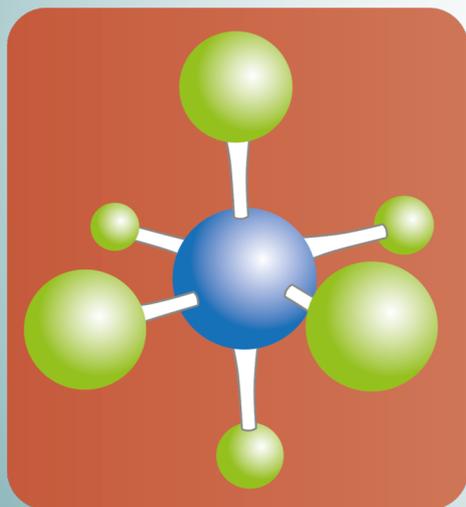


# Química

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/)



## TEMA 3. EL ENLACE COVALENTE (II)

1. Limitaciones de la teoría de Lewis.
2. Teoría de orbitales moleculares.
3. Teoría del enlace de valencia
4. Polaridad de las moléculas covalentes

## 1. Limitaciones de la teoría de Lewis

### LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE LEWIS

- Ventaja: aplicada conjuntamente con la teoría RPECV permite dilucidar geometrías moleculares.
- Modelo incorrecto, asume que cada par de electrones enlazantes se localiza entre los dos átomos unidos. **Modelo de enlace localizado.**
- No explica situaciones como:
  - Paramagnetismo del oxígeno,  $O_2$
  - La naturaleza diferente del enlace  $H_2$  y  $HF$ .
  - $BF_2^-$  es angular mientras que el  $BeH_2$  es lineal.
  - Resonancia

**NECESIDAD DE MODELOS MÁS ELABORADOS PARA ANALIZAR EL ENLACE COVALENTE, basados en la mecánica cuántica.**

**TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (TEV)**

*predice geometrías*

**TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES (TOM)**

## 1. Limitaciones de la teoría de Lewis

### Estructura de Lewis del O<sub>2</sub>

- El problema de la molécula de dioxígeno O<sub>2</sub>:
  - ◆ Orden de enlace 2
  - ◆ Una molécula par (12 e<sup>-</sup>) pero **paramagnética** (electrones desapareados)

¿Qué estructura de Lewis podemos proponer?

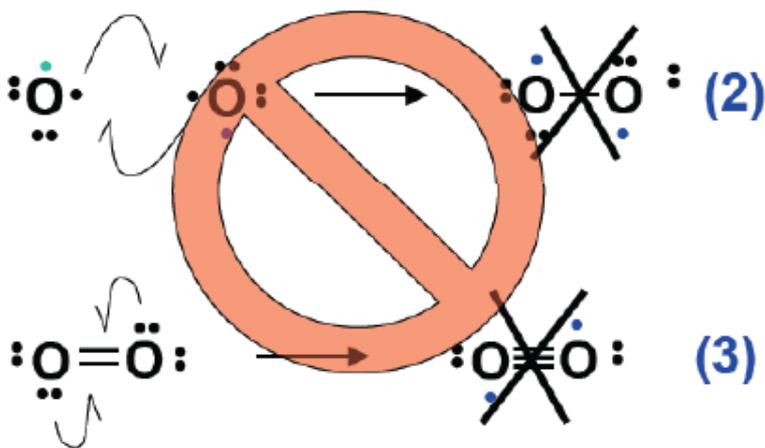


- **Estructura (1): distribución de Lewis mas racional**
  - compatible con la energía y longitud de enlace experimentales
  - incompatible con paramagnetismo (no deja electrones desapareados)

## 1. Limitaciones de la teoría de Lewis

### Estructura de Lewis del O<sub>2</sub>

- ◆ Otras alternativas para O<sub>2</sub> que no cumplen la regla del octeto pero que son paramagnéticas



No podemos proponer ninguna estructura de Lewis que sea compatible con los datos experimentales

- **Estructura (2) y (3):**
  - compatibles con paramagnetismo
  - incompatibles con la energía y longitud de enlace experimentales
- **Estructura (3):**
  - además no es viable porque.....
    - El átomo de O no dispone de 5 orbitales en la capa de valencia

La TOM **sí es capaz** de explicar tanto el orden de enlace como el paramagnetismo de la molécula de O<sub>2</sub>

## 1. Limitaciones de la teoría de Lewis

---

# TEV vs TOM

- TEV
  - Concibe el enlace formado compartiendo pares de electrones localizados entre átomos enlazados. Implica un solapamiento de los orbitales atómicos
  - Los pares solitarios se localizan sobre átomos concretos.
  - Sencilla pero limitada, al carecer de capacidad predictiva.
- TOM
  - Los Orbitales moleculares se generan mediante combinación de Orbitales Atómicos. La ocupación neta de orbitales enlazantes permite justificar la estabilidad de la molécula.
  - Los electrones de valencia se sitúan en los OM que se distribuyen sobre la molécula.
  - Resulta complicada cuando aborda moléculas grandes.

## 2. Teoría de orbitales moleculares

---

### TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES (TOM)

La teoría de enlace de valencia no puede explicar satisfactoriamente propiedades observadas en las moléculas. Por ejemplo, no puede explicar el paramagnetismo del  $O_2$ .

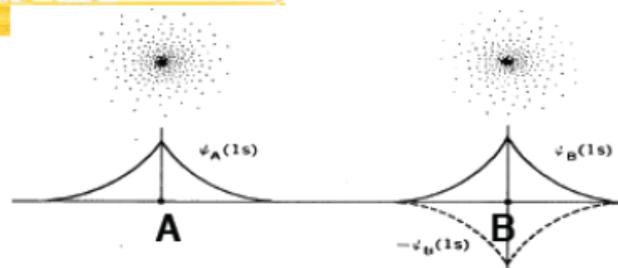
El magnetismo y otras propiedades de las moléculas se explican mediante la **teoría de orbitales moleculares**.

- Los orbitales moleculares (OM) se generan mediante la combinación de orbitales atómicos.
- Los electrones de valencia se sitúan en los OM que se distribuyen por toda la molécula.
- Un orbital molecular es una descripción matemática de la región espacial en la molécula donde la probabilidad de encontrar electrones es alta.
- Los OM son a las moléculas lo que los orbitales a los átomos.

## 2. Teoría de orbitales moleculares

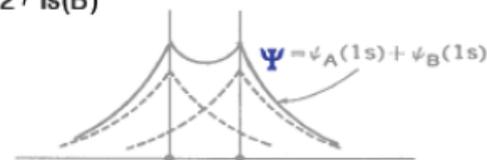
### Formación de los orbitales moleculares: H<sub>2</sub>

Funciones de onda de dos orbitales atómicos 1s de 2 átomos separados



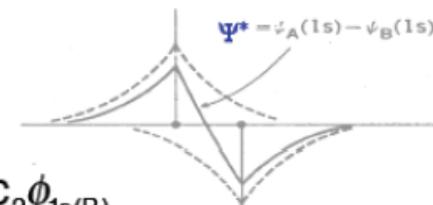
Combinación en fase de las dos funciones de onda: aumenta la densidad electrónica en la zona internuclear

$$C_1\phi_{1s(A)} + C_2\phi_{1s(B)}$$



Combinación en oposición de fase de las dos funciones de onda: disminuye la densidad electrónica en la zona internuclear

$$C_1\phi_{1s(A)} - C_2\phi_{1s(B)}$$

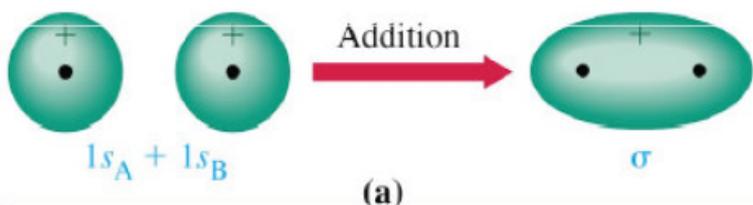


## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Formación de un OM enlazante

**Orbital enlazante**

cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan los mismos signos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas rojas) interfieren constructivamente para dar lugar a una región de mayor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



$$\Psi_{OM} = C_1\phi_{1s(A)} + C_2\phi_{1s(B)}$$

El OM  $\sigma_{1s}$  tiene una elevada densidad electrónica entre los núcleos. Esta densidad de carga es la responsable de la estabilización del sistema y explica la formación de la molécula

Los electrones del OM  $\sigma_{1s}$  mantienen unidos los átomos dando lugar a un enlace químico

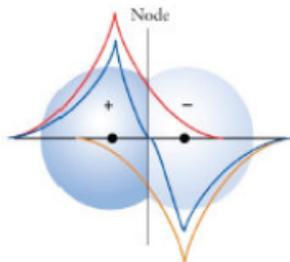
Características del OM  $\sigma_{1s}$

$\sigma_{1s}$  es un OM enlazante: de menor energía que los OA's de origen

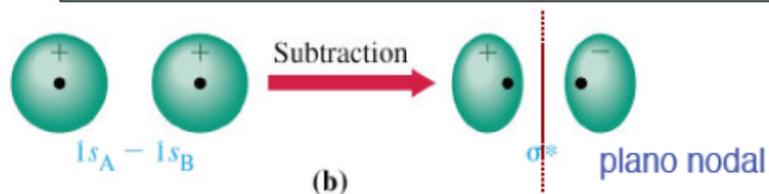
## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Formación de un OM antienlazante

Orbital antienlazante



cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan signos opuestos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas roja y amarilla) interfieren destructivamente para dar lugar a una región de menor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



Sustracción de las 2 funciones de onda 1s para formar 1 orbital molecular  $\sigma^*_{1s}$  dirigido según el eje internuclear.

En el OM  $\sigma^*_{1s}$  la densidad electrónica se concentra en la región exterior a la internuclear

los electrones del OM  $\sigma^*_{1s}$  hacen que los átomos de la molécula tiendan a separarse (se oponen al enlace)

Se genera un Plano Nodal: zona del espacio donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula

Características del OM  $\sigma^*_{1s}$

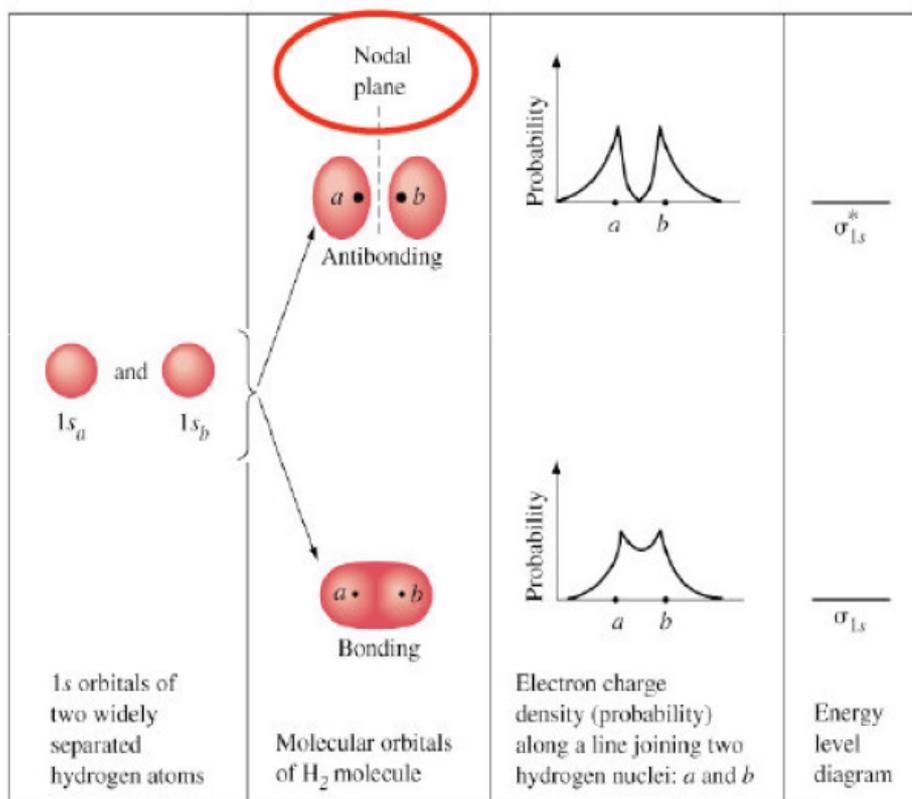
$\sigma^*_{1s}$  es un OM antienlazante: de mayor energía que los OA's de origen

