

ENLACE QUÍMICO (2)



Temario

2.1. Modelos del enlace químico. Enlace Químico: definición de unión química. Tipos de enlace.

Energía de enlace.

Enlace covalente: definición. Concepto de carga formal.

Concepto de resonancia en las

estructuras de Lewis. Interpretación del enlace mediante la superposición de orbitales atómicos.

Hibridación

Enlace iónico: definición. Modelo iónico ideal. Evidencias de la existencia de iones. Energía de

red. Ciclo de Born-Haber

Electronegatividad. Concepto de polarización. Enlace de transito. Carácter iónico parcial.

Enlace metálico

Enlace de coordinación

2.2. Enlaces de baja energía. Clasificación de los enlaces de baja energía. Características

generales de los mismos. Enlaces de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo

instantáneo-dipolo inducido). Enlaces de hidrógeno

3. Las formas de las moléculas. Estructura de Lewis. Longitud de enlace. Ángulo de enlace.

Geometría molecular

Temario

2.1. Modelos del enlace químico. Enlace Químico: definición de unión química. Tipos de enlace.

Energía de enlace.

Enlace covalente: definición. Concepto de carga formal.

Concepto de resonancia en las

estructuras de Lewis. Interpretación del enlace mediante la superposición de orbitales atómicos.

Hibridación

Enlace iónico: definición. Modelo iónico ideal. Evidencias de la existencia de iones. Energía de

red. Ciclo de Born-Haber

Electronegatividad. Concepto de polarización. Enlace de transito. Carácter iónico parcial.

Enlace metálico

Enlace de coordinación

2.2. Enlaces de baja energía. Clasificación de los enlaces de baja energía. Características

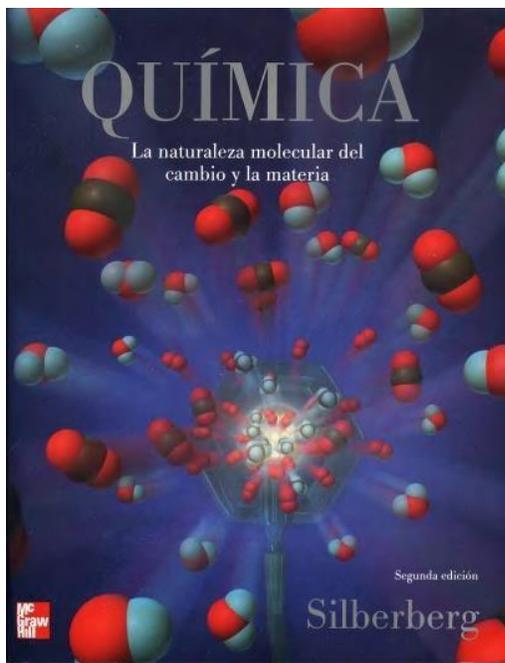
generales de los mismos. Enlaces de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo

instantáneo-dipolo inducido). Enlaces de hidrógeno

3. Las formas de las moléculas. Estructura de Lewis. Longitud de enlace. Ángulo de enlace.

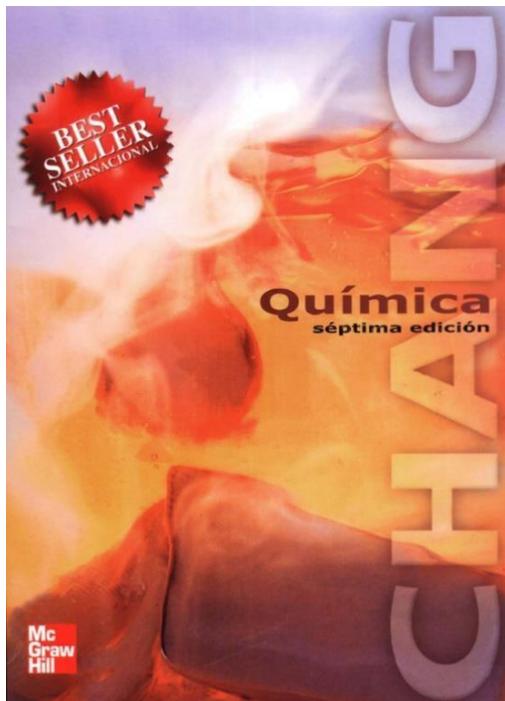
Geometría molecular

ESTA SEMANA



9 Modelos del enlace químico

337



CAPÍTULO 9

Enlace químico I: conceptos básicos 329

CAPÍTULO 10

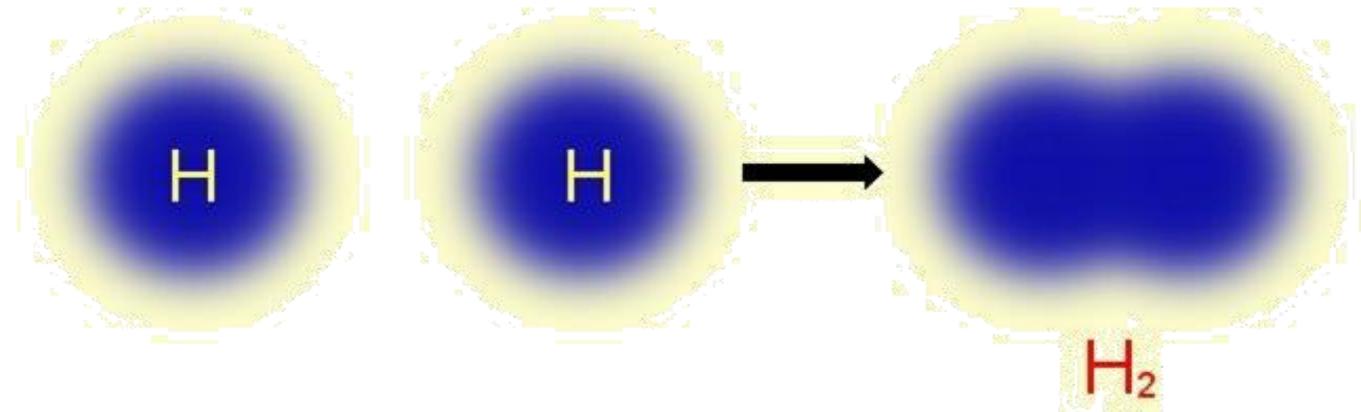
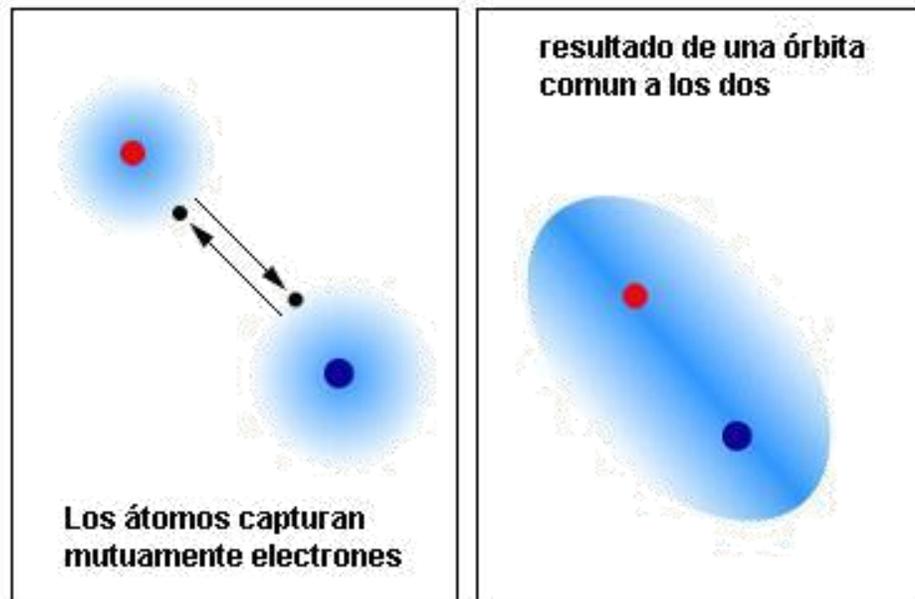
Enlace químico II: geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos 367

Bibliografía

ENLACE COVALENTE

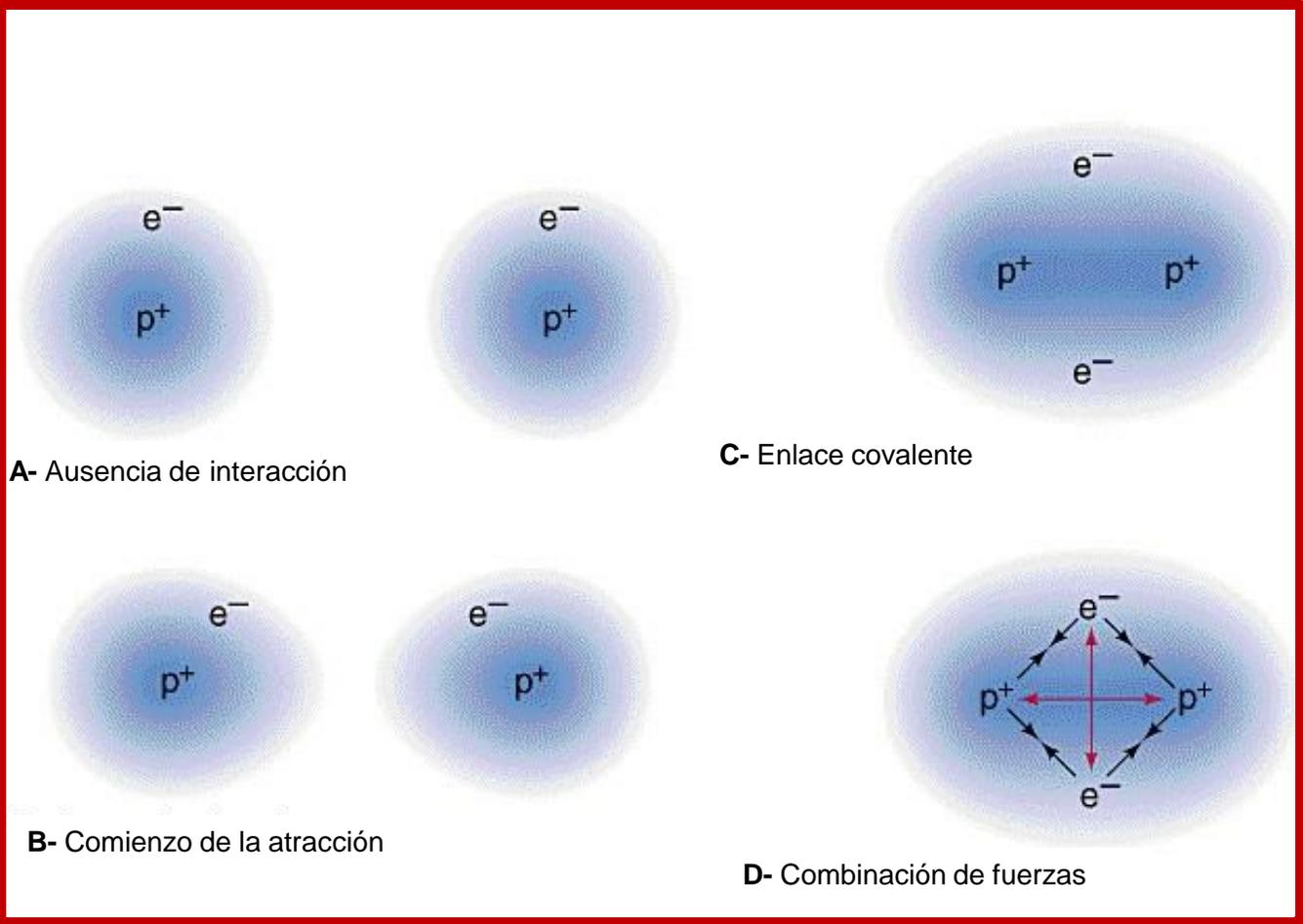
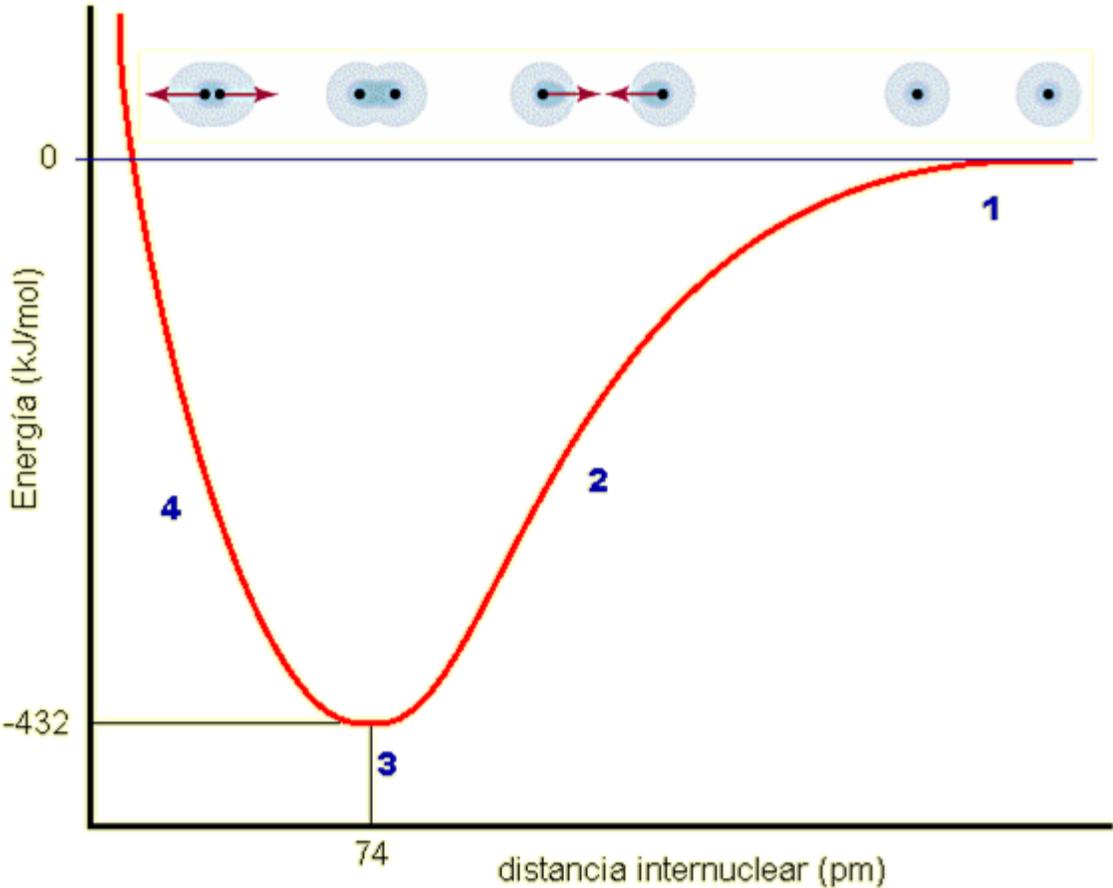
Un átomo puede adquirir la configuración electrónica de un gas noble compartiendo electrones con otros átomos

Un enlace químico, formado al compartir un par de electrones, se denomina ***enlace covalente***



ENLACE COVALENTE

ENLACE COVALENTE



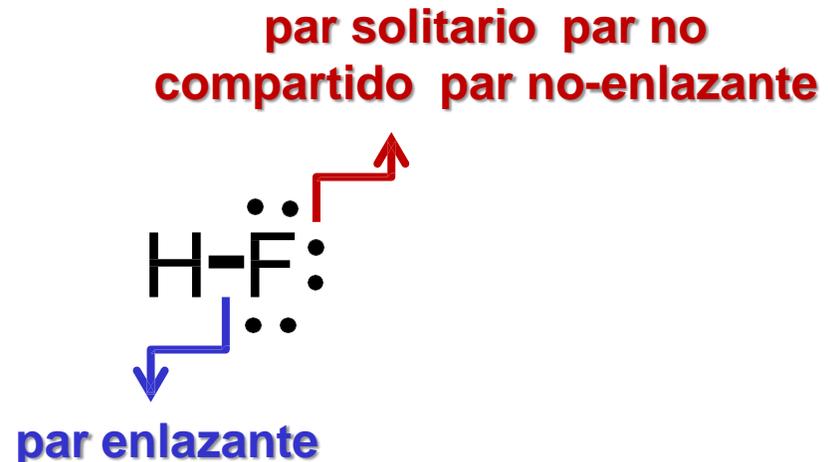
ENLACE COVALENTE

El par de electrones compartidos llena *simultáneamente* el nivel externo de ambos átomos

