ENLACE QUIMICO

- Tipos de enlace

  Enlace iónico

  Enlace metálico

  Enlace covalente

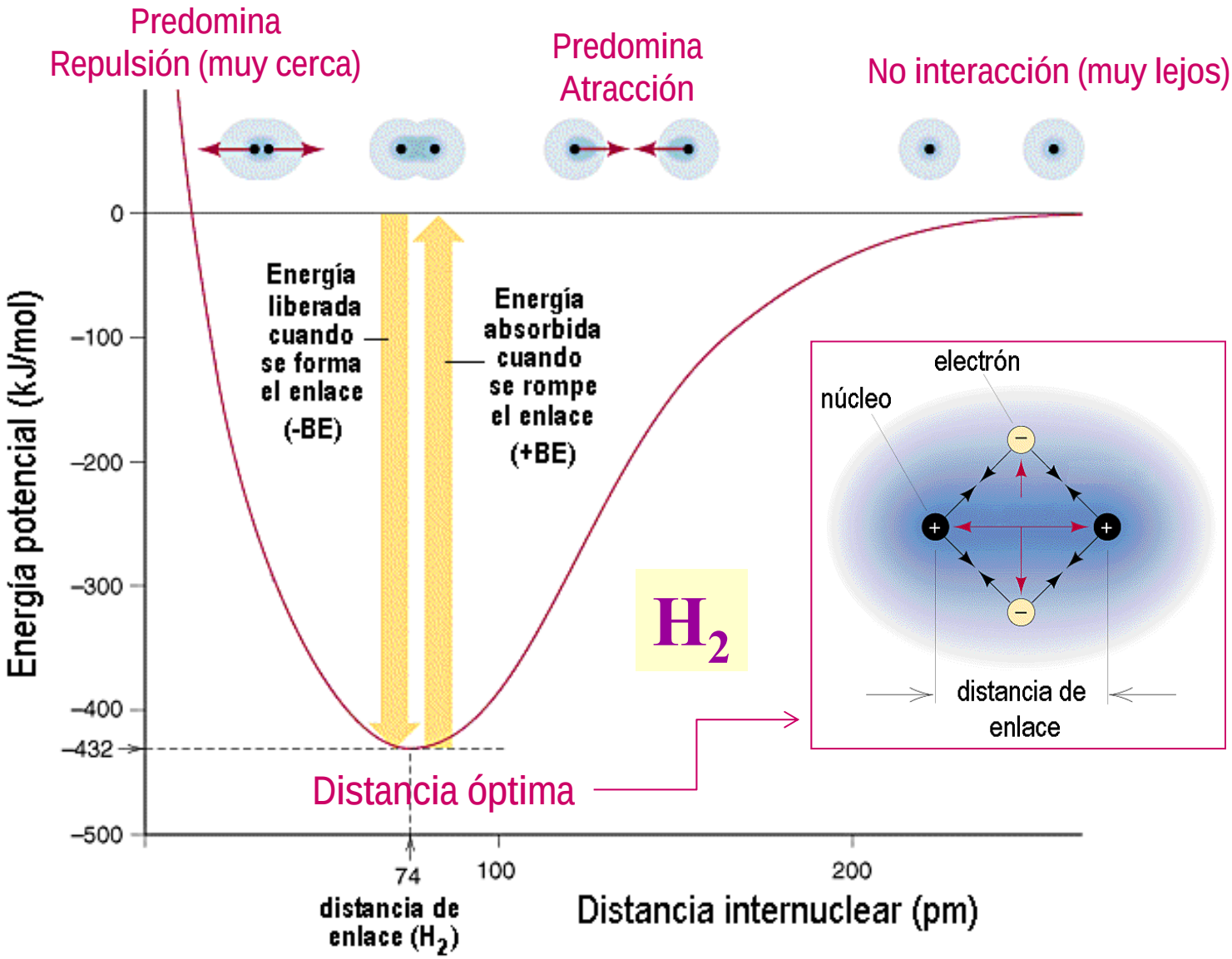
Un enlace químico es la unión entre dos o más átomos para formar una entidad de orden superior (moléculas, iones, radicales libres, estructuras cristalinas).

