

Tema 4

Conceptos básicos del enlace químico

Algunos “porqués”: ¿Porqué este tema?

- *¿Porqué se forman los enlaces?*
- *¿Porqué Cl_2 y no Cl ?, ¿Porqué CH_4 y no CH_5 ?*
- *¿Porqué el nitrógeno es tan inerte?*
- *¿Porqué la molécula de CO_2 es lineal y no angular?*
- *¿Porqué el agua es polar?*
- *¿Porqué el O_2 es paramagnético?*
- *¿Porqué los metales conducen la electricidad?*



Teoría del enlace químico

Teorías del enlace químico

```
graph TD; A[Teorías del enlace químico] --> B[Teoría de Lewis]; A --> C[Teoría del enlace de valencia]; A --> D[Teoría de orbitales moleculares];
```

*Teoría de
Lewis*

*Teoría del enlace
de valencia*

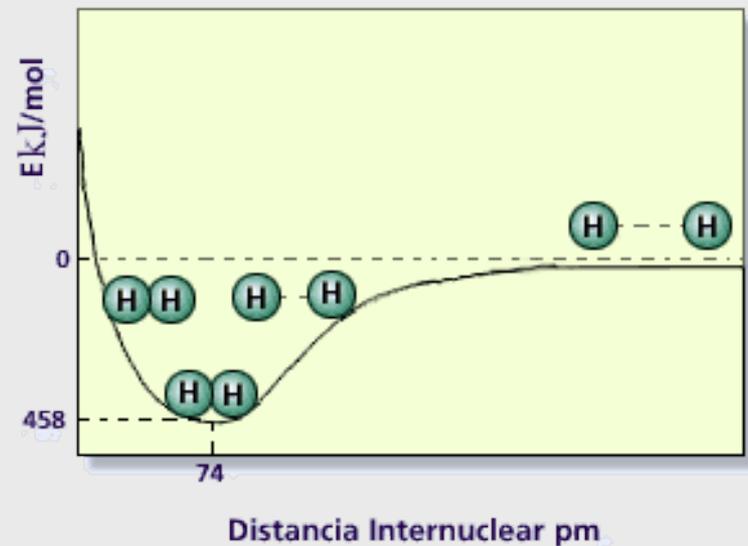
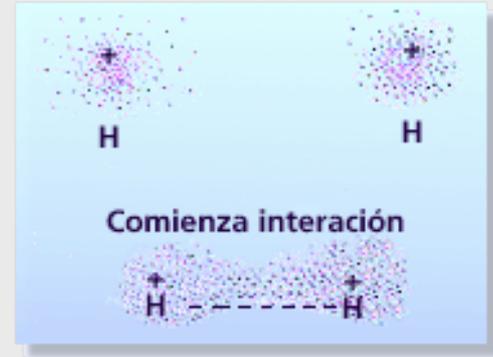
*Teoría de
orbitales moleculares*

CONTENIDO

- 1.- Visión general de la teoría de Lewis.
- 2.- Introducción al enlace covalente.
- 3.- Enlaces covalentes polares.
- 4.- Cómo dibujar estructuras de Lewis
- 5.- Excepciones a la regla del octeto.
- 6.- La forma de las moléculas.
- 7.- Método del enlace de valencia.
- 8.- Hibridación de orbitales atómicos.
- 9.- Teoría de orbitales moleculares.
- 10.- El enlace de los metales.

¿Porqué se forman los enlaces?

- Debido a que los agregados finales tienen *menos energía* que los átomos por separado
- Cuando el agregado tiene una energía inferior en unos 40 kJ/mol (10 kcal/mol) decimos que se ha formado **enlace químico**
- Las *fuerzas intermoleculares* NO son enlaces químicos propiamente, (*son fuerzas de atracción entre moléculas que se mantienen cercanas en los estados sólido y líquido como veremos más adelante*). Son mucho más débiles



Energías de enlace

- Magnitud más representativa de la fortaleza de un enlace
- Se define como la energía necesaria para separar los átomos hasta el infinito:



- Algunas energías de enlace para distintas moléculas y enlaces, todas ellas en kcal/mol

Enlace	D	Enlace	D	Enlace	D	Enlace	D
Li-H	58	H-F	135	F ₂	37	N ₂	226
Na-H	47	H-Cl	103	Cl ₂	59	O ₂	118,3
K-H	43	H-Br	87	Br ₂	46	F ₂	37
Rb-H	39	H-I	71	I ₂	31	C=O	258,3
N-N	39	C-C	83,5			O-O	37,7
N=N	98,2	C=C	146,9			O=O	119,0
N≡N	226	C≡C	200,9				

- Cuando sólo hay un enlace el concepto está claro. En moléculas poliatómicas hay que afinar. Generalmente se toma el promedio de D.

Longitudes de enlace

- Distancia *media* entre los centros de los átomos que forman el enlace
 - Concepto de vibración atómica
 - Stretching (tensión, estiramiento)
 - Bending (flexión)
- Se pueden obtener a través de espectroscopía UV, IR, rayos-X
- Algunas longitudes de enlace para distintas moléculas y enlaces, todas ellas en Å

Enlace	long	Enlace	long
F-F	1,28	H-F	0,92
Cl-Cl	1,99	H-Cl	1,27
Br-Br	2,28	H-Br	1,41
I-I	2,67	H-I	1,61
H-H	0,74	N-N	1,40
O-O	1,32	C-N	1,47
C-C	1,54	C=N	1,27

El Enlace Covalente.

» Estructuras de Lewis:

- Regla del octeto
- Formas resonantes
- Carga formal
- Excepciones a la regla del octeto

» Geometría Molecular:

- Teoría VSEPR (RPECV)

» Polaridad de las Moléculas:

- Enlaces covalentes polares y no polares
- Moléculas polares y no polares

» Orbitales Atómicos-Hibridación:

- Orbitales híbridos
- Enlaces sigma y pi

Estructuras de Lewis

Los **gases nobles** presentan gran estabilidad química (inercia química), y existen como moléculas mono-atómicas.

Su configuración electrónica es muy estable y contiene **8 e⁻** en la capa de valencia (excepto el He).

	electrones de valencia
He	2
Ne	8
Ar	8
Kr	8
Xe	8
Rn	8



Gilbert Newton Lewis

(1875-1946)

La idea de **enlace covalente** fue sugerida en 1916 por *G. N. Lewis*:

Los átomos pueden adquirir estructura de gas noble compartiendo electrones para formar un enlace de pares de electrones.

Estructuras de Lewis

Regla del octeto:

Los átomos se unen compartiendo electrones hasta conseguir completar la última capa con 8 e- (4 pares de e-) es decir conseguir la configuración de gas noble: s^2p^6

Tipos de pares de electrones:

1- Pares de e- compartidos entre dos átomos (representado con una línea entre los at. unidos)

- enlaces sencillos
- enlaces dobles
- enlaces triples

2- Pares de e- no compartidos (ó par solitario)

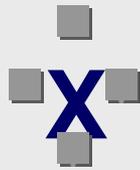


TABLE 8.1 Electron-Dot Symbols

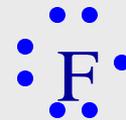
Element	Electron Configuration	Electron-Dot Symbol
Li	[He]2s ¹	Li •
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•

Estructuras de Lewis

Símbolos de Lewis: Son una representación gráfica para comprender donde están los electrones en un átomo, colocando los electrones de valencia como puntos alrededor del símbolo del elemento:



Símbolos de Lewis



IA								VIIIA
H•							•He•	
Li•	•Be•		•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
Na•	•Mg•		•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•
K•	•Ca•							

 Representative elements  Noble gases

¿Cómo obtener la configuración de gas noble?

1) Ganando o perdiendo electrones



**Enlace
iónico**

2) Compartiendo electrones



**Enlace
covalente**

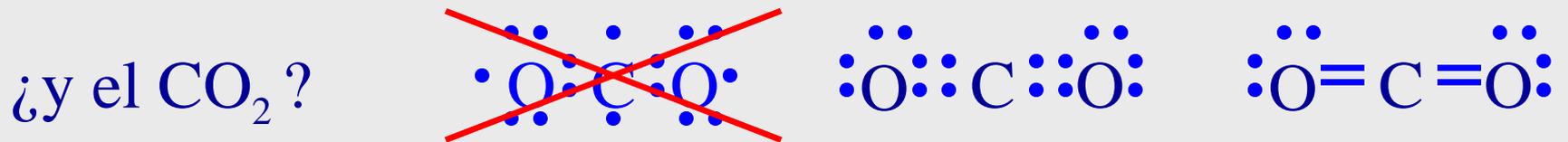
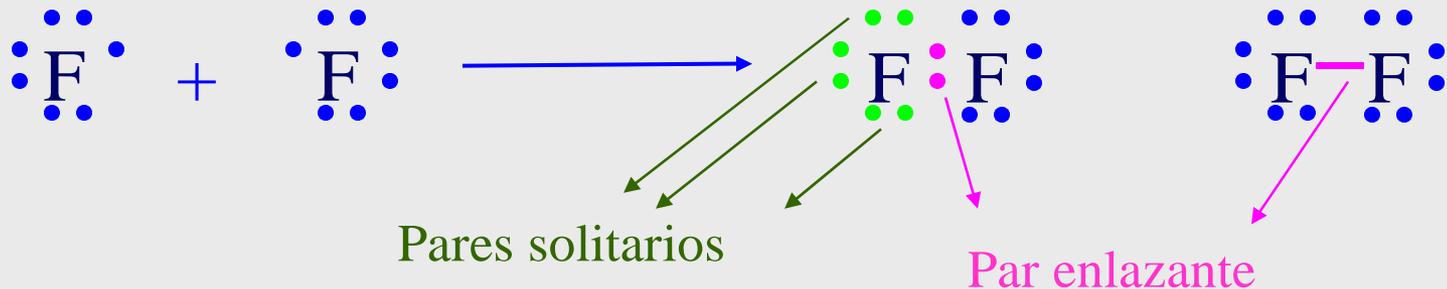
Regla del octeto: Los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones para alcanzar 8 electrones en la capa de valencia.

