ENLACE QUÍMICO

Hemos observado que las propiedades químicas están ligadas con la configuración electrónica (en su último nivel particularmente) y que todos los elementos tienden a conseguir la configuración estable de gas noble s^2p^6, para lo cual los elementos ceden o ganan electrones (transfiriéndose de unos a otros), o bien comparten electrones, de forma que el resultado final es que todos adquieran el octeto de electrones s^2p^6.

Para que ésta transferencia o compartición de electrones tenga lugar es necesario que los átomos se aproximen y se influyan mutuamente sus capas electrónicas, dando lugar así a los enlaces, y en definitiva, a la reacción química, que no es otra cosa que la formación de enlaces o la reordenación de los existentes en las sustancias reaccionantes.

La capacidad que tiene un átomo para combinarse con otros se denomina valencia y se mide por el número de e^- que es capaz de captar o ceder (electrovalencia o valencia iónica) o compartir (covalencia) con el fin de obtener una configuración electrónica estable.

ENLACE IÓNICO

Si un átomo de Na se acerca a un átomo de Cl ocurrirá que:

$Na = 1s^2 2s^2 p^6\ 3\mathbf{s^1}$ $\qquad$ $Na^+ = 1s^2\ 2s^2 p^6$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ ➔ NaCl

$Cl = 1s^2 2s^2 p^6\ 3s^2\mathbf{p^5}$ $\qquad$ $Cl^- = 1s^2 2s^2 p^6\ 3s^2 p^6$

Los átomos que han perdido o ganado electrones se llaman iones, denominándose cationes a los que adquieren carga positiva (ej. Na^+) y aniones a los negativos (ej. Cl^-).

Al formarse los iones de signo contrario aparecerá entre ellos una fuerza de atracción eléctrica que dará origen a la formación del enlace y por tanto del nuevo elemento.

Se define entonces el enlace iónico como: "La unión por fuerzas electrostáticas existentes entre iones de signo contrario, los cuales se han formado por la cesión de electrones de un átomo metálico (electropositivo) a otro no metálico (electronegativo)."

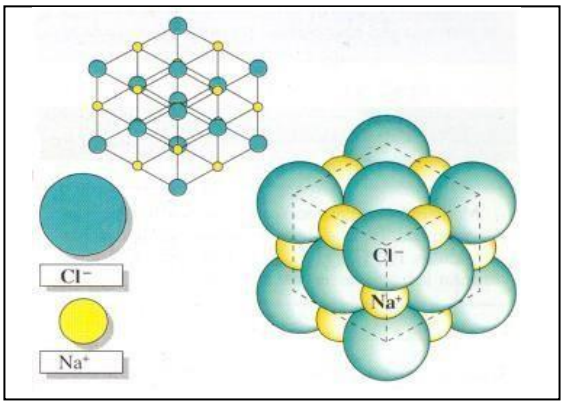
El enlace iónico se produce por tanto entre los elementos más electronegativos y los mas electropositivos.

Debido a que la atracción eléctrica es en todas las direcciones, cada ión tiende a rodearse de iones de signo contrario, dando lugar entonces no a un enlace único entre un Cl^- y un Na^+, sino a una "red cristalina" formada por iones Cl^- y Na^+ ordenados; ahora bien, como la proporción de iones Cl^- y Na^+ es 1 a 1 tomamos como fórmula NaCl, y para el caso del cloro con el calcio será $CaCl_2$ pues la proporción es de 1 a 2 ya que se necesitan dos átomos de cloro para que cada uno capte uno de los dos electrones que debe ceder el calcio, es decir habrá dos iones Cl^- por cada ión Ca^{+2}.

$Cl = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ $\qquad$ $Cl^- = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$

$Ca = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2$ $\qquad$ $Ca^{+2} = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$ ➔ $CaCl_2$

$Cl = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ $\qquad$ $Cl^- = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$



Fuente de imagen: http://ww2.educarchile.cl/psu/Resources/pdf/Quimica%202.pdf

La forma de la red cristalina depende del volumen (radio) de los iones que la forman y de la carga de éstos (es decir de la proporción en que entran unos y otros).*Para el caso del NaCl resulta una red "cúbica" (figura derecha).*

Se llama "indice de coordinación" al número de iones de un signo que rodean a otro de signo contrario. En el caso de la figura (NaCl) el índice es 6 para ambos. Para el CaF_2 es 8:4, el Ca^{2+} se rodea de $8F^-$ y el F^- de 4 Ca^{2+}.

-Propiedades principales.

Dado que las fuerzas eléctricas que unen a los iones son relativamente fuertes, tendremos que comunicar mucho calor (energía) para que los iones adquieran la energía necesaria para vencerlas fuerzas de atracción y salir de la red cristalina, lo cual equivale a fundir el cristal. Por tanto, tendrán temperaturas de fusión altas.

Igualmente son cuerpos duros, debido a que para rayarlos hay que vencer la fuerza que une una enorme cantidad de iones, pero sin embargo son frágiles pues por un golpe se puede hacer desplazar una capa de iones sobre otra enfrentándose así iones de igual signo que al repelerse romperán la red cristalina en esa zona.

```
+-+-+-+-+-      +-+-+-+-+
-+-+-+-+-+      -+-+-+-+-
+-+-+-+-+-+ →
-+-+-+-+-+          +-+-+-+-+-
                     -+-+-+-+-+
```

Se disuelven en líquidos muy polares como el agua, debido a que los polos de ésta (se verá al estudiar el enlace covalente polar) atraen a los iones de la red cristalina separándolos de ella. La solubilidad de las sustancias iónicas en agua es muy variable y compleja dependiendo de varios factores como son la energía reticular del cristal (término que estudiamos a continuación) y del momento dipolar del disolvente (término que veremos al estudiar el enlace covalente polar).

En estado sólido no conducen la corriente eléctrica ya que no hay iones (cargas) libres, sino que éstos están fijos (unidos en la red), sin embargo, fundidos o disueltos si conducen la electricidad ya que entonces si hay iones libres.

- Energía reticular. Ciclo de Born-Haber

Acabamos de definir el enlace iónico como una unión por fuerzas electrostáticas entre iones de signo contrario. Esta unión da lugar a la formación de estructuras tridimensionales ordenadas que se denominan redes cristalinas o cristal iónico y que son sólidos. En general se denomina energía de cohesión de un sólido a la energía que mantiene unidas a las partículas que lo componen. Para el caso de los sólidos iónicos se denomina energía de red o **energía reticular** (E_r) y que se define como: ***la energía necesaria para separar de manera completa un mol de un compuesto iónico en sus respectivos iones gaseosos***. También se puede decir que es *la energía que se libera en la formación de un mol de cristal iónico a partir de sus iones gaseosos.* La E_r es una magnitud que nos indica la fortaleza de la unión y por ello indicativa de muchas propiedades como la temperatura de fusión, la dureza o la solubilidad.

La energía reticular no se puede medir de forma directa, sin embargo, conociendo la estructura y la composición que tenga el compuesto iónico que queramos estudiar, podemos calcular o al menos aproximarnos a ella mediante ecuaciones como la de Born-Landé. Sin embargo. es más usual determinarla mediante propiedades termodinámicas aplicando el denominado ciclo de Born-Haber, el cual es una aplicación de la ley de Hess.

Veamos el ciclo de Born-Haber aplicado al caso del NaCl.

Cuando se produce la reacción $Na_{(s)} + ½\ Cl_{2\,(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$ se desprende una cantidad de calor que se corresponde con su entalpía de formación (ΔH^o_f = -411 kJ/mol) ya que formamos un mol de compuesto partiendo de sus elementos en estado estándar.

Pero el proceso conlleva cinco etapas que son:

1- Vaporización (sublimación) del sólido metálico, que es sólido a temperatura ambiente. $Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$ (Entalpía de sublimación: ΔH^o_{sub} = +107 kJ/mol).

2- Disociación de la molécula de Cl_2, generando átomos de cloro. ½ ($Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ Cl_{(g)}$) (Energía de disociación: E_{dis} = +244 kJ/mol). Por tanto, 1/2 E_{dis} = +122 kj/mol.

3- Ionización del sodio en fase gaseosa. $Na_{(g)} + Ei \rightarrow Na^+_{(g)} + 1e^-$ (Energía de ionización: ΔH_{EI} = +496 kJ/mol).