El compuesto que resulta de la formación de enlaces es químicamente y físicamente único y presenta propiedades diferentes a las de los átomos (y/o fragmentos) que lo componen.

Una transformación química se caracteriza por la formación y/o ruptura de enlaces, mientras que en una transformación física (por ejemplo cambio del estado de agregación) se mantiene la identidad química de las sustancias.

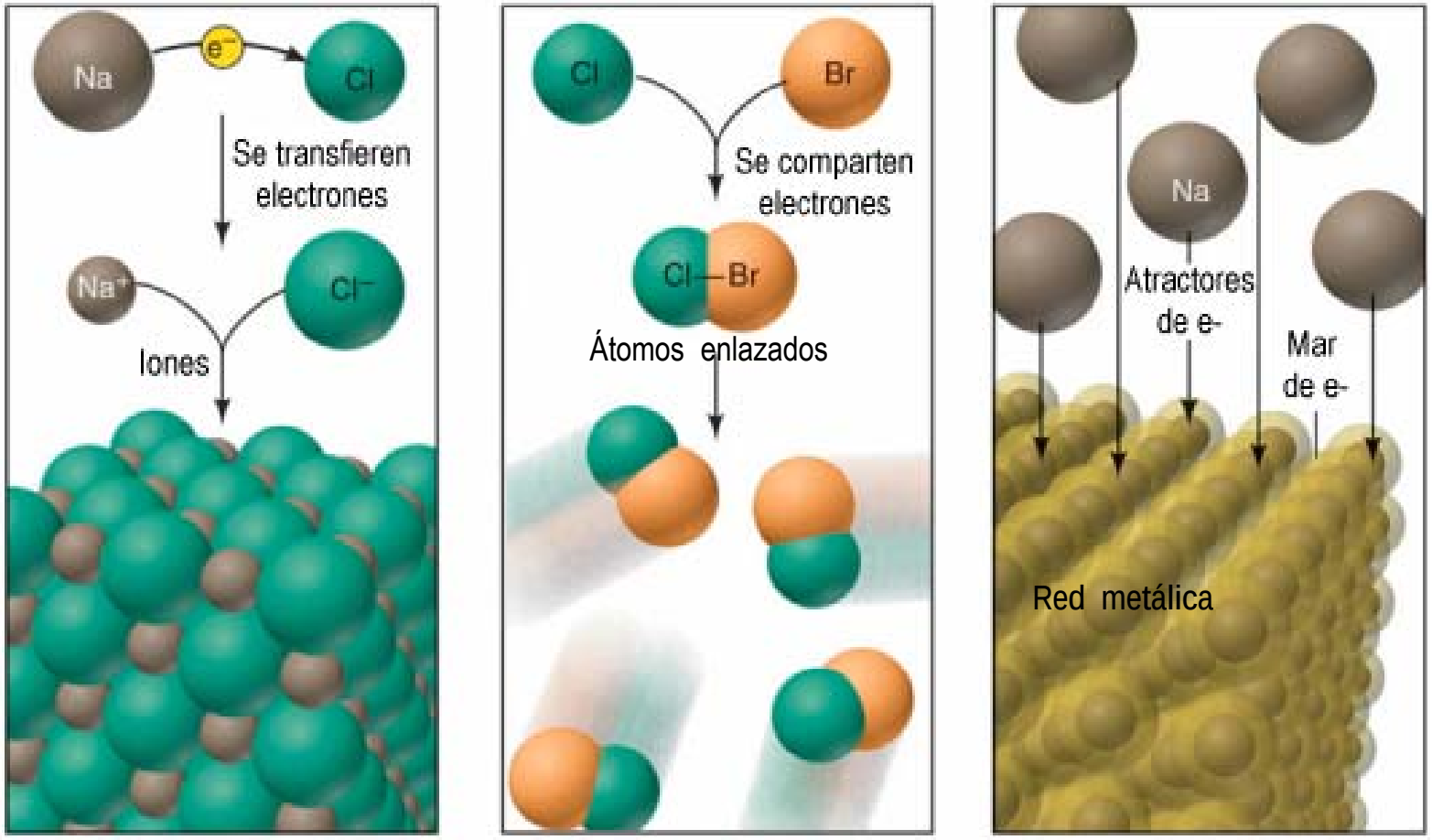
La formación de enlaces se produce siempre por un balance favorable de energía, es decir, la energía del sistema enlazado es menor que la suma de la energía de sus átomos (o fragmentos) separados.

