

Tema 6: El enlace(II) – Enlace covalente

1. La teoría de Lewis

1.1. Regla del octeto

1.2. Símbolos de Lewis

1.3. Estructuras de Lewis

1.4. Incumplimiento de la regla del octeto

1.5. Problemas de la teoría de Lewis

2. Teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV)

2.1. Reglas

2.2. Clasificación por topología y geometría molecular

3. Polaridad de un enlace

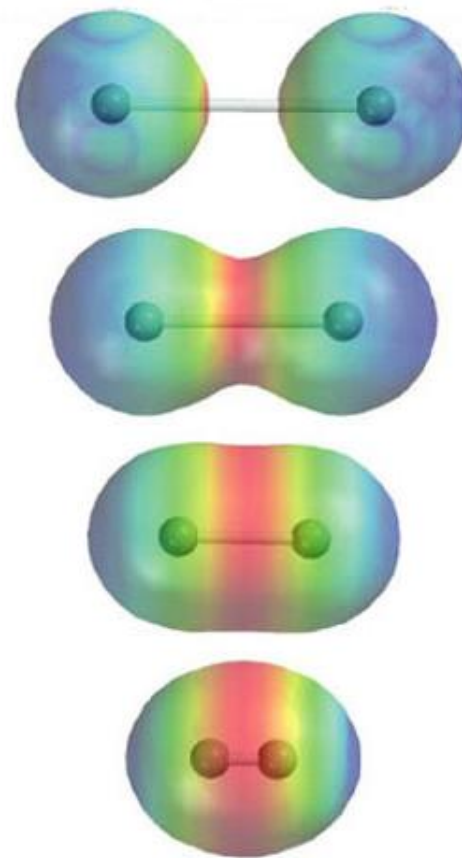
3.1. Potencial electrostático

3.2. Electronegatividad

3.2.1. Pauling

3.2.2. Allred-Rochow

3.2.3. Mulliken



Tema 6: El enlace(II) – Enlace covalente

4. Poder polarizante y polarizabilidad

4.1. Reglas de Fajans

4.2. Carácter iónico de un enlace

4.2.1. Basado en el momento dipolar

4.2.2. Basado en la diferencia de electronegatividad (Pauling)

4.2.3. Gráfica de carácter iónico vs electronegatividad

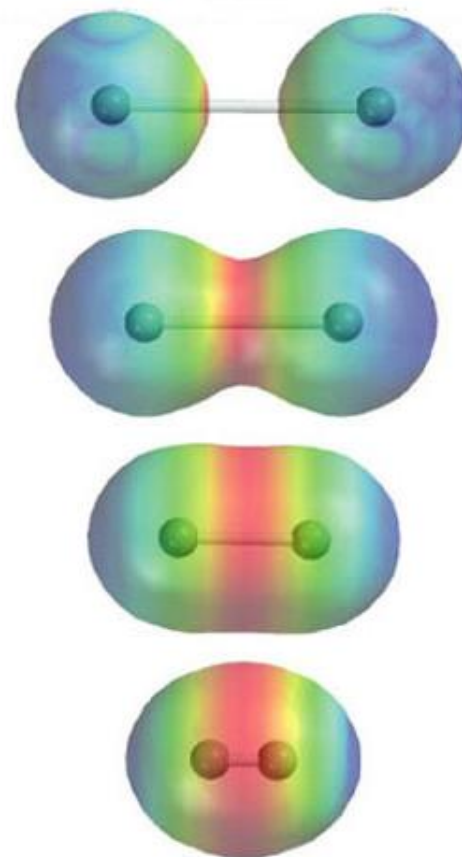
5. Enlace covalente

5.1. Energía potencial del enlace covalente

5.2. Tipos de enlace

5.3. Energía y distancia de enlace

5.3.1. Factores que afectan a la distancia de enlace



Tema 6: El enlace(II) – Enlace covalente

6. Teoría del enlace de valencia (TEV)

6.1. Hibridación orbital y geometría molecular

6.2. Simetría del enlace covalente

6.3. Ejemplos de estructuras

6.4. Resonancia

6.4.1. Resonancia y estructuras de Lewis

6.5. Problemas de la TEV

7. Teoría de Orbitales Moleculares (TOM)

7.1. Simetría

7.2. Energía

7.3. Solapamiento y electronegatividad

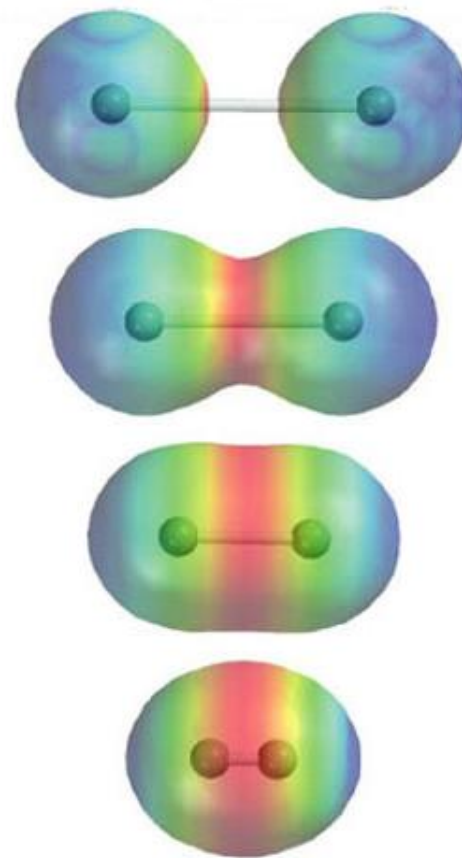
7.4. Reinterpretación del enlace iónico

7.5. Ejemplos de diagramas de OOMM

7.6. Resumen

7.7. Cuantificando el enlace pi: Teoría de Hückel

7.7.1. Aplicación de la teoría de Hückel al etileno



Tema 6: El enlace(II) – Enlace covalente

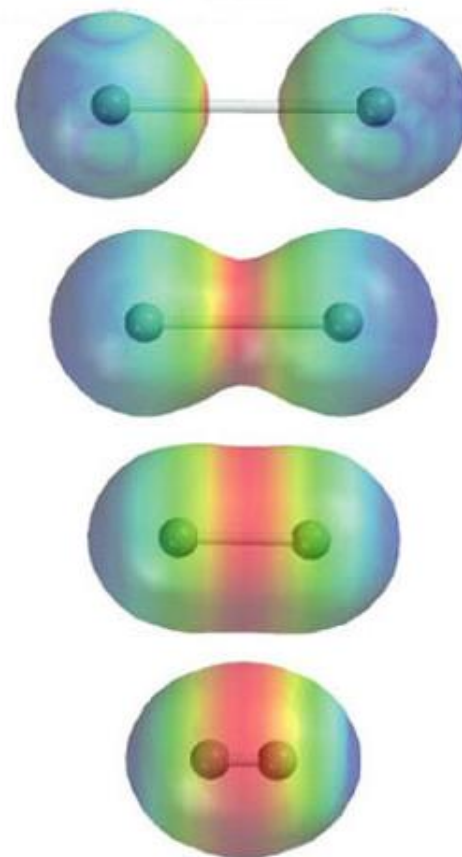
8. Sólidos covalentes

8.1. Diamante

8.2. Sílice

8.3. Materiales de átomos de los grupos 13 y 15

8.4. Propiedades de los sólidos covalentes



Enlace (II) – Enlace covalente

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos?

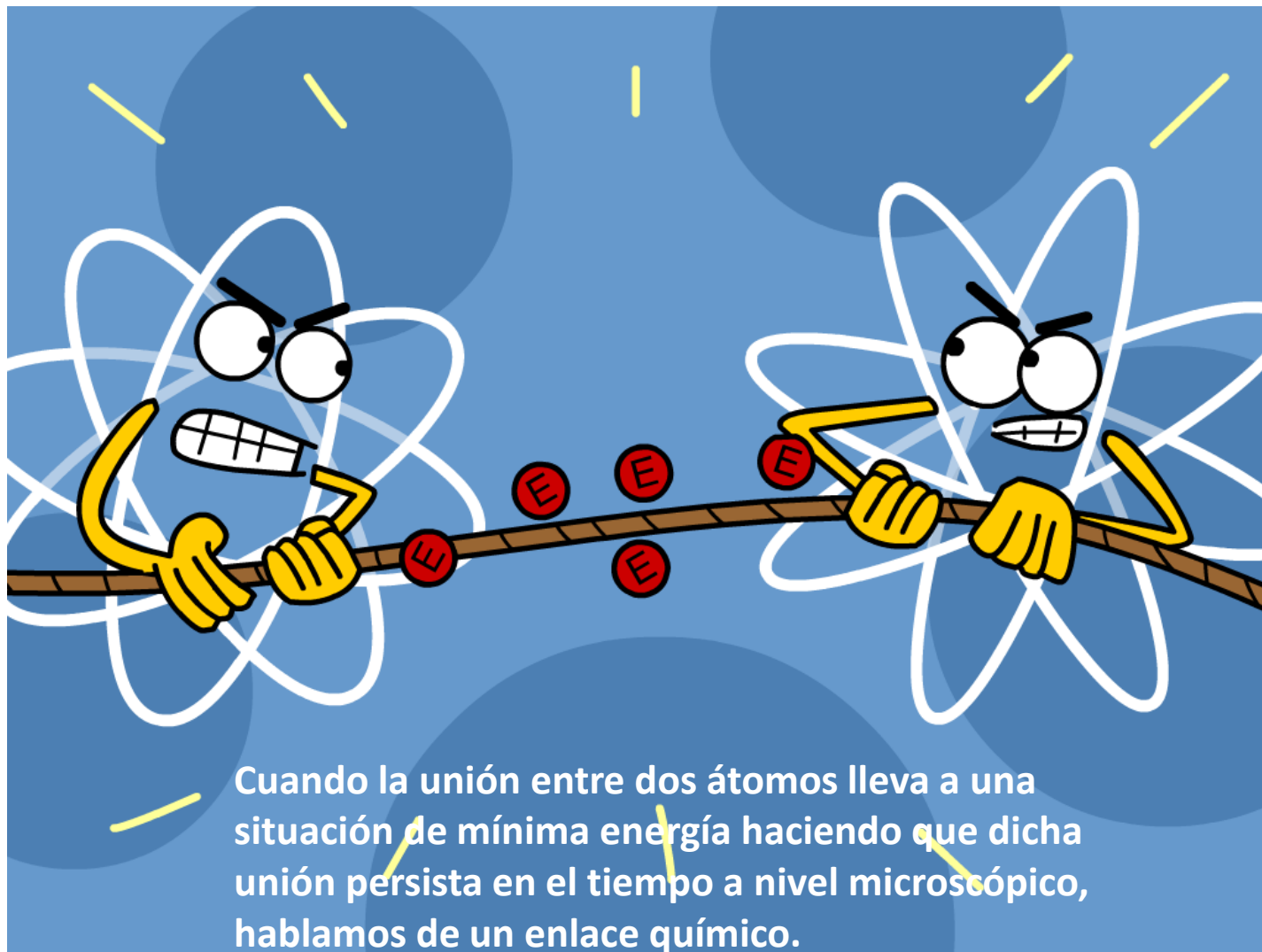
¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos?

¿Cómo condiciona esto las formas que adoptan?



Enlace (II) – Enlace covalente

¿Qué es un enlace?



Enlace (II) – Enlace covalente

Teoría de Lewis

Existen átomos excepcionalmente estables que no tienden a formar enlaces, como les sucede a los gases nobles. Esto sugiere que sus configuraciones electrónicas han de ser más estables que las del resto.

En base a esto, KOSSEL y LEWIS, en 1916, proponen una **teoría de valencia**, según la cual los átomos de los distintos elementos tratan (al unirse con otros) de alcanzar las configuraciones electrónicas de los gases nobles más cercanos ($1s^2$ o ns^2p^6) **mediante procesos de transferencia electrónica en la capa de valencia**.

Es lo que se conocería más tarde como la **regla del octeto** (al tener las configuraciones ns^2p^6 ocho electrones en la última capa).



Enlace (II) – Enlace covalente

Teoría de Lewis

En 1923, LEWIS postula que “los átomos pueden también cumplir la regla del octeto por compartición de pares electrónicos”, proponiendo que la **compartición de un par electrónico** constituía un enlace químico. Los electrones compartidos pertenecen a ambos núcleos.

“During the formation of a chemical bond, atoms combine together by gaining, losing or sharing electrons in such a way that they acquire nearest noble gas configuration”

De esta forma, las características de un enlace serían:

- Transferencia electrónica
- Compartición de electrones
- Capa de valencia completa (regla del octeto)



Enlace (II) – Enlace covalente

Teoría de Lewis

Símbolos de Lewis para los elementos de los grupos principales

1 1A	2 2A																18 8A
·H																	He:
·Li	·Be·																·B· ·C· ·N· ·O· ·F· ·Ne:
·Na	·Mg·	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B						·Al· ·Si· ·P· ·S· ·Cl· ·Ar:
·K	·Ca·																·Ga· ·Ge· ·As· ·Se· ·Br· ·Kr:
·Rb	·Sr·																·In· ·Sn· ·Sb· ·Te· ·I· ·Xe:
·Cs	·Ba·																·Tl· ·Pb· ·Bi· ·Po· ·At· ·Rn:
·Fr	·Ra·																

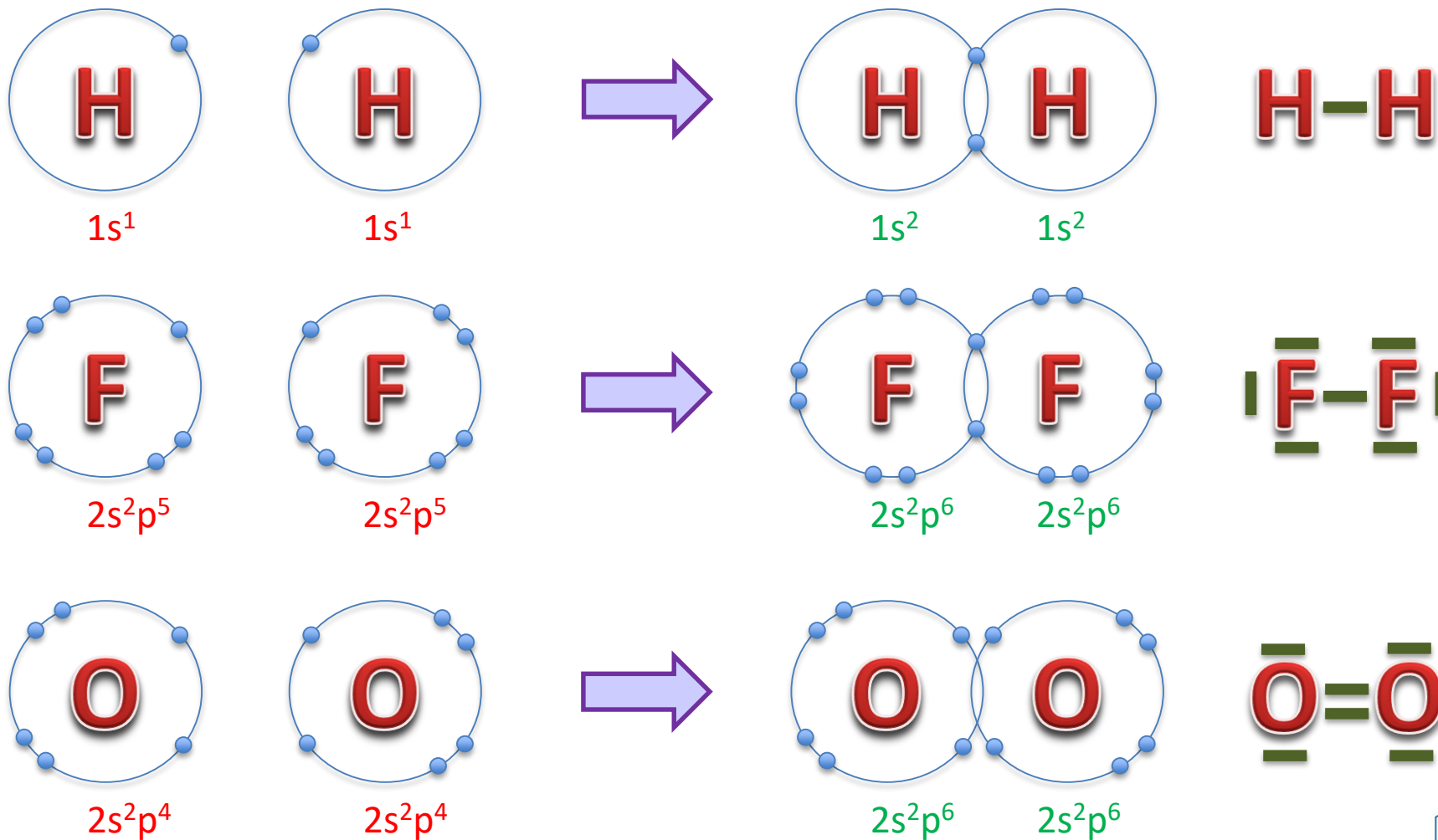
Los **símbolos de Lewis** son la representación de los electrones de valencia de cada átomo. La combinación de símbolos de Lewis nos lleva a las conocidas como **estructuras de Lewis**.



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

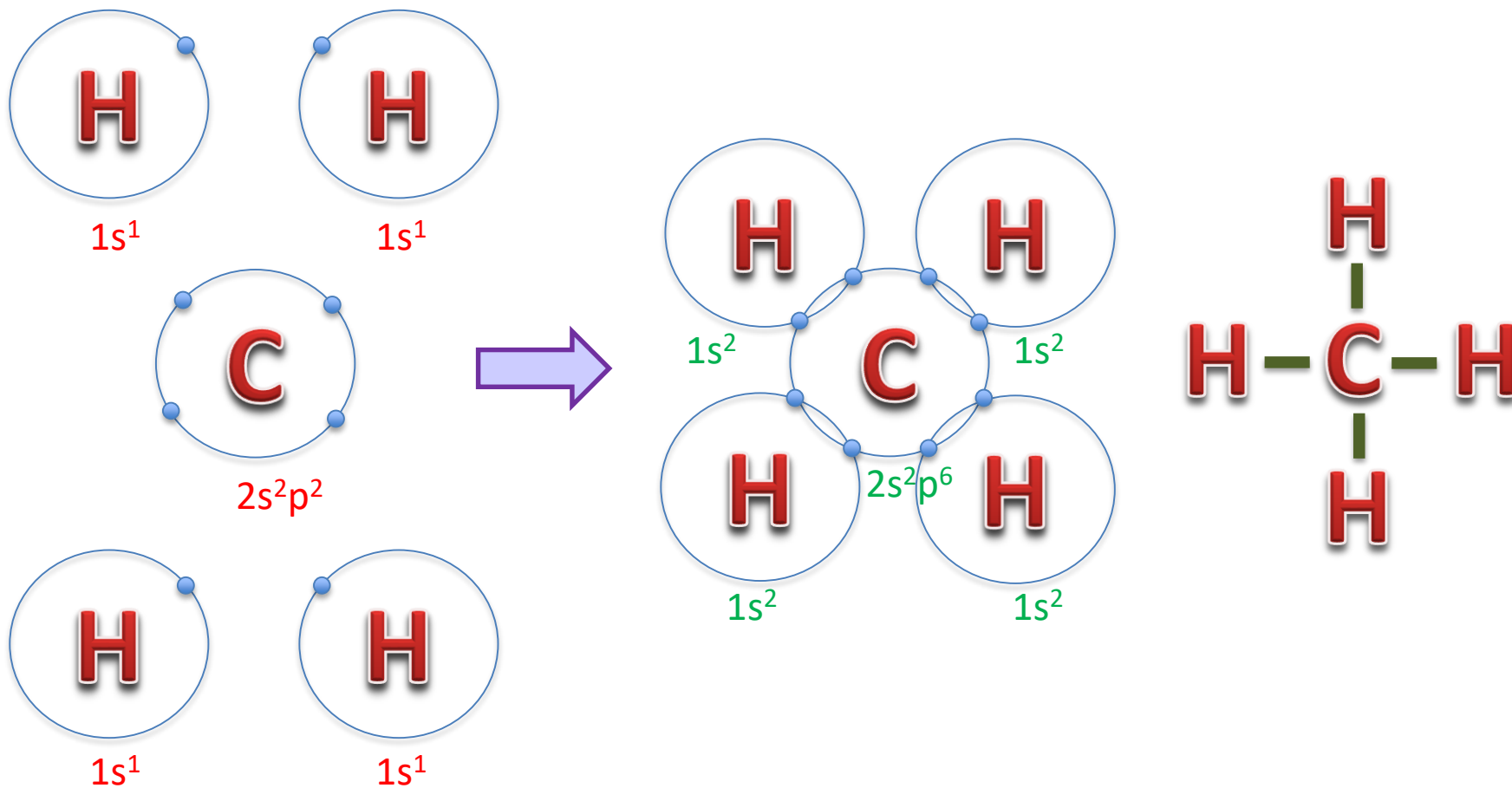
Los electrones que participan en el enlace son los llamados **electrones de valencia**, esto es, los electrones de la última capa.



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

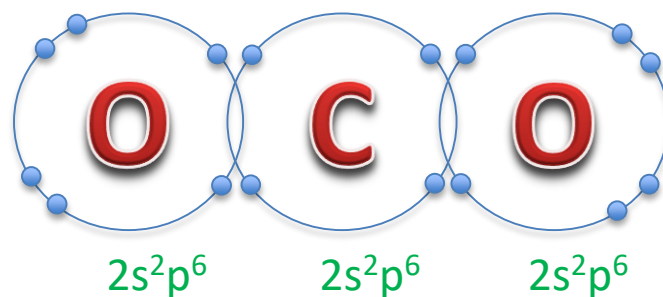
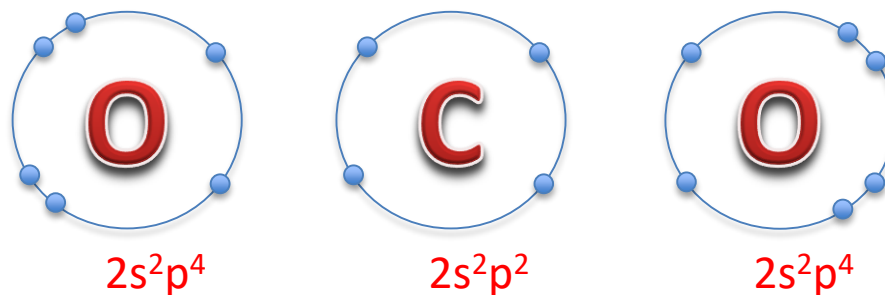
Los electrones que participan en el enlace son los llamados **electrones de valencia**, esto es, los electrones de la última capa.



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

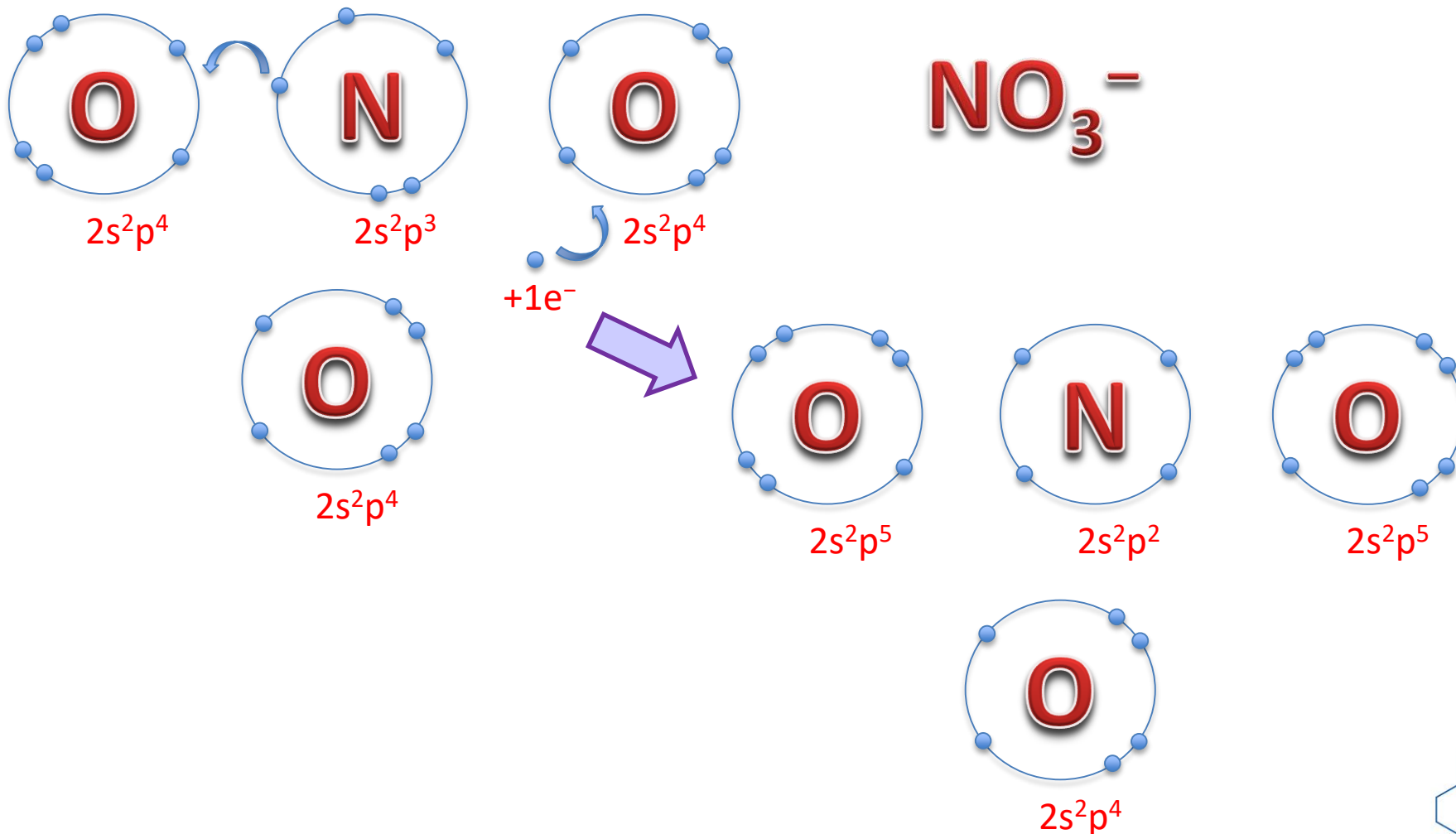
Los electrones que participan en el enlace son los llamados **electrones de valencia**, esto es, los electrones de la última capa.



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

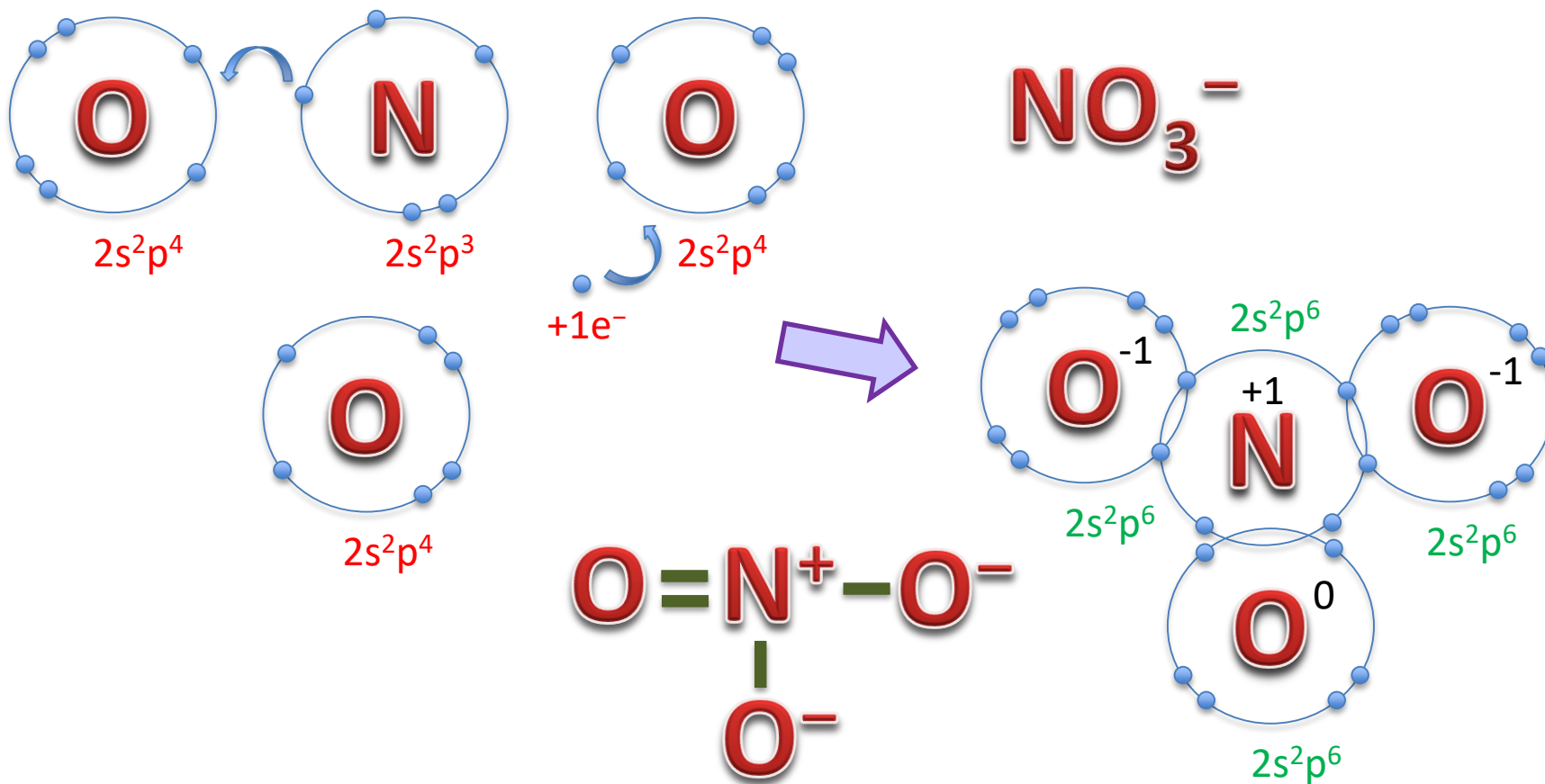
Los electrones que participan en el enlace son los llamados **electrones de valencia**, esto es, los electrones de la última capa.