2

INTRODUCCIÓN AL ENLACE COVALENTE

Compartición de electrones \Leftrightarrow Enlace covalente

1 par \rightarrow Enlace covalente sencillo



2 pares \rightarrow Enlace covalente doble



3 pares \rightarrow Enlace covalente triple

Propiedades del N_2 : congruentes con la estructura de Lewis



Distancia de enlace muy corta

Reactividad excepcionalmente baja

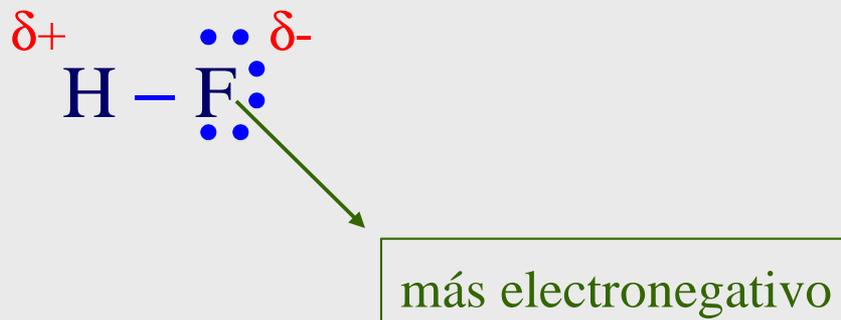
3

ENLACES COVALENTES POLARES

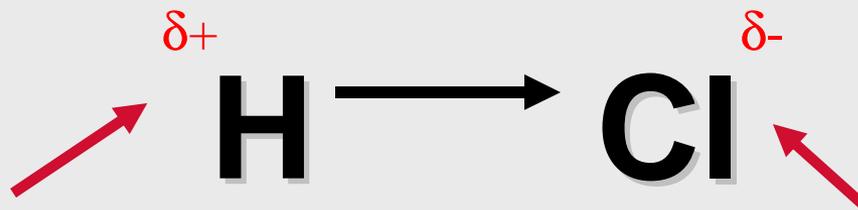
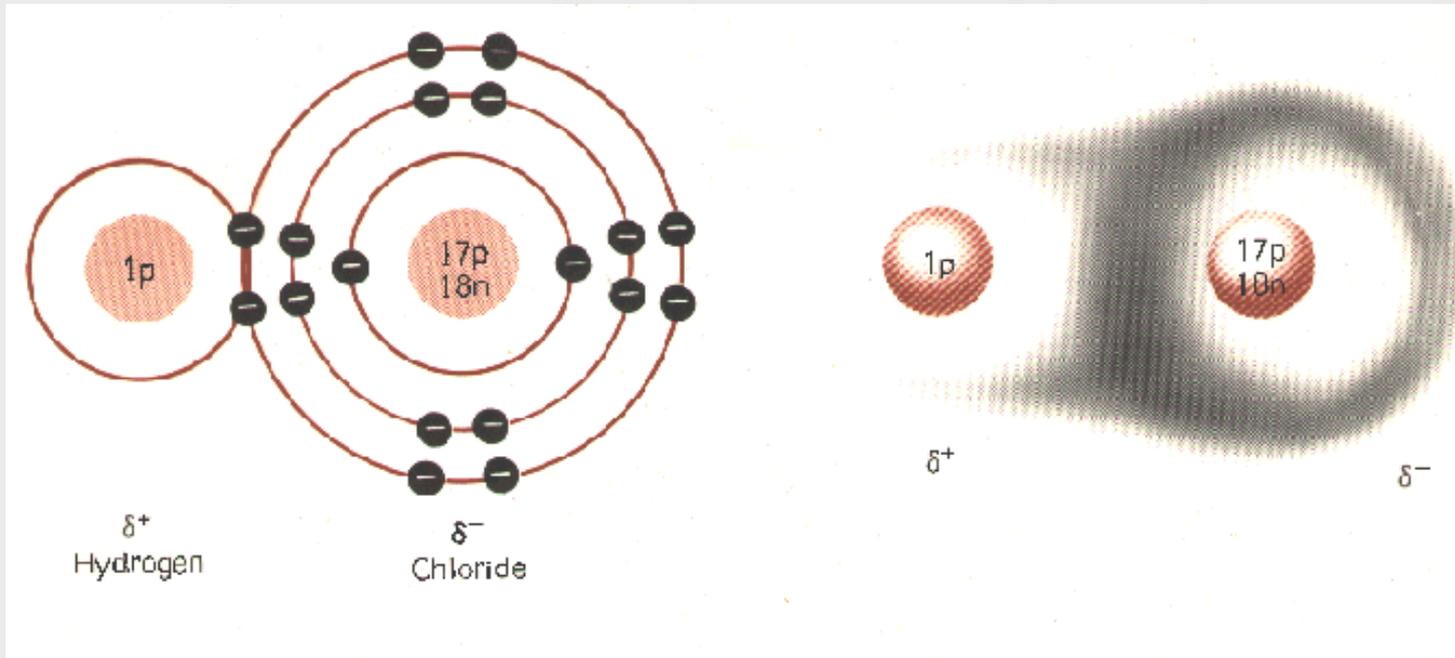
Enlace covalente no polar: aquel en que los dos átomos comparten por igual los electrones, ejemplo: F₂

Enlace covalente polar: aquel en que los dos átomos no comparten por igual los electrones, ejemplo: HF

Uno de los átomos atrae más a los electrones de enlace que el otro



Polaridad de las Moléculas



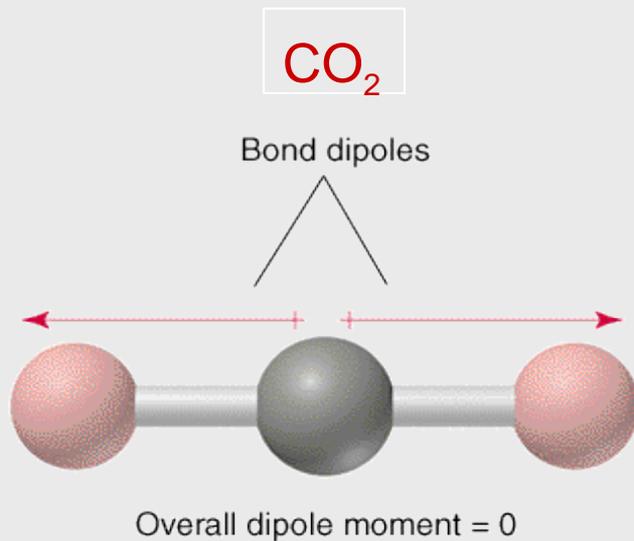
*Carga positiva pequeña
Menor electronegatividad*

*Carga negativa pequeña
Mayor electronegatividad*

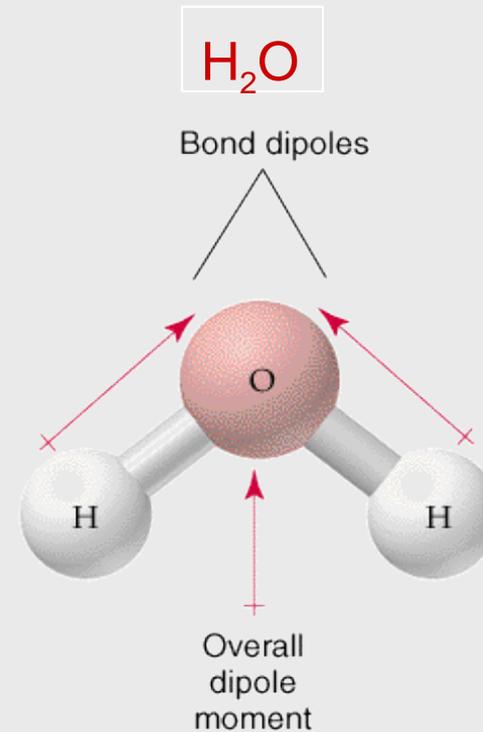
Polaridad de las Moléculas

Para determinar si una molécula es polar, necesitamos conocer dos cosas:

- 1- La **polaridad** de los enlaces de la molécula.
- 2- La **geometría** molecular

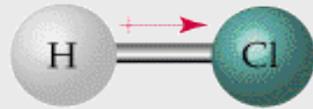


Cada dipolo C-O se anula porque la molécula es lineal

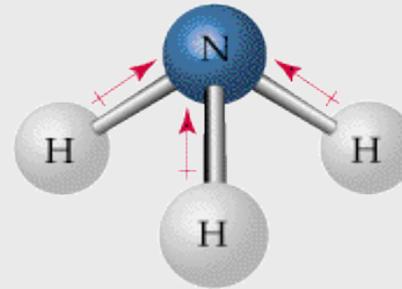


Los dipolos H-O no se anulan porque la molécula no es lineal, sino bent.