Este par de electrones recibe el nombre de **par compartido** o **par enlazante**



Un par de electrones que es parte de la capa de valencia de uno de los átomos involucrados en el enlace, pero que *no* está implicado en el mismo, se denomina **par solitario** o **par no compartido**



ENLACE COVALENTE

ORDEN DE ENLACE

El orden de enlace es el número de *pares* de electrones compartidos entre dos átomos

- enlace sencillo: un par de electrones enlazantes

orden de enlace: 1

- enlace múltiple: hay más de un par de electrones enlazantes entre los dos átomos

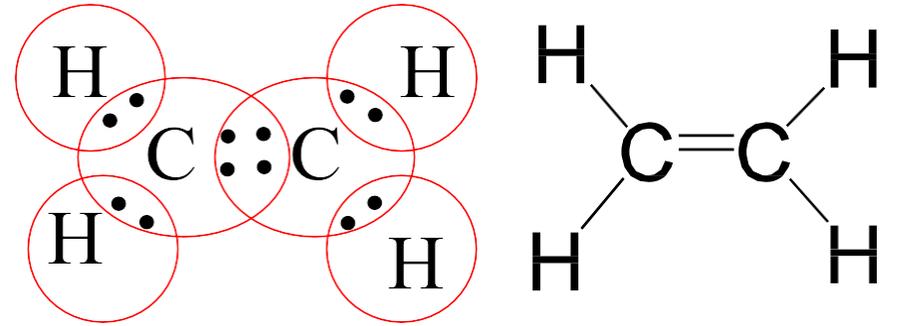
ENLACE COVALENTE

ORDEN DE ENLACE

- enlace doble: dos pares de electrones enlazantes, cuatro electrones compartidos

orden de enlace: 2

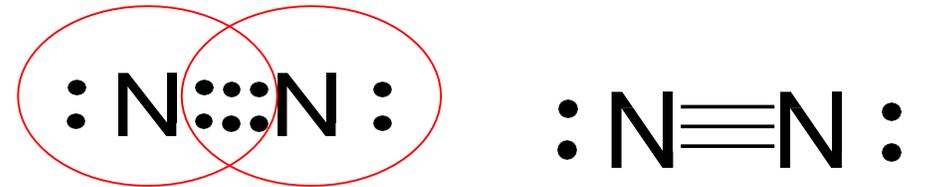
etileno (C₂H₄)



- enlace triple: tres pares de electrones enlazantes, seis electrones compartidos

orden de enlace: 3

nitrógeno gas (N₂)

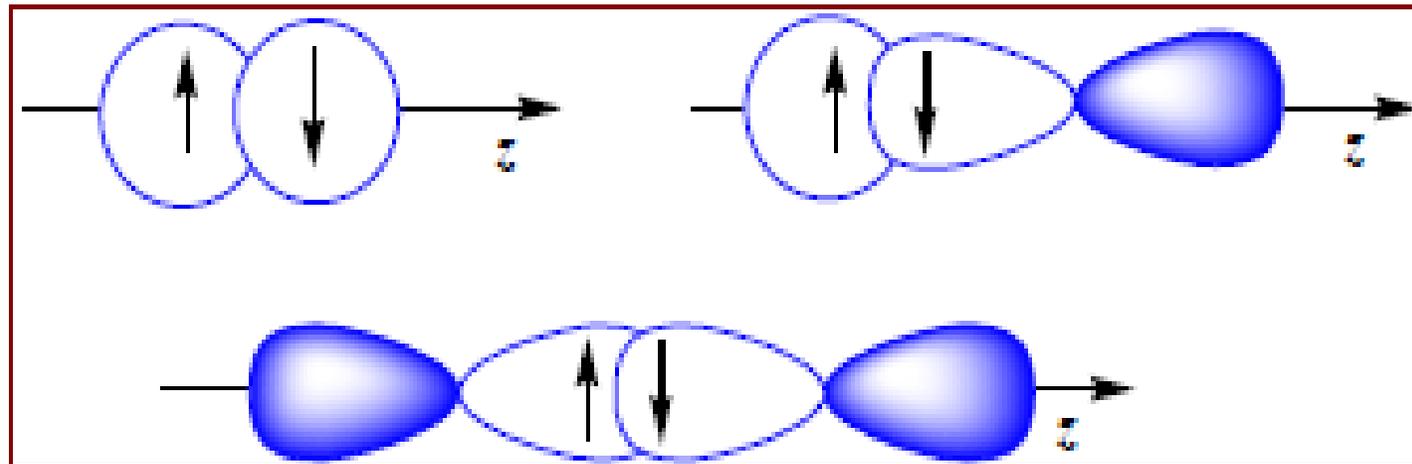


TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

El enlace covalente se forma cuando los orbitales de dos átomos se *traslapan* (o fusionan) y son ocupados por un par de electrones que tendrán la mayor probabilidad de localizarse entre los núcleos

La región de traslape es favorable para que los electrones residan, porque son atraídos simultáneamente por los dos núcleos con carga positiva



TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

1. Espines opuestos de los pares de electrones. El espacio formado por el traslape de orbitales tiene una capacidad máxima para 2 electrones que tendrán espines opuestos

2. Máximo traslape de los orbitales enlazados. Mientras mayor es el traslape de orbitales, más fuerte (más estable) es el enlace

La extensión del traslape depende de la forma y dirección de los orbitales implicados

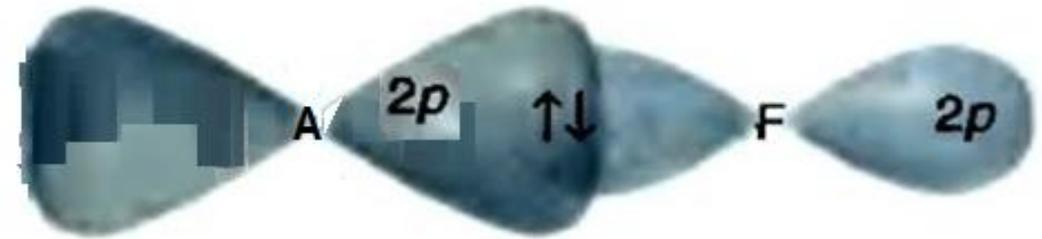
- Los orbitales **s** son esféricos tienen una única forma de traslapar
- Pero los componentes de los orbitales **p** y **d** tienen mayor densidad electrónica en una dirección que en otra (lobulares), de forma que un enlace que involucre orbitales **p** o **d** deben orientarse en la dirección que maximice el traslape

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

2.1. traslape extremo a extremo: enlace sigma (σ)

- mayor densidad electrónica a lo largo del eje del enlace
- tiene la forma de una elipse que se ha rotado alrededor de su eje mayor
- todos los enlaces sencillos son enlaces σ



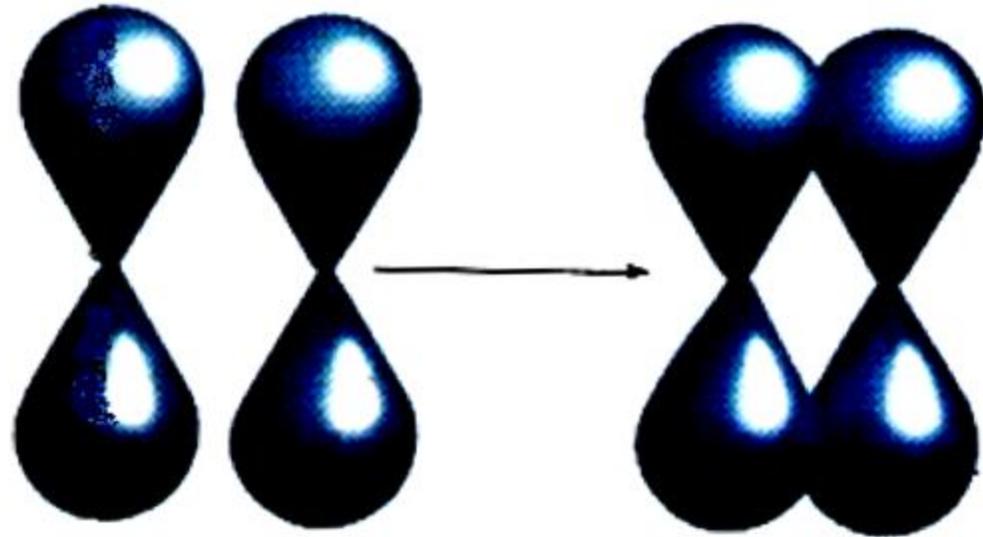
- Pero los componentes de los orbitales p y d tienen mayor densidad electrónica en una dirección que en otra (lobulares), de forma que un enlace que involucre orbitales p o d deben orientarse en la dirección que maximice el traslape

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

2.2. traslape lado a lado: enlace pi (π)

- dos regiones de densidad electrónica, una por arriba y otra por debajo



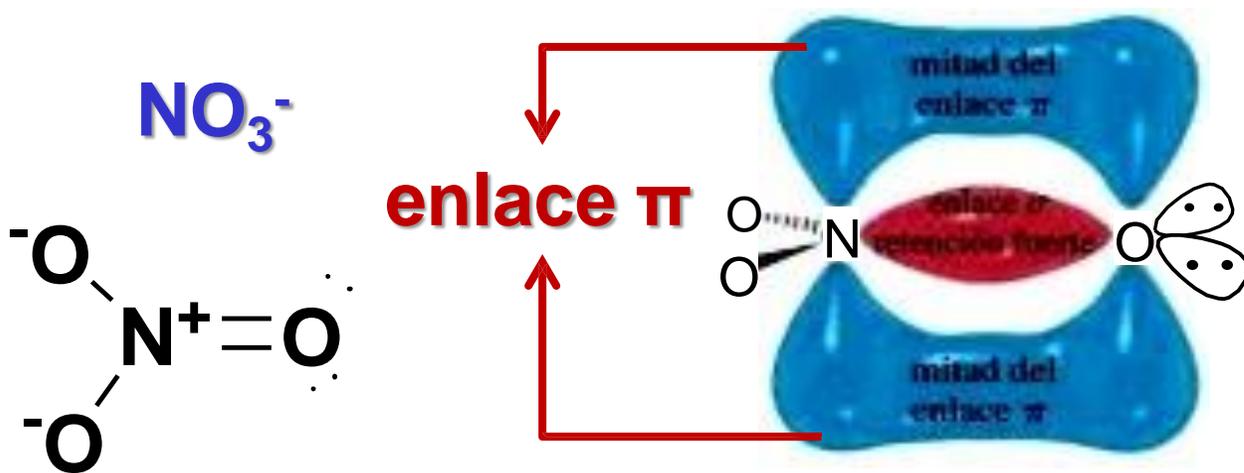
- Pero los componentes de los orbitales p y d tienen mayor densidad electrónica en una dirección que en otra (lobulares), de forma que un enlace que involucre orbitales p o d deben orientarse en la dirección que maximice el traslape

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

2.2. traslape lado a lado: enlace pi (π)

- dos regiones de densidad electrónica, una por arriba y otra por debajo
- los electrones se pueden localizar en ambas regiones del enlace
- los enlaces múltiples (***dobles*** y ***triples***) tienen enlaces π
- un enlace doble consiste siempre en un enlace σ y un enlace π



TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

2.2. traslape lado a lado: enlace pi (π)

- dos regiones de densidad electrónica, una por arriba y otra por debajo
- los electrones se pueden localizar en ambas regiones del enlace
- los enlaces múltiples (*dobles* y *triples*) tienen enlaces π
- un enlace doble consiste siempre en un enlace σ y un enlace π
- un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π

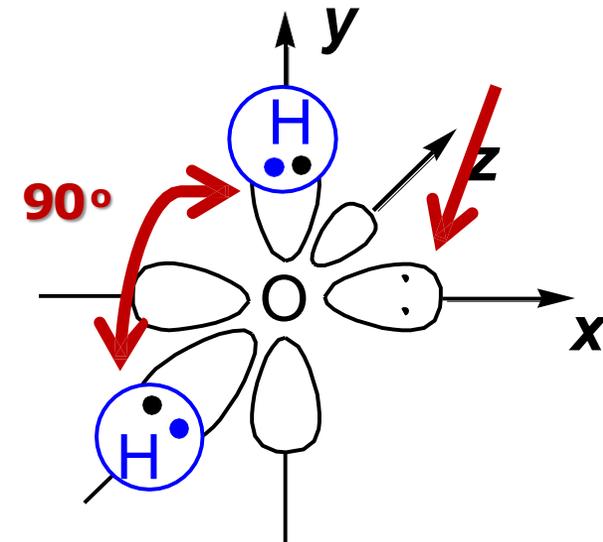
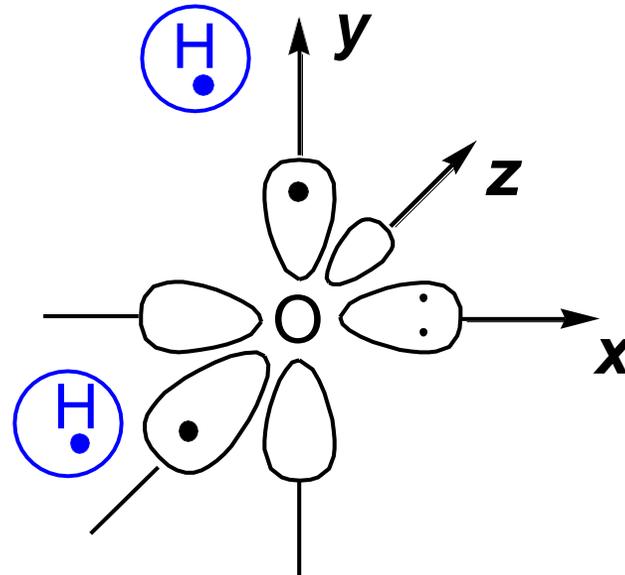
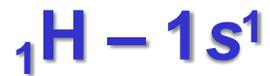


TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

3. Hibridación de orbitales atómicos.

.... veamos un caso particular, la molécula de agua



.... espacialmente el agua sería

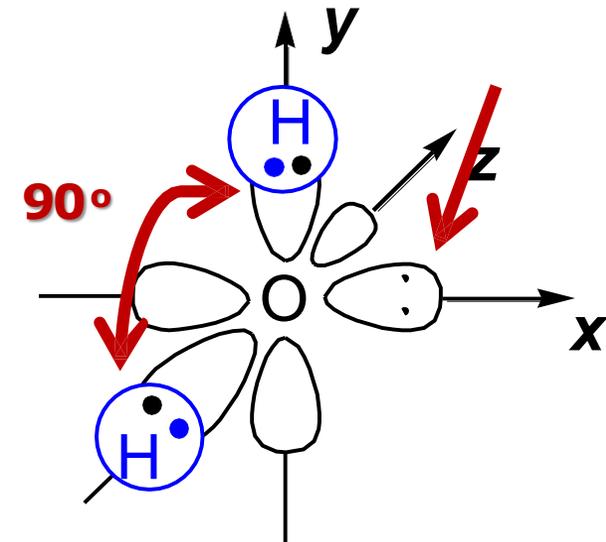
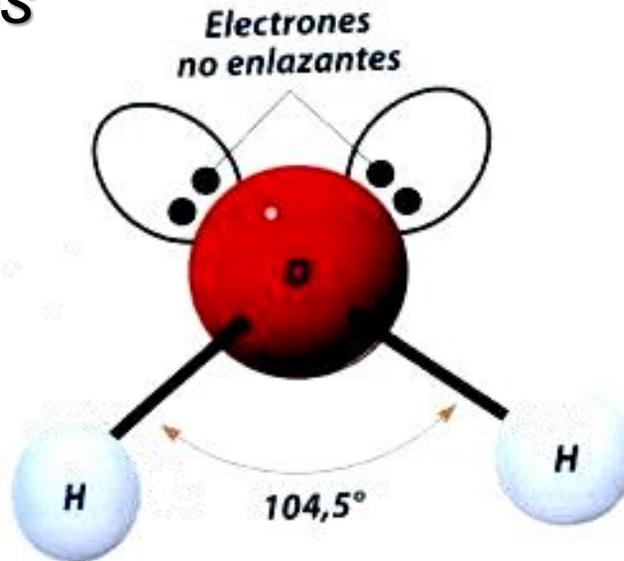
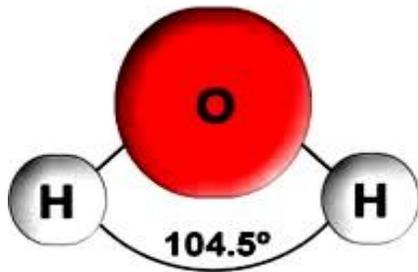
.. tendría un ángulo interenlace de 90° y un sólo par de electrones no-enlazados ..