4- Formación de Cl^- en fase gaseosa. Energía liberada por la adición de un electrón a un átomo en estado gaseoso (Afinidad electrónica). $Cl_{(g)} + 1e \rightarrow Cl^-_{(g)} + \Delta H_{AE}$ (Entalpía de afinidad electrónica: ΔH_{AE} = -349 kJ/mol).

5- Formación del cristal iónico a partir los iones en fase gaseosa $Na^{+}_{(g)}$ $Cl^{-}_{(g)}$ en virtud de la atracción electroestática, lo cual para la cantidad de un mol se corresponde con la E_r.

Si sumamos las cinco etapas obtenemos $Na_{(s)} + ½ Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$ y por tanto la entalpia de formación debe ser la suma de las energías de cada una de las cinco etapas:

$$\Delta H^o_f = \Delta H^o_{sub} + 1/2\ E_{dis} + \Delta H_{EI} + \Delta H_{AE} + E_r \rightarrow -411 = 107 + 1/2x244 + 496 + (-349) + E_r$$

Y despejando: E_r = **- 787 kJ/mol**

Ya se comento al inicio de este apartado la influencia de la Er sobre la dureza, temperatura de fusión y solubilidad, por tanto y debido a su importancia hay que destacar que de forma aproximada o intuitiva podemos determinar un valor de la Er teniendo en cuenta que ésta está ligada con el potencial eléctrico de las cargas (iones). Una aproximación al valor de Er viene dado por la ecuación de Born-Landé. En esta ecuación aparece el término Z^+Z^-/r donde Z^+ y Z^- son las cargas de los iones y r la distancia entre ellos, la cual está relacionada con los radios de los iones. Por regla general entre una red cristalina y otra, tomadas al azar, *la influencia en la variación de las cargas es superior a la variación del radio.*

ENLACE COVALENTE

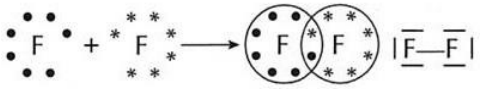
- Generalidad. El enlace covalente es característico entre los no metales y se puede definir como ***la unión por compartición de pares de electrones.***

Esta unión es mucho más fuerte que la del enlace iónico, pero debemos tener en cuenta que es una unión entre átomos para formar moléculas independientes, es decir gases (en principio), mientras que en el enlace iónico es entre la globalidad de todos los iones, formando sólidos. Sin embargo, también debemos tener en cuenta que entre las moléculas covalentes existe una variada naturaleza de fuerzas (que veremos en los apartados correspondientes) que hacen que se unan entre ellas, variando así sus propiedades y haciendo que en lugar de gases se formen líquidos o sólidos, incluso con una altísima temperatura de fusión, como ocurre cuando los átomos se unen en cadena uno tras otro con enlaces covalentes (caso que estudiaremos en el enlace covalente reticular).

-Estructuras de Lewis

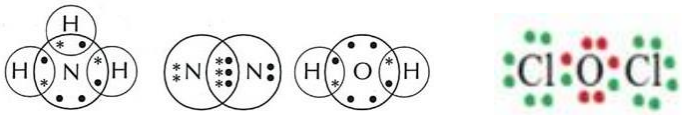
Como acabamos de mencionar el enlace covalente se forma cuando los átomos se unen compartiendo pares de electrones, consiguiendo así la estructura de gas noble, es decir ocho electrones en su último nivel (lo que se conoce como regla del octeto, salvo el H que completa con dos). Un enlace covalente entre 2 átomos consiste por tanto en dos electrones compartidos, que normalmente son aportados uno por cada átomo (en enlace covalente dativo no ocurre así, como veremos en el siguiente apartado). Por ejemplo, la molécula diatómica de hidrógeno se forma al compartir cada hidrógeno el único electrón que cada uno posee:

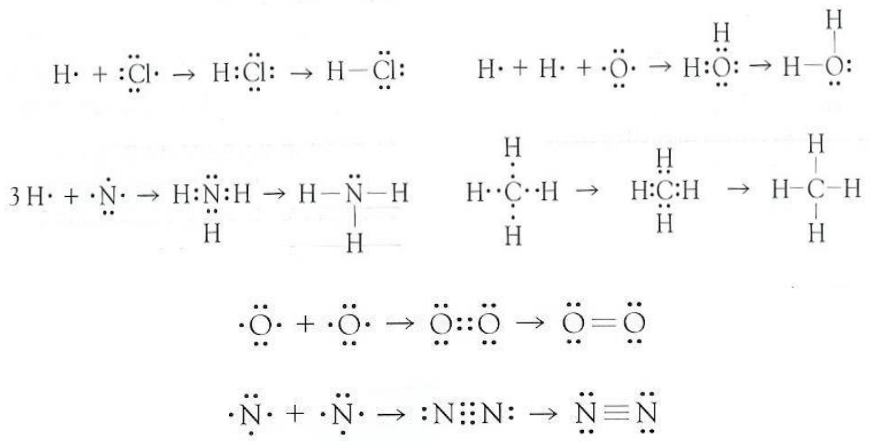
Lewis concluyó que el par de electrones compartido atraía a los núcleos entre los que estaba situado *y,* así, los mantenía unidos. Sin embargo, su teoría no encontró forma de justificar el por qué el enlace covalente se formaba compartiendo dos electrones y no uno, tres u otro número. El **enlace covalente** se formará entre **átomos de elementos no metálicos** y **de electronegatividad parecida**. *Lewis* supuso que los gases nobles no formaban compuestos porque ya presentaban la configuración más estable posible, mientras que los demás elementos hacían lo posible por adquirirla compartiendo el número apropiado de electrones. Por lo tanto, los átomos tratan de cumplir la regla del octeto. Veamos algunos ejemplos:



F−F

Cada par de e^- se representa por un guión

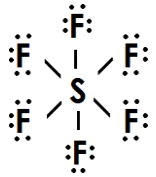
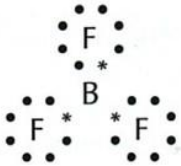
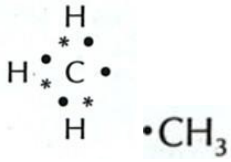




Se denomina "covalencia" de un átomo al número de pares de electrones que ese átomo comparte con otros. Cada par de electrones compartido se denomina doblete electrónico.

La gran mayoría de los compuestos cumple la regla del octeto, como en prácticamente todos los compuestos orgánicos, pero en los inorgánicos hay muchos casos que no la cumplen, en particular con elementos de los grupos 15(p^3), 16(p^4) y 17(p^5) a partir del 3er periodo y siguientes, y que se denominan hipervalentes (octeto ampliado) o con el Be o B que son hipovalentes (octeto incompleto).

Veamos algunos ejemplos en la siguiente figura:

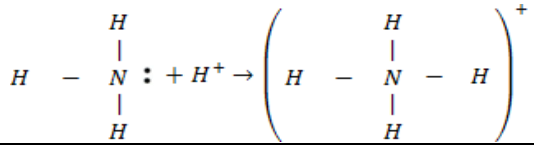
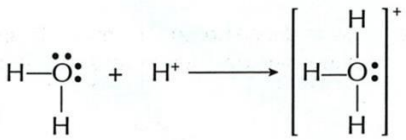
			
Octeto ampliado	**Octeto incompleto.**	Nº impar de e$^-$; un e$^-$ desapareado.	Radicales. (*Metilo*)
El S tiene 12e$^-$ Esto sólo puede ocurrir con elementos que poseen orbitales d vacíos (a partir del 3er período) con los cuales puede ampliar su octeto. **HIPERVALENCIA**	El B tiene 6e$^-$ No se completa el octeto. **HIPOVALENCIA**	Al menos uno de los 2 elementos no podrá completar su octeto (en este caso nitrógeno→7 e$^-$.	Un radical es un fragmento de molécula con algún electrón desapareado. Proceden de la rotura homolítica de algún enlace. Los radicales son muy inestables y por tanto muy reactivos.

Las estructuras de Lewis no nos indican la geometría real de la molécula, pero si la localización de los enlaces y la distribución de los electrones.

