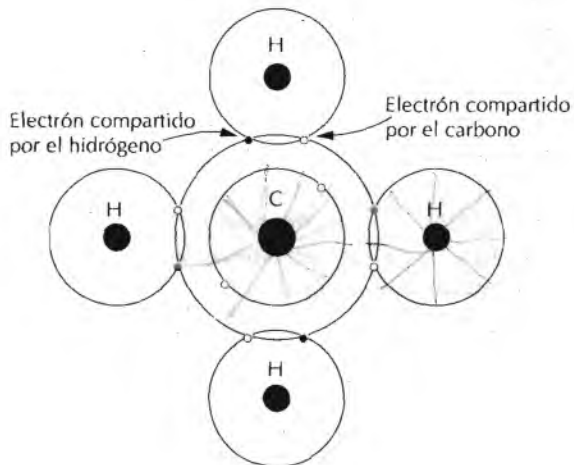


Figura 2.10 Representación esquemática del enlace covalente de una molécula de metano (CH<sub>4</sub>).

etc.) tienen enlaces covalentes. Además, este tipo de enlace aparece en sólidos elementales, tales como diamante (carbono), silicio, germanio, y en compuestos sólidos formados por elementos localizados a la derecha de la tabla periódica, tales como arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de iridio (IrSb) y carburo de silicio (SiC).

El número de enlaces covalentes posibles para un átomo particular depende del número de electrones de valencia. Para  $N'$  electrones de valencia, un átomo puede enlazarse covalentemente, como máximo, con  $8 - N'$  áto-

mos. Por ejemplo, para el cloro  $N'=7$ , y, por tanto,  $8 - N' = 1$ ; esto significa que un átomo de cloro puede enlazarse con un solo átomo, como en la molécula de  $\text{Cl}_2$ . Análogamente, para el carbono  $N' = 4$ , por lo que  $8 - N' = 4$  y así cada átomo de carbono tiene cuatro electrones para compartir. El diamante es la estructura del carbono interconectada en tres dimensiones, donde cada átomo de carbono se une covalentemente con otros cuatro átomos de carbono. Esta disposición está representada en la Figura 13.15.

Los enlaces covalentes pueden ser muy fuertes, como en el caso del diamante, que es un material muy duro y tiene una temperatura de fusión muy elevada,  $T_f > 3550^\circ\text{C}$  ( $6400^\circ\text{F}$ ), pero también pueden ser muy débiles, como es el caso de los enlaces del bismuto, que funde a  $270^\circ\text{C}$  ( $518^\circ\text{F}$ ). En la Tabla 2.3 se dan las energías de enlace y las temperaturas de fusión de algunos materiales que poseen enlaces covalentes. Este tipo de enlace es característico de los materiales poliméricos, en los cuales la estructura molecular fundamental es una larga cadena de átomos de carbono enlazados covalentemente entre sí mediante dos de los cuatro enlaces disponibles por átomo. Los dos enlaces restantes normalmente participan en la unión covalente con otros átomos. Las estructuras moleculares de los polímeros se discuten con detalle en el Capítulo 15.

En realidad, muy pocos compuestos tienen enlaces iónicos o covalentes puros, sino que tienen enlaces interatómicos parcialmente iónicos y parcialmente covalentes. En un compuesto, el grado de participación de cada uno de estos dos tipos de enlace depende de las posiciones relativas que ocupen los átomos constituyentes en la tabla periódica (Figura 2.6). El mayor grado de carácter iónico lo poseen los enlaces entre átomos de la parte superior derecha de la tabla periódica con átomos de la parte inferior izquierda. El mayor grado de carácter covalente lo presentan los átomos no metálicos unidos entre sí.