Enlace químico = Atracción entre átomos, que los mantiene unidos.



Tipos de enlace

Los electrones de valencia de los átomos involucrados son los responsables de la unión entre átomos a través de la formación de enlaces.



Enlace Iónico | Enlace Covalente | Enlace Metálico

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Tipos de enlace

Atracción electrostática entre iones de cargas opuestas

Cuando los átomos comparten dos o más pares de electrones

Los electrones se comparten en la red metálica

Enlace metálico:

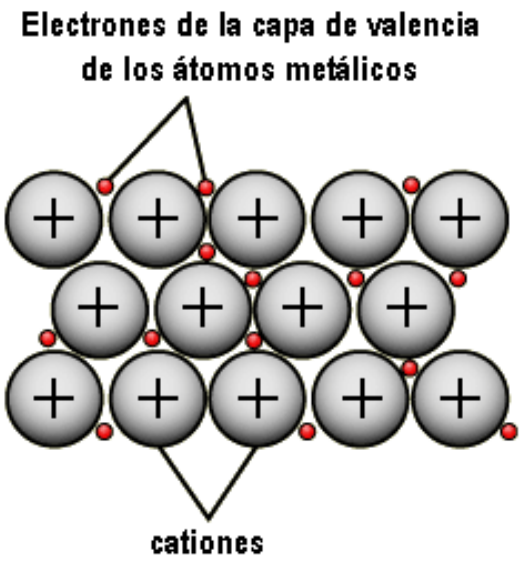
Se da entre átomos metálicos

Todos tienden a perder electrones por su baja energía de ionización (formación de cationes)

Los electrones de valencia están deslocalizados

El modelo más simple para explicar este tipo de enlaces es el conocido como “mar de electrones”: los cationes del metal se encuentran dentro de un mar de electrones formado por los electrones de valencia.

Las atracciones electrostáticas mantienen unidos a los cationes y al mar de electrones, pero éstos son móviles y no pertenecen a ningún catión en particular sino a todo el conjunto.



Explica conductividad, ductilidad y maleabilidad

Enlace iónico:

La tendencia a adquirir la configuración de capa de valencia del gas noble más cercano se satisface de forma diferente dependiendo del tipo de elemento:

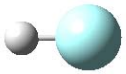
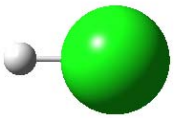
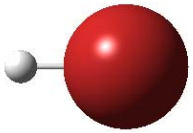
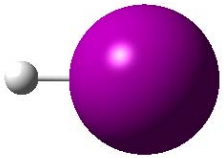
- *Pérdida de electrones*: elementos con carácter metálico y baja energía de ionización. Tienden a formar cationes. Ej. metales alcalinos (grupo 1A) y alcalinotérreos (grupo 2A)

-*Ganancia de electrones*: elementos con carácter no metálico y alta afinidad electrónica. Tienden a formar aniones. El. familia del oxígeno (grupo 6A) y halógenos (grupo 7A)

El enlace iónico se forma entre metales y no metales

Enlace Covalente:

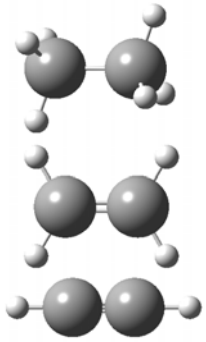
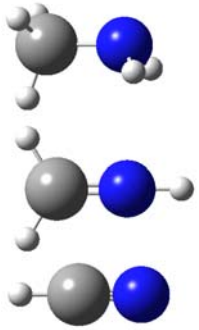
Longitudes de enlace
(distancia internuclear)

	Molécula	(pm)	(Å)
	H_2	74	0.74
	HF	98	0.98
	HCl	129	1.29
	HBr	144	1.44
	HI	163	1.63

Para enlaces del mismo tipo (simple en el ejemplo) la distancia de enlace o distancia internuclear entre los átomos enlazados aumenta al aumentar el tamaño de los átomos.

