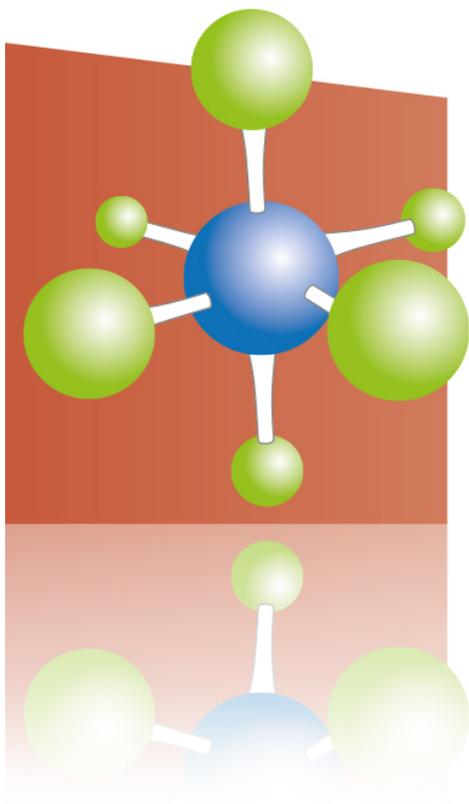


QUÍMICA

(G324)

BLOQUE I. ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

Tema 3. El enlace covalente (II)



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/)



3 EL ENLACE COVALENTE (II)

- 3.1 Limitaciones de la teoría de Lewis
 - 3.2 Teoría de orbitales moleculares
 - 3.3 Teoría del enlace de valencia
 - 3.4 Polaridad de las moléculas covalentes
-

3.1 Limitaciones de la teoría de Lewis

El modelo RPECV, basado sobre todo en las estructuras de Lewis, proporciona un método relativamente sencillo y directo para predecir la geometría de las moléculas. Pero la teoría de Lewis del enlace químico no explica por qué existen los enlaces químicos, asume que cada par de electrones de enlace se localiza entre los dos átomos unidos. **Se trata, por tanto, de un modelo de enlace localizado.**

Limitaciones de la teoría de Lewis: paramagnetismo del O₂; la naturaleza diferente de los enlaces de H₂ (E. disociación = 436,4 kJ/mol y distancia de enlace = 74 pm) y del F₂ (E. disociación = 150,6 kJ/mol y distancia de enlace = 142 pm); resonancia.

Para una explicación más completa de la formación del enlace químico debemos recurrir a la mecánica cuántica. La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger es imposible para moléculas polielectrónicas, por lo que se precisa recurrir a algunas aproximaciones basadas en dos modelos. Ninguna teoría explica a la perfección todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas propiedades moleculares que se observan.

La teoría del enlace de valencia (TEV) supone que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. La TEV concibe el enlace formado compartiendo pares de electrones localizados entre los átomos enlazados e implica un solapamiento de los orbitales atómicos. Los pares de electrones solitarios se localizan sobre átomos concretos. Carece de capacidad predictiva.

La teoría de orbitales moleculares (TOM) propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos (OM). Los electrones de valencia se sitúan en los OM que se distribuyen sobre la molécula (deslocalización).

3.2 Teoría de orbitales moleculares

La teoría de orbitales moleculares describe los enlaces covalentes en términos de OM, que son el resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan. Los electrones de valencia de la molécula se sitúan en los OM que se distribuyen por toda la molécula. Un OM es una descripción matemática de la región del espacial donde la probabilidad de encontrar un electrón es alta.

Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. De acuerdo con la teoría de OM, la interacción de los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno conduce a la formación de dos OM. Un orbital molecular enlazante (σ_{1s}) tiene menor energía y mayor estabilidad

que los orbitales atómicos que lo formaron. Un OM antienlazante (σ_{1s}^*) tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron.