Polaridad de las Moléculas

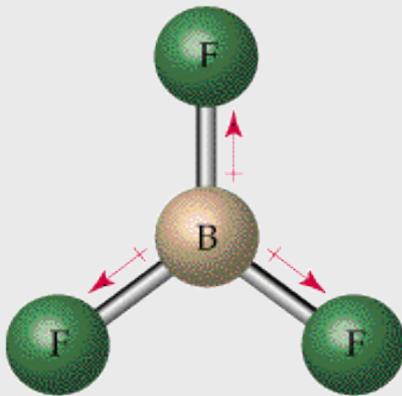


Polar

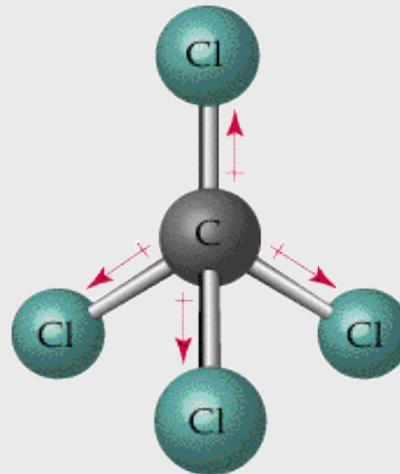


Polar

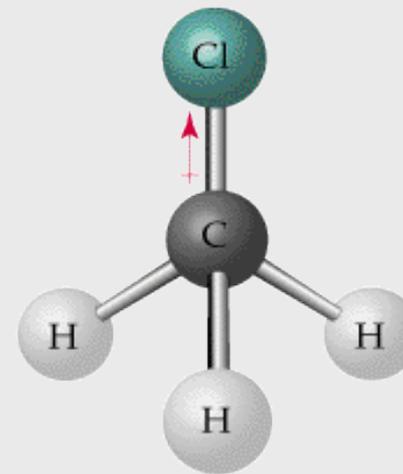
Si hay pares de no enlace la molécula es **polar**.



Nonpolar



Nonpolar

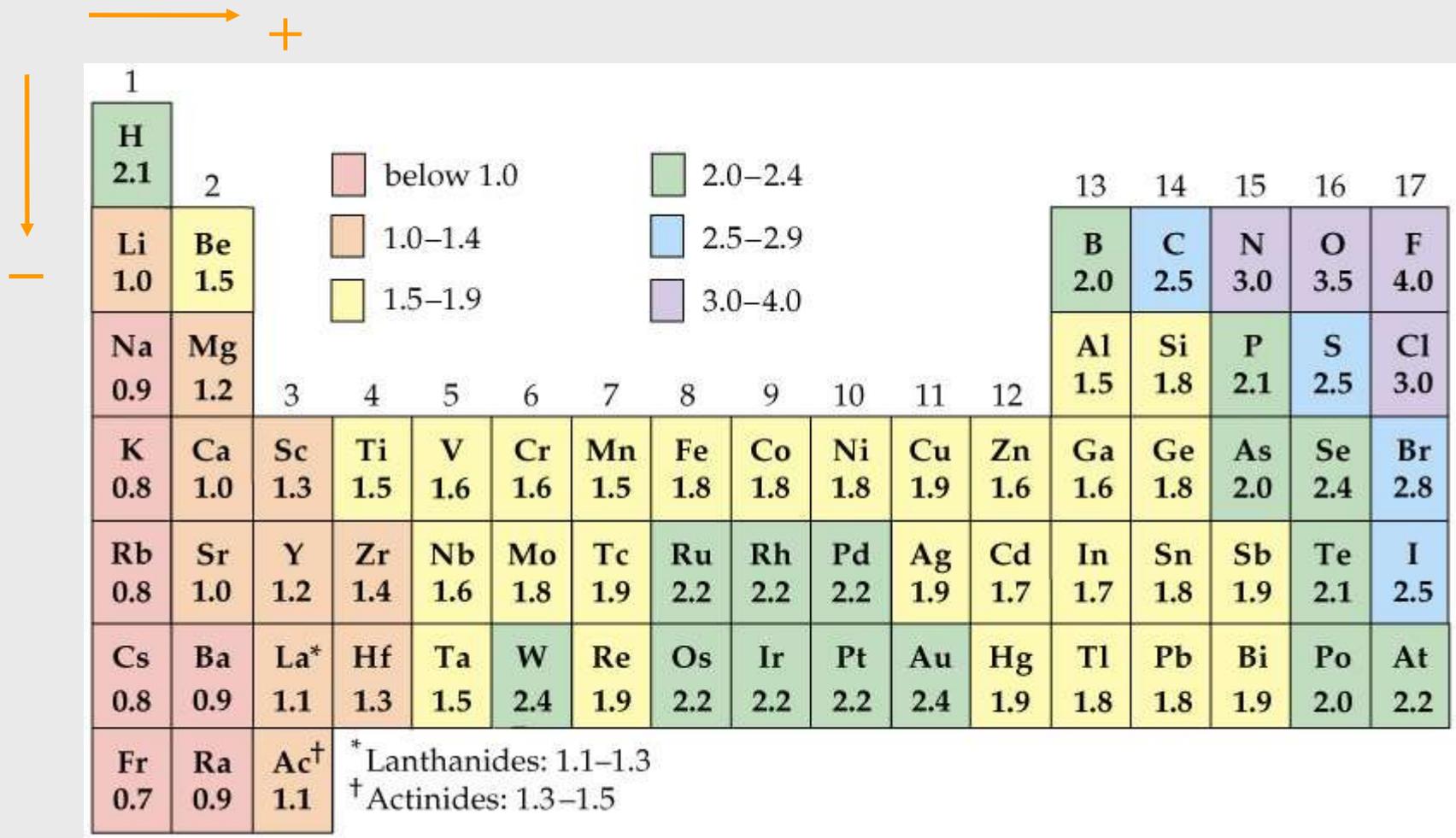


Polar

Si los pares de e- son de enlace, la molécula es **no polar**.

Cuando los pares están distribuidos simétricamente alrededor del átomo central.

Electronegatividad: Capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones (apetito de electrones).



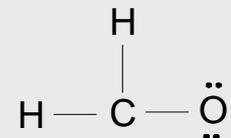
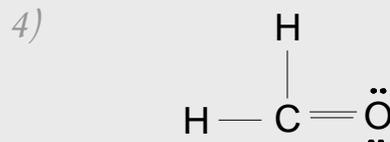
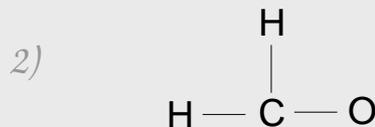
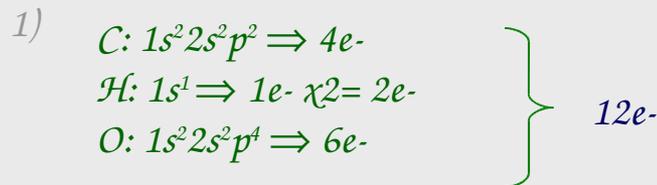
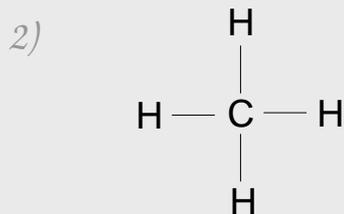
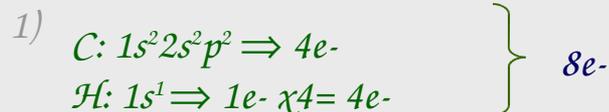
A mayor diferencia de electronegatividad \Rightarrow enlace más polar

4

Estructuras de Lewis

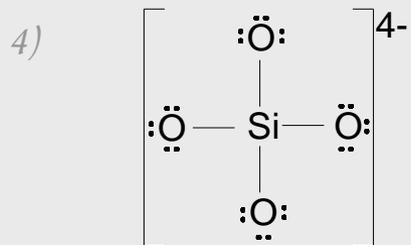
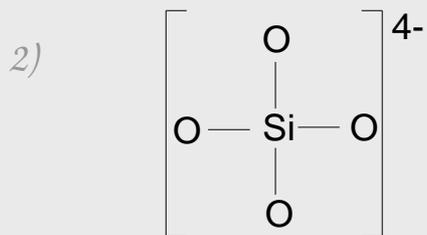
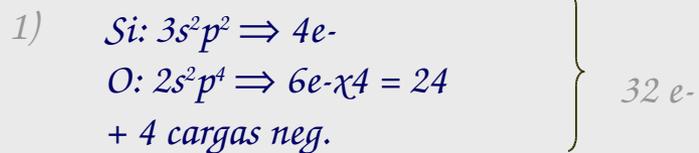
¿Cómo se dibujan las estructuras de Lewis?

1. Se suman los e- de valencia de los átomos presentes en la molécula. Para un anión poliatómico se le añade un e- más por cada carga negativa y para un catión se restan tantos electrones como cargas positivas.
2. Se dibuja una estructura esquemática con los símbolos atómicos unidos mediante enlaces sencillos.
3. Se calcula el n° de e- de valencia que quedan disponibles.
4. Se distribuyen los e- de forma que se complete un octeto para cada átomo.

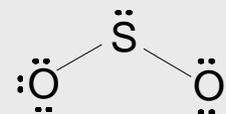
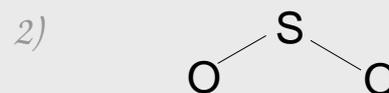
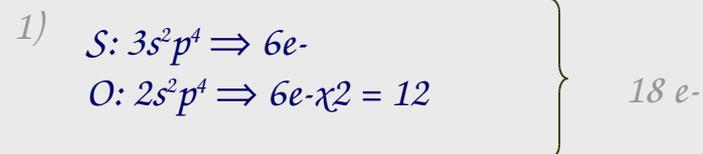


Estructuras de Lewis

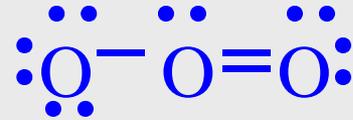
Ej. 3: SiO_4^{-4}



Ej. 4: SO_2



Resonancia



Datos experimentales:

Dos enlaces iguales

Longitud de enlace: 1.278 Å

Longitudes de enlace:

O–O : 1.475 Å

O=O : 1.207 Å

La verdadera estructura de Lewis no es ninguna de las dos, sino una combinación de ambas.

