

## Diagramas y transformaciones de fase

### 1. Enlace atómico

**M<sup>a</sup> Concepción Merino Casals**

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.  
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid  
[cmerinoc@quim.ucm.es](mailto:cmerinoc@quim.ucm.es)

**Resumen:** Las propiedades de los materiales sólidos dependen en gran parte de la ordenación de los átomos moléculas o iones así como de las interacciones entre ellos. Se realiza un repaso de los fundamentos de la estructura atómica, considerando los modelos de Bohr y el de mecánica ondulatoria. 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, hay tres tipos de enlaces primarios, iónico, covalente y 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. Otros enlaces como el de Van der Waals y por puente de hidrógeno, son enlaces secundarios y, son débiles comparados con los primarios.

**Palabras clave:** Estructura atómica. Tipos de enlaces en sólidos. Fuerzas y energías de enlace. Enlaces interatómicos primarios. Enlaces secundarios.

### INTRODUCCIÓN

Existen distintos tipos básicos de materiales que se encuentran a disposición de los ingenieros. Una de las bases de esa clasificación se encuentra en la naturaleza del enlace atómico. En el enlace atómico pueden distinguirse dos niveles diferentes. El enlace primario, que supone transferencia o compartición de electrones y produce una unión entre átomos adyacentes relativamente fuerte. El enlace iónico, el covalente y el metálico pertenecen a esta categoría. El enlace secundario implica una atracción relativamente débil entre átomos, en la que no existe transferencia ni compartición de electrones. Cada uno de los cuatro tipos generales de materiales para ingeniería (metales, cerámicas y vidrios, polímeros y semiconductores) está asociado con un determinado tipo (o tipos) de enlace atómico. Los materiales compuestos son combinación de los tipos fundamentales.

## Estructura atómica

Para comprender el enlace atómico es preciso conocer previamente la estructura interna de los átomos individuales. Para ello es suficiente emplear un modelo planetario de la estructura atómica, en el que el átomo está constituido por una serie de electrones orbitando alrededor de un núcleo. No es necesario tener en cuenta la estructura detallada del núcleo, para la cual los físicos han catalogado un gran número de partículas elementales en las últimas décadas.

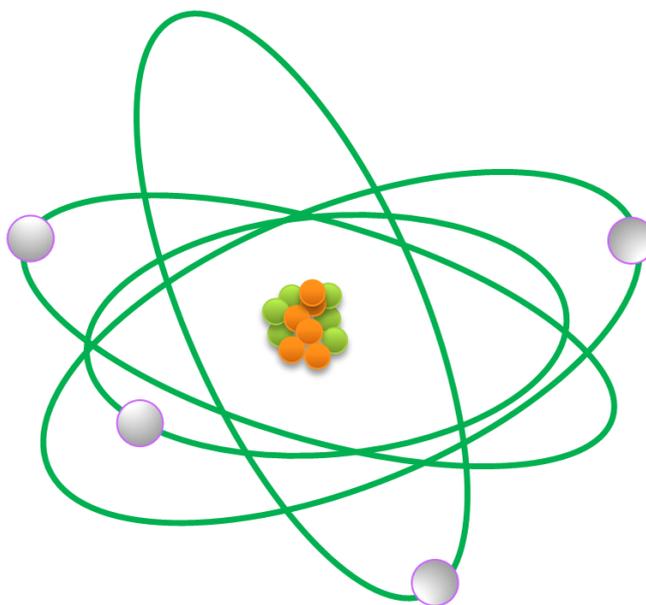


Figura 1 Esquema del modelo planetario de un átomo de  $C^{12}$ .

Como base para la identificación química de un determinado átomo, tan sólo será necesario considerar el número de protones y neutrones existentes en el núcleo. En la figura 1 se representa el modelo planetario para un átomo de carbono. La ilustración es meramente un esquema y no está a escala. En realidad el núcleo es mucho más pequeño, aun cuando contiene casi toda la masa del átomo. Cada protón o neutrón tiene una masa de aproximadamente  $1,66 \times 10^{-24}$  g. Este valor se conoce como unidad de masa atómica (uma). Es conveniente representar la masa de los materiales elementales en esas unidades. Por ejemplo, el isótopo más común del carbono es el  $C^{12}$  (representado en la figura 1), que contiene en su núcleo seis protones y seis neutrones, con lo que su masa atómica es de 12 uma.