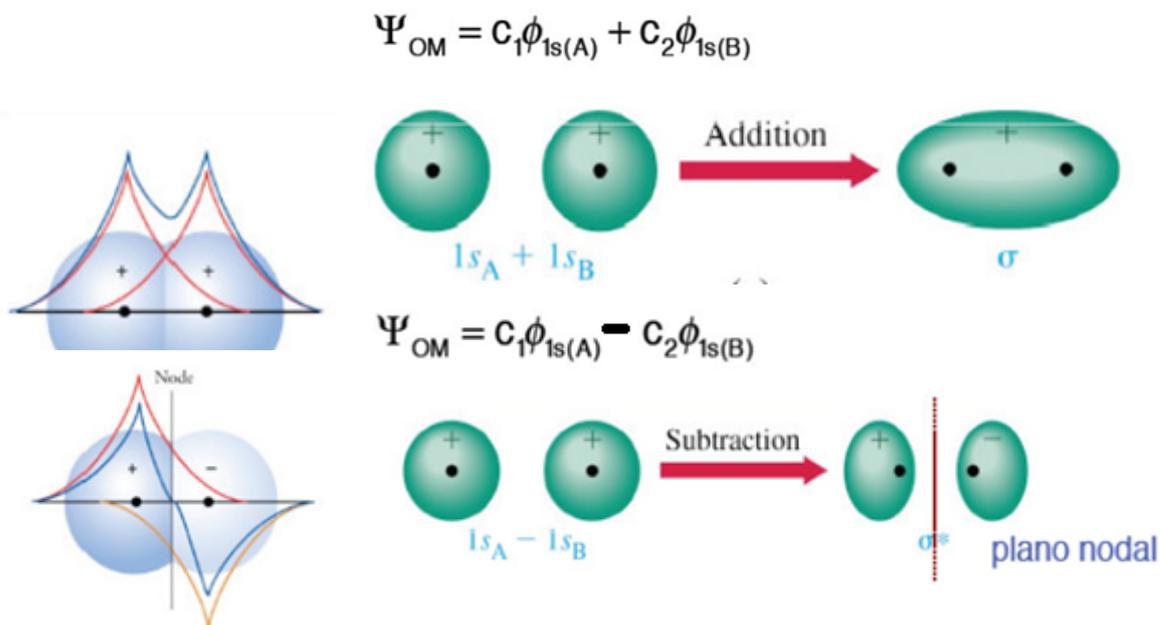


Figura 3.1. Diagrama de interferencias entre los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno.

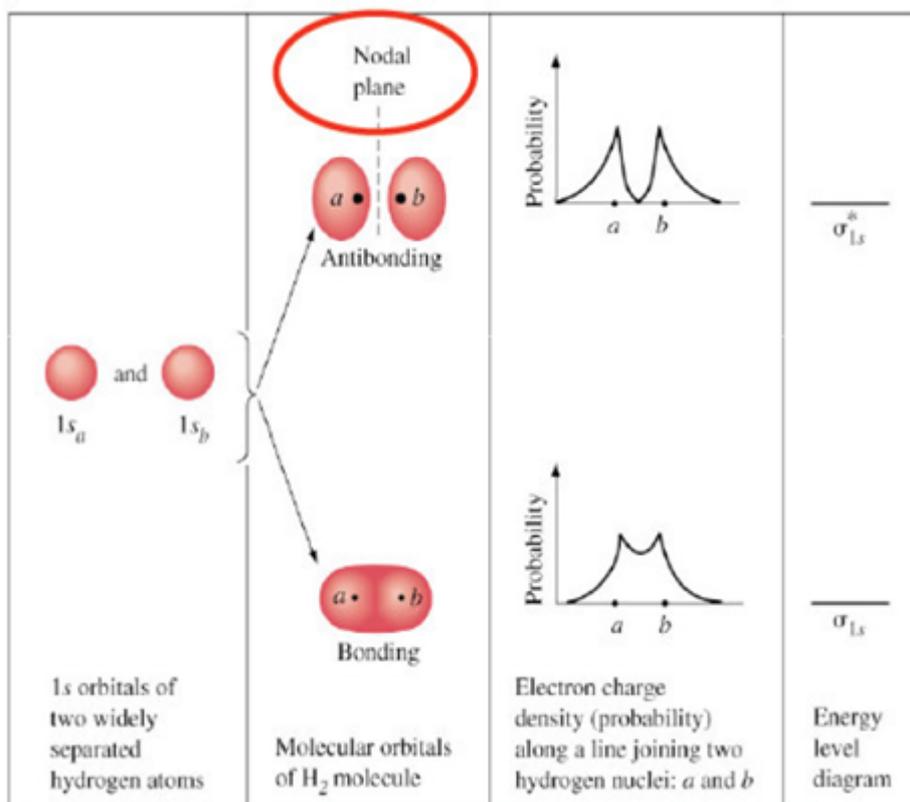


Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía de los OM en la molécula de H₂.