$\sigma^*_{1s}$  tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear

$\sigma^*_{1s}$  es *ungerade*

2. Teoría de orbitales moleculares

Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes



Orbitales atómicos	Orbitales moleculares	Densidad electrónica
--------------------	-----------------------	----------------------

**Orbital antienlazante**

La densidad electrónica en la zona internuclear disminuye por lo que los átomos experimentan una repulsión electrostática

**Orbital enlazante**

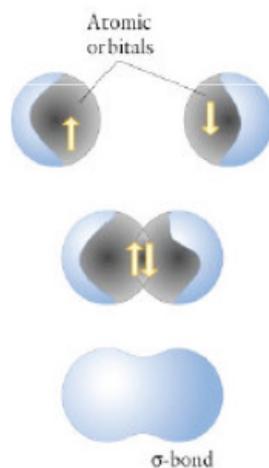
La densidad electrónica en la zona internuclear aumenta; los átomos experimentan una atracción por esa zona

## 2. Teoría de orbitales moleculares

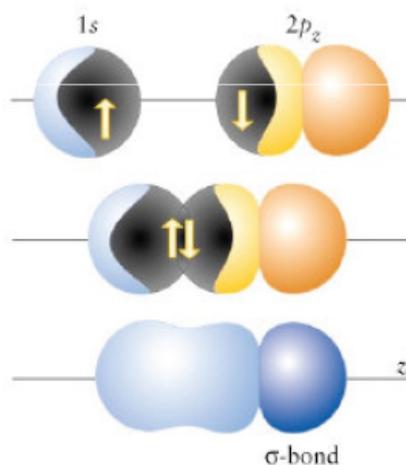
### Enlaces sigma

**Enlace sigma:** el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos. **Simetría cilíndrica**

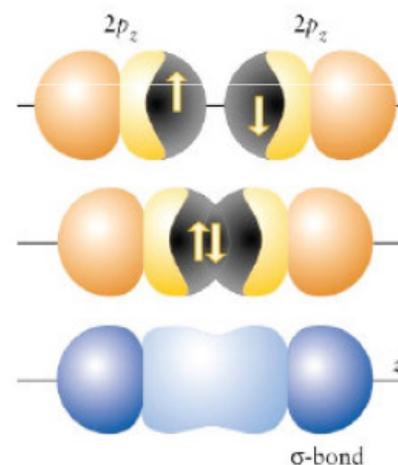
solapamiento s-s



solapamiento s-p



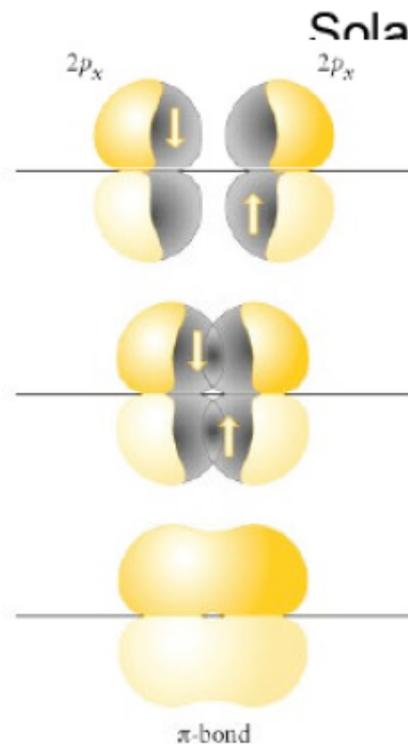
solapamiento p-p



## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Enlaces pi

**Enlace pi:** el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos.



Dado que el solapamiento lateral es menos eficaz que el frontal, los enlaces pi son más débiles que los sigma

## 2. Teoría de orbitales moleculares

---

### Ideas clave para la formación de OM

- Los orbitales moleculares, OM, se forman por **solapamiento** de orbitales atómicos, OA.
- Para que los OA solapen, los **signos** de los lóbulos que solapan deben ser **idénticos**.
- Cuando dos OA se combinan, se forman dos OM: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El enlazante tiene una energía menor que el antienlazante.
- Para que dos OA se combinen deben tener una **energía similar** y una **simetría adecuada** para que su solapamiento sea eficaz.
- Cada OM formado puede alojar hasta un **máximo de  $2e^-$**  de modo que sus espines se orienten **antiparalelamente**.
- La configuración electrónica de la molécula se puede construir siguiendo el principio de **Aufbau** (rellenándose en una secuencia de menor a mayor energía).
- Cuando los electrones se sitúan en diferentes OM **degenerados** (de la misma energía), sus espines se orientan de forma paralela (Regla de **Hund**).
- El **orden de enlace** de una molécula se define como el número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes.
- La molécula será **estable** si hay un mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes, o dicho de otro modo, si el **orden de enlace es mayor que 0**.

## 2. Teoría de orbitales moleculares

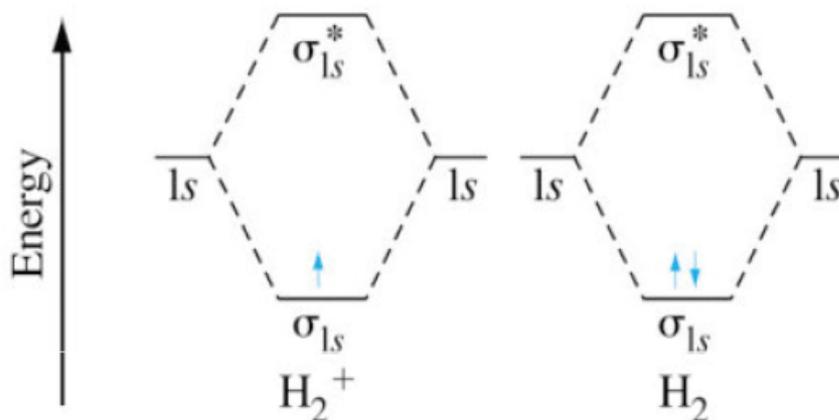
---

### Ocupación de los orbitales moleculares

- Los electrones se acomodan en el OM de menor energía, después en los orbitales de energías cada vez mas alta
- De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada OM puede acomodar hasta dos electrones. Si dos electrones estan presentes en un OM, deben estar apareados
- Si hay disponible mas de un OM de la misma energía, los electrones se distribuyen de forma que ocupen el maximo de orbitales y adoptan espines paralelos (regla de Hund)

2. Teoría de orbitales moleculares

OM para  $H_2^+$  y  $H_2$



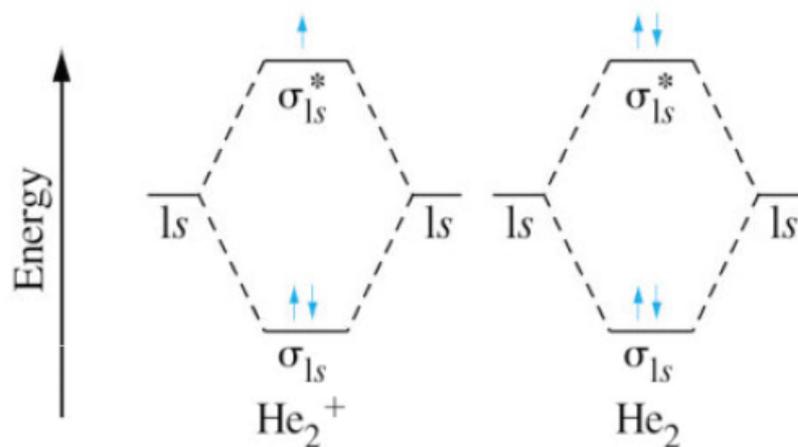
OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
$H_2^+$	1	$(\sigma_{1s})^1$	1/2	255	106
$H_2$	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	436	74

$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

## 2. Teoría de orbitales moleculares

### OM para $\text{He}_2^+$ y $\text{He}_2$



OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
$\text{He}_2^+$	3	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	1/2	251	108
$\text{He}_2$	4	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	0	-	-

La molécula  $\text{He}_2$  no es una especie estable

## 2. Teoría de orbitales moleculares

Moléculas de hidrógeno y helio. Orden de enlace. Configuración electrónica

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2} \left[ \begin{array}{l} \text{número de electrones} \\ \text{en orbitales} \\ \text{moleculares enlazantes} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{número de electrones} \\ \text{en orbitales} \\ \text{moleculares antienlazantes} \end{array} \right]$$

Configuración electrónica y orden de enlace de  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}_2$

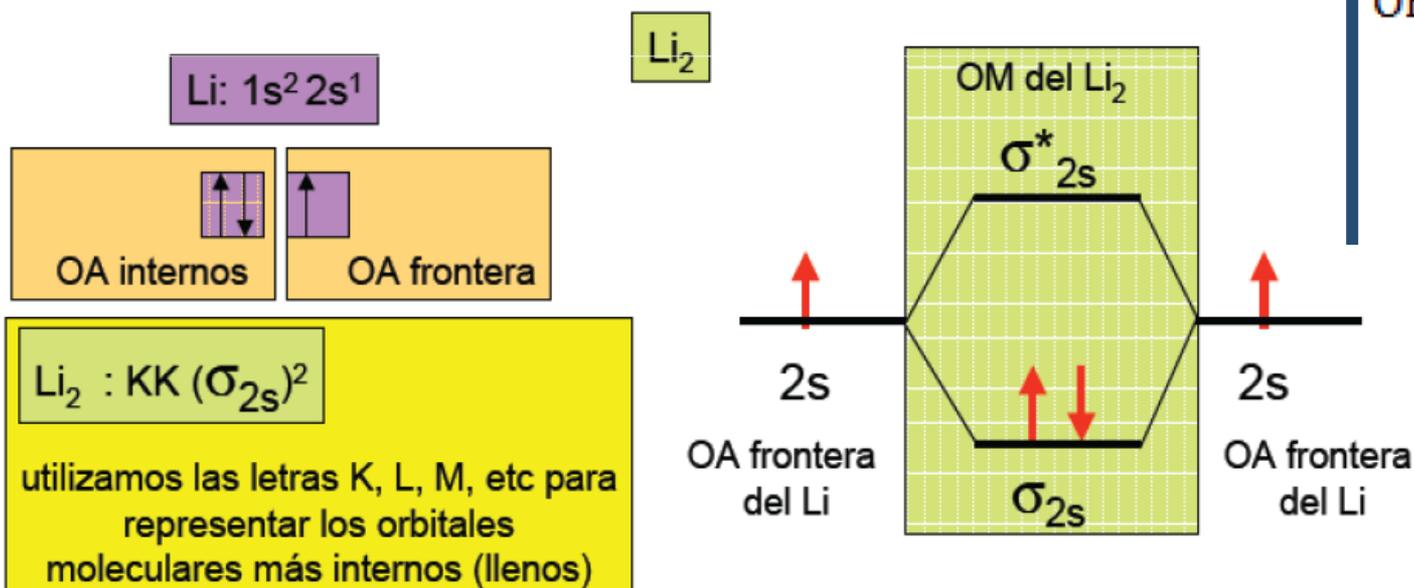
Especie	Configuración electrónica	Orden de enlace
$\text{H}_2^+$	$(\sigma_{1s})^1$	$\text{OE} = \frac{1}{2} (1 - 0) = \frac{1}{2}$
$\text{H}_2$	$(\sigma_{1s})^2$	$\text{OE} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$
$\text{He}_2^+$	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	$\text{OE} = \frac{1}{2} (2 - 1) = \frac{1}{2}$
$\text{He}_2$	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	$\text{OE} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 0$

## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Moléculas diatómicas del segundo periodo

- **Orbitales atómicos frontera:** son los orbitales atómicos **ocupados** más **externos**. Son los que se combinan para formar el enlace.
- El Li es el elemento más sencillo de este segundo periodo. En fase sólida o líquida presenta un enlace metálico pero en fase gaseosa hay evidencias de la formación de la molécula  $\text{Li}_2$ .
  - el orbital  $1s$  es un orbital **interno**. No participa en el enlace
  - el orbital  $2s$  es el **orbital frontera**. Participa en el enlace

$$OE = \frac{1}{2} (4 - 2) = 1$$

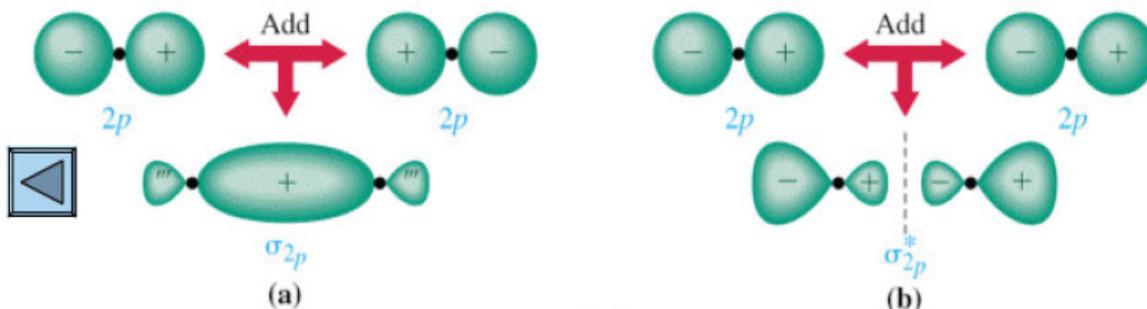


## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Combinando orbitales $p$

- Los orbitales  $p$  se pueden combinar de dos formas diferentes:
  - De forma **frontal**: el solapamiento da lugar a OM de tipo  $\sigma$
  - De forma **lateral**: **solapamiento menos eficiente**. Da lugar a OM de tipo  $\pi$
- Por razones de disposición espacial, de cada conjunto de orbitales  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) sólo uno de ellos es susceptible de combinarse de forma frontal. Los otros dos lo harán necesariamente de forma lateral.

Formación de OM de simetría sigma partir de OA tipo  $p$ .  
Solapamiento frontal



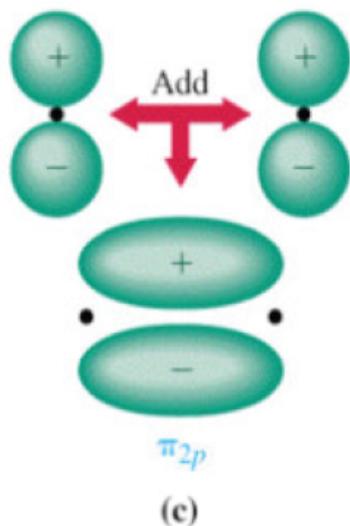
Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

Todos los OM **antienlazantes** tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear

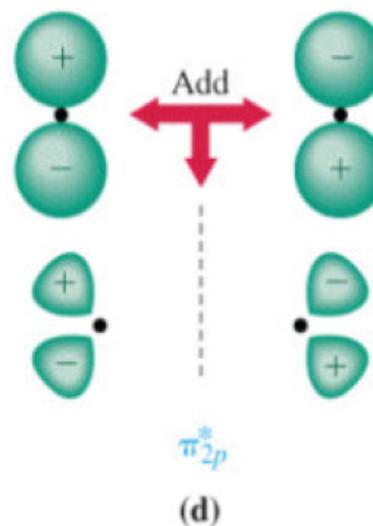
2. Teoría de orbitales moleculares

Combinando orbitales  $p$

Formación de OM de simetría  $\pi$ , a partir de OA tipo  $p$ .  
Solapamiento lateral



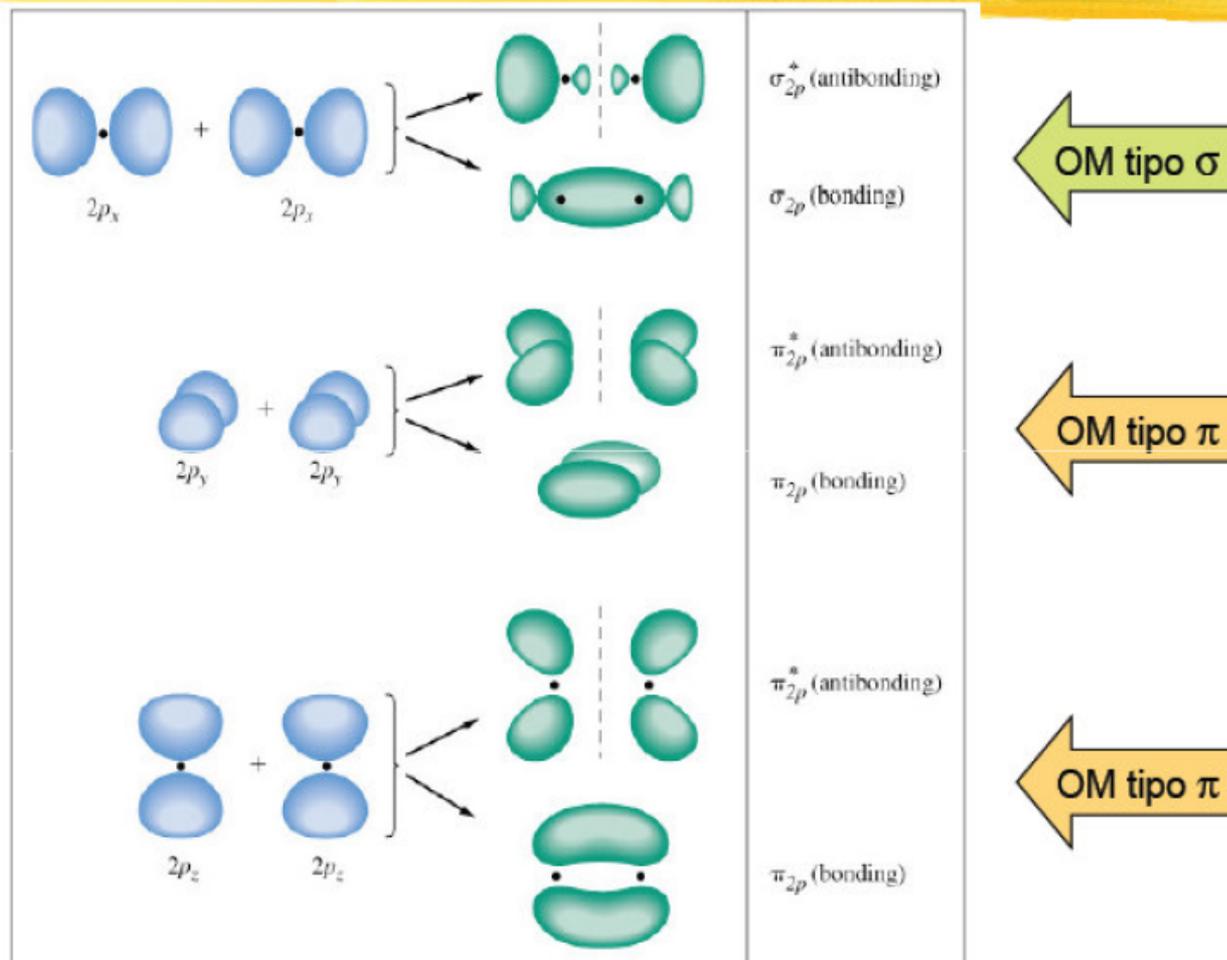
OM enlazante



OM antienlazante

2. Teoría de orbitales moleculares

Combinando orbitales  $p$



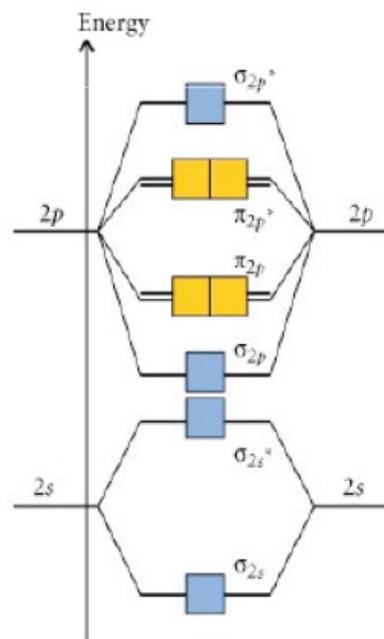
## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Moléculas diatómicas homonucleares del 2º periodo

- El diagrama de energías esperado está relacionado con la energía de los OA que se combinan
- Es razonable suponer energía de los orbitales  $\sigma(p_z)$  va a ser menor que la de los OM  $\pi(p_x, p_y)$  dado que el solapamiento frontal es más eficiente que el lateral

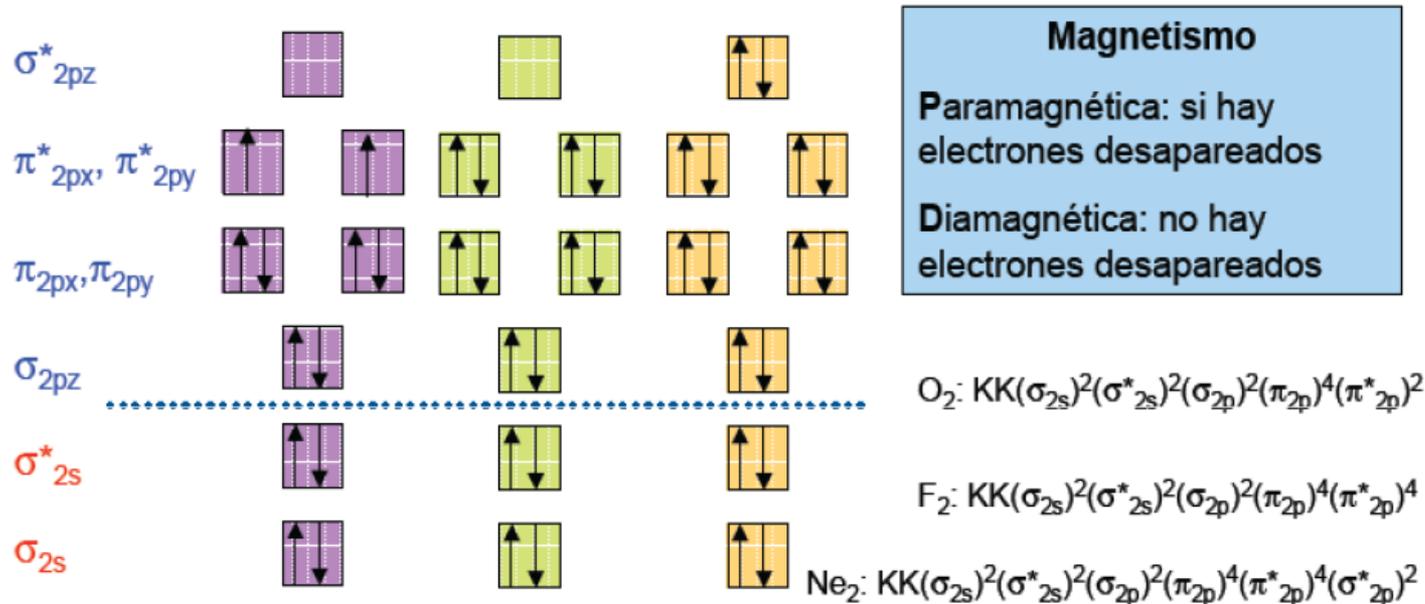
Diagrama de energía  
válido para átomos  
pesados  
( $Z \geq 8$ ):  $O_2$  y  $F_2$

¿Puedes imaginar  
cuál es la situación para  
el  $Ne_2$ ?