Enlace Covalente:

Longitudes de enlace **(distancia internuclear)**

	Molécula	Enlace	(pm)	(Å)
	CH_3CH_3 (etano)	C-C	154	1.54
	CH_2CH_2 (eteno)	C=C	134	1.34
	CHCH (etino)	C≡C	120	1.20
	CH_3NH_2 (metilamina)	C-N	145	1.45
	CH_2NH (metanimina)	C=N	130	1.30
	CHN (cianuro de hidrógeno)	C≡N	115	1.15

Para enlaces entre átomos del mismo tipo (CC y CN en los ejemplos) la distancia de enlace o distancia internuclear entre los átomos enlazados disminuye en el siguiente orden: **enlace triple < enlace doble < enlace simple**

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

Recordando:

La *electronegatividad* es una medida de la atracción que ejerce un átomo sobre los electrones (densidad electrónica) de un enlace.

La electronegatividad no es estrictamente una propiedad atómica. No se refiere a un átomo aislado sino dentro de una molécula. Es siempre relativa (al otro átomo del enlace)

Dos átomos con electronegatividades muy diferentes forman un enlace iónico. Ejemplo: NaCl

Pares de átomos con diferente electronegatividad forman enlaces covalentes polares, con la densidad electrónica atraída mayormente hacia átomo de mayor electronegatividad (Ejemplo: H_2O y HF). Mientras mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados mayor será la polaridad del enlace.

Pares de átomos idénticos (igual electronegatividad) forman enlaces covalentes no polares, con la densidad electrónica igualmente repartida entre ambos. Ejemplo: O_2

Electronegatividad:

Escala de Pauling

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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 1.0	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 1.8	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 2.2	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	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
	*	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		
	**	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 1.3		

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

Electronegatividad (χ):

Moléculas diatómicas

Diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados:	Tipo de enlace
$\Delta\chi = 0$	**Covalente (No polar)**
$0 < \Delta\chi < 2$	**Covalente polar**
$\Delta\chi \geq 2$	**Iónico**

Incremento en la diferencia de electronegatividad

Covalente (No polar)

Comparten e-

→

Covalente polar

Transferencia parcial de e-

→

Iónico

Transferencia de e-

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

La electronegatividad (χ) no puede medirse directamente, por lo que sus valores deben ser calculados a partir de otras propiedades moleculares. Se han propuesto diferente métodos para esto, que aunque pueden producir valores de electronegatividad con pequeñas diferencias, tienen las mismas tendencias periódicas.

Los métodos más usados son:

-Pauling, la χ depende de energías de enlace. En la escala de Pauling los valores de χ van de 0.7 (Fr) a 3.98 (F), para el H χ=2.2. Cuando se usan otros métodos es común, aunque no obligatorio, expresar los resultados en una escala que cubra el mismo rango numérico que la de Pauling.

$$|\chi_A - \chi_B| = (\mathrm{eV})^{-1/2}\sqrt{E_d(\mathrm{AB}) - [E_d(\mathrm{AA}) + E_d(\mathrm{BB})]/2}$$

Como solo se pueden calcular diferencias de electronegatividades, es necesario elegir un punto de referencia arbitrario para construir la escala. Se escogió al H, ya que forma enlaces covalentes con una gran variedad de elementos.

-Mulliken, la χ depende de la energía de ionización y la afinidad electrónica.

$$\chi = (E_i + E_{ea})/2 \qquad \chi = 0.187(E_i + E_{ea}) + 0.17$$

Para obtener valores más cercanos a la escala de Pauling

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

La clasificación de los enlaces como iónicos y covalentes puros se corresponde a situaciones límite.