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

Los electrones que participan en el enlace son los llamados **electrones de valencia**, esto es, los electrones de la última capa.



CARGA FORMAL

Número de electrones de valencia en el compuesto – Número de electrones de valencia del átomo



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

INCUMPLIMIENTO DE LA REGLA DEL OCTETO

Esta regla solo es estrictamente válida para algunos elementos de los grupos principales, generalmente los elementos no metálicos del segundo periodo.

Los elementos del grupo 1 (junto con el He) se rodean de dos electrones y los del grupo 2 (como Be) se rodean de cuatro en la mayoría de los compuestos. El grupo 13, como el boro, se rodea de 6 electrones en muchos casos.

El fósforo se rodea de 10 electrones y el azufre de hasta 12 (suele explicarse por la presencia de orbitales d vacíos en los elementos del tercer período, que permiten la extensión de su capa de valencia).

CUESTIONES:

Escriba las estructuras de Lewis del radical $\text{NO}\cdot$ (monóxido de nitrógeno), del BF_3 (trifluoruro de boro) y del anión BF_4^- (tetrafluoroborato(1-)), del NH_3 (amoníaco o azano) y del NH_4^+ (amonio o azanio), y de los aniones ClO_3^- (clorato o trioxoclorato(1-)), SO_4^{2-} (sulfato o tetraoxosulfato(2-)) y PO_4^{3-} (fosfato o tetraoxofosfato(3-)).

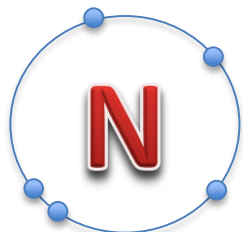


Enlace (II) – Enlace covalente

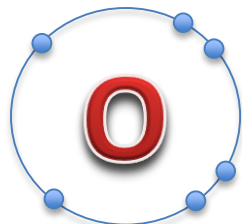
Estructuras de Lewis

Radical nitrosilo

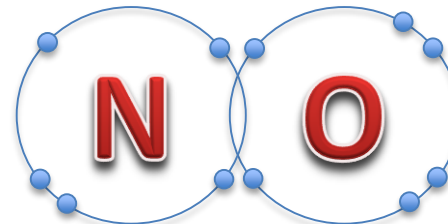
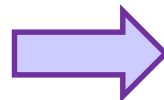
NO[•]



$2s^2p^3$



$2s^2p^4$

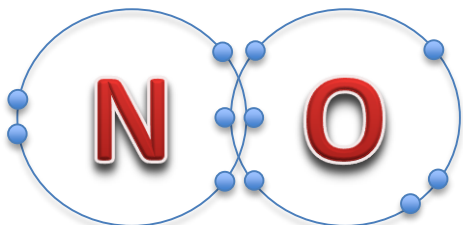


$2s^2p^5$

$2s^2p^6$



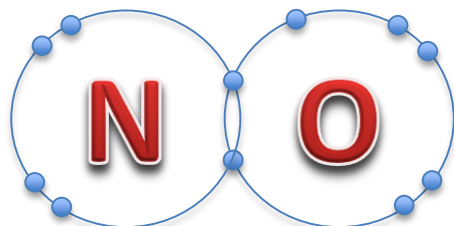
Otras posibilidades



$2s^2p^6$

$2s^2p^7!$

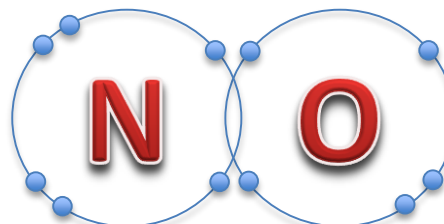
No se pueden tener 9 electrones en elementos del segundo periodo



$2s^2p^4$

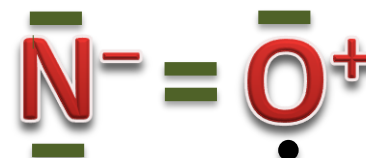
$2s^2p^5$

Ninguno satisface la regla del octeto



$2s^2p^6$

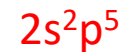
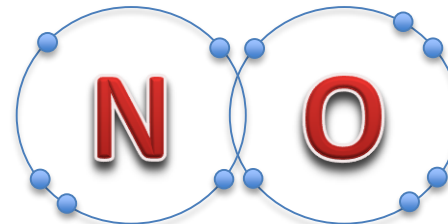
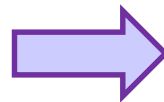
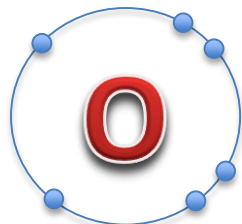
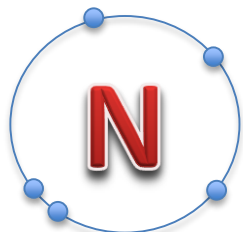
$2s^2p^5$



Enlace (II) – Enlace covalente

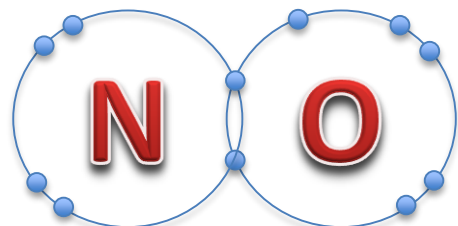
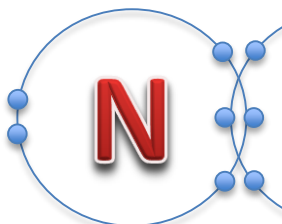
Estructuras de Lewis

Radical nitrosilo



Otras posibles

Entre la posibilidad de elegir una estructura con cargas formales y otra sin ellas, elegiremos la que no tiene cargas, ya que para mantener cargas separadas en una estructura se requiere más energía ya que se genera un potencial electrostático. Igualmente, si hay que elegir entre diferentes estructuras, todas ellas con cargas, elegiremos la que implique un menor número de ellas y un menor valor de carga.



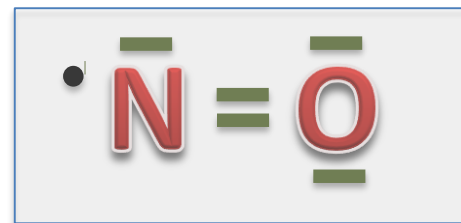
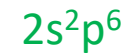
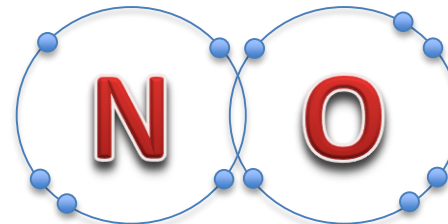
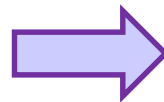
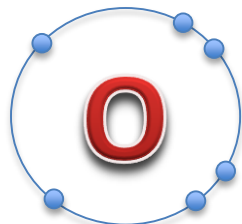
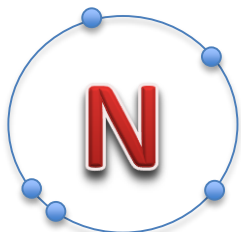
Ninguno satisface la regla del octeto



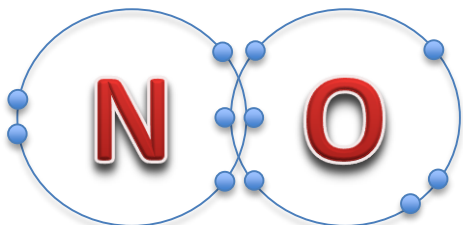
Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

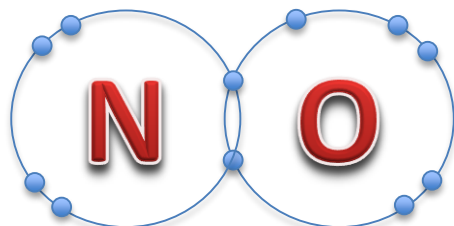
Radical nitrosilo



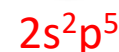
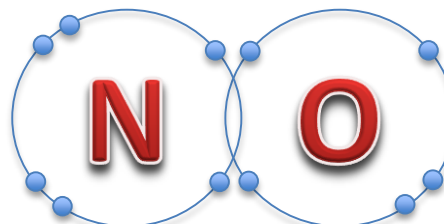
Otras posibilidades



No se pueden tener 9 electrones en elementos del segundo periodo



Ninguno satisface la regla del octeto

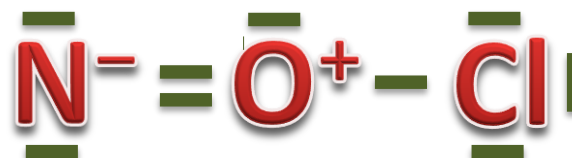
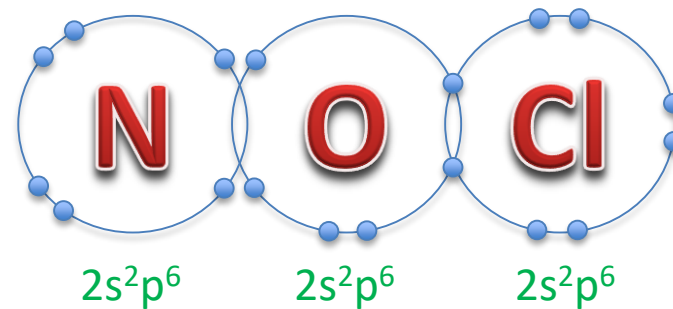
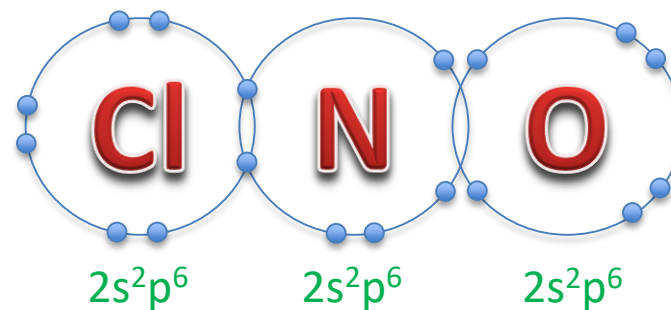
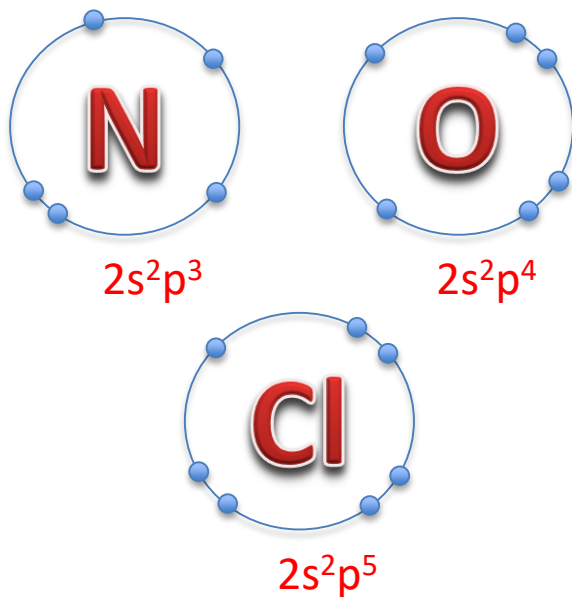


Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

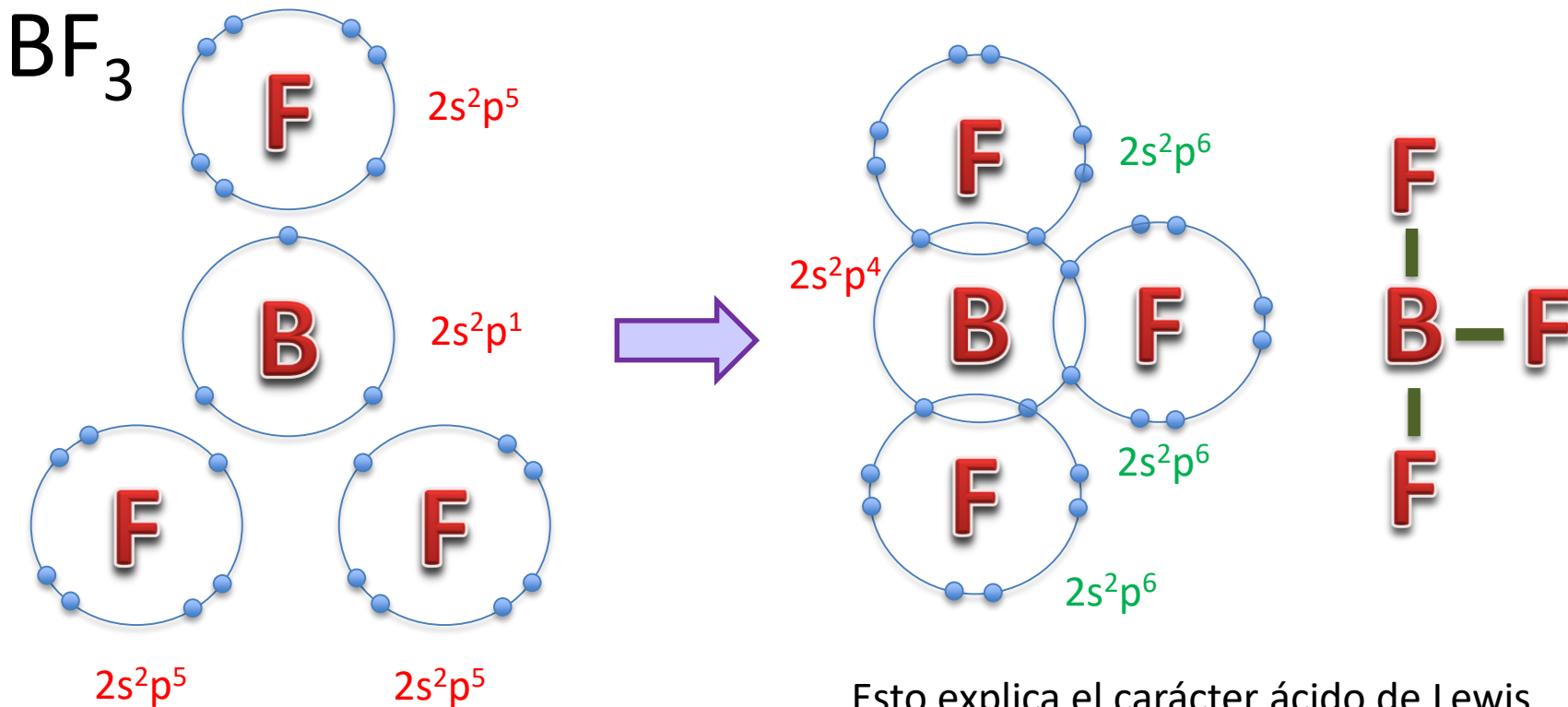
Cloruro de nitrosilo

CINO



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

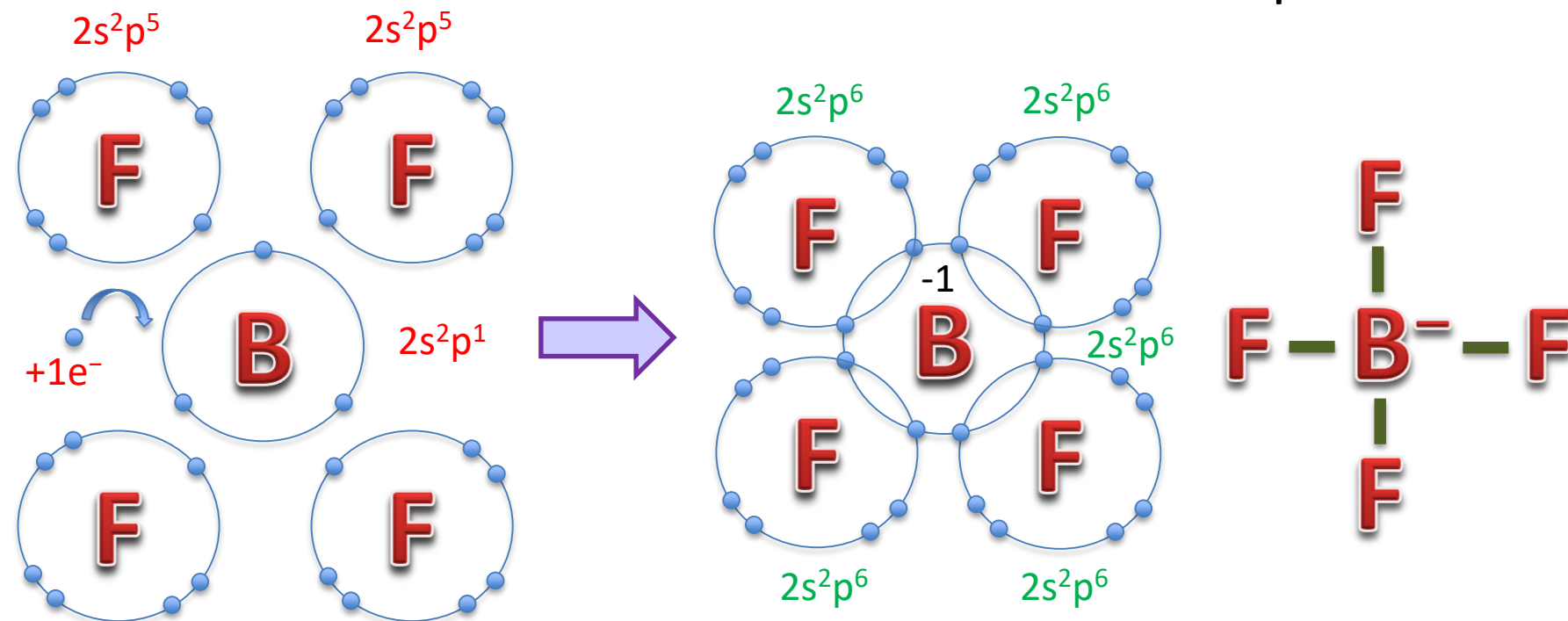


Esto explica el carácter ácido de Lewis (aceptor de electrones) que tiene el BF_3



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

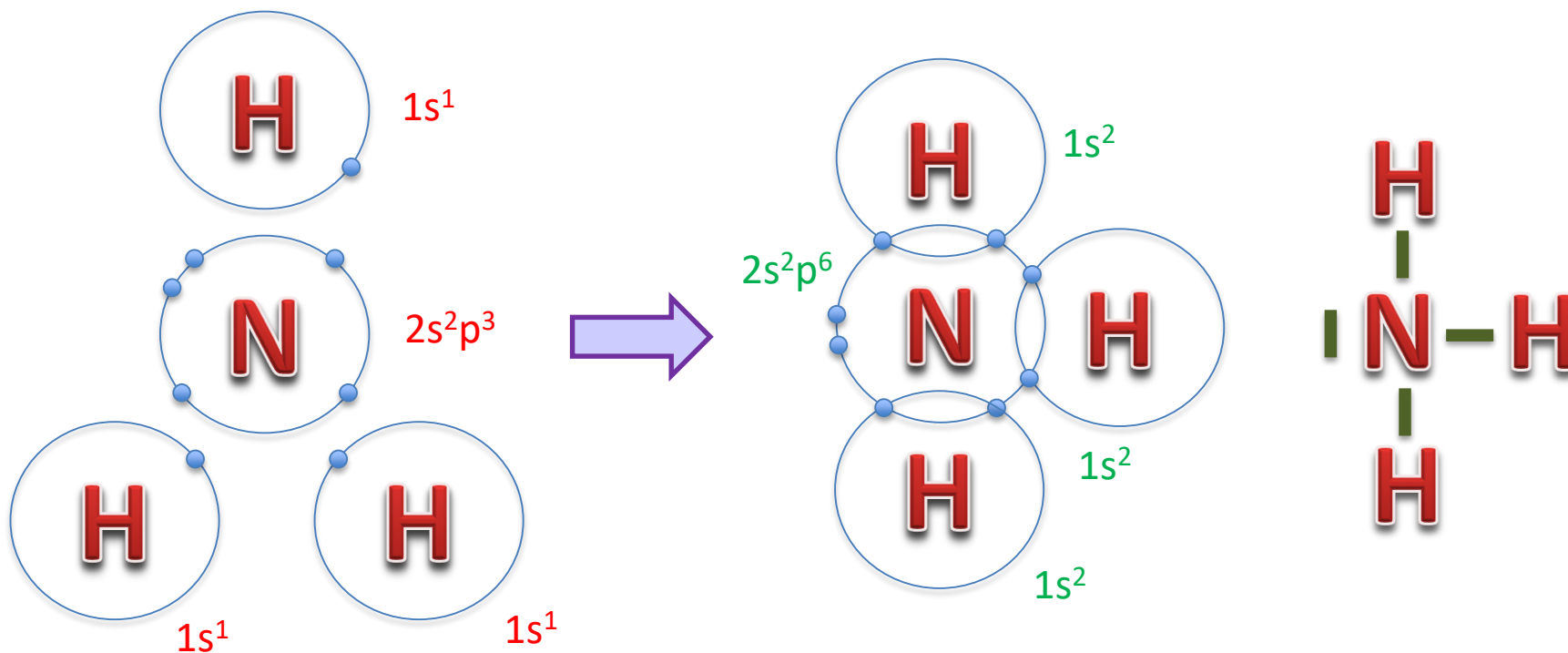


Esto explica el carácter ácido de Lewis (aceptor de electrones) que tiene el BF_3



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

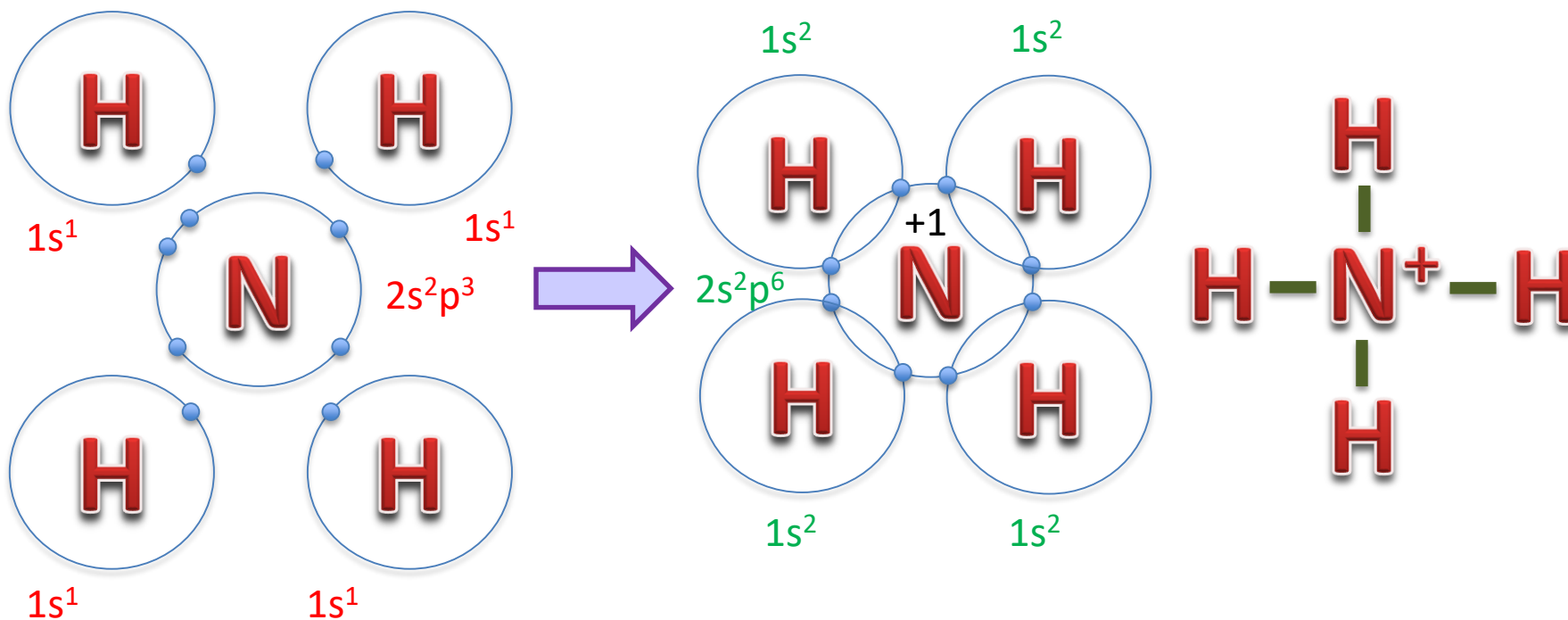


Esto explica el carácter básico
(aceptor de H^+) del NH_3



Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis



Esto explica el carácter básico
(aceptor de H^+) del NH_3

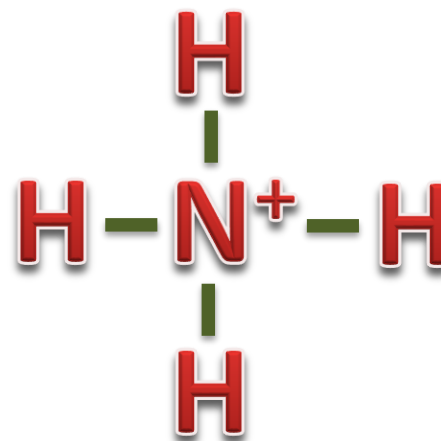
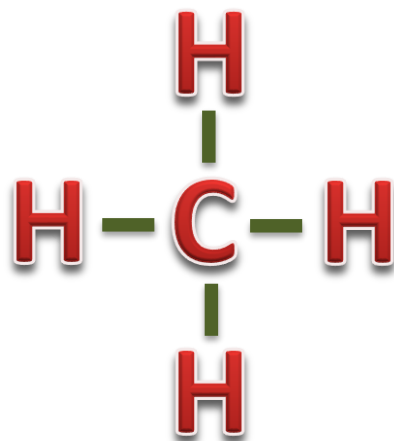
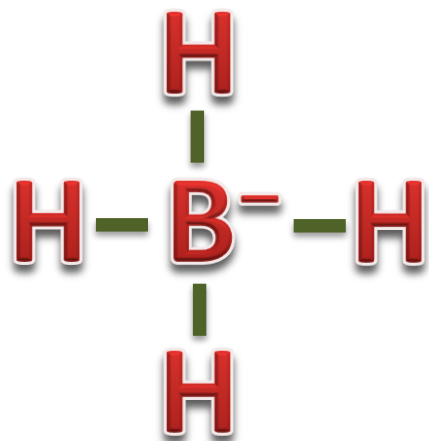


Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

CUESTIÓN

¿Qué tienen en común, por tanto, las estructuras BH_4^- , CH_4 y NH_4^+ ?



¿Qué corolario puede extraerse?



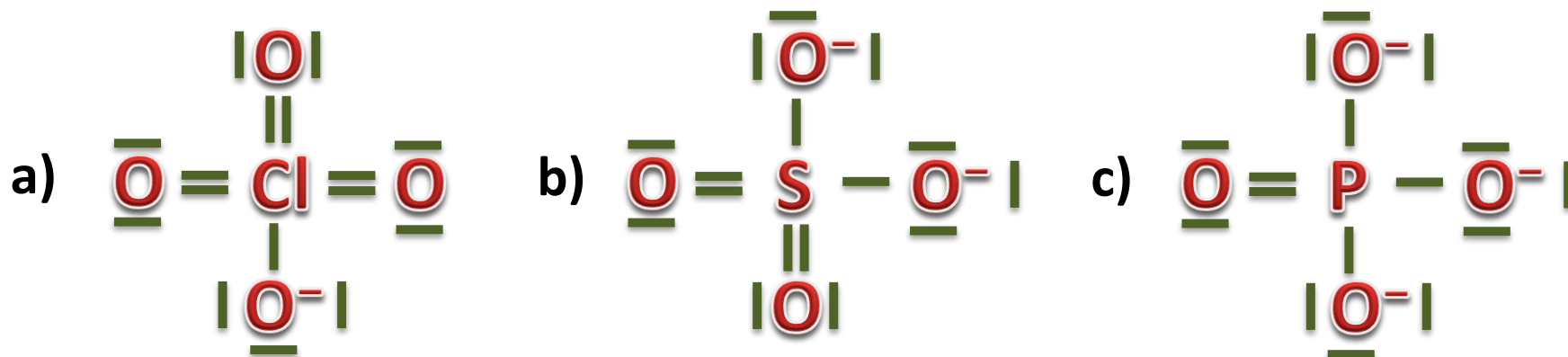
Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

De igual forma, se puede deducir que las estructuras de Lewis para:

- a) ClO_4^- (perclorato o tetraoxoclorato(1-))
- b) SO_4^{2-} (sulfato o tetraoxosulfato(2-))
- c) PO_4^{3-} (fosfato o tetraoxofosfato(3-))

se pueden escribir como:



CUESTIONES

En el caso de ácidos oxácidos (aquellos con un elemento no metálico como átomo central y oxígeno), los átomos de hidrógeno SIEMPRE están ligados a los átomos de oxígeno. El problema surge con los derivados fosforados, ya que en algunos casos un hidrógeno puede estar ligado directamente al fósforo.