Ver AMPLIACIÓN DE ESTRUCTURAS DE LEWIS en esta web en 2º Bachillerato - Teoría.

-Enlace covalente dativo (*o coordinado*)

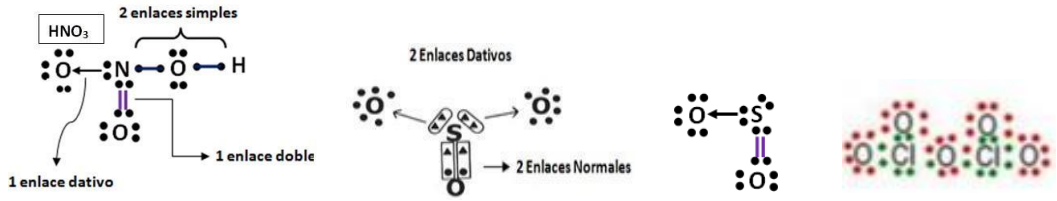
Es un enlace covalente en el que los dos electrones, del par de electrones compartidos en el enlace, son proporcionados por solo uno de los átomos del enlace. Veamos ejemplos de enlace covalente dativo:

	
Ión amonio.	Ión hidronio.
El H^+ no tiene e$^-$ por ello se une al N (o al O en el ejemplo de la derecha) que le proporciona los 2e$^-$ para formar el denominado enlace covalente dativo o coordinado, en el que los 2e$^-$ compartidos son de un mismo átomo.	

Otro caso muy representativo se tiene en la molécula que se forma entre el trifloruro de boro (BF_3 *hipovalente*) y el amoniaco ($:NH_3$). La molécula de amoniaco posee en el átomo de nitrógeno dos electrones no apareados y el boro en la molécula de trifloruro de boro tiene un orbital vacío en este caso el amoniaco dona los electrones y el boro los recibe para formar un enlace covalente coordinado ($H_3N:BF_3$)

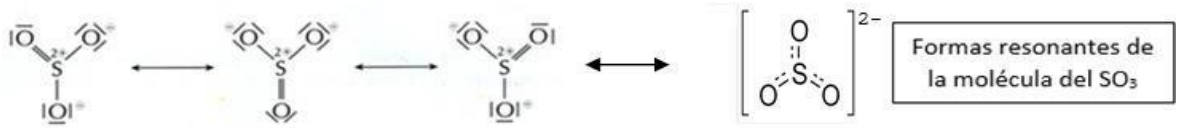
<u>Una vez que se ha formado un enlace coordinado es indistinguible de un enlace covalente "normal" ya que sus propiedades son exactamente iguales.</u>

Otros ejemplos



- Estructuras de resonancia.

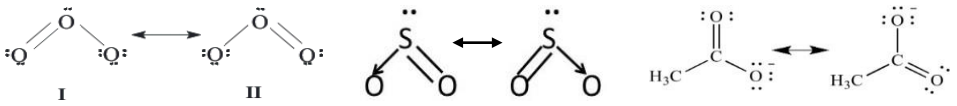
Muchas veces es posible escribir más de una estructura de Lewis para una misma molécula o ion. Veamos como ejemplo el SO_3.



Podríamos pensar que las tres estructuras de la izquierda no son otra cosa que la misma molécula que va girando, pero no es el caso, imaginemos que el átomo central (S) está clavado y no puede girar, y por tanto las uniones al oxígeno que se presentan, son las tres posibilidades que pueden ocurrir, siendo la cuarta una forma de representar el conjunto de posibilidades (observar que los dobles enlaces son con línea discontinua, indicando que son algo intermedio al doble y simple enlace). Cada una de las posibles estructuras se dice que son formas resonantes y el hecho en sí se conoce como resonancia (o mesomería).

Estas estructuras sólo se diferencian en la posición del doble enlace, pero experimentalmente se comprueba que todos los enlaces de esta sustancia tienen la misma energía y longitud, y además sus valores se sitúan entre los correspondientes al doble y al simple enlace. Por esta razón, no podemos considerar reales ninguna de esas tres estructuras, sino que la real es una mezcla de las tres (la de la derecha, la que presenta una parte del doble enlace en línea discontinua, ya que es intermedio entre simple y doble).

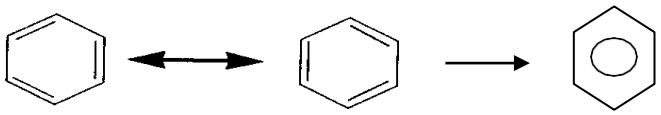
Otros ejemplos (entre muchos) son:



Las estructuras resonantes sólo conllevan movimiento de pares electrónicos, desde posiciones adyacentes, en ningún caso hay movimiento de átomos.

- Híbrido de resonancia: Se llama híbrido de resonancia a la estructura que tendría una mezcla de las características de todas las formas resonantes, el híbrido se correspondería con la estructura real, es decir, con la que correspondería a los datos experimentales de energía y longitud de enlace.

El ejemplo más conocido es el benceno, cuyas formas de resonancia fueron propuestas por Kekulé:



Híbrido de resonancia del benceno

Se suele utilizar el hexágono con un círculo interno para indicar que todos los enlaces C-C son iguales, siendo intermedios entre simple y doble.

El híbrido de resonancia es más estable que cualquiera de sus formas resonantes individuales. En otras palabras, la resonancia produce estabilidad, y una sustancia es más estable cuanto mayor sea el número de formas resonantes.

Existen dos analogías para explicar el híbrido de resonancia:

La propuesta por el profesor G. W. Wheland (Universidad de Chicago). Cuando decimos que una mula es un híbrido de caballo y burra, no estamos pensando que una mula sea durante un tiempo caballo, y en otro momento, burra. Simplemente queremos indicar que una mula es un animal híbrido relacionado con el caballo y con el burro, todos seres reales. Y en esto último es donde falla la analogía, el caballo y la burra existen de verdad, pero no existen ninguna de las formas moleculares resonantes, solo existe el híbrido.

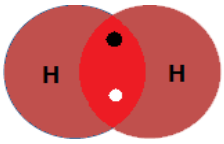
Por esta razón, la analogía, propuesta por John D. Roberts (Instituto Tecnológico de California) se acerca más al concepto real de resonancia. Esta analogía describe al rinoceronte como híbrido de un dragón y un unicornio ambos ficticios (*), no existen, pero el rinoceronte es real, al igual que las formas resonantes no existen, pero si el híbrido de resonancia.

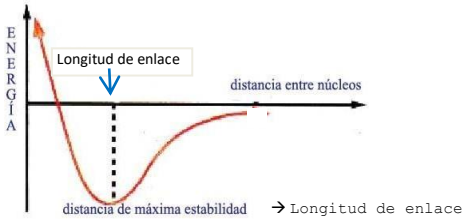
(*) Representar al rinoceronte como híbrido de un dragón y un unicornio, surgió en 1515 para describir a los europeos como era el rinoceronte indio.

TEORIA DE ENLACE DE VALENCIA (TEV)

En la formación de la molécula de hidrógeno, observamos que, al aproximarse los dos átomos, los núcleos atraen cada vez con más fuerza al electrón del otro átomo y llega un momento en que se solapan las nubes electrónicas de los dos aumentando la densidad electrónica entre los núcleos. Como los dos átomos tienen un orbital 1s semivacío, pueden albergar al electrón del otro átomo si tiene el espín contrario.

Desde el punto de vista energético, al aproximarse los dos átomos aumenta la fuerza de atracción entre ellos hasta una determinada distancia (longitud de enlace) ya que si se siguen aproximando los átomos predominarían las fuerzas de repulsión entre los núcleos y se produce un aumento de la energía a partir de esa distancia.