### 2.6.3 Enlace metálico

Los metales y aleaciones presentan **enlace metálico**. Se ha propuesto un modelo muy sencillo que se aproxima bastante al esquema de este enlace. Los materiales metálicos tienen uno, dos o, a lo sumo, tres electrones de valencia. En este modelo, los electrones de valencia del sólido no pertenecen a ningún átomo en particular y son más o menos libres de circular a través de todo el metal. Se puede interpretar que pertenecen al metal, formando un "mar de electrones" o una "nube de electrones". El núcleo y los electrones que no son de valencia forman cationes, que poseen una carga positiva igual al total de electrones de valencia por átomo. La Figura 2.11 es una ilustración esquemática del enlace metálico. Los electrones libres contrarrestan las fuerzas repulsivas generadas entre cationes (cargados positivamente). En consecuencia el enlace metálico tiene carácter no direccional. Los electrones libres actúan como elemento de unión de los iones cargados positivamente. La Tabla 2.3 muestra las energías de enlace y temperaturas de fusión de varios metales. El enlace generado puede ser fuerte o débil; los valores de energía van desde  $68 \text{ kJ/mol}$  ( $0,7 \text{ eV/átomo}$ ) para el mercurio a  $850 \text{ kJ/mol}$  ( $8,8 \text{ eV/átomo}$ ) para el tungsteno. Las temperaturas de fusión son  $-39$  y  $3410^\circ\text{C}$  ( $-38$  y  $6170^\circ\text{F}$ ), respectivamente.

Este tipo de enlace es característico de los metales de los grupos IA y IIA del sistema periódico y de todos los elementos metálicos. Estos materiales,



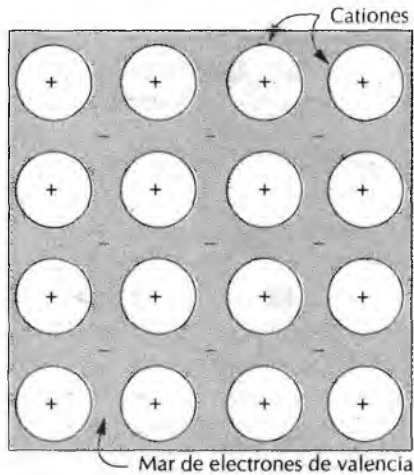


Figura 2.11 Ilustración esquemática del enlace metálico.

debido a los electrones libres, son buenos conductores de la electricidad y del calor.

## 2.7 ENLACE SECUNDARIO O ENLACE DE VAN DER WAALS

Los enlaces secundarios, de Van der Waals, o físicos son débiles en comparación con los primarios o químicos. Las energías de enlace características son del orden de  $10 \text{ kJ/mol}$  ( $0,1 \text{ eV/átomo}$ ). En realidad, existen enlaces secundarios entre todos los átomos de las moléculas, pero su presencia puede pasar desapercibida si concurre alguno de los tres tipos de enlaces primarios. Este tipo de enlace, el secundario o físico, es evidente en los gases inertes, que tienen configuración electrónica estable, y, además, entre moléculas cuyos átomos estén unidos covalentemente.

Las fuerzas de enlace secundario surgen de los **dipolos** atómicos o moleculares. En esencia, un dipolo aparece si hay alguna separación entre las regiones positiva y negativa de un átomo o molécula. El enlace es el resultado de la atracción entre el extremo positivo de un dipolo y la región negativa del vecino, como indica la Figura 2.12. Interacciones dipolares ocurren entre dipolos inducidos y dipolos permanentes (que poseen las moléculas polares). El **enlace por puentes de hidrógeno**, un tipo especial de enlace secundario, aparece entre moléculas que tienen átomos de hidrógeno en su constitución. Seguidamente se discuten los mecanismos de estos enlaces.

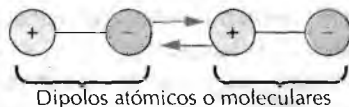
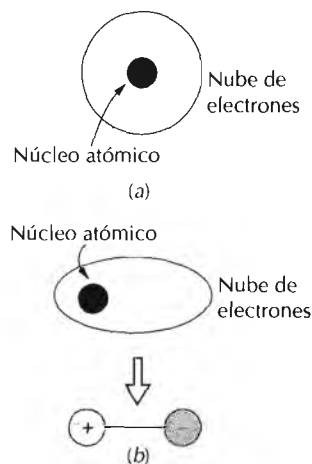


Figura 2.12 Ilustración esquemática del enlace de tipo Van der Waals entre dos dipolos