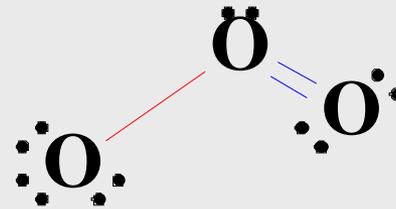
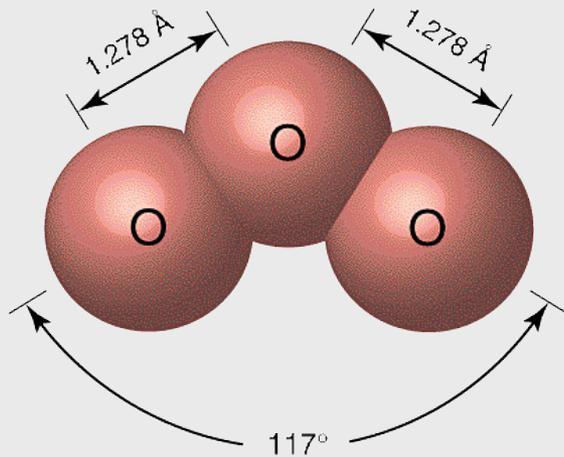


Estructuras resonantes

Formas Resonantes

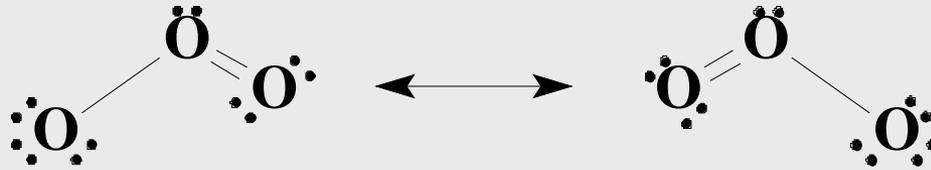
En ciertas ocasiones la estructura de Lewis no describe correctamente las propiedades de la molécula que representa.

Ejemplo: Experimentalmente el **ozono** tiene dos enlaces idénticos mientras que en la estructura de Lewis aparecen uno doble (+ corto) y uno sencillo (+ largo).



Estructuras de Lewis

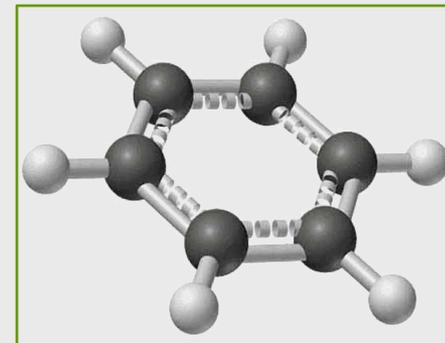
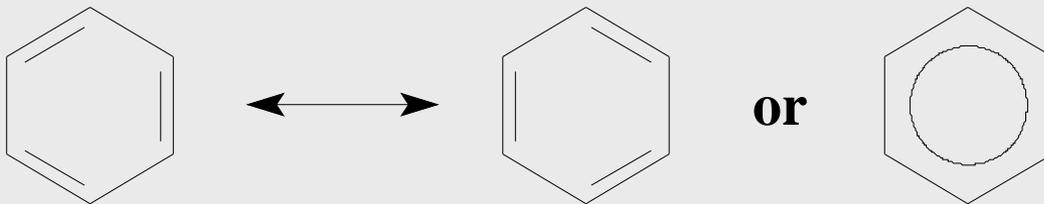
Explicación: Suponer que los enlaces son promedios de las posibles situaciones



Formas resonantes

- *No son diferentes tipos de moléculas, solo hay un tipo.*
- *Las estructuras son equivalentes.*
- *Sólo difieren en la distribución de los electrones, no de los átomos.*

Ejemplos comunes: O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2 , y benceno.



¿Y si tenemos diversas estructuras de Lewis?



Carga formal de un átomo: número de electrones del átomo libre menos el número de electrones asignados a ese átomo en la estructura de Lewis.

$$CF = e^-_{\text{val}} \text{ átomo libre} - e^- \text{ p.solitarios} - \frac{1}{2} e^- \text{ p.enlazantes}$$

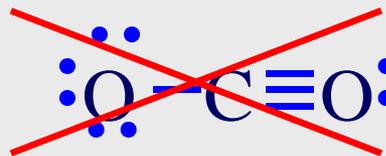
	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$			$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}\text{:}$		
e^-_{val} átomo libre	6	4	6	6	4	6
$- e^-$ asignados	6	4	6	7	4	5
<i>CF</i>	0	0	0	-1	0	+1

		$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$		$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}\text{:}$
e^-_{val} átomo libre		6 4 6		6 4 6
e^- asignados		6 4 6		7 4 5
<i>CF</i>		0 0 0		-1 0 +1

La suma de las cargas formales tiene que ser igual a la carga total de la molécula o ión.

¿Cuál es la estructura más aceptable?

- La que tenga cargas formales más pequeñas
- La que tenga las cargas negativas en los átomos más electronegativos



Carga Formal

La carga formal es la diferencia entre el nº de e- de valencia y el nº de e- asignado en la estructura de Lewis (los e- no compartidos y la mitad de los e- compartidos).

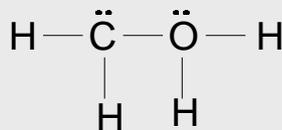
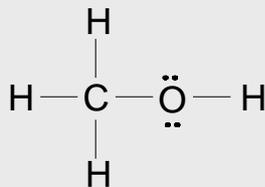
$$C_f = X - (Y + Z/2)$$

X= nº de e- de valencia

Y= nº de e- no compartidos

Z= nº de e- compartidos

En ocasiones es posible escribir más de una estructura de Lewis para una misma molécula:

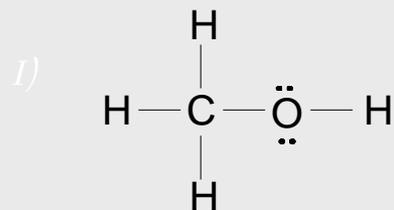


Utilizando el concepto de carga formal podemos determinar cuál es la estructura de Lewis más probable:

≈ El valor de C_f sea más próximo a 0

≈ La C_f negativa debe estar localizada sobre el átomo + electronegativo

Estructuras de Lewis

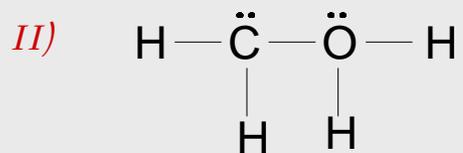


- Para C: $C_f = 4 - (0 + 8/2) = 0$

- Para O: $C_f = 6 - (4 + 4/2) = 0$



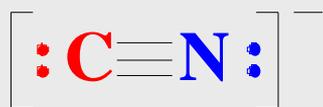
Correcta!



- Para C: $C_f = 4 - (2 + 6/2) = -1$

- Para O: $C_f = 6 - (2 + 6/2) = +1$

Otro ejemplo:



- Para C: $C_f = 4 - (2 + 6/2) = -1$

- Para N: $C_f = 5 - (2 + 6/2) = 0$

5

EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO

1) Número impar de electrones

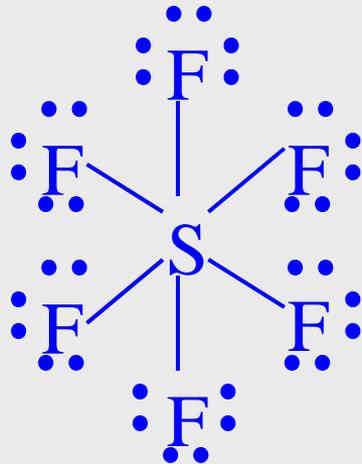


Presencia de electrones desapareados \Rightarrow especie paramagnética

2) Compuestos deficientes en electrones



3) Ampliación del octeto



Capa de valencia expandida

Se presenta generalmente con átomos no metálicos situados a partir del 3er período + átomos muy electronegativos.

Excepciones a la regla del Octeto

Hay tres clases de excepciones:

b) Moléculas con número impar de electrones.

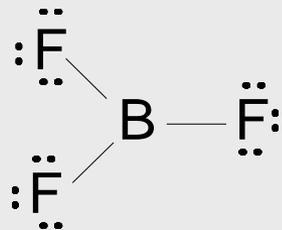
NO ($5+6=11$ e- de valencia)



Otros ejemplos: ClO_2 , NO_2

b) Moléculas en las cuales un átomo tiene menos de un octeto.

BF_3 ($3+7 \times 3= 24$ e- de valencia)



Ej: Compuestos de los grupos 1A, 2A y 3A.

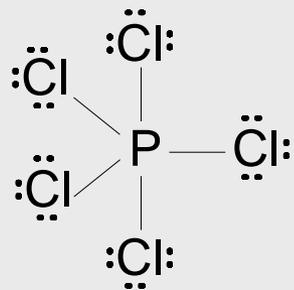
Estructuras de Lewis

c) Moléculas en las cuales un átomo tiene más de un octeto.

