

ENLACE QUIMICO

- Teoría de enlace de valencia
- Hibridación de orbitales y enlaces múltiples

Teoría de Enlace de Valencia

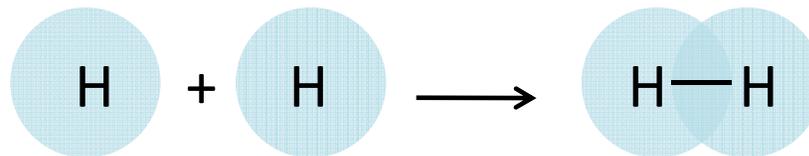
Teoría de Lewis:

El enlace covalente se forma cuando dos átomos comparten pares de electrones.

Teoría de enlace de valencia: el enlace covalente se forma cuando un orbital de valencia de un átomo se traslapa (comparte una región del espacio) con un orbital de valencia del otro átomo.

Ejemplo:

H₂

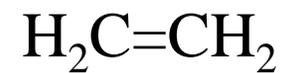
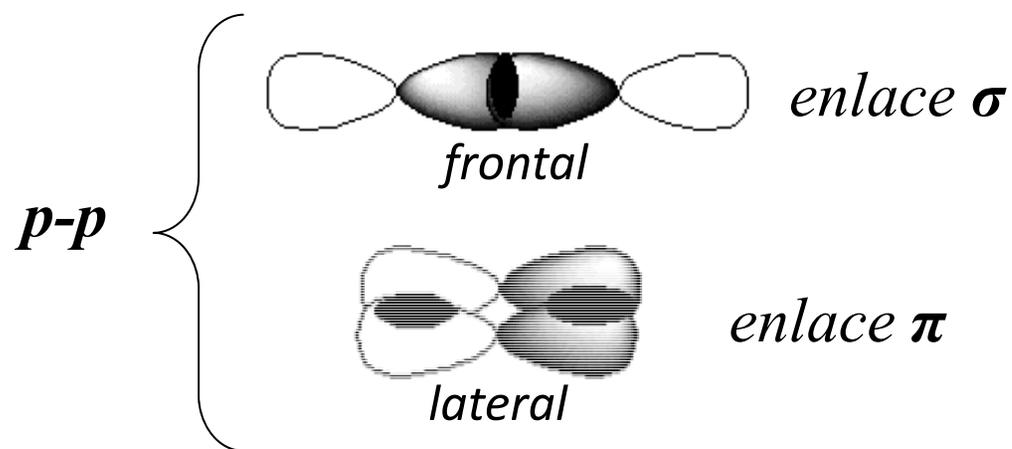


En ambos casos la densidad electrónica entre los núcleos enlazados aumenta con respecto a la densidad electrónica que había en la misma región del espacio relativa a los núcleos de los átomos aislados.

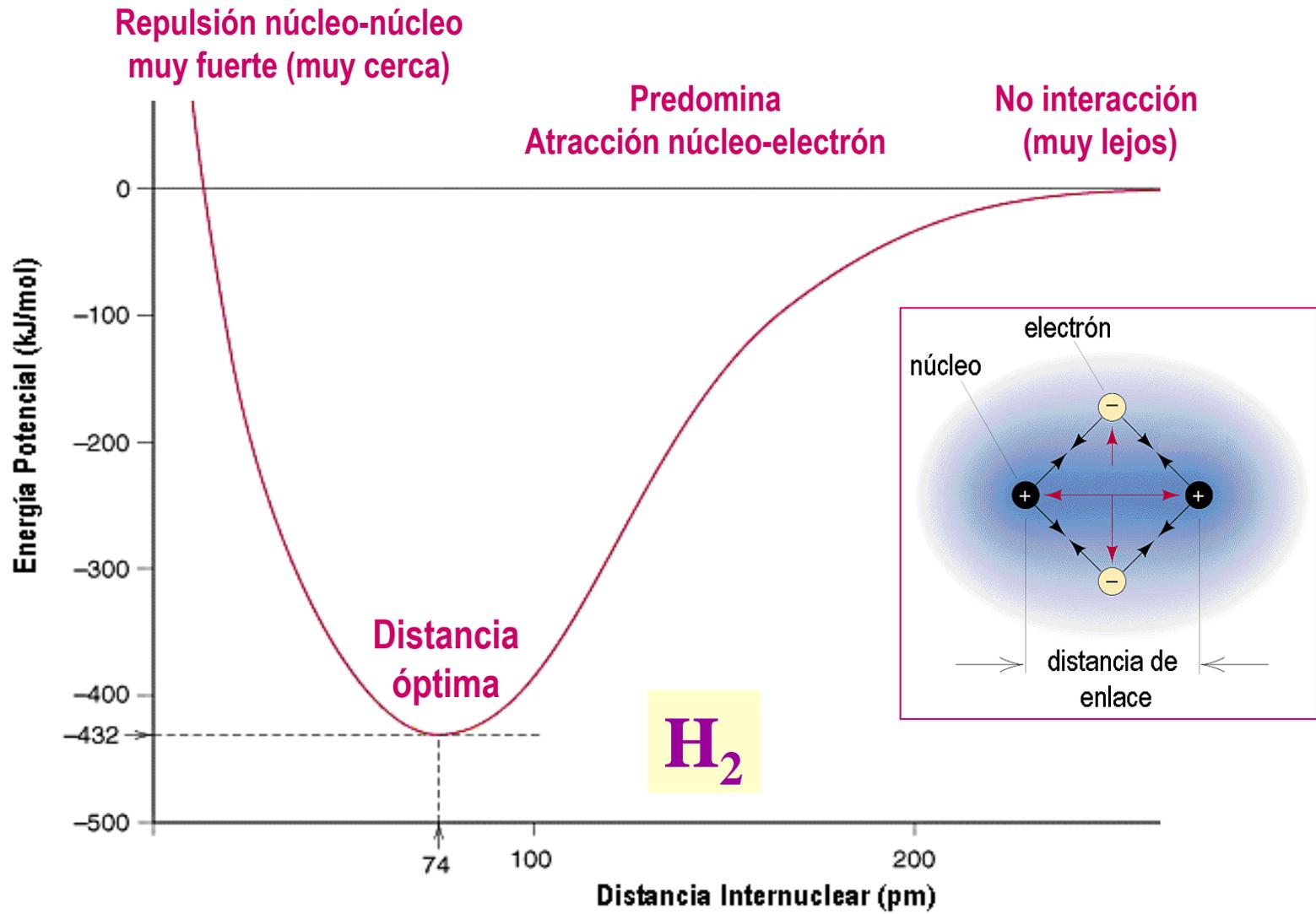
Teoría de Enlace de Valencia

Tipos de solapamiento

Ejemplos



Teoría de Enlace de Valencia



Supone que los electrones en una molécula ocupan los orbitales atómicos de los átomos individuales y permite pensar en átomos individuales tomando parte en la formación del enlace a través del solapamiento entre sus orbitales.