También resulta conveniente indicar que existen  $0,6023 \times 10^{24}$  uma por gramo. Este valor tan elevado, conocido como número de Avogadro, representa el número de protones o de neutrones que se necesitan para producir una masa de 1 gramo. El número de Avogadro de átomos de C 12 tendría una masa de 12,00 g. En realidad, el carbono en la naturaleza tiene una masa de 12,011 uma debido a la presencia de un 1,1 % del isótopo  $C^{13}$ , en el que el núcleo contiene seis protones y siete neutrones. En

este caso, los seis protones continúan identificando al elemento como carbono. En general, el número de protones que existen en el núcleo se conoce como número atómico del elemento. La diferente cantidad de neutrones (seis o siete en el caso del carbono) identifica a los diferentes isótopos (átomos de un mismo elemento con un número diferente de neutrones en el núcleo).

La bien conocida periodicidad de los elementos químicos está basada en este sistema de números atómicos y masas atómicas elementales, ordenados en grupos químicamente semejantes (columnas verticales) en una tabla periódica (Fig. 2). Si bien la identidad química del elemento está determinada por el núcleo, en el enlace atómico intervienen los electrones y los orbitales electrónicos. El electrón, con una masa de  $0,911 \times 10^{-27}$  g, prácticamente no contribuye a la masa atómica del elemento. Sin embargo, esta partícula posee una carga negativa de  $0,16 \times 10^{-18}$  culombios (C), de igual magnitud a la carga de cada protón,  $+0,16 \times 10^{-18}$  C. (Por supuesto, el neutrón es eléctricamente neutro.).

### La Tabla Periódica

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Config	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	p <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>6</sup>	p <sup>7</sup>
1 <sup>o</sup>	H 1 1.00 ±1																		He 2 4.00 0
2 <sup>o</sup>	Li 3 6.94 1	Be 4 9.01 2											B 5 10.81 3	C 6 12.01 ±4	N 7 14.00 ±3	O 8 15.99 ±2	F 9 18.99 -1	Ne 10 20.18 0	
3 <sup>o</sup>	Na 11 22.99 1	Mg 12 24.30 2											Al 13 26.98 3	Si 14 28.08 4	P 15 30.97 ±3	S 16 32.06 ±2	Cl 17 35.45 ±1.57	Ar 18 39.94 0	
4 <sup>o</sup>	K 19 39.1 1	Ca 20 40.08 2	Sc 21 44.9 3	Ti 22 47.87 4	V 23 50.94 5	Cr 24 51.99 2,3,6	Mn 25 54.94 2,3,6	Fe 26 55.84 2	Co 27 58.93 2,3	Ni 28 58.69 2,3	Cu 29 63.54 2,1	Zn 30 65.40 2	Ga 31 69.72 3	Ge 32 72.64 4	As 33 74.92 ±3	Se 34 78.96 ±2	Br 35 79.90 ±1.57	Kr 36 83.8 0	
5 <sup>o</sup>	Rb 37 85.47 1	Sr 38 87.62 2	Y 39 88.90 3	Zr 40 91.22 4	Nb 41 92.9 5	Mo 42 95.9 6	Tc 43 (97.9) 7	Tu 44 101 8	Rh 45 102.9 3,2,4	Pd 46 106.4 2,4	Ag 47 107.9 1	Cd 48 112.4 2	In 49 114.8 3	Sn 50 118.7 4	Sb 51 121.7 ±3	Te 52 127.6 ±2	I 53 126.9 ±1.57	Xe 54 131.3 0	
6 <sup>o</sup>	Cs 55 132.9 1	Ba 56 137.3 2	La* 57 138.9 3	Hf 72 178.5 4	Ta 73 180.9 5	W 74 183.8 6	Re 75 186.2 7	Os 76 190.2 8	Ir 77 192.2 4,2	Pt 78 195.1 4,2	Au 79 197 3,1	Hg 80 200.6 1,2	Tl 81 204.4 1,3	Pb 82 207.2 4,2	Bi 83 208.9 ±3	Po 84 209 ±2	At 85 210 ±1.57	Rn 86 222 0	
7 <sup>o</sup>	Fr 87 (223) 1	Ra 88 (226) 2	Ac** 89 227 3	Rf 104 261 4	Db 105 262 5	Sg 106 266 6	Bh 107 264 7	Hs 108 277 8	Mt 109 268 9	Ds 110 271 10	Rg 111 272 11	Uuu 112 (285)	Uub 113 12	Uut 114 (289)	Uuq 115 13	Uup 116 14	Uuh 117 15	Uus 118 16	
	*Ce 58 140.1	Pr 59 140.9	Nd 60 144.2	Pm 61 (145)	Sm 62 150.3	Eu 63 152	Gd 64 157.2	Tb 65 158.2	Dy 66 162.5	Ho 67 164.9	Er 68 167.2	Tm 69 168.9	Yb 70 173	Lu 71 175					
	**Th 90 232	Pa 91 231	U 92 238	Np 93 237	Pu 94 244	Am 95 243	Cm 96 247	Bk 97 247	Cf 98 (251)	Es 99 252	Fm 100 257	Md 102 258	No 102 259	Lr 104 262					
	f <sup>1</sup>	f <sup>2</sup>	f <sup>3</sup>	f <sup>4</sup>	f <sup>5</sup>	f <sup>6</sup>	f <sup>7</sup>	f <sup>8</sup>	f <sup>9</sup>	f <sup>10</sup>	f <sup>11</sup>	f <sup>12</sup>	f <sup>13</sup>	f <sup>14</sup>					