**Figura 2.13** Representación esquemática de: (a) átomo eléctricamente simétrico y (b) dipolo atómico inducido.

### 2.7.1 Enlace dipolo inducido fluctuante

En una molécula que normalmente es simétrica eléctricamente se puede crear un dipolo inducido por la distribución espacial de los electrones respecto a los núcleos cargados positivamente, como se muestra en la Figura 2.13a. Todos los átomos están vibrando constantemente y pueden causar distorsiones instantáneas en la simetría eléctrica de los átomos y moléculas, creando pequeños dipolos eléctricos, como se muestra en la Figura 2.13b. A su vez, los dipolos suelen desplazar la distribución electrónica de átomos o moléculas próximas y generar otro dipolo que luego se enlaza débilmente al primero: este es un enlace de tipo Van der Waals. Estas fuerzas atractivas que se originan entre gran número de átomos o moléculas son temporales y su magnitud fluctúa con el tiempo.

Este tipo de enlace es el responsable de la condensación y, a veces, de la solidificación de los gases inertes y de otras moléculas eléctricamente neutras y simétricas, tales como  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$ . En aquellos materiales en los cuales predominan enlaces debidos a dipolos inducidos, las temperaturas de fusión y ebullición son extremadamente bajas; son los enlaces intermoleculares más débiles. Las energías de enlace y las temperaturas de fusión del argón y del cloro también están anotadas en la Tabla 2.3.

### 2.7.2 Enlace dipolo inducido-molécula polar

En algunas moléculas existen dipolos permanentes como consecuencia de la distribución asimétrica de regiones cargadas positiva y negativamente, son las denominadas **moléculas polares**. La Figura 2.14 es la representación esquemática de una molécula de cloruro de hidrógeno, en la cual el momento dipolar permanente se origina a partir de las cargas positiva y negativa asociada a los extremos del hidrógeno y del cloro en la molécula de  $\text{HCl}$ .

Las moléculas polares también pueden inducir dipolos en las moléculas apolares próximas, y el enlace es la resultante de las fuerzas de atracción entre dos moléculas. Además, la magnitud de este enlace aumenta con los dipolos inducidos fluctuantes.

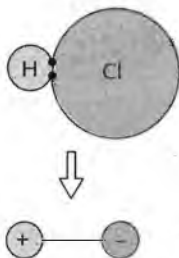


Figura 2.14 Representación esquemática de una molécula polar de cloruro de hidrógeno (HCl).

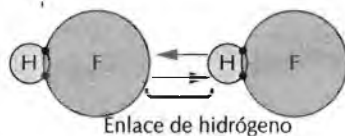


Figura 2.15 Representación esquemática del enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno (HF).

### 2.7.3 Enlace con dipolos permanentes

También existen fuerzas de Van der Waals entre moléculas polares adyacentes. Las energías de enlace asociadas son significativamente mayores que las de los enlaces entre dipolos inducidos.

El tipo de enlace secundario más fuerte, el enlace por puente de hidrógeno, es un caso particular del enlace de molécula polar. Tiene lugar entre moléculas con el hidrógeno unido covalentemente al flúor (como en el HF), al oxígeno (como en el  $\text{H}_2\text{O}$ ) y al nitrógeno (como en el  $\text{NH}_3$ ). Para cada enlace H-F, H-O o N-H, el electrón solitario del hidrógeno es compartido con otro átomo. De este modo, el extremo hidrógeno del enlace es esencialmente un simple protón cargado positivamente, sin electrones que lo apantallen. Este extremo de la molécula cargado más positivamente es capaz de generar una elevada fuerza de atracción con el extremo negativo de una molécula adyacente, como se muestra en la Figura 2.15 para el HF. En esencia, este simple protón forma un puente entre dos átomos cargados negativamente. La magnitud del enlace por puente de hidrógeno es generalmente mayor que la asociada a otros tipos de enlaces secundarios y puede llegar hasta 51 kJ/mol (0,52 eV/molécula), como se indica en la Tabla 2.3. A consecuencia del enlace por puente de hidrógeno, las temperaturas de fusión y ebullición del fluoruro de hidrógeno (HF) y del agua  $\text{H}_2\text{O}$  son normalmente altas, comparadas con sus pesos moleculares.