2. Teoría de orbitales moleculares

Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados



	$O_2$	$F_2$	<del><math>Ne_2</math></del>
orden de enlace	2	1	0
magnetismo	P	D	D
$E_D$ (kJ/mol)	498	156	---
$d$ (pm)	121	142	--

← Molécula inexistente. OE=0

## 2. Teoría de orbitales moleculares

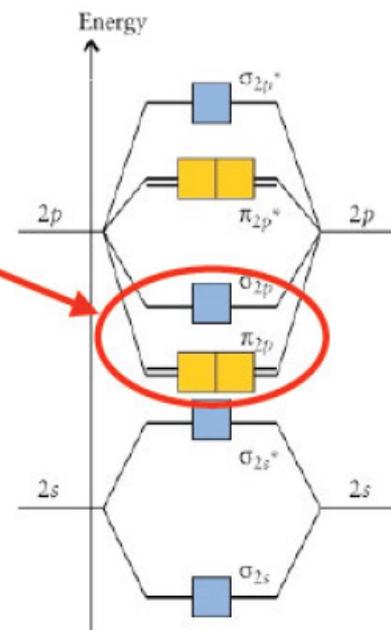
O <sub>2</sub>	<p>Configuración electrónica</p> $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*=\pi_{2pz}^*)^2$ <p>Orden de Enlace: <math>OE = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2</math></p> <p style="text-align: right;">Paramagnética</p>
N <sub>2</sub>	<p>Configuración electrónica</p> $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\sigma_{2px})^2$ <p>Orden de Enlace: <math>OE = \frac{1}{2}(10 - 4) = 3</math></p> <p style="text-align: right;">Diamagnética</p>
F <sub>2</sub>	<p>Configuración electrónica</p> $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}=\pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*=\pi_{2pz}^*)^4$ <p>Orden de Enlace: <math>OE = \frac{1}{2}(10 - 8) = 1</math></p> <p style="text-align: right;">Diamagnética</p>

## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

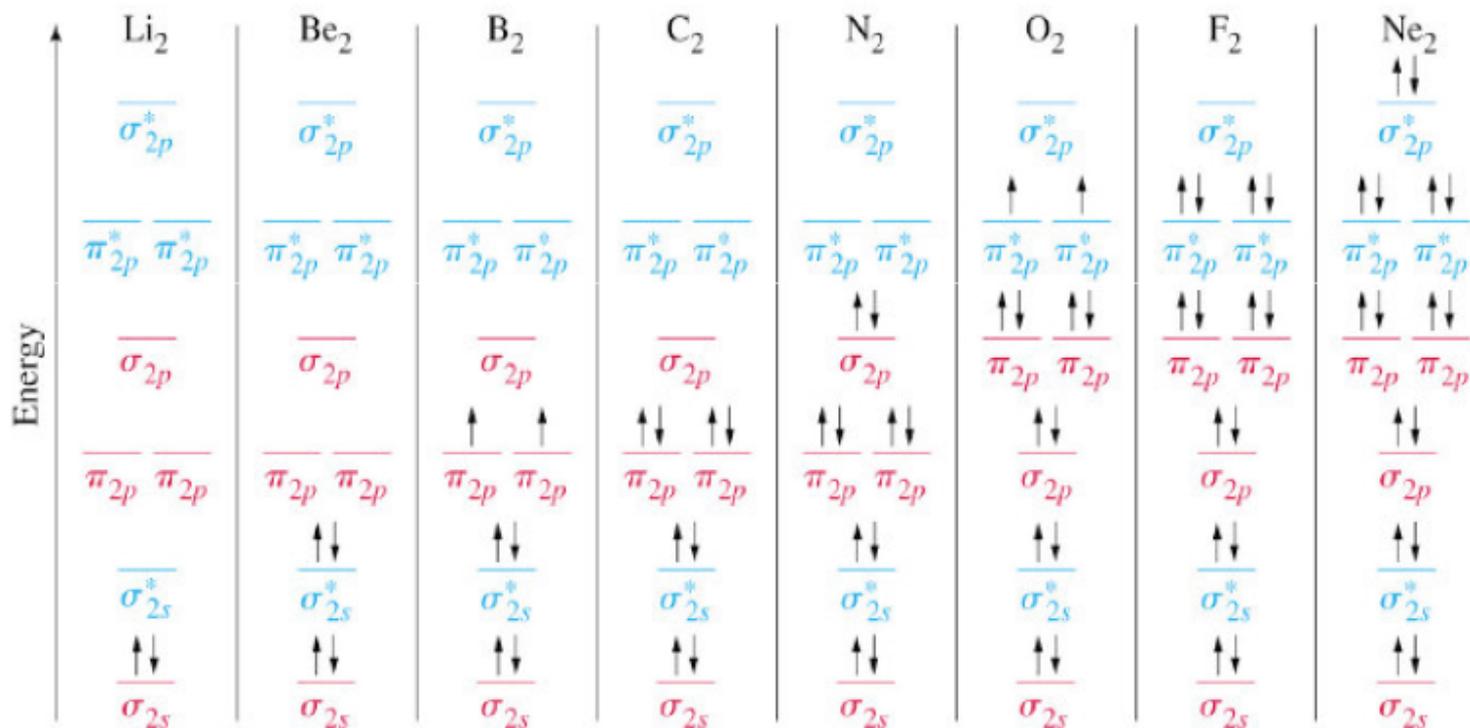
- Para átomos pesados como F, con una elevada  $Z_{\text{ef}}$ , la diferencia de energía  $2s-2p$  es  $2,5 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; muy grande lo que asegura la no interacción entre estos OA.
- Para los átomos ligeros (comienzo del periodo) esta diferencia es de sólo  $0,2 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los orbitales  $2s$  y  $2p_z$  están muy próximos en energía y pueden interactuar de un modo efectivo
- El diagrama de OM se altera.  
**Se invierte el orden de los orbitales  $\sigma(2p)$  y  $\pi(2p)$**

Diagrama de energía válido para átomos ligeros ( $Z \leq 8$ ):  $\text{Li}_2, \dots, \text{N}_2$



2. Teoría de orbitales moleculares

Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Los electrones rellenan los OM de la misma manera que los OA: de menor a mayor energía.

## 2. Teoría de orbitales moleculares

Molécula	electrones	configuración electrónica	O.E.	E(KJ/mol)	Distancia (pm)
N <sub>2</sub>	14	KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2p</sub> ) <sup>4</sup> (σ <sub>2p</sub> ) <sup>2</sup>	3	710	109,4
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13	KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2p</sub> ) <sup>4</sup> (σ <sub>2p</sub> ) <sup>1</sup>	2,5	624,4	115
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15	KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2p</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2p</sub> ) <sup>4</sup> (π* <sub>2p</sub> ) <sup>1</sup>	2,5	610	115
O <sub>2</sub>	16	KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2p</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2p</sub> ) <sup>4</sup> (π* <sub>2p</sub> ) <sup>2</sup>	2	498	121
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	17	KK(σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2p</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>2p</sub> ) <sup>4</sup> (π* <sub>2p</sub> ) <sup>3</sup>	1,5	490	120,7

Cuando se arranca un electrón de la molécula de N<sub>2</sub>, formándose el catión N<sub>2</sub><sup>+</sup> el enlace se debilita y aumenta la distancia de enlace. Cuando se arranca un electrón del O<sub>2</sub>, formándose el catión O<sub>2</sub><sup>+</sup>, el enlace se fortalece y la distancia se acorta.

## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Datos adicionales

<u>Molécula</u>	<b>Li<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>Rb<sub>2</sub></b>
E <sub>D</sub> (kJ/mol)	104,5	73	49,5	45,1
d (pm)	268	308	392	----

<u>Molécula</u>	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Br<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>
E <sub>D</sub> (kJ/mol)	150,5	238,6	190	148,6
d (pm)	142	199	228	267

- Energía de enlace en moléculas A<sub>2</sub> del mismo grupo del SP:
  - ◆ disminuye al aumentar el número cuántico principal de los OA's que se solapan.
  - ◆ solapamiento de OA's menos efectivo al aumentar  $n$

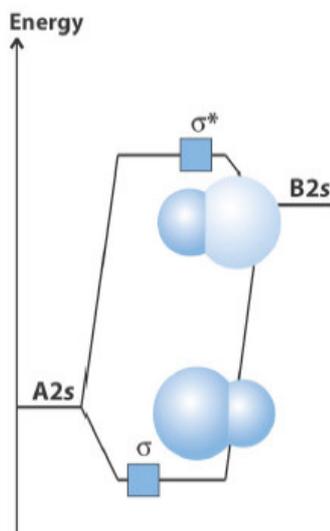
## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Moléculas diatómicas heteronucleares

- Tratamiento similar a las diatómicas homonucleares
- Los diagramas ya no son simétricos
  - ◆ si la molécula está formada por átomos con un Z similar (CO, NO, CN<sup>-</sup>) la asimetría no es pronunciada y la estructura electrónica es similar a la de los homonucleares.

#### Diagrama OM's moléculas AB

Molécula diatómica heteronuclear AB donde  $\chi_{(A)} > \chi_{(B)}$   
 $Z(A) > Z(B)$



- Características del diagrama de OM's:
  - ◆ OA's de A (mayor Z) más profundos que los de B
  - ◆ OM's enlazantes:
    - contribución mayor de los OA's del átomo de mayor  $\chi$
  - ◆ OM's antienlazantes:
    - contribución mayor de los OA's del átomo de menor  $\chi$

## 2. Teoría de orbitales moleculares

### Diagrama OM's moléculas AB

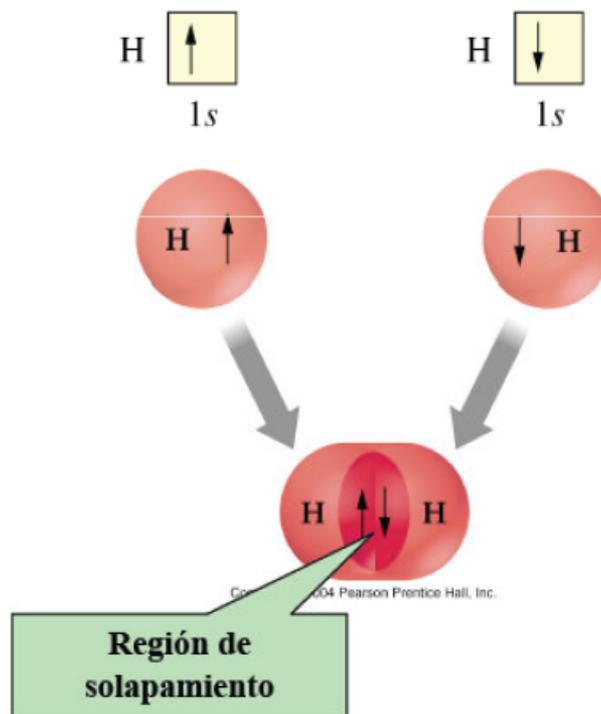
OM's	CN	CO	NO
$\sigma^*_{2pz}$	-	-	-
$\pi^*_{2px} \pi^*_{2py}$	-	-	↑
$\sigma_{2pz}$	↑	↑↓	↑↓
$\pi_{2px} \pi_{2py}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma^*_{2s}$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_{2s}$	↑↓	↑↓	↑↓
O.E.	2,5	3	2,5
$E_D$ (kJ/mol)	786	1069	677
d (pm)	118	113	115
Magnetismo	para-	dia-	para-