Figura 2. Tabla periódica de los elementos.

Todos los elementos han sido clasificados en la tabla periódica (Fig. 2) 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 periodos. 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 similares. Estas propiedades varían gradual y sistemáticamente, desplazándose longitudinalmente a través de cada periodo.

Los elementos colocados en el Grupo 18, 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 17 y 16 les faltan uno y dos electrones en la capa de valencia, respectivamente, para tener estructuras electrónicas estables. Los elementos del Grupo 17 se denominan halógenos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, etc.) están clasificados como Grupo 1 y 2 y tienen, respectivamente, uno y dos electrones en exceso, respecto de las estructuras estables. Los elementos de los tres períodos largos, Grupos 3 a 12, se denominan metales de transición y tienen los estados electrónicos d parcialmente llenos y, en algunos casos, uno dos electrones en el nivel energético superior. Los Grupos 13, 14 y 15 (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 3 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.

H 2.1																	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	He
Na 0.9	Mg 1.2											Al 2.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ne
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Ar
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Zn 1.6	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Kp
Cs 0.7	Ba 0.9	Lu	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Hg 1.9	Zn 1.6	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Lr	Rf	Db	Sa	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Figura 3. Electronegatividades de los elementos.

## LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

### Modelo atómico de Bohr

A finales del siglo XIX se propuso una modificación del modelo planetario que permitía explicar con excelente precisión el origen de los espectros atómicos y sus características. Bohr hizo la síntesis del modelo planetario de Rutherford y la cuantificación de la energía de Planck-Einstein, construyendo un modelo en que los electrones giran en orbitas circulares alrededor del núcleo ocupando la órbita de menor energía posible.

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 figura 4 A. 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.

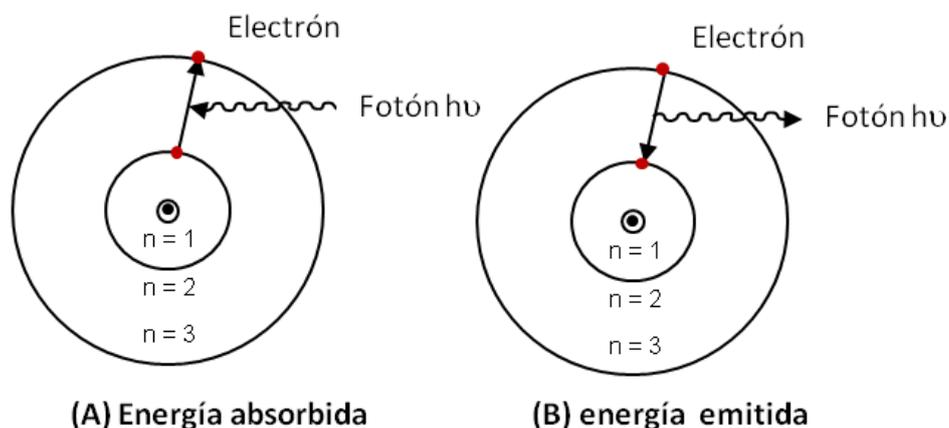


Figura 4. El electrón del hidrógeno A) es excitado a una órbita de mayor energía, y B) cae de una órbita de mayor energía a una de menor energía emitiendo un fotón de energía  $h\nu$ .

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 cuánticos).

### Modelo atómico de la mecánica ondulatoria

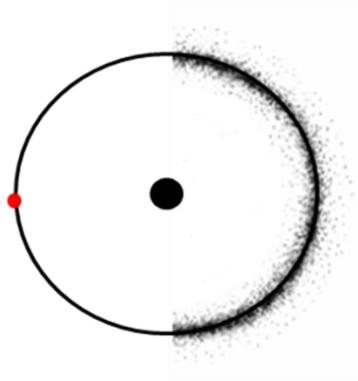


Figura 5. Comparación de los modelos atómicos según Bohr (izquierda) y según la mecánica ondulatoria (derecha) en función de la distribución electrónica.