Hacer las estructuras de Lewis correspondientes para el HClO_x , H_2SO_y , HNO_z con $x = 1-4$, $y = 2-4$, $z = 2-3$.

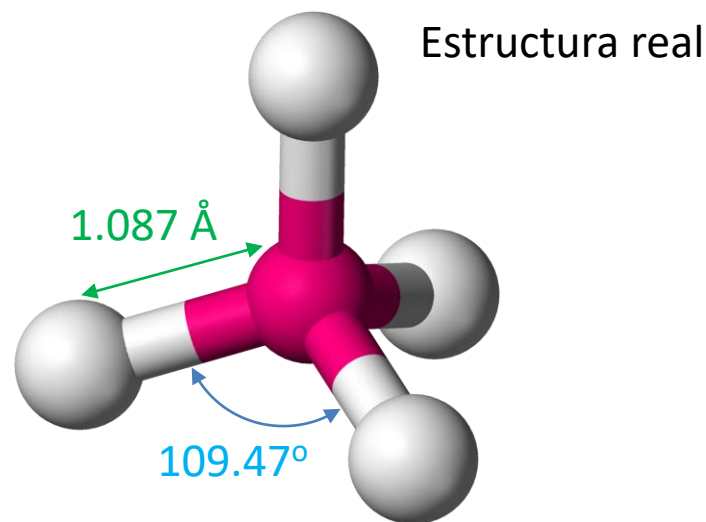
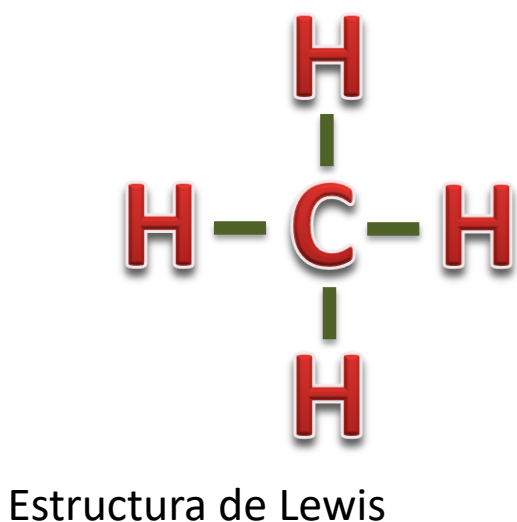


Enlace (II) – Enlace covalente

Estructuras de Lewis

PRINCIPALES PROBLEMAS DE LA TEORÍA DE ENLACE DE LEWIS

- 1) Presenta numerosas excepciones.
- 2) No permite extraer datos acerca de la estructura real de la molécula
- 3) No sabemos nada acerca de su energía, por lo que no podemos saber nada acerca de su estabilidad.
- 4) Debido a lo anterior, no podemos extraer conclusión alguna acerca de ninguna propiedad molecular en particular a excepción del carácter ácido o básico de algunas moléculas.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente

TEORÍA DE REPULSIÓN DE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (TRPECV)

Las excepciones de la regla del octeto, junto con la imposibilidad de poder conocer la estructura molecular, llevó a establecer en 1957 un modelo cualitativo basado en la **repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV)**, desarrollado por Gillespie y Nyholm.

Esta teoría es un modelo usado en química para predecir la forma de las moléculas o iones poliatómicos a partir de las correspondientes estructuras de Lewis.

Como ayuda a la predicción de las formas de las moléculas, es útil utilizar la fórmula genérica AX_nE_m (donde A es el átomo central, X los átomos circundantes y E hace referencia a pares de electrones libres o solitarios) para identificar la topología de las diferentes combinaciones de átomos y pares solitarios unidos al átomo central. Las moléculas con la misma fórmula general AX_nE_m tendrán la misma geometría espacial al presentar una idéntica disposición electrónica.



Regla 1: Las regiones de alta concentración de electrones (enlaces y pares solitarios sobre el átomo central) se repelen entre sí, y para minimizar sus repulsiones estas regiones se separan tanto como sea posible disponiéndose según la forma geométrica que así lo permita.



Geometría base

Válida cualquier disposición de dobles enlaces



Regla 2: No hay distinción entre enlaces simples y múltiples: un enlace múltiple es tratado como una única región de alta concentración electrónica.

Regla 3: Todas las regiones de alta densidad electrónica, pares solitarios y enlaces, se incluyen en la descripción de la disposición electrónica, **pero solo se consideran las posiciones de los átomos** cuando se identifica la forma de la molécula.



Forma molecular final

Ajustes finales de la geometría molecular



Regla 4: Las fuerza de las repulsiones se ordenan así: par solitario-par solitario > par solitario-par compartido > par compartido-par compartido.



Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV)

Bond angles	Spatial geometry	Electron pair geometry	Lone pair substitutions			
180°	 Linear	 (<i>sp</i>)	...			
120°	 Trigonal planar	 (<i>sp</i> ²)	 Bent			
109.5°	 Tetrahedral	 (<i>sp</i> ³)	 Trigonal pyramidal	 Bent		
90°, 120°	 Trigonal bipyramidal	 (<i>dsp</i> ³)	 "Sawhorse"	 T-shaped	 Linear	
90°	 Octahedral	 (<i>d</i> ² <i>sp</i> ³)	 Square pyramidal	 Square planar	 T-shaped	 Linear

AX_nE_m (Para 2 ≤ n ≤ 6 y hasta n + m = 6)

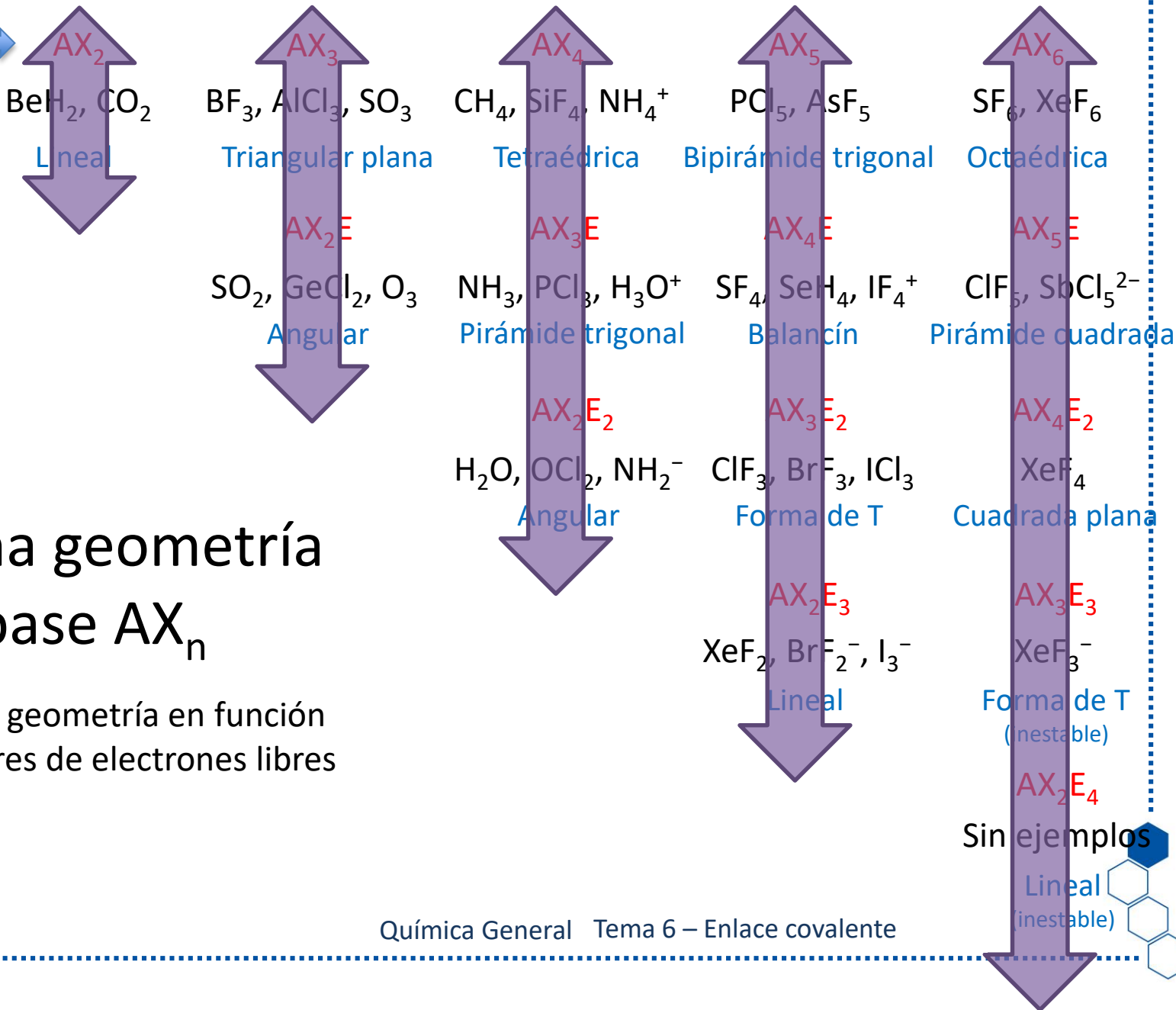
Geometría
base



	AX₂	AX₃	AX₄	AX₅	AX₆
	BeH ₂ , CO ₂	BF ₃ , AlCl ₃ , SO ₃	CH ₄ , SiF ₄ , NH ₄ ⁺	PCl ₅ , AsF ₅	SF ₆ , XeF ₆
	Lineal	Triangular plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
		AX₂E	AX₃E	AX₄E	AX₅E
		SO ₂ , GeCl ₂ , O ₃	NH ₃ , PCl ₃ , H ₃ O ⁺	SF ₄ , SeH ₄ , IF ₄ ⁺	ClF ₅ , SbCl ₅ ²⁻
		Angular	Pirámide trigonal	Balancín	Pirámide cuadrada
			AX₂E₂	AX₃E₂	AX₄E₂
			H ₂ O, OCl ₂ , NH ₂ ⁻	ClF ₃ , BrF ₃ , ICl ₃	XeF ₄
			Angular	Forma de T	Cuadrada plana
				AX₂E₃	AX₃E₃
				XeF ₂ , BrF ₂ ⁻ , I ₃ ⁻	XeF ₃ ⁻
				Lineal	Forma de T (inestable)
					AX₂E₄
					Sin ejemplos
					Lineal (inestable)

AX_nE_m (Para $2 \leq n \leq 6$ y hasta $n + m = 6$)

Geometría base

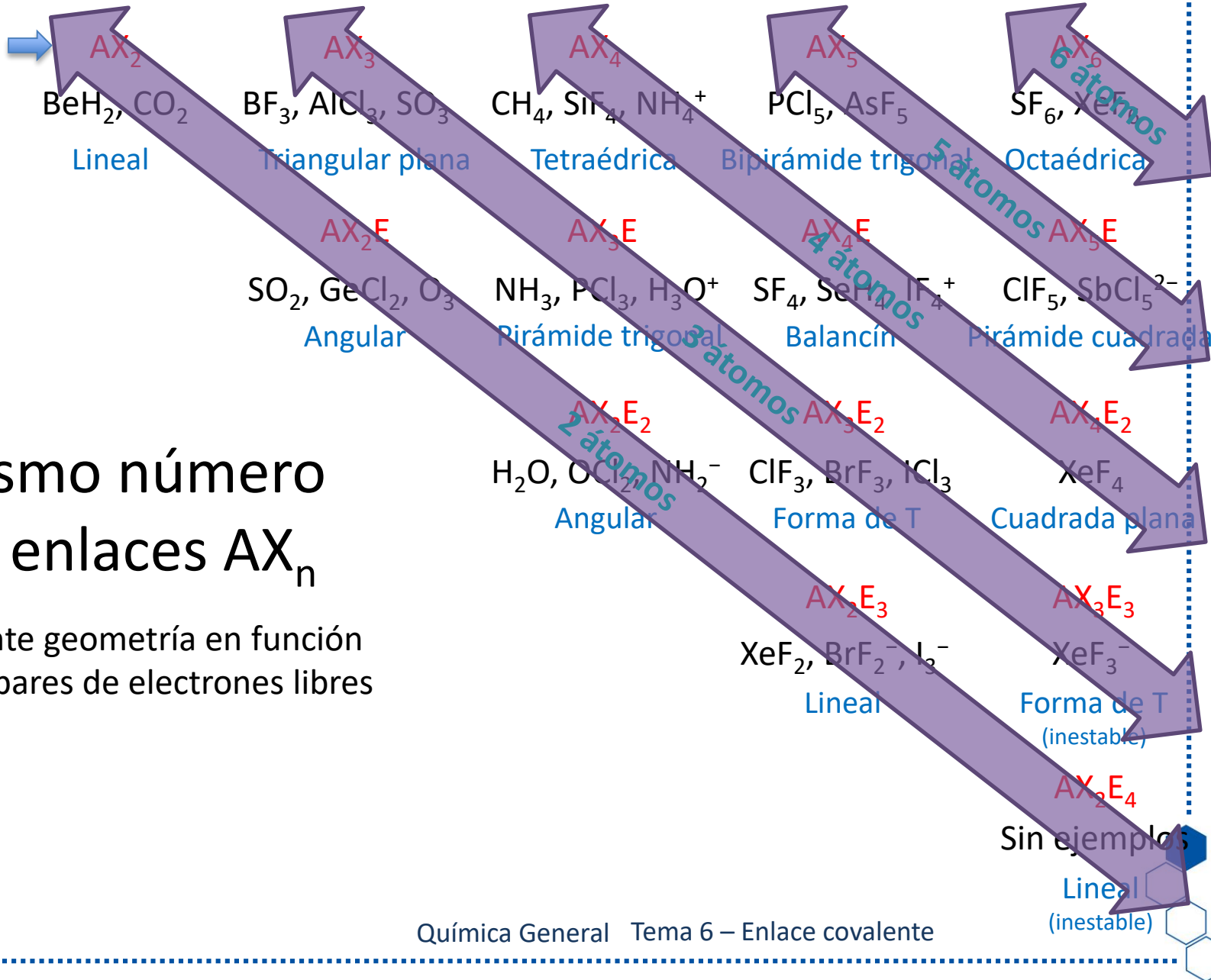


Misma geometría base AX_n

Diferente geometría en función de los pares de electrones libres

AX_nE_m (Para $2 \leq n \leq 6$ y hasta $n + m = 6$)

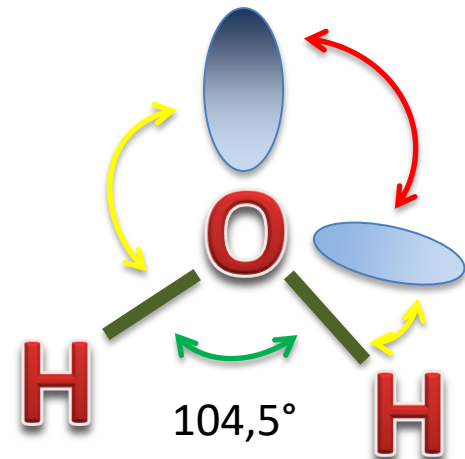
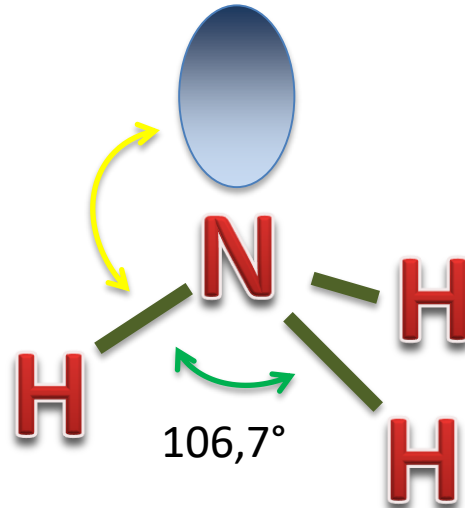
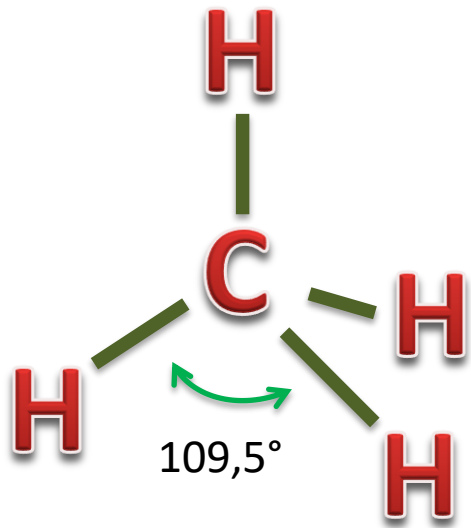
Geometría base



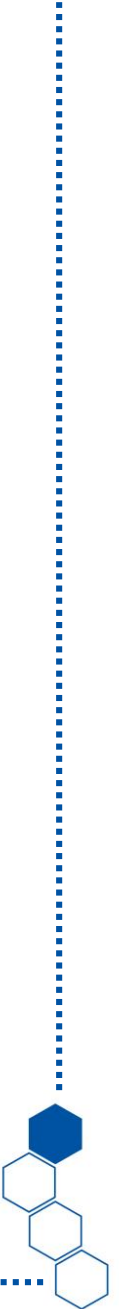
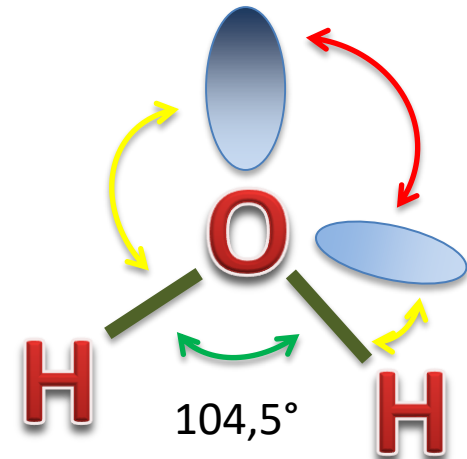
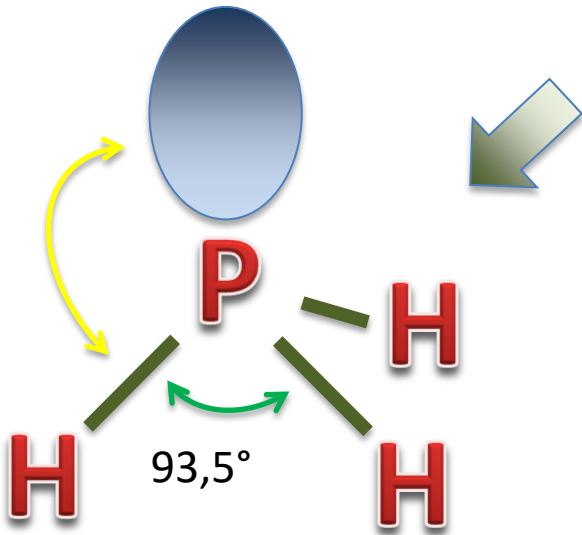
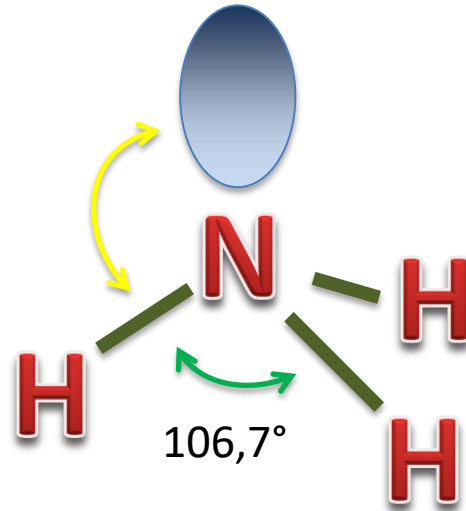
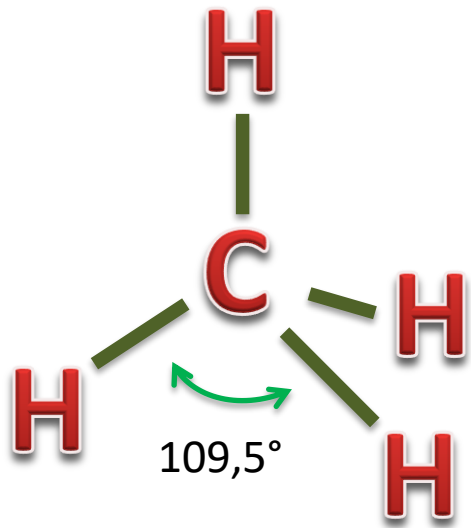
Mismo número de enlaces AX_n

Diferente geometría en función de los pares de electrones libres

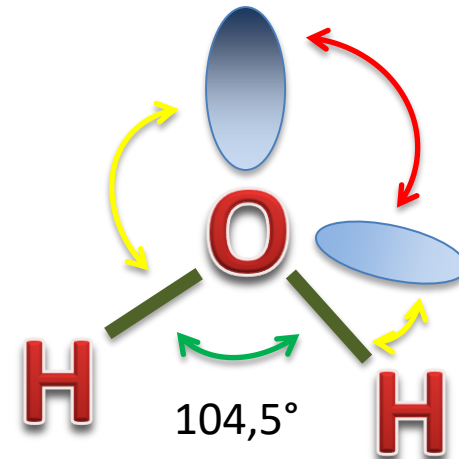
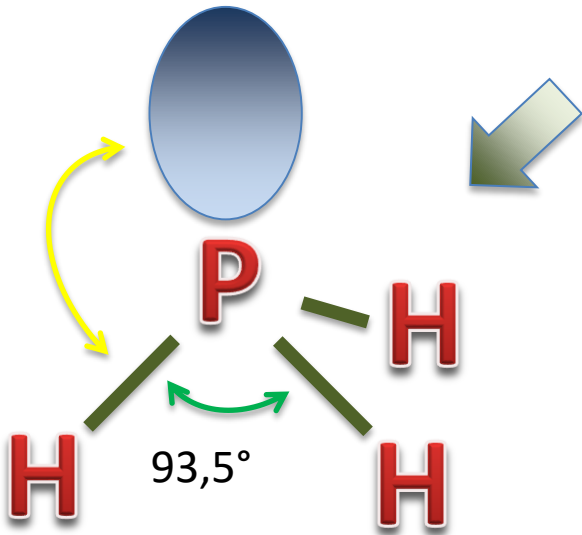
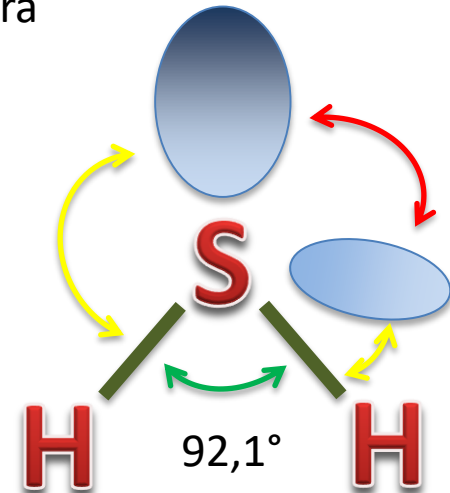
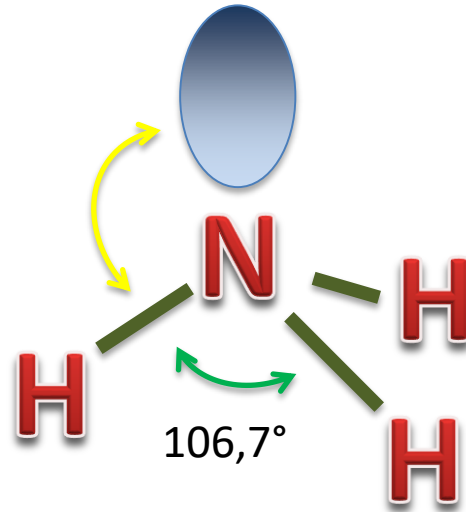
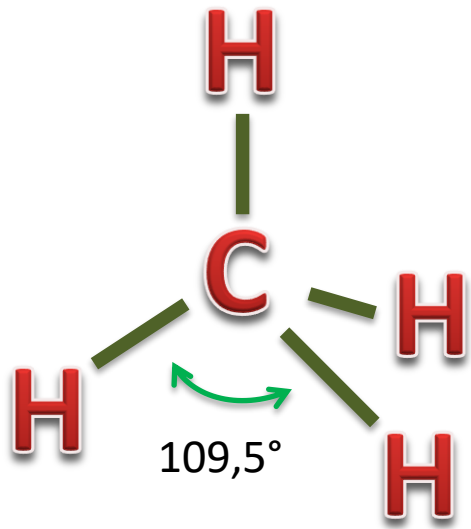
Estructura base tetraédrica para
 AX_4 , AX_3E y AX_2E_2



Estructura base tetraédrica para
 AX_4 , AX_3E y AX_2E_2



Estructura base tetraédrica para
 AX_4 , AX_3E y AX_2E_2



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: polaridad

Enlaces covalentes polares: los que se establecen entre átomos de diferente electronegatividad (χ)

Una molécula con enlaces apolares, será apolar.

Una molécula con enlaces polares podrá ser polar o apolar: polar si la suma vectorial de todas las componentes al momento dipolar total es distinta de cero. Apolar, si esta resultante es cero (moléculas con alta simetría).

$$\mu_D = \sum_i \vec{\mu}_{iD} = \sum_i (\vec{q}_i \times \vec{r}_i)$$

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
Period (horizontal)																					
1	H 2.20																	He			
2	Li 0.98	Be 1.57														B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar			
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00			
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60			
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2			
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo			
Lanthenides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27					
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.291					

Electronegatividad de Pauling

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale

Ejemplos a considerar:

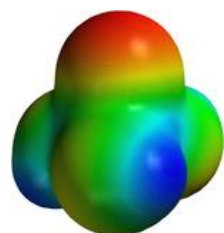
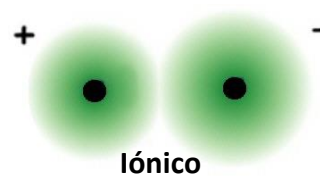
agua, dióxido de carbono, amoníaco, metano, etileno, acetona, cloroformo, metanol, diclorometano, tetrabromuro de carbono, cianuro de hidrógeno, yodo molecular, trióxido de azufre ...



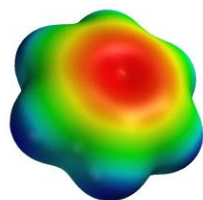
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: polaridad

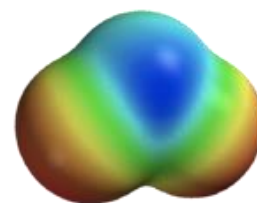
Polaridad y diagramas de potencial electrostático: distribución de carga



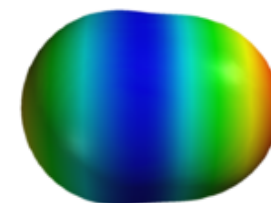
H₃PO₄



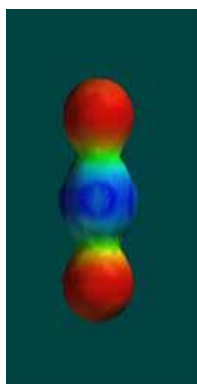
C₆H₆



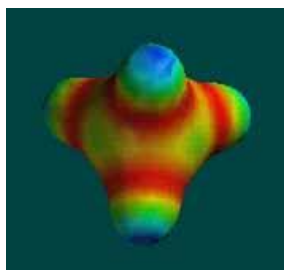
SO₂



CO



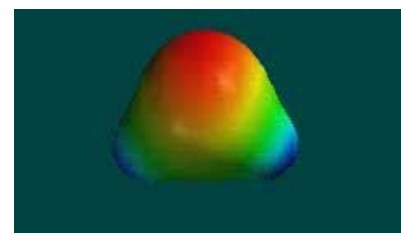
BeH₂



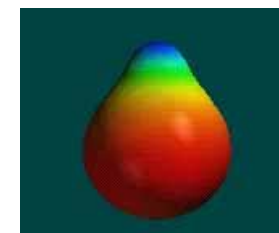
CH₄



H₂



H₂O



HF

Leyenda:

rojo = mayor densidad de carga negativa

azul = mayor densidad de carga positiva



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: electronegatividad

Electronegatividad de Pauling

En 1931, Pauling estableció el concepto de electronegatividad como la capacidad de un átomo de retener el par de electrones compartido en un enlace. Para ello, se asignó arbitrariamente un valor de 2.2 al hidrógeno, calculando el resto a partir de datos termodinámicos según la ecuación:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208 \sqrt{\Delta H_{d(A-B)} - \sqrt{\Delta H_{d(A-A)} \times \Delta H_{d(B-B)}}$$

A la diferencia $\Delta H_{d(A-B)} - \sqrt{\Delta H_{d(A-A)} \times \Delta H_{d(B-B)}}$ se le llama *energía de resonancia iónica* y se denota por Δ , de forma que se puede escribir:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208 \sqrt{\Delta} \text{ con los valores de energía en kcal/mol}$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: electronegatividad

Electronegatividad de Allred y Rochow

Definen la electronegatividad como la fuerza electrostática ejercida por el núcleo sobre los electrones de valencia. A partir de la carga nuclear efectiva calculada a partir de las reglas de Slater, propusieron la siguiente fórmula empírica:

$$\chi = 0.359 \frac{Z_{eff}}{r_{cov}^2} + 0.744 \quad \text{con el radio covalente en } \text{Å}$$

Método de Mulliken

Mulliken sugirió que la electronegatividad podría calcularse como el valor medio entre la primera energía de ionización y la primera afinidad electrónica, y propuso otra fórmula empírica con los valores de energía en eV:

$$\chi = 0.374 \left(\frac{E_i - A_e}{2} \right) + 0.17 = 0.187 (E_i - A_e) + 0.17$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente

POLARIZABILIDAD, PODER POLARIZANTE Y CARÁCTER IÓNICO DE UN ENLACE

Por tanto, en un enlace muy polar, como el iónico, a medida que la carga positiva del catión tira de los electrones del anión, la nube esférica de electrones del anión se distorsiona en dirección al catión. Esta distorsión puede interpretarse como la tendencia de un par de electrones de moverse hacia la región entre los dos núcleos y formar un enlace covalente y se denomina **polarizabilidad**. Decimos que aquellos átomos o iones que sufren con facilidad gran distorsión de su nube electrónica son altamente **polarizables**. Esto ocurre en iones grandes, donde los núcleos tienen un control muy débil sobre sus electrones más exteriores ya que están demasiado alejados, por lo que son fundamentalmente aniones (como el ion I^-). Mientras, los átomos o iones que pueden causar grandes distorsiones tienen un gran **poder polarizante**. Generalmente esto se relaciona con cationes pequeños y con carga positiva elevada (alta densidad de carga), como el Al^{3+} .