En los OM enlazantes, la densidad electrónica es máxima entre los núcleos de los átomos que se enlazan. En los OM antienlazantes la densidad electrónica disminuye hasta cero

entre los núcleos. La formación de OM enlazantes corresponde a una interferencia constructiva donde el aumento de la amplitud conlleva a un aumento de la densidad electrónica entre los dos núcleos. La formación de OM antienlazantes corresponde a una interferencia destructiva donde la disminución de la amplitud conlleva a una disminución de la densidad electrónica entre los dos núcleos. Para que los orbitales atómicos se combinen tienen que tener una energía similar y una simetría adecuada para que la interacción sea eficaz.

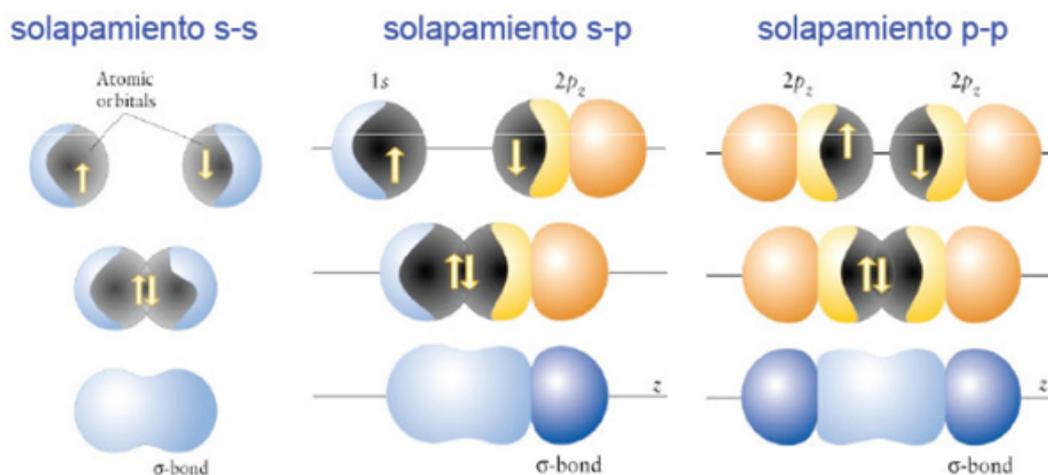
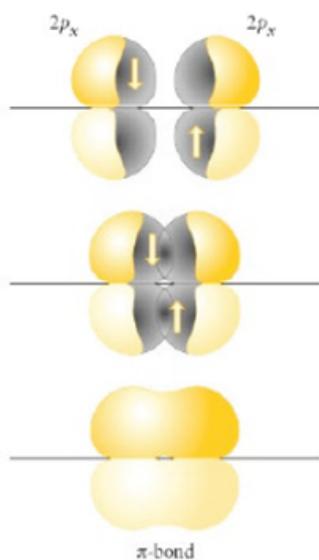


Figura 3.3. Formación de OM σ a partir de la interacción frontal de orbitales atómicos s-s, s-p y p-p.

En un orbital σ la densidad electrónica se concentra simétricamente en torno a la línea internuclear de los átomos que se enlazan. En un orbital π la densidad electrónica se sitúa por encima y por debajo de la línea que por la que se enlazan los átomos.

Dado que el solapamiento lateral es menos eficaz que el frontal, los enlaces π son más débiles que los σ .

Figura 3.4. Formación de OM π a partir de la interacción lateral de orbitales atómicos p-p.



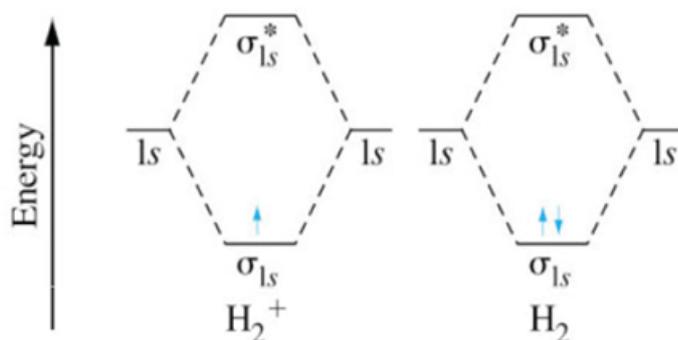
Configuraciones electrónicas de los OM

El procedimiento para determinar la configuración electrónica de una molécula es análogo al que utilizamos para determinar la configuración electrónica de los átomos.

