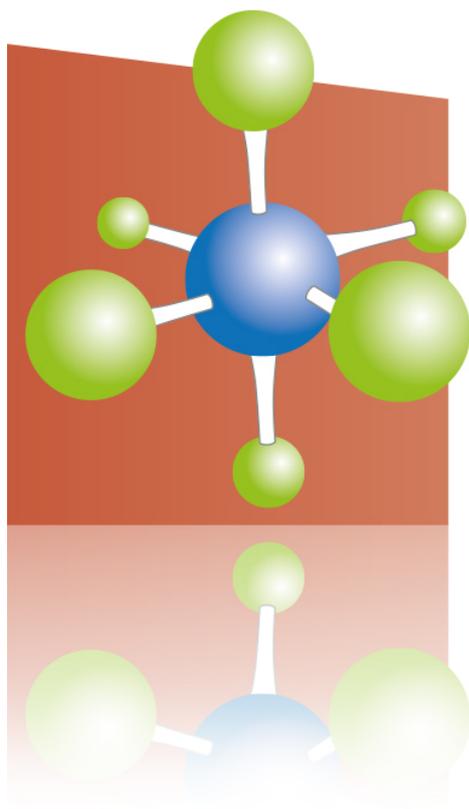


QUÍMICA

[G324]

BLOQUE I. ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

Tema 2. Introducción al enlace químico. El enlace covalente



Ana Carmen Perdigón Aller

Marina González Barriuso

Miguel García Iglesias

Departamento de Química e Ingeniería de
Procesos y Recursos

Este material se publica
bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



2 INTRODUCCIÓN AL ENLACE QUÍMICO. EL ENLACE COVALENTE

- 2.1 Introducción al enlace químico
- 2.2 Visión general de la teoría de Lewis
- 2.3 Introducción al enlace covalente
- 2.4 Resonancia
- 2.5 Excepciones a la regla del octeto
- 2.6 Geometría molecular

2.1 Introducción al enlace químico

Las fuerzas de atracción que unen a los átomos en los compuestos se llaman enlaces.

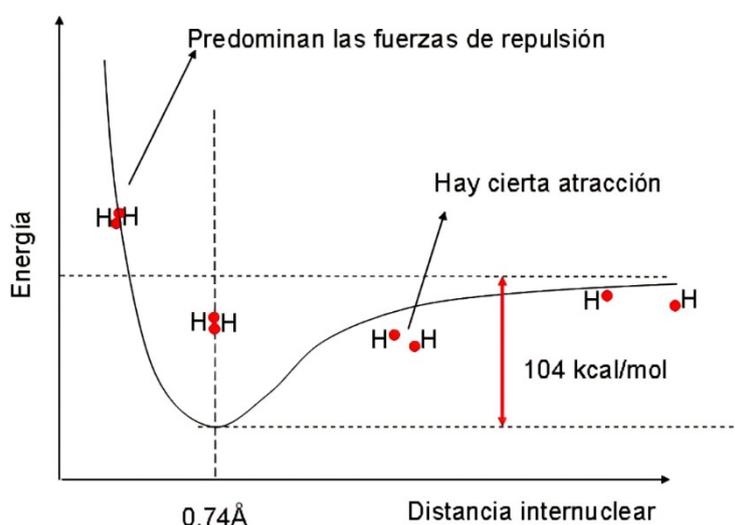


Figura 2.1. Cambio en la energía potencial de dos átomos de H respecto a la longitud de separación. En el punto de energía potencial mínima, la molécula de H₂ se encuentra en su estado más estable y la longitud del enlace es de 0,74 Å.

2.2 Visión general de la teoría de Lewis

G.N. Lewis, I. Langmuir y W. Kossel (1916-1919) formularon la siguiente propuesta: “Las configuraciones electrónicas de los átomos de los gases nobles son la causa de su inercia química y los átomos de los demás elementos se combinan entre sí para adquirir configuraciones electrónicas similares a las de los gases nobles”.

Ideas básicas de la teoría de Lewis:

1. Los electrones, especialmente los que están en la capa más externa o de valencia, juegan un papel fundamental en el enlace.
2. En algunos casos se transfieren electrones de un átomo a otro, formándose iones positivos y negativos que se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas denominadas enlaces iónicos.
3. En otros casos se comparten entre los átomos uno a más pares de electrones; esta compartición de electrones se denomina enlace covalente.