Los compuestos en los que se combinan un catión pequeño y altamente cargado (polarizante) y un anión grande (polarizable) tienden a tener enlaces con un considerable carácter covalente. El poder polarizante aumenta de izquierda a derecha en un período (cationes más pequeños y más cargados) y disminuye al bajar en el grupo (cationes más grandes).

Una mayor polarización en el enlace se traduce en menores puntos de fusión y sublimación y una menor solubilidad en disolventes polares.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: Reglas de Fajans

En 1923, Fajans postuló: *If two oppositely charged ions are brought together, the nature of the bond between them depends upon the effect of one ion on the other.*

Así, el carácter covalente de un enlace iónico aumenta con:

1. El aumento de la carga del catión
2. La disminución del radio del catión
3. El aumento del radio del anión
4. Con la configuración $ns^2 np^6 nd^{10}$ en la última capa electrónica del catión

Precisamente por estas razones no existe un enlace 100% iónico, sino que siempre existe un cierto carácter covalente. De aquí viene, principalmente, el error que se comete en la determinación de U a partir de la ecuación de Born-Landé y que se corrige introduciendo una serie de términos que tienen en cuenta otras contribuciones a la energía total de interacción interiónica en un cristal.

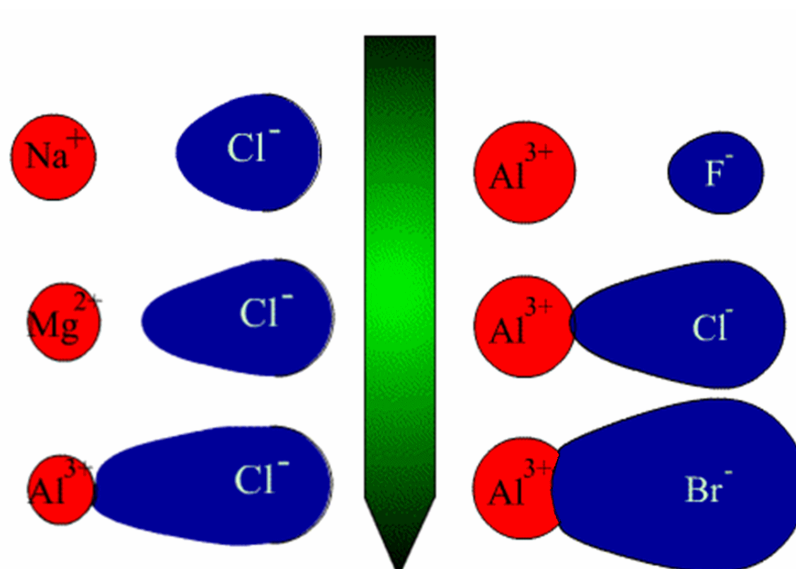
Según las reglas de Fajans, en el $ZnCl_2$ los enlaces son más covalentes que en el $MgCl_2$, a pesar de que el catión Mg^{2+} tiene la misma carga y el mismo radio que el Zn^{2+} .



Enlace (II) – Enlace covalente

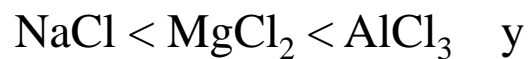
Enlace covalente

POLARIZABILIDAD, PODER POLARIZANTE Y CARÁCTER IÓNICO DE UN ENLACE



Aumenta el carácter
covalente en este sentido

COVALENCIA



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: % de carácter iónico

Se puede conocer cualitativamente el % de carácter iónico (CI) para diferentes *estructuras diatómicas* en función de su momento dipolar o la diferencia de electronegatividad, a partir de las siguientes ecuaciones, observando cierta tendencia que siguen las reglas de Fajans.

A partir del momento dipolar

$$\%CI = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{iónico}} \times 100$$

El momento dipolar iónico se refiere al calculado como si fueran cargas puntuales, es decir, empleando la fórmula $\mu = q \times d$ (C·m). Históricamente se usa el Debye (D) como unidad, que equivale a 3.336×10^{-30} C·m. Para las moléculas diatómicas, este valor oscila entre 0 y 11 D.

Ejemplo: Determinar el %CI de la molécula de HI sabiendo que el momento dipolar observado es igual 0,44 D y que la distancia de enlace es de 161 pm.

$$\mu_{iónico} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1,61 \times 10^{-10} \text{ m} / 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}\cdot\text{D}^{-1} = 7,73 \text{ D}$$

De donde el %CI = $0,44/7,73 \times 100 = 5,7\%$ (**%E_{cov} = 94,3%**)



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: % de carácter iónico

Y a partir de la diferencia de electronegatividad, Linus Pauling observó experimentalmente que había una cierta tendencia que podía ajustarse a la siguiente ecuación.

$$\%CI = \left(1 - e^{-\left(\frac{\Delta EN}{2}\right)^2}\right) \times 100$$

Según esta ecuación, el %CI de la molécula de HI se podría calcular directamente a partir de la diferencia de electronegatividad de los átomos implicados. Como $\chi_I = 2.5$ y $\chi_H = 2.1$, se tiene que el %CI = 3.92 (**%E_{cov} = 96,1%**).

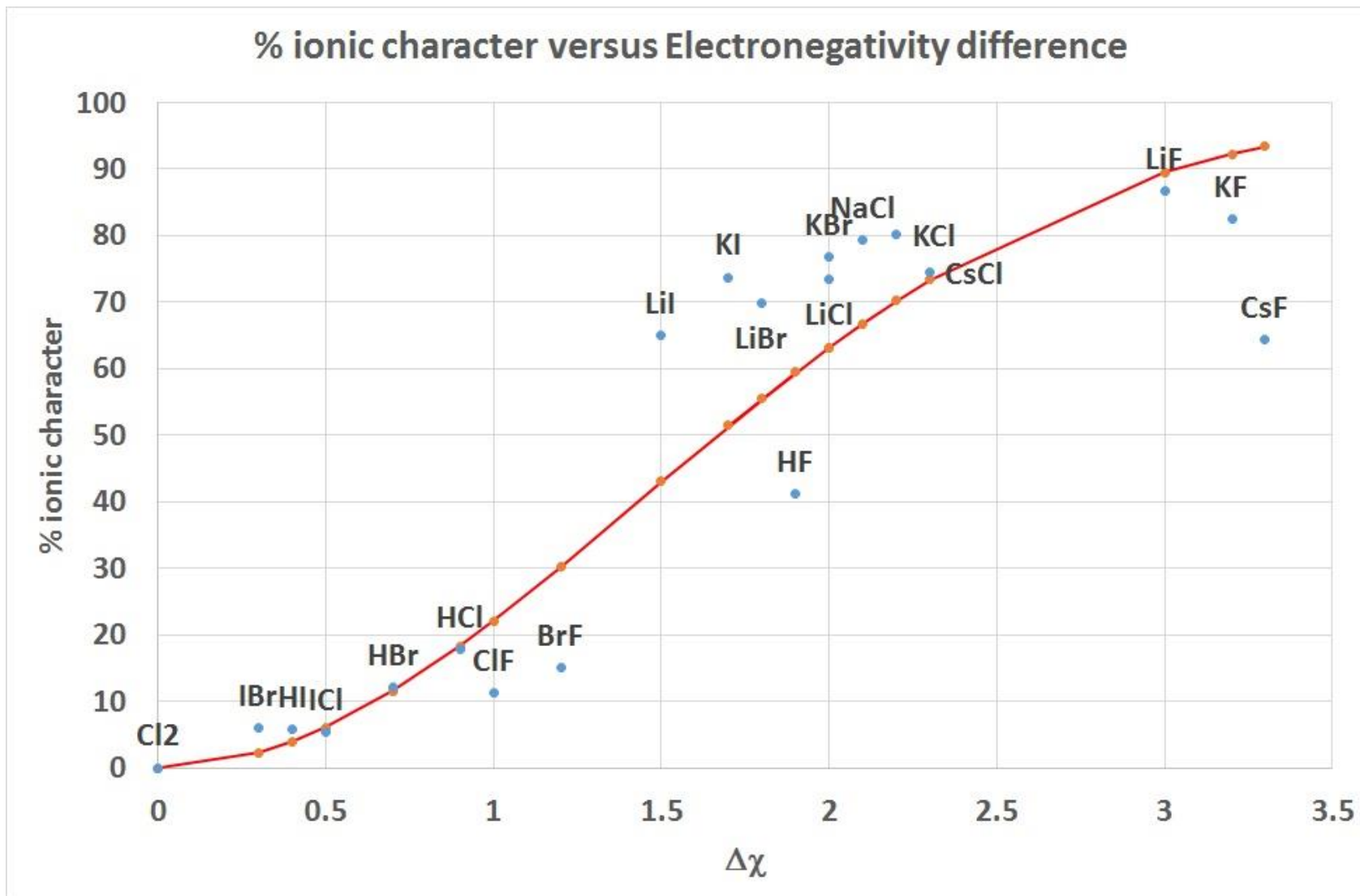
De forma general puede establecerse que, para que un enlace se considere totalmente covalente, la $\Delta\chi$ debería de ser menor de 0.4, e iónico para diferencias superiores a 1.7. La región intermedia correspondería a enlaces covalentes polares.

En el siguiente diagrama pueden verse los puntos correspondientes al %CI para diferentes compuestos según el momento dipolar, junto a la línea teórica (en rojo) que deberían seguir de cumplir la ecuación de Pauling.



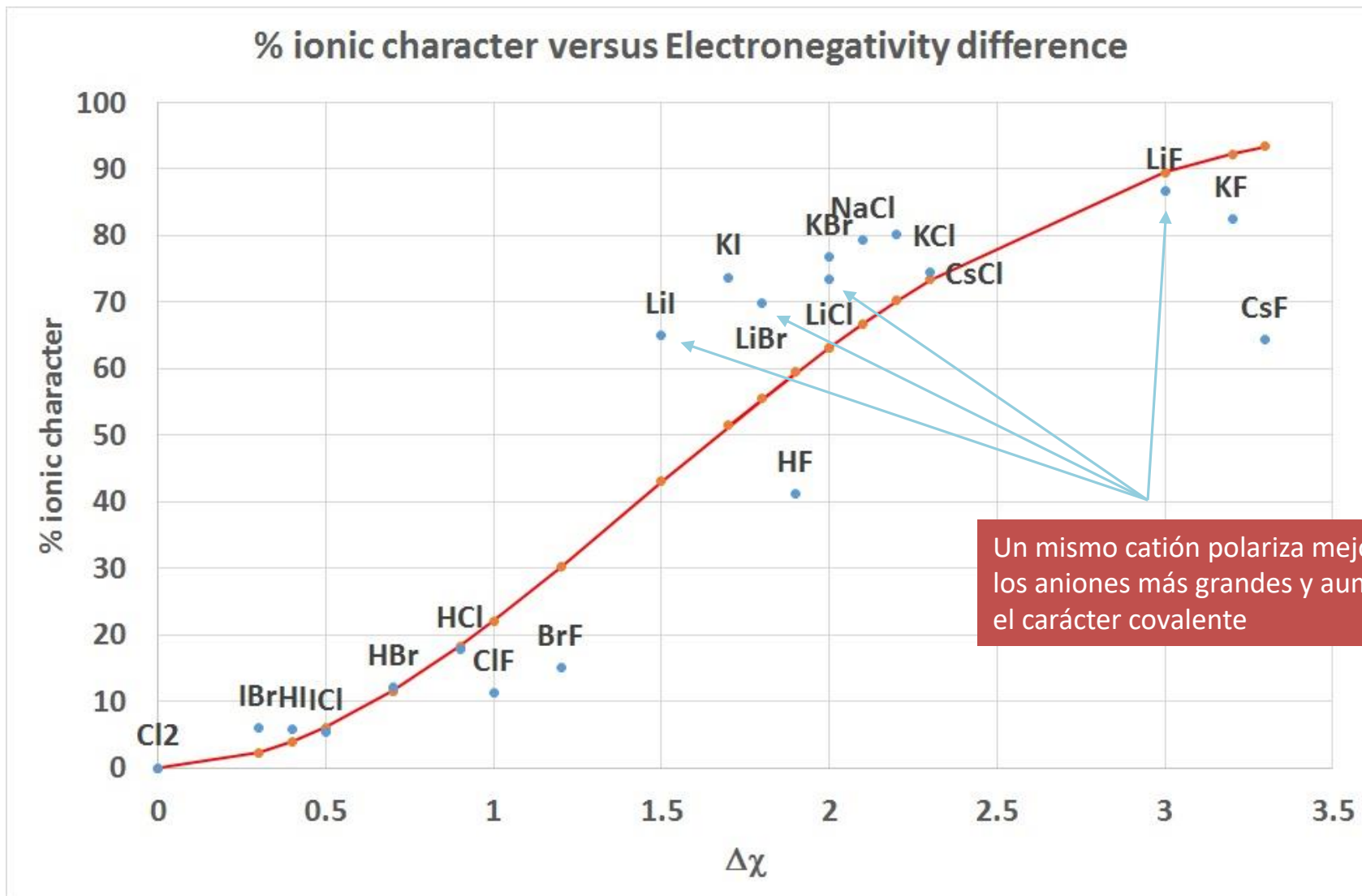
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente

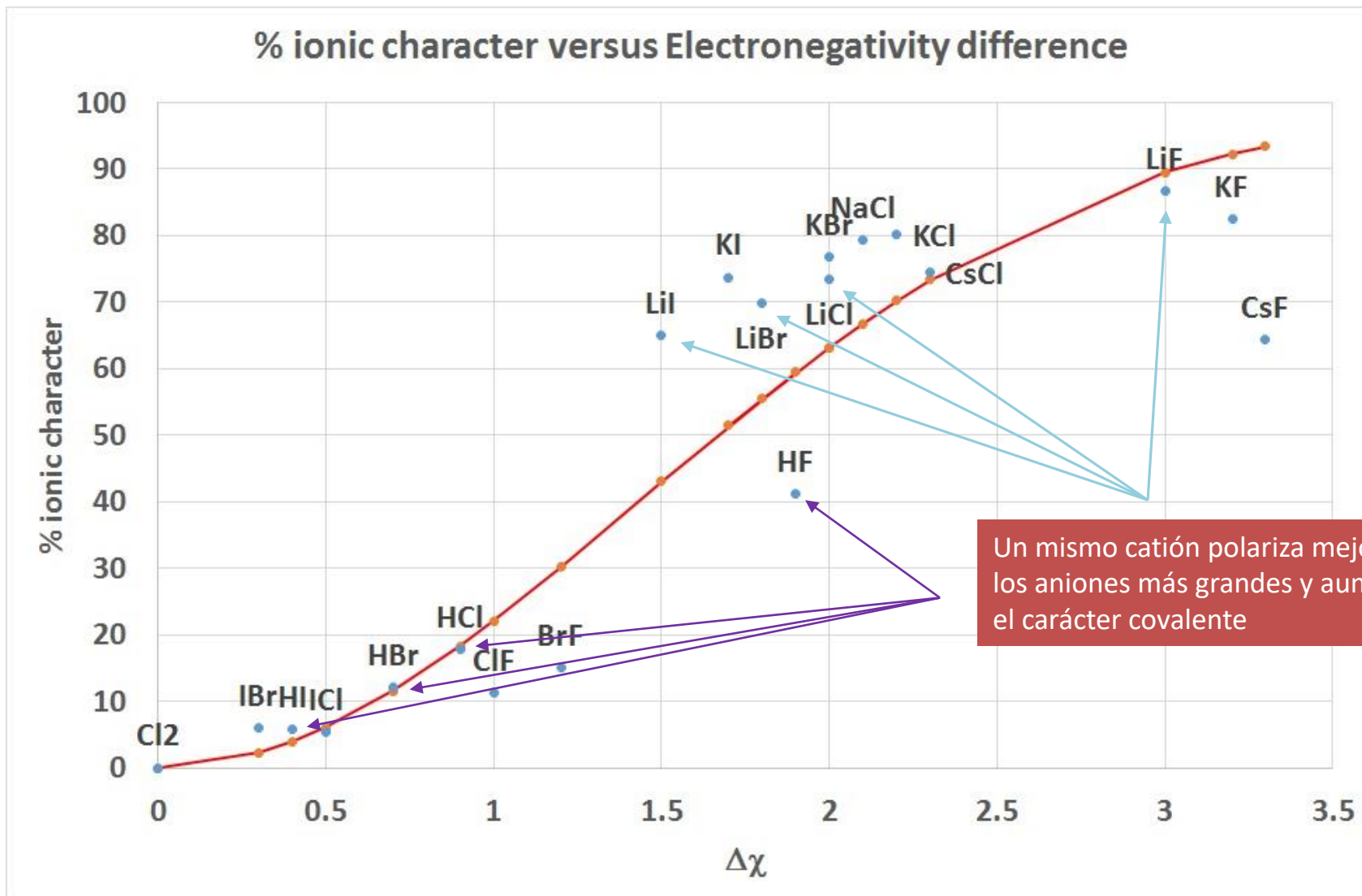


Un mismo catión polariza mejor los aniones más grandes y aumenta el carácter covalente



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente

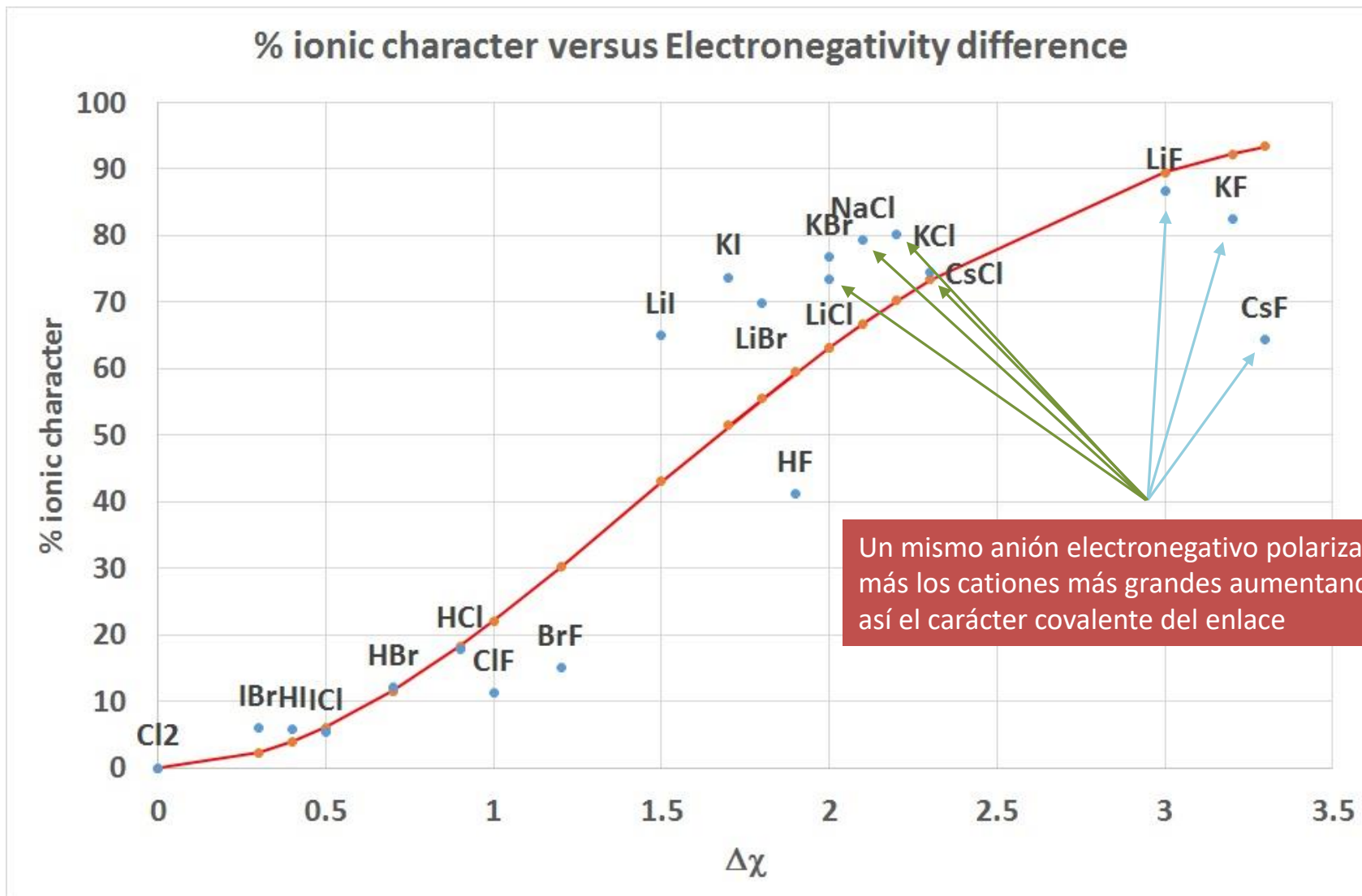


Un mismo catión polariza mejor los aniones más grandes y aumenta el carácter covalente



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente



Un mismo anión electronegativo polariza más los cationes más grandes aumentando así el carácter covalente del enlace



Enlace (II) – Enlace covalente

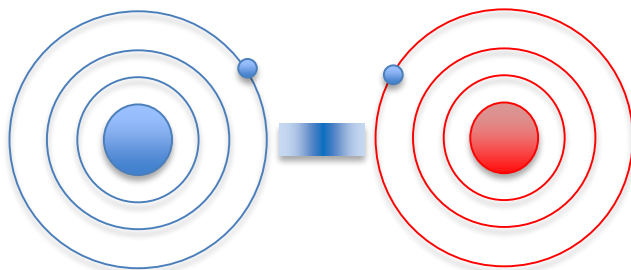
Enlace covalente

Enlace covalente. Aquél en el que los electrones del enlace son compartidos por ambos átomos. Los **compuestos covalentes** son aquellos que solo contienen enlaces covalentes.

En un enlace covalente, cada electrón del par de electrones compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos, por ejemplo, a los dos átomos de H en la molécula de H_2 , y es la responsable de la formación de este tipo de enlaces.

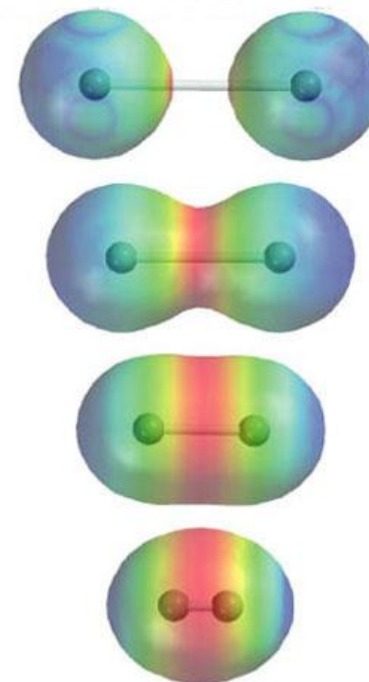
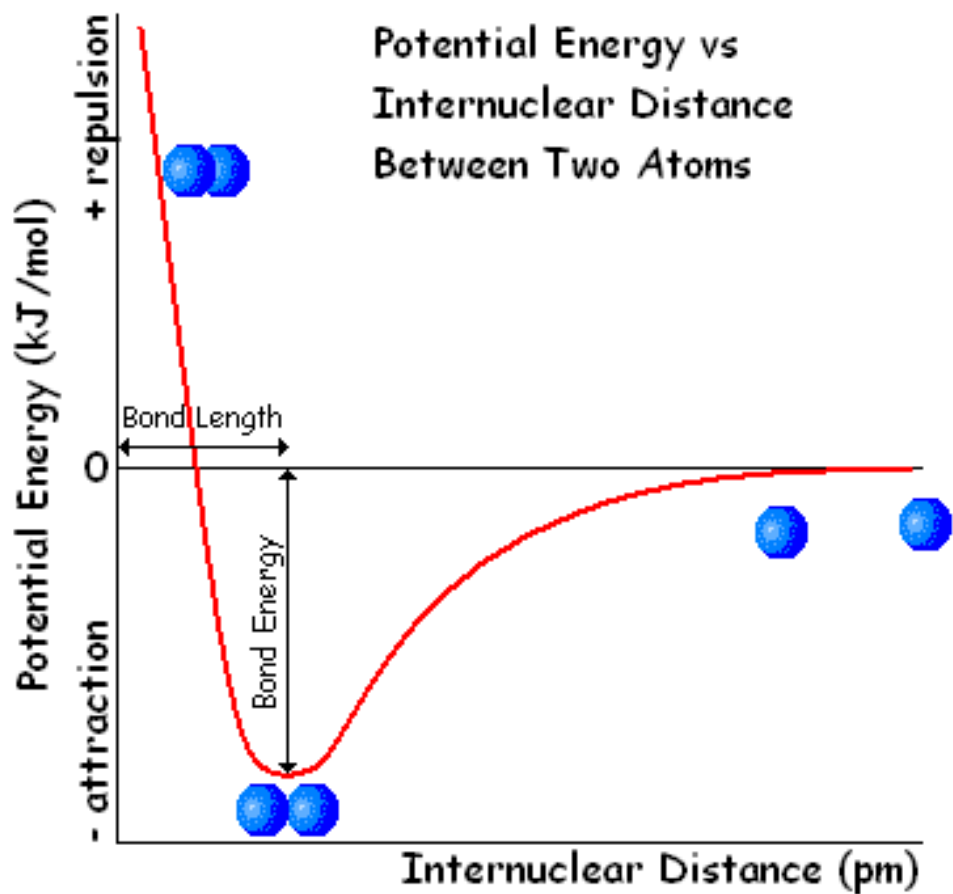
Solo participan los electrones más externos, los de la capa de valencia, ya que los de las capas interiores pasan la mayor parte del tiempo cerca de su núcleo.

ENLACE COVALENTE



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: energía potencial del enlace covalente

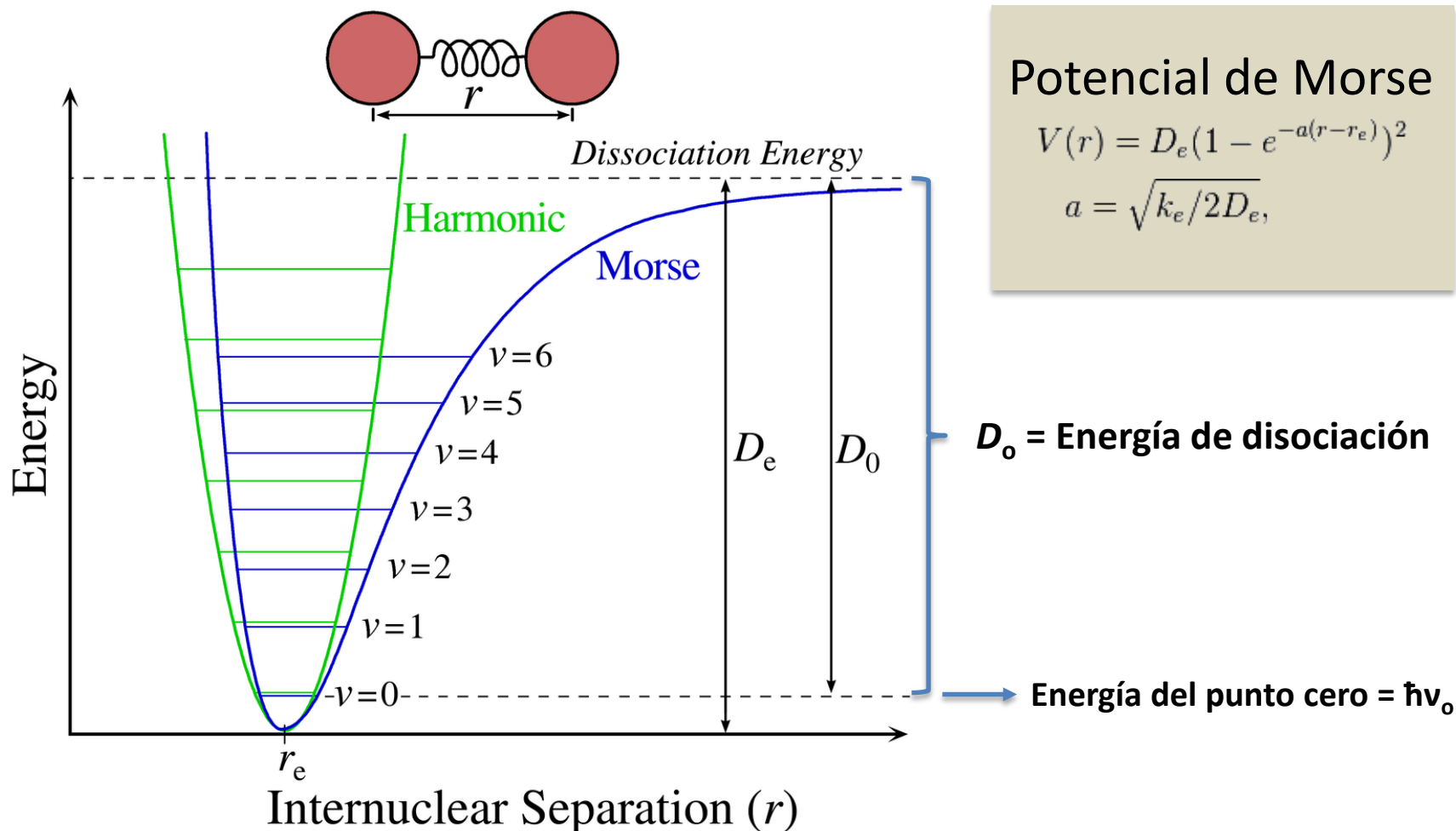


↑
Solapamiento orbital



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: energía potencial del enlace covalente



Graphical depiction of the Morse potential with a harmonic potential for comparison.