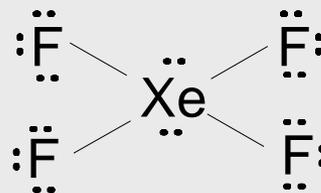
La clase más amplia de moléculas que violan la regla consiste en especies en las que el átomo central está rodeado por más de 4 pares de e-, tienen octetes expandidos.



$$n^\circ \text{ de } e^- \text{ de } v \Rightarrow 5 + 7 \times 5 = 40 e^-$$



$$n^\circ \text{ de } e^- \text{ de } v \Rightarrow 8 + 7 \times 4 = 36 e^-$$



Otros ejemplos: ClF₃, SF₄, XeF₂

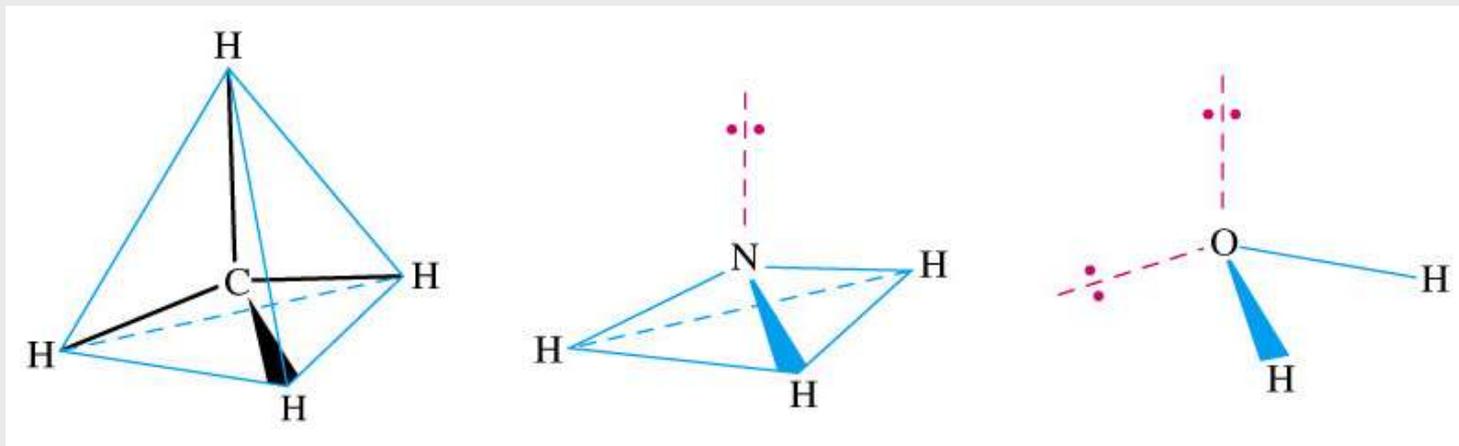
Todos estos átomos tienen orbitales d disponibles para el enlace (3d, 4d, 5d), donde se alojan los pares de e- extras.

6

LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS

Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (RPECV) Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)

Los pares de electrones se disponen alrededor de un átomo de forma que se minimicen las repulsiones.



Distribución electrones

Tetraédrica

Tetraédrica

Tetraédrica

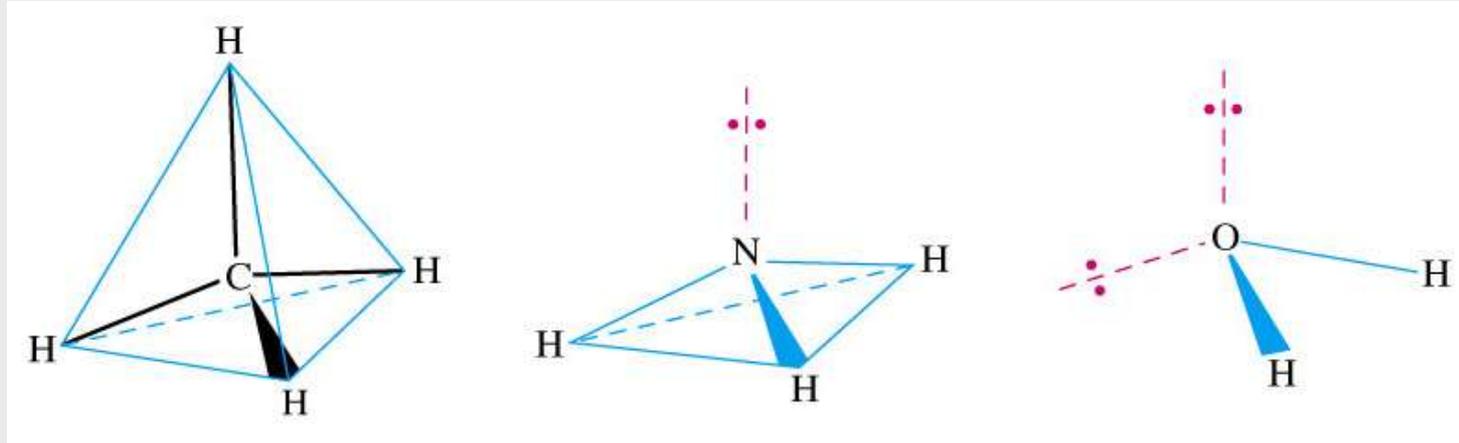
Geometría molecular

Tetraédrica

Piramidal trigonal

Angular

Explicación de la variación de los ángulos de enlace



Ángulo de enlace

109,5°

107°

104.5°

El orden de las fuerzas de repulsión es:

p.solitario-p.solitario > p.solitario-p.enlazante > p.enlazante-p.enlazante

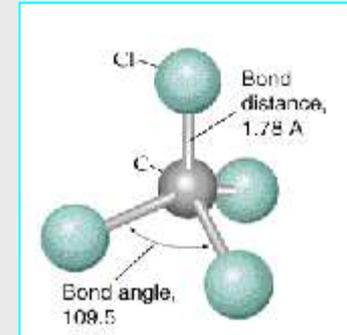
Geometría Molecular

Forma Molecular

Forma molecular está determinada por:

» **Distancia de enlace** \Rightarrow Distancia en línea recta, entre los núcleos de los dos átomos enlazados.

» **Angulo de enlace** \Rightarrow Angulo formado entre dos enlaces que contienen un átomo en común.



Modelo de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia

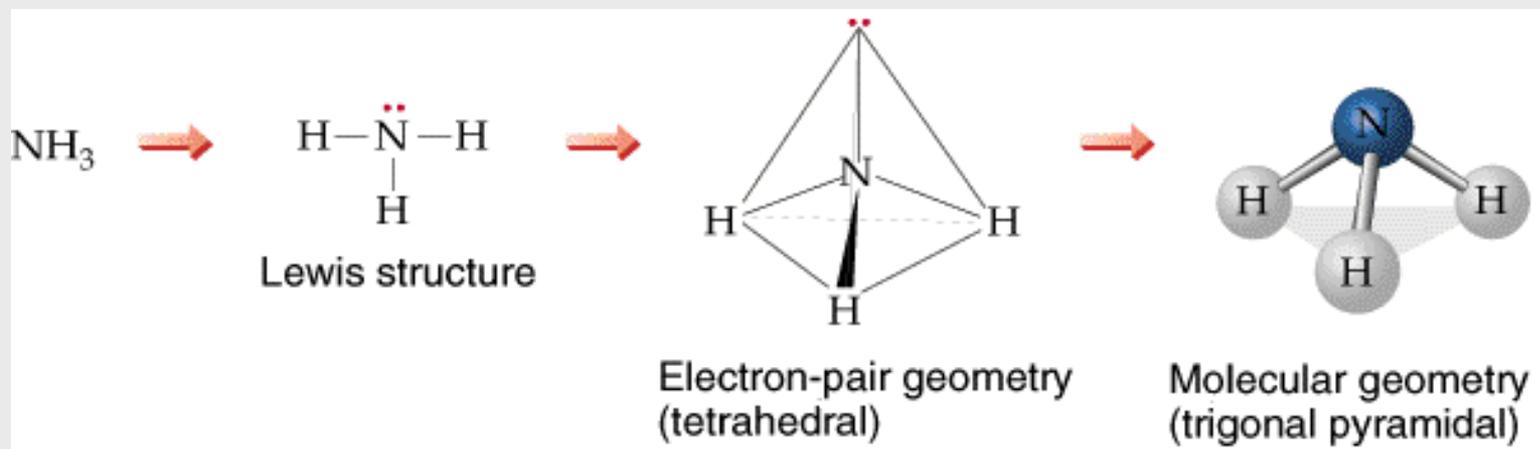
La geometría molecular puede predecirse fácilmente basándonos en la repulsión entre pares electrónicos. En el modelo de RPECV, [Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory (VSEPR)] los pares de e^- alrededor de un átomo se repelen entre sí, por ello, los orbitales que contienen estos pares de e^- , se orientan de forma que queden lo más alejados que puedan unos de otros (así se minimizan las repulsiones).