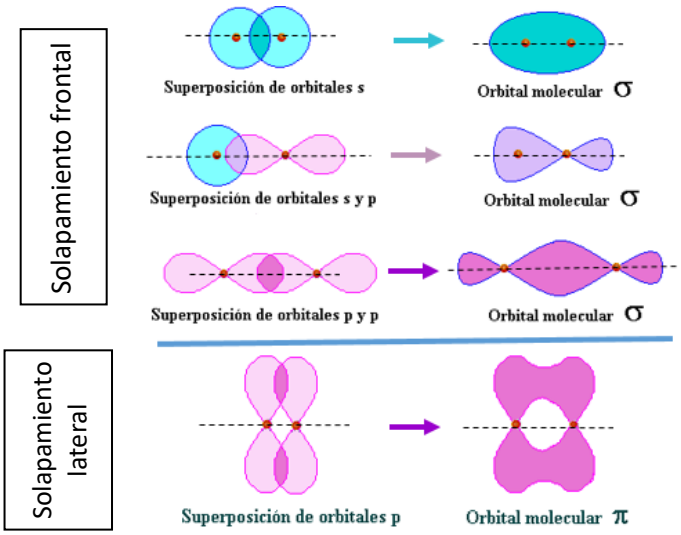




– Tipos de solapamiento:

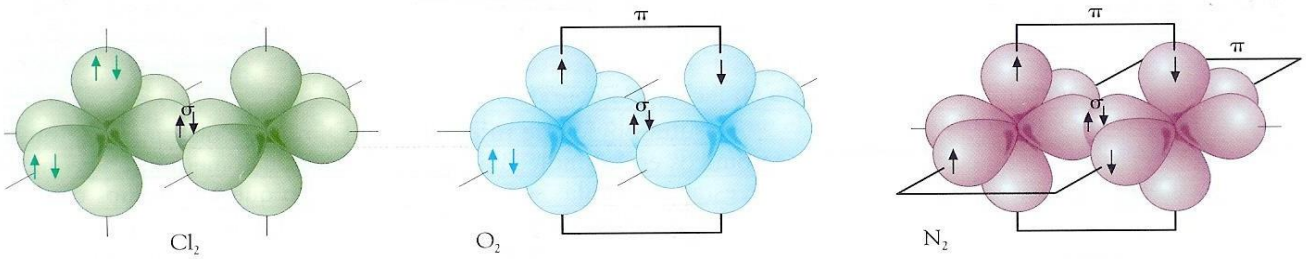
<u>Solapamiento frontal</u>: produce enlaces de tipo **sigma (σ)**.
La línea que une los núcleos atraviesa los orbitales enlazados
Son los enlaces s-s, s-p y p-p (frontal)

<u>Solapamiento lateral</u>: produce enlaces de tipo **pi (π)**.
La línea que une los núcleos no atraviesa los orbitales enlazados
Son los enlaces p-p (lateral)



Para los mismos átomos, los enlaces sigma (σ) son más fuertes que los enlaces tipo pí.

Los **enlaces simples** son de tipo sigma. En los **enlaces dobles** uno es de tipo sigma y el otro de tipo pi. En los **enlaces triples** uno es sigma y los otros dos de tipo pi.



Fuente de imagen: la localización de esta genial imagen está perdida. Si alguien la localiza me lo puede comunicar en "*contacto*" de esta web.

Cada uno de los electrones compartidos deberá tener un spin distinto, *antiparalelo,* para poder cumplir el principio de exlusión de Pauli.

Normalmente cada uno de los átomos que se van a enlazar aporta un electrón al enlace, aunque también puede ser que solape un orbital con dos electrones con uno vacío (enlace covalente dativo). Pero no se podrá formar enlace por solapamiento de orbitales llenos. Por lo tanto, un enlace covalente simple ha de estar formado por un solo par de electrones ya que el principio de exclusión de Pauli sólo permite dos electrones por orbital. Recordar que cada orbital tiene tres números cuánticos: un n que indica el radio, un l que indica la forma y un m que indica la orientación, por tanto, sólo puede variar el s que corresponde al spin del electrón y que sólo son dos posibles. Este es el motivo por el cual los enlaces covalentes se realizan compartiendo "pares" de electrones.

Si un orbital tiene un solo electrón, se dice que ese electrón está ***desapareado*** (le falta la pareja con el spin contrario).

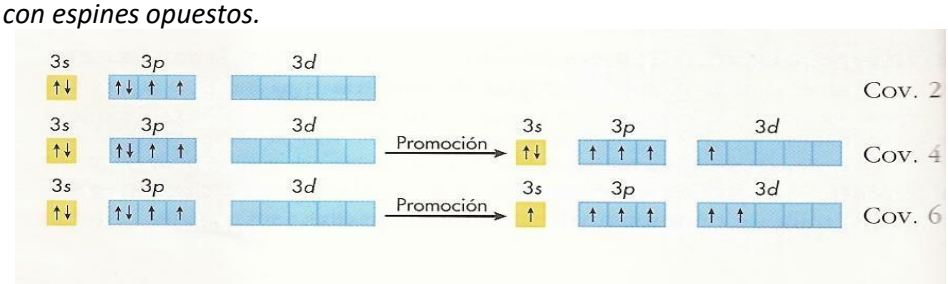
-Covalencia y promoción

Ya hemos definido **covalencia** como el número de pares de electrones que un elemento comparte, y éste número es, por tanto, igual al de electrones desapareados de los que dispone o puede disponer, refiriéndose "los que puede disponer" a que, en un átomo, un electrón puede promocionar a un orbital vacio de superior energía si esa diferencia energética es pequeña, dejando al orbital anterior y al nuevo con electrones desapareados; lo entenderemos mejor con los siguientes ejemplos gráficos.

El carbono puede tener covalencia 2 y 4, y el azufre 2, 4 y 6: En el caso del azufre vemos que, dada la poca diferencia de energía entre los orbitales s,p y d de la capa 3, los electrones pueden saltar de uno a otro orbital, pudiéndose así conseguir 2, 4 o 6 electrones desapareados. Veamos:

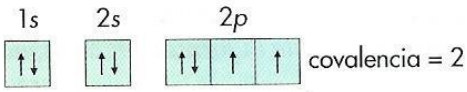
*Recordar la **Regla de máxima multiplicidad de Hund**: En orbitales de la misma energía (es decir con igual n y l) los electrones entran de uno en uno en cada orbital y con el mismo espín. Cuando se alcanza el semillenado, comienza el apareamiento con espines opuestos.*

Azufre:



- Pero el oxígeno tendrá sólo covalencia 2.

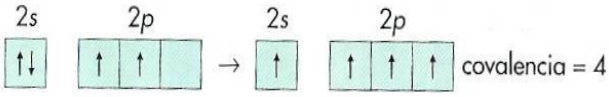
Oxígeno:



El oxígeno sólo puede tener covalencia 2 ya que no existe el orbital 2d y los del nivel 3 son notoriamente de mayor energía.

- El carbono también emplea la promoción:

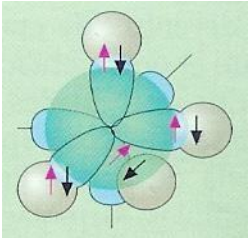
Carbono:



La covalencia 2 (sin promocionar) sólo es usada en el CO
Covalencia 4 ocurre cuando promociona un e^- del 2s al 2p

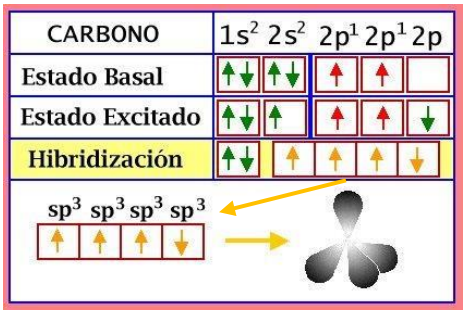
-Hibridación de orbitales.

Hemos visto que la configuración electrónica del C es $1s^2 2s^2 2p^2$ pero por promoción pasa a $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, con lo cual puede formar cuatro enlaces. Sin embargo, estos cuatro enlaces no serían iguales, hay orbitales s y p, así para el caso del CH_4 tres de los cuatro átomos de hidrógeno se tienen que solapar con los orbitales p del carbono según la dirección de los tres ejes x,y,z y el otro con el orbital s del carbono, como se indica en la figura de la derecha.

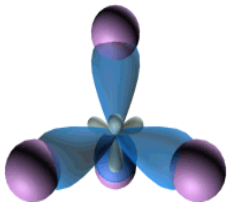


Sin embargo, experimentalmente se comprueba que los cuatro enlaces del CH_4 son idénticos y que los ángulos tampoco son de 90º. Es por tanto evidente que hay explicar la geometría de esta molécula de otra manera.