Created by Mark Somoza March 26 2006.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: orden de enlace

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalente. En un **enlace sencillo**, *dos átomos se unen compartiendo un par de electrones*. Cuando los átomos comparten dos pares de electrones, tenemos un **enlace doble**, y si comparten tres, **enlace triple**. Así, se define el **orden de enlace** como el *número de enlaces (pares de electrones) que unen a un par de átomos en particular*.

Ejemplos: H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 (compuestos orgánicos en general)

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos, y su energía mayor. Es decir, se refuerza el enlace (la **longitud de enlace** es la *longitud entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente*) y son más difíciles de romper.

Importante señalar que la energía de un doble enlace, entre una pareja de átomos dada, no es exactamente el doble de la de un enlace sencillo establecido entre dicha pareja, sino algo menor. Lo mismo sucede en el caso de un triple enlace, cuya energía es algo menor del triple que la del correspondiente enlace simple.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: longitud de enlace, orden de enlace y energía

Hay, por tanto, tres factores que contribuyen a la longitud de un enlace dado:

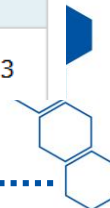
- 1) El orden de enlace
- 2) El tamaño de los átomos involucrados en el enlace
- 3) Su electronegatividad

Al crecer el orden de enlace para una pareja de átomos, la longitud de enlace disminuye. Para un mismo orden de enlace, al bajar en un grupo, la longitud de enlace aumenta. Para un orden de enlace dado, al movernos en un periodo a la derecha, la longitud de enlace disminuye al disminuir el radio y aumentar la electronegatividad.

Para múltiples datos químicos REVISAR

www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html

Bond	<i>D</i> (kJ/mol)	<i>r</i> (pm)
C-C	346	154
C=C	602	134
C≡C	835	120
C-Si	318	185
C-Ge	238	195
C-Sn	192	216
C-Pb	130	230
C-N	305	147
C=N	615	129
C≡N	887	116
C-P	264	184
C-O	358	143
C=O	799	120
C≡O	1072	113



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: longitud de enlace, orden de enlace y energía

Energías de enlace medias y distancias de enlace

Average Bond Energies (kJ/mol)

Single Bonds				Multiple Bonds			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200			C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—H	347	C≡O	1072
		N—O	201	S—F	327	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—Br	218	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	S—S	266	C≡N	891
C—O	358	O—Cl	203			C=N	615
C—F	485	O—I	234	Si—Si	340		
C—Cl	339			Si—H	393		
C—Br	276	F—F	154	Si—C	360		
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	452		
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

*C=O(CO₂) = 799

Average Bond Lengths for Some Single, Double, and Triple Bonds

Bond	Bond Length (Å)	Bond	Bond Length (Å)
C—C	1.54	N—N	1.47
C=C	1.34	N=N	1.24
C≡C	1.20	N≡N	1.10
C—N	1.43	N—O	1.36
C=N	1.38	N=O	1.22
C≡N	1.16	O—O	1.48
		O=O	1.21
C—O	1.43		
C=O	1.23		
C≡O	1.13		

Las energías y longitudes de enlace son valores promedio de un conjunto de compuestos en los que participa ese tipo de enlace



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: Teoría del enlace de valencia

La TRPECV es una aproximación cualitativa y fenomenológica hacia la estructura molecular, pero es solo intuitiva y no tiene en cuenta la estructura orbital de los átomos interactuantes.

No explica por qué existen los enlaces químicos ni nada acerca de sus propiedades o de las moléculas que los contienen. El SnCl_2 debería presentar ángulos Cl-Sn-Cl próximos a 120° , sin embargo, en fase gaseosa este ángulo vale 95° , y 80° en fase sólida.

Para tener información estructural y electrónica de carácter fundamentalmente cualitativo durante el pasado siglo se ha usado la **teoría del enlace de valencia** (TEV), desarrollada por Pauling a finales de los años 20. La teoría del enlace de valencia (TEV) establece:

- a) que los electrones de una molécula ocupan los orbitales atómicos de partida.
- b) que el enlace se establece por compartición de electrones de la capa de valencia mediante solapamiento orbital.
- c) que su formación implica un cambio de energía potencial que lleva a un mínimo (distancia de equilibrio).
- d) que la geometría molecular surge mediante hibridación orbital (sp^j o $sp^j d^k$).
- e) que pueden darse fenómenos de resonancia electrónica que explican mejor ciertas estructuras y propiedades moleculares.

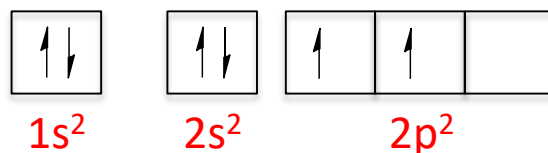


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital

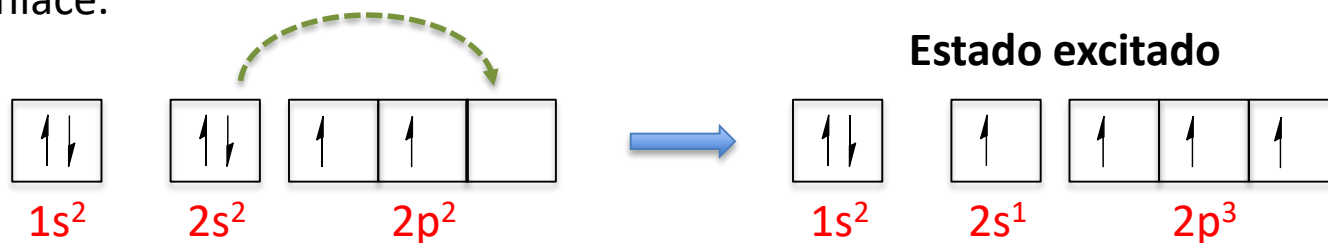
Consideremos la molécula CH_4

El C, de configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, con dos electrones desapareados, debería formar solo 2 enlaces con el hidrógeno para dar la molécula CH_2 , manteniendo así un par de electrones libre (geometría angular).



Sin embargo, esta especie (carbano), es altamente inestable mientras que el CH_4 (tetraédrico) sí es una molécula estable y común.

Para explicar los cuatro enlaces del metano, podríamos promover un electrón del orbital $2s$ al $2p$, con lo que tendríamos 4 electrones desapareados dispuestos a formar enlace.

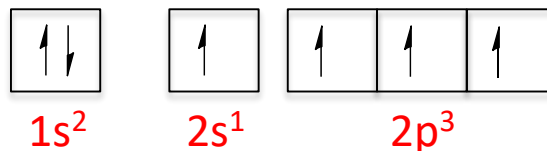


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital


Consideremos la molécula CH₄

Estado excitado



Pero eso daría lugar a tres enlaces iguales (con los orbitales p) y uno diferente (con el orbital s). No obstante, se sabe que los cuatro enlaces en el metano son completamente equivalentes.



El conjunto orbital s + 3p *se hibrida* (suma orbital) para dar lugar a 4 nuevos orbitales equivalentes entre sí  **orbitales híbridos sp^3**

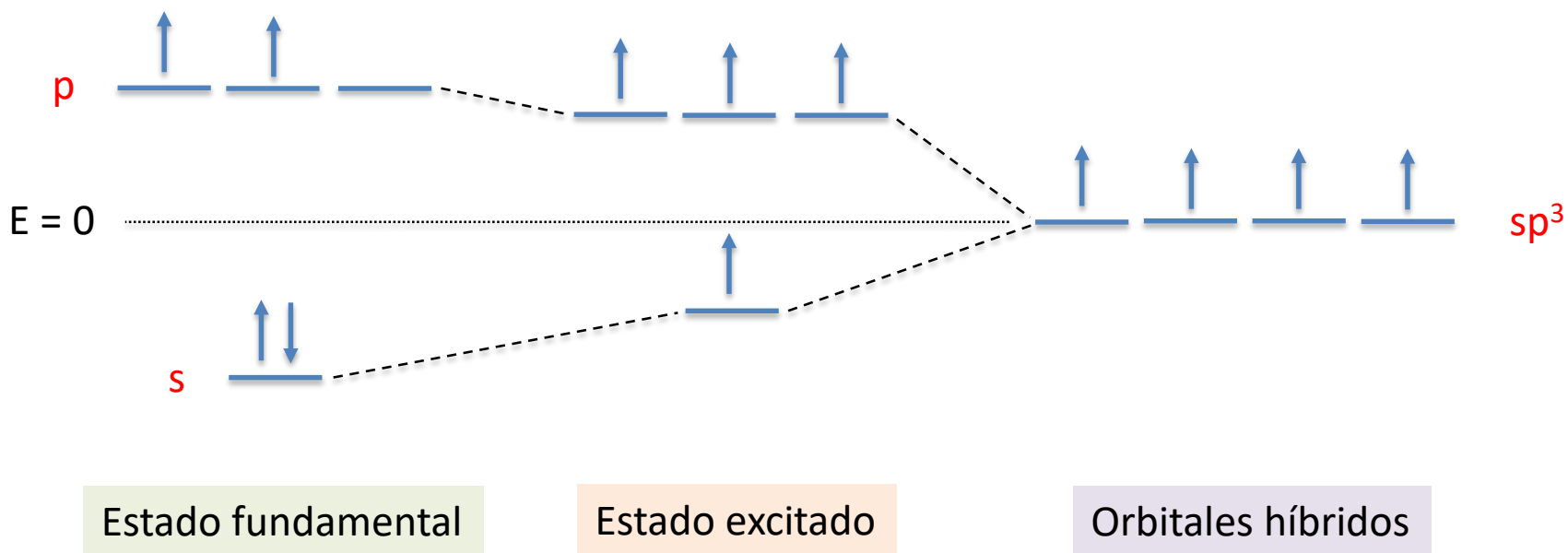
La energía necesaria para promover un electrón a orbitales p se compensa por la formación de los híbridos
(Principio de Conservación de la Energía)



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital

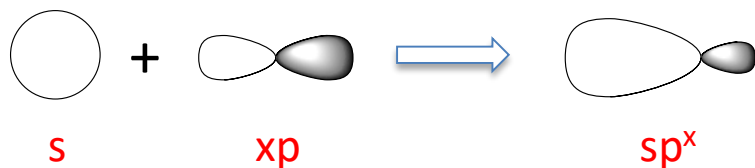
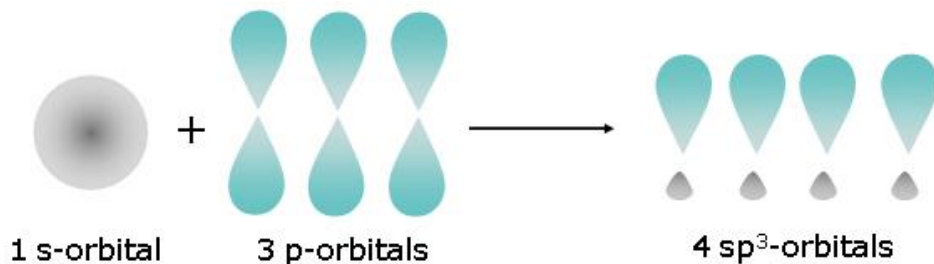
Por el principio de conservación de la energía, la hibridación, por sí misma, no estabiliza ni desestabiliza el sistema, pero permite explicar la geometría molecular.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital

Al ser los 4 nuevos orbitales equivalentes, se distribuirían en el espacio siguiendo el principio de mínima repulsión, por lo que ocuparían en el espacio los vértices de un tetraedro regular, y tendrían (a tenor de su suma algebraica) un 75% de carácter p y un 25% de carácter s, estando (por su forma) muy focalizados según la dirección del enlace.

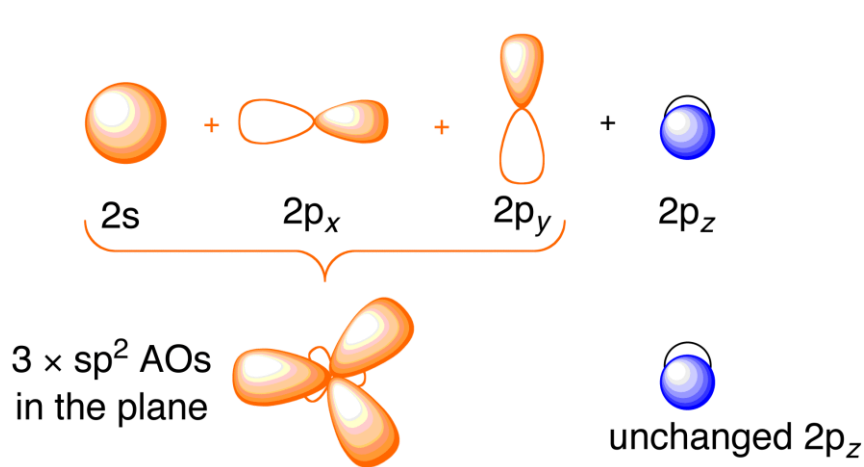


Enlace (II) – Enlace covalente

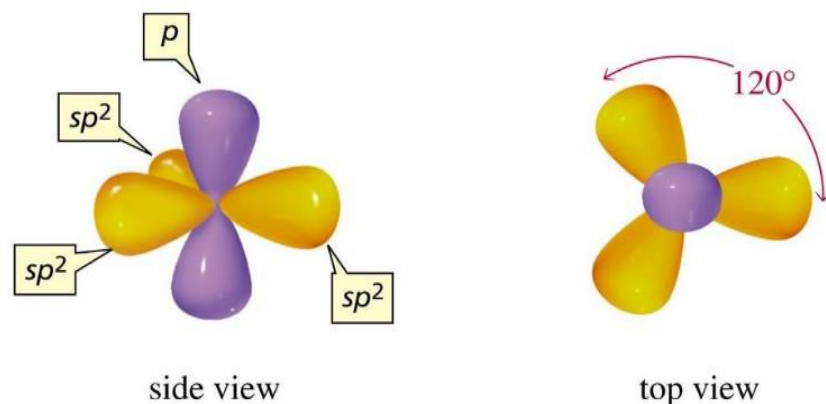
Enlace covalente: hibridación orbital

Híbridos sp^2

Si los orbitales a hibridar son el conjunto $s + 2p$, se generarían 3 **orbitales híbridos sp^2** equivalentes, quedando un orbital p puro libre. Los híbridos se dispondrían formando un triángulo equilátero, junto con un orbital p perpendicular al plano formado por aquellos. Estos híbridos tendrían un 67% de carácter p y un 33% de carácter s , por lo que su forma está algo más extendida en el espacio.



Taken from Structure and bonding,
ChemTube3D, University of Liverpool



Taken from Gina Peschel
Freie Universität Berlin



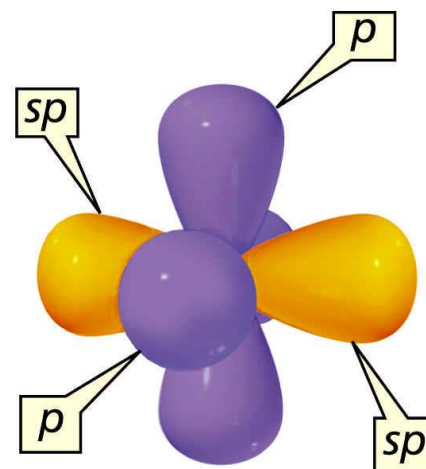
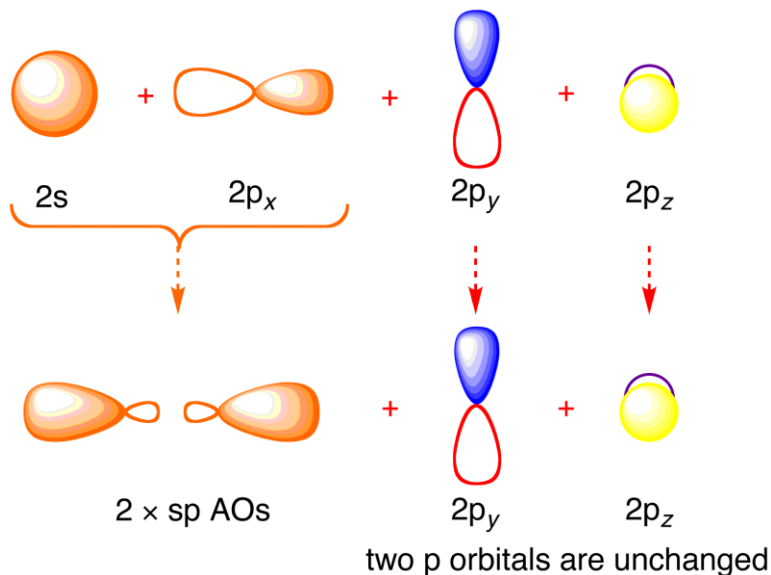
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital

Híbridos sp

Si los orbitales a hibridar son el conjunto $s + p$, se generarían 2 **orbitales híbridos sp** equivalentes que se dispondrían linealmente según la dirección del enlace, quedando dos orbitales p puros libres perpendiculares a dicha dirección. Y estos perpendiculares, a su vez, entre sí. Los híbridos sp tienen un 50% de carácter p y un 50% de carácter s , por lo que estarían más difusos en el espacio.

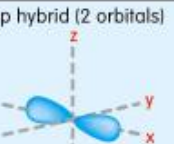

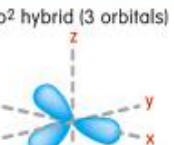

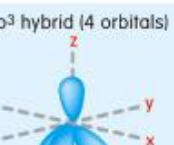

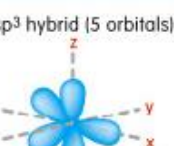

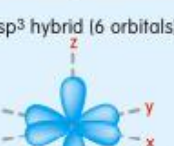

En el caso de otras combinaciones, la mecánica es similar.



Taken from Peter Gebauer
Monmouth College



Enlace (II) – Enlace covalente

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Tipos de orbitales híbridos

A partir del tipo de **hibridación** se puede explicar la particular geometría molecular a partir de la *mezcla de orbitales atómicos para generar un conjunto de orbitales híbridos, tantos como orbitales atómicos se combinan, ... y viceversa.*

GEOMETRÍA BASE: aplicamos la TRPECV y de ahí deducimos la hibridación. A partir de las posiciones atómicas llegamos a las formas moleculares finales.

Ejemplos

$\text{BeCl}_2 \rightarrow$ lineal \rightarrow sp (lineal)

$\text{BF}_3 \rightarrow$ triangular plana \rightarrow sp² (triangular)

CH_4 y $\text{NH}_3 \rightarrow$ tetraédrica \rightarrow sp³ (tetraedro regular y pirámide triangular, respectivamente)

$\text{PCl}_5 \rightarrow$ bpt \rightarrow sp³d (bpt)

$\text{SF}_6 \rightarrow$ octaédrica \rightarrow sp³d² (octaédrica)

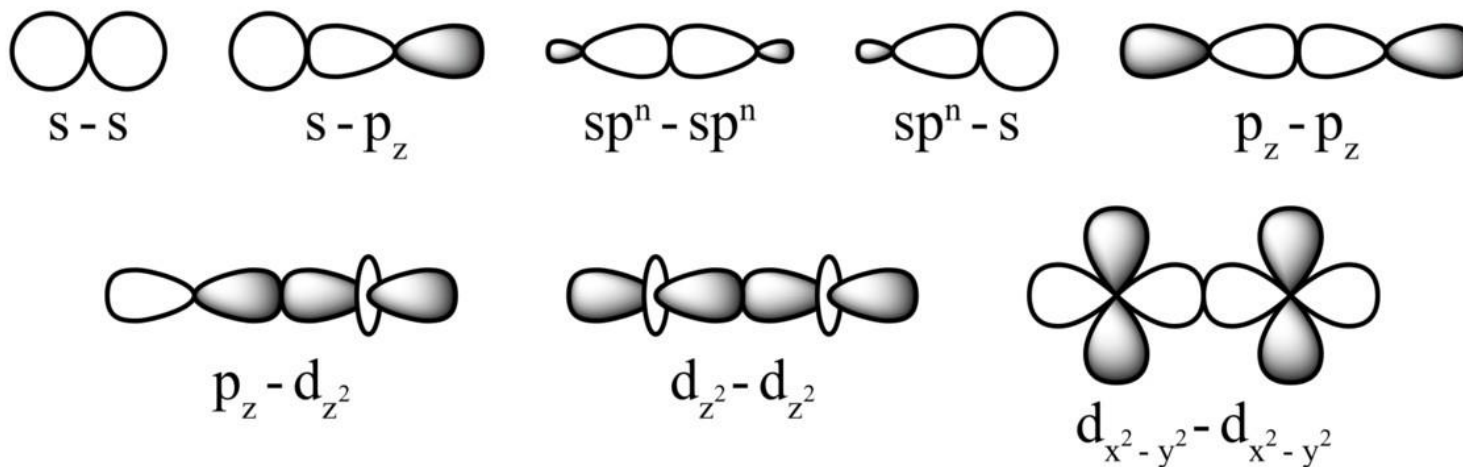


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – tipos de simetría de enlace

A) Los **enlaces de tipo sigma (σ)** son aquellos que se establecen según la dirección del enlace, esto es, según la línea que une las posiciones atómicas. De esta forma, la densidad electrónica permanece en el espacio interatómico.

σ bonds



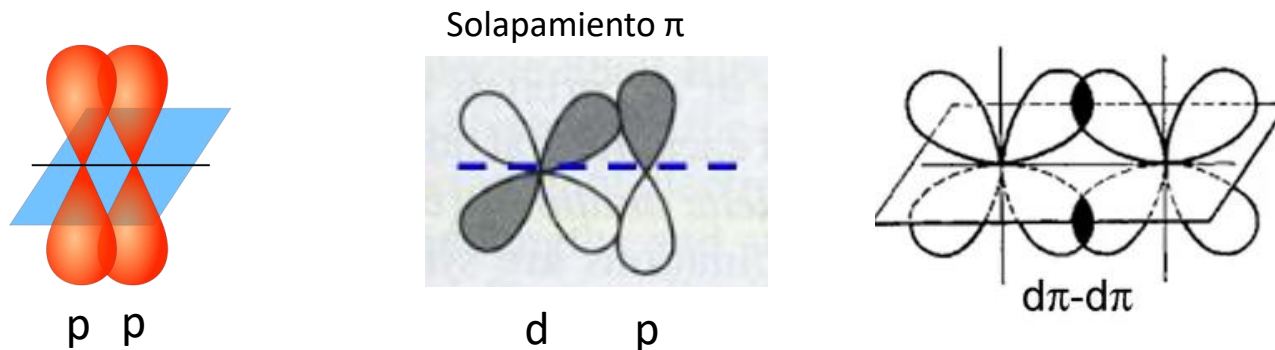
Hay muchas posibilidades de formación de un enlace de tipo sigma. El requerimiento es un **solapamiento frontal** de los orbitales interactuantes.



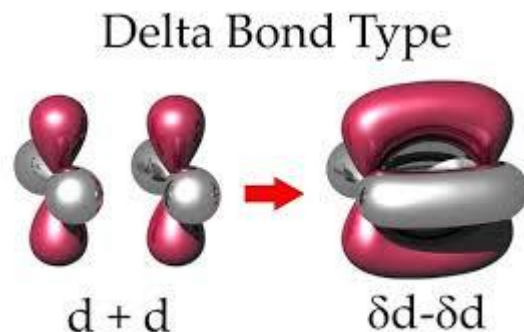
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – tipos de simetría de enlace

B) Los **enlaces de tipo pi (π)** son aquellos que se establecen según direcciones paralelas a la definida por el enlace por lo que la densidad electrónica queda a ambos lados del eje interatómico.



C) Los **enlaces de tipo delta (δ)** son aquellos que se establecen según direcciones paralelas a la definida por el enlace por lo que la densidad electrónica queda también a ambos lados del eje interatómico pero el solapamiento es más pobre por la mayor repulsión interelectrónica. Característico de orbitales d.



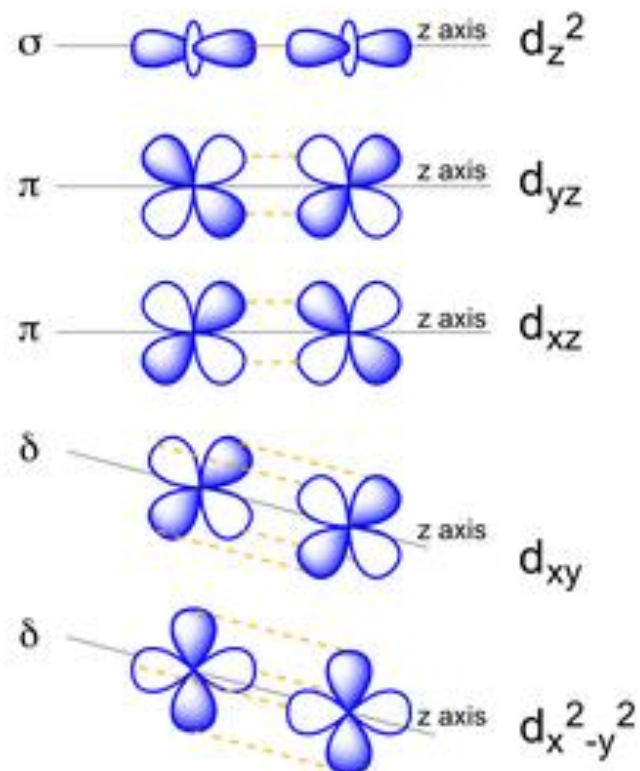
En este caso, el requerimiento es un **solapamiento lateral** de los orbitales interactuantes.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – tipos de simetría de enlace

Así, los orbitales de tipo s, solo pueden dar lugar a enlaces de tipo sigma. Los p, a orbitales de tipo sigma y pi, y los d, sigma, pi y delta.