Se considera inicialmente que los átomos se encuentran a distancia ∞ a la que no existe la molécula y se van analizando las interacciones que aparecen en la medida que los átomos se acercan

Molécula de H

Para distancia ∞ tenemos 2 átomos separados e independientes:

$$E = 2E_{at}$$

$$\Psi(1,2) = \phi_A(1) \phi_B(2)$$

*Funciones 1s del átomo de H
Cada una referida a sus propias coordenadas*

Interacciones:

A-1 atracción

A-2 atracción

Al acercarse surgen las interacciones:

A-2 atracción

A-B repulsión

B-1 atracción

1-2 repulsión

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_q$$

$$\hat{H}_q = -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$E = 2E_{(1s)} + Q$$

$$\Psi(1,2) = c_I \psi_I(1,2) + c_{II} \psi_{II}(2,1)$$

$$c_I = \pm c_{II}$$

ψ_I y ψ_{II} son funciones degeneradas en energía

$$\psi_I(1,2) = \phi_A(1) \phi_B(2)$$

$$\psi_{II}(2,1) = \phi_A(2) \phi_B(1)$$

$$\Psi(1,2) = \Psi_+ = c_I \phi_A(1) \phi_B(2) - c_{II} \phi_A(2) \phi_B(1)$$

constructiva

antisimétrica

Hasta aquí hemos visto funciones espaciales

La descripción de sistemas electrónico atómico-moleculares debe hacerse en términos de funciones espín-orbitales:

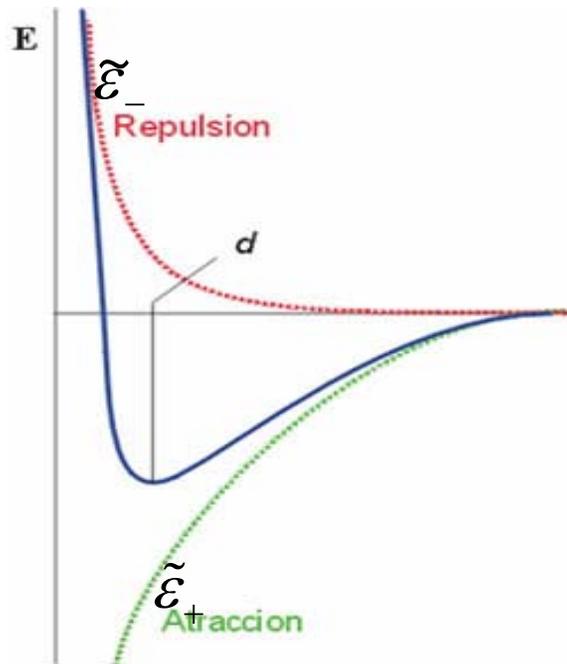
$$\Psi_+ = 1s \alpha(1) 1s \beta(2) - 1s \alpha(2) 1s \beta(1) \neq 0 \quad \text{Espines antiparalelos}$$

$$\Psi_- = 1s \alpha(1) 1s \alpha(2) - 1s \beta(2) 1s \beta(1) = 0 \quad \text{Espines paralelos}$$

La introducción del espín en la teoría de enlaces de valencia responde al principio de exclusión de Pauli:

Cuando los electrones en los 2 átomos de hidrógeno que se acercan tienen componentes de espín **antiparalelas** pueden acercarse y moverse en la región internuclear (**formación de enlace químico**). Este incremento de densidad electrónica disminuye la energía potencial del sistema.

Cuando los electrones en los 2 átomos de hidrógeno que se acercan tienen componentes de espín **paralelas** la densidad electrónica internuclear decrece (**no hay formación de enlace químico**).



Según la teoría de enlaces de valencia la formación de la molécula de H_2 ocurre debido a que cuando se acercan dos átomos de H cuyos electrones tienen componentes de espín antiparalelas, estos pueden moverse en la región internuclear

El incremento de la densidad electrónica internuclear disminuye la energía potencial electrónica y \therefore la del sistema en su conjunto

Surge así el enlace químico

Si las componentes de espín de los electrones son paralelas, la densidad electrónica en la región internuclear se reduce debido a la repulsión entre estos.

Saturación de valencia:

Ej: Imposibilidad de formación de la molécula H_3



Aspectos esenciales de del Método de Enlaces de Valencia:

- El enlace químico se forma mediante pares de electrones, pertenecientes a dos átomos diferentes y que tienen componentes de espín antiparalelas.
- El enlace estará en la dirección en la cual la superposición de los orbitales atómicos de los átomos que forman el enlace sea mayor.
- Si un átomo tiene dos o más orbitales energéticamente equivalentes (degenerados) el enlace más fuerte lo formará el que tenga una mayor superposición con el orbital del otro átomo.

Otros ejemplos de aplicación:

- Explica por qué no existe la molécula de He₂



Según esta teoría, también conocida como de pares electrónicos, la valencia de un elemento viene dada por el número de electrones con espín desapareado que hay en un átomo y este podrá formar tantos enlaces como electrones desapareados tenga.

Consideraciones generales:

Es un método sencillo e intuitivo de ver el enlace covalente

Ofrece explicaciones e interpretaciones adecuadas a diferentes aspectos de la estructura molecular

Falla al explicar algunos hechos experimentales:

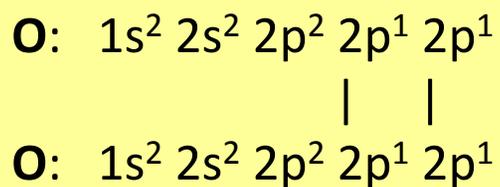
El ión molécula de hidrógeno (H_2^+), energía de enlace = 2.65 eV

No puede ser explicado en términos la TEV ya que en este caso el enlace es monoelectrónico.

La molécula de oxígeno es paramagnética

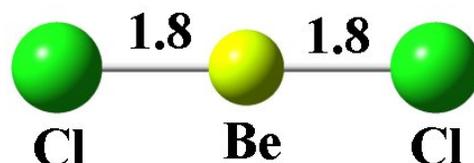
Esta propiedad se asocia a la existencia de electrones con espines desapareados

Según la teoría de enlaces de valencia:



No puede ser explicado en términos de la TEV, según la cual la molécula de O_2 tendría todos sus electrones apareados

La molécula de cloruro de Berilio (BeCl_2) es estable y presenta una geometría molecular donde los 3 átomos se encuentran en una línea recta y sus dos enlaces Be-Cl son equivalentes:



Be (Z=4): $1s^2 2s^2$

Cl (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3p^2 3p^1$

Según la TEV, el Be no podría formar enlaces por tener todos sus electrones apareados.

Sin embargo este átomo tiene estados excitados de baja energía que corresponden a la promoción de un electrón en un OA 2s a los OA vacíos 2p.

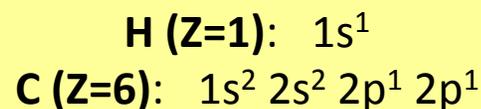
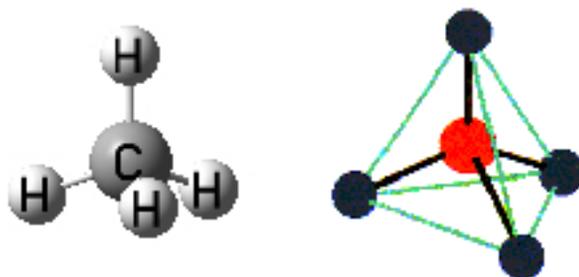
Como la energía involucrada en la formación de enlaces moleculares de Be es del orden de la energía necesaria para promover un e⁻ del OA 2s al 2p, se asume la formación de enlaces a partir del estado excitado del Be:

Be (Z=4): $1s^2 2s^1 2p^1$

Esto permite explicar la formación de 2 enlaces pero no que sean equivalentes (uno involucraría a un electrón 2s y otro a un electrón 2p (del Be)).