1. El número de OM que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Cuanto más estable es el OM enlazante menos estable es el orbital molecular antienlazante correspondiente.
3. El llenado de los OM se realiza siguiendo el principio de Aufbau, de menor a mayor energía.
4. Cada orbital puede alojar dos electrones con espines antiparalelos, de acuerdo con el principio de

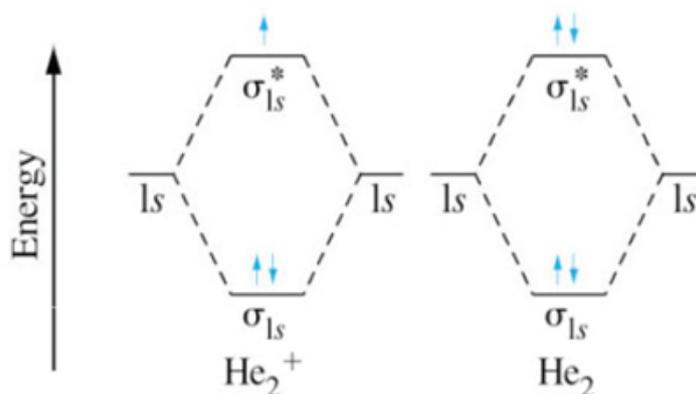
exclusión de Pauli.

5. Cuando se agregan electrones a OM de la misma energía (degenerados), sus espines se orientan de forma paralela (regla de Hund).
6. **El orden de enlace (OE)** de una molécula se define como el número de pares de electrones situados en OM enlazantes menos el número de pares de electrones situados en OM antienlazantes.
7. El OE define la estabilidad de la molécula. La molécula será estable si presenta un OE mayor que 0. $OE = \frac{1}{2} (n^{\circ} \text{ el. en OM enlazantes} - n^{\circ} \text{ el. en OM antienlazantes})$



Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)	Distancia enlace (pm)
H ₂ ⁺	1	(σ _{1s}) ¹	1/2	255	106
H ₂	2	(σ _{1s}) ²	1	436	74

Figura 3.4. Diagrama de energía de OM para el ión H₂⁺ y la molécula H₂



Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)	Distancia enlace (pm)
He ₂ ⁺	3	(σ _{1s}) ² (σ* _{1s}) ¹	1/2	251	108
He ₂	4	(σ _{1s}) ² (σ* _{1s}) ²	0	-	-

Figura 3.5. Diagrama de niveles de energía de OM para el ión He₂⁺ y la molécula He₂. La molécula de He₂ no es una especie estable.

Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo

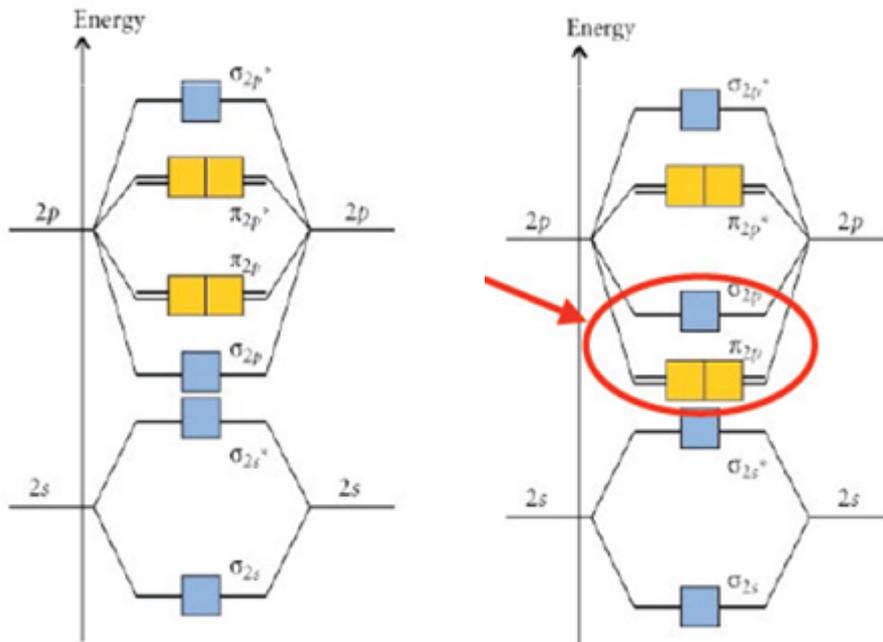


Figura 3.6. Diagramas de energía de los OM para átomos pesados, O_2 y F_2 (izquierda) y para átomos ligeros, B_2 , C_2 , N_2 (derecha). El orden de los orbitales $\sigma(2p)$ y $\pi(2p)$ se encuentra invertido.