El modelo de RPECV: Predicción de la geometría molecular

- Se dibuja la estructura de Lewis.
- Se cuenta el nº de pares de e- de enlace y de no enlace alrededor del átomo central y se colocan de forma que minimicen las repulsiones: **Geometría de los pares de e-**. (Geometrías ideales)
- La geometría molecular final vendrá determinada en función de la importancia de la repulsión entre los pares de e- de enlace y de no enlace.

$$PNC-PNC > PNC-PE > PE-PE$$

PNC = Par de no enlace; PE = Par de enlace



Geometría ideal

Nº de pares de e-

Geometría

Angulo de enlace

2 (AX₂)

Lineal

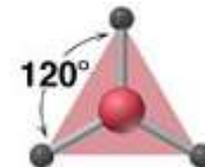
180°



3 (AX₃)

Trigonal Plana

120°



4 (AX₄)

Tetraédrica

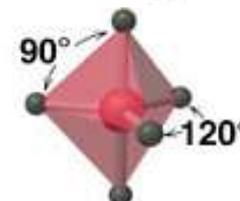
109.5°



5 (AX₅)

Trigonal Bipiramidal

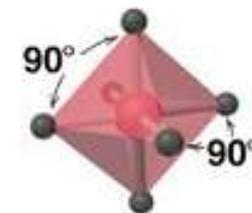
90° / 120°



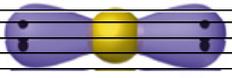
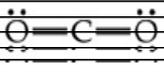
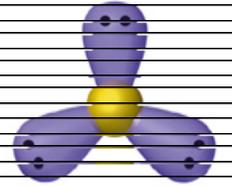
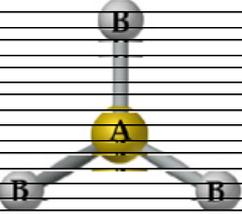
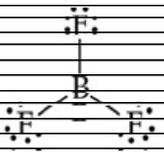
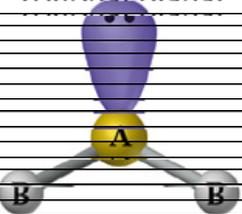
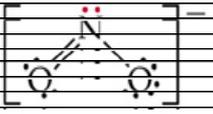
6 (AX₆)

Octaédrica

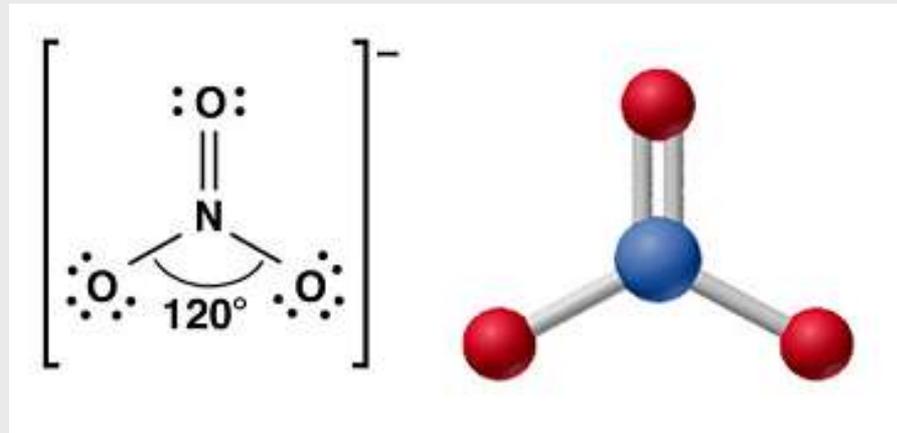
90°



Geometría Molecular

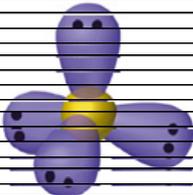
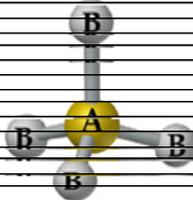
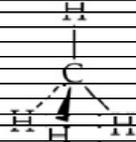
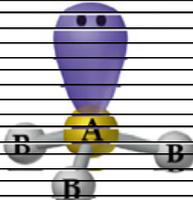
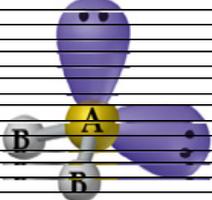
N° pares de e-	Geometría de los pares de e-	N° pares de e- de enlace	N° pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
2	 <p>Linear</p>	2	0	 <p>Linear</p>	
3	 <p>Trigonal planar</p>	3	0	 <p>Trigonal planar</p>	
		2	1	 <p>Bent</p>	

Geometría molecular para el ión NO_3^-



Los dobles enlaces son ignorados en RPECV

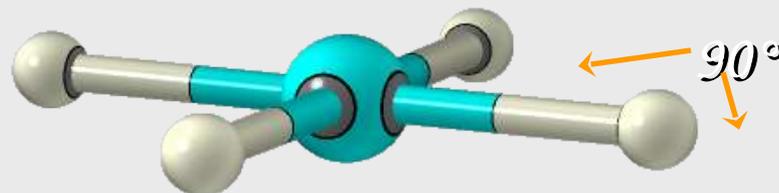
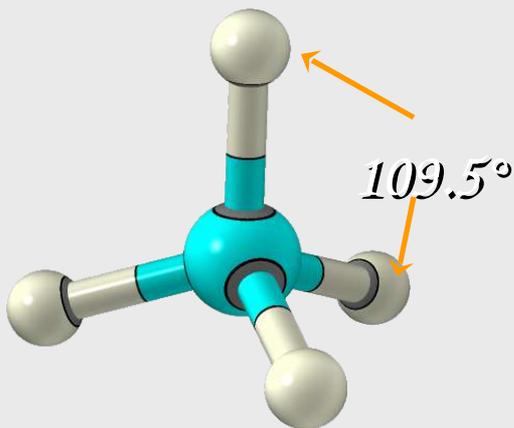
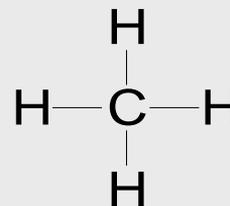
Geometría Molecular

Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
4	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	
		3	1	 Trigonal pyramidal	
		2	2	 Bent	

Geometría Molecular

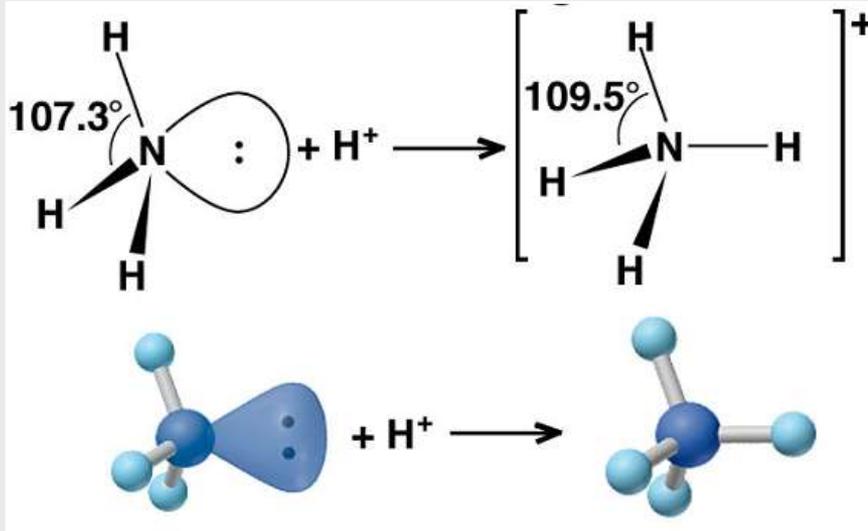


Estructura de Lewis:



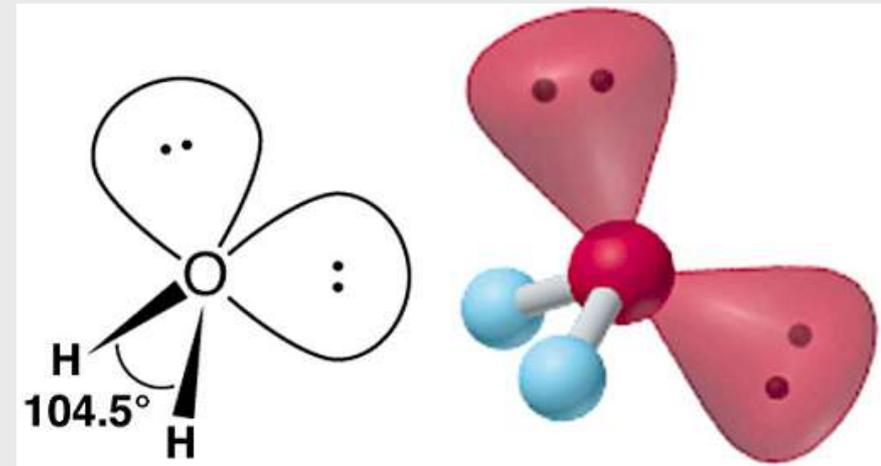
Menor repulsión !