Taken from Structure and bonding,
ChemTube3D, University of Liverpool

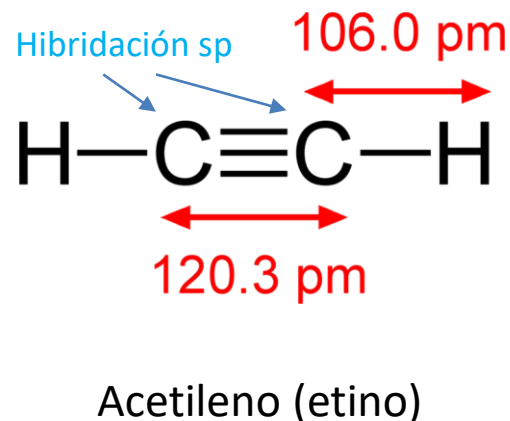
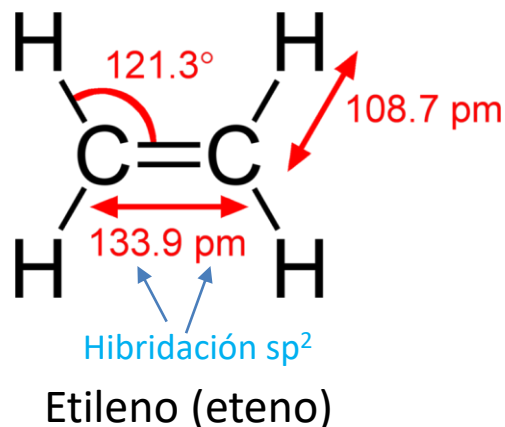
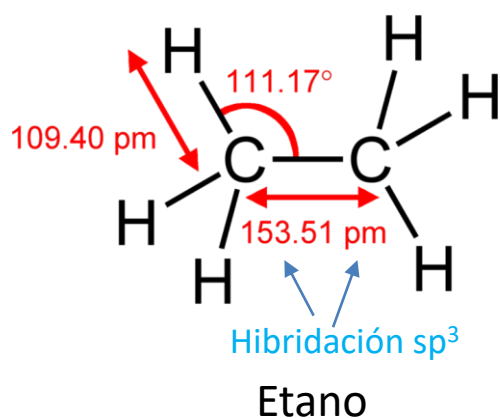


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – Enlace

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

Ejemplo con el C: Etano, Etileno (Eteno) y Acetileno (Etino)

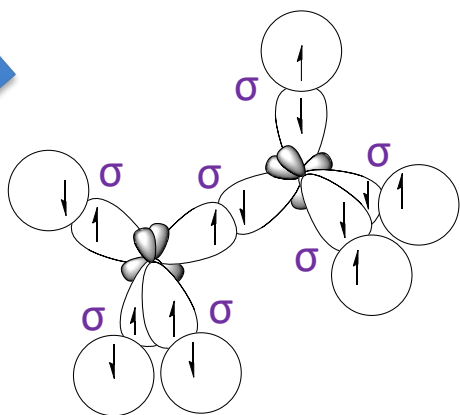
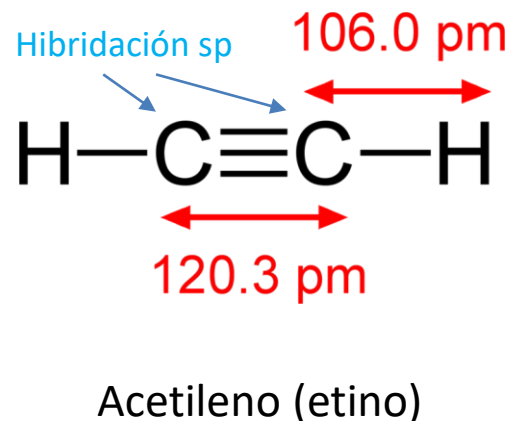
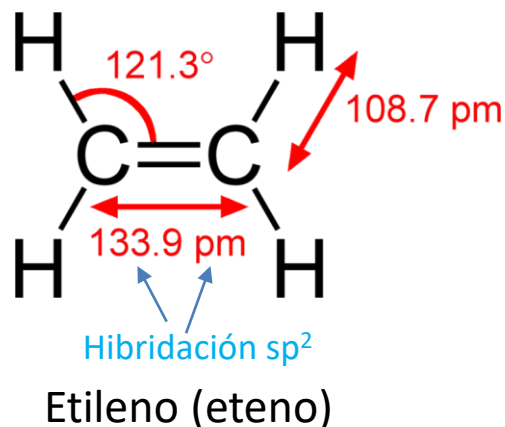
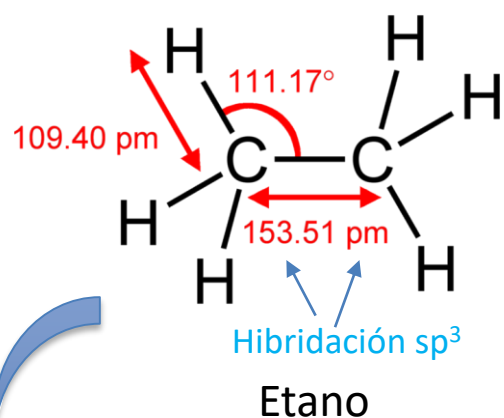


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – Enlace

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

Ejemplo con el C: Etano, Etileno (Eteno) y Acetileno (Etino)



Los enlaces de tipo sigma (σ) son aquellos que se establecen según la línea que une las posiciones atómicas, y permiten la libre rotación de los grupos así unidos (a menos que existan restricciones a ello, como en el caso del BINOL, dando lugar a lo que se conoce como **atropisomería**).



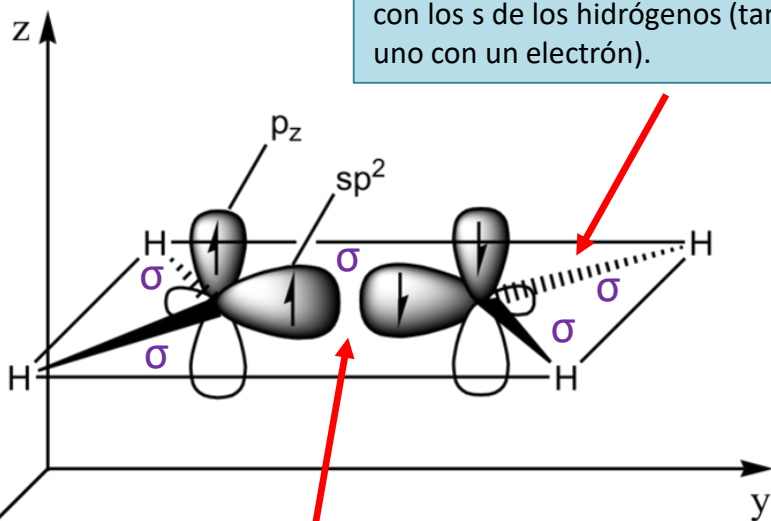
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – Enlace

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

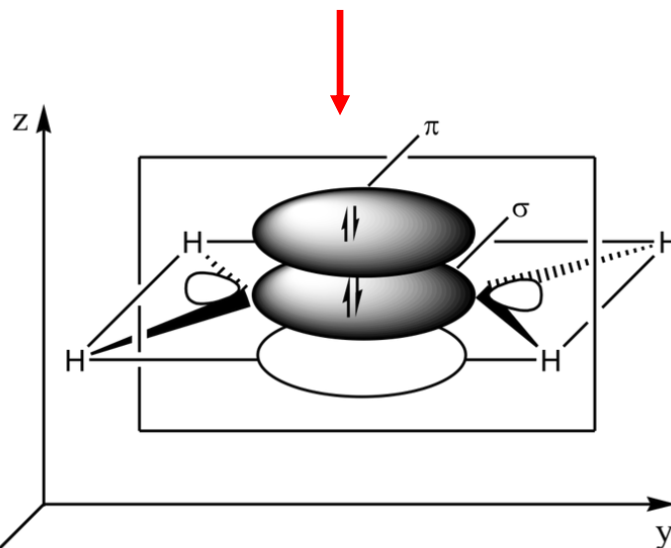
Enlace en el etileno (según TEV)

Cada enlace con los hidrógenos se forma por combinación de orbitales híbridos sp^2 del carbono (cada uno con un electrón) con los s de los hidrógenos (también cada uno con un electrón).



El enlace entre átomos de carbono se forma por combinación de los orbitales híbridos sp^2 del carbono restantes (cada uno con un electrón).

Los electrones solitarios sobrantes en orbitales p puros de los átomos de carbono permiten crear un nuevo enlace entre los átomos de carbono, paralelo (por encima y por debajo) a la línea de unión de los átomos (enlace π). Por eso se dice doble enlace: $\sigma + \pi$. De ahí que la energía de un doble enlace no sea el doble de la un simple, sino algo inferior, ya que el enlace π es más débil que el σ al ofrecer un menor solapamiento.



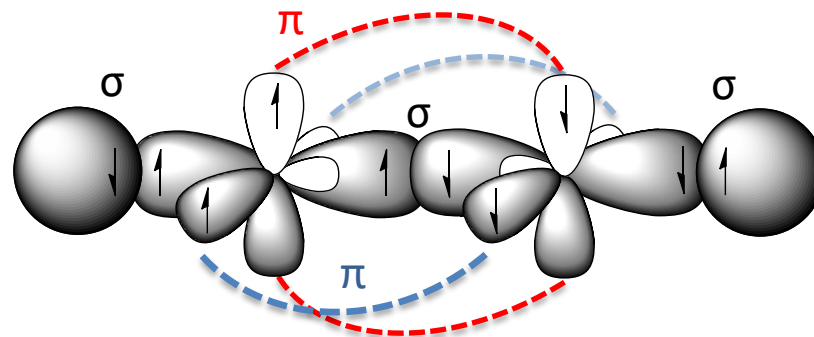
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – Enlace

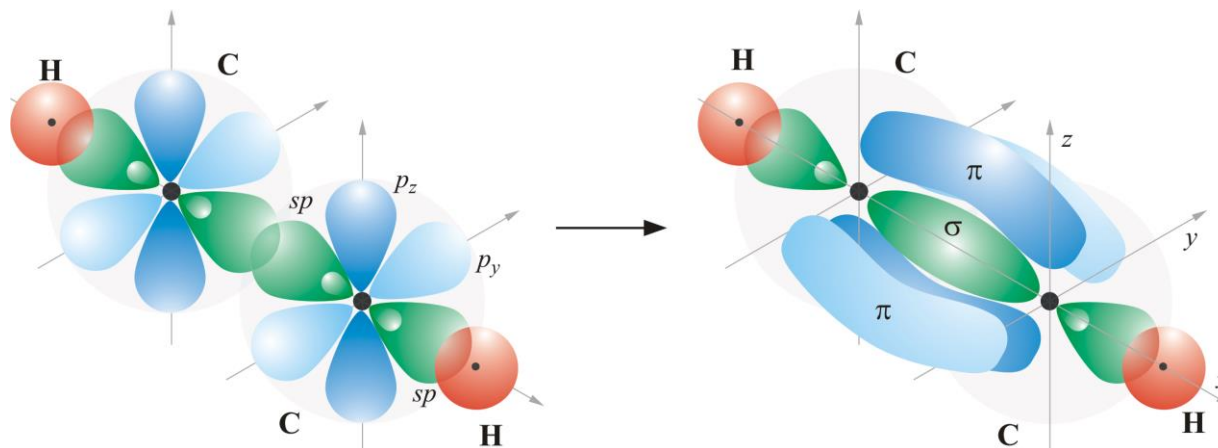
Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

Enlace en el acetileno (según TEV)

....en el caso de tener dos orbitales p disponibles, al presentar una hibridación sp, se puede formar un triple enlace envolviendo la zona del enlace sigma a lo largo de dicha dirección con dos enlaces π .



En los dobles y triples enlaces no puede haber libre rotación a menos que se rompan estos comunicándoles la suficiente energía.



Tomado de: E. Generalic, <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=triple+bond>



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: hibridación orbital – Enlace

Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples: solapamiento π

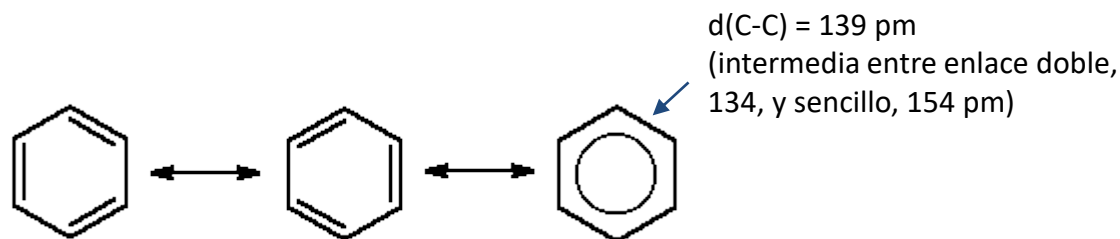
El caso del CO_2 es peculiar. Tenemos dos conjuntos de dobles enlaces independientes que, por la propia distribución orbital, son necesariamente perpendiculares entre sí. En este caso, el carbono presenta una hibridación sp mientras que los oxígenos presentan una sp^2 , según la TEV.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: resonancia

La molécula de benceno se construye fácilmente mediante enlaces dobles y simples colocados de forma alternante hasta formar un hexágono. Pero es fácil imaginar una forma resonante donde enlaces dobles y sencillos se inviertan, lo que lleva a una imagen deslocalizada de la nube electrónica perteneciente a los dobles enlaces (electrones π). De hecho, esa es la imagen más real del benceno, constatándose que todas las distancias carbono-carbono son idénticas.



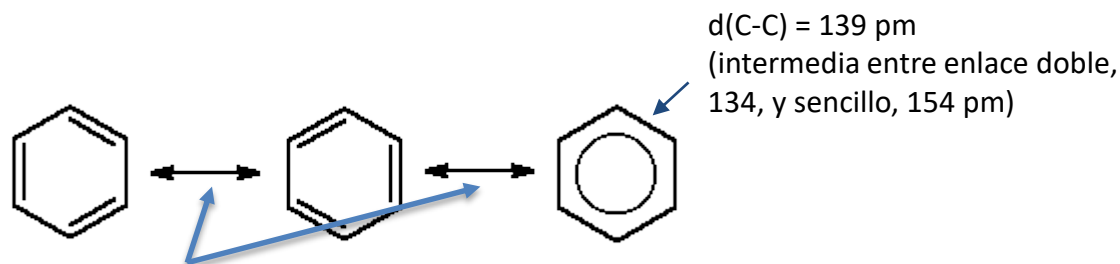
La **resonancia** se establece cuando los electrones π de un enlace múltiple o un electrón solitario (radical) o una carga neta (catión o anión), pueden deslocalizarse en una estructura, pudiendo escribir diferentes estructuras de Lewis posibles para ella. Estas diferentes estructuras de Lewis se denominan **formas resonantes**. Este fenómeno puede darse entre dobles enlaces alternos (benceno), entre un doble enlace y una carga positiva (catión alilo), entre un doble enlace y un orbital vacío (vinilborano), entre un doble enlace y una carga negativa (anión ciclopentadienilo), entre un doble enlace y un electrón solitario (radical alilo), etc.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: resonancia

La molécula de benceno se construye fácilmente mediante enlaces dobles y simples colocados de forma alternante hasta formar un hexágono. Pero es fácil imaginar una forma resonante donde enlaces dobles y sencillos se inviertan, lo que lleva a una imagen deslocalizada de la nube electrónica perteneciente a los dobles enlaces (electrones π). De hecho, esa es la imagen más real del benceno, constatándose que todas las distancias carbono-carbono son idénticas.



La **resonancia** es un fenómeno que se da entre diferentes estructuras de Lewis que representan la misma molécula. Estas estructuras difieren en la posición de los electrones solitarios (pares de electrones no compartidos) y en la posición de los enlaces dobles y sencillos. La resonancia no implica la rotura y formación de nuevos enlaces sigma, sino una diferente disposición de los electrones móviles en un sistema (electrones solitarios y electrones pi).

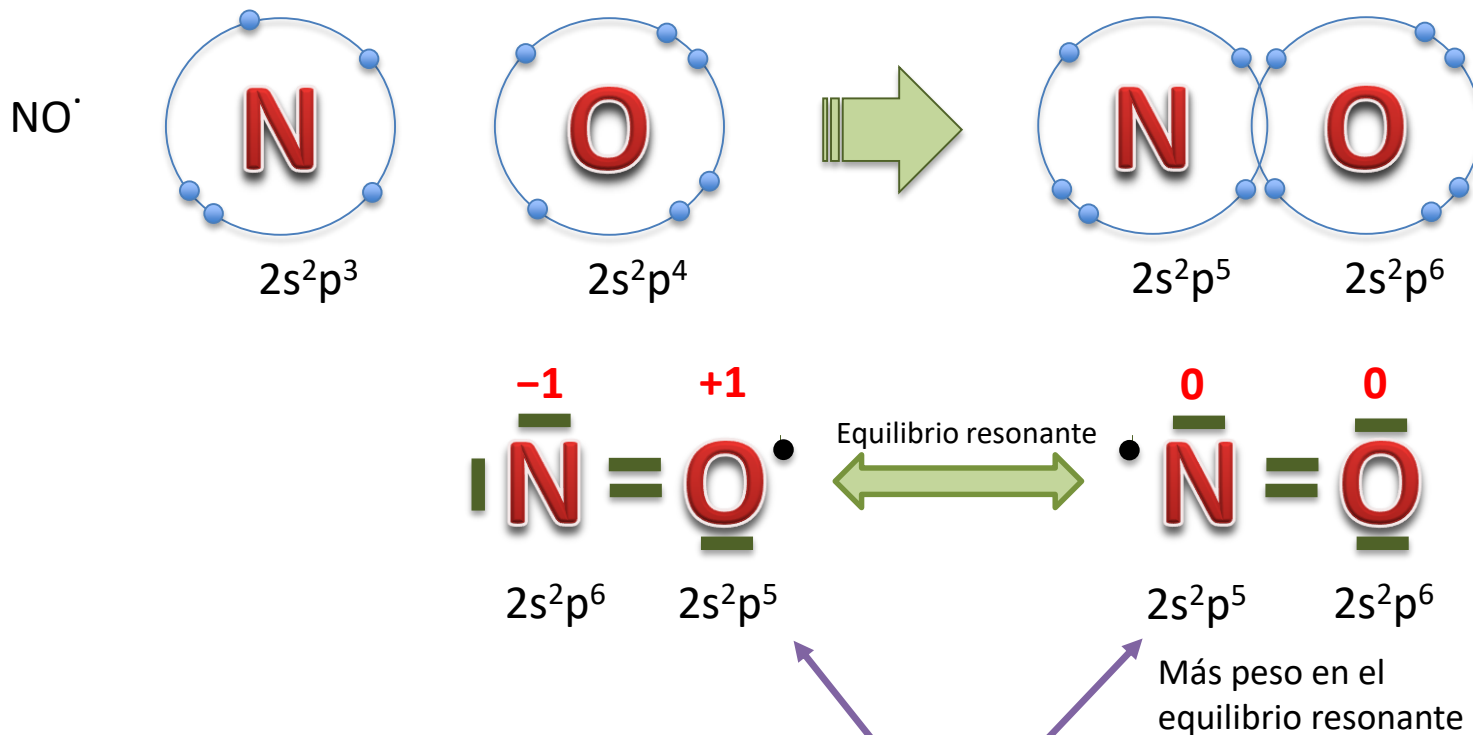
No es un equilibrio químico: aquí no hay rotura y formación de nuevos enlaces sigma, sino una diferente disposición de los electrones móviles en un sistema (electrones solitarios y electrones pi)

En el benceno, los electrones pi están deslocalizados en una nube electrónica por encima y por debajo del plano de la molécula. Estas nubes de electrones pi permiten que el benceno pueda dar lugar a una gran variedad de reacciones químicas, como la sustitución electrofílica aromática.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: resonancia



Formas resonantes: para una misma estructura, diferentes maneras de distribuir los electrones a su alrededor. Son formas límite que aluden a una realidad mixta. La más estable es la que: 1) cumpla la regla del octete, y 2) permita una menor separación de cargas formales.

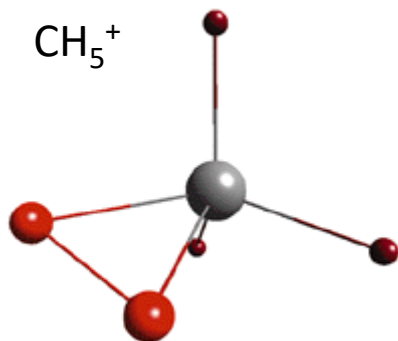
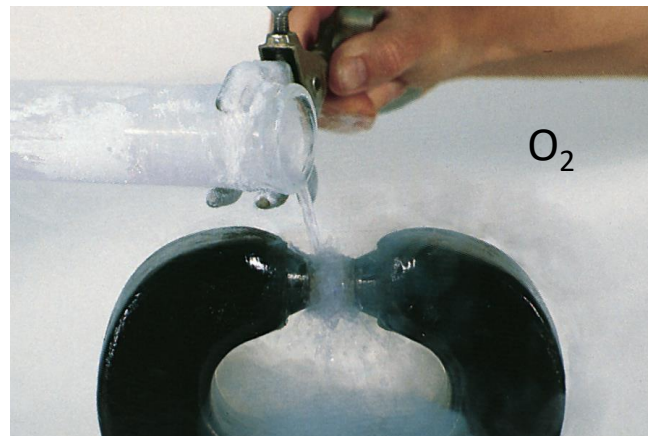
CUESTION: ¿Cuántas formas resonantes son previsibles para el anión sulfito? ¿y para el fosfato?



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: TEV - resumen

Esto explica la geometría, las diferentes posibilidades de enlace para un mismo átomo, las longitudes de enlace relativas, la fortaleza de enlace relativa, etc.



Pero hay muchas deficiencias ya que no cuantifica las distancias de enlace, las energías de estos, ni el fenómeno de la resonancia. No explica suficientemente bien la hipervalencia de determinados átomos, ni el paramagnetismo del O_2 , ni justificar el enlace de moléculas exóticas como el diborano, el CH_5^+ , etc.

Todas estas deficiencias se solventan mediante la **Teoría de Orbitales Moleculares**, cuya descripción cuántica rigurosa (resolviendo la ecuación de ondas de Schrödinger,) nos permite acceder a una innumerable variedad de parámetros y propiedades atómicas y moleculares que nos permiten acercarnos de verdad a este micromundo.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: TEV

Diborano

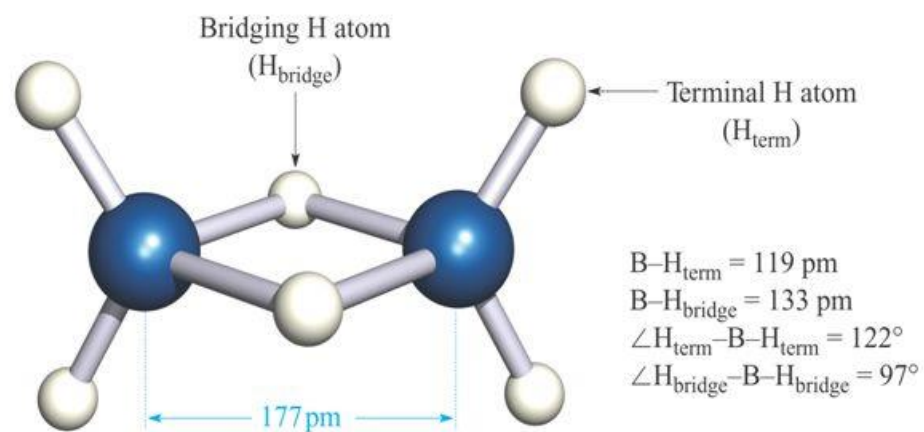


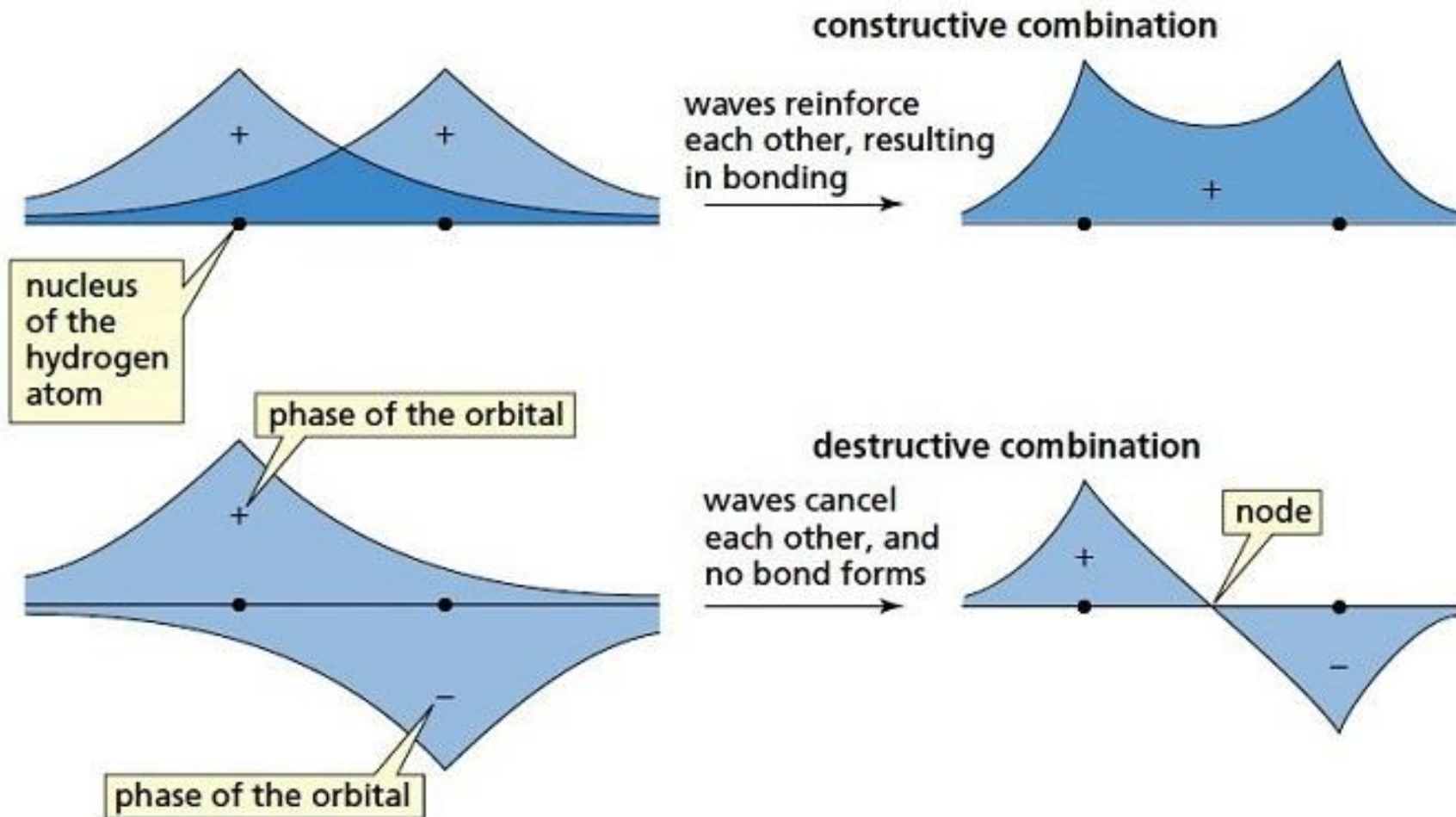
Fig. 4.31 The structure of B_2H_6 determined by electron diffraction.

Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe: *Inorganic Chemistry* 2e © Pearson Education 2005



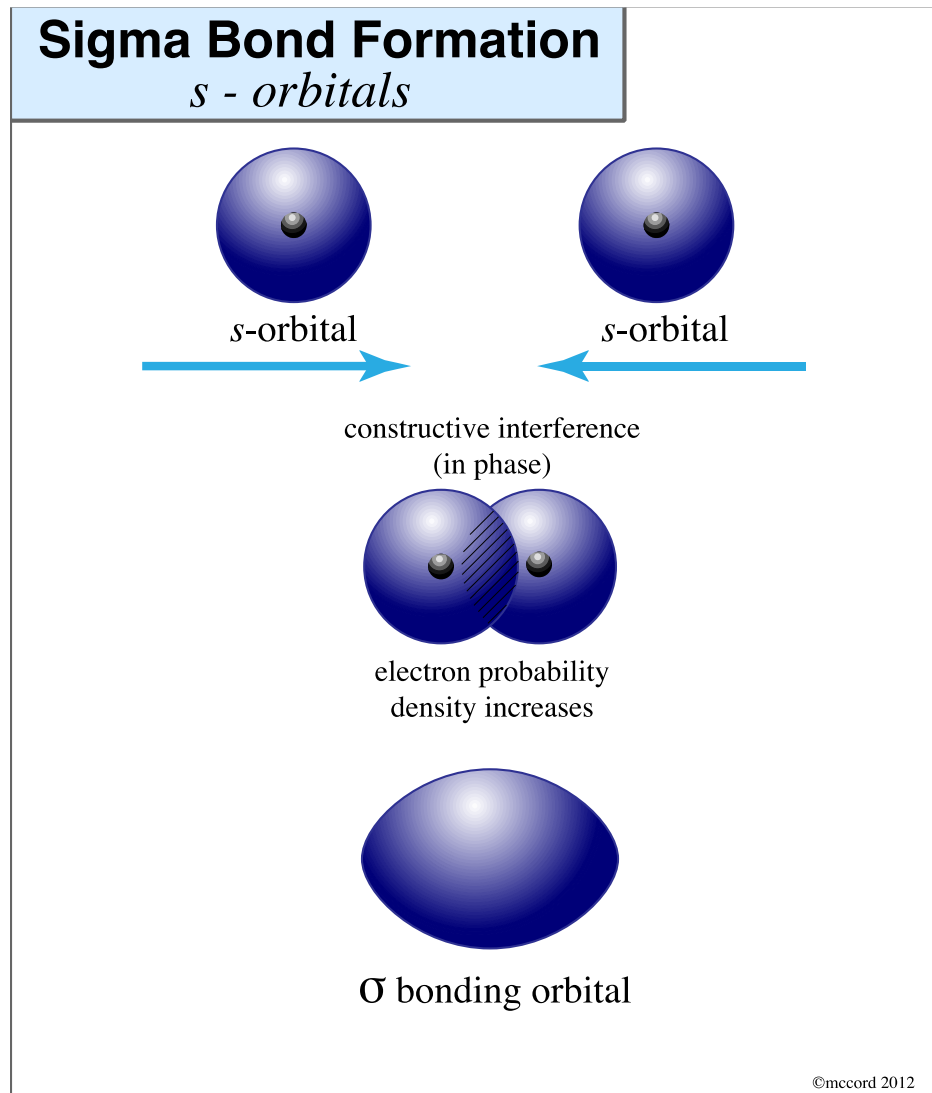
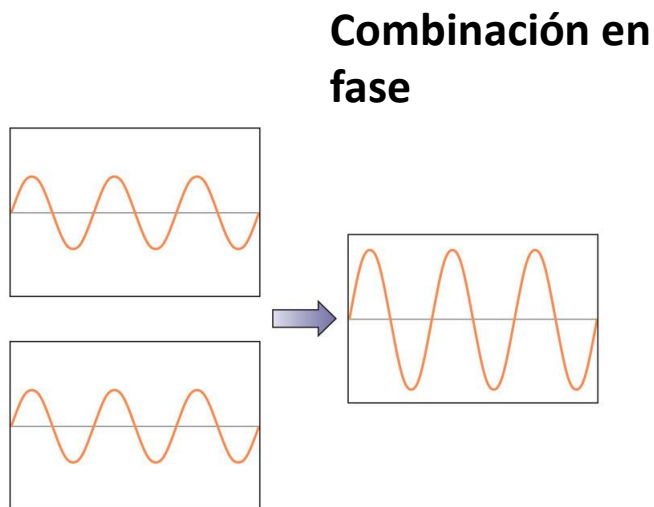
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



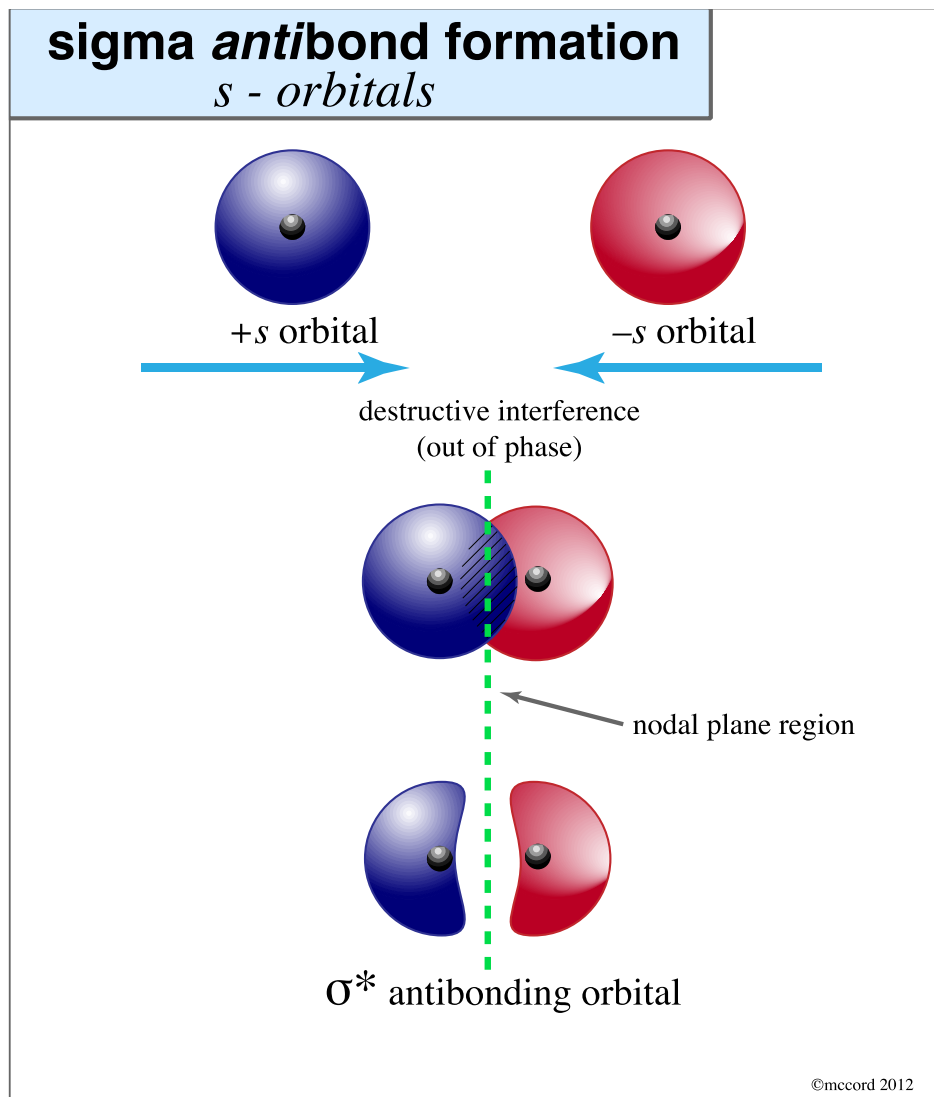
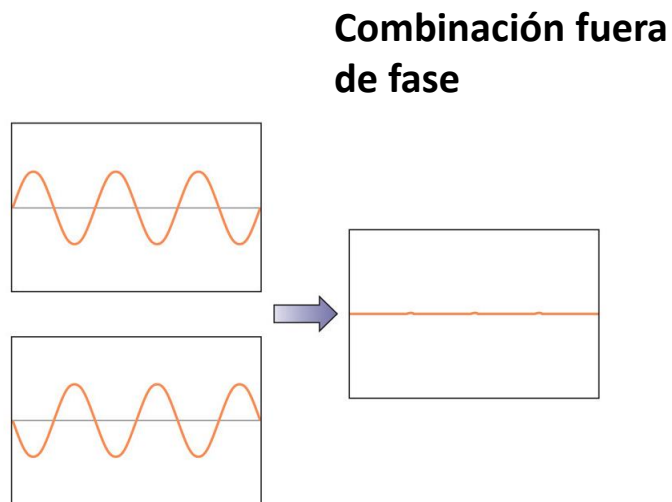
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



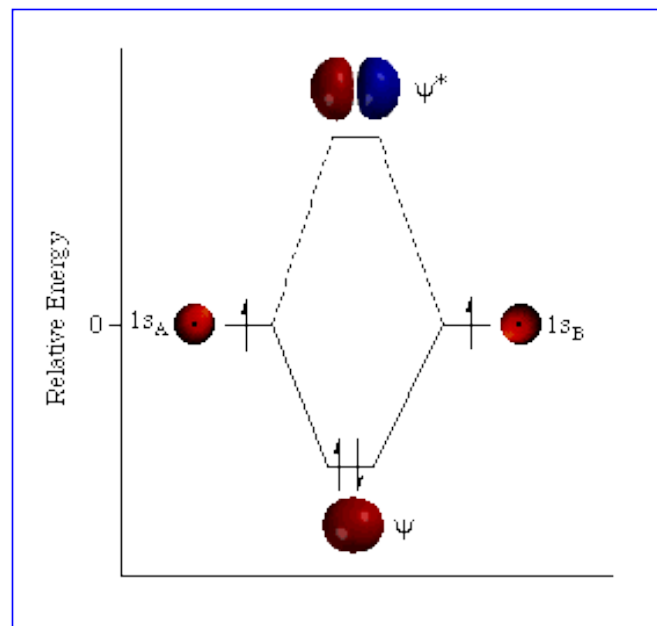
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

Los orbitales atómicos se combinan linealmente para formar orbitales moleculares (método CLOA). En estos orbitales los electrones pertenecen a la molécula en su conjunto, es decir, se mueven bajo la influencia de todos los núcleos.

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$$

Cada orbital molecular se forma como resultado de la suma y diferencia de las funciones de onda correspondientes a los orbitales atómicos interactuantes de partida. Así, dos OOAA se combinan para generar una pareja de OOMM: uno **enlazante** (porque la presencia de electrones en él favorece el enlace) de más baja energía que los atómicos de partida, correspondiente a una interferencia constructiva, y otro **antienlazante** (porque la presencia de electrones en él favorece la disociación del enlace) de más alta energía, correspondiente a la destructiva. Se debe preservar el principio de conservación de la energía.



Conservación de la energía:

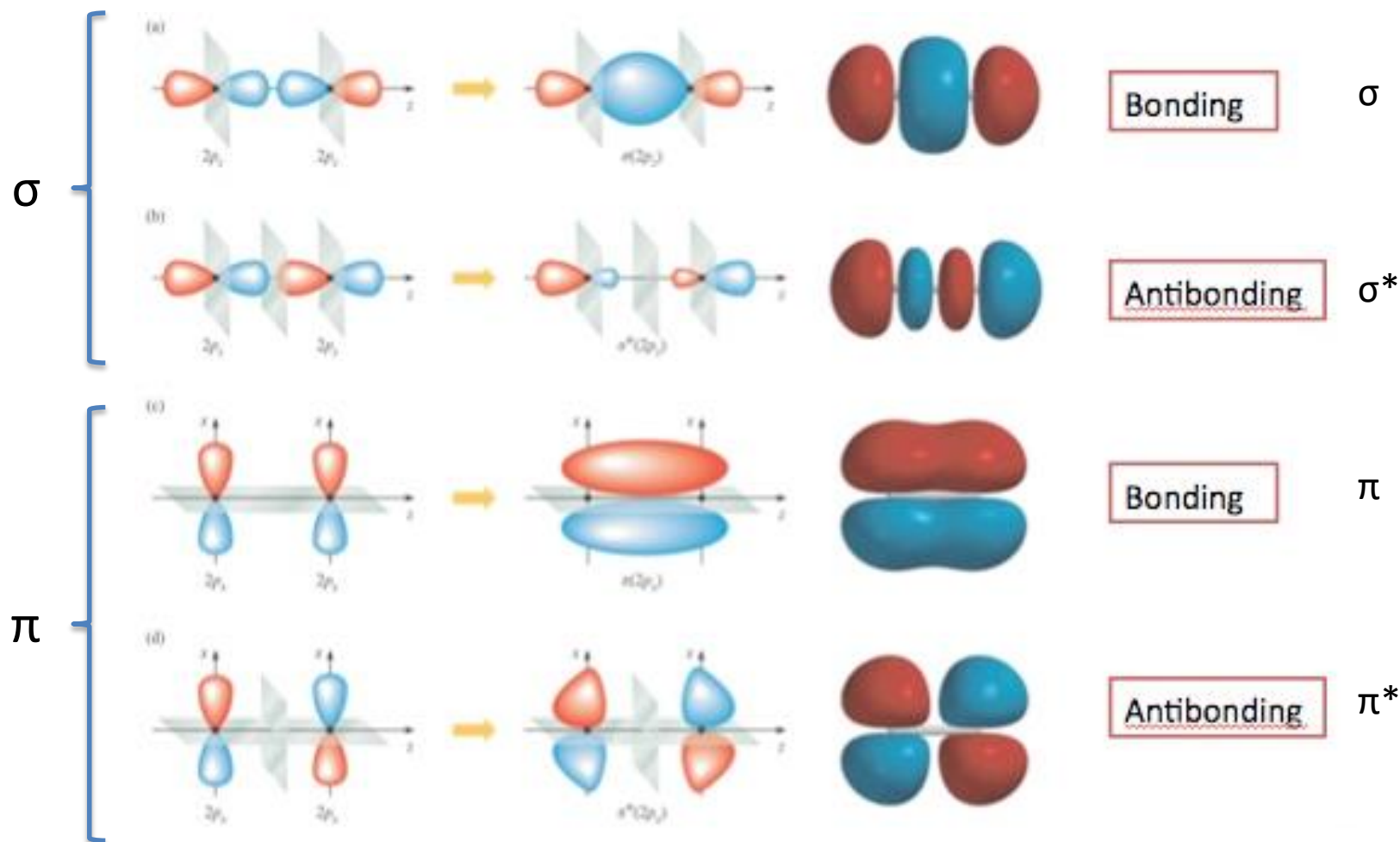
$$E_{SA} + E_{SB} = E_{\psi} + E_{\psi^*}$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

Solapamiento de orbitales p (originan simetrías σ y π)

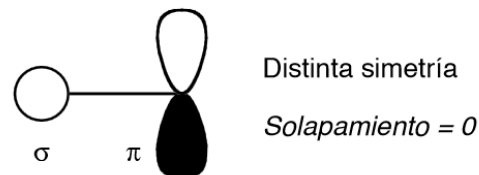
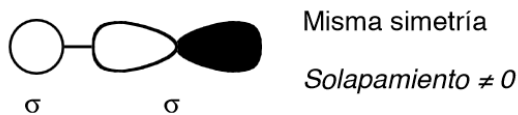
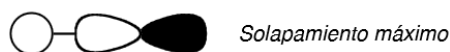


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

Dos OOA interactuarán para dar un OM si:

- 1) tienen la misma simetría
- 2) la energía entre ellos no es muy diferente
- 3) el solapamiento orbital es adecuado



Al igual que en la TEV, los electrones se establecen llenando los orbitales de más baja energía, respetando el principio de exclusión de Pauli (solo dos electrones por orbital con m_s diferente) y el de máxima multiplicidad de Hund (a igualdad de energía, los electrones prefieren estar en orbitales diferentes, es decir, desapareados).

Solapamiento =

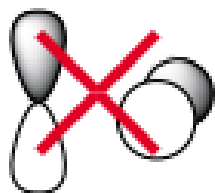
$$\int_{\text{todo el espacio}} \Psi_A \cdot \Psi_B \cdot dV$$



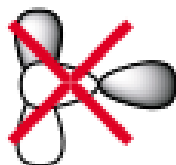
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

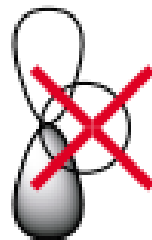
Simetría



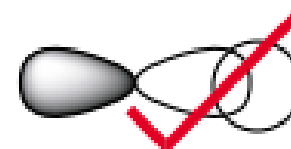
p_z and p_x



p_z and p_y

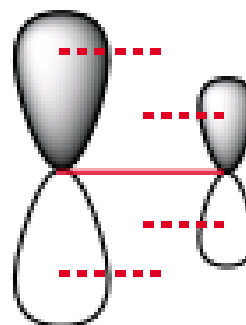
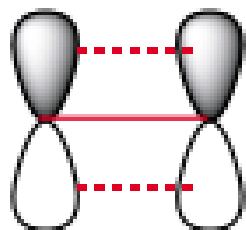


p and s
(side-on)



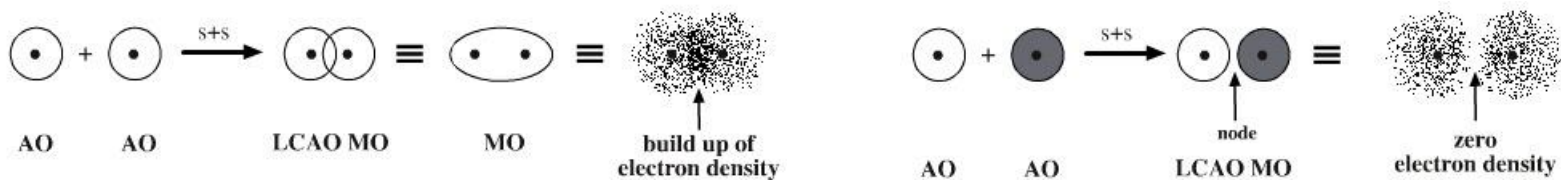
p and s
(end-on)

Energía (tamaño)

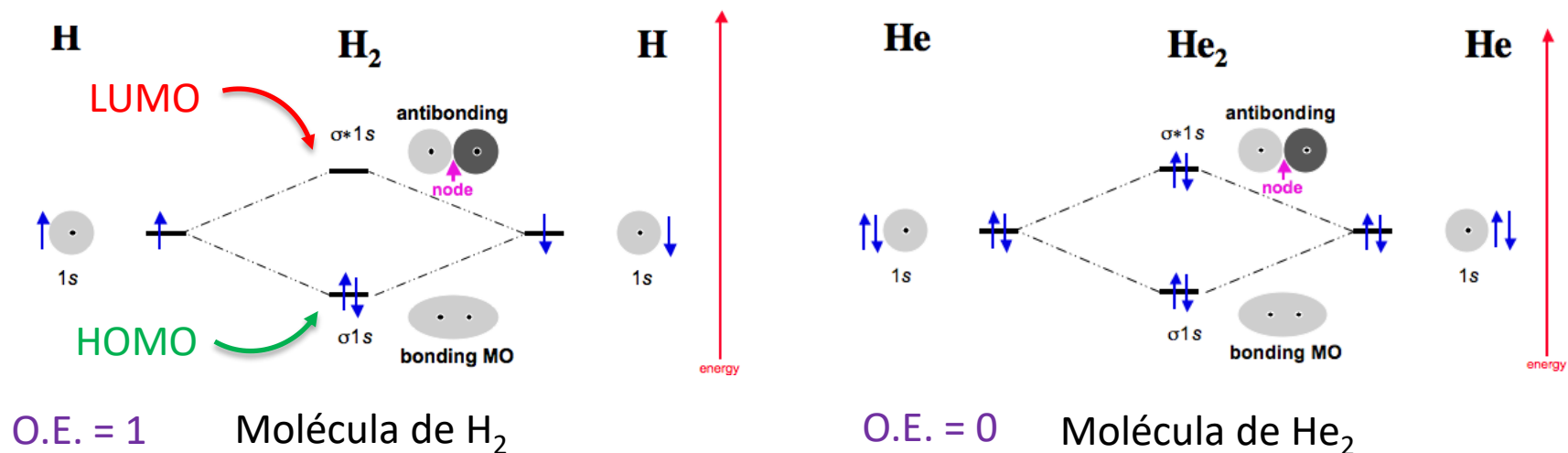


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



Diagramas de OOMM

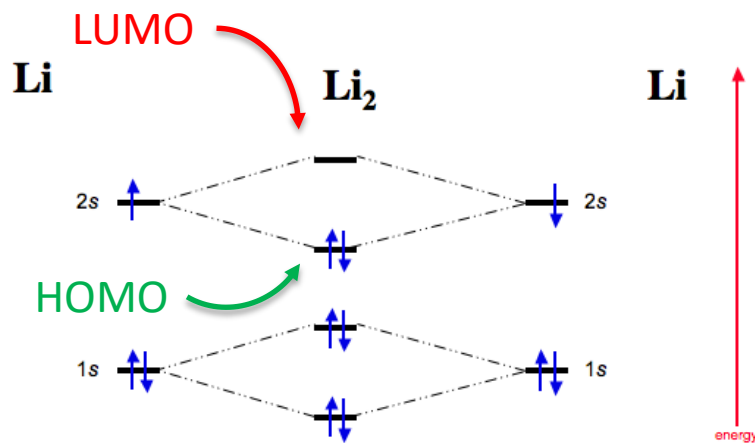


$$OE = \frac{n^{\circ} e^{-} \text{ en orbitales enlazantes} - n^{\circ} e^{-} \text{ en orbitales antienlazantes}}{2}$$



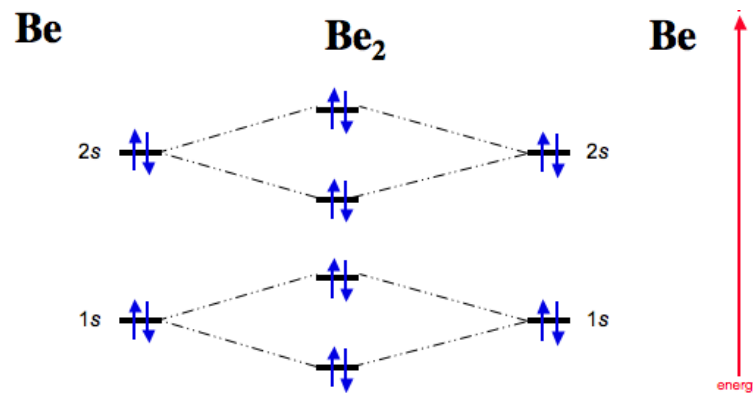
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



Molécula de Li_2

O.E. = 1



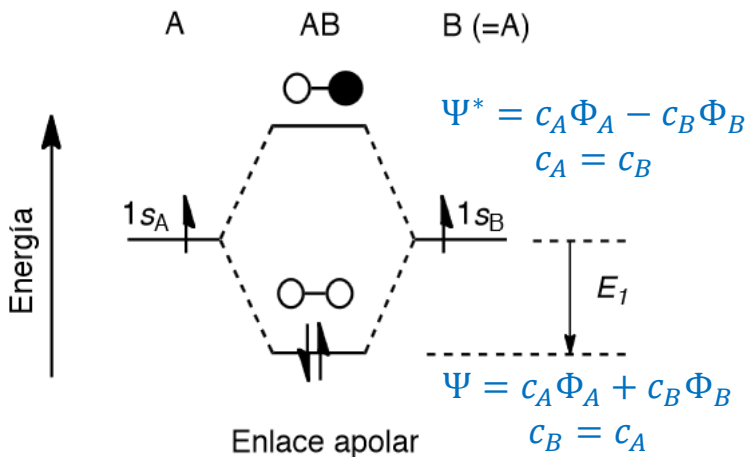
Molécula de Be_2

O.E. = 0

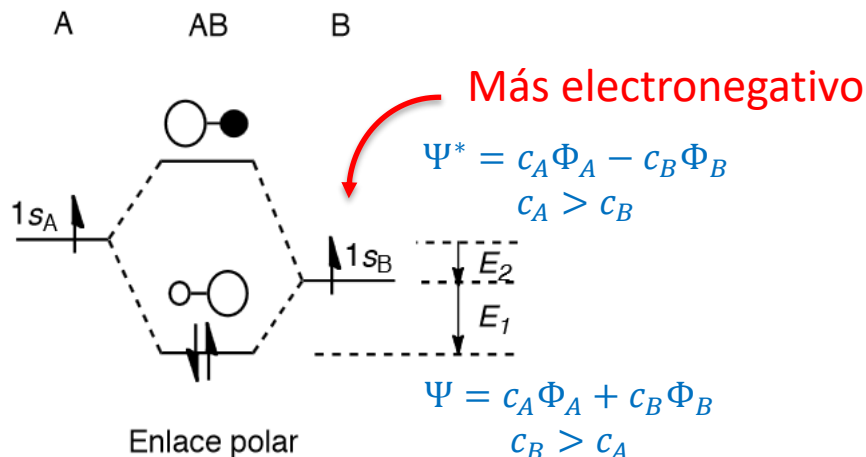


Enlace (II) – Enlace covalente

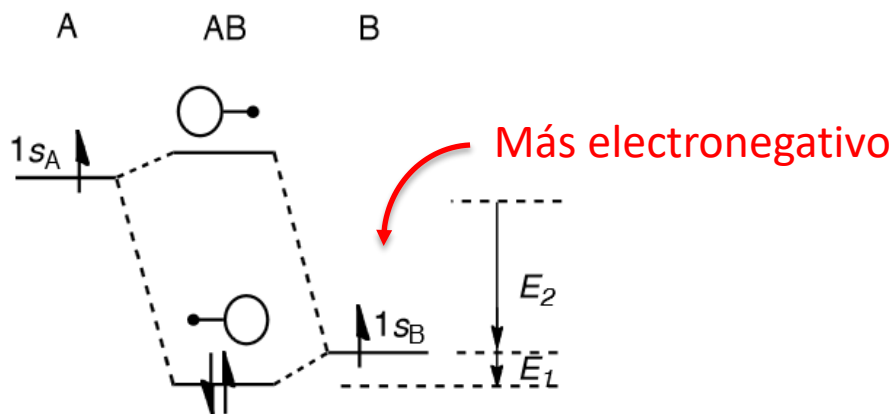
Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



E de enlace = $2E_1$



E de enlace = $2E_1 + E_2$

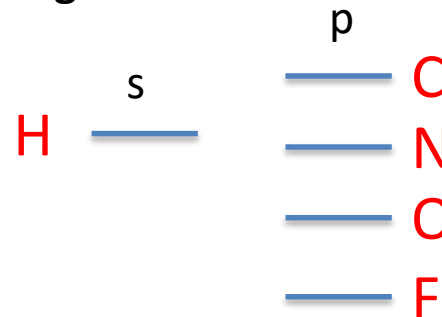


Enlace principalmente iónico (A^+B^-)

E de enlace = $2E_1 + E_2$

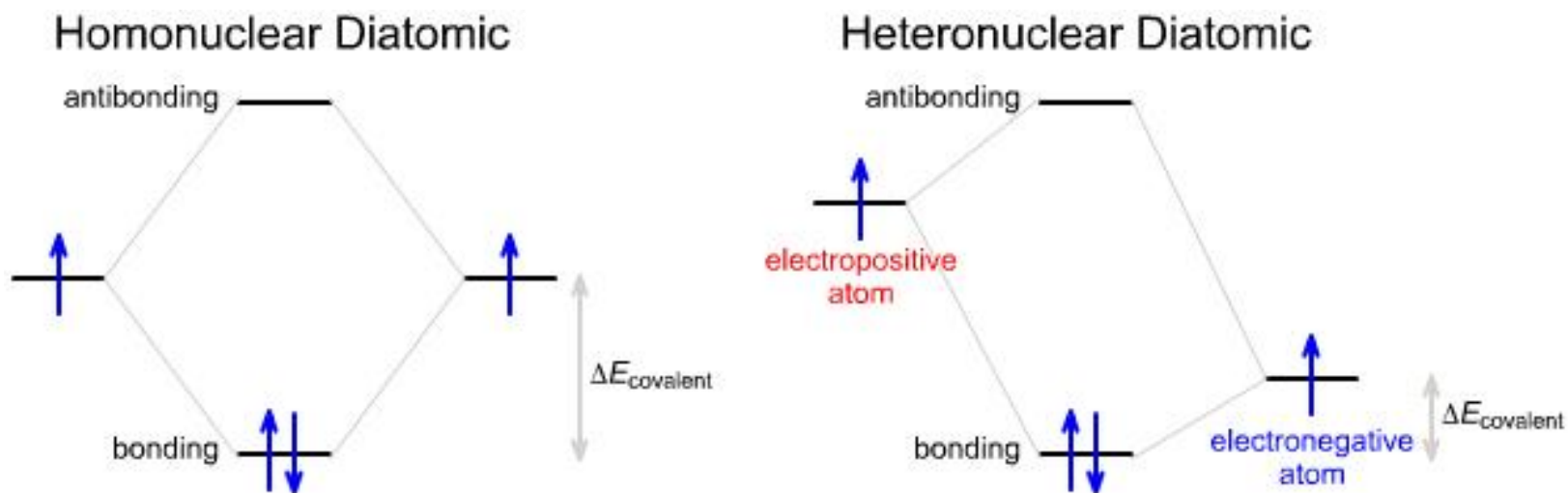
$E_2 \gg E_1$

Energía relativa



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)



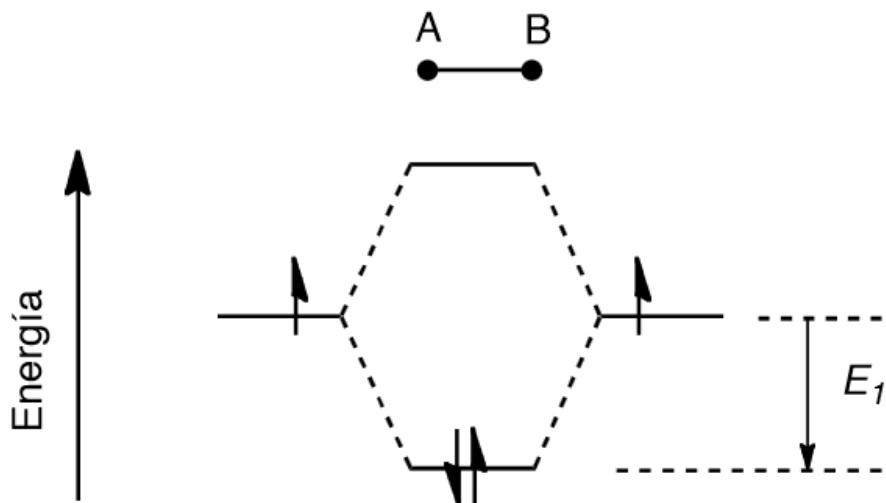
La covalencia del enlace disminuye cuando aumenta la diferencia de electronegatividad. En el límite, si $\Delta E_{\text{covalente}} = 0$, entonces estaríamos ante un enlace 100% iónico, cosa que, como sabemos, no sucede.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

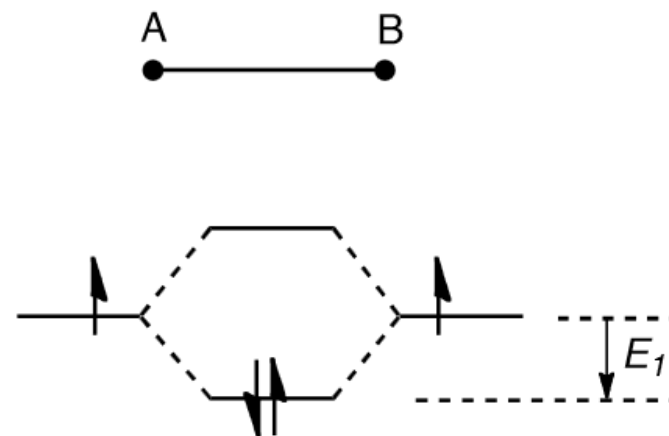
Solapamiento adecuado



Distancia corta

Mayor solapamiento entre OA

Enlace más fuerte (E_1 mayor)



Distancia larga

Menor solapamiento entre OA

Enlace más débil (E_1 menor)

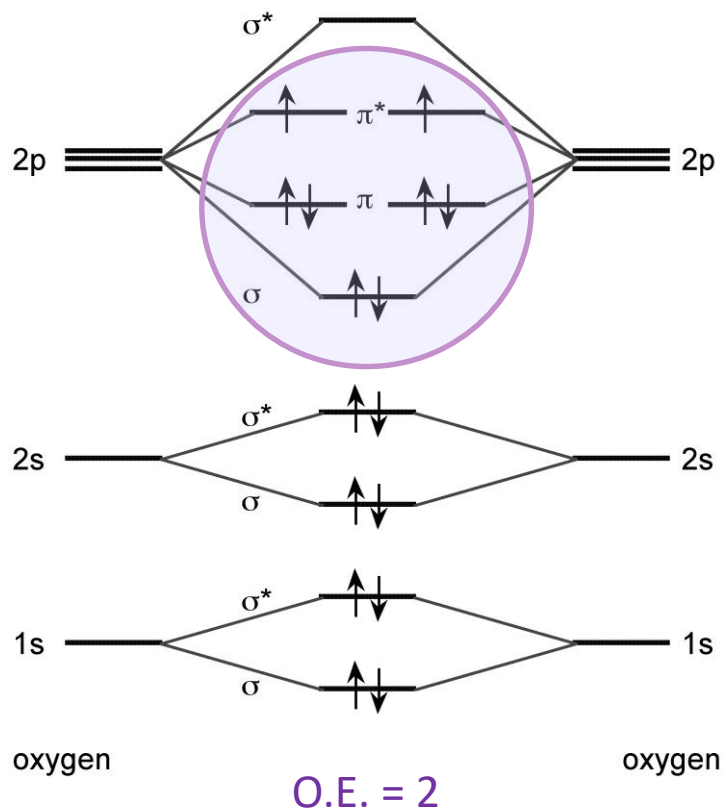
Por eso el enlace HF es mucho más fuerte que el HI
135 frente a 71 kcal mol⁻¹