4. Los electrones se transfieren o comparten de modo que los átomos adquieran una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente se trata de una configuración de gas noble con ocho electrones más externos que constituyen un octeto.

En sentido estricto sólo es aplicable a los elementos del segundo periodo.

Un **símbolo de Lewis** consiste en un símbolo químico que representa el núcleo y los electrones más internos de un átomo. Los **puntos** situados alrededor del símbolo representan los electrones de valencia más externos (orbitales de n más alto).

2.3 Introducción al enlace covalente

Se denomina molécula a un conjunto finito de átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes. El **enlace covalente** consiste en la compartición de dos electrones por dos átomos. Cada electrón es atraído por los núcleos de ambos átomos. El enlace se establece entre por compartición de electrones entre elementos no metálicos de semejante electronegatividad. Se trata de un enlace direccional. Se ordenan en moléculas discretas (excepcionalmente redes).

1. **Longitud de enlace**: distancia entre dos núcleos unidos mediante un enlace covalente.
2. **Ángulo de enlace**: ángulo formado por enlaces adyacentes.
3. **Fuerza de enlace**: es la energía necesaria para romper un enlace. Enlace fuerte > 800 kJ/mol, enlace intermedio ~ 500 kJ/mol, enlace débil <200 kJ/mol.

El **orden de enlace** es el número de pares de electrones que contribuyen al enlace entre dos átomos. Se denomina **enlace sencillo** cuando los átomos comparten un par de electrones, **enlace doble** si comparten dos pares de electrones y **enlace triple** si comparten tres pares de electrones. Los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles y éstos más fuertes que los enlaces sencillos. La longitud de enlace disminuye con la multiplicidad.

Según la teoría de Lewis se denomina **par enlazante** a los electrones que constituyen un enlace covalente y **par solitario** a los pares de electrones que no intervienen en el enlace.

Un enlace covalente en el que uno de los átomos contribuye con ambos electrones al par compartido se llama **enlace covalente coordinado o dativo**.

Estrategia para escribir estructuras de Lewis:

1. Determinar el número total de electrones de valencia de la estructura.
2. Identificar el átomo o átomos centrales y los átomos terminales.
3. Escribir el esqueleto estructural adecuado y unir los átomos del esqueleto mediante enlaces covalentes simples.
4. Por cada enlace del esqueleto, restar dos electrones del número total de electrones de valencia.

5. Con los electrones de valencia restantes completar primero los octetos de los átomos terminales y después completar los octetos del átomo o átomos centrales.
6. Si falta por completar algún octeto de los átomos centrales, distribuir los electrones de los pares solitarios de los átomos terminales formando enlaces covalentes múltiples con los átomos centrales.

Carga formal del átomo = nº electrones de valencia – nº electrones solitarios – $\frac{1}{2}$ nº electrones enlazantes.

Reglas para calcular la carga formal:

1. En una molécula neutra la suma de las cargas formales de los átomos es 0. En una especie iónica la suma de las cargas formales será igual a la carga del ión.
2. Las cargas formales deben ser tan pequeñas como sea posible.
3. Las cargas formales negativas deben estar sobre los elementos más electronegativos.
4. Estructuras de Lewis con cargas formales del mismo signo sobre átomos adyacentes son poco probables.

Según la distribución de las cargas formales elegiremos la estructura de Lewis más probable.

2.4 Resonancia

Existen moléculas en las que son posibles más de dos estructuras resonantes de la misma energía de modo que no hay forma de decidir cuál es la estructura correcta. Las estructuras de Lewis posibles en estos casos son **estructuras equivalentes**. Cuando hay varias estructuras equivalentes, ninguna de ellas describe de modo correcto las propiedades moleculares. La fusión de las estructuras equivalentes se denomina resonancia y a la estructura de Lewis resultante **híbrido de resonancia**.

2.5 Excepciones a la regla del octeto

Especies con número impar de electrones. Si el número de electrones de valencia en una estructura de Lewis es impar, debe haber electrones desapareados en alguna parte de la estructura. La presencia de electrones desapareados hace que las especies con un número impar de electrones sean paramagnéticas.