### 3. Teoría del enlace de valencia

## Moléculas poliatómicas. Orbitales híbridos

### Teoría del enlace de valencia

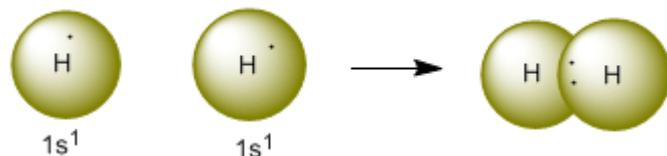
- En la TEV, enlace se forma por **solapamiento** entre orbitales atómicos
- Estos orbitales atómicos están normalmente semillenos
- En la región de enlace, se produce una elevada densidad electrónica
- Cuanto mayor es el solapamiento mayor es la fuerza del enlace
- Es un modelo de electrones **localizados**



### 3. Teoría del enlace de valencia

*Contempla la formación de moléculas a partir de términos energéticos mediante el solapamiento de los orbitales atómicos de los átomos individuales.*

*Explica la diferencia en las energías de enlace de distintas moléculas diatómicas*



**Molécula de  $H_2$**

**Solapamiento**

**Orbital 1s**

**Orbital 1s**

**Molécula de  $F_2$**

**Solapamiento**

**Orbital 2p**

**Orbital 2p**

**Molécula de  $HF$**

**Solapamiento**

**Orbital 1s H**

**Orbital 2p F**

### 3. Teoría del enlace de valencia

## ¿Cómo abordamos las moléculas poliatómicas?

### Método CLOA en moléculas poliatómicas

Los OM's estarían deslocalizados sobre los  $n$  núcleos de la molécula  
El procedimiento no es inmediato: requiere conocimientos de simetría/teoría de grupos y complejos cálculos mecanico-cuánticos

### Solapamiento entre los orbitales atómicos puros

no da resultados demasiado satisfactorios en general. La aplicaremos a  $\text{PH}_3$

Alternativas

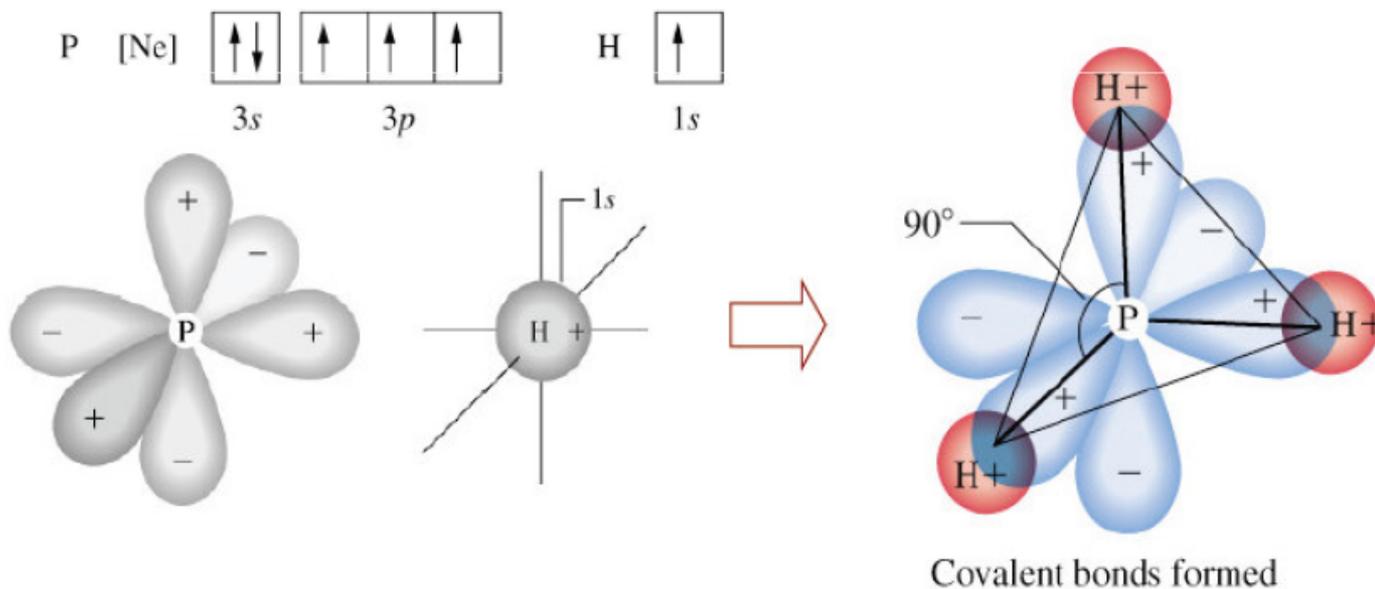
### Hibridación de orbitales atómicos

Construir orbitales híbridos a partir de los orbitales atómicos del átomo central  
Solapar estos híbridos con los orbitales de los átomos periféricos

### 3. Teoría del enlace de valencia

## Solapamiento entre orbitales atómicos

- Parametros estructurales de la molécula de  $\text{PH}_3$ :
  - ◆ Geometría piramidal
  - ◆ Ángulo de enlace H-P-H:  $93,5^\circ$
- Podemos describir la molécula **utilizando OA puros: 3p del P y 1s de los H**

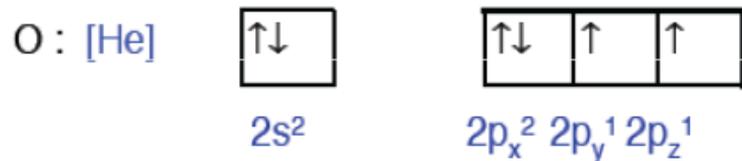


### 3. Teoría del enlace de valencia

## Molécula de H<sub>2</sub>O

#### ■ Datos experimentales de la molécula H<sub>2</sub>O

- ◆ molécula angular
- ◆ ángulo H-O-H= 104,5°



Si utilizáramos OA puros, el ángulo de enlace sería de 90°, muy diferente del esperado

#### Cambio de estrategia

Debemos utilizar otro tipo de orbitales (otro tipo de funciones matemáticas)

#### ORBITALES HÍBRIDOS

### 3. Teoría del enlace de valencia

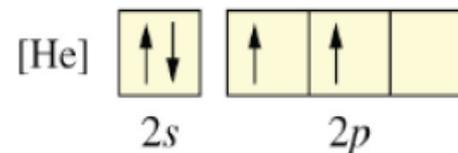
## Hibridación de orbitales

- Los OA no son más que expresiones matemáticas de las ondas electrónicas de un átomo
- La **hibridación** es un **artificio matemático** que nos permite sustituir OA puros por otros cuyas energías son intermedias entre las de los OA que se hibridan

- ◆ como todo artificio matemático, **carece de sentido físico**

#### Molécula CH<sub>4</sub>:

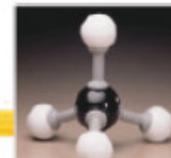
- ◆ la molécula debería tener dos enlaces C–H
- ◆ ángulo C–H debería ser de 90°



- Podemos hibridar los cuatro OA de valencia del C
  - ◆ los 4 OA (s+3p) se convierten en cuatro OA híbridos nuevos
  - ◆ los nuevos OA híbridos tienen la misma energía (degenerados) y contienen un solo electrón (regla de Hund)
  - ◆ Esta hibridación se denomina sp<sup>3</sup>

### 3. Teoría del enlace de valencia

## OM bicéntricos en CH<sub>4</sub> (híbridos sp<sup>3</sup>)



#### Datos estructurales

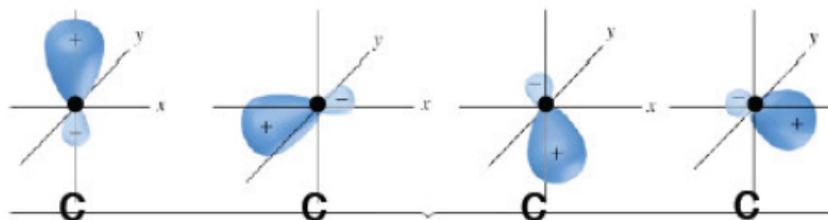
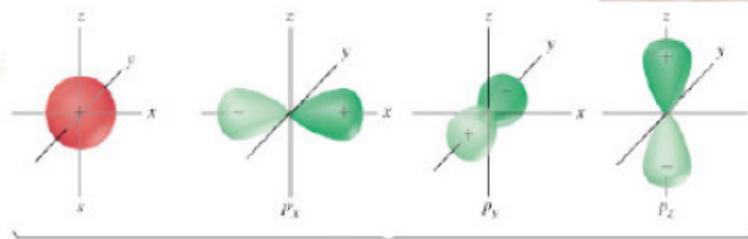
- ◆ 4 enlaces  $\sigma$  C-H equivalentes
- ◆ molécula tetraédrica
- ◆ ángulo H-C-H= 109,5°

#### Objetivo:

- ◆ Construir 4 orbitales híbridos de valencia del C que sean equivalentes (ángulo tetraédrico 109,5°)

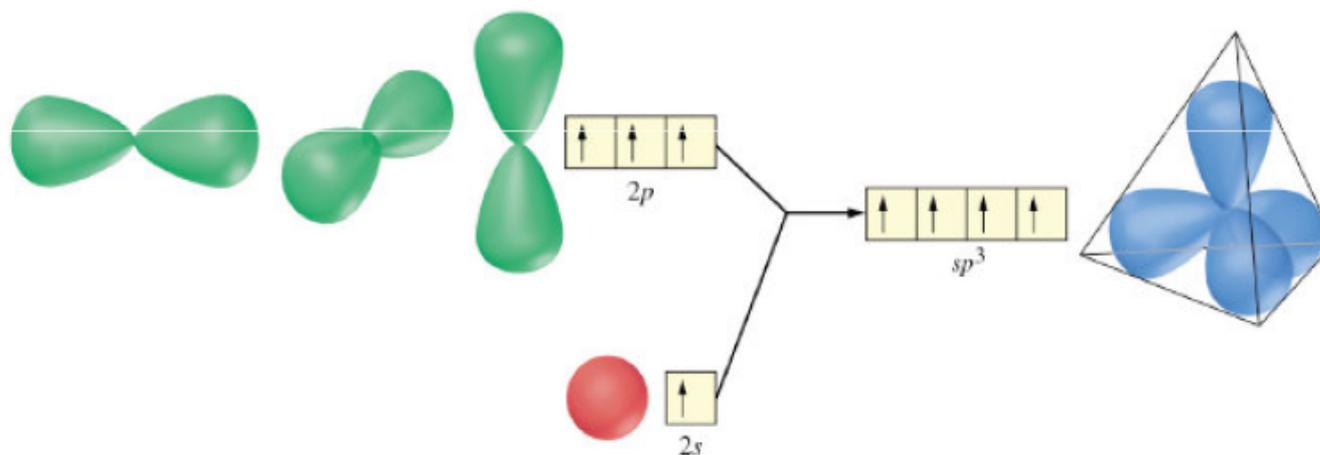
#### Estrategia:

- ◆ Combinar los OA 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> y 2p<sub>z</sub> del carbono para
  - generar 4 OH sp<sup>3</sup>
  - formando ángulos de 109,5°



### 3. Teoría del enlace de valencia

## Hibridación $sp^3$



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Cuatro AOs ...