Teoría de Enlace de Valencia

La molécula de Metano (CH_4) se sabe que es una molécula tetraédrica, con sus cuatro enlaces equivalentes y ángulos de enlaces de 109° :



Según la TEV, el C sólo puede formar 2 enlaces

Sin embargo se sabe que el C tiende a formar 4 enlaces.

Además incluso si consideramos el estado excitado: C (Z=6): $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$

Los cuatro enlaces no serían iguales (1 enlaces por solapamiento ss y 3 enlaces por solapamiento sp).

Además no se justificaría la geometría (ángulos de enlace= 109.5°) ya que los orbitales p_x , p_y y p_z son ortogonales entre sí (90°).

Y entonces ????



Necesidad de la hibridación

Orbitales Híbridos:

Hibridación:

Combinación de al menos dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo un orbital s y un orbital p , correspondientes al mismo átomo (por lo general al átomo central) para formar nuevos orbitales llamados orbitales híbridos.

Esta “mezcla de orbitales” es un procedimiento matemático que se llama combinación lineal de funciones (en este caso monocéntricas).

El número de orbitales híbridos obtenidos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan en el proceso de hibridación.

Los enlaces covalentes se forman entonces por el traslape de:

- Orbitales híbridos con orbitales atómicos puros.
- Orbitales híbridos con otros orbitales híbridos.

Hibridación:

Artificio matemático para representar el reordenamiento de los electrones (distorsión de las nubes electrónicas de los átomos) en el proceso de formación de enlaces.

Orbitales híbridos:

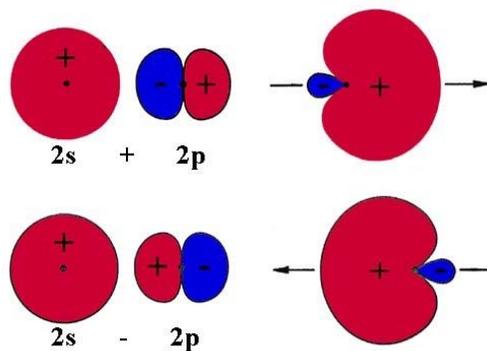
Combinaciones lineales de orbitales atómicos de un mismo átomo (monocéntricos)

La combinación de n orbitales atómicos da lugar a n orbitales híbridos equivalentes

En general los orbitales híbridos poseen propiedades direccionales que aumentan el solapamiento en la formación de enlaces y \therefore bajan la energía

La combinación de **1 OA s** y **1 OA p** da **2 OH sp**

Cada uno de ellos con 50% de carácter s y 50% de carácter p



OA: s px

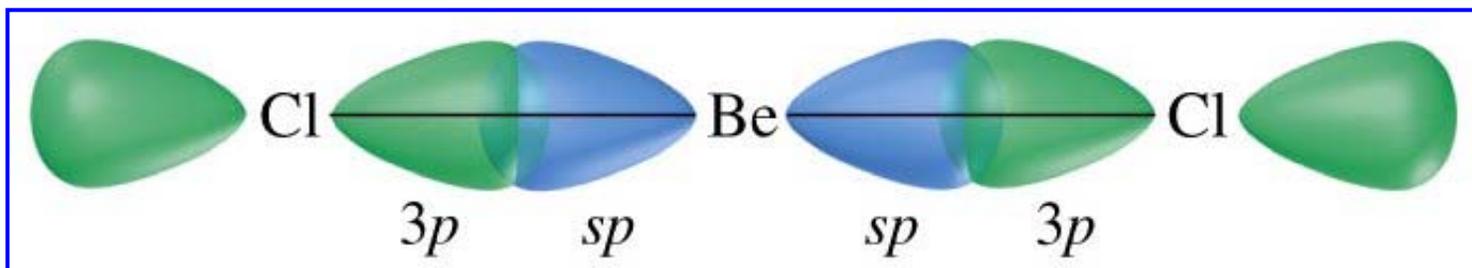
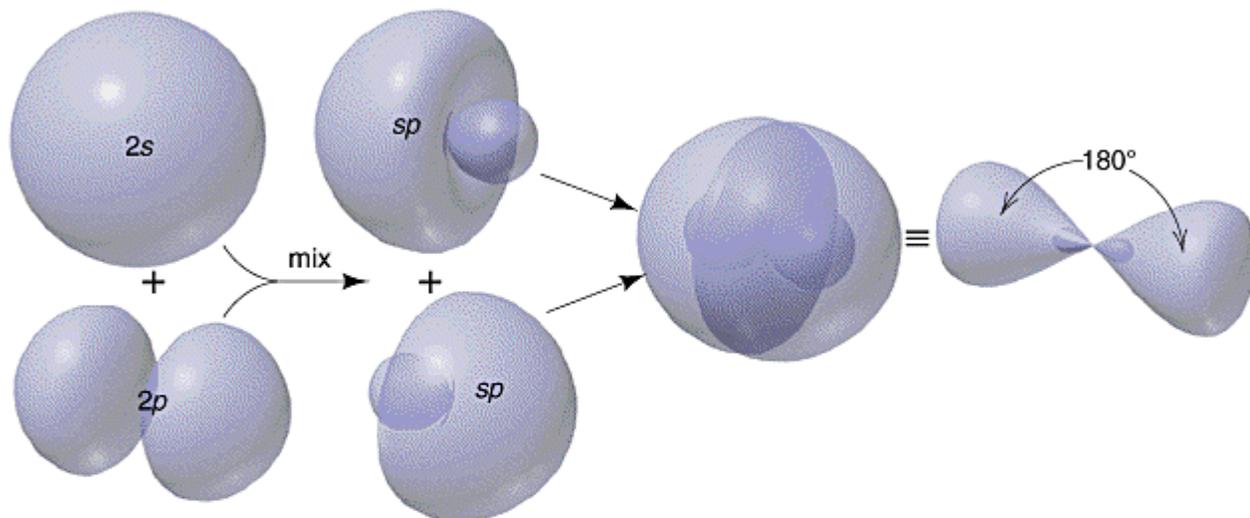
$$\begin{aligned} \text{OH: } \phi_1 &= c_{1s} \phi_s + c_{1px} \phi_{px} \\ \phi_2 &= c_{2s} \phi_s + c_{2px} \phi_{px} \end{aligned}$$