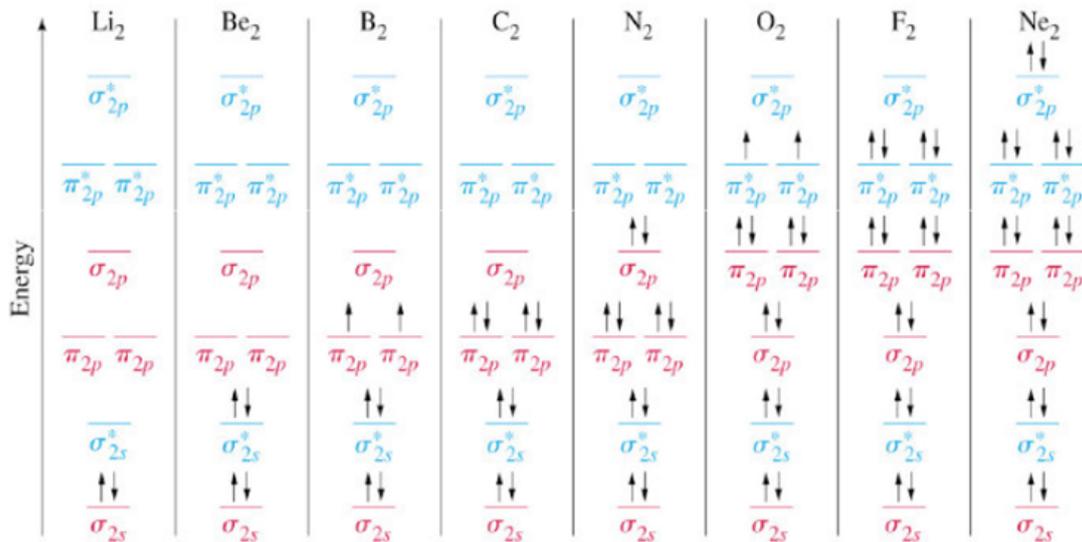


Figura 3.7. Diagramas de energía y distribución de los electrones para moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo.

Las energías de enlace en moléculas A_2 del mismo grupo del sistema periódico disminuye al aumentar el número cuántico principal de los orbitales atómicos que se combinan, debido a que el solapamiento entre orbitales es menos efectivo al aumentar n .

O ₂	Configuración electrónica $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*=\pi_{2pz}^*)^2$ Orden de Enlace: $OE = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2$ Paramagnética
N ₂	Configuración electrónica $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\sigma_{2px})^2$ Diamagnética Orden de Enlace: $OE = \frac{1}{2}(10 - 4) = 3$
F ₂	Configuración electrónica Diamagnética $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*=\pi_{2pz}^*)^4$ Orden de Enlace: $OE = \frac{1}{2}(10 - 8) = 1$

Figura 3.8. Ejemplos de configuraciones electrónicas de algunas moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo.

Moléculas diatómicas heteronucleares

Los diagramas de energía ya no son simétricos. Si la molécula está formada por átomos con un Z similar (CO, NO, CN⁻) la asimetría no es pronunciada y la estructura electrónica es similar a la de las moléculas homonucleares.

Para moléculas diatómicas heteronucleares AB donde $\chi_{(A)} > \chi_{(B)}$ y $Z(A) > Z(B)$, los orbitales atómicos de A son más profundos que los de B. Los OM enlazantes presentan una contribución mayor de los orbitales atómicos del átomo de mayor χ y los OM antienlazantes presentan una mayor contribución de los orbitales atómicos del átomo de menor χ .

3.3 Teoría del enlace de valencia

La teoría del enlace de valencia (TEV) supone que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Empezamos el estudio de la teoría del enlace de valencia considerando la formación de la molécula de H₂. El enlace covalente se forma como consecuencia del solapamiento de los orbitales 1s de los átomos de H. En la región del enlace se produce una elevada densidad electrónica. Cuanto mayor es el solapamiento mayor es la fuerza del enlace. Se trata de un modelo de electrones localizados.