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 5 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 estudio, la elección depende del modelo que simplifique más la explicación.

### Números cuánticos

La teoría atómica moderna establece que la energía y el movimiento de un electrón alrededor de su núcleo está caracterizado no sólo por un número cuántico principal sino por cuatro números cuánticos: el número cuántico principal  $n$ , el número cuántico secundario  $l$ , el número cuántico magnético  $m_l$  y el número cuántico de spin electrónico  $m_s$ .

Número cuántico principal  $n$ . El número cuántico principal  $n$  corresponde a la  $n$  de la ecuación de Bohr. Representa el nivel electrónico principal del electrón y puede interpretarse como una zona del espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón es elevada con un determinado valor de  $n$ . Los valores de  $n$  son números

positivos comprendidos entre 1 y 7. Cuanto mayor es el valor de  $n$  más alejada está la corteza del núcleo y por consiguiente cuanto mayor es el valor del número cuántico principal de un electrón más alejado está el electrón del núcleo (en un tiempo promedio). Y en general, cuanto mayor es el número cuántico principal de un electrón mayor es su energía.

Número cuántico secundario  $l$ . El segundo número cuántico es el número cuántico secundario  $l$ . Este número cuántico especifica el subnivel dentro de los comprendidos entre los niveles principales, especifica la subcapa donde es alta la probabilidad de encontrar el electrón si ese nivel energético está ocupado. Los valores permitidos de  $l$  son  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ . Las letras  $s, p, d$  y  $f$  se utilizan para designar a los subniveles energéticos  $l$  como sigue:

Número de designación  $l = 0 \ 1 \ 2 \ 3$   
Letra de designación  $l = s \ p \ d \ f$

Los subniveles energéticos  $s, p, d$  y  $f$  de un electrón se denominan orbitales, y se habla también de un subnivel energético  $s$  o  $p$ , por ejemplo. Puede hablarse también de una subcapa  $s$  o  $p$  de un átomo en particular.

Número cuántico magnético  $m_l$ . El tercer número cuántico, el número cuántico magnético  $m_l$ , especifica la orientación espacial de un orbital atómico e incluye muy poco en la energía de un electrón. El número de diferentes orientaciones permitidas de un orbital depende del valor de  $l$  de dicho orbital. Los valores permitidos de  $m_l$  van de  $-1$  a  $+1$  incluyendo el cero. Cuando  $l = 0$ , sólo hay un valor para  $m_l$  que es el cero. Cuando  $l = 1$  hay  $2 + 1$  valores permitidos para  $m_l$  que son  $-1, 0$  y  $+1$ . En general, hay  $2l + 1$  valores permitidos para  $m_l$ . En términos de orbitales  $s, p, d$  y  $f$ , hay un máximo de un orbital  $s$ , tres orbitales  $p$ , cinco orbitales  $d$  y siete orbitales  $f$  de los subniveles energéticos permitidos  $s, p, d$  y  $f$ .

Número cuántico de spin electrónico  $m_s$ . El cuarto número cuántico, número cuántico de spin electrónico  $m_s$ , especifica la dirección de entre las dos direcciones de spin permitidas de un electrón que gira en torno a su propio eje. Las direcciones son en el sentido de las agujas del reloj y en el sentido contrario, y sus valores permitidos son  $+1/2$  y  $-1/2$ . El número cuántico de spin tiene sólo una pequeña influencia sobre la energía de un electrón. Dos electrones pueden ocupar el mismo orbital si tienen spines opuestos.

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	

**Tabla 1 Número permitido de electrones en algunos niveles y subniveles electrónicos.**

La Tabla 1.1 muestra los valores permitidos para los cuatro números cuánticos de los electrones. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli de la teoría atómica, dos electrones no pueden tener sus cuatro números cuánticos iguales. La tabla 1.2 presenta los valores permitidos para los números cuánticos de los electrones.

N	Número cuántico principal	$n = 1, 2, 3, 4, \dots$	Todos los enteros positivos
l	Número cuántico secundario	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$	n valores permitidos de l
$m_l$	Número cuántico magnético	Valores enteros desde $-l$ a $+l$ incluido el cero	$2l+1$
$m_s$	Número cuántico magnético	$+1/2, -1/2$	2

**Tabla 2. Valores permitidos para los números cuánticos de los electrones.**

### CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

Según las leyes de mecánica cuántica, los átomos contienen niveles (capas) principales de altas densidades electrónicas. Hay siete de ellos cuando el número atómico llega a 87 para el elemento Francio (Fr). Cada nivel sólo puede contener un número máximo de electrones que viene dado, a su vez, por las leyes de la mecánica cuántica. El máximo número de electrones que pueden ser ubicados en cada nivel atómico está definido por los diferentes números cuánticos (principio de exclusión de Pauli) y es  $2n^2$ , donde n es el número cuántico principal. De este modo, sólo puede haber un máximo de 2 electrones en el primero, 8 electrones en el segundo, 18 en el tercero, 32 en el cuarto, etc., conforme se indica en la Tabla 1.3.