Moléculas hipovalentes. El número de especies con octetos incompletos se limita a algunos compuestos del berilio, boro y aluminio.

Moléculas hipervalentes. Existen estructuras de Lewis que rompen la regla del octeto y tienen 10 o incluso 12 electrones de valencia alrededor del átomo central. Las moléculas con capas de valencia expandidas suelen estar formadas por átomos no metálicos situados a partir del tercer periodo enlazados a átomos extremadamente electronegativos.

2.6 Geometría molecular

Las estructuras de Lewis no indican la forma de la molécula. Para ello recurrimos a un modelo muy sencillo pero eficaz.

Teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (RPECV o VSPR)
(N.V. Sidgwick, H.E. Powell y refinado por R.J. Gillespie y R.S. Nyholm)

El fundamento de este modelo es la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí y explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares.

Existen tres reglas generales para la aplicación del modelo VSPR.

1. Al considerar la repulsión de los pares electrónicos, los enlaces dobles y triples se pueden tratar como si fueran enlaces sencillos.
2. Si una molécula tiene dos o más estructuras resonantes, podemos aplicar el modelo a cualquiera de ellas. Por lo general, las cargas formales no se muestran.
3. La geometría molecular viene definida por la distribución espacial de los átomos que integran la molécula.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

MOLÉCULAS SIN PARES DE ELECTRONES LIBRES				
BeCl_2	BF_3	CH_4	PCl_5	SF_6
2 pares de e ⁻ de enlace	3 pares de e ⁻ de enlace	4 pares de e ⁻ de enlace	5 pares de e ⁻ de enlace	6 pares de e ⁻ de enlace
180°	120°	109.5°	90 y 120°	90°
Lineal	Triangular plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica

Figura 2.2. Distribución de los pares electrónicos alrededor de un átomo central en una molécula y geometría de algunas moléculas sencillas en las que el átomo central no tiene pares libres.

Moléculas en las que el átomo central tiene pares de electrones libres

Repulsión de par libre vs. par libre > repulsión de par libre vs. par enlazante > repulsión de par enlazante vs. par enlazante.

Denominación de las estructuras de moléculas

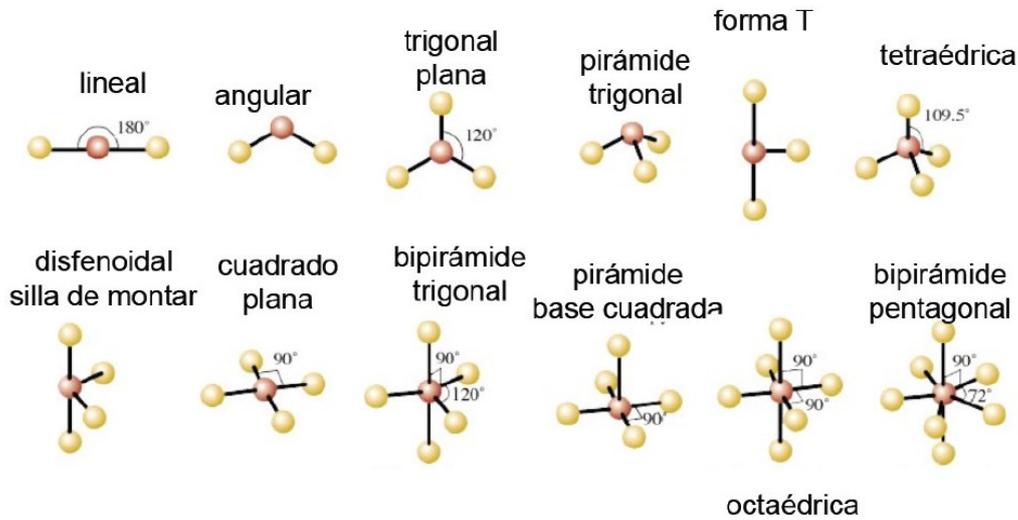
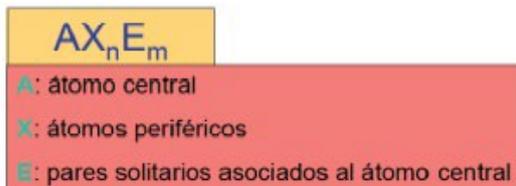


Figura 2.3. Denominación de las diferentes geometrías moleculares obtenidas a partir de las geometrías ideales.