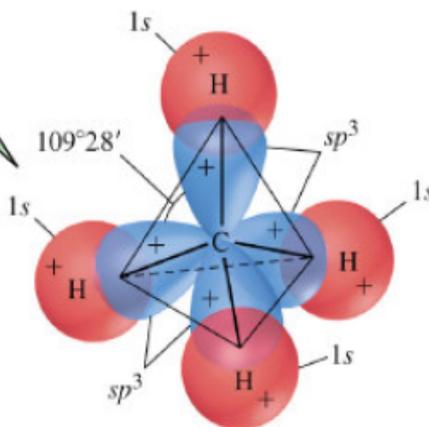
... forman cuatro nuevos AOs.

### 3. Teoría del enlace de valencia

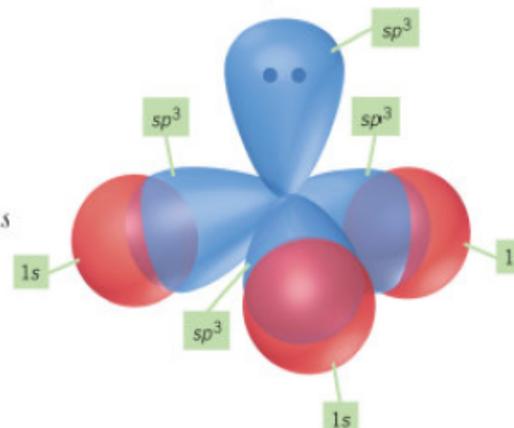
## Hibridación $sp^3$ : $CH_4$ y $NH_3$

- Características de los OH formados:
  - ◆ 4 orbitales atómicos híbridos (ángulo  $109,5^\circ$ )
  - ◆ cada orbital híbrido tiene 1/4 de carácter  $s$  y 3/4 de carácter  $p$
- $CH_4$ : Formación de los OM bicéntricos C–H: Cada híbrido  $sp^3$  se solapa con un orbital  $1s$  de H
  - ◆ 4 OM's  $\sigma$  enlazantes
  - ◆ Cada OM  $s$  localizado C-H, ocupado por  $2e^-$

En metano, cada orbital híbrido es un orbital enlazante



En el  $NH_3$ , uno de los orbitales híbridos contiene el par solitario centrado en el N



### 3. Teoría del enlace de valencia

## OM bicéntricos en $BH_3$ (híbridos $sp^2$ )



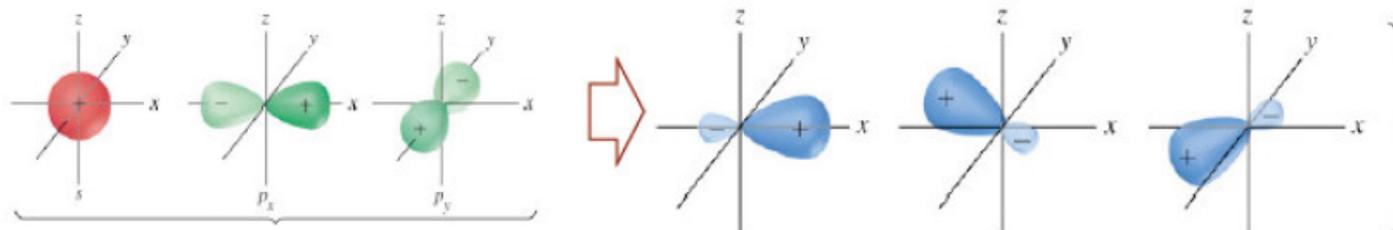
#### ■ Datos estructurales

- ◆ fragmento del diborano ( $B_2H_6$ ), detectado mediante espectrometría de masas
- ◆ molécula triangular plana (equilátera)
- ◆ ángulo H-B-H=  $120^\circ$

#### ■ Objetivo: construir 3 OH de valencia del B que sean equivalentes en el plano xy (ángulos $120^\circ$ )

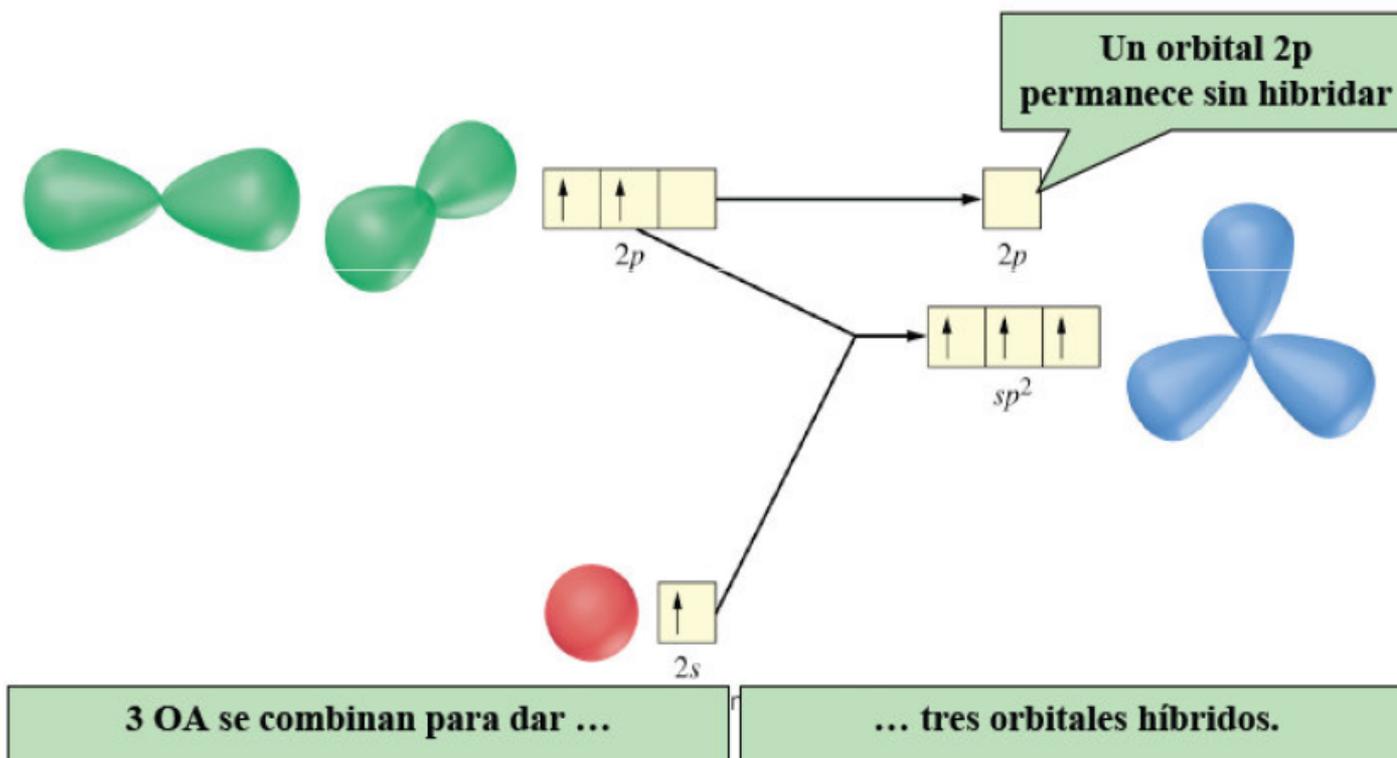
#### ■ Estrategia: combinando (hibridando) los OA 2s, $2p_x$ y $2p_y$ del B para de este modo:

- ◆ generar 2 OH  $sp^2$  en el plano xy
- ◆ formando ángulos de  $120^\circ$



3. Teoría del enlace de valencia

Hibridación  $sp^2$

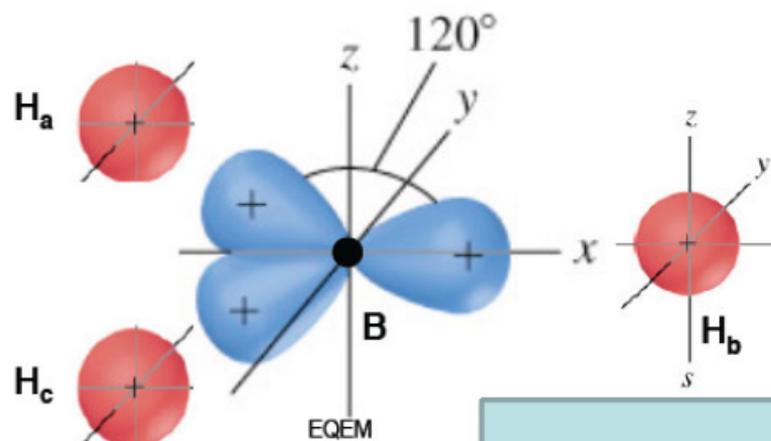


### 3. Teoría del enlace de valencia

#### OM bicéntricos en $\text{BH}_3$ (híbridos $sp^2$ )



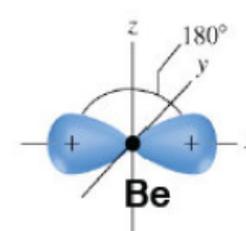
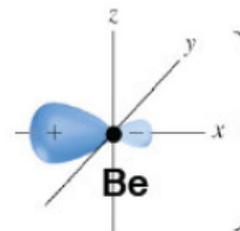
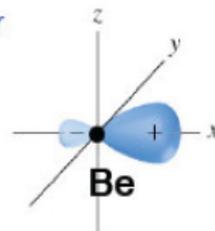
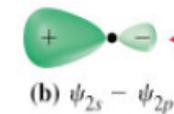
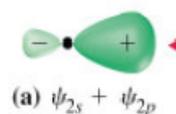
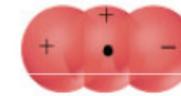
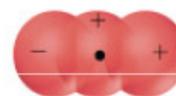
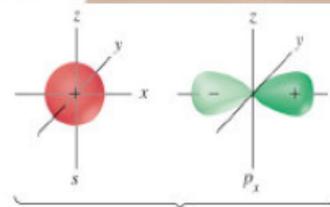
- Los OH generados tienen las siguientes características:
  - 3 orbitales atómicos híbridos equivalentes en el plano  $xy$
  - cada orbital híbrido tiene  $1/3$  de carácter  $s$  y  $2/3$  de carácter  $p$
- El OA  $p_z$  no implicado en la hibridación mantiene su identidad (perpendicular al plano  $xy$ )
- Cada híbrido  $sp^2$  se solapa con un orbital  $1s$  de H
  - 3 OM's  $\sigma$  enlazantes
  - Cada OM  $\sigma$  localizado B-H, ocupado por  $2e^-$