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

3. Hibridación de orbitales atómicos.

.... sin embargo no es así, realmente tiene las siguientes características estructurales



Este fue uno de los primeros motivos por el que la teoría de EV fuese cuestionada

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

3. Hibridación de orbitales atómicos.

Linus Pauling propuso que los orbitales atómicos de valencia, que participan de enlaces, en la ***molécula*** son diferentes de aquellos en los ***átomos aislados***

Cálculos de mecánica cuántica muestran que la mezcla matemática de ciertas combinaciones de orbitales en un átomo da como resultado nuevos orbitales atómicos de enlace

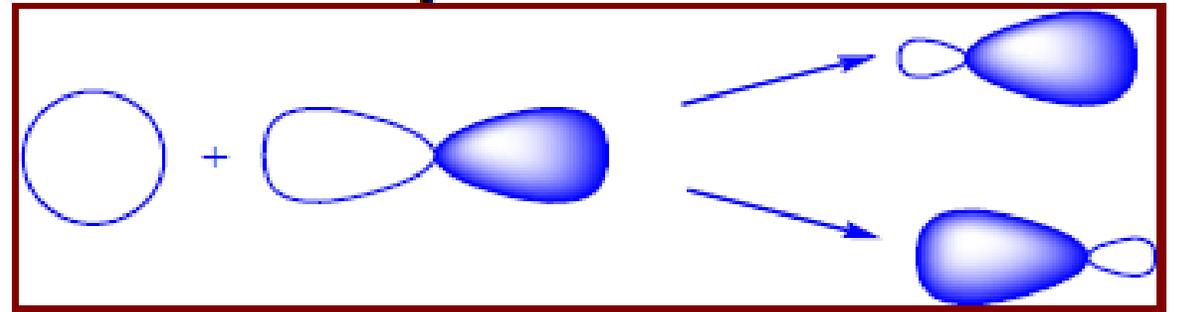
Las orientaciones espaciales de estos orbitales conducen a ***enlaces más estables*** y son consistentes con las formas moleculares observadas (por ejemplo la del H₂O)

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

3. Hibridación de orbitales atómicos.

Hibridación: es la combinación lineal de las funciones de ondas de orbitales atómicos, para generar nuevas funciones de onda de **orbitales de enlace**



Orbitales híbridos: nuevos orbitales atómicos de enlace

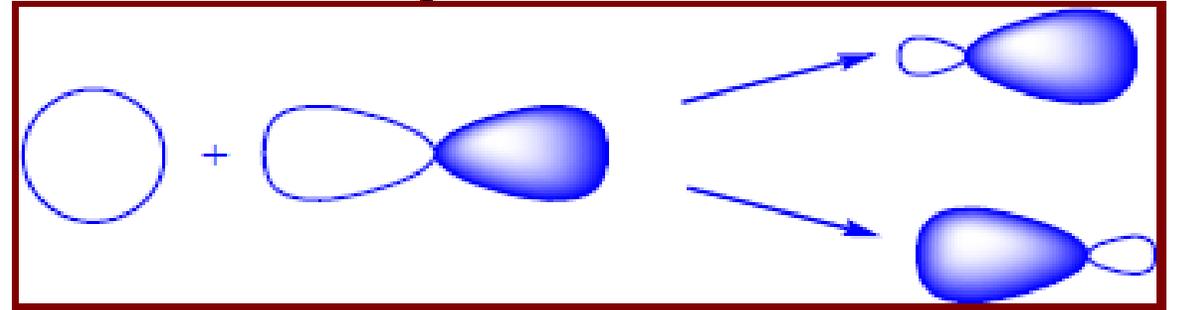
- a) El número de orbitales híbridos obtenido es igual al número de orbitales atómicos combinados
- b) El tipo de orbitales híbridos varía de acuerdo con los tipos de orbitales atómicos combinados

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

1) TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (EV)

3. Hibridación de orbitales atómicos.

Hibridación: es la combinación lineal de las funciones de ondas de orbitales atómicos, para generar nuevas funciones de onda de **orbitales de enlace**

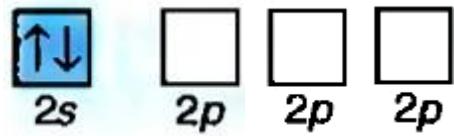


Los tipos de hibridación recibirán sus nombres según los tipos de orbitales atómicos que se combinan

Veremos sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2

TEORÍA EV

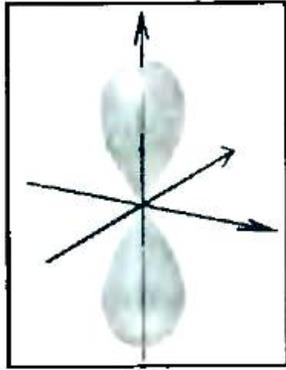
HIBRIDACIÓN



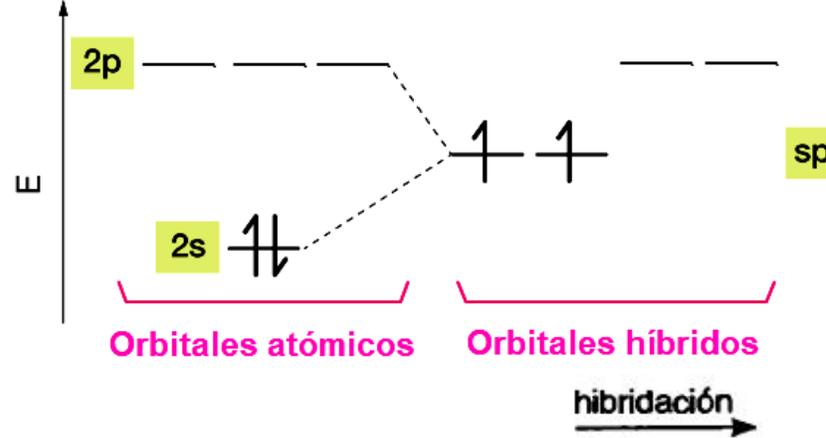
Átomo de Be aislado



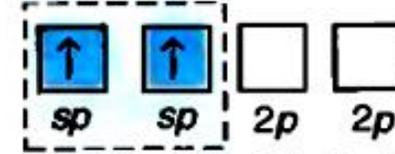
2p_y
vacío



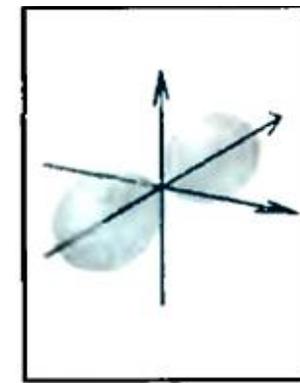
2p_z
vacío



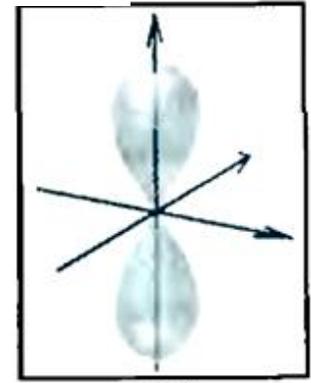
hibridación →



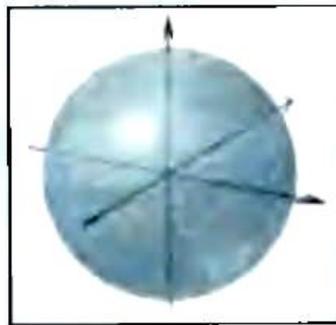
Átomo de Be hibridado



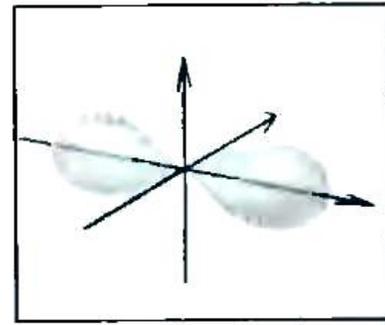
2p_y
vacío



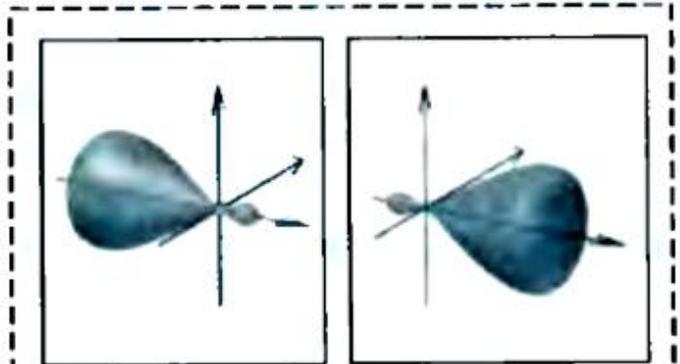
2p_z
vacío



2s
dos e⁻



2p_x
vacío

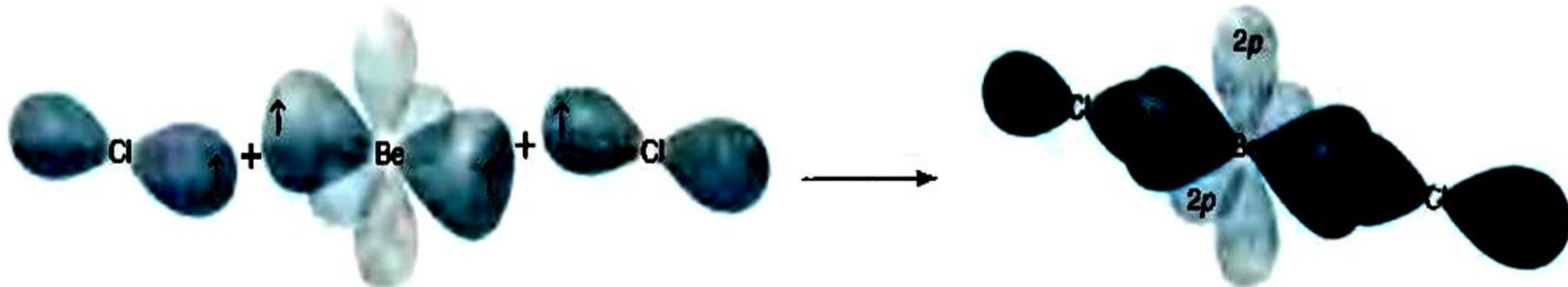
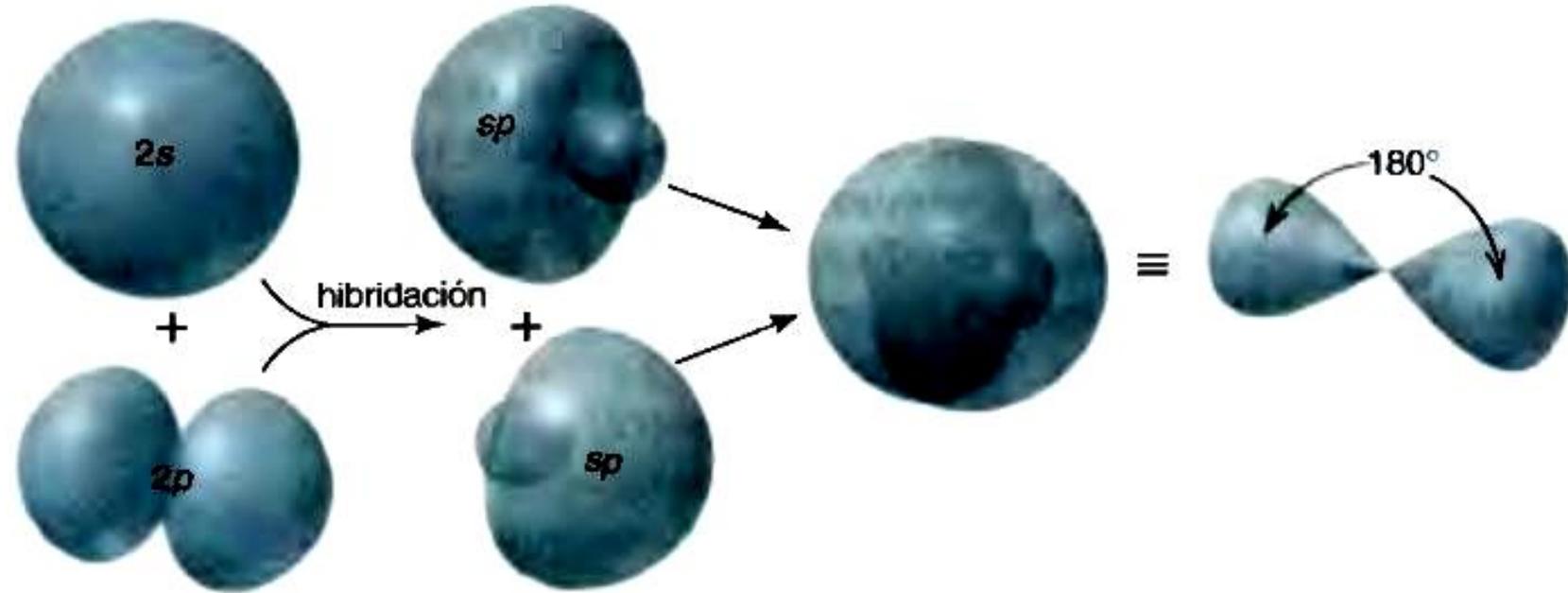


sp
un e⁻

sp
un e⁻

TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN



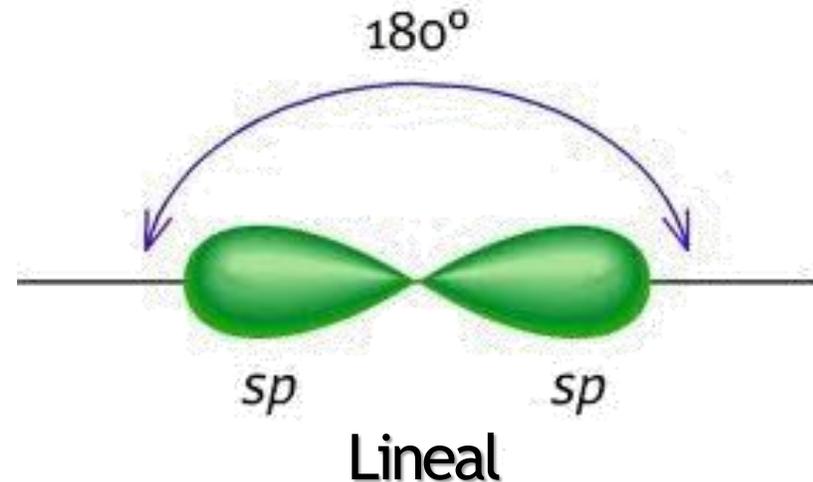
TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN



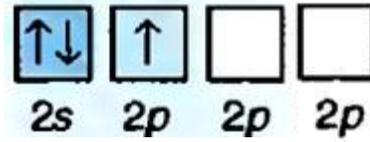
En la hibridación **sp**:

- Se genera dos orbitales híbridos **sp** equivalentes
- Dispuestos 180° entre sí
- Cada orbital híbrido **sp** consta en un lóbulo pequeño y en otro grande
- Forma lineal para la molécula