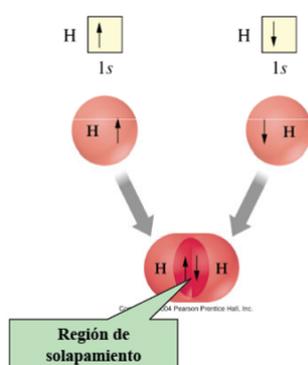


Figura 3.9. esquema de la formación de la molécula de hidrógeno según le TEV.

De manera semejante, la formación de la molécula de HF se explica a partir del solapamiento del orbital 1s del H con el orbital 2p del F. Debido a que los orbitales implicados en el enlace no son siempre los mismos se explica la diferencia en las energías y distancias de enlace.

Para explicar los enlaces de moléculas poliatómicas la TEV utiliza el concepto de **orbitales híbridos**. Los orbitales

híbridos son orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del átomo central se combinan entre sí. Posteriormente, se produce el solapamiento de estos orbitales híbridos con los orbitales de los átomos periféricos para formar los enlaces.

Hibridación sp^3 . Molécula de metano. Conocemos los datos estructurales de la molécula. Presenta 4 enlaces σ C-H equivalentes. Se trata de una molécula con geometría tetraédrica con un ángulo de enlace H-C-H = $109,5^\circ$.

Se generan para el átomo de carbono 4 orbitales híbridos sp^3 equivalentes mezclando el orbital 2s con los tres orbitales 2p.

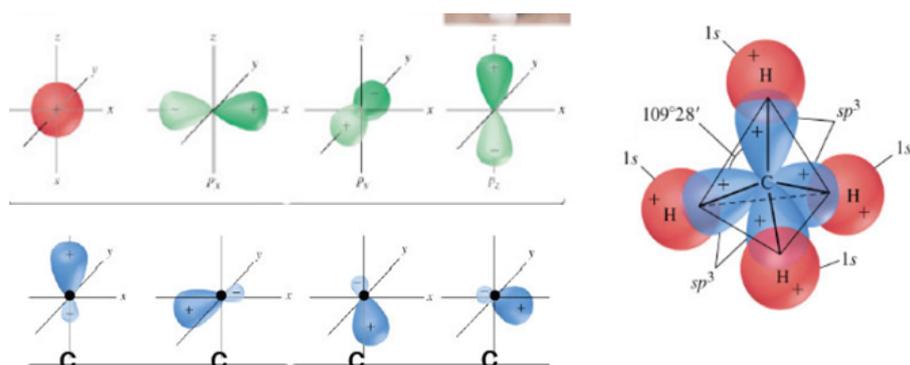


Figura 3.10. Formación de los cuatro orbitales híbridos sp^3 a partir de un orbital 2s y tres orbitales 2p. Los orbitales sp^3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro. Formación de los 4 enlaces covalentes entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1s del hidrógeno.

Molécula de NH_3 .

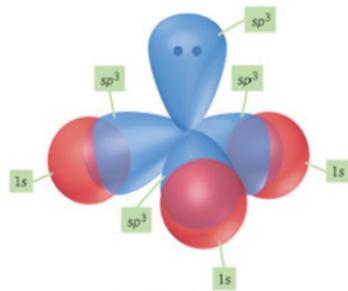


Figura 3.11. El átomo de N presenta hibridación sp^3 . Tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces al solapar con tres orbitales 1s del H. El cuarto orbital sp^3 está ocupado por el par de electrones libre del nitrógeno. La repulsión entre el par de electrones libres y los electrones de los orbitales hace que disminuyan los ángulos de enlace HNH de $109,5^\circ$ a $107,3^\circ$.

Hibridación sp^2 . Molécula BH_3

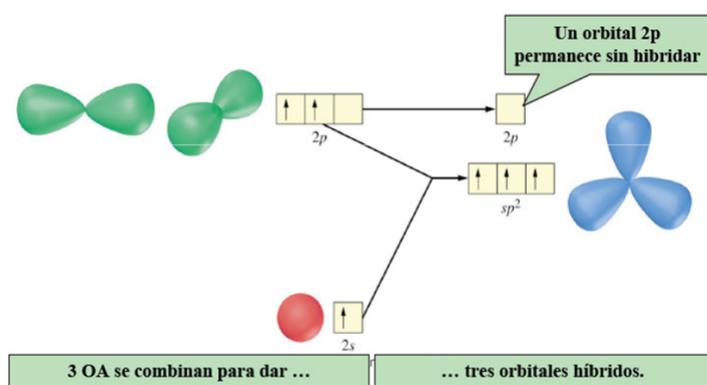


Figura 3.12. Formación de orbitales sp^2 .