La TEV (Teoría del Enlace de Valencia) completa la descripción del enlace covalente justificando la geometría de las moléculas al considerar que los átomos centrales utilizan <u>orbitales híbridos</u>, esto es, obtenidos por combinación de los orbitales atómicos. Estos nuevos orbitales híbridos son todos iguales entre sí, tanto en su forma como en su energía (es como si tenemos tres vasos de jugos de naranja y uno de limón, si los mezclamos y los repartimos de nuevo en los cuatro vasos, el resultado son cuatro vasos de jugo iguales).



Molécula CH_4. En el centro el C enlazado a los H mediante orbitales híbridos sp^3 → (son enlaces tipo σ)



Los cuatro híbridos formados se denominan sp^3 al estar formados por la unión de 1 orbital s y 3 orbitales p

Los cuatro enlaces del metano se forman por tanto entre los híbridos sp^3 del C y los s del H, siendo los cuatro enlaces de tipo sigma (σ).

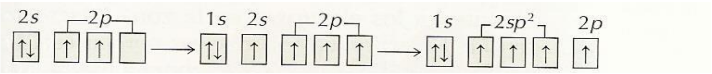
Para que los orbitales atómicos se hibriden deben cumplirse las siguientes condiciones:

1. Los orbitales atómicos tienen que tener energías semejantes.
2. La hibridación sólo tiene lugar cuando los orbitales que participan son del mismo átomo.
3. El número de orbitales híbridos que se forman es igual al número de orbitales atómicos que participan en la hibridación.
4. Los electrones se alojan en los orbitales híbridos cumpliendo el principio de Pauli y la regla de Hund.

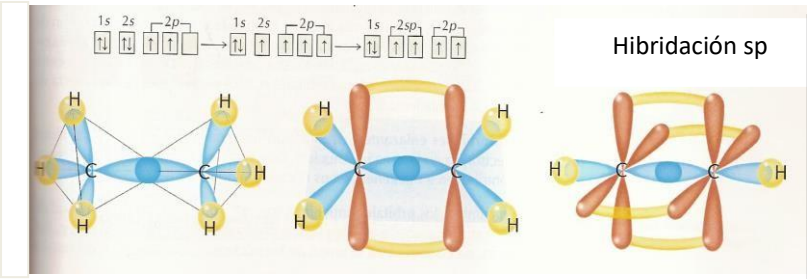
Un orbital híbrido se nombra indicando cuáles son los orbitales atómicos que lo integran y sus características van a ser intermedias con respecto a las de los orbitales atómicos. Existen varias posibilidades de hibridación; las más frecuentes por el número de compuestos que la experimentan, son las llamadas sp, sp^2 y sp^3.

En el carbono aparte de la sp^3 también se pueden obtener otras hibridaciones, así en la formación del eteno los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2, quedando un orbital p en cada carbono para establecer un enlace pi (π) por encima y debajo del sigma de modo que obtenemos el doble enlace (uno sigma y otro pi) (ver figuras).

Hibridación sp^2



Un tercer caso puede ocurrir con el carbono, formando la hibridación sp y dejando dos orbitales p sin hibridar. Esto permite que entre dos carbonos se forme un enlace triple, que contiene un sigma entre los híbridos sp y dos enlaces pi entre los orbitales p.



Moléculas del etano, eteno y etino con sus respectivas hibridaciones sp^3, sp^2 y sp en azul. Los rojos son los orbitales p no hibridados, uno en el eteno y dos en el etino.
Todos los enlaces son σ, excepto entre los p que son π, uno en el eteno y dos en el etino.

- Híbridos con orbitales d: El azufre y el oxígeno son elementos de la misma familia que muestran covalencia 2. Pero el azufre, además, puede tener covalencias 4 y 6 (como vimos en el apartado "covalencia y promoción") dando lugar a compuestos que no cumplen la regla del octeto como el SF_6. Esto se explica recordando que en el azufre la capa de valencia es la tercera y en ella hay orbitales 3d vacíos, cuyas energías no están muy alejadas de las de los 3s y 3p. De este modo se puede dar la promoción de electrones a los orbitales 3d y posteriormente la correspondiente hibridación.

Existen híbridos sp^3d cuya geometría es una bipirámide trigonal, caso del PCl_5 (ver siguiente tabla) o sp^3d^2 cuya geometría es una bipirámide cuadrangular (octaedro) que es precisamente el caso del SF_6.

GEOMETRÍA DE LAS MOLÉCULAS. MÉTODO DE REPULSIÓN DE LOS PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (RPECV).

La geometría de las moléculas viene determinada por la distribución espacial de los átomos que la componen y éstos a su vez se disponen según la distribución espacial de los orbitales enlazantes (aquellos que tienen un electrón desapareado, listo para el enlace).

Hay dos situaciones generales, la primera es que el átomo central no disponga de pares de electrones no enlazantes (orbital con su par de e^- llamado par solitario) y la segunda que sí los disponga.

En cualquiera de los casos el resultado se basa en simples ideas de repulsiones electricas: los electrones de la capa de valencia (enlazantes y no enlazantes) de los átomos que participan en el enlace se distribuyen de forma que las repulsiones entre ellos sean mínimas, es decir, adoptan la forma geométrica que les permite estar lo más alejados posible unos de otros.

- Veamos los casos de la primera situación, es decir que no disponga de pares de electrones no enlazantes (pares de electrones que no se han enlazado como los que vimos en las moléculas del agua y amoniaco al comentar el enlace covalente dativo).

Tipo de molécula	Ejemplo	Estructura de Lewis	Zonas de alta densidad	Orientación espacial	Geometría de la molécula
AB_2	$BeCl_2$	:Cl—Be—Cl:	2	180°	Cl—Be—Cl Lineal
AB_3	BF_3	:F—B—F: :F:	3	120°	Plano trigonal
AB_4	CH_4	H—C—H	4	109,5°	Tetraédrica
AB_5	PCl_5	:Cl—P—Cl:	5	90° 120°	Bipirámide trigonal
AB_6	SF_6	:F—S—F:	6	90° 90°	Octaédrica

Veamos ahora los casos en que el átomo central tiene pares de electrones no enlazantes.

Como hemos visto, los ángulos de enlace vienen determinados por la geometría de las moléculas pero puede haber algunas modificaciones ya que la repulsión entre electrones no enlazantes (solitarios) es mayor que la de los electrones enlazantes y eso da lugar a ligeras deformaciones de la forma geométrica.

Hay que tener en cuenta que la repulsión entre pares solitarios o no enlazantes (PS) es mayor que entre par solitario y par enlazante (PE) y que ésta mayor que entre pares enlazantes:

PS-PS > PS-PE > PE-PE

En la siguiente tabla E significa un par de electrones no enlazantes

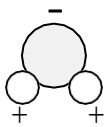
Tipo de molécula	Ejemplo	Estructura de Lewis	Nubes enlazantes	Pares solidarios	N.° total de nubes	Orientación de las nubes electrónicas	Geometría de la molécula
AB_2E	SO_2	:Ö—S̈=Ö:	2	1	3		Angular
	NO_2^-	:Ö—N̈=Ö:	2	1	3		Angular
AB_3E	NH_3	H—N̈—H (H)	3	1	4		107,3° Pirámide trigonal
	ClO_3^-	:Ö—C̈l—Ö: (:Ö:)	3	1	4		Pirámide trigonal
AB_2E_2	H_2O	H—Ö—H	2	2	4		104,5° Angular

Fuente de imagen: http://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/lentiscal/1-CDQuimica-TIC/FlashQ/EnlaceQ/RPECV/Teoria-geometriamolecularyRPECV.htm

ENLACE COVALENTE POLAR.

Cuando el enlace covalente se forma entre elementos de distinta electronegatividad, la distribución de los electrones que forman el enlace no es simétrica, tendiendo a estar más cerca del átomo más electronegativo, lo que origina un "dipolo", es decir, una zona con cierta carga positiva (δ^+) y otra con cierta carga negativa (δ^-). El grado de polaridad depende de la distinta electronegatividad de los átomos que forman el enlace y se determina como "momento dipolar" (producto de la carga parcial δ por la distancia entre ellas).

Dipolo de la molécula de agua



El oxígeno, al ser más electronegativo que el hidrógeno atrae más a los electrones, dando lugar al dipolo.