Número de nivel, n (número cuántico principal)	Máximo número de electrones en cada nivel ( $2n^2$ )	Máximo número de electrones en cada orbital
1	$2(1^2) = 2$	$s^2$
2	$2(2^2) = 8$	$s^2 p^6$
3	$2(3^2) = 18$	$s^2 p^6 d^{10}$
4	$2(4^2) = 32$	$s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
5	$2(5^2) = 50$	$s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
6	$2(6^2) = 72$	$s^2 p^6$
7	$2(7^2) = 98$	$s^2$

**Tabla 3. Número máximo de electrones por cada nivel atómico principal.**

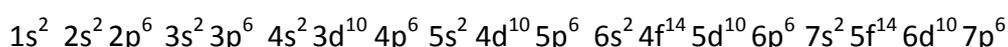
### Tamaño atómico

Cada átomo puede ser considerado en una primera aproximación como una esfera de radio definido. El radio de la esfera atómica no es constante ya que depende en alguna extensión del entorno. La figura 6 muestra una relación de tamaños atómicos de los elementos.

A partir de la figura 6 se observan algunas tendencias de los tamaños atómicos. En general, el tamaño aumenta conforme a un elemento se le añaden niveles sucesivos al incrementar el número cuántico principal. Sin embargo, hay unas pocas excepciones en que el tamaño atómico se reduce. Los elementos alcalinos del grupo 1 de la tabla periódica son un buen ejemplo de átomos cuyo tamaño crece conforme se añade cada capa electrónica. Por ejemplo, el litio ( $n = 2$ ) tiene un radio atómico de 0,157 nm, mientras que el cesio ( $n = 6$ ) tiene un radio atómico de 0,270 nm. Cruzando la tabla periódica desde un elemento de los alcalinos, grupo 1, a un gas noble del grupo 18 el tamaño atómico en general decrece. Sin embargo, nos encontramos de nuevo con algunas excepciones. El tamaño atómico será importante en el estudio de la difusión atómica en aleaciones metálicas.

### Configuraciones electrónicas de los elementos

La configuración electrónica de un átomo describe cómo los electrones están ordenados en orbitales en un átomo. Las configuraciones electrónicas se escriben mediante una notación convencional que contiene el primer número cuántico principal seguido de una letra que indica el orbital s, p, d o f. Los superíndices sobre las letras del orbital indican los electrones que contienen cada orbital. El orden en que los electrones ocupan los distintos orbitales es el siguiente:



El orden a seguir para escribir los orbitales de las configuraciones electrónicas (en este libro) será por incremento del número cuántico principal como sigue:

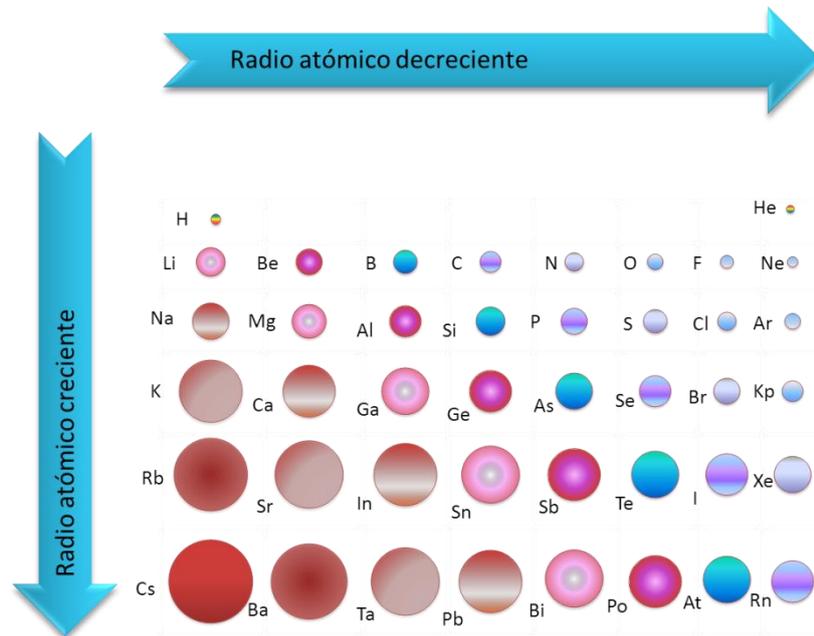
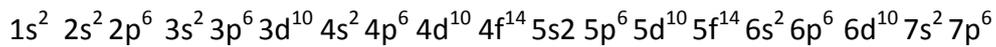


Figura 6. Algunos radios atómicos de los elementos según la tabla periódica.