Algunas geometrías comunes

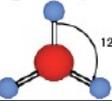
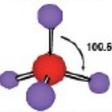
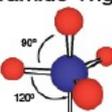
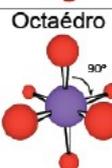
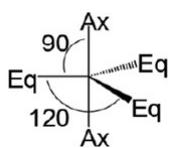
PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
2	Lineal  Triángulo equilátero	AX ₂	Lineal	BeH ₂
3	 Tetraedro	AX ₃ AX ₂ E	Trigonal Plana Angular	BCl ₃ , AlCl ₃ SnCl ₂
4	 Bipirámide Trigonal	AX ₄ AX ₃ E AX ₂ E ₂ AXE ₃	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal	CH ₄ , SiCl ₄ NH ₃ , PCl ₃ H ₂ O, SCl ₂ HF
5	 Octaedro	AX ₅ AX ₄ E AX ₃ E ₂ AX ₂ E ₃	Bipirámide Trigonal Disfenoidal Forma de T Lineal	PCl ₅ , AsF ₅ SF ₄ ClF ₃ XeF ₂
6		AX ₆ AX ₅ E AX ₄ E ₂	Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana	SF ₆ BrF ₅ XeF ₄

Figura 2.4. Geometría de moléculas en los cuales el átomo central tiene uno o más pares libres.

Moléculas derivadas de la geometría bipirámide trigonal:

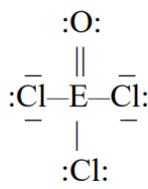


- Las posiciones axial (Ax) y ecuatorial (Eq) no son equivalentes
- La repulsión PS-PS es muy fuerte a 90°
- Los pares solitarios E tienden a situarse en las posiciones Ecuatoriales donde la separación es de 120°

Efecto de la diferencia de electronegatividad entre el átomo central y los ligandos. El volumen de un par electrónico de enlace disminuye al aumentar la electronegatividad del ligando.

PROBLEMAS

- Escribe las estructuras de Lewis de a) CCl_4 ; b) COCl_2 ; c) ONF ; d) NF_3 ; e) ión tetrahidroborato, BH_4^- ; f) ión hipobromito, BrO^- ; g) ión amida, NH_2^- .
- Escribe la estructura de Lewis completa de los siguientes compuestos: a) formaldehído, HCHO ; b) metanol, CH_3OH ; c) glicina, $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, el más simple de los aminoácidos constituyentes de las proteínas; d) metanetiolo, CH_3SH ; e) disulfuro de carbono, CS_2 ; f) diclorometano, CH_2Cl_2 .
- La siguiente estructura de Lewis se dibujó para un elemento E del periodo tercero. Identifica el elemento.



- Escribe las estructuras de Lewis que contribuyen al híbrido de resonancia del cloruro de nitrilo, ClNO_2 .
- Determina la carga formal de cada átomo en las siguientes moléculas. Identifica la estructura de menor energía de cada par.



- Dibuja la estructura de Lewis, que incluya las contribuciones típicas a la estructura de resonancia (donde sea apropiado, considere la posibilidad de la extensión del octeto), para: a) ión sulfito; b) ión sulfito de hidrógeno; c) ión perclorato; d) ión nitrito.
- Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas o iones y calcula el número de electrones que rodean al átomo central: a) SF_6 ; b) XeF_2 ; c) AsF_6^- ; d) TeCl_4 .

8. Utilizando las estructuras de Lewis y VSEPR, predecir la forma geométrica de: a) tetracloruro de azufre; b) tricloruro de yodo; c) IF_4^- ; d) trióxido de xenón.
9. Sabiendo que una de las siguientes moléculas es lineal, las otras angular, plana, tetraédrica y octaédrica. Indica y justifica la forma correcta de cada una de ellas, a) H_2S ; b) N_2O_4 ; c) HCN ; d) SbCl_6^- ; e) BF_4^- .