Se puede considerar al enlace iónico como el caso extremo del enlace covalente polar. El enlace iónico se forma entre átomos de muy distinta electronegatividad y el covalente apolar o covalente puro entre átomos iguales o de igual o semejante electronegatividad. Entre ambos extremos están precisamente los covalentes polares. El criterio que se sigue para determinar el tipo de enlace según la diferencia de electronegatividad es, en términos generales y no estrictos:

Diferencia de electronegatividad	Tipos de enlace
Menor o igual a 0.4	Covalente no polar
De 0.5 a 1.7	Covalente polar
Mayor de 1.7	Iónico

Según los valores habrá un porcentaje mayor o menor de iónico o covalente. En cualquier caso no son valores categóricos y pueden encontrarse otras tablas con otros valores

- Momento dipolar de molécula o momento dipolar neto.

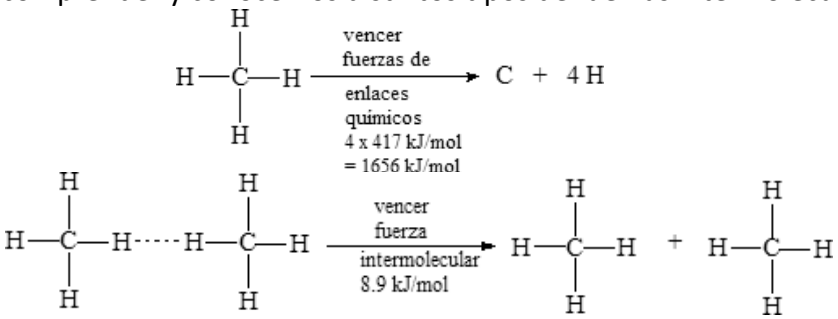
Cuando las moléculas están formadas por más de dos átomos el carácter polar de la molécula también depende de la geometría, ya que al tratarse de una magnitud vectorial puede que la suma de los momentos dipolares se anulen vectorialmente, siendo el resultado una molécula que globalmente es apolar pero que contiene enlaces polares.

La molécula de H_2O es polar ya que la suma de los momentos dipolares de enlace no se anulan (ver las siguientes figuras). En cambio, la molécula de CO_2 al ser lineal, los momentos dipolares de sus dos enlaces tienen la misma dirección y además como van en sentidos contrarios se anulan y la molécula es apolar. También por razones de simetría son apolares las moléculas de BF_3 (triangular plana) o la de CCl_4 (tetraédrica), aunque sus enlaces sean polares.

FUERZAS INTERMOLECULARES.

Las fuerzas atractivas entre moléculas, las llamadas *fuerzas intermoleculares* juegan un papel crucial en los distintos estados de agregación de la materia (líquido, sólido o gas) de las moléculas covalentes.

Generalmente, las fuerzas *intermoleculares* son mucho más débiles que las *intramoleculares*. Así, por ejemplo, se requiere menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de las moléculas de dicho líquido. Para entender las propiedades de los distintos estados de la materia, necesitamos comprender y conocer los distintos tipos de fuerzas intermoleculares.



Los átomos de una molécula se mantienen unidos por enlaces químicos cuya fuerza va de 150 a 1000 kJ/mol. Otras fuerzas de atracción más débiles, llamadas ***fuerzas intermoleculares*** o ***atracciones intermoleculares***, atraen una molécula a otra. Por ejemplo, se requieren 1656 kJ para romper 4 moles de enlaces covalentes C-H y separar el átomo de C de los cuatro átomos de H que hay en todas las moléculas de 1 mol de metano; pero sólo se requieren 8.9 kJ por cada mol de moléculas de metano para separar unas de otras en el metano líquido, a fin de evaporar el líquido y convertirlo en gas .

Las ***atracciones moleculares*** son mucho más débiles que los ***enlaces covalentes (o los iónicos)*** pero estas interacciones entre moléculas (fuerzas *inter*moleculares) explican el punto de fusión, el punto de ebullición y otras propiedades de las sustancias que no son iónicas.

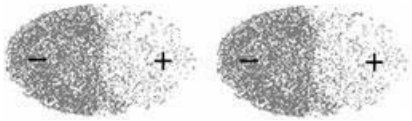
En las siguientes secciones explicaremos estos tipos de interacciones o **fuerzas intermoleculares**, conocidas como las **fuerzas de Van der Waals** (con dos casos: fuerzas de London y atracciones dipolo-dipolo) y los **Puentes de Hidrógeno.**

- Fuerzas de London o de dispersión.

Las fuerzas de London se presentan en todas las sustancias moleculares. *Son el resultado de la atracción entre los extremos positivo y negativo entre dipolos que se forman de forma aleatoria y los que estos inducen en las moléculas cercanas.*

El fenómeno es el siguiente: en cualquier átomo o molécula y como consecuencia de las fluctuaciones aleatorias de las nubes electrónicas, se puede formar en una mínima fracción de tiempo una distribución de los electrones que origine en la molécula una zona de mayor carga negativa (y por tanto positiva por el otro extremo) que provoque un momento dipolar, es decir se ha formado un **dipolo instantáneo** (instantáneo por su corta duración), que a su vez provoca la formación de **dipolos inducidos** en las moléculas vecinas

En la siguiente figura se ilustra como una molécula con una falta de uniformidad momentánea en la distribución de su carga eléctrica puede inducir un dipolo en una molécula vecina por un proceso llamado ***polarización***. Incluso los átomos de los gases nobles, las moléculas de gases diatómicos como el oxígeno, el nitrógeno y el cloro (que son no polares) y las moléculas de hidrocarburos no polares como el CH_4, C_2H_6 tienen tales dipolos instantáneos.



La intensidad de las fuerzas de London depende de la facilidad con que se polarizan los electrones de una molécula, y eso depende del número de electrones en la molécula y de la fuerza con que los sujeta la atracción nuclear. *En general, cuantos más electrones haya en una molécula más fácilmente podrá polarizarse*. Así, las moléculas más grandes con muchos electrones son relativamente polarizables. En contraste, las moléculas más pequeñas son menos polarizables porque tienen menos electrones. Las fuerzas de London varían entre aproximadamente 0,05 y 40 KJ/mol

Cuando examinamos los puntos de ebullición de varios grupos de moléculas no polares pronto se hace evidente el efecto del número de electrones (Tabla). Este efecto también se correlaciona con la masa molar: cuanto más pesado es un átomo o molécula más electrones tiene. Resulta interesante que la forma molecular también puede desempeñar un papel en la formación de las fuerzas de London, siendo *más intensa las fuerzas de London en las moléculas lineales que en los isómeros que presentan ramificaciones*. Dos de los isómeros del pentano –el pentano de cadena lineal y el 2,2-dimetilpropano (ambos con la fórmula molecular C_5H_{12})- difieren en su punto de ebullición en 27 ºC. La forma lineal de la molécula de *n*-pentano, por su linealidad, permite un contacto estrecho con las moléculas adyacentes, mientras que la molécula de 2,2-dimetilpropano, más esférica no permite ese contacto.

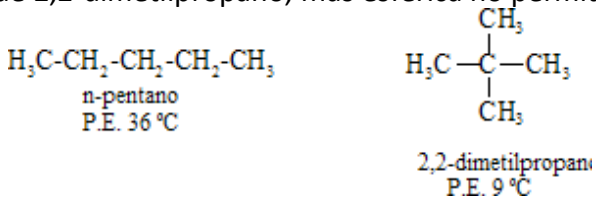


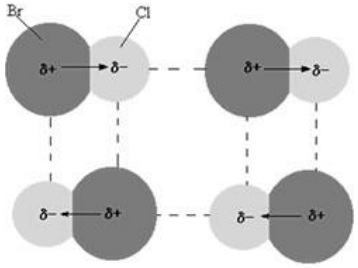
Tabla 2. Efecto del número de electrones sobre el punto de ebullición de sustancias no polares

Gases nobles				Halógenos				Hidrocarburos			
	NºElec	P.A	P.E.ºC		NºElec	P.M	P.E.ºC		NºElec	P.M	P.E.ºC
He	2	4	-269	F_2	18	38	-188	CH_4	10	16	-161
Ne	10	20	-246	Cl_2	34	71	-34	C_2H_6	18	30	-88
Ar	18	40	-186	Br_2	70	160	59	C_3H_8	26	44	-42
Kr	36	84	-152	I_2	106	254	184	C_4H_{10}	34	58	0

Fuente de imagen: https://sites.google.com/site/fuerzasintermoleculares/londontableymolecual.bmp

-Atracción dipolo-dipolo (dipolos permanentes).