### 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 atracción 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 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:

$$F_N = F_A + F_R$$

que también es una función de la separación interatómica. Cuando los componentes de ambas fuerzas son iguales, la resultante es nula:

$$F_A + F_R = 0$$

Entonces se alcanza el equilibrio. Los centros de los dos átomos permanecen separados por la distancia de equilibrio  $a_0$  como indica la figura 7. Para muchos átomos,  $r_0$  es aproximadamente 0,3nm. 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:

$$E = \int F dr$$

En sistemas atómicos:

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R$$

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

La figura 7 representa las energías potenciales atractiva, repulsiva y resultante en función de la separación interatómica para dos átomos. La gráfica de la resultante, que es la suma de las otras dos, presenta un mínimo de energía potencial. En este caso la distancia de equilibrio,  $a_0$ , 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 7) 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 varía 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.

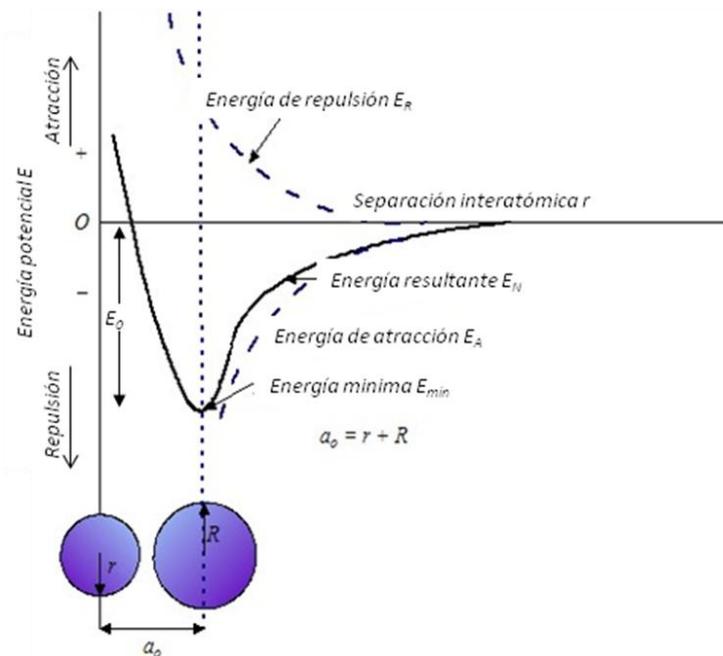


Figura 7. Dependencia de energía repulsiva, atractiva y potencial resultante con la distancia interatómica de dos átomos aislados.

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.

## ENLACES INTERATÓMICOS PRIMARIOS

### 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 ( $\text{NaCl}$ ) 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 8 donde el ión sodio está representado como naranja y el cloruro verde. 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:

$$E_A = -\frac{A}{r}$$

Análoga ecuación se establece para la energía repulsiva

$$E_B = \frac{B}{r^n}$$

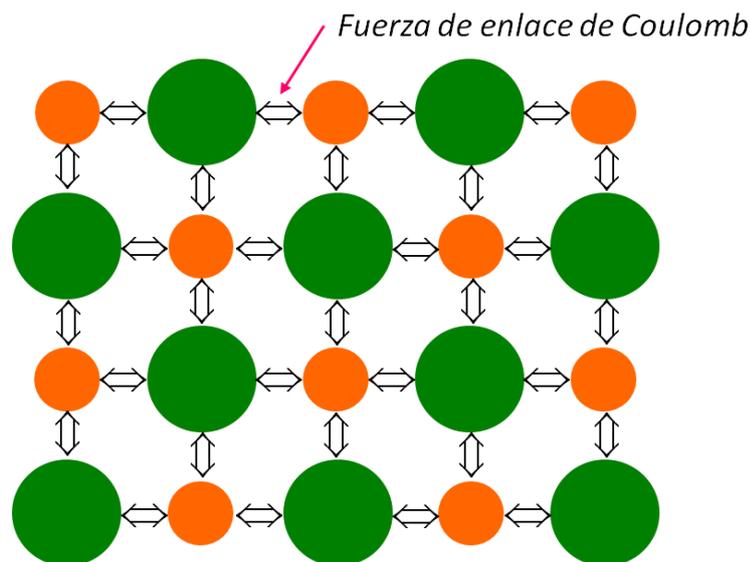


Figura 8. Representación esquemática del enlace iónico en cloruro sódico ( $\text{Na}^+$  color naranja y el  $\text{Cl}^-$  verde).