OA= orbitales atómicos

OH= orbitales híbridos

Orbitales Híbridos

Ejemplo: **Be (Z=4):** $1s^2 2s^1 2p^1$

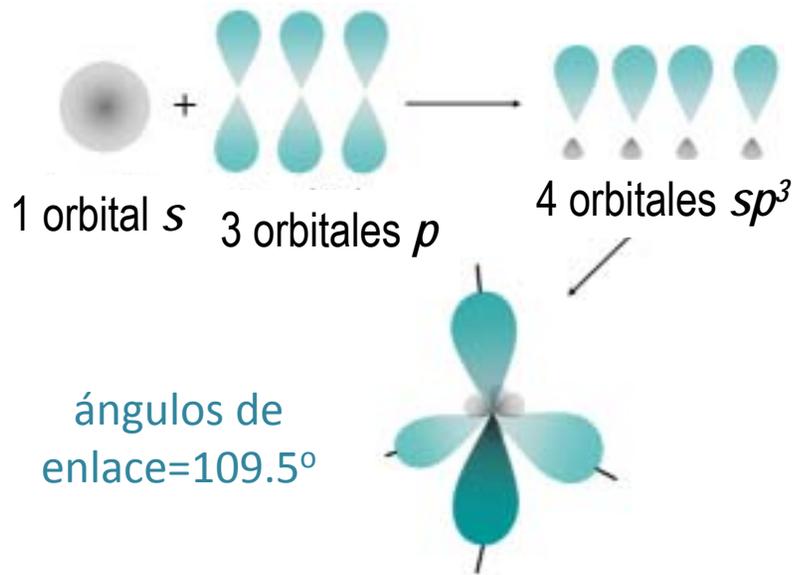
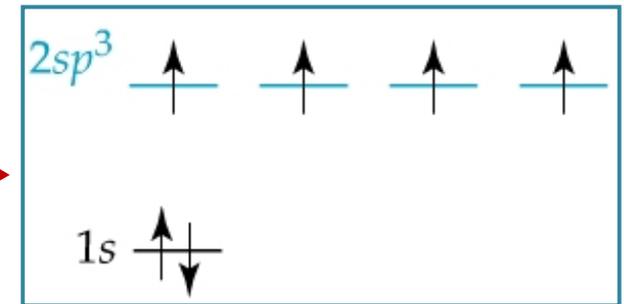
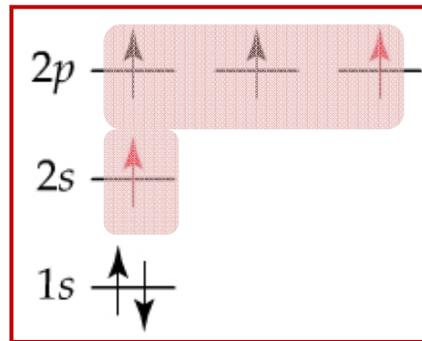
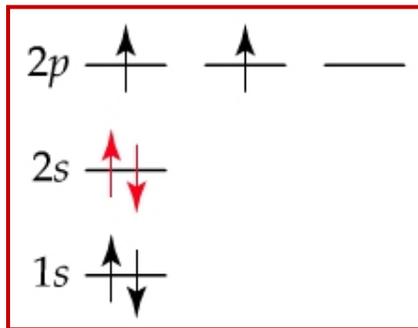


Orbitales Híbridos:

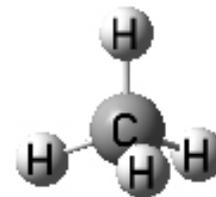
Ejemplo: C



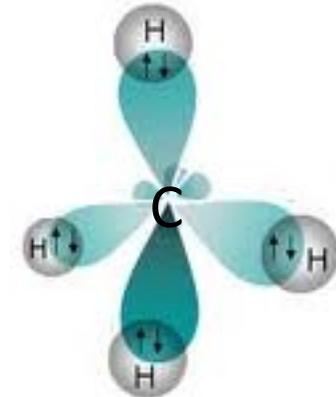
sp^3



Ejemplo: CH₄



Todos son enlaces idénticos: σ ($s-sp^3$)

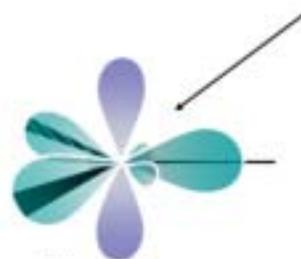
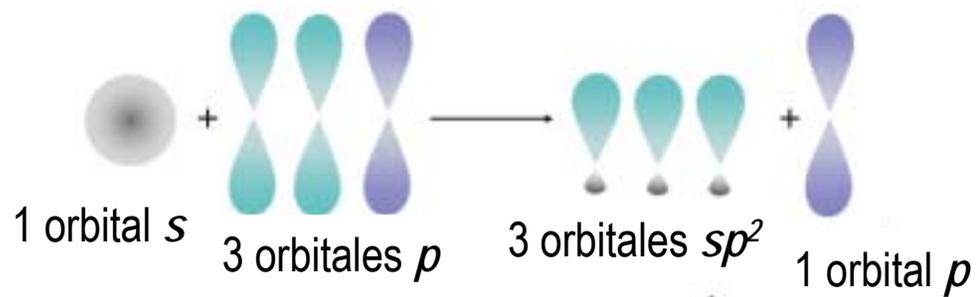
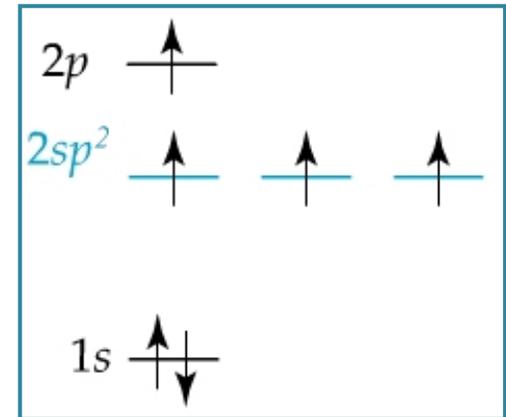
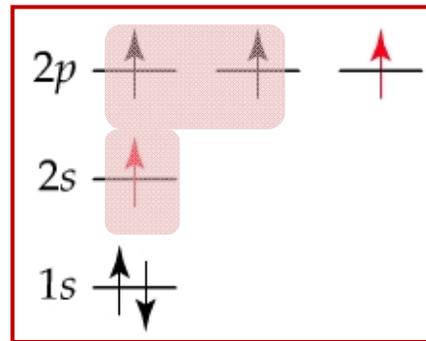
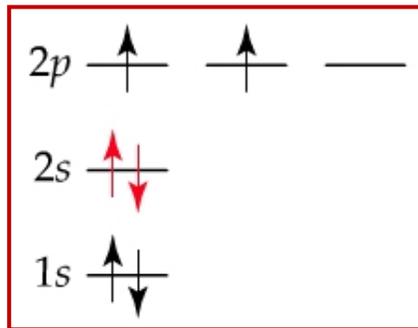


Orbitales Híbridos:

Ejemplo: C



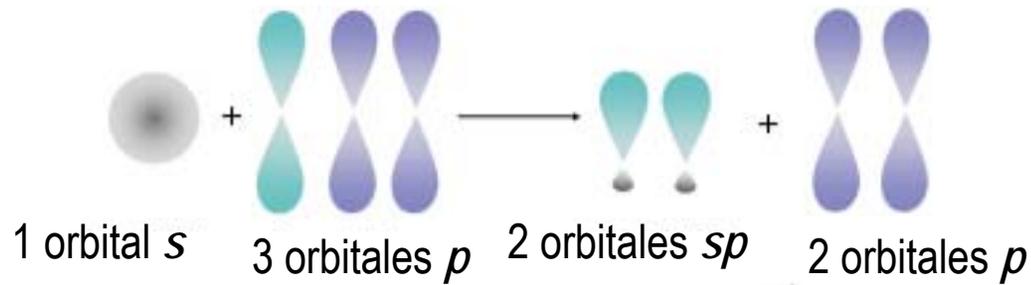
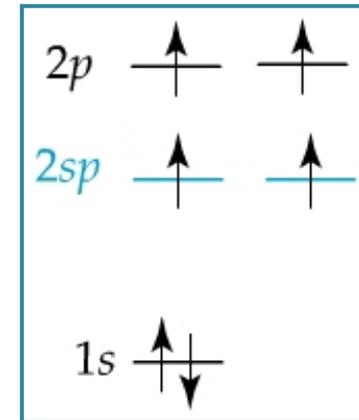
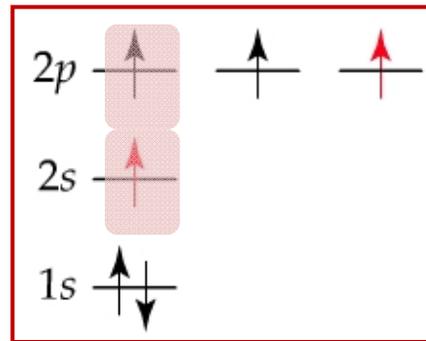
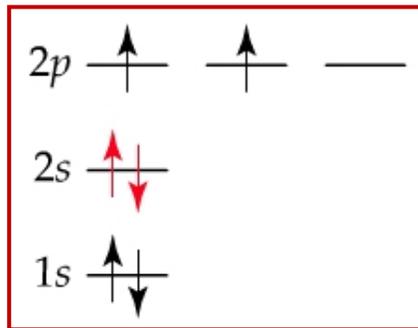
sp^2