## 2.8 MOLÉCULAS

Para terminar este capítulo trataremos brevemente el concepto de molécula en términos de los materiales sólidos. Una molécula puede definirse como

un grupo de átomos unidos entre sí por fuertes enlaces primarios. En este contexto, las probetas sólidas con sólo enlaces iónicos y metálicos se pueden considerar como una molécula simple. Sin embargo, este concepto no es válido para las sustancias en las cuales predomina el enlace covalente, como moléculas elementales diatómicas ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , etc.) y un sin número de compuestos ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_4$ , etc.). En los estados sólido y líquido condensado, los enlaces entre moléculas son secundarios débiles. Por consiguiente, los materiales moleculares tienen temperaturas de fusión y de ebullición relativamente bajas. Muchos de ellos, los que están constituidos por pequeñas moléculas de pocos átomos, son gases a temperatura y presión ambiental. Por otro lado, muchos de los modernos polímeros, materiales moleculares compuestos de moléculas extremadamente grandes, existen como sólidos; algunas de sus propiedades dependen fuertemente de la presencia de enlaces secundarios de Van der Waals y enlaces por puente de hidrógeno.

## RESUMEN

---

Este capítulo comienza con un repaso de los fundamentos de la estructura atómica y con una exposición de los modelos electrónicos de los átomos de Bohr y de la Mecánica Ondulatoria. Mientras que en el modelo de Bohr se considera que los electrones son partículas o corpúsculos que giran en órbitas discretas alrededor de los núcleos, la mecánica ondulatoria los considera como ondas y su posición se describe en términos de una distribución de probabilidades.

Los estados energéticos del electrón se especifican mediante números cuánticos que indican la colocación de los electrones en niveles y subniveles. La configuración electrónica de un átomo corresponde a la manera de llenarse los niveles y subniveles cumpliendo el principio de exclusión de Pauli. La tabla periódica de los elementos, se forma ordenando los distintos elementos de acuerdo con su configuración electrónica de valencia.

En los sólidos, el enlace atómico puede considerarse en términos de las fuerzas y energías atractivas y repulsivas. En los sólidos, los tres tipos de enlace primario son el iónico, el covalente y el metálico. Para los enlaces atómicos, los iones se cargan eléctricamente por la transferencia de electrones de valencia de un tipo de átomo a otro; las fuerzas son coulombicas. En el enlace covalente existe compartición de electrones de valencia entre átomos contiguos. En el enlace metálico, los electrones de valencia forman un "mar de electrones" uniformemente distribuidos en torno a los iones metálicos y actúan de cemento de unión entre ellos.

Los enlaces de Van der Waals y por puente de hidrógeno, denominados ambos enlaces secundarios, son débiles comparados con los primarios. Estos enlaces se originan por las fuerzas de atracción entre dipolos electrónicos, que pueden ser inducidos o permanentes. En el enlace por puente de hidrógeno se forman moléculas altamente polares al unirse covalentemente al hidrógeno o elementos no metálicos tales como el flúor.

|                           |                         |                           |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Configuración electrónica | Enlace primario         | Modelo mecánico           |
| Dipolo (eléctrico)        | Enlace secundario       | ondulatorio               |
| Electrón de valencia      | Enlace de Van der Waals | Mol                       |
| Electronegativo           | Estado electrónico      | Molécula polar            |
| Electropositivo           | Estado fundamental      | Número cuántico           |
| Energía de enlace         | Fuerza de Coulomb       | Peso atómico              |
| Enlace covalente          | Isótopo                 | Principio exclusión Pauli |
| Enlace de hidrógeno       | Mecánica cuántica       | Tabla periódica           |
| Enlace iónico             | Modelo atómico de Bohr  | Unidad de masa atómica    |
| Enlace metálico           |                         | (uma)                     |

## BIBLIOGRAFÍA

La mayoría de los conceptos de este capítulo figura en los libros de texto de química a nivel universitario. A continuación se hace referencia a dos libros

KOLTZ, J. C. and K. F. PURCELL, *Chemistry and Chemical Reactivity*, 2nd edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1991.

MASTERTON, W. L. and C. N. HURLEY, *Chemistry, Principles and Reactions*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1989.

## PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 2.1 (a) ¿Qué es un isótopo? (b) ¿Por qué los pesos atómicos de los elementos no son números enteros? Citar dos razones.
- 2.2 Diferencia entre masa atómica y peso atómico.
- 2.3 (a) ¿Cuántos gramos hay en 1 uma de un material? (b) El mol, en este libro, se toma en unidades de mol-gramo. En este contexto, ¿cuántos átomos hay en un mol-peso de una sustancia?
- 2.4 (a) Citar dos importantes conceptos mecánico-cuánticos relacionados con el modelo atómico de Bohr. (b) Citar dos importantes perfeccionamientos introducidos por el modelo atómico de la mecánica ondulatoria.
- 2.5 Significado de cada uno de los cuatro números cuánticos referente a los electrones y a los estados electrónicos.
- 2.6 Los valores asignados a los números cuánticos son los siguientes:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

$$m_s = \pm 1/2$$

<sup>1</sup>En cada capítulo, la mayoría de los términos que se indican en "Términos y conceptos importantes" se definen en el Glosario que sigue al Apéndice C. Los términos que no aparecen en el Glosario son lo suficientemente importantes como para ser tratados en una sección entera del texto, por lo que pueden buscarse mediante el índice analítico o el índice alfabético.

Las relaciones entre  $n$  y las designaciones de nivel están anotadas en la Tabla 2.1. En relación a los subniveles,

- $l = 0$  corresponde a un subnivel  $s$
- $l = 1$  corresponde a un subnivel  $p$
- $l = 2$  corresponde a un subnivel  $d$
- $l = 3$  corresponde a un subnivel  $f$

En el nivel  $K$ , los cuatro números cuánticos para cada uno de los dos electrones en el estado  $1s$ , en el orden  $nlm\mu_s$ , son  $100\left(\frac{1}{2}\right)$  y  $100\left(-\frac{1}{2}\right)$ .

Escribir los cuatro números cuánticos para todos los electrones de los niveles  $L$  y  $M$  e indicar cuáles corresponden a los subniveles  $s$ ,  $p$  y  $d$ .

- 2.7 Escribir la configuración electrónica para los siguientes iones:  $P^{5+}$ ,  $P^{3-}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $I^-$  y  $Ni^{2+}$ .
- 2.8 El óxido cálcico ( $CaO$ ) presenta predominantemente enlace iónico. ¿Cuáles son los dos gases inertes que tienen idénticas configuraciones electrónicas a los iones  $Ca^{2+}$  y  $O^{2-}$ ?
- 2.9 Con respecto a la configuración electrónica, ¿qué tienen en común todos los elementos del grupo IA de la tabla periódica?
- 2.10 Sin consultar la Figura 2.6 ni la Tabla 2.2, indicar si las configuraciones electrónicas siguientes corresponden a un gas inerte, a un halógeno, a un metal alcalino, a un metal alcalinotérreo o a un metal de transición. Justificar la respuesta.
- (a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .
  - (b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ .
  - (c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ .
  - (d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ .
  - (e)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ .
  - (f)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .
- 2.11 (a) En la tabla periódica de los elementos, ¿qué subnivel electrónico se empieza a llenar en la serie de las tierras raras? (b) ¿Qué subnivel electrónico se empieza a llenar en la serie de los actínidos?
- 2.12 Calcular la fuerza de atracción entre un ion  $Ca^{2+}$  y un ion  $O^{2-}$ , cuyos centros están separados una distancia de 1.0 nm.
- 2.13 La energía potencial entre dos iones contiguos,  $E_N$ , se puede considerar como resultante de la suma de las ecuaciones 2.8 y 2.9:

$$E_N = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.10)$$

Calcular la energía de enlace,  $E_0$ , en función de los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $n$  utilizando el siguiente procedimiento:

1. Diferenciar  $E_N$  con respecto a  $r$ , e igualar la expresión a cero, ya que la gráfica de  $E_N$  en función de  $r$  tiene un mínimo en  $E_0$ .
  2. Hallar el valor de  $r$  en función de  $A$ ,  $B$ , y  $n$ , cuando la distancia interiónica es  $r_0$ .
  3. Hallar una expresión para  $E_0$  sustituyendo  $r_0$  en la ecuación 2.10.
- 2.14 Para el par iónico  $Na^+$  y  $Cl^-$  las energías atractiva y repulsiva  $E_A$  y  $E_R$ , respectivamente, dependen de la distancia entre iones  $r$ , según las siguientes relaciones:

$$E_A = -\frac{1,436}{r}$$

$$E_R = \frac{7,32 \times 10^{-6}}{r^8}$$