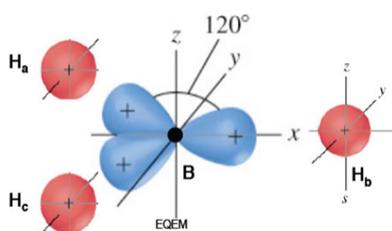


Figura 3.13. Los orbitales híbridos sp^2 del boro se solapan con los orbitales 1s del hidrógeno.

Hibridación sp . Molécula de BH_2

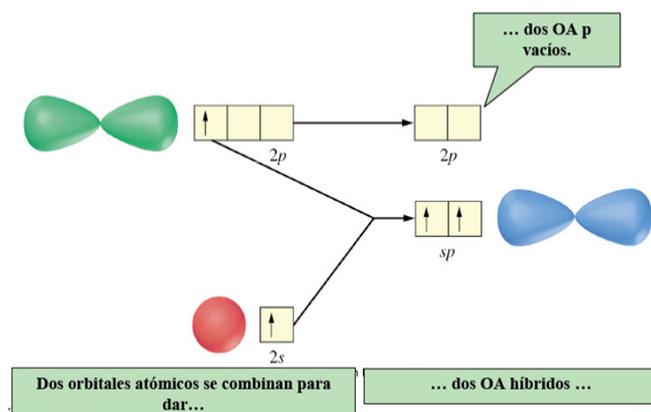


Figura 3.14. Formación de orbitales sp . Orbitales híbridos y su forma geométrica.

TABLE 3.2 Hybridization and Molecular Shape*

Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetrahedral	4	sp^3	4
trigonal bipyramidal	5	sp^3d	5
octahedral	6	sp^3d^2	6

*Other combinations of s -, p -, and d -orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

Procedimiento para la hibridación de orbitales atómicos

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula.
2. Se predice la distribución global de los pares de electrones (tanto los pares enlazantes como los pares libres) utilizando el modelo VSEPR.
3. Se deduce la hibridación del átomo central relacionando la distribución de los pares de electrones con la distribución de los orbitales híbridos que se indican en la tabla.

Aplicación de la teoría del enlace de valencia a los enlaces múltiples

Molécula de eteno.

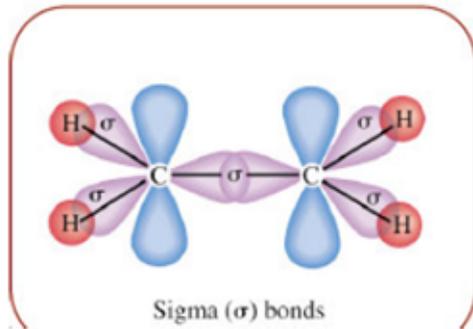
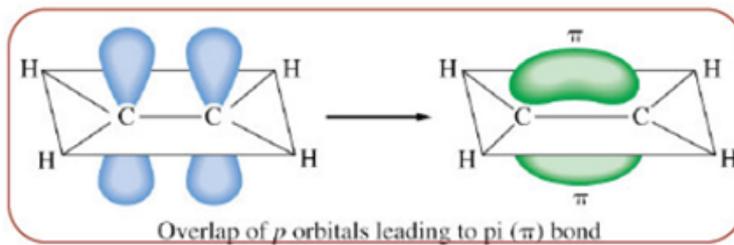


Figura 3.15. Cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces σ C-C y C-H en el plano xy . Cada átomo de carbono utiliza el orbital atómico p_z para formar un enlace π .



Molécula de etino

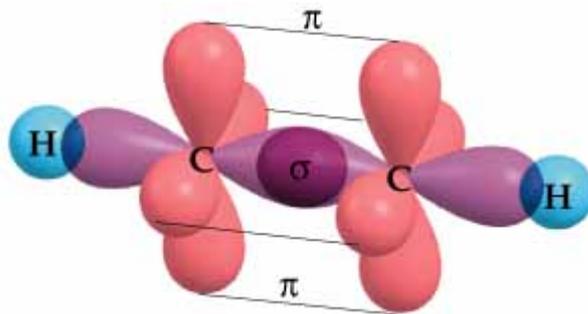


Figura 3.16. Cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos sp para formar enlaces σ C-C y C-H. Cada átomo de carbono utiliza los orbitales atómicos p_x y p_z para formar dos enlaces π .