Geometría Molecular



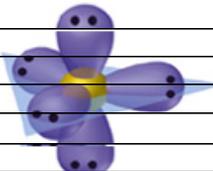
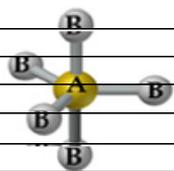
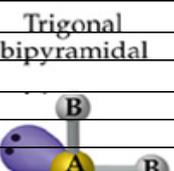
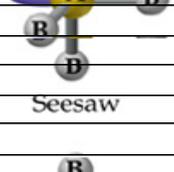
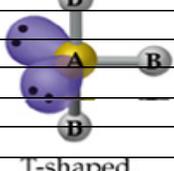
Trigonal piramidal

Tetraédrica

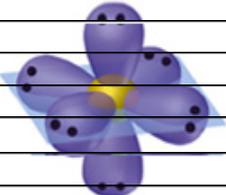
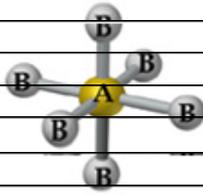
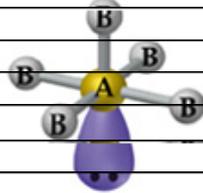
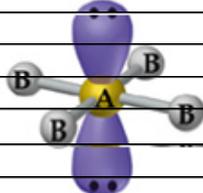


Bent o V

Geometría Molecular

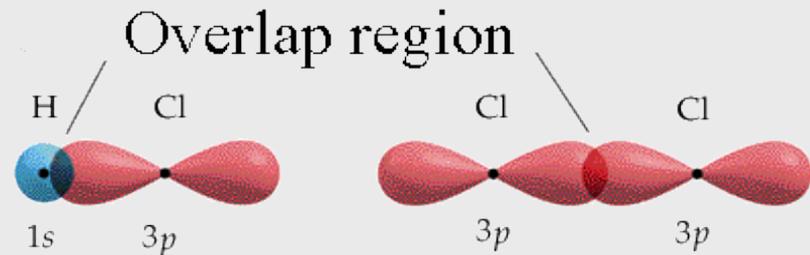
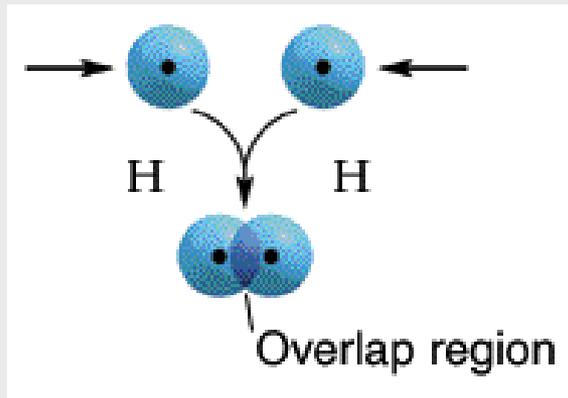
Nº pares de e-	Geometría de los pares de e-	Nº pares de e- de enlace	Nº pares de e- de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
5	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	5	0	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PCl ₅
		4	1	 <p>Seesaw</p>	SF ₄
		3	2	 <p>T-shaped</p>	ClF ₃
		2	3	 <p>Linear</p>	XeF ₂

Geometría Molecular

<i>Nº pares de e-</i>	<i>Geometría de los pares de e-</i>	<i>Nº pares de e- de enlace</i>	<i>Nº pares de e- de no enlace</i>	<i>Geometría molecular</i>	<i>Ejemplo</i>
6	 Octahedral	6	0	 Octahedral	SF ₆
		5	1	 Square pyramidal	BrF ₅
		4	2	 Square planar	XeF ₄

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

- Las estructuras de Lewis y la RPECV no explican como se forma un enlace.
- La teoría RPECV predice la forma o geometría molecular pero no explica como se forma.
- Un método para explicar el enlace puede ser la Teoría del Enlace de Valencia:
 - El enlace se forma cuando solapan los orbitales atómicos.
 - Los dos e- se comparten en el orbital solapado.



Orbitales atómicos; Hibridación

El enlace en el BeF_2

El Be no tiene e- desapareados disponible para el enlace ($1s^2 2s^2$) \Rightarrow Se puede promover un e- desde el orbital 2s al 2p para conseguir 2 e- desapareados disponibles para el enlace con el F.

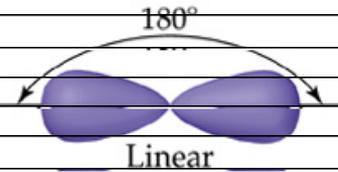
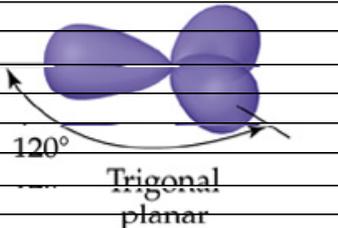
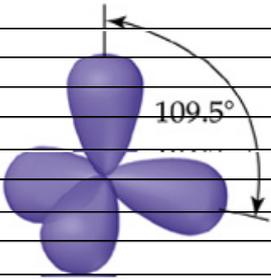
A este proceso se le denomina hibridación y se forman nuevos orbitales híbridos.

\mathcal{N}° de O. Híbridos que se forman = \mathcal{N}° de O atómicos mezclados.

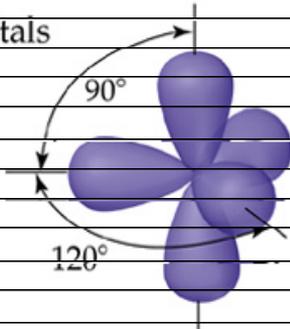
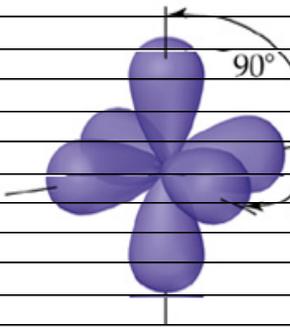
Un orbital atómico s + un orbital atómico p ===== Dos Orbitales híbridos sp



Orbitales atómicos; Hibridación

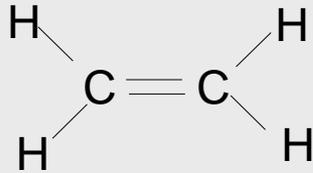
Orbitales Atómicos	Orbitales Híbridos	Geometría	Ejemplos
s, p	Two sp	 <p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
s, p, p	Three sp^2	 <p>Trigonal planar</p>	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Four sp^3	 <p>Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$

Orbitales atómicos; Hibridación

Orbitales Atómicos	Orbitales Híbridos	Geometría	Ejemplos
s, p, p, p, d	Five sp^3d	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PF_5, SF_4, BrF_3
s, p, p, p, d, d	Six sp^3d^2	 <p>Octahedral</p>	$SF_6, ClF_5, XeF_4, PF_6^-$

Enlaces Múltiples

Los pares de e- extra de un enlace múltiple no están localizados en orbitales híbridos.



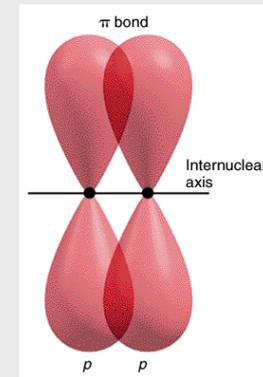
Enlace sigma, σ :

Densidad electrónica se concentra en el eje que une los átomos. Consta de un solo lóbulo. Todos los enlaces sencillos son sigma.

Enlace pi, π :

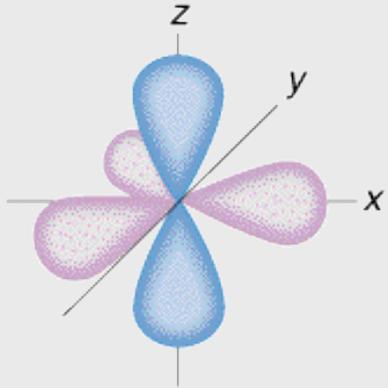
Densidad electrónica se encuentra por encima y por debajo del eje que une los átomos. Consta de más de un lóbulo.

- Un enlace doble consiste en un enlace σ y un π .
- Un enlace triple consiste en un enlace σ y dos π .