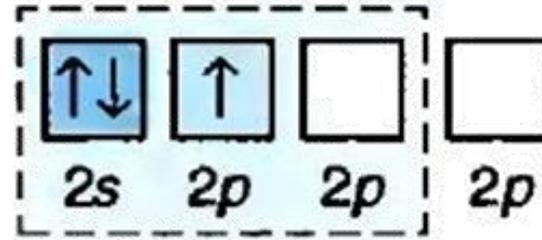


TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

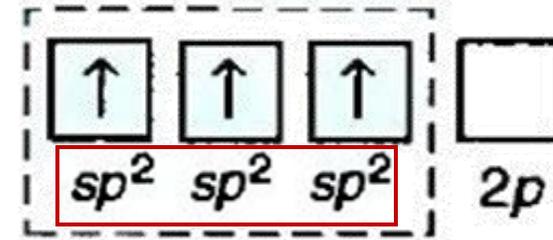


Átomo de B aislado



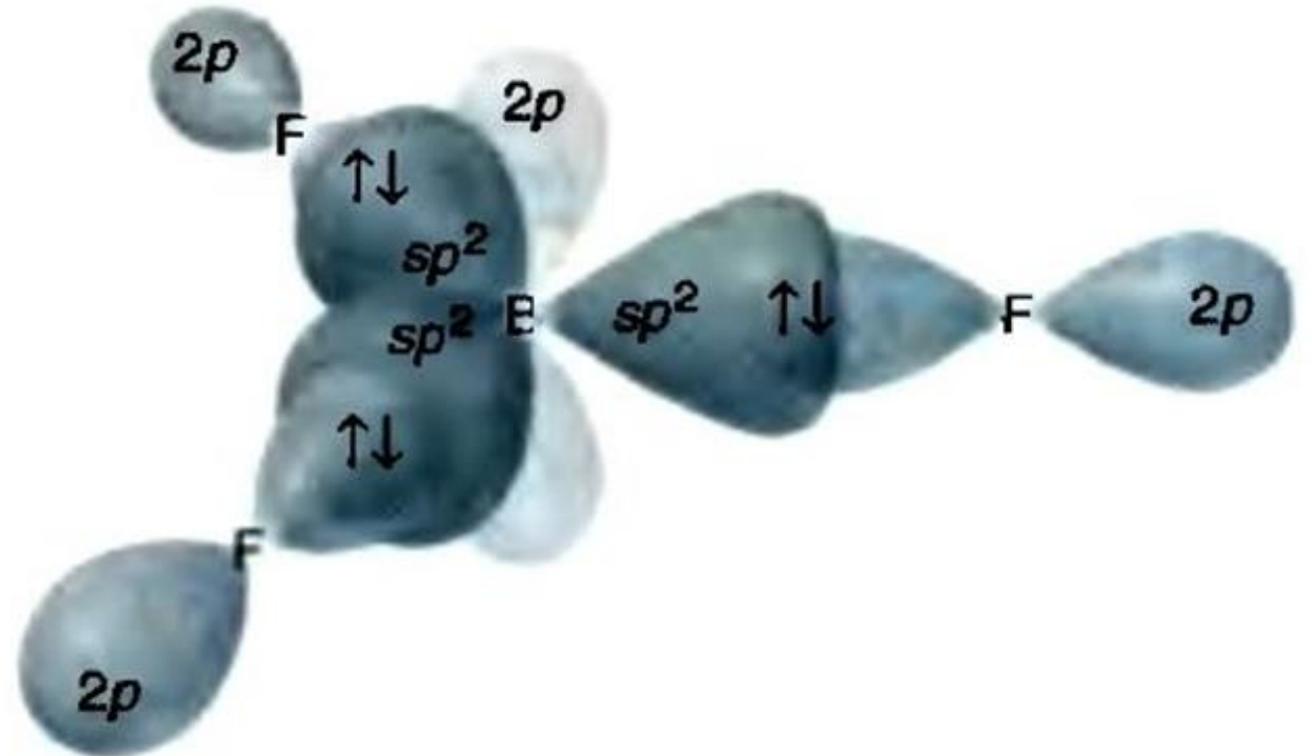
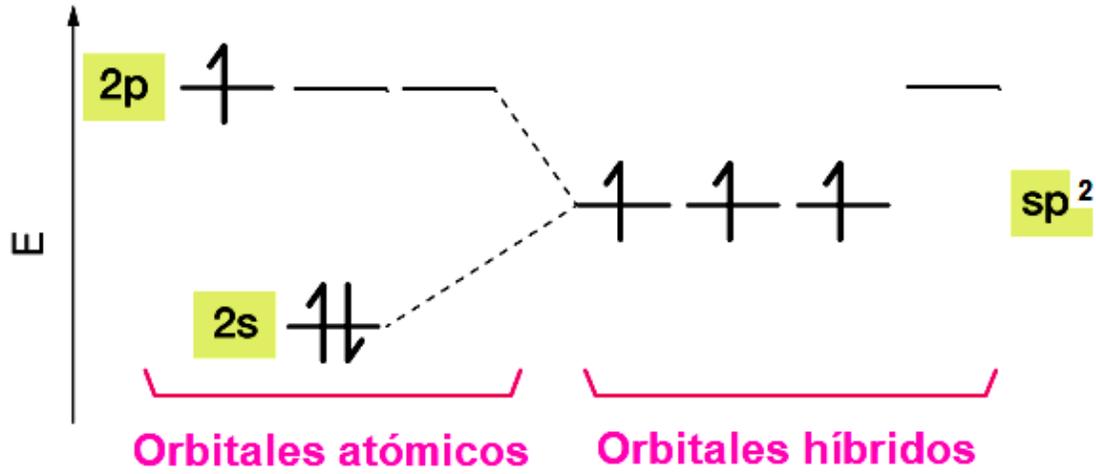
Átomo de B aislado

mix →



Átomo de B hibridado

sp²

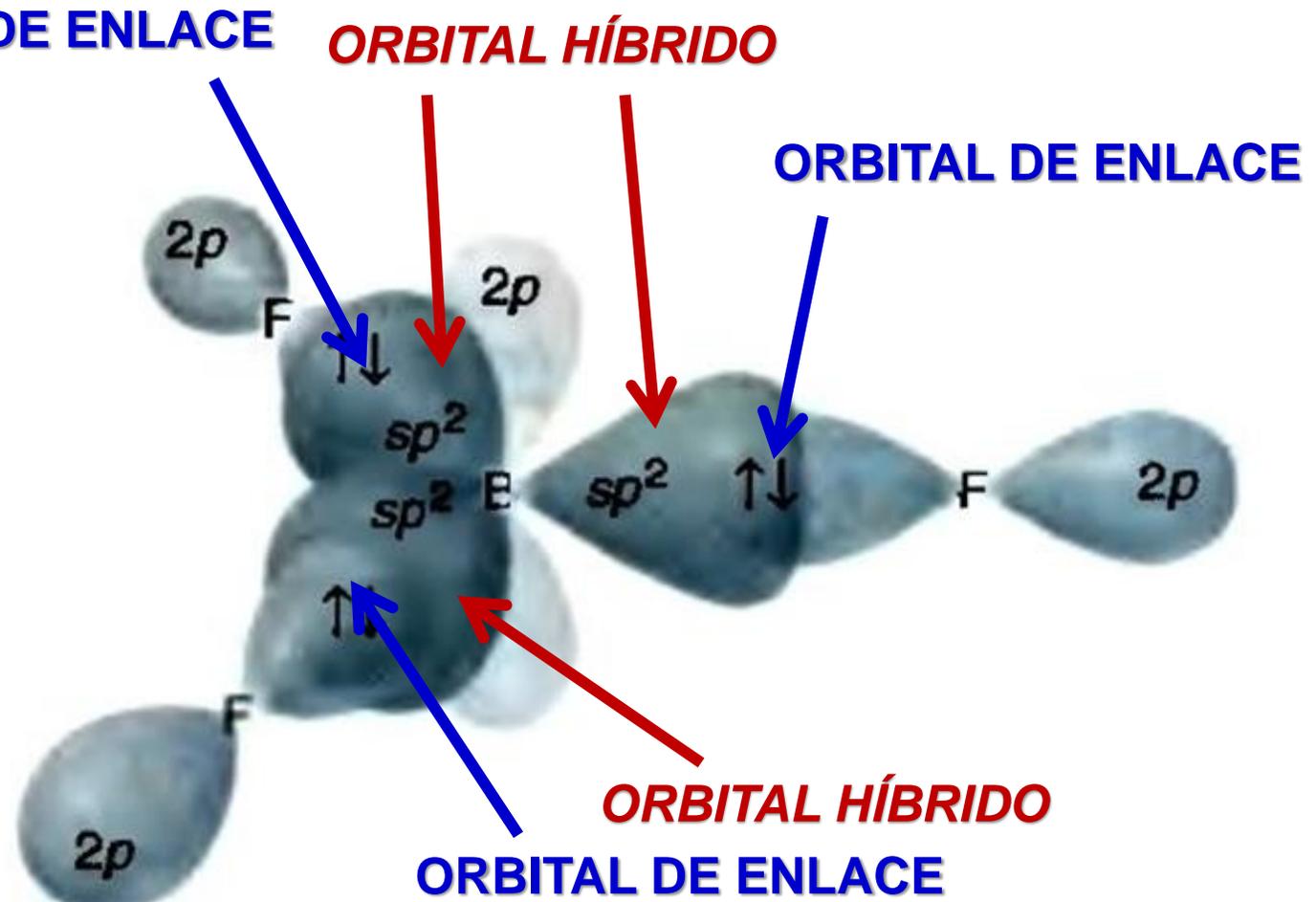
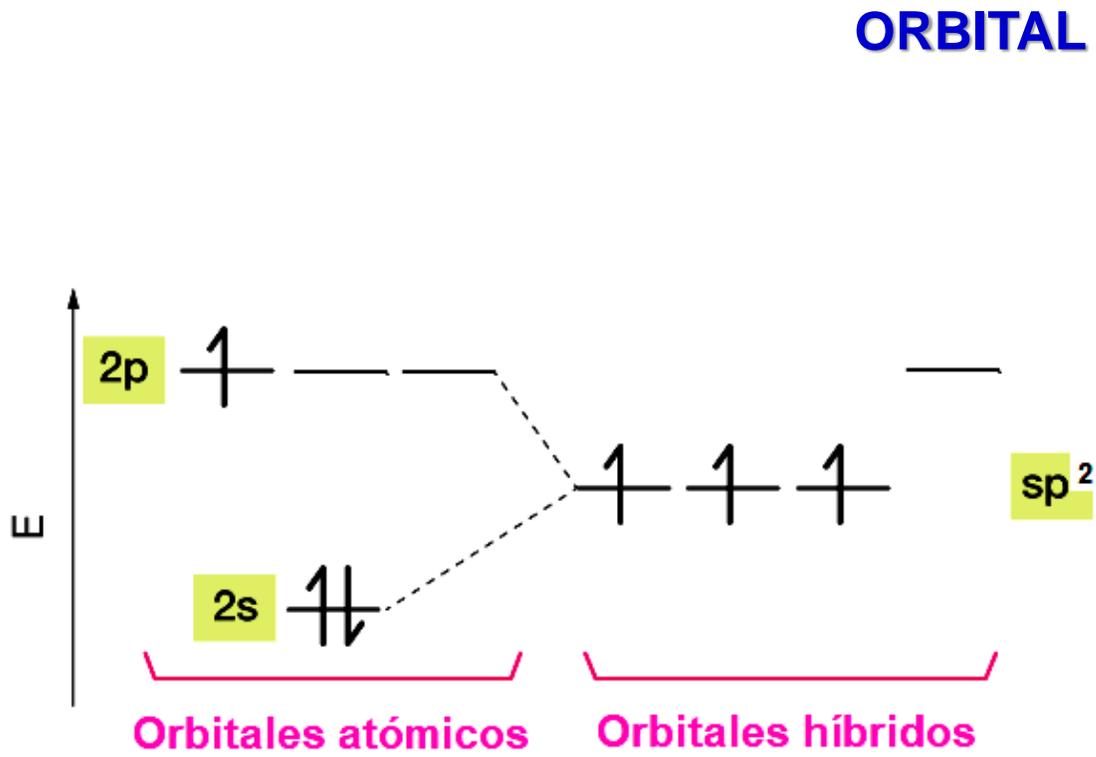


TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN



sp^2



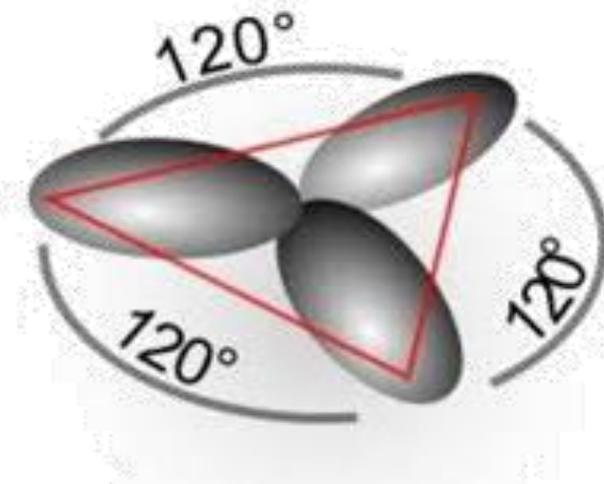
TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN



En la hibridación sp^2 :

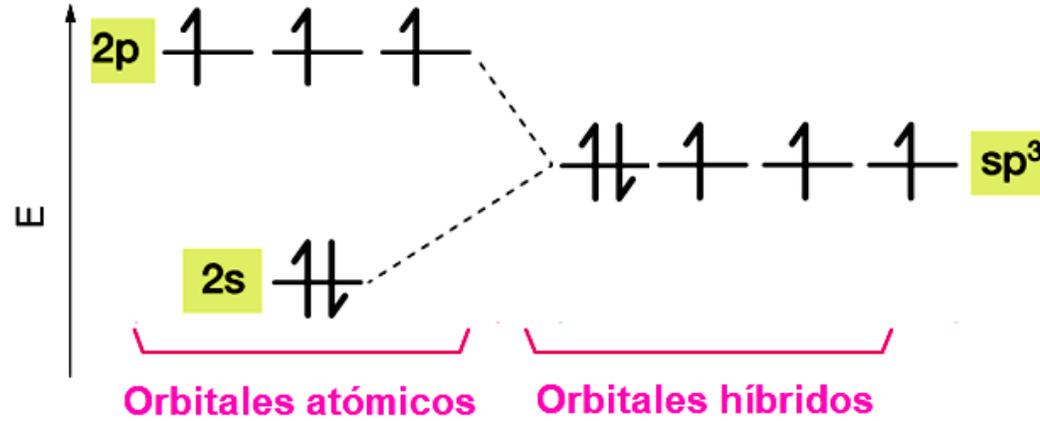
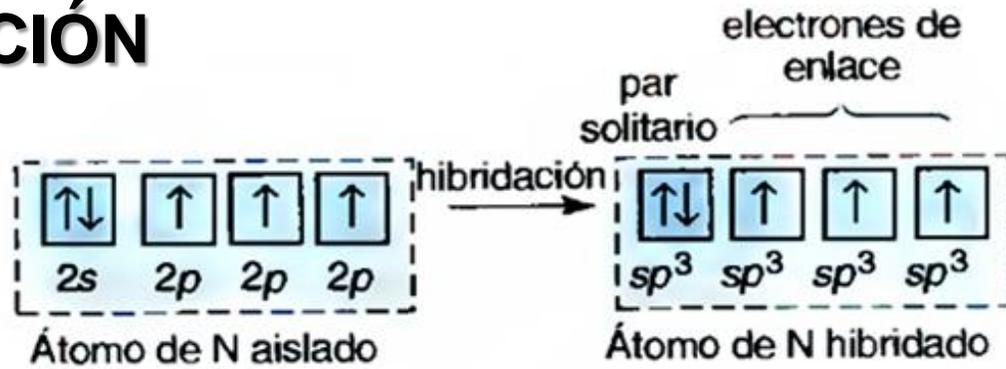
- Se genera tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes
- Dispuestos hacia los vértices de un triángulo equilátero con sus ejes a 120° entre sí
- Forma trigonal para la molécula