Molécula de benceno.

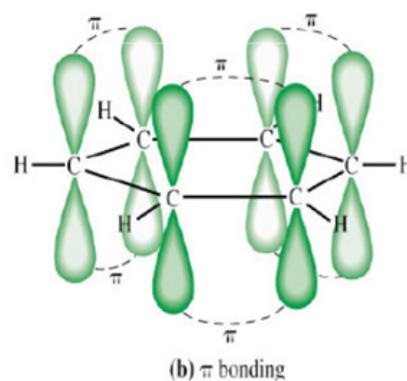
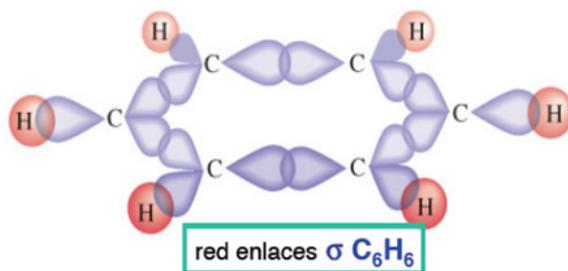
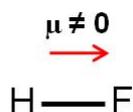


Figura 3.17. Cada átomo de carbono usa orbitales híbridos sp^2 para el enlace C-C y C-H. Los orbitales híbridos sp^2 de un carbono se solapa con un orbital atómico $1s$ de un H y con los orbitales híbridos sp^2 de otros dos C vecinos. Cada átomo de C dispone de un orbital atómico p_z para formar un enlace π .

3.4. Polaridad de las moléculas covalentes

El HF es un compuesto covalente con un enlace polar. Existe un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F debido a el átomo de F es más electronegativo que el átomo de H.

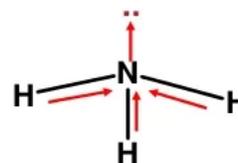
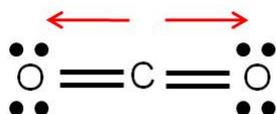


Una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace es su momento dipolar (μ),

$\mu = Qxr$ (carga por la distancia entre las cargas).

Las moléculas diatómicas que contienen átomos de elementos diferentes tienen momento dipolar y son moléculas polares. Las moléculas diatómicas que contienen átomos del mismo elemento no presentan momento dipolar y son moléculas no polares.

El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presente un momento dipolar. El momento dipolar de la molécula de completa es la resultante de los momentos de enlace.



Molécula lineal, no tiene momento dipolar. Molécula pirámide trigonal, molécula polar

PROBLEMAS

1. ¿Esperarías que existiera la molécula de Be_2 ? Razona la respuesta utilizando un diagrama de OM.
2. Dibuja un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares y determina el orden de enlace esperado para las siguientes especies diatómicas; a) B_2 ; b) B_2^- ; c) B_2^+ . Indica si cada molécula o ion será paramagnético o diamagnético. Si es paramagnético, diga la cantidad de electrones no apareados.
3. La configuración electrónica del estado fundamental del ion C_2^{n-} es $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$. ¿Cuál es la carga sobre el ion y cuál es su orden de enlace?
4. Establece la hibridación del átomo que figura en letra negrita en cada una de las siguientes moléculas: BeCl_2 ; BH_3 ; BH_4^- ; SiF_4 ; AsF_3 ; BrF_3 ; SeF_3^+ ; PCl_4^+ ; PCl_6^- .
5. Describe la estructura de la molécula de formaldehído, CH_2O , en términos de orbitales híbridos, ángulo de enlace y enlaces σ y π . El átomo de C es el átomo central al que se unen los otros tres átomos.
6. El fósforo blanco P_4 , es un reactivo que estalla en llamas en el aire. Los cuatro átomos del P_4 forman un tetraedro en el que cada átomo de P está conectado a los otros

tres átomos de P. a) asignar un esquema de hibridación a la molécula de P_4 . b) la molécula de P_4 , ¿es polar o no polar?