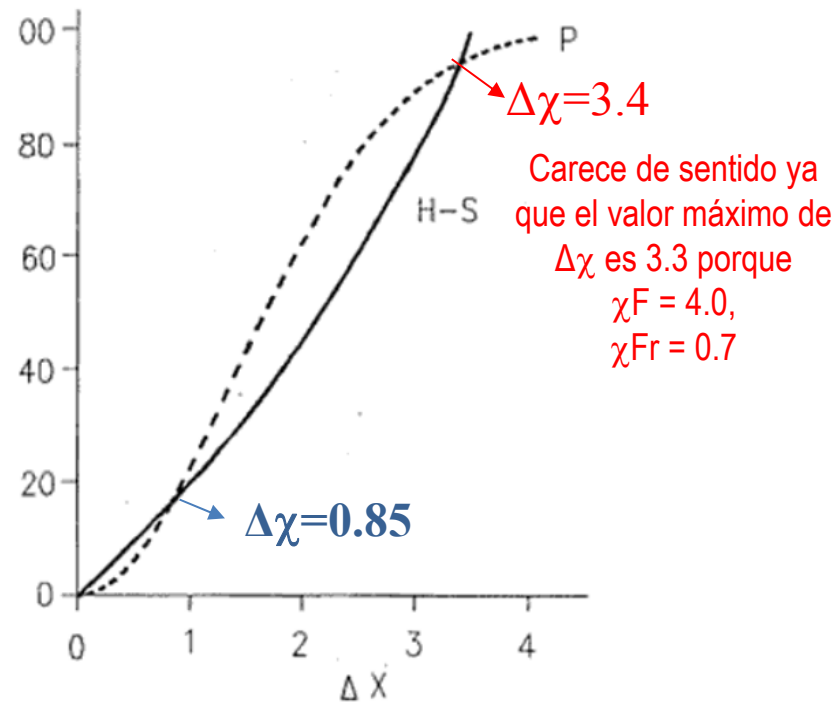
Para moléculas di-atómicas, además de usarse las diferencias de electronegatividades de los átomos que forman el enlace, también se usan otros criterios basados en % de carácter iónico (%CI). Esto es una aproximación más flexible.

Ecuación de Pauling:

$$\%CI = 100\left[1 - e^{-1/4(\chi_1 - \chi_2)^2}\right]$$

Ecuación empírica de Hannay-Smith:

$$\%CI = 16(\chi_1 - \chi_2) + 3.5(\chi_1 - \chi_2)^2$$



Actualmente ambas aproximaciones están casi en desuso

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

Para compuestos binarios se han propuesto diferentes estrategias gráficas para clasificar enlaces (iónico, covalente, metálico)

Allen LC, Capitani JF, Kolks GA, Sproul GD, "Van Arkel–Ketelaar triangles" *J. Mol. Struct.* 1993, 300, 647.
Sproul GD "Electronegativity and Bond Type. 1: Tripartate Separation", *J. Chem. Ed*. 1993, 70, 531.
Sproul GD "Electronegativity and Bond Type. 2. Evaluation of Electronegativity Scales" *J. Phys. Chem*. 1994, 98, 6699.
Jenssen WB "A Quantitative van Arkel Diagram" *J. Chem. Ed*. 1995, 72, 395.
Sproul GD "Electronegativity and Bond Type: Predicting Bond Type" *J. Chem. Ed*. 2001, 78, 387.