TEORÍA EV

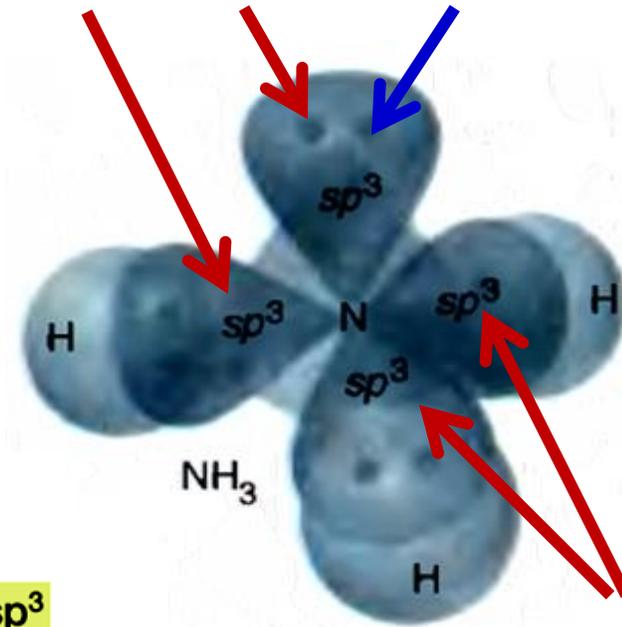
HIBRIDACIÓN

NH₃



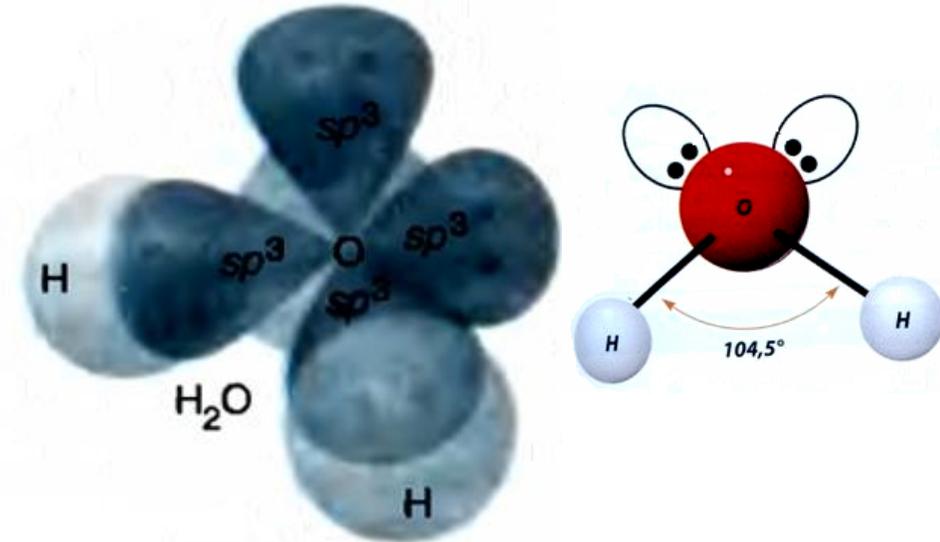
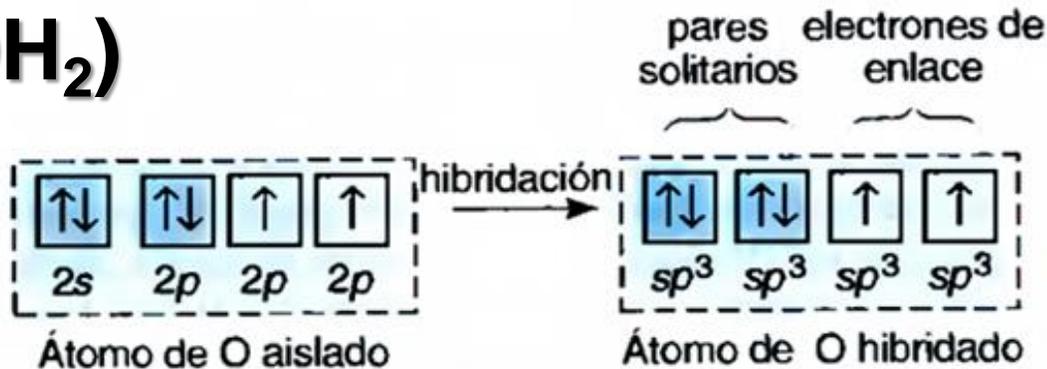
ORBITAL HÍBRIDO PAR SOLITARIO

sp³



ORBITAL HÍBRIDO

H₂O (OH₂)

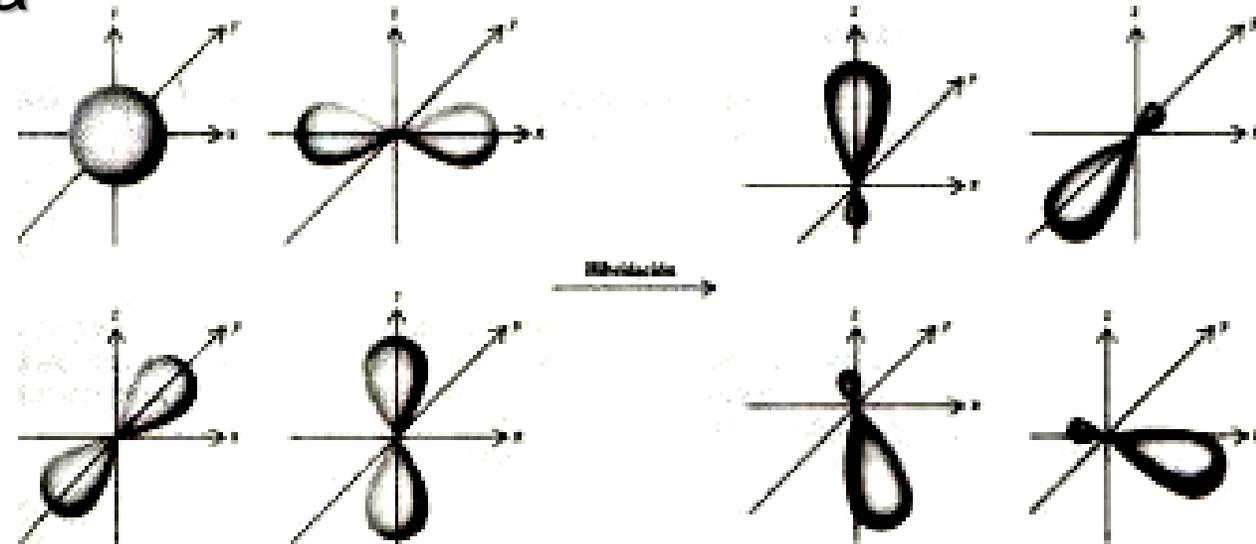
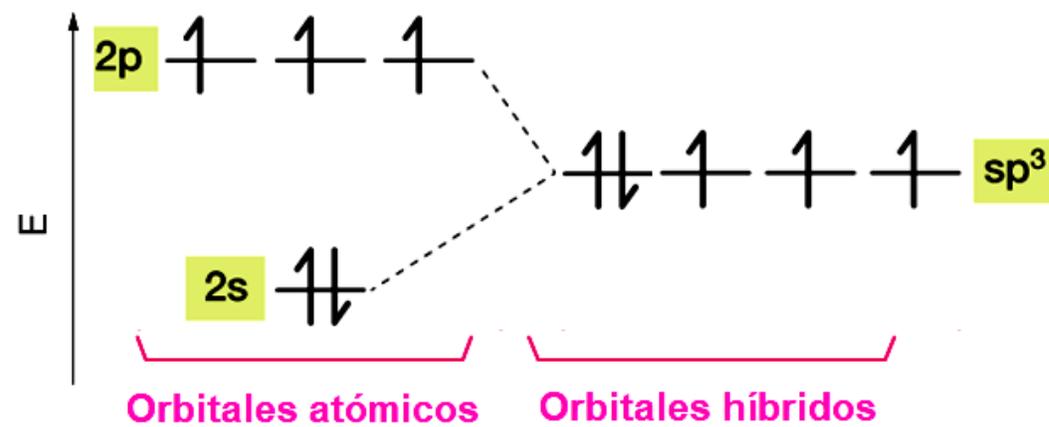
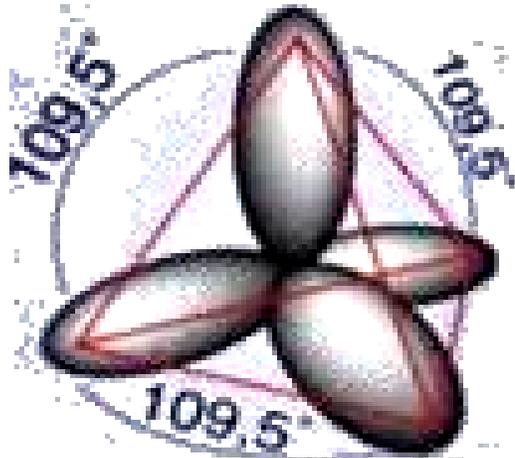


TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

En la hibridación sp^3 :

- Se genera cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes
- Dispuestos hacia los vértices de un tetraédro con sus ejes a $109^\circ 28'$ entre sí
- Forma tetraédrica para la molécula

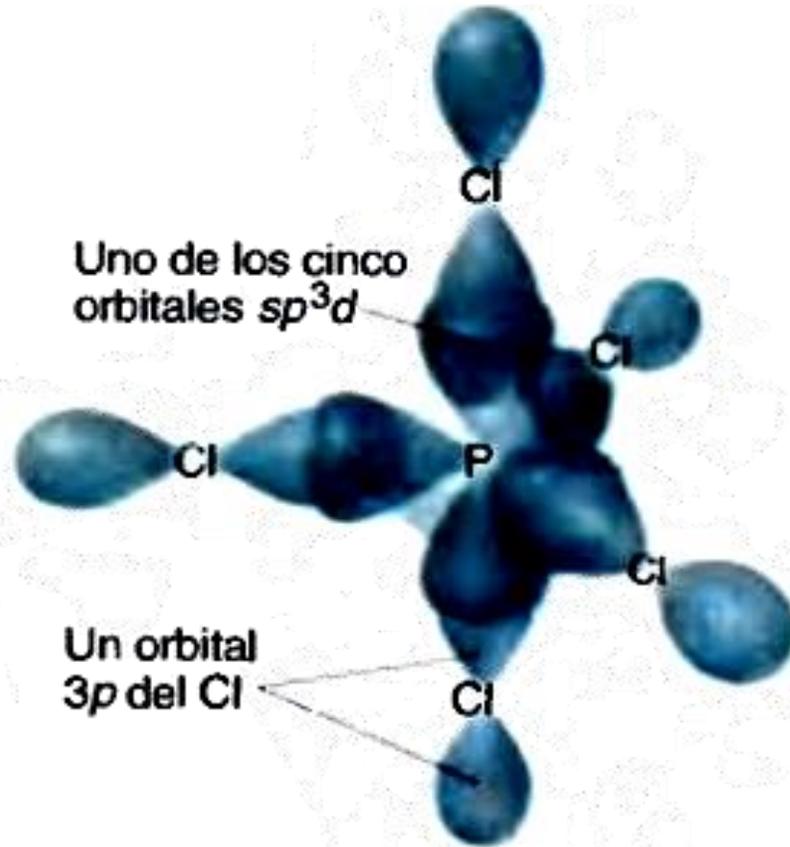
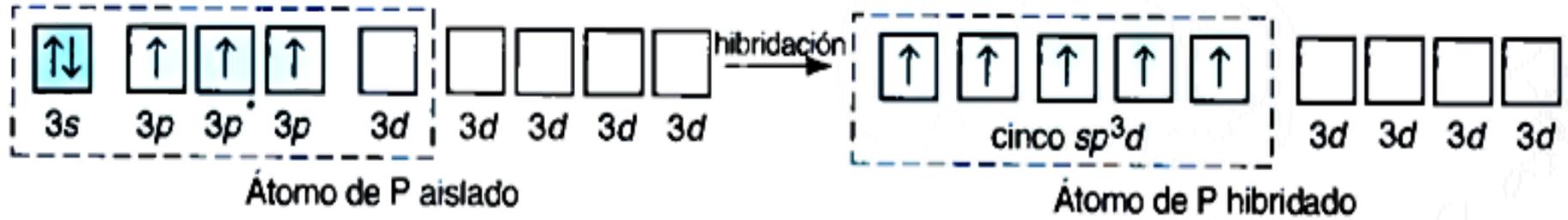


TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

sp^3d

PCl_5



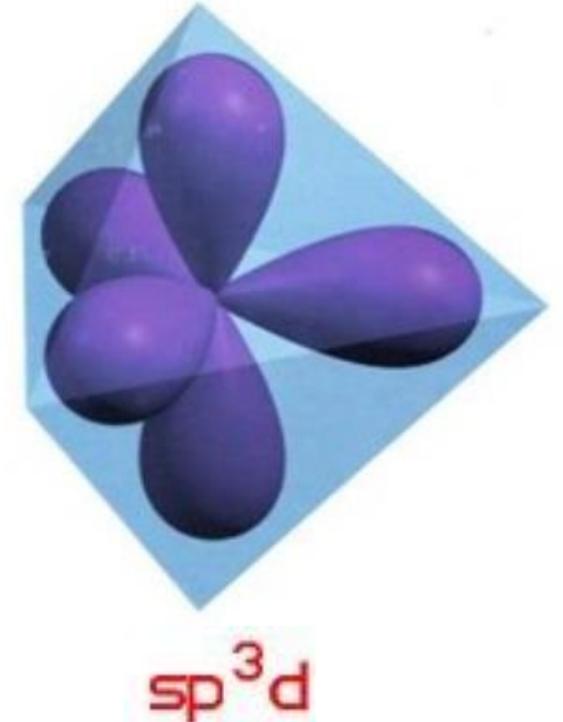
TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

sp^3d

En la hibridación sp^3d :

- Se generan cinco orbitales híbridos sp^3d
- Dispuestos hacia los vértices de una bipirámide trigonal (90° y 120° de ángulo inter-orbital híbrido)
- Forma bipiramidal trigonal para las moléculas

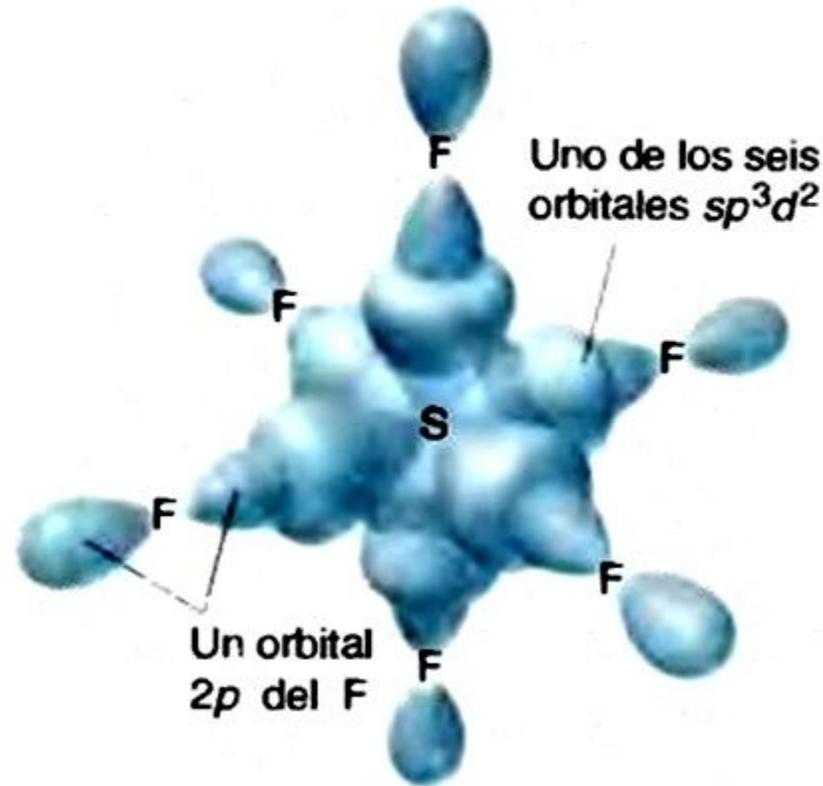
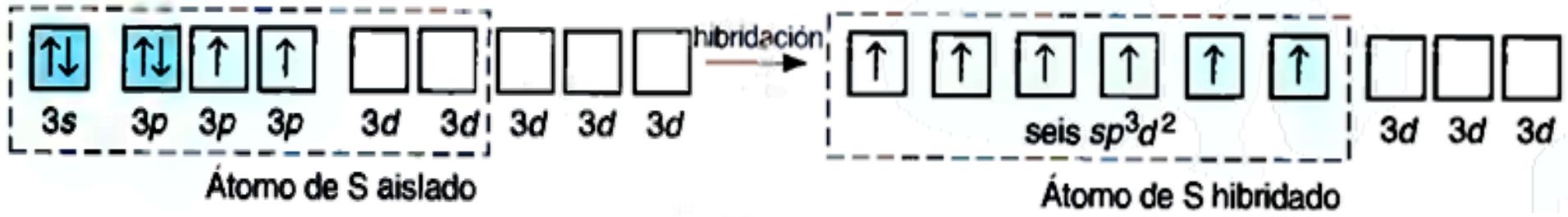


TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

sp^3d^2

SF_6



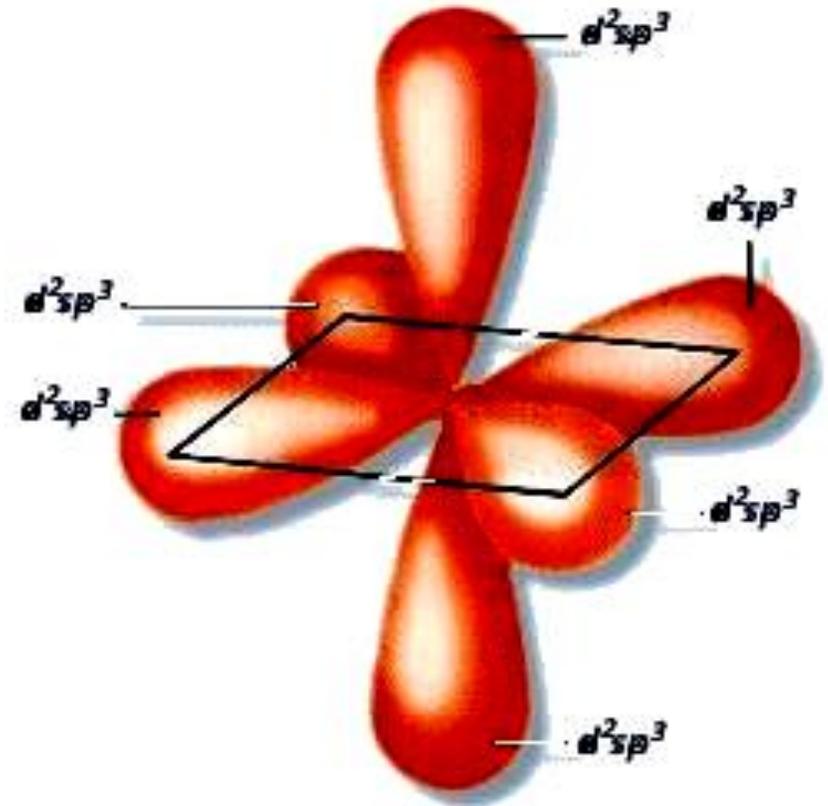
TEORÍA EV

HIBRIDACIÓN

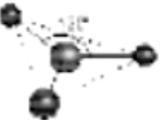
sp^3d^2

En la hibridación sp^3d^2 :

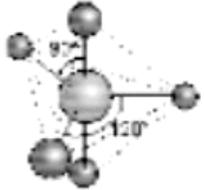
- Se generan seis orbitales híbridos sp^3d^2 equivalentes
- Dispuestos hacia los vértices de un octaedro (90° de ángulo inter-orbital híbrido)
- Forma octaédrica en las moléculas



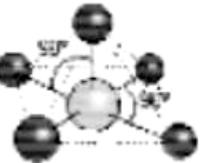
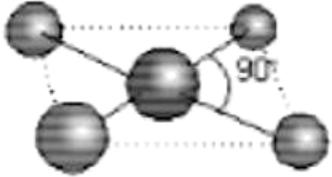
RELACIÓN TEORÍA RPECV E HIBRIDACIÓN

Hibridación	RPECV	Pares de e ⁻	Pares e ⁻ enlazados (B)	Pares e ⁻ libres (E)	Ejemplo	Forma	
sp	AB ₂	2	2	0	BeCl ₂	Lineal(180°)	
sp ²	AB ₃	3	3	0	BF ₃	Trigonal(120°)	
	AB ₂ E		2	1	SO ₂	Angular	
sp ³	AB ₄	4	4	0	CH ₄	Tetraédrica(109,5°)	
	AB ₃ E		3	1	NH ₃	Pirámide trigonal(107°)	
	AB ₂ E ₂		2	2	H ₂ O	Angular (104°)	

RELACIÓN TEORÍA RPECV E HIBRIDACIÓN

Hibridación	RPECV	Pares de e ⁻	Pares e ⁻ enlazados (B)	Pares e ⁻ libres (E)	Ejemplo	Forma	
sp ³ d	AB ₅	5	5	0	PCl ₅	Bipirámide trigonal	
	AB ₄ E		4	1	SF ₄	Tetraédro distorsionado	
	AB ₃ E ₂		3	2	ClF ₃	Forma de T	

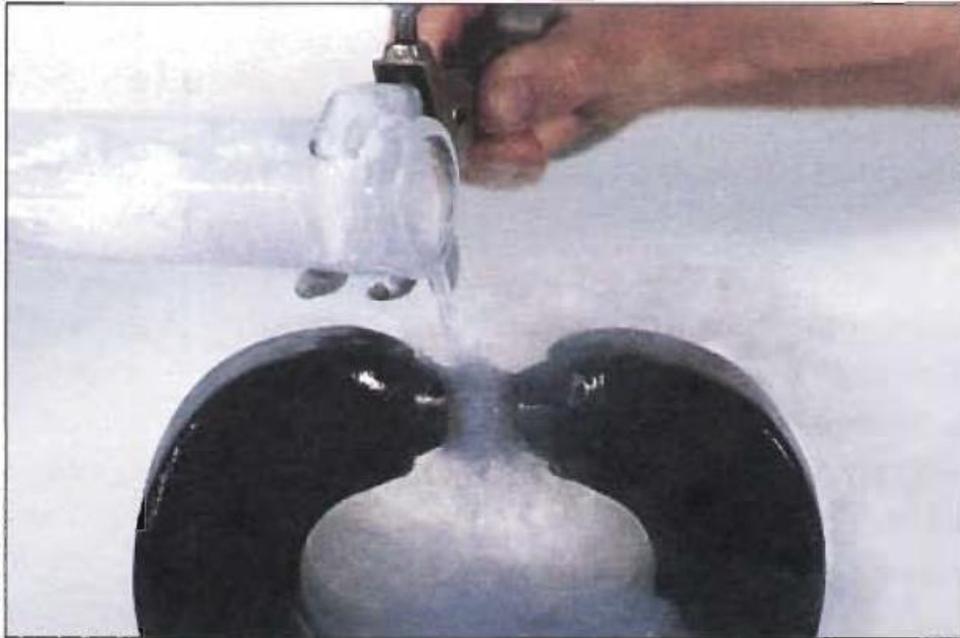
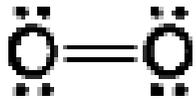
RELACIÓN TEORÍA RPECV E HIBRIDACIÓN

Hibridación	RPECV	Pares de e ⁻	Pares e ⁻ enlazados (B)	Pares e ⁻ libres (E)	Ejemplo	Forma	
sp^3d^2	AB_6	6	6	0	SF_6	Octaédro	
	AB_5E		5	1	BrF_5	Pirámide cuadrada	
	AB_4E_2		4	2	XeF_4	Plana cuadrada	

TEORÍAS DEL ENLACE COVALENTE

2) TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES POR COMBINACIÓN LINEAL DE ORBITALES ATÓMICOS (OM-CLOA)

.... veamos un caso particular, el oxígeno molecular



.... el oxígeno molecular se comporta como una sustancia **paramagnética**

Paramagnetismo: tendencia de las especies con **electrones desapareados** de ser atraídas por un campo magnético externo

Teoría OM-CLOA

Se basa en:

- Las moléculas se representan como una colección de núcleos con los orbitales que contienen a los electrones
- Se realiza el tratamiento mecánico-cuántico correspondiente de las moléculas (uso de Ψ) (de los orbitales)
- Las moléculas tienen orbitales moleculares (OM) de una energía y forma dadas, ocupados por los electrones de las moléculas

Desventaja:

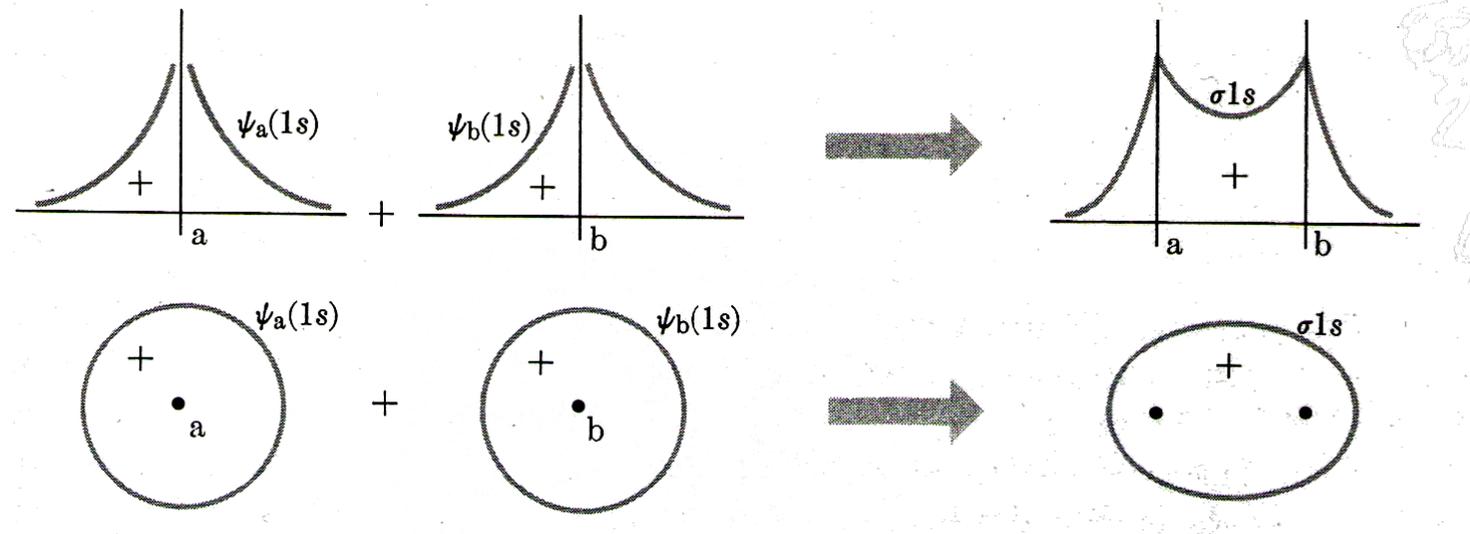
- Los orbitales moleculares son más difíciles de visualizar que las representaciones sencillas de la teoría RPECV o que los orbitales híbridos de la teoría EV

Teoría OM-CLOA

Formación de orbitales moleculares: se tienen dos modos de combinación de los orbitales atómicos (OA):

a) Sumar las funciones de onda entre sí: esta combinación forma un **OM de enlace**, el cual tiene una región de alta densidad electrónica entre los núcleos. El traslape incrementa la probabilidad de que los electrones se encuentren entre los núcleos

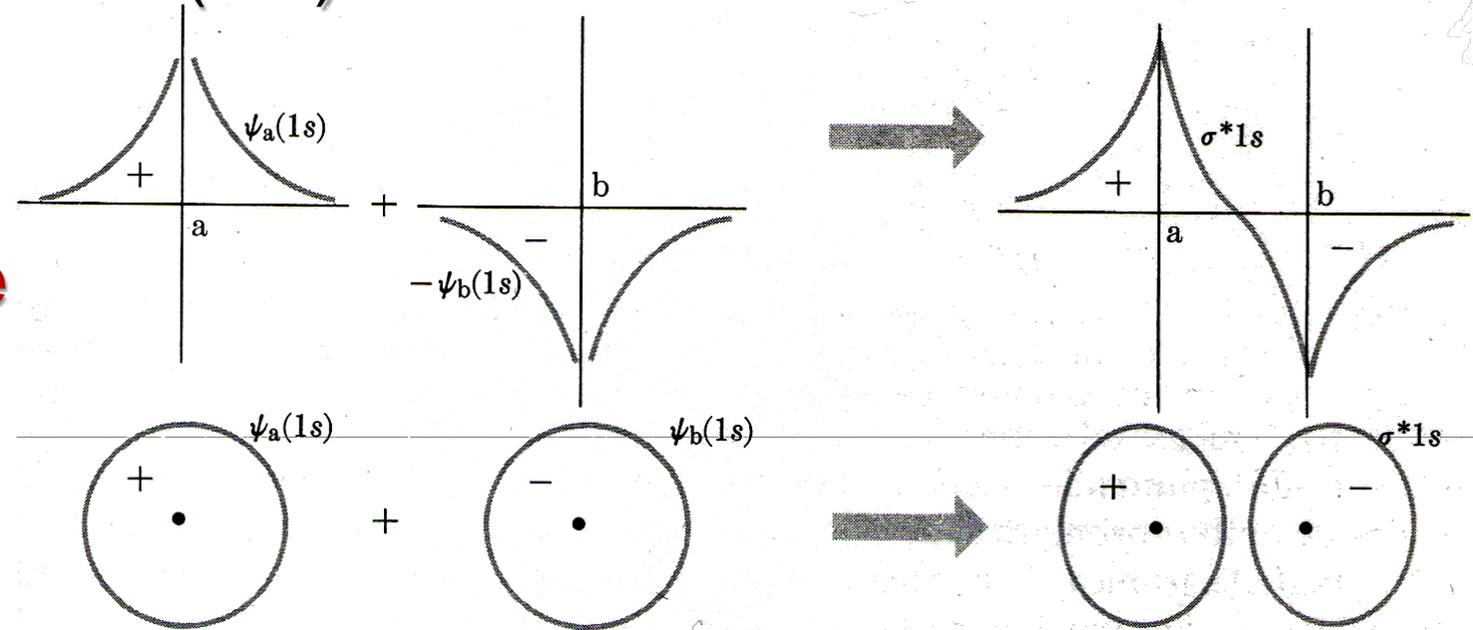
OM de enlace



Teoría OM-CLOA

Formación de orbitales moleculares: se tienen dos modos de combinación de los orbitales atómicos (OA):

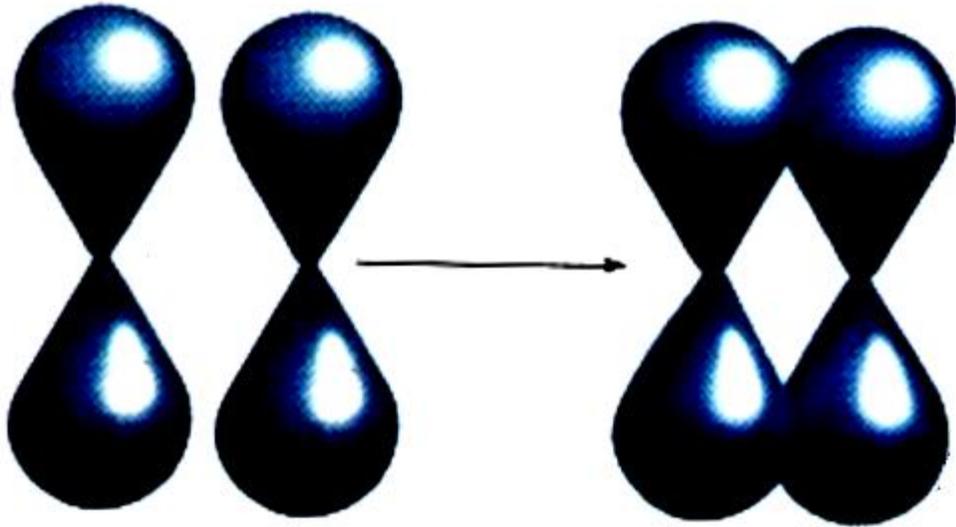
OM de antienlace



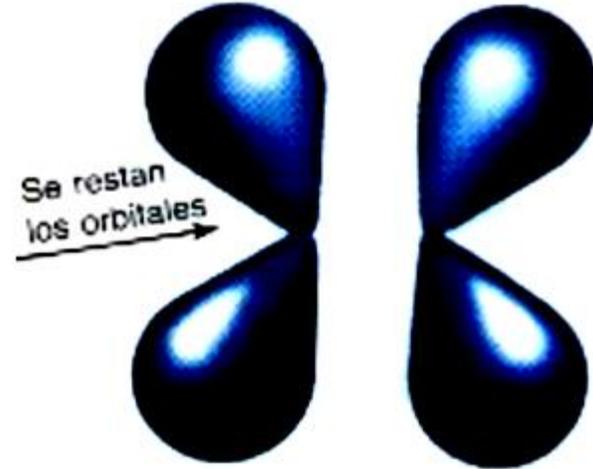
b) Sustraer las funciones de onda entre sí: esta combinación forma un **OM de antienlace**, el cual tiene un nodo entre los núcleos, una región de densidad electrónica cero. La probabilidad de que los electrones ocupen el espacio entre los núcleos disminuye a cero