### 3. Teoría del enlace de valencia

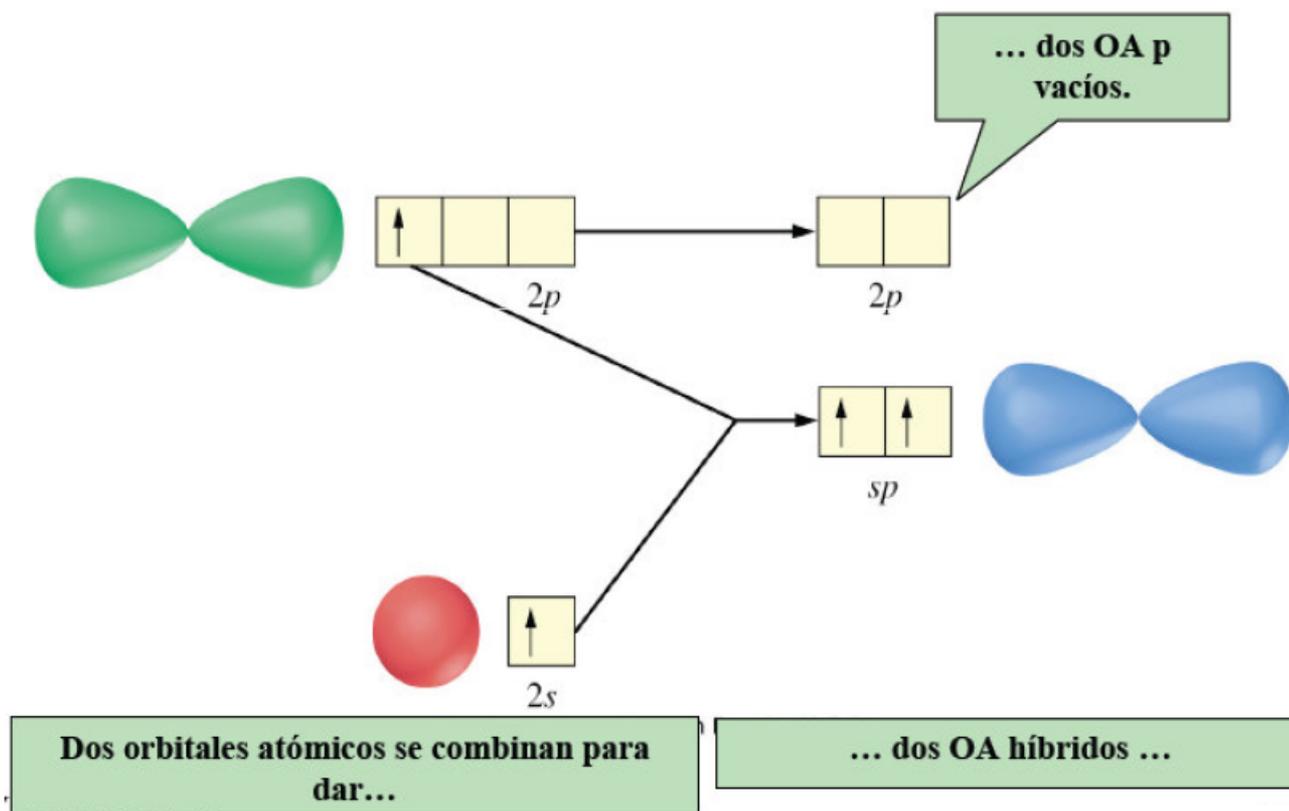
## Híbridos sp: molécula $\text{BeH}_2$

- Datos estructurales:
  - ◆ molécula lineal, ángulo H-Be-H=  $180^\circ$
  - ◆ ambos enlaces Be-H idénticos
- Construcción de orbitales híbridos
  - ◆ combinamos los OA 2s y  $2p_x$  del Be para de este modo:
    - generar 2 orbitales **híbridos sp**
    - dirigidos según el eje internuclear
- Los orbitales atómicos híbridos se generan por combinación matemática (adición/sustracción) de las funciones de onda que describen los OA's puros del Berilio
  - ◆ Cada OH tiene 50% de carácter s y 50% de carácter p
- Los OA no hibridados ( $p_z$  y  $p_y$ ) r identidad



3. Teoría del enlace de valencia

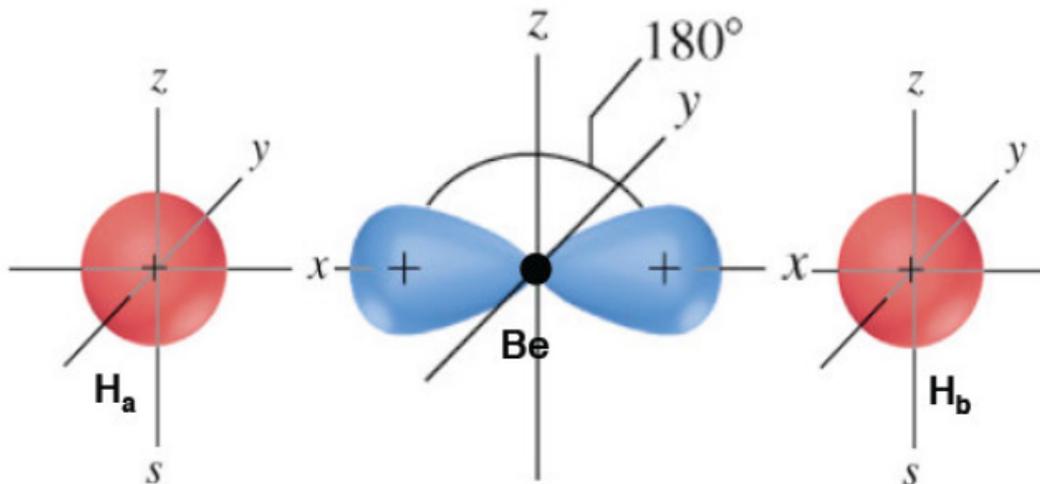
Esquema de hibridación  $sp$  para el B



### 3. Teoría del enlace de valencia

## Formación de enlaces bicéntricos en el $\text{BeH}_2$

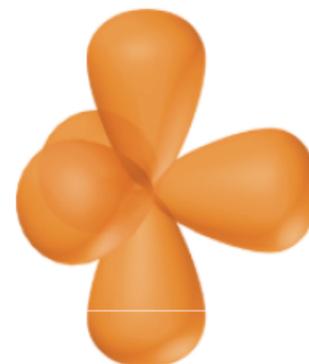
- Cada híbrido  $\text{sp}_x$  se solapa con un orbital 1s de H
  - ◆ Cada OM s localizado Be-H, ocupado por  $2e^-$
- El Be tiene 2 OA's no utilizados vacíos ( $p_z$  y  $p_y$ )
  - ◆ El  $\text{BeH}_2$  es un aceptor electrónico (ácido de Lewis)



### 3. Teoría del enlace de valencia

#### Orbitales híbridos conteniendo orbitales d

- Esta hibridación permite explicar el enlace en moléculas con cuyo átomo central presenta un octeto expandido
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 1 orbital d = híbrido  $sp^3d$ 
  - ◆ Esta hibridación distribuye los OH en una bipirámide trigonal
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 2 orbitales d = híbrido  $sp^3d^2$ 
  - ◆ Esta hibridación distribuye los OH en un octaedro



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

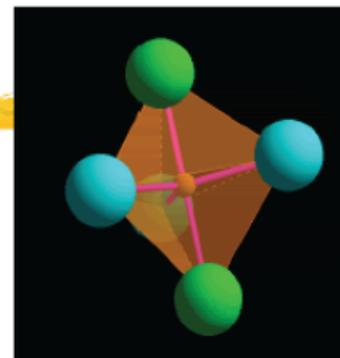
### 3. Teoría del enlace de valencia

## Orbitales híbridos $sp^3d$ : $PCl_5$

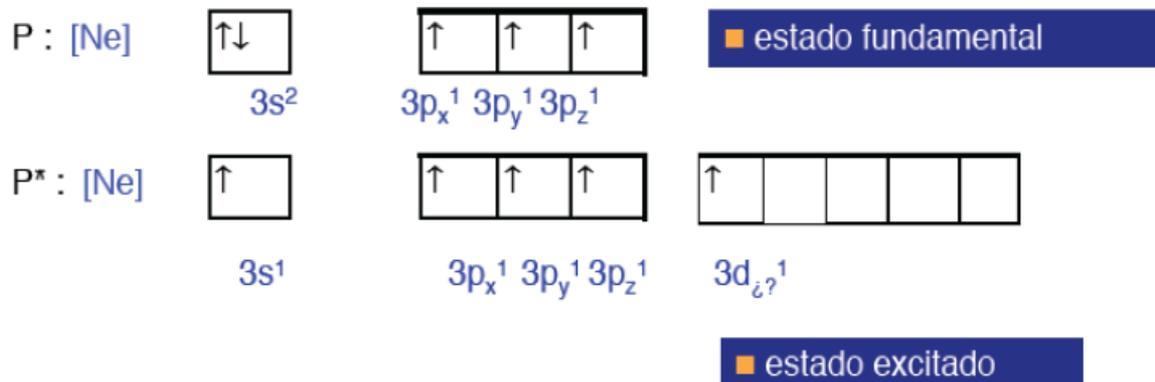
#### Datos estructurales

- ◆ distancias axiales y ecuatoriales no idénticas
- ◆ ángulos:
  - $(X-P-X)_{ec} = 120^\circ$
  - $(X-P-X)_{ax} = 90^\circ$

#### ¿Orbitales híbridos a generar?: 5



	$d(O-X_{ax})$	$d(O-X_{ec})$
$PF_5$	1,577	1,534
$PCl_5$	2,140	2,02
$AsF_5$	1,711	1,656



### 3. Teoría del enlace de valencia

## Hibridación y forma molecular

**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.

### 3. Teoría del enlace de valencia

---

## Enlaces múltiples

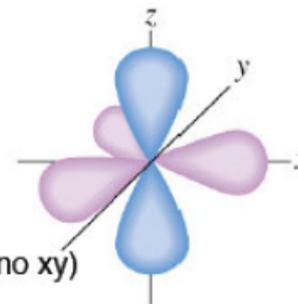
- Los enlaces covalentes formados por solapamiento de orbitales frontales se denominan enlaces **sigma ( $\sigma$ )**
  - ◆ Todos los enlaces sencillos son sigma
- Un enlace formado por un solapamiento paralelo de orbitales, forman enlaces **pi ( $\pi$ )**.
- Un doble enlaces está formado por un enlace sigma y otro pi
- Un triple enlace está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

### 3. Teoría del enlace de valencia

#### Moléculas con enlace $\pi$ localizado: $C_2H_4$

##### ■ Formación de enlaces $\sigma$ en $C_2H_4$

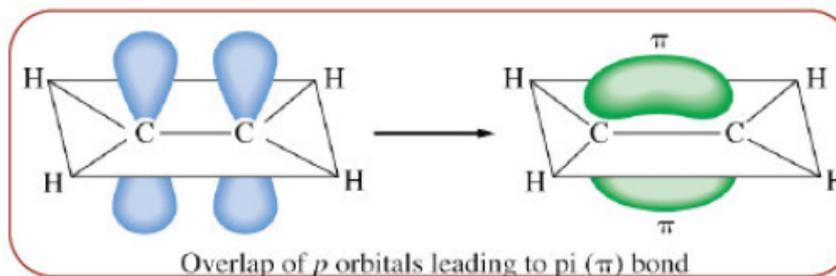
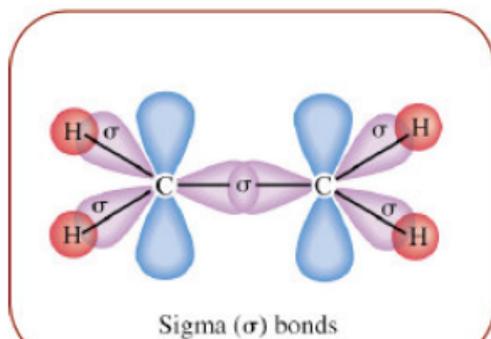
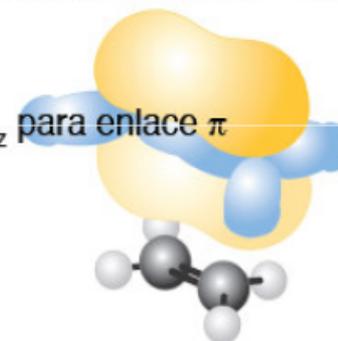
- ◆ Cada átomo de carbono
  - usa híbridos " $sp^2$ " ( $sp_xp_y$ ) para los enlaces C-C y C-H (plano xy)
- ◆ 5 enlaces  $\sigma$  en el plano xy
  - se sitúan 10 electrones en los OM's  $\sigma$  enlazantes