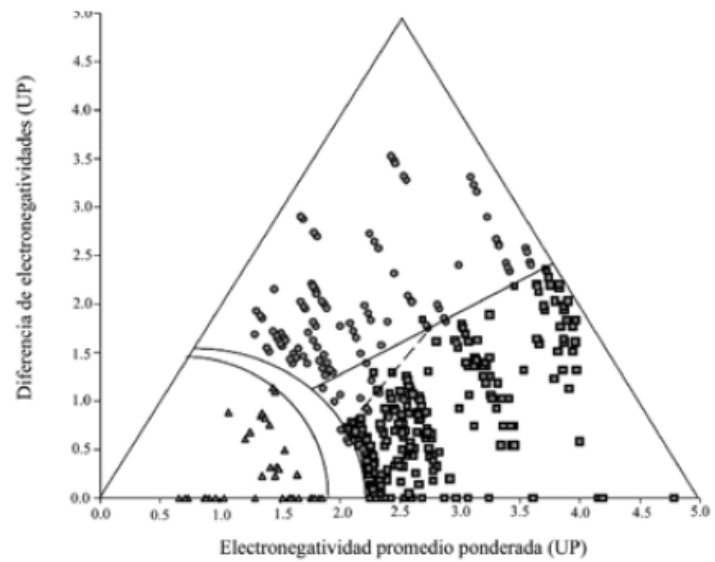
La más reciente

Meek TL, Garner LD "Electronegativity and the Bond Triangle" *J. Chem. Ed*. 2005, 82, 325.

Definen la electronegatividad promedio ponderada $(X_P)_P$

$$\left(X_P\right)_P = \frac{mX_A + nX_B}{m+n}$$

donde X_A y X_B son las electronegatividades de los elementos del compuesto y *m* y *n* representan su número de átomos



Definen la línea divisoria entre compuestos I y C con la ecuación

$$\Delta X = 0.62\left(X_P\right)_P$$

Diferenciando entre enlace iónico y covalente

Para especies moleculares poliatómicas la situación se complica aun más ya que las electronegatividades de los átomos que forman un enlace se ve modificada por los otros átomos o grupos de átomos unidos a estos.

Regresando a Pauling…

$$ED^{AB} = \frac{ED^{AA} + ED^{BB}}{2} + \left(\chi_A - \chi_B\right)^2 \ eV$$

ED= energía de disociación

O en algunos casos un mejor ajuste surge de:

$$ED^{AB} = \underbrace{\sqrt{ED^{AA} ED^{BB}}}_{\text{componente covalente}} + \underbrace{1.3\left(\chi_A - \chi_B\right)^2}_{\text{componente iónica}} \ eV$$

Es una ecuación aproximada pero de acceptable exactitud. La energía del enlace se considera aproximadamente igual a la media geométrica de las energías de dos enlaces covalentes homogéneos, más un término adicional que surge de factores iónicos.

Se asumen válidas solamente para enlaces sencillos.

Ejercicios

1). Calcule el porciento de de carácter iónico (%CI) usando las ecuaciones de Pauling y Hannay-Smith, con las electronegatividades de Pauling y Mulliken para las siguientes moléculas

a) HLi b) LiF
c) HF d) F_2
e) HCl f) NaCl

Compare los resultados.

2) Calcule los valores de %CI usando la expresión de Pauling basada en energías de disociación para las moléculas del ejercicio anterior y compare.

3) Calcule el valor de %CI para el enlace C-O de la molécula de metanol, usando la expresión de Pauling basada en energías de disociación.

4) Calcule las energías de enlace y el valor de %CI para las moléculas de 1,2-dicloroetano y 1,1 dicloroetano. Analice los resultados.

Use el programa Gaussian09 cuando se necesario,
Con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d)

Ejercicios

5). Utilizando el programa Gaussian09 estime las energías de enlace de las siguientes especies químicas en fase gas:

a) NaCl
b) HCl
c) H_2
d) Cl_2

Interprete los resultados.

6). Utilizando el programa Gaussian09 estime las energías de enlace C-N de las siguientes especies químicas en fase gas:

a) CH_3NH_2 (metilamina)
b) CH_2NH (metanimina)
c) CHN (cianuro de hidrógeno)

Interprete los resultados.

7). Utilizando el programa Gaussian09 estime las energías de los diferentes enlaces presentes en su molécula de trabajo, en fase gas. Interprete los resultados.

8). Repita los cálculos del ejercicio anterior, pero en presencia de solvente (use el modelo continuo SMD y el solvente más relevante para su estudio). Interprete los resultados, incluyendo comparaciones con los datos obtenidos en fase gas.

Use en todos los casos el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d)