Los orbitales de antienlace se representan con un asterisco

Teoría OM-CLOA



**OM de
antienlace**



π^*2p

Se suman
los orbitales



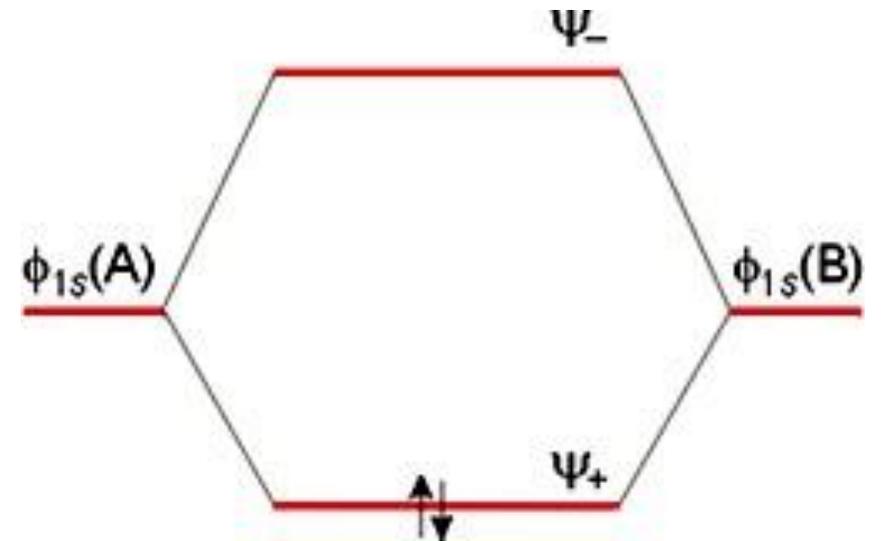
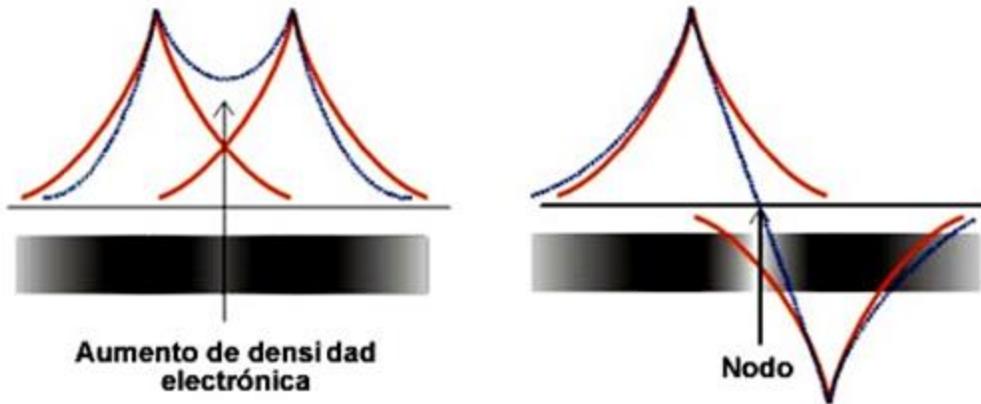
$\pi 2p$

**OM de
enlace**

Teoría OM-CLOA

El número de OA combinados siempre equivale al número de OM formados (por ej. si combinamos **dos** OA se generarán **dos** OM)

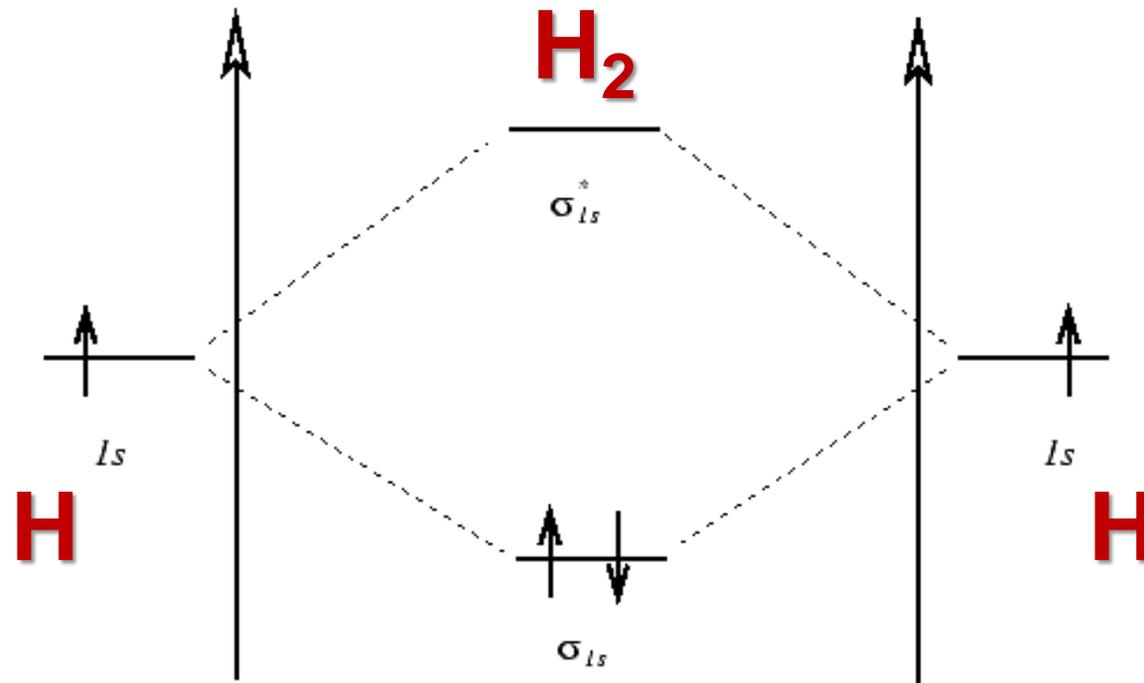
El OM de **enlace** tiene menor energía (más estable) que los OA que se combinaron para formarlo, mientras que el de **antienlace** tiene mayor energía (menos estable)



Para que los OA interactúen de manera efectiva y se formen OM deben tener **energías y orientaciones similares**

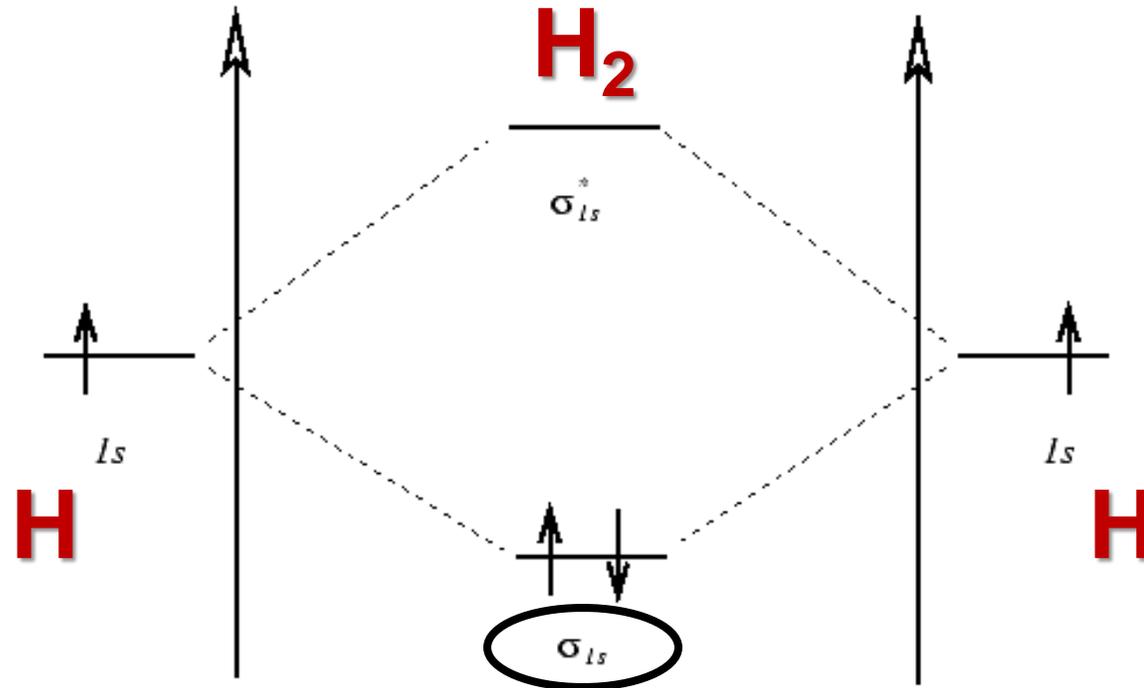
Teoría OM-CLOA

- Los OM se llenan, con los electrones de los átomos, en orden ascendente de energía
- Un OM tiene una capacidad máxima de dos electrones con espines opuestos (*principio de exclusión*)
- Los OM de la misma energía se llenan parcialmente, con espines paralelos, antes de que se llene cualquiera de ellos (*regla de Hund*)



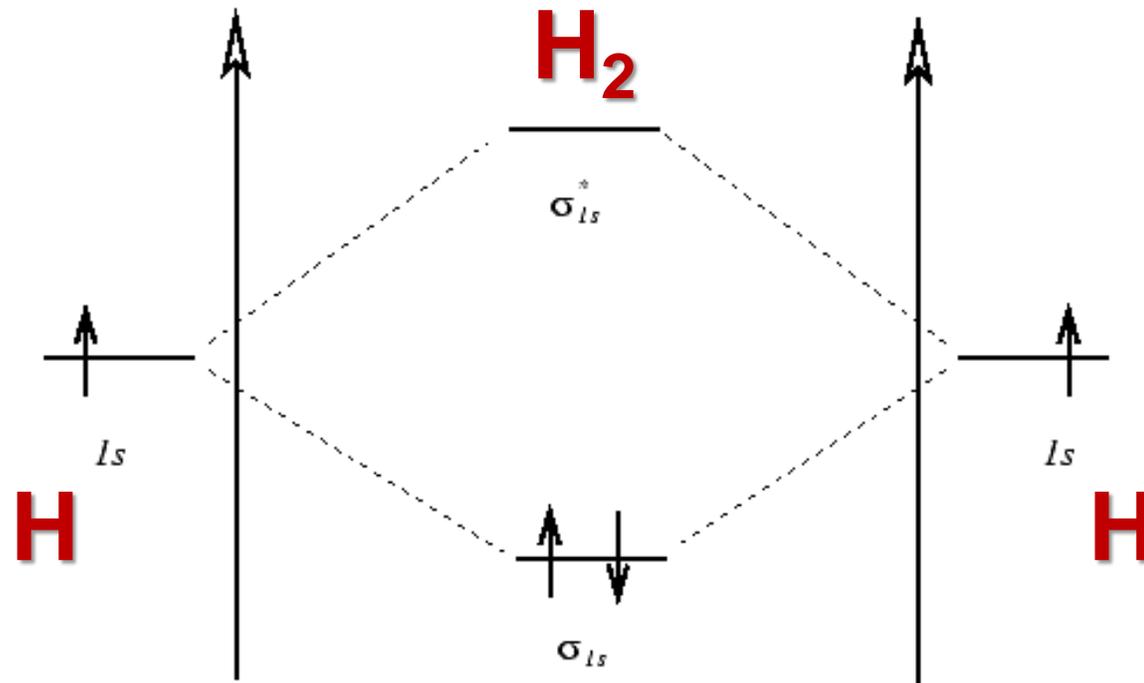
Teoría OM-CLOA

- A los OM se los denominará, en paralelismo con la teoría de EV, como σ ó π según el tipo y orientación (extremo a extremo, para el primer caso, o lado a lado, para el segundo) de los OA que se combinen
- Es posible escribir configuraciones electrónicas para una molécula
- El símbolo para cada OM ocupado se muestra entre paréntesis, y el número de electrones está escrito fuera como un superíndice, así para el H_2 molecular será:



Teoría OM-CLOA

Orden de enlace = $1/2[(n^{\circ} \text{ e}^- \text{ en OM enlace}) - (n^{\circ} \text{ e}^- \text{ en OM antienlace})]$

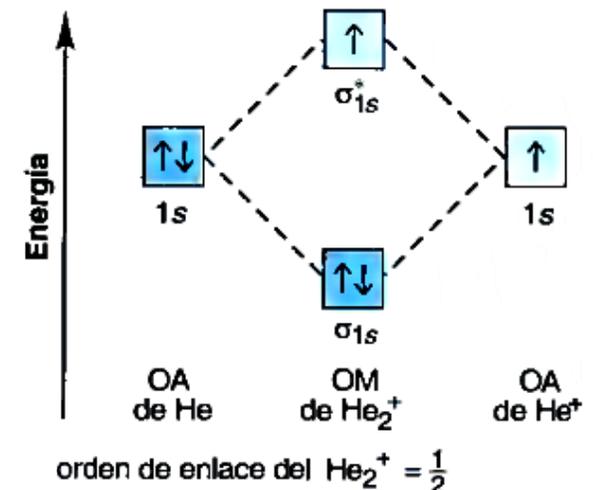
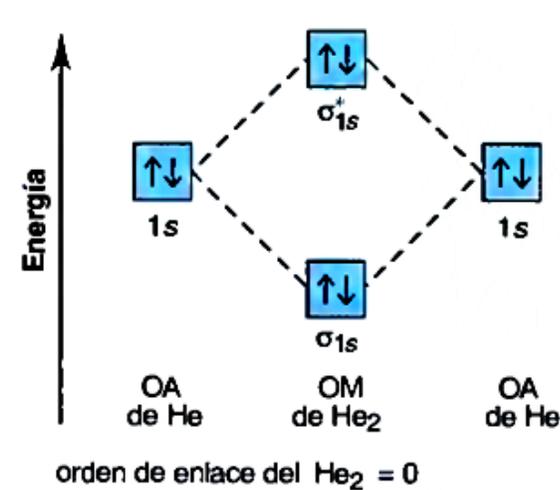


Teoría OM-CLOA

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}[(n^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ en OM enlace}) - (n^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ en OM antienlace})]$$

- Un orden de enlace mayor que cero indica que la especie molecular es estable en comparación con los átomos separados, mientras que un orden de enlace cero implica que no hay una estabilidad neta y, por tanto, no hay probabilidad de que se forme. En general, a mayor orden de enlace, más fuerte será éste

- A través de este concepto se puede explicar porqué la *molécula de He₂ no existe* mientras que el *catión de He₂⁺ si existe*