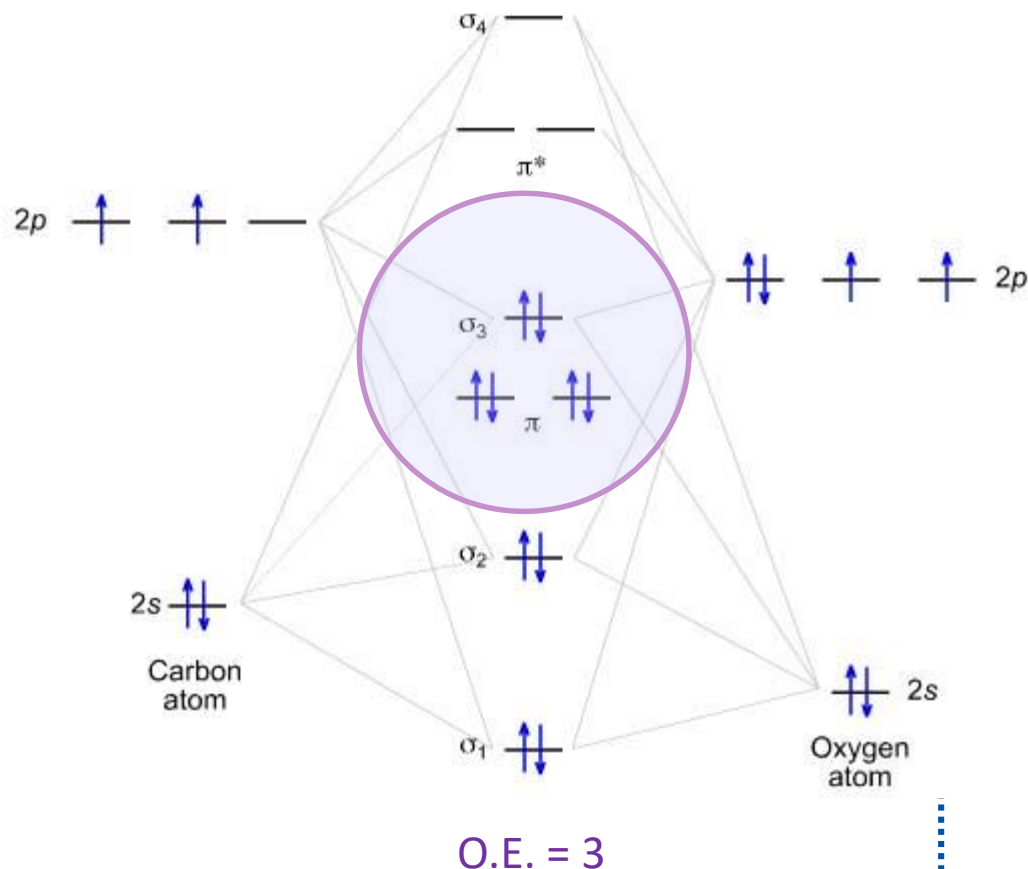
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM)

Molécula de O_2



Molécula de CO



La teoría de OO. MM. predice el paramagnetismo de la molécula de oxígeno y un orden de enlace 3 para el monóxido de carbono



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de orbitales moleculares (TOM) - Resumen

- Los OM se construyen mediante combinaciones lineales de OA de valencia procedentes de dos o más átomos.
- El número de OM que se forman es igual al número de OA que se combinan.
- Para que haya un buen solapamiento, las energías de los OA que se combinan deben ser comparables.
- Solo se combinan los OA que, además de una energía adecuada, posean la misma simetría.
- La energía de los OM aumenta, para el mismo tipo de orbitales (σ o π), con el número de nodos.
- Los electrones provenientes de los OA se colocan en los OM por orden creciente de energía cumpliendo el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Este método (1930) utiliza un esquema de CLOA para la determinación de las energías y las funciones de onda de OOMM de electrones pi en sistemas conjugados. Es la base teórica de la regla de aromaticidad de Hückel por la que los sistemas aromáticos son aquellos con $4n + 2$ electrones pi (con $n = 0, 1, 2 \dots$). Nosotros vamos a tratar solo sistemas moleculares basados en átomos de carbono.

El método se fundamenta en:

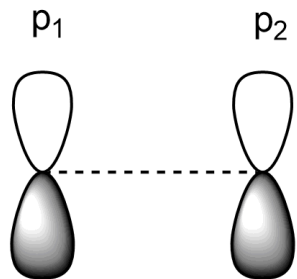
- i) la independencia de los electrones sigma y pi.
- ii) Los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 por lo que el sistema de OOMM está formado por una combinación lineal de los orbitales p_z puros perpendiculares al plano molecular.
- iii) El Hamiltoniano total puede expresarse como contribuciones independientes de Hamiltonianos monoeléctronicos.
- iv) El solapamiento entre diferentes orbitales es cero, pero sobre sí mismo es 1, por lo que $S_{ij} = \delta_{ij}$.
- v) La energía se basa en dos parámetros, α y β . α representa la energía de un electrón en un orbital dado (H_{ii}), y β representa la deslocalización entre orbitales (H_{ij}). Ambos valores son negativos (energía de estabilización).



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno



$$\Psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Puede demostrarse que las soluciones para este sistema surgen de las correspondientes **ecuaciones seculares o características**.

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E \cdot S_{11} & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{21} - E \cdot S_{21} & H_{22} - E \cdot S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Aquí, $H_{11} = H_{22} = \alpha$, y $H_{12} = H_{21} = \beta$
Además, $S_{11} = S_{22} = 1$, y $S_{12} = S_{21} = 0$

Por lo que podemos reescribir nuestro sistema de ecuaciones así:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{Dividimos ahora por } \beta, \text{ quedando: } \begin{pmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

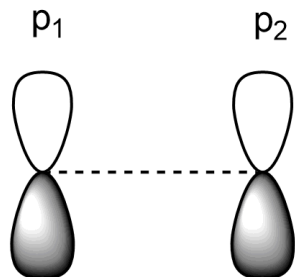
$$\text{Finalmente, llamamos } \lambda \text{ a } \frac{\alpha - E}{\beta}: \begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno



$$\Psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$$

Este sistema de ecuaciones tiene solución si, y solo si, el correspondiente determinante secular es cero. Por tanto:

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda^2 - 1 = 0$$

La ecuación cuadrática resultante tiene dos soluciones:

$$\lambda_1 = -1$$

$$\lambda_2 = +1$$

Como se hizo λ igual a $\frac{\alpha - E}{\beta}$:

$$\lambda_1 = \frac{\alpha - E_1}{\beta} = -1$$

$$\lambda_2 = \frac{\alpha - E_2}{\beta} = +1$$

De donde:

$$E_1 = \alpha + \beta$$

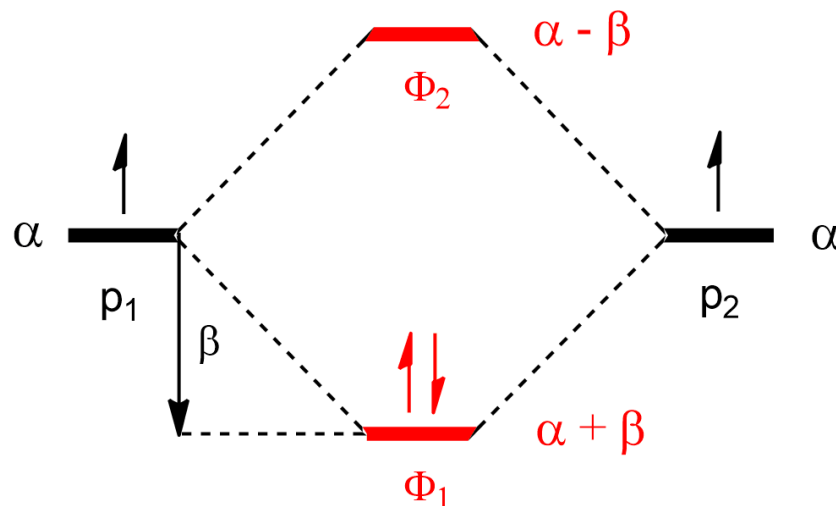
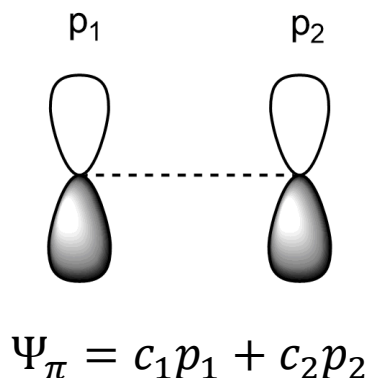
$$E_2 = \alpha - \beta$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno



¿Cuánto vale la **energía de deslocalización**? Es la energía de estabilización de los electrones en los orbitales moleculares comparada con la que tenían inicialmente por separado.

$$\text{Por tanto, } E_d = 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = \mathbf{2\beta}$$

¿Quiénes son ϕ_1 y ϕ_2 ? Volvamos a las ecuaciones seculares, donde aparecen los coeficientes.

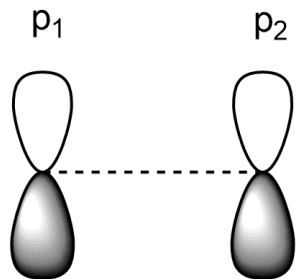
$$\begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \lambda c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + \lambda c_2 = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow c_2 = -\lambda c_1 \\ \rightarrow c_1 = -\lambda c_2 \end{array}$$



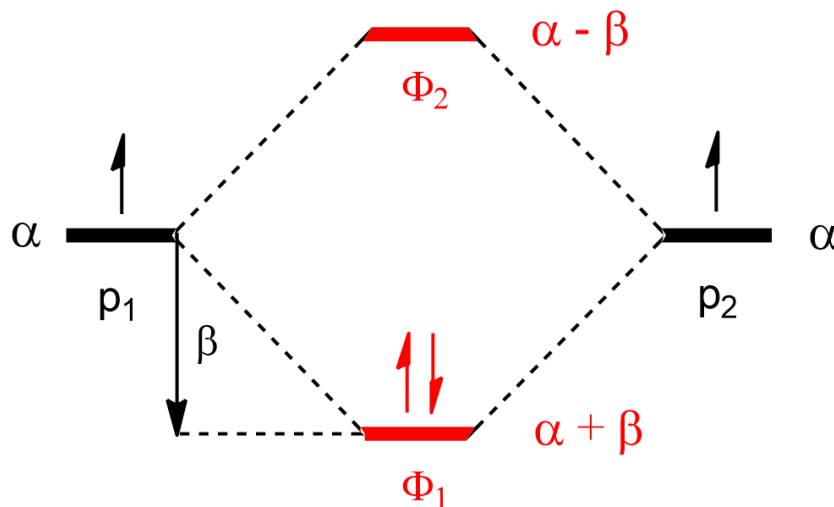
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno



$$\Psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$$



Y ahora:

$$\lambda_1 = -1$$

Entonces $c_1 = c_2$, y la condición de normalización establece que $c_1^2 + c_2^2 = 1$, de donde tomamos

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\lambda_2 = +1$$

Entonces $c_2 = -c_1$, y la condición de normalización establece que $c_1^2 + c_2^2 = 1$, de donde tomamos

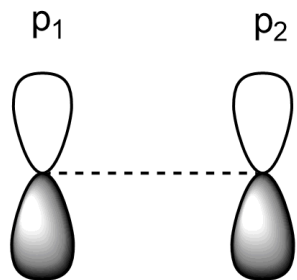
$$c_2 = -c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$



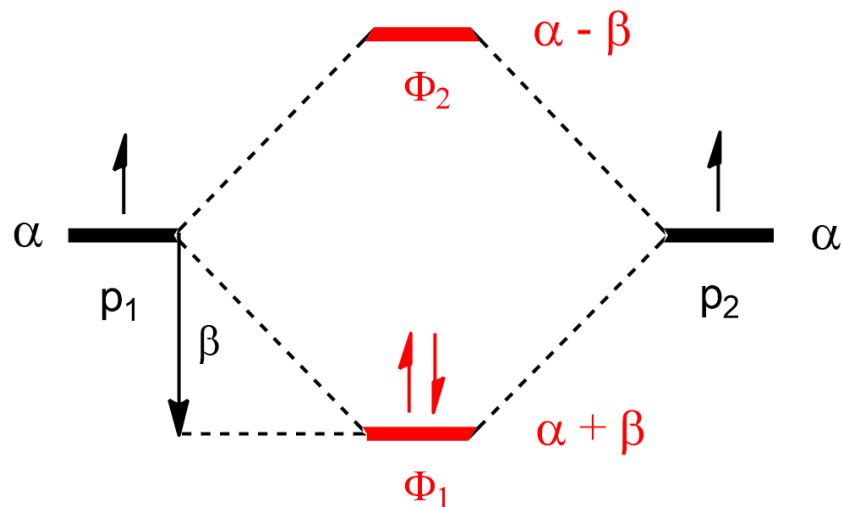
Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno



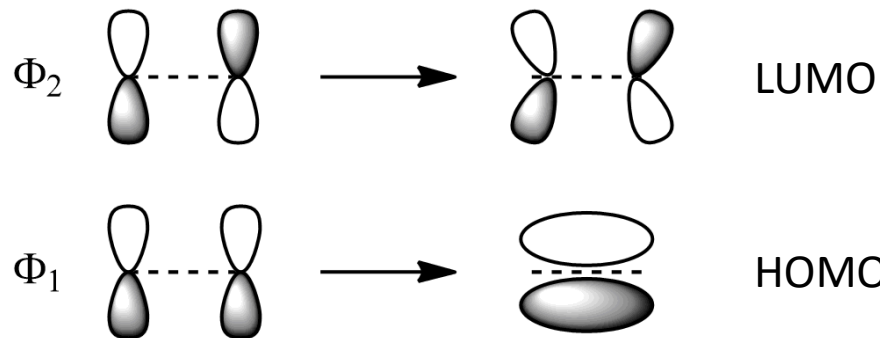
$$\Psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$$



Por lo que:

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$$



Formalmente, las soluciones de los coeficientes para el orbital enlazante nos llevan a soluciones $+ +$ y $- -$, pero son soluciones equivalentes y ambas tienen la misma energía. Lo mismo sucede con el antienlazante, cuyas soluciones $+ -$ y $- +$ son isoenergéticas y equivalentes entre sí. Por ello, siempre que sea posible asignaremos un signo $+$ a p_1 .



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno

Orden de enlace π

La teoría de Hückel permite calcular el orden de enlace entre los átomos i y j del sistema π como:

$$O_{ij} = \sum_{\phi}^{oc.} n_i c_i c_j$$

Donde n_i es el número de electrones en el orbital considerado y c_i y c_j los coeficientes de los orbitales atómicos i y j . La sumatoria solo se extiende a los orbitales moleculares con ocupación electrónica. En nuestro caso, solo ϕ_1 está ocupado y lo está con dos electrones, por lo que siendo $\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$, se tiene:

$$O_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: teoría de Hückel

Aplicación al etileno

Densidad de carga π

La teoría de Hückel también permite calcular la densidad de carga π sobre un átomo μ , como:

$$q_{\mu} = \sum_{\phi_i} n_i c_i^2$$

Donde n_i es el número de electrones en el orbital considerado y c_i los coeficientes a lo largo de los orbitales moleculares del sistema. En este caso, siendo $\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$ y $\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$, tendríamos:

$$q_1 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \quad (\text{1 electrón } \pi \text{ sobre el átomo 1})$$

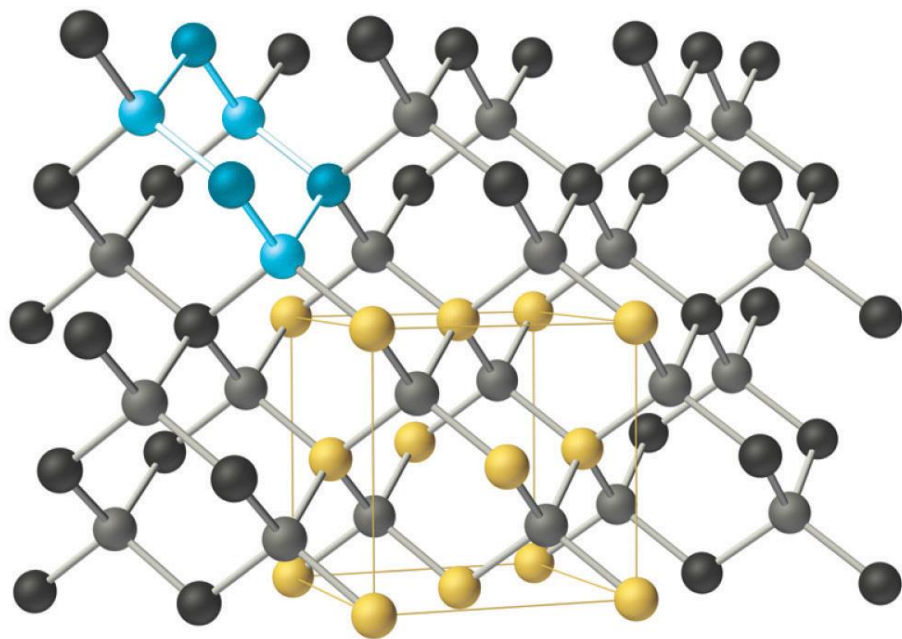
$$q_2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \quad (\text{1 electrón } \pi \text{ sobre el átomo 2})$$



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: sólidos covalentes

Los sólidos (o redes) covalentes son estructuras 3D formadas por enlaces covalentes, a diferencia de los sólidos iónicos, por lo que la densidad electrónica está situada en las regiones de los enlaces. Los átomos también ocupan posiciones fijas lo que confiere a estos materiales una gran rigidez. La distorsión de estas redes ha de hacerse rompiendo enlaces covalentes, por lo que los puntos de fusión son también muy elevados y suelen ser compuestos duros. Ejemplos de sólidos covalentes incluyen al diamante (C) y a la sílice (SiO_2).



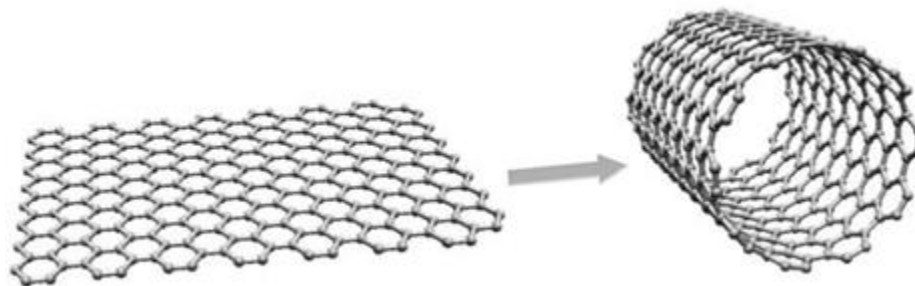
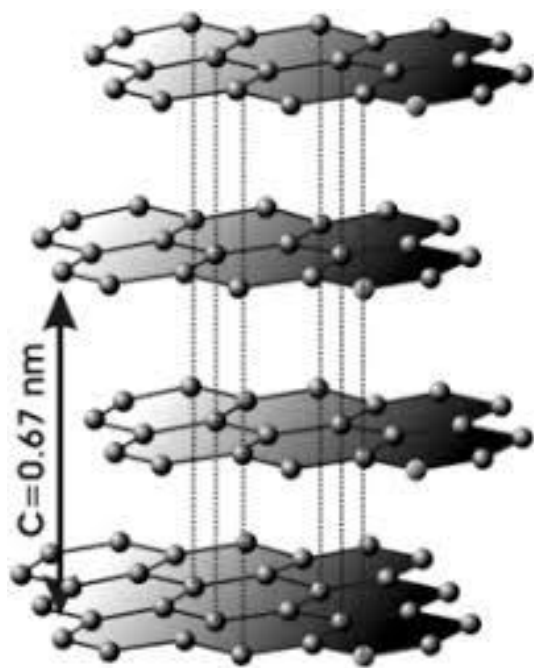
En la red tipo diamante, todos los átomos de C presentan una hibridación sp^3 , por lo que tienen una coordinación 4. Esta red puede verse como una tipo ZnS (blenda) donde todos los átomos son carbono, por lo que se trata de un empaquetamiento compacto fcc de átomos de carbono donde, además, otros átomos de carbono ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. También pueden cristalizar en este sistema el silicio, el germanio y el estaño, como elementos puros, y el SiC como compuesto.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: sólidos covalentes

El diamante también puede cristalizar de forma hexagonal (tipo wurtzita) y es un material no conductor porque la banda de conducción se encuentra lejos de la banda de valencia, por lo que no hay electrones móviles a lo largo de la estructura. Otros alótropos del carbono también forman sólidos covalentes, como el grafito (de estructura laminar), el grafeno (bidimensional), nanotubos de carbono, etc. Estos sí presentan una cierta conductividad eléctrica porque se basan en una hibridación sp^2 del carbono, dejando un sistema conjugado de electrones π que sí permiten una movilidad extendida a lo largo de la estructura.



Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: sólidos covalentes

Pero hablando de redes 3D, otro de los ejemplos más interesantes es el caso de la sílice (SiO_2), que puede aparecer bajo diferentes formas cristalinas originando gran variedad de polimorfos: cuarzo-alfa (trigonal), cuarzo-beta (hexagonal), tridimita-alfa (rómico), tridimita-beta (hexagonal), cristobalita-alfa (cúbica), cristobalita-beta (tetragonal), coesita (monoclínico) y estisovita (tetragonal). La cristobalita-alfa, por ejemplo, tienen la misma estructura del carbono en el diamante, solo que cada posición del carbono está ocupada por una unidad SiO_4^{4-} .

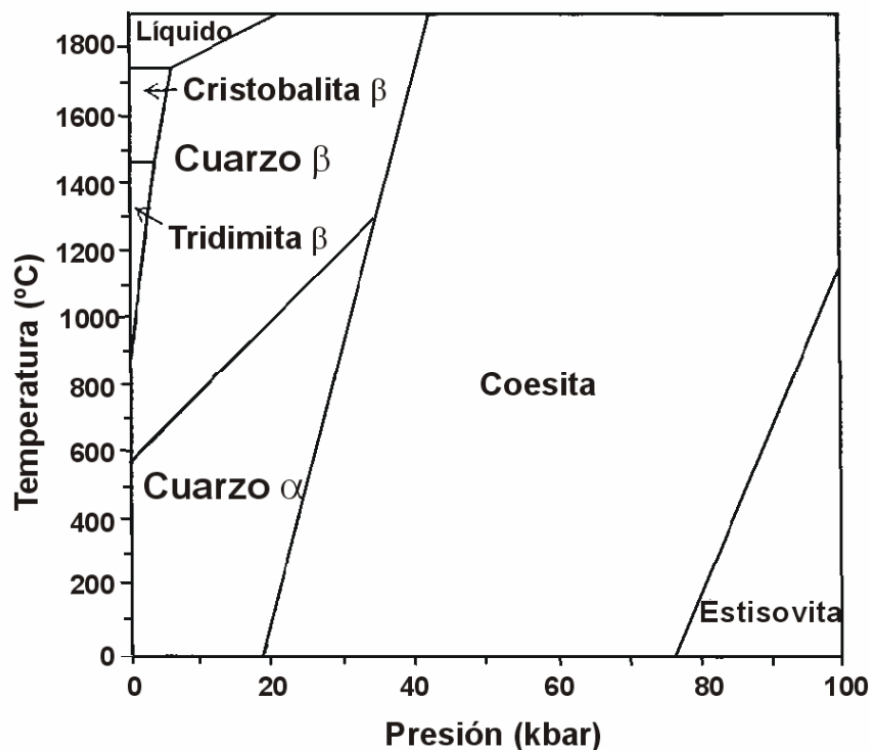


Diagrama de fases de la sílice

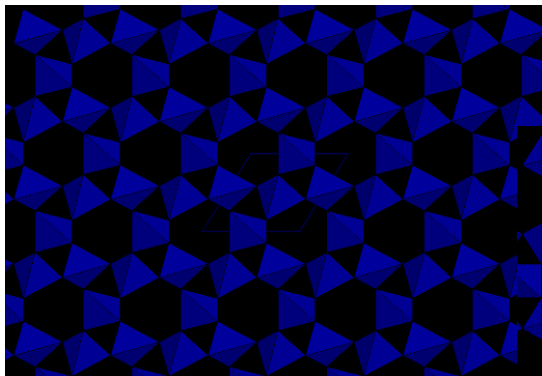


Enlace (II) – Enlace covalente

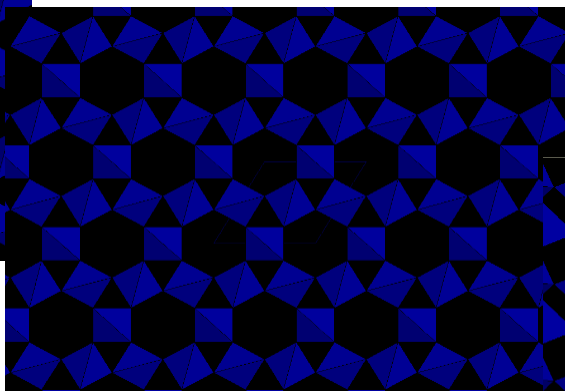
Enlace covalente: sólidos covalentes

Estas unidades SiO_4^{4-} pueden verse mejor si representamos los tetraedros como poliedros:

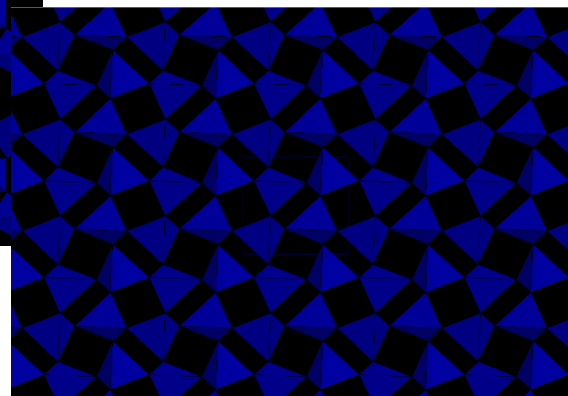
Cuarzo-alfa (trigonal)



Cuarzo-beta (hexagonal)



Cristobalita-beta (cúbica)



Otros materiales representativos de este tipo de compuestos son el nitruro de boro (BN), el fosfuro de aluminio (AlP) y el arseniuro de galio (GaAs), todos ellos pudiendo cristalizar en la red tipo blenda característica del diamante. De hecho, como el nitruro de boro es isoelectrónico con respecto al carbono, también lo podemos encontrar en su forma polimórfica hexagonal.

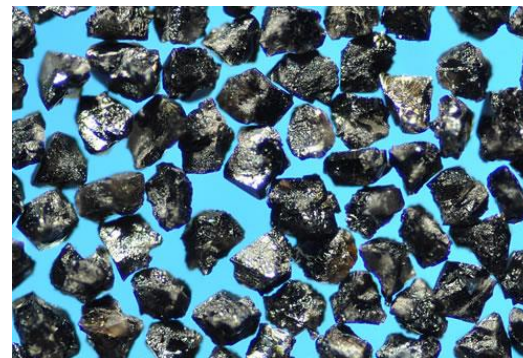


Enlace (II) – Enlace covalente

Enlace covalente: sólidos covalentes – características

i) Son **muy duros**, debido a la elevada fortaleza y gran número de enlaces covalentes interpuestos en la estructura.

ii) Tienen **elevado punto de fusión**, con frecuencia alrededor de 1.000 °C o mayores, debido a que, para fundir el sólido, deben romperse los fuertes enlaces covalentes entre sus átomos.



Nitruro de boro

CHEMISTRY ADVENT 2017 10

CHRISTMAS LIGHT CHEMISTRY

Color	Material
RED	GaAsP / GaP AlGaInP
YELLOW	GaP
GREEN	GaP GaN
BLUE	GaN

LEDs (light-emitting diodes) give off light when current is passed through them. They are made from semiconducting materials; the colour of light emitted depends on the materials used. Many of these materials are based on gallium, such as gallium arsenide phosphide (GaAsP), gallium phosphide (GaP), gallium nitride (GaN), and aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP).

© Andy Brunning/Compound Interest 2017 - www.compoundchem.com | @compoundchem
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

CC BY NC ND

iii) Son **malos conductores de la electricidad**. En la mayoría de las sustancias de red covalente no hay electrones móviles que puedan transportarse en el seno del sólido.

iv) Son **insolubles en todos los disolventes comunes**. Para que se disuelvan, tienen que romperse los enlaces covalentes de todo el sólido. El disolvente, por sí solo, no es capaz de romper dichos enlaces.