Es una interacción no covalente entre dos moléculas polares o dos grupos polares de la misma molécula si ésta es grande. Ya explicamos en el apartado "Enlace covalente polar" cómo se forman moléculas que contienen dipolos permanentes cuando se enlazan átomos con electronegatividad diferente. Las moléculas que son polares se atraen entre sí cuando la región positiva de una está cerca de la región negativa de la otra (ver figura).



Atracciones dipolo-dipolo (líneas punteadas) entre moléculas de BrCl.

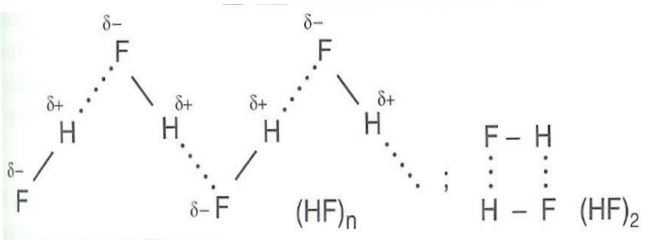
En un líquido las moléculas están muy cercanas entre sí y se atraen por sus fuerzas intermoleculares. Las moléculas deben tener suficiente energía para vencer esas fuerzas de atracción, y hacer que el líquido pueda entrar en ebullición. Mayores atracciones intermoleculares dan lugar a puntos de ebullición más altos. ***Hay que considerar que entre dos moléculas de masas muy diferentes las fuerzas de London predominan sobre las de dipolos permanentes***, así el HI tiene mayor temperatura de ebullición que el HCl a pesar de que el HCl es mucho más polar, ***por el contrario entre moléculas de masas parecidas contribuyen más las de dipolos permanentes***, por ello HCl tiene una temperatura de ebullición mucho mayor que el O_2, a pesar de que ambos tiene masas semejantes, pero el HCl es mucho más polar.

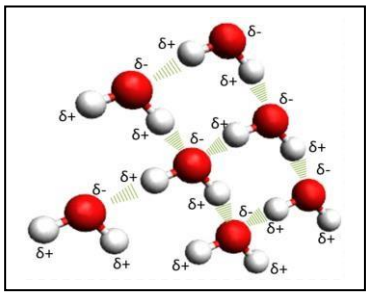
- Enlace por puentes de hidrógeno

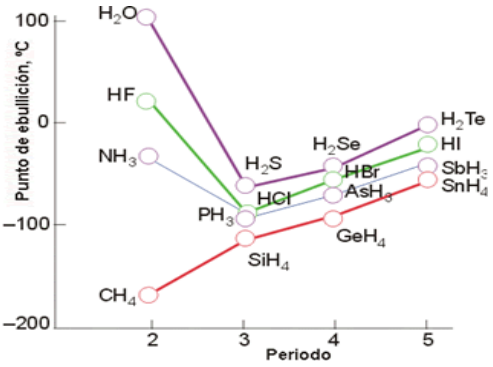
Las propiedades anormales (puntos de fusión y ebullición más altos) de muchas sustancias hidrogenadas especialmente compuestos del tipo HF, H_2O o NH_3 etc. se explican por una asociación molecular determinada por el llamado enlace de hidrógeno, en el cual un átomo de hidrógeno parece estar unido a dos átomos distintos. **La energía de este enlace es pequeña comparada con el enlace covalente pero mayor que otras fuerzas intermoleculares**.

El enlace covalente entre el F, el O ó el N con el hidrógeno, es un enlace muy polar, ya que estos elementos son mucho más electronegativos que el hidrógeno y atraen hacia sí los electrones compartidos quedando el hidrógeno con una cierta carga parcial positiva, mientras que el otro átomo (F, O ó N) adquiere una cierta carga negativa. La consecuencia es que la carga de una molécula y la de signo contrario de la otra son atraídas con cierta fuerza ya que la atracción se ve favorecida al ser entre átomos pequeños y por tanto se pueden aproximar más. Esto da lugar a una unión que es la que se denomina enlace por puente de hidrógeno, aunque no es un verdadero enlace, pero se le denomina así al tener una energía de unión superior a cualquier otra intermolecular, pero muy inferior a la de un enlace covalente.

Los átomos unidos por puentes de hidrógeno han de ser muy electronegativos y de pequeño tamaño, por eso los forman sólo los elementos más electronegativos y de menor volumen atómico, es decir, F, O y N (y por ese orden).





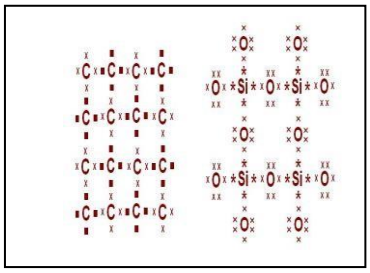


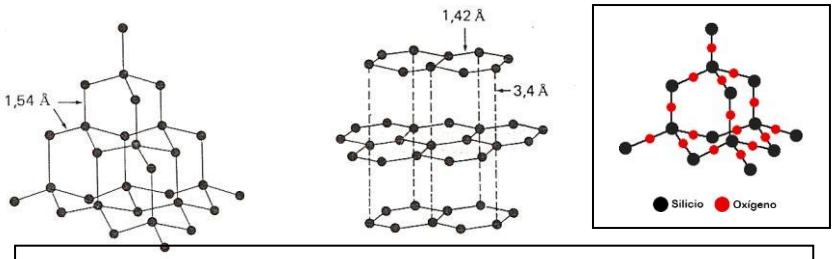
En el gráfico se observa como varia de forma "anormal" la temperatura de ebullición del H_2O, HF y NH_3 pero no con el CH_4 que no forma puente de hidrógeno.
La T. de ebullición del agua es mayor que la del HF, a pesar de que el puente de H en el HF es más fuerte, ya que las moléculas de agua forman el doble de puentes, **H_2**O frente a **H**F. El NH_3 forma más puentes pero son bastante más débiles.

SÓLIDOS COVALENTES (COVALENTES RETICULARES O CRISTALES COVALENTES).

Hay sustancias covalentes que tienen una gran dureza y una temperatura de fusión muy elevada, incluso mayor que las sustancias iónicas. Este es el caso de, por ejemplo, el cuarzo y el diamante. La razón de esta gran dureza y muy alta temperatura de fusión se explica por la existencia de una red cristalina formada por un número indefinido de átomos que se encuentran unidos entre sí por enlaces covalentes y, como ya sabemos, los enlaces covalentes son mucho más fuertes que los enlaces iónicos, por tanto habría que suministrar una gran cantidad de energía para romper los enlaces.

El diamante está formado por átomos de C con hibridación sp^3. Cada átomo de C está unido a otros 4 átomos mediante enlaces covalentes. El conjunto es una estructura cristalina de gran simetría, pues todos los enlaces son iguales. Eso explica que sea muy duro y con un punto de fusión muy elevado.





Estructuras del diamante (Izq), grafito (centro) y cuarzo (SiO_2)

El grafito está formado por átomos de C con hibridación sp^2. Los átomos se unen formando anillos planos de 6 carbonos, de forma similar al benceno. Con los electrones que están en los orbitales p perpendiculares a este plano se forma un enlace deslocalizado que permite la conductividad eléctrica. Las uniones entre átomos de C del mismo plano serán uniones muy fuertes, pues son enlaces covalentes; sin embargo, entre un plano y otro, los enlaces son débiles (los deslocalizados) y el grafito se rompe con facilidad por esa zona, deslizando unas capas sobre otras (por ello podemos usarlo para escribir).

Entre otras estructuras del covalente reticular también es muy representativa la estructura del SiO_2, parecida al diamante, pero con cada Si unido a dos O y todos ellos por enlace covalente.