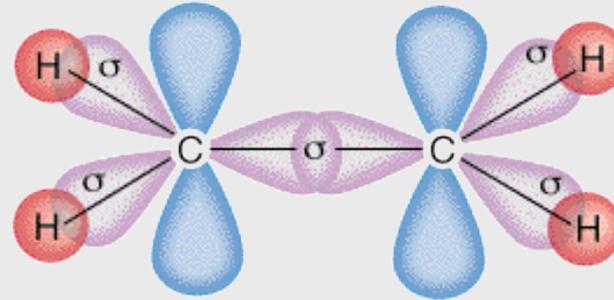


Orbitales atómicos; Hibridación

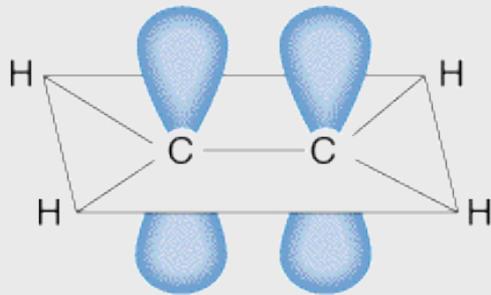
Etileno, C_2H_4



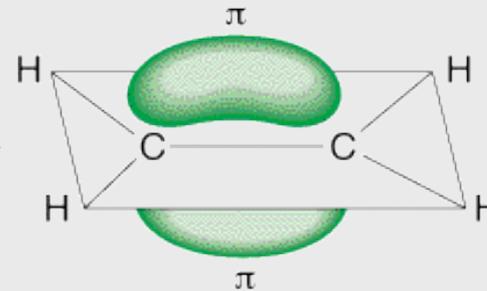
the set of orbitals $sp^2 + p$



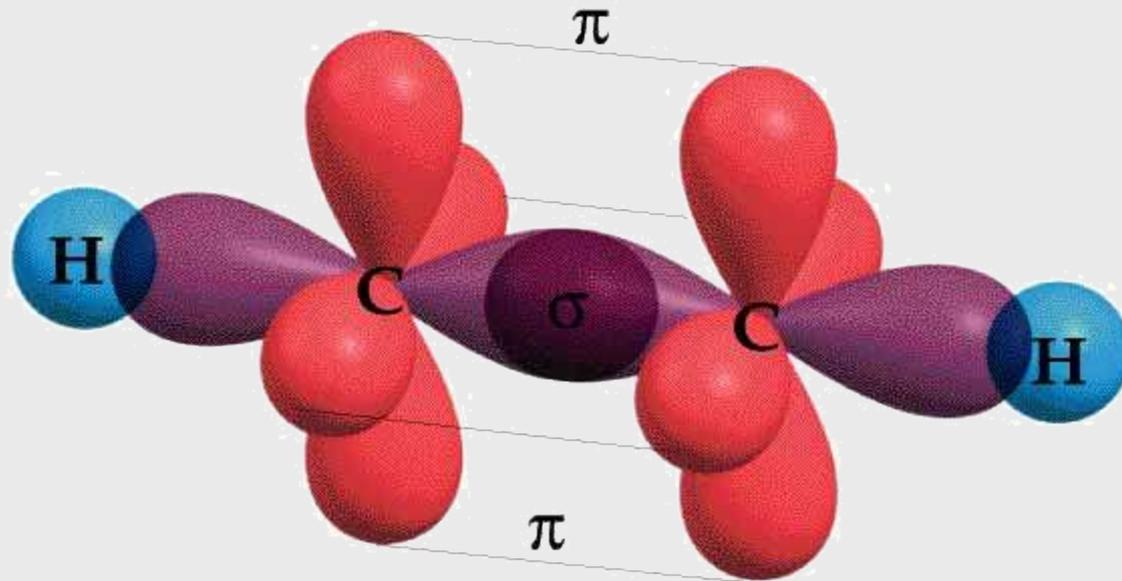
sigma (σ) bonds



overlap of p orbitals leading to pi (π) bond



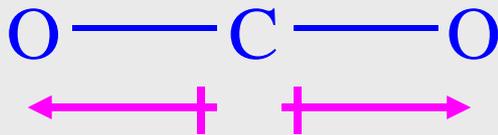
Acetylene, C_2H_2



Moment dipolar de les molècules

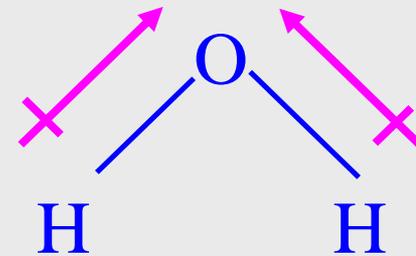


En una molècula poliatòmica hem de considerar la suma vectorial dels moments dipolars dels enllaços.



$$\mu = 0$$

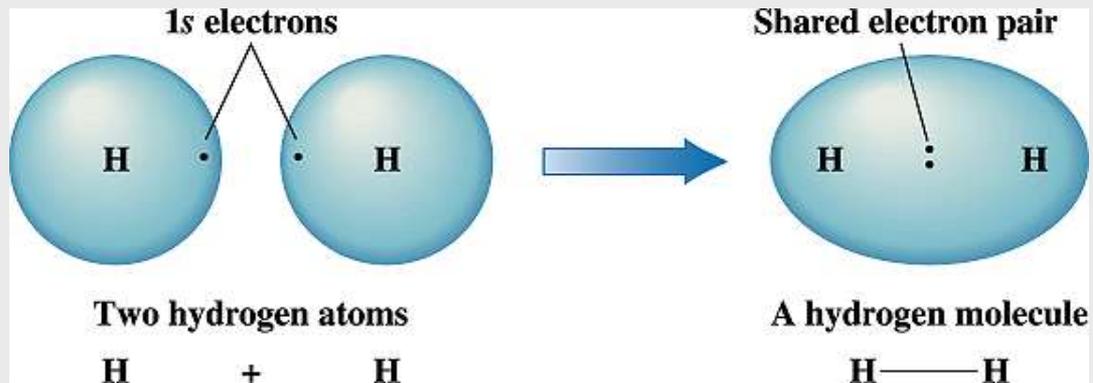
No polar



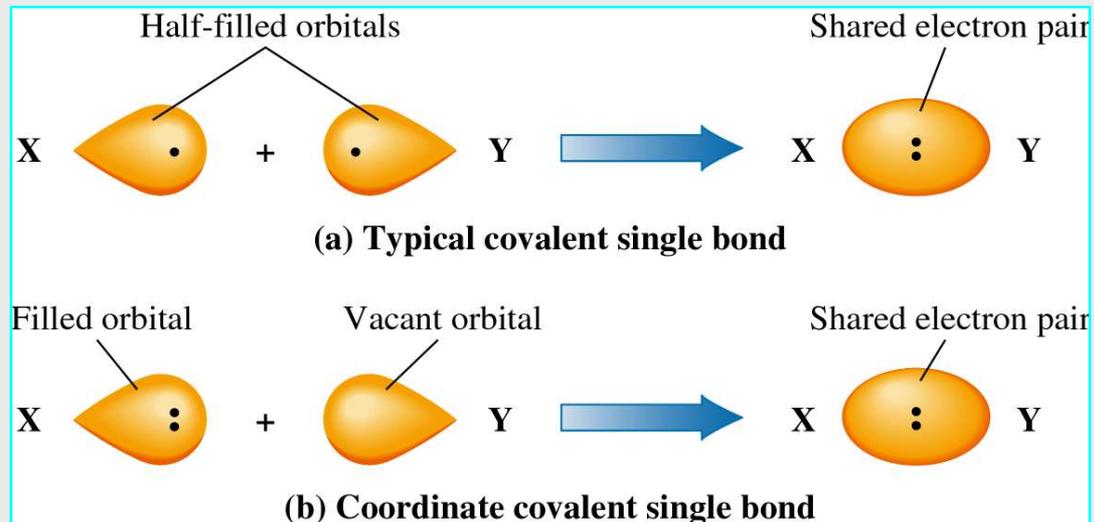
$$\mu \neq 0$$

Polar

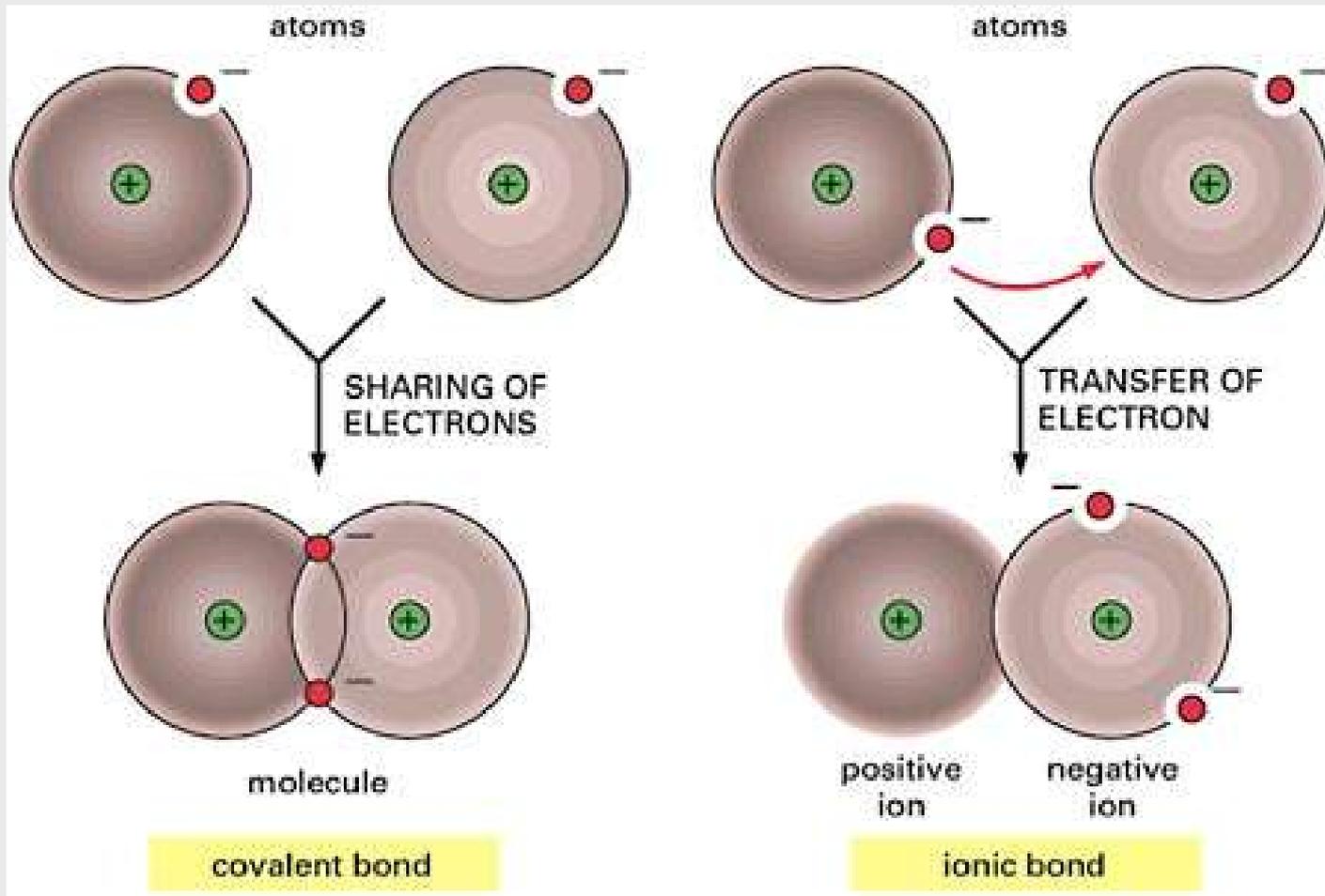
Molécula de Hidrógeno: H₂



Tipos de enlaces covalentes:



Enlace covalente vs Enlace iónico



Estructuras de Lewis

» En el enlace sólo participan los **electrones de valencia** (los que se encuentran alojados en la última capa).

Ej.: El enlace en la molécula de agua.