ángulos de enlace = 120°

Orbitales Híbridos:

Ejemplo: C



ángulo de enlace = 180°

En general los orbitales híbridos con diferentes proporciones de orbitales atómicos **s** y **p** se pueden construir de acuerdo con la expresión:

$$\psi_{OH} = \frac{1}{\sqrt{\lambda+1}} \psi_s + \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda+1}} \psi_p$$

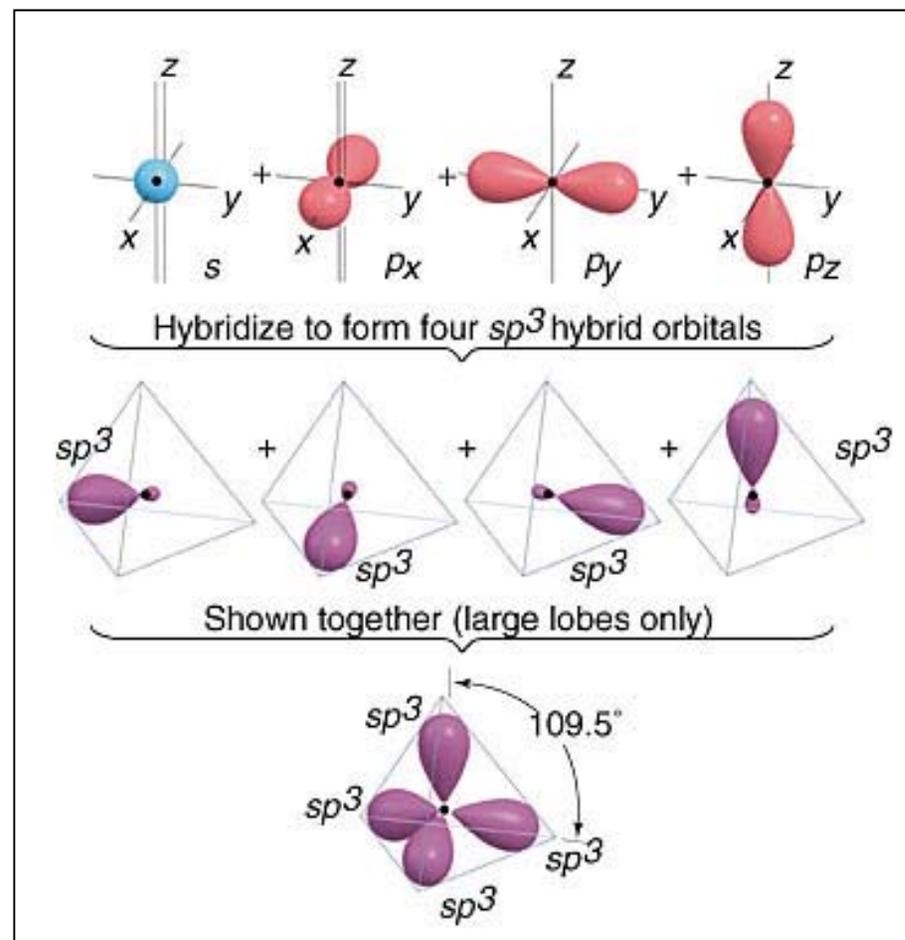
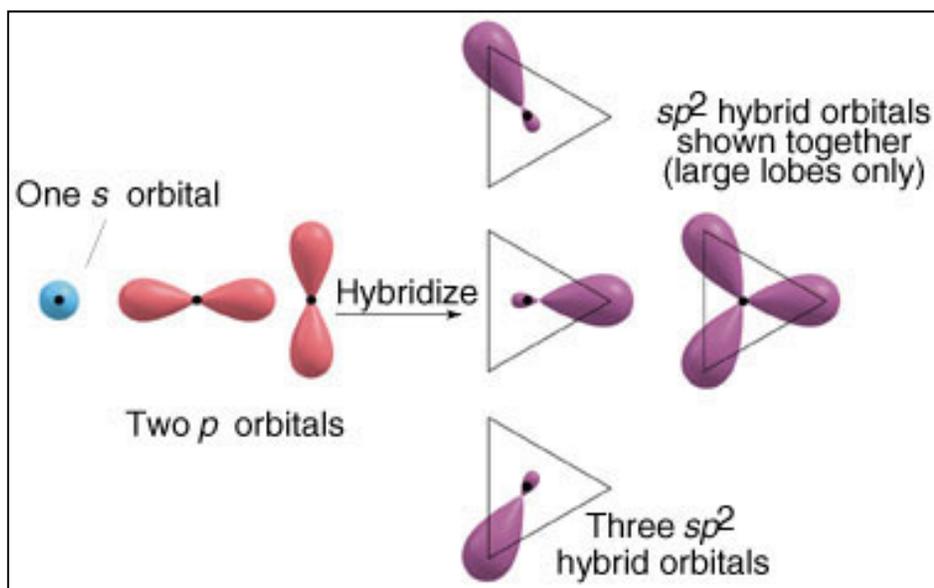
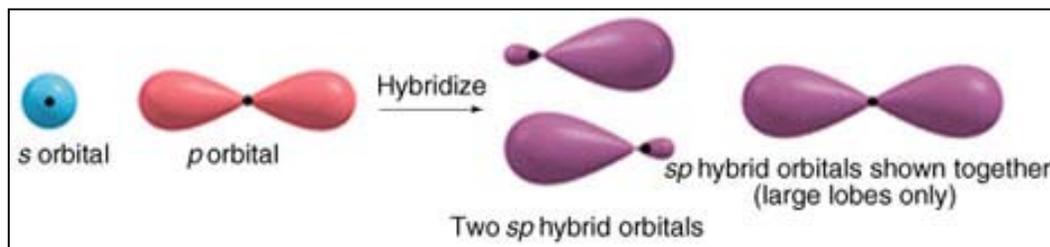
Donde ψ_{OH} representa un orbital híbrido sp^λ con

$$\frac{1}{\lambda+1} \text{ carácter } s \qquad \frac{\lambda}{\lambda+1} \text{ carácter } p$$

Orbitales híbridos más importantes y algunas propiedades estructurales:

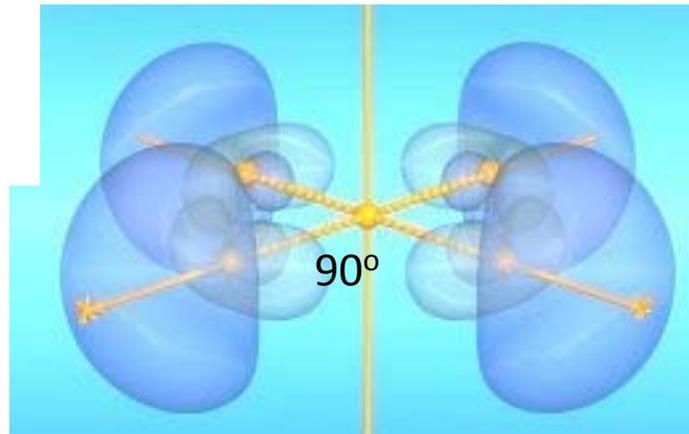
<i>Orb Híbrido</i>	λ	% <i>s</i>	<i>Geometría</i>	<i>Angulo interno</i>
sp	1	50	digonal	180°
sp²	2	33.3	trigonal	120°
sp³	3	25	tetraédrica	109.5°

Orbitales Híbridos

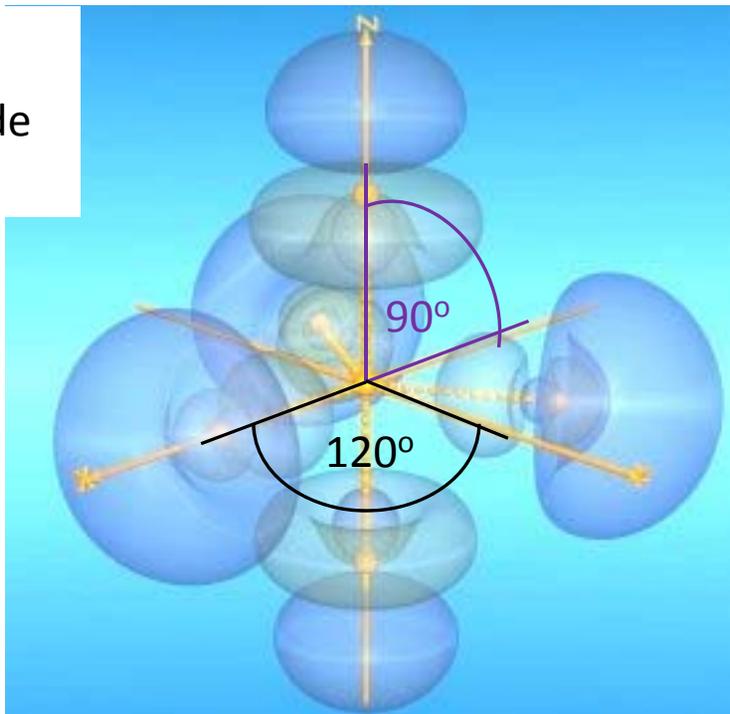


Orbitales híbridos que involucran orbitales atómicos **d**

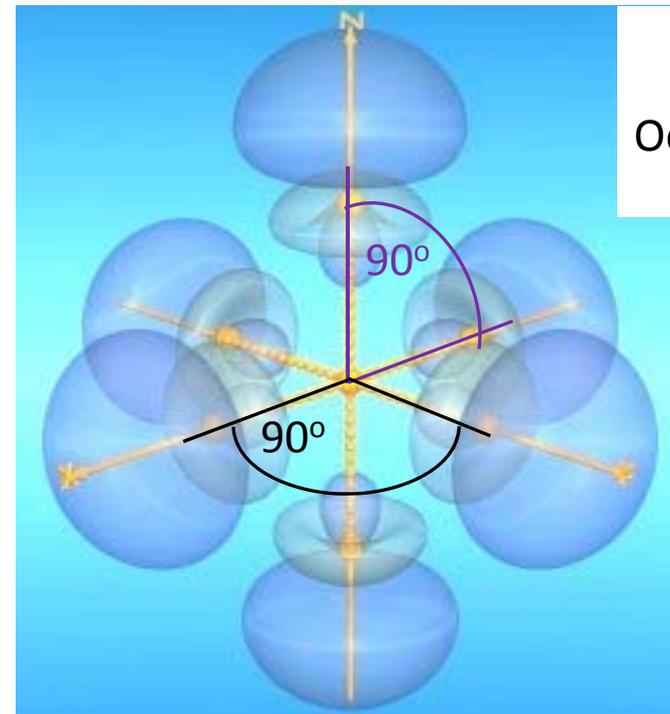
dsp^2
planar



dsp^3
Bipirámide
trigonal



d^2sp^3
Octahédrica



Orbitales Híbridos

Enlace Químico

Relación entre los coeficientes:

OA= orbitales atómicos
OH= orbitales híbridos

$$\phi_{OH} = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$$

↓
OAs del mismo átomo

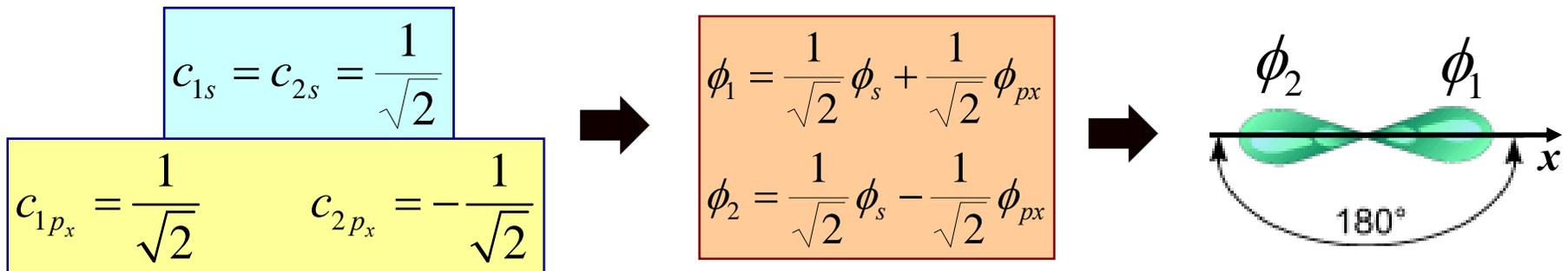
Hibridación **sp**: **OA:** s p_x
OH: $\phi_1 = c_{1s} \phi_s + c_{1p_x} \phi_{p_x}$ $\phi_2 = c_{2s} \phi_s + c_{2p_x} \phi_{p_x}$

Normalización de OHs: $c_{1s}^2 + c_{1p_x}^2 = 1$ y $c_{2s}^2 + c_{2p_x}^2 = 1$

Ortogonalidad de OHs: $c_{1s} c_{2s} + c_{1p_x} c_{2p_x} = 0$

Equivalencia de OHs: $c_{1s} = c_{2s}$ y $c_{1p_x} = -c_{2p_x}$

Además se cumple que $c_{1s}^2 + c_{2s}^2 = 1$ y $c_{1p_x}^2 + c_{2p_x}^2 = 1$

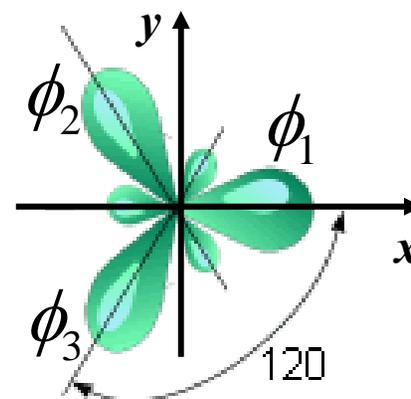


Relación entre los coeficientes:

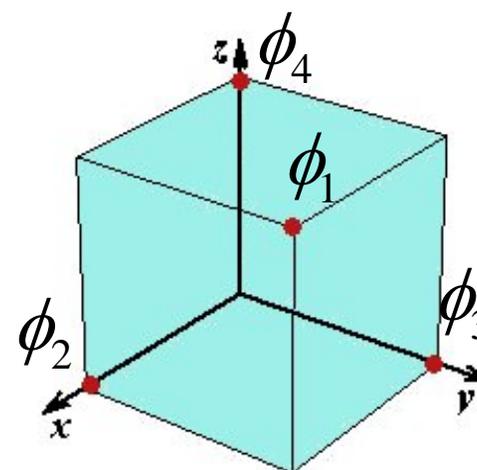
De forma análoga para las hibridaciones sp^2 y sp^3 :

 sp^2 :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{px} \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{py} \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{py}\end{aligned}$$

 sp^3 :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{px} + \phi_{py} + \phi_{pz}) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{px} - \phi_{py} - \phi_{pz}) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{px} + \phi_{py} - \phi_{pz}) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{px} - \phi_{py} + \phi_{pz})\end{aligned}$$



Efectos de la Hibridación:

Longitudes de enlace:

para enlaces C-C a menor λ (> carácter s) menor longitud de enlace

	C1	sp^3	sp^2	sp
C2				
sp^λ {	sp^3	1.534		
	sp^2	1.474	1.338	
	sp	1.374	1.284	1.208

para enlaces C-H a menor λ (> carácter s) menor longitud de enlace

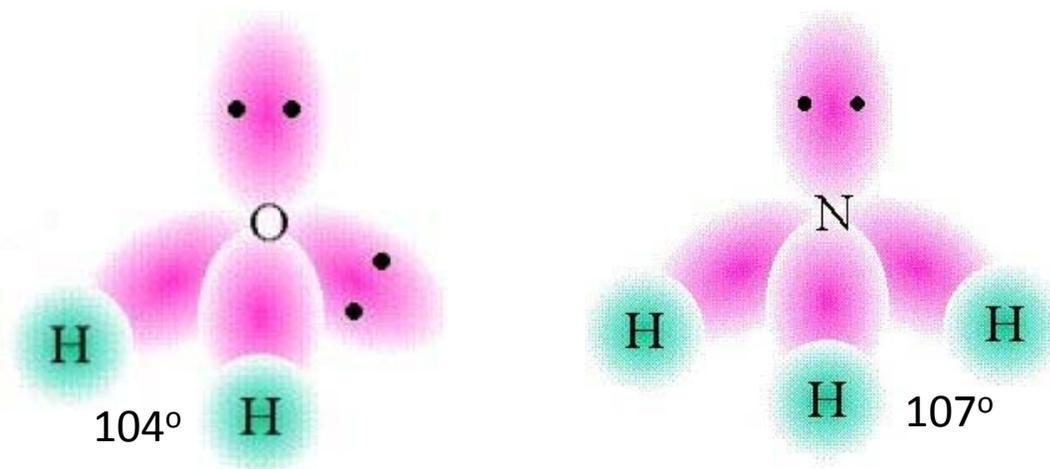
	H	s
C		
sp^λ {	sp^3	1.09
	sp^2	1.07
	sp	1.06

Efectos de la Hibridación:**Ángulos de enlace en moléculas con e- no compartidos:**

Los electrones que forman enlaces son estabilizados por la atracción electrostática de 2 núcleos vecinos, lo que compensa la repulsión entre ellos.

Cuando se encuentran como pares libres (no compartidos) la estabilización ocurre por interacción con un solo núcleo por lo que se incrementa el carácter *s* de ese orbital atómico, de modo que tenga mayor densidad electrónica en la región cercana al núcleo.

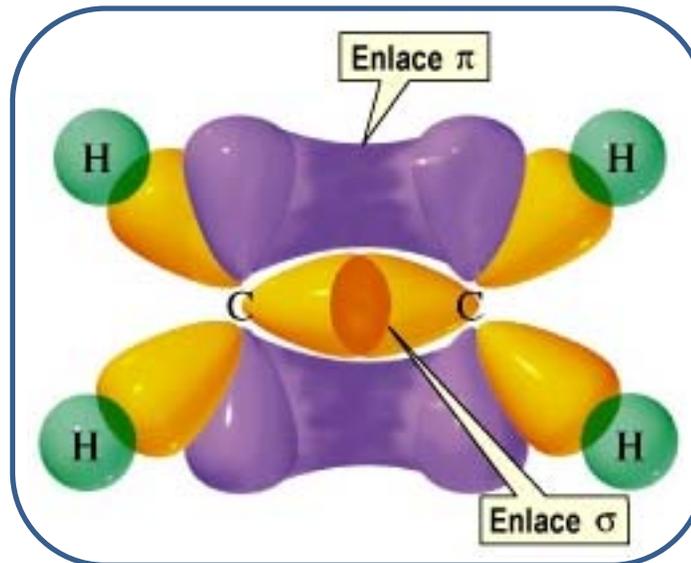
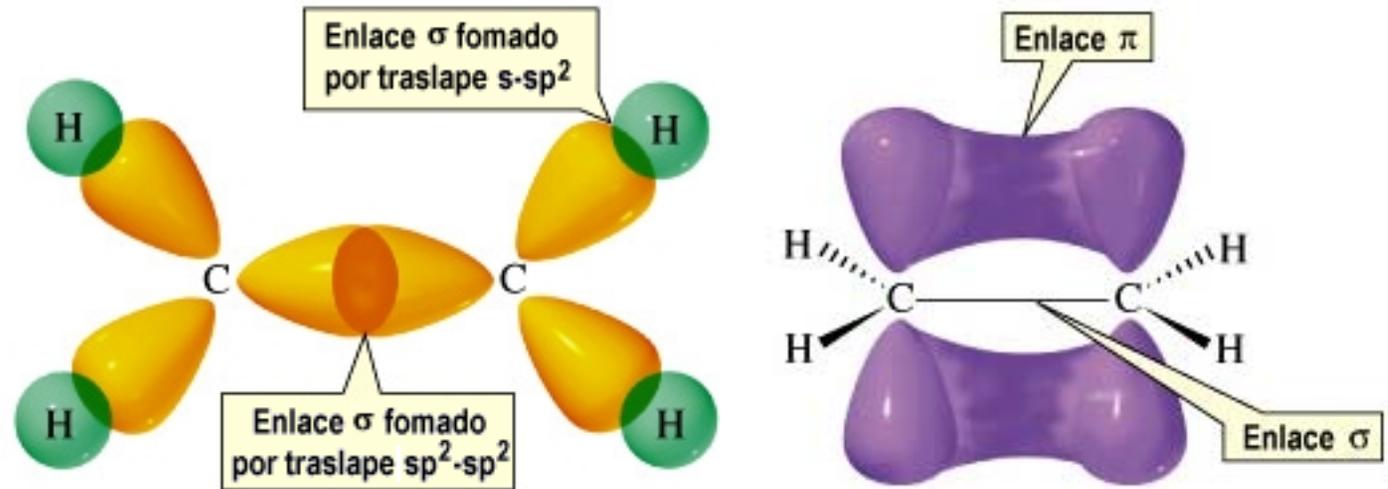
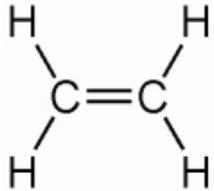
Al este orbital incrementar su carácter *s*, la hibridación de los enlaces restantes incrementa su carácter *p*, disminuyendo los ángulos de enlace correspondientes:



Orbitales Híbridos:

Ejemplo: C sp^2

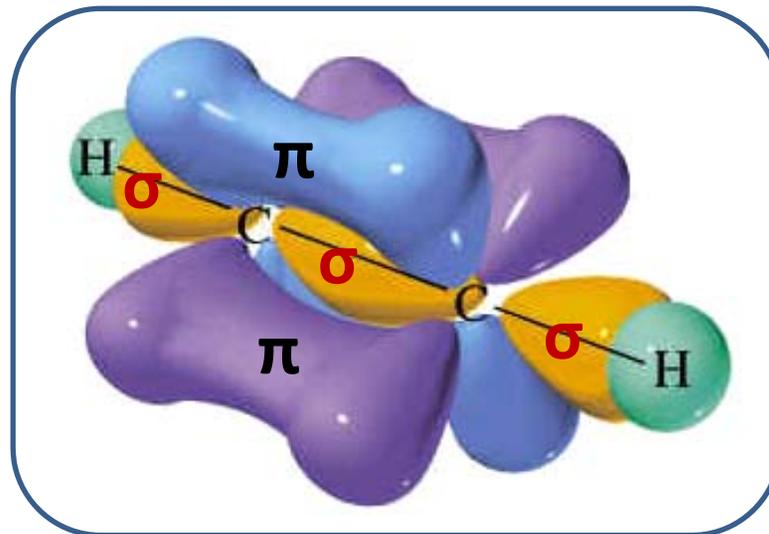
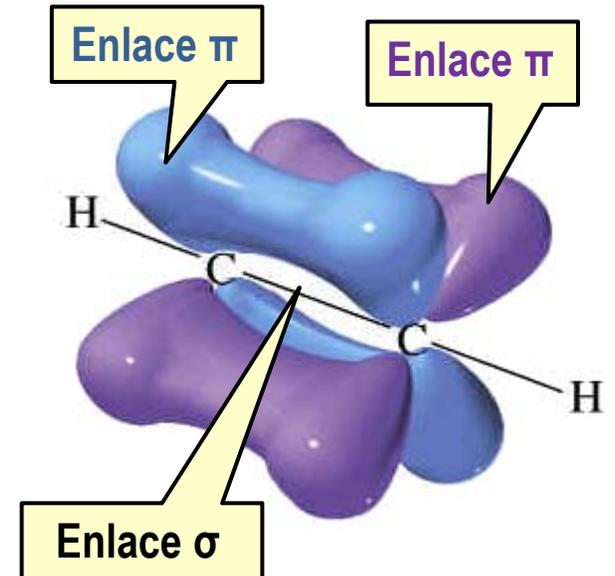
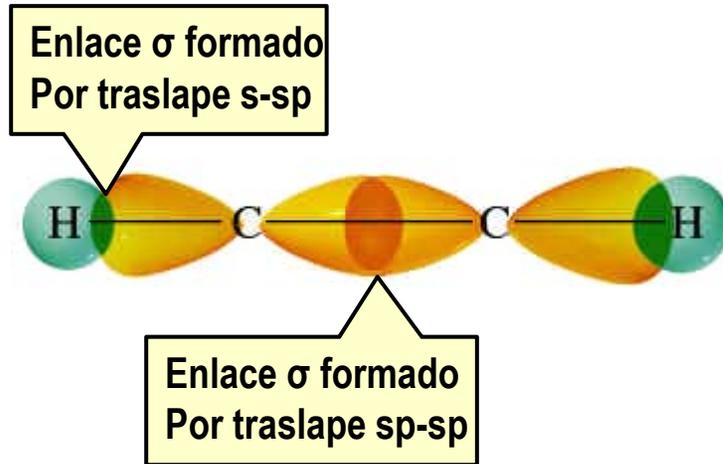
Eteno (C_2H_4)



Orbitales Híbridos:

Ejemplo: C *sp*

Eteno (C_2H_2)

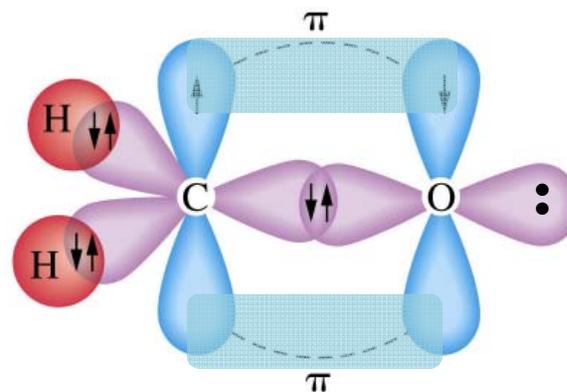
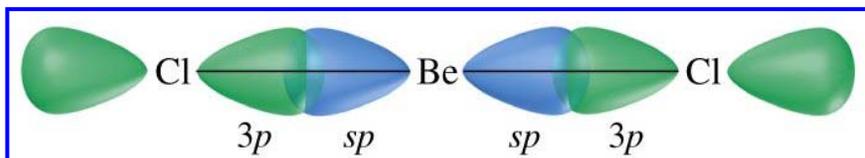


Orbitales Híbridos:

Orbitales híbridos más importantes y algunas propiedades estructurales:

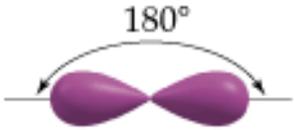
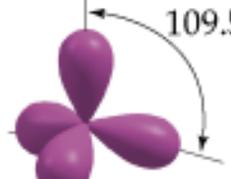
<i>Orb Híbrido</i>	<i>% s</i>	<i>Geometría</i>	<i>Angulo interno</i>
sp	50	digonal	180°
sp²	33.3	trigonal	120°
sp³	25	tetrahédrica	109.5°

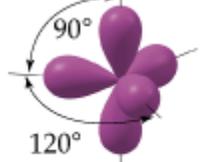
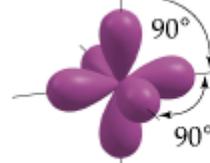
Otros ejemplos:



Orbitales Híbridos:

Resumen

TABLE 9.4 Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets			
Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
s, p	Two sp	 180° Linear	BeF ₂ , HgCl ₂
s, p, p	Three sp^2	 120° Trigonal planar	BF ₃ , SO ₃
s, p, p, p	Four sp^3	 109.5° Tetrahedral	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, NH ₄ ⁺

Five sp^3d	 90° 120° Trigonal bipyramidal	PF ₅ , SF ₄ , BrF ₃
Six sp^3d^2	 90° 90° Octahedral	SF ₆ , ClF ₅ , XeF ₄ , PF ₆ ⁻

Orbitales Híbridos:

Para predecir el tipo de hibridación correspondiente a un átomo en una molécula (o ión) contamos el número de átomos a los que se encuentra unido y le sumamos el número de pares libres.

<u># de pares libres</u> + <u># de átomos enlazados</u>	<u>Hibridación</u>	<u>Ejemplos</u>
2	sp	BeCl ₂
3	sp ²	BF ₃
4	sp ³	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O
5	sp ³ d	PCl ₅
6	sp ³ d ²	SF ₆

Elaborado por RV y MV