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS COVALENTES (moleculares y reticulares)

En primer lugar, hay que tener claro la diferencia entre enlaces covalentes moleculares, cuyas moléculas se unen por fuerzas intermoleculares, ya sean de Van der Waals o puentes de hidrógeno, y los covalentes atómicos o reticulares o cristales covalentes o covalentes cristalinos, que están unidos átomo a átomo por enlaces covalentes, excepto el grafito que tiene uno de los enlaces deslocalizado.

1. Los sólidos covalentes (covalentes reticulares o cristales covalentes) son sólidos de elevado punto de fusión, mucho mayores que los iónicos. Para fundirlos hay que romper los enlaces covalentes que son muy fuertes que los enlaces iónicos.

2. Las sustancias covalentes moleculares se pueden presentar a temperatura ambiente como sólidos, líquidos o gases, según sea el tipo de fuerza intermolecular entre ellas. En cualquier caso, presentan puntos de fusión y ebullición inferiores (salvo alguna excepción) a los compuestos iónicos o a los metales o a los covalentes reticulares.

3. Las sustancias covalentes moleculares son solubles en disolventes de polaridad similar. Así las polares son solubles en disolventes polares, mientras que las apolares lo son en disolventes apolares.

4. Las sustancias con enlaces covalentes (moleculares o reticulares) no conducen la electricidad en ningún estado. Solo son conductoras las sustancias que, como el grafito, presentan una gran nube π en la que pueda haber movilidad de los electrones (enlace deslocalizado).

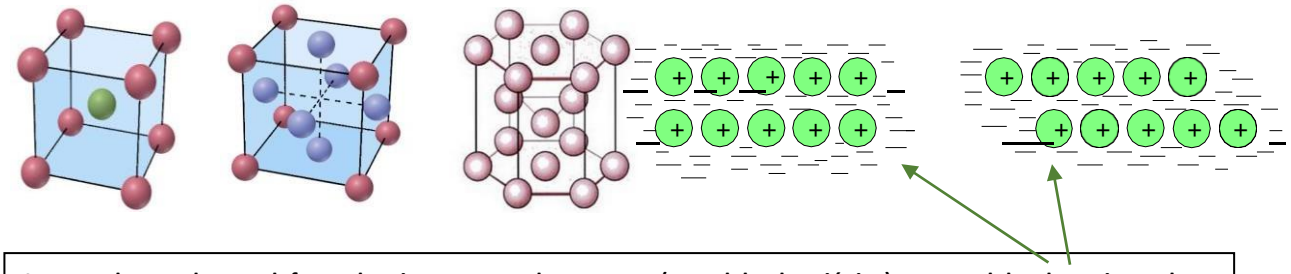
5. Las sustancias covalentes moleculares son blandas y elásticas pues, al rayarlas o golpearlas, sólo se alteran las interacciones intermoleculares, mucho más débiles que los enlaces entre átomos. Por su parte los sólidos covalentes (cov. reticular o cristal cov.) son duros y frágiles.

ENLACE METÁLICO.

Hoy se acepta que en los metales el enlace no es entre átomos sino más bien entre cationes metálicos y lo que fueron sus electrones. Así el metal sodio es un conjunto ordenado de iones Na^+ y un "mar o nube de electrones" distribuidos entre ellos. Estos electrones no están unidos a ningún átomo de sodio en particular, sino que están deslocalizados por la red cristalina y por ello se denominan electrones libres. La atracción electrostática entre la nube electrónica y los iones positivos es la base del enlace metálico

La mayoría de los metales (90%) cristalizan en una de tres estructuras cristalinas densamente empaquetadas: **cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC) y hexagonal compacta (HCP),** que se representan en ese orden en la siguiente figura**.**

Muchas de las propiedades de los metales, tales como la densidad, dureza, punto de fusión, conductividad eléctrica y calorífica están relacionadas con su estructura cristalina y también con la propia naturaleza del enlace metálico. Sin embargo, ninguna depende tanto de la estructura cristalina como las propiedades mecánicas tales como la maleabilidad, ductilidad, resistencia a la tensión, debido a la existencia de diferentes números de planos compactos y direcciones de deslizamiento en las diferentes estructuras.



Los metales pueden ser deformados sin que se produzca rotura (caso del enlace iónico), ya que el desplazamiento de láminas metálicas no produce cambios notorios entre la nube electrónica y los iones positivos.

<u>Propiedades:</u>

La **dureza** es media o baja y tienen propiedades mecánicas como maleabilidad, ductilidad o elasticidad, ya que la estructura catiónica no es rígida como la red iónica cristalina.

No se disuelven en disolventes polares ni apolares, aunque si se pueden disolver unos entre otros formando aleaciones o amalgamas (cuando se disuelven en mercurio).

Conductividad eléctrica. Son muy buenos conductores por la movilidad de nube electrónica. La conductividad de los metales disminuye al aumentar la temperatura ya que aumenta la oscilación de los núcleos; lo que dificulta el desplazamiento libre de los electrones.

Conductividad térmica. El calor produce un aumento de la energía cinética de los electrones que, gracias a su movilidad, se transmite a todo el metal.

Brillo. Debido a la capacidad de absorber y después reemitir casi todas las longitudes de onda de la luz visible.

El cobre y el oro no reemiten una parte de la radiación azul que reciben y por eso tienen un aspecto amarillento dorado.

Densidad elevada pero muy variable. Porque sus cristales tienen un índice de coordinación elevado. Sin embargo, los hay menos densos que el agua como p. ej el sodio o muy densos como el mercurio, oro, iridio, osmio etc.

Gran deformabilidad. Cualquier plano de átomos de la estructura cristalina se puede desplazar respecto a los otros sin que se alteren las fuerzas que mantienen unidos los átomos (ver figura superior). Por eso, los metales pueden ser laminados (maleabilidad) y estirados en forma de hilos (ductilidad). Su

deformabilidad y resistencia a romperse les han convertido en unos materiales imprescindibles en el desarrollo tecnológico de la humanidad.

Temperatura de fusión alta pero muy variable. El mercurio es líquido a temperatura ambiente y el galio y cesio funden a menos de 30º C, pero otros como el cobre funde a 1080ºC, hierro a 1500 ºC o el wolframio (tungsteno) a 3400 ºC.

La siguiente tabla presenta un resumen de las propiedades de los distintos enlaces.

ENLACE	PARTÍCULAS QUE LO FORMAN	Y ESA UNIÓN FORMA	TIPO DE FUERZAS QUE UNEN AL CONJUNTO DE LA SUSTANCIA	PROPIEDADES (generales)	EJEMPLOS
IÓNICO	Aniones y cationes	Red cristalina iónica	Fuerzas eléctricas	-Puntos de fusión y ebullición altos. -Son duros y frágiles -No conducen la corriente eléctrica en sólido, pero sí fundidos o disueltos. -En general son solubles en agua, pero su solubilidad es variable, pues depende de la energía de red (energía reticular).	NaCl KF_2 Na_2S Fe_2S_3 CaO Na_2O $CaCO_3$
COVALENTE MOLECULAR	Átomos	Moléculas	Fuerzas intermoleculares [Van der Waals (London o dipolo-dipolo) o puentes dehidrógeno]	-Son gases, líquidos o sólidos con puntos de fusión y ebullición bajos. -Los sólidos son blandos. -No conducen la corriente eléctrica. -Las sustancias polares son solubles en sustancias polares y las apolares en apolares	HCl CO_2 SF_6 PH_3 C_6H_6 CH_3OH H_2O
COVALENTE RETICULAR Covalente atómico o cristal covalente	Átomos	Red cristalina covalente	Enlaces covalentes	-Puntos de fusión y ebullición muy altos. -Son muy duros y no son frágiles. -No conducen la corriente eléctrica, salvo el grafito y derivados. -Son insolubles en cualquier tipo de disolvente.	C (diamante) SiO_2 (cuarzo) C (grafito)
METÁLICO	Cationes y electrones	Red cristalina metálica	Nube de electrones libres entre cationes localizados	-Puntos de fusión variables, desde muy altos a T ambiente (Hg, Cs o Ga). -Dureza variable, en general alta, pero también maleables y dúctiles. -Conductores de electricidad y calor. -Son insolubles en cualquier tipo de disolvente. pero solubles entre ellos mismos (fundidos).	Na Fe Ca K Cs Al W In Os Ag Cu Mg