The set of orbitals  $sp^2 + p$

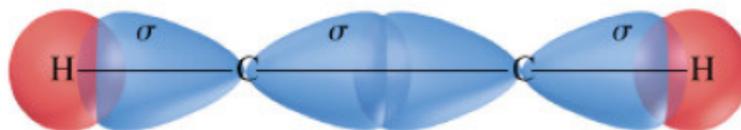
##### ■ Formación de enlace $\pi$ en $C_2H_4$

- ◆ Cada átomo de carbono dispone de un orbital atómico  $p_z$  para enlace  $\pi$

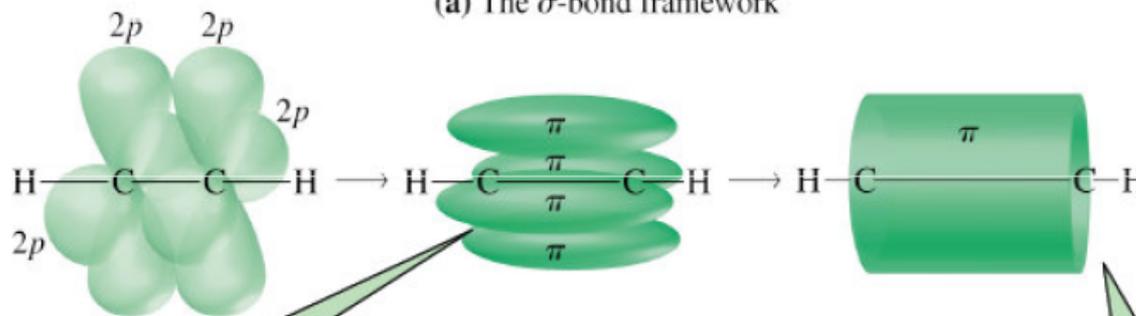


3. Teoría del enlace de valencia

Etino (acetileno)

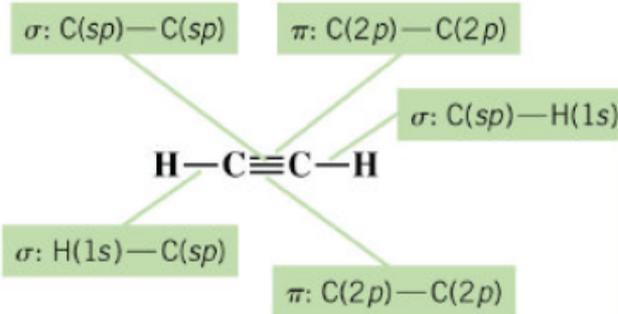


(a) The  $\sigma$ -bond framework



(b) Formation of  $\pi$ -bonds by the overlap of half-filled  $2p$  orbitals

Dos enlaces  $\pi$  a partir del solapamiento  $2p-2p$  ...



... forman un cilindro de densidad electrónica alrededor de los dos C

### 3. Teoría del enlace de valencia

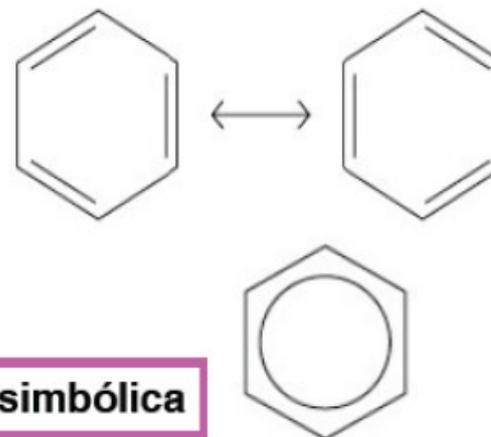
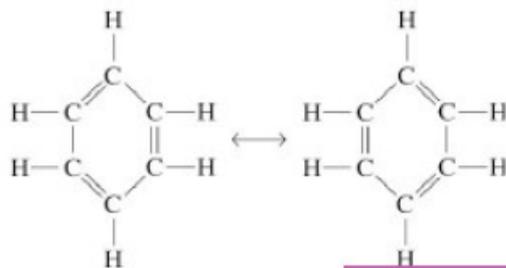
## Moléculas con enlace $\pi$ deslocalizado: $C_6H_6$

#### ■ Datos estructurales:

- ◆ Ángulo C-C-C=120°
- ◆ Distancias C-C= 140pm [d(C=C)=134pm; d(C-C)=154pm]

#### ■ Propuesta de F. Kekulé para Benceno (1865)

- ◆ Estructura cíclica: anillo plano hexagonal de 6 átomos de C unidos entre sí por enlaces simples y dobles alternativos: todos los enlaces C-C son semejantes
  - enlaces simples y dobles oscilan continuamente de una posición a otra
  - cada átomo de C unido también a uno de H.
- ◆ Las dos estructuras propuestas por F. Kekulé
  - contribuyen a un híbrido de resonancia

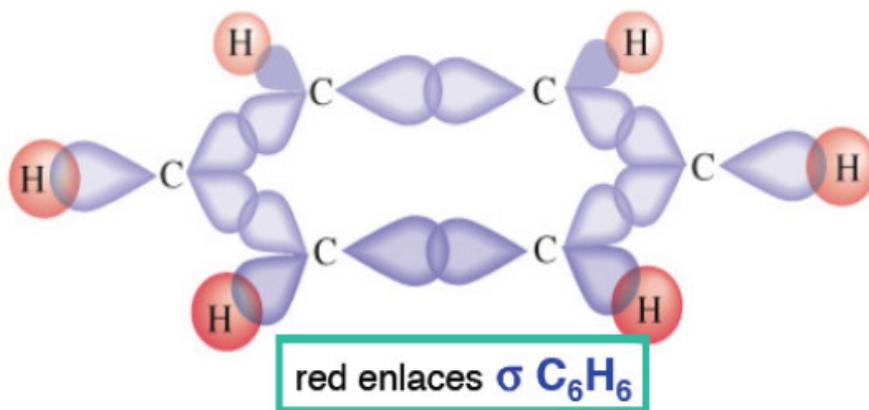


representación simbólica

### 3. Teoría del enlace de valencia

## Esqueleto sigma en la molécula de $C_6H_6$

- Formación del esqueleto de enlaces  $\sigma$  en  $C_6H_6$ 
  - ◆ Electrones de valencia disponibles:  $6 \times 4 + 6 \times 1 = 30$
  - ◆ Cada átomo de C
    - usa híbridos  $sp^2$  ( $sp_x p_y$ ) para el enlace C-C y C-H (plano xy)
    - Los orbitales híbridos  $sp^2$  de un C se solapan:
      - ✓ con un OA 1s de un H
      - ✓ con híbridos  $sp^2$  de otros dos C vecinales
    - Se forman un total de 12 enlaces  $\sigma$ : 6 C-C y 6 C-H (total 24 e<sup>-</sup>)

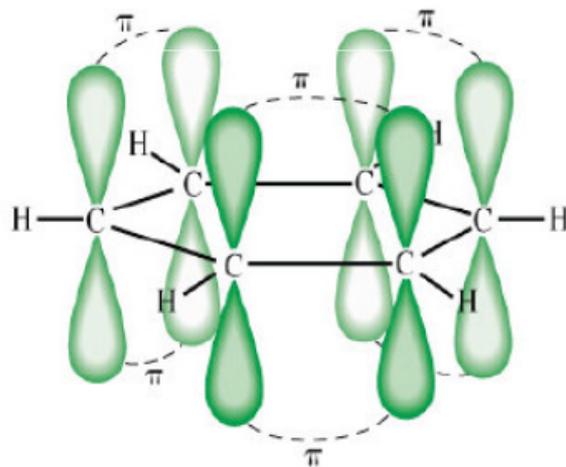


### 3. Teoría del enlace de valencia

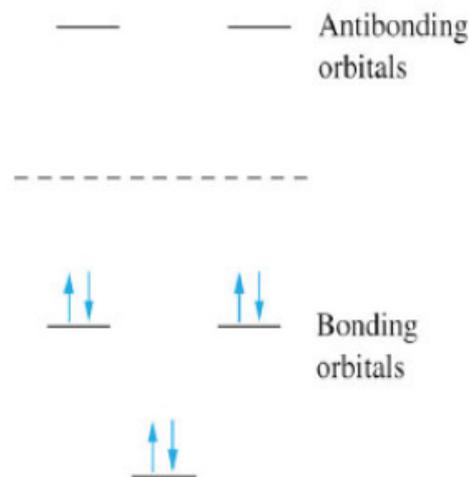
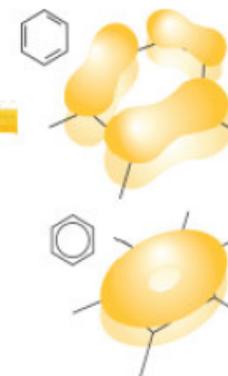
## Esqueleto $\pi$ en la molécula de $C_6H_6$

### Formación de enlaces $\pi$ en $C_6H_6$

- ◆ Electrones disponibles:  $30 - 24 = 6$
- ◆ Cada átomo de carbono
  - dispone de un orbital atómico  $p_z$  para enlace  $\pi$
- ◆ Solapamiento de 6 OA's generan 6 OM's
  - 3 OM  $\pi$  enlazantes y 3 OM  $\pi$  antienlazantes



(b)  $\pi$  bonding



$$\text{orden de enlace} = 1 + (3/6) = 1,5$$

## 4. Polaridad de las moléculas covalentes

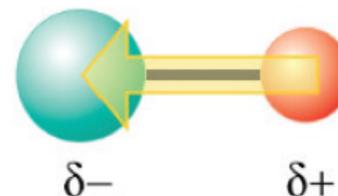
### Distribución de cargas en las moléculas

- Enlace covalente polar: el que se establece entre átomos de diferente electronegatividad. Moléculas heteronucleares
- La separación de cargas inherente a un enlace covalente polar origina un momento dipolar de naturaleza electrostática.
- Molécula polar: una molécula con un momento dipolar no nulo

Table 9.1 Dipole moments of selected molecules

Molecule	Dipole moment, D	Molecule	Dipole moment, D
HF	1.91	PH <sub>3</sub>	0.58
HCl	1.08	AsH <sub>3</sub>	0.20
HBr	0.80	SbH <sub>3</sub>	0.12
HI	0.42	O <sub>3</sub>	0.53
CO	0.12	CO <sub>2</sub>	0
ClF	0.88	BF <sub>3</sub>	0
NaCl*	9.00	CH <sub>4</sub>	0
CsCl*	10.42	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	1.90
H <sub>2</sub> O	1.85	<i>trans</i> -CHCl=CHCl	0
NH <sub>3</sub>	1.47		

\*These two species consist of pairs of ions in the gas phase.

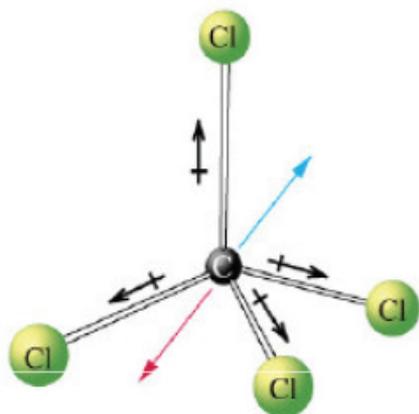


Dipole moment

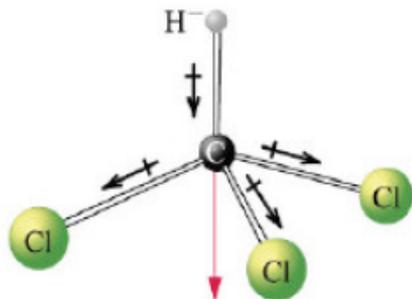
$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$

4. Polaridad de las moléculas covalentes

Moléculas polares



(a)  $\text{CCl}_4$ : a nonpolar molecule



(b)  $\text{CHCl}_3$ : a polar molecule