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

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, figura 8.

Las energías de enlace suelen valer de 600 a 1500 kJ/mol (de 3 a 8 eV/átomo) y esta elevada cuantía se refleja en las altas temperaturas de fusión. La Tabla 1.4 da las energías de enlace y las temperaturas de fusión de varios materiales. Los materiales iónicos se caracterizan por la dureza, fragilidad y por ser tanto eléctrica como térmicamente aislantes. Estas propiedades tienen su origen en la configuración electrónica y/o en la naturaleza del enlace iónico.

### 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 9 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.

Tipo de enlace	Tipo de sustancia	Energía de enlace		Temperatura de fusión
		kJ/mol	eV/átomo, ión, molécula	
Iónico	NaCl	640	3.3	801
	MgO	1000	5.2	2800
Covalente	Si	450	4.7	1410
	C (diamante)	713	7.4	>3550
Metálico	Hg	68	0.7	-39
	Al	324	3.4	660
	Fe	406	4.2	1538
	W	849	8.8	3410
Van der Waals	Ar	7.7	0.08	-189
	Cl <sub>2</sub>	31	0.32	-101
Hidrógeno	NH <sub>3</sub>	35	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51	0.52	0

Tabla 4. Energías de enlace y temperaturas de fusión para varias sustancias.

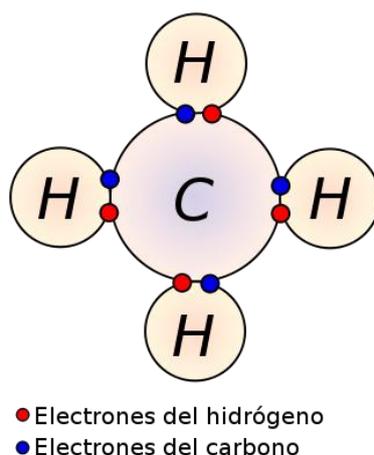


Figura 9. Representación esquemática del enlace covalente de una molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).

Muchas moléculas de elementos no metálicos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ , etc.), así como muchas moléculas que contienen átomos diferentes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ , 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 ( $\text{GaAs}$ ), antimoniuro de iridio ( $\text{IrSb}$ ) y carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ).

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  $8 - N'$  átomos. 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.

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,  $T_f > 3550^\circ\text{C}$ , pero también pueden ser muy débiles, como es el caso de los enlaces del bismuto, que funde a  $270^\circ\text{C}$ . En la Tabla 1.IV 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.

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). 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.

### Enlace metálico

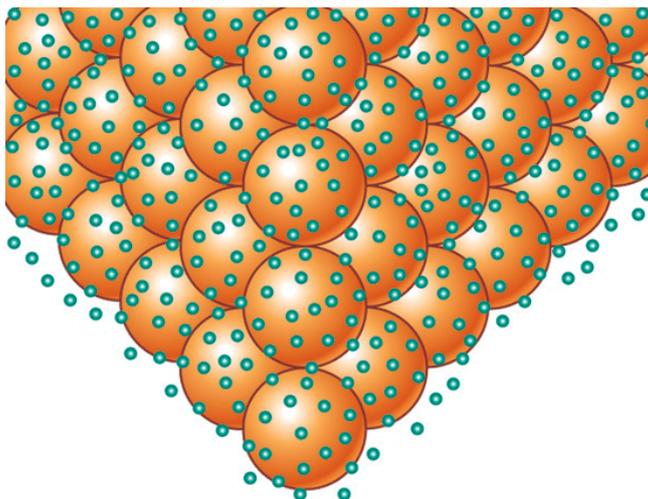


Figura 10. Ilustración esquemática del enlace metálico.

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 10 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 1.IV 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 kJ/mol (0,7 eV/átomo) para el mercurio a 850 kJ/mol (8,8 eV/átomo) para el wolframio. Las temperaturas de fusión son -39 y 3410°C respectivamente.

Este tipo de enlace es característico de los metales de los grupos 1 y 2 del sistema periódico y de todos los elementos metálicos. Estos materiales, debido a los electrones libres, son buenos conductores de la electricidad y del calor.