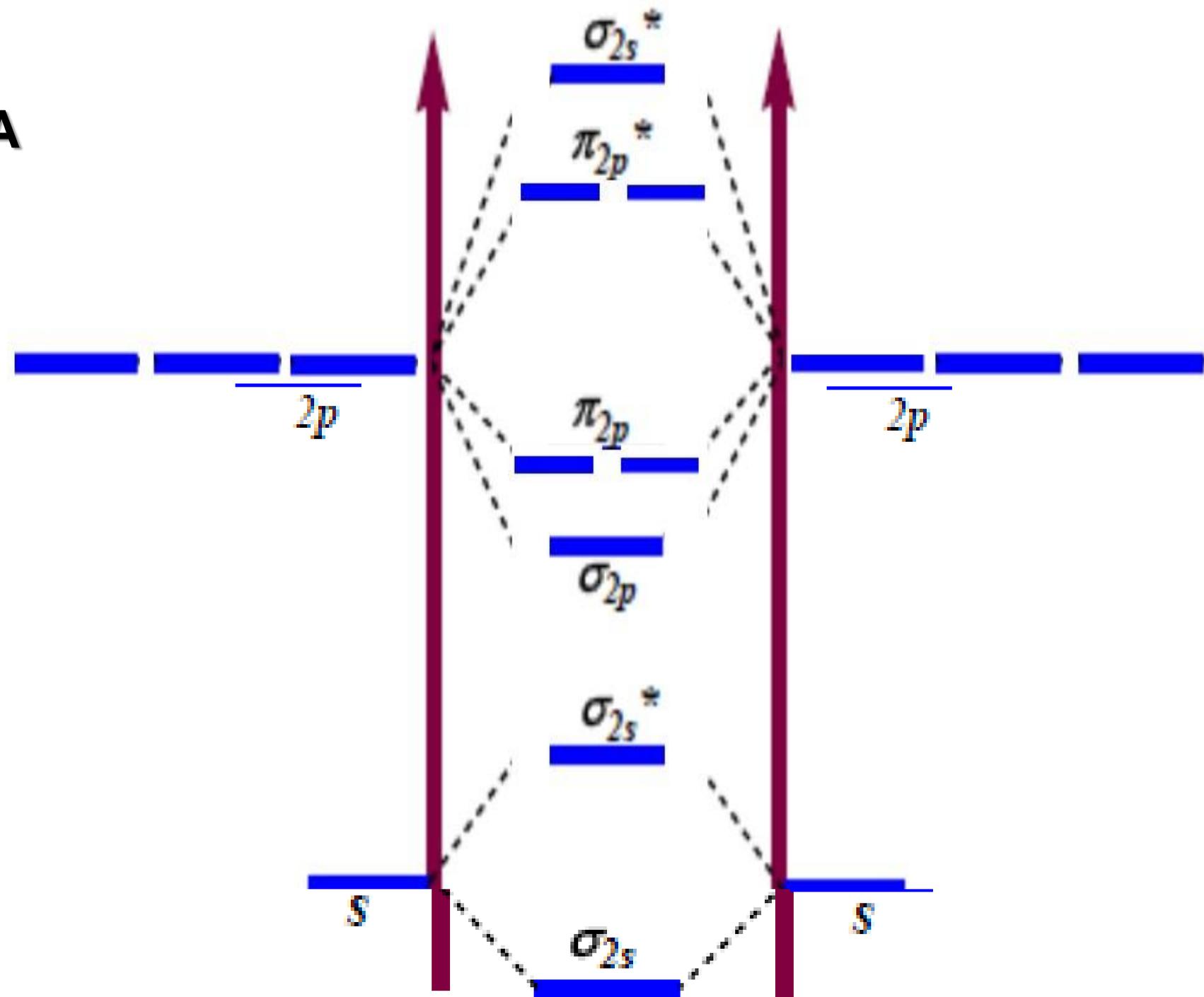
Teoría OM-CLOA

NIVELES DE ENERGÍA

- El orden de los niveles de energía de los OM, sin importar si son de **enlace** o **antienlace**, se basa en los niveles de energía de los OA y en el modo en que se combinan los orbitales p
- Los OM formados de orbitales σ_{2s} son menores en energía que los formados con orbitales σ_{2p} , porque los OA $2s$ son menores en energía que los OA $2p$
- Los OM de **enlace** tienen **menor energía** que los OM de **antienlace**, así que σ_{2p} es de menor energía que σ_{2p}^* y π_{2p} es de menor energía que π_{2p}^*
- Los orbitales atómicos p pueden interactuar en mayor medida cuando se da extremo a extremo que cuando es de manera lateral (lado a lado). Por lo tanto, el OM σ_{2p} es de **menor energía** que el OM π_{2p} ; el efecto desestabilizador del σ_{2p}^* es mayor que el del π_{2p}^* , por lo que la energía del primero es **mayor** que la del segundo

Teoría OM-CLOA

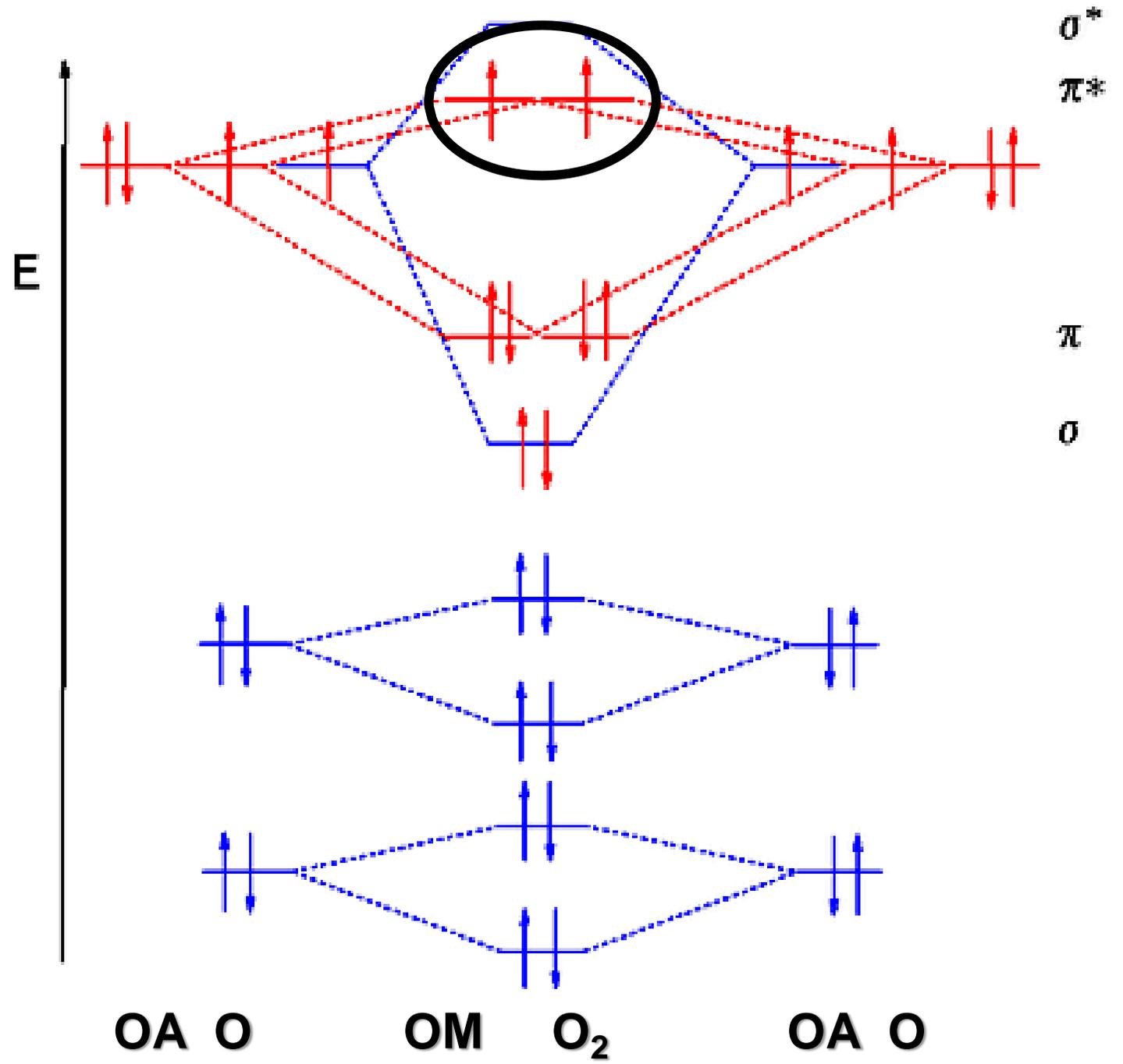
NIVELES DE ENERGÍA



Teoría OM-CLOA

NIVELES DE ENERGÍA

PARAMAGNÉTICO



Teoría OM-CLOA

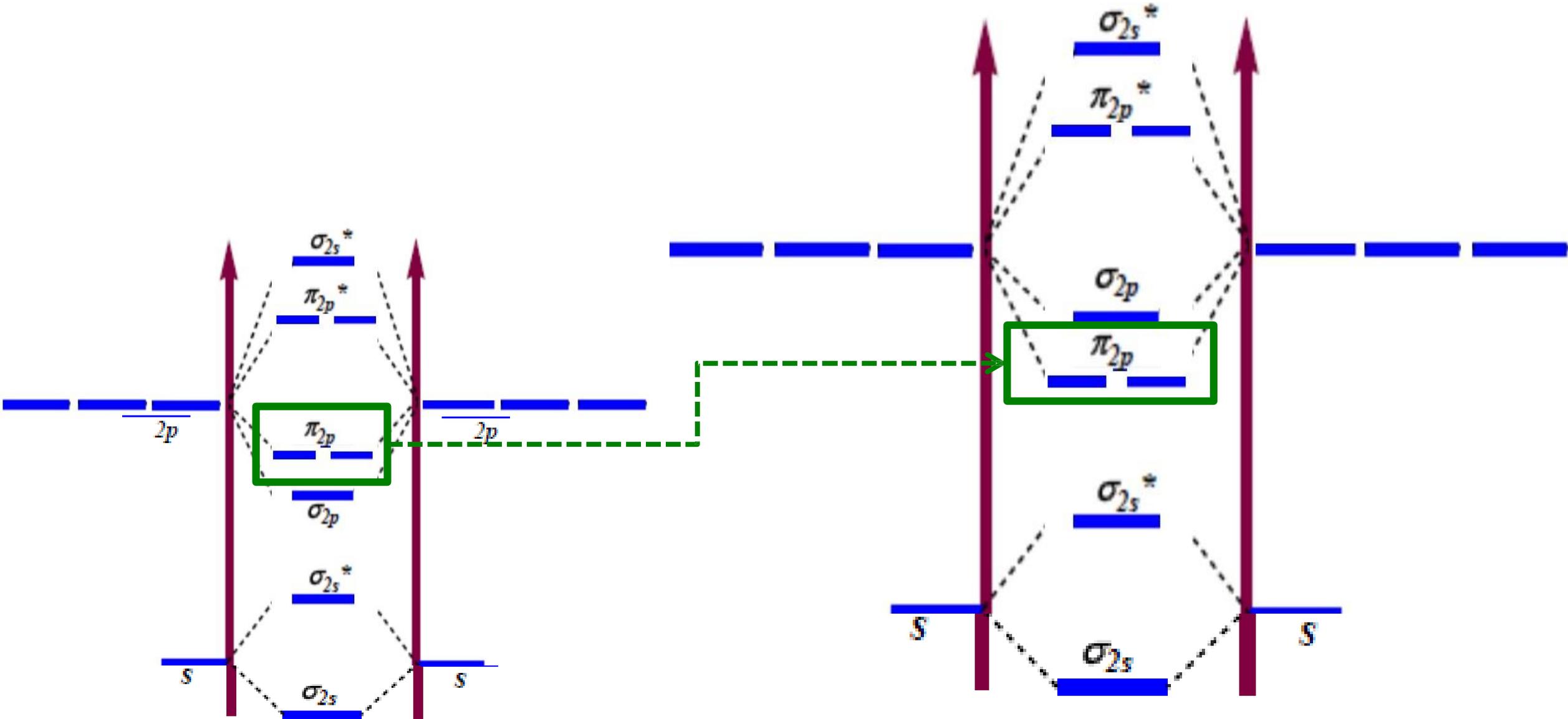
NIVELES DE ENERGÍA

- Sólo los OA de energía similar interactúan para formar OM
- Cuando los OA en el orbital p están parcialmente llenos, como en los átomos de B, C y N, las repulsiones son pequeñas, así que las energías $2p$ están mucho más cercanas a las energías $2s$
- Como resultado, suceden algunas combinaciones entre los orbitales $2s$ de un átomo y el extremo de un orbital $2p$ del otro
- Esta combinación de orbitales disminuye la energía de los orbitales σ enlazante y antienlazante correspondientes a los orbitales s y aumenta la de los OM σ correspondientes a los orbitales p ; los orbitales π no se ven afectados

Teoría OM-CLOA

NIVELES DE ENERGÍA

B, C y N



Teoría OM-CLOA

Diagramas de OM para moléculas diatómicas heteronucleares:

Las moléculas diatómicas heteronucleares son aquellas compuestas por dos átomos diferentes

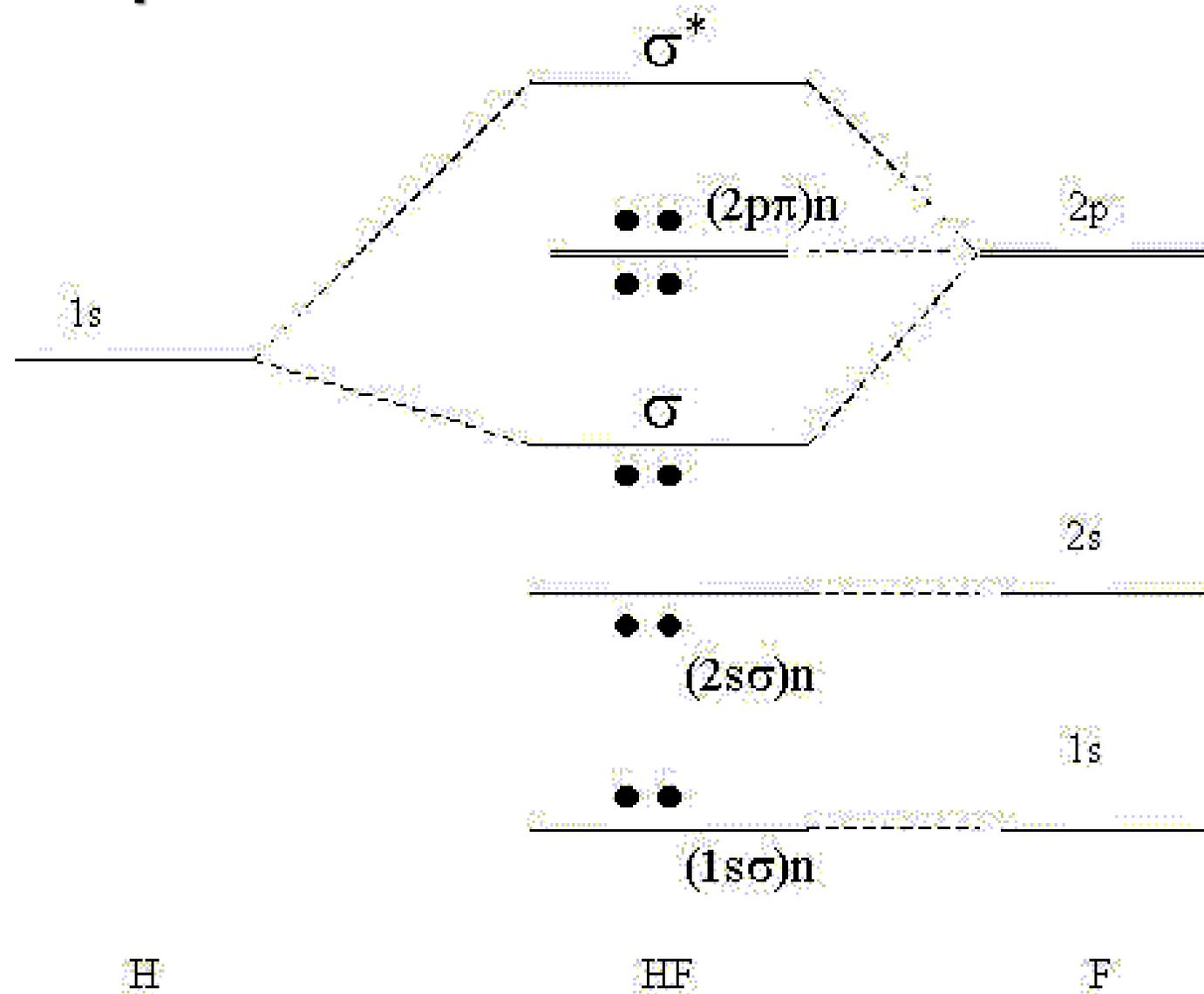
Estas tienen diagramas de OM asimétricos debido a que los orbitales atómicos de los dos átomos tienen energías distintas

Los átomos con mayor carga nuclear efectiva mantienen unidos sus electrones más cerca del núcleo y así tienen orbitales atómicos de **menor energía**

Una mayor Z_{ef} también le otorga a estos átomos mayor electronegatividad

Teoría OM-CLOA

Diagramas de OM para moléculas diatómicas heteronucleares:



Tarea 4

Comienza 14/05

20:00 h