### 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 kJ/mol (0,1 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 11. Interacciones dipolares ocurren entre dipolos inducidos y dipolos permanentes (que poseen las moléculas polares). El enlace por puentes de hidrógeno, es 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.

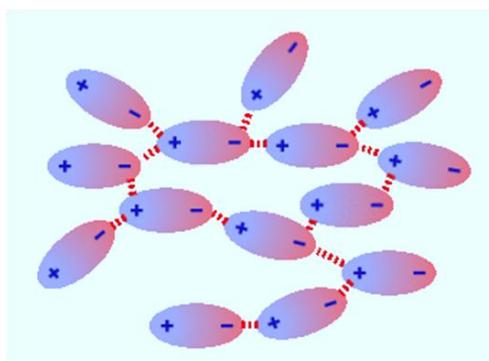
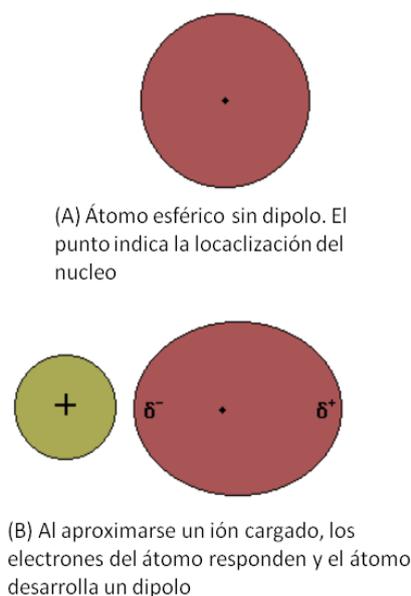


Figura 11. Ilustración esquemática del enlace de tipo Van der Waals entre dos dipolos.

### 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 12 A. 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 12 B. 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.

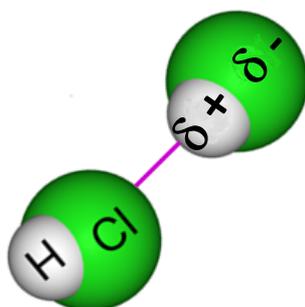


**Figura 12. Representación esquemática de: A) átomo eléctricamente simétrico y B) dipolo atómico inducido.**

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  $H_2$  y  $Cl_2$ . 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.

### 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 13 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 asociadas a los extremos del hidrógeno y del cloro en la molécula de HCl.



**Figura 13 Representación esquemática de una molécula polar de cloruro de hidrógeno (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.

### 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.

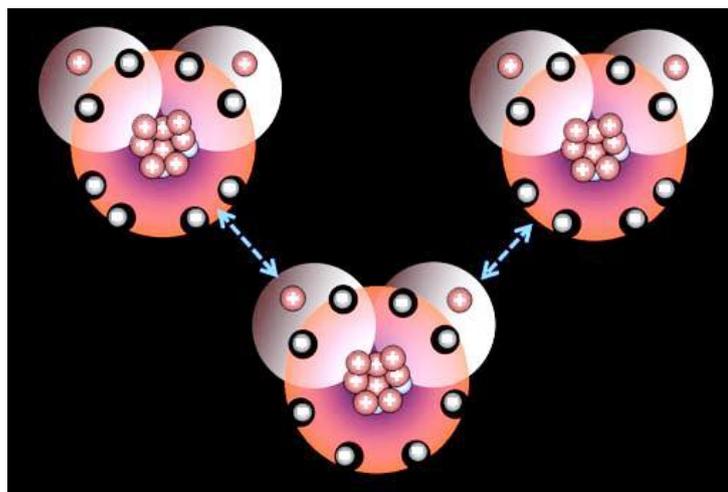


Figura 14 Representación esquemática del enlace de hidrógeno en el agua ( $H_2O$ ).

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  $H_2O$ ) y al nitrógeno (como en el  $NH_3$ ). 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 14 para el  $H_2O$ . 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 1.4. A consecuencia del enlace por puente de hidrógeno, las temperaturas de fusión y ebullición del fluoruro de hidrógeno (HF) y del agua  $H_2O$  son normalmente altas, comparadas con sus pesos moleculares.

## 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.

## BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Callister, W.D. 1995. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ed. Reverté.

Askeland., D.R. 2001. Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ed. Thomson Paraninfo.

Lozano, J.L. y Vigata, J.L. 1994. Fundamentos de Química General. Ed. Alhambra.

Reboiras, M.D. 2005, Química. La Ciencia básica. Ed. Thomson.

Petrucci, R.H., Hardwood, W.S., Herring, F.G. 2005. Química general: enlace químico y estructura de la materia Vol 1. 8ed Ed. Pearson Educación.

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.