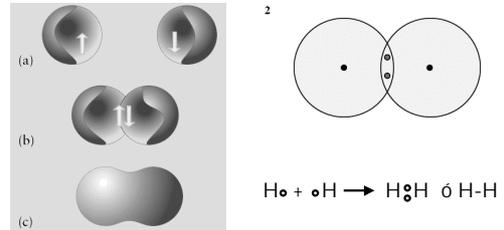


Tema 6: El Enlace Químico (II): Enlace covalente

- 6.1 Introducción al enlace covalente
- 6.2 Teoría de Lewis y formación de enlaces.
- 6.3 Descripción mecanocuántica del enlace molecular
- 6.4 Moléculas diatómicas homo y heteronucleares
- 6.5 Transición entre el enlace iónico y el covalente: electronegatividad y polarización

6.1 Introducción al enlace covalente

El enlace covalente se da entre elementos de similar electronegatividad y se origina por la compartición de un par de electrones entre dos átomos



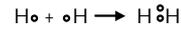
03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 2

6.2 Teoría de Lewis y formación de enlaces

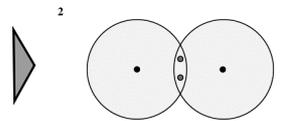
Lewis, Langmuir y Kossel (1916-1919):

1. Los electrones, especialmente los de valencia, son los responsables de la formación de enlaces entre los átomos
2. Los electrones de valencia se pueden transferir de un átomo a otro (enlace iónico) o compartir (enlace covalente)
3. Los electrones se transfieren o comparten de forma que los átomos adquieren una configuración electrónica especialmente estable

El hidrógeno forma un único enlace porque cada átomo tiende a rodearse de una capa completa de electrones de forma que adopta la configuración $1s^2$



Gracias a la formación del enlace covalente cada átomo de hidrógeno ha adoptado una configuración más estable de capa completa

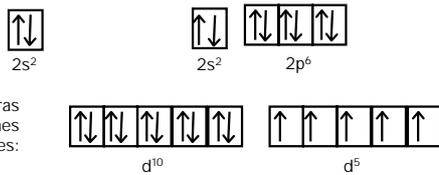


03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 3

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 4

Configuraciones electrónicas especialmente estables

- Una configuración electrónica en la que una capa o subcapa se encuentra completa presenta gran estabilidad química
- La configuración electrónica de valencia de capa completa para elementos del primer periodo es $1s^2$ (2 electrones) mientras que para elementos del segundo periodo es $2s^2 2p^6$ (8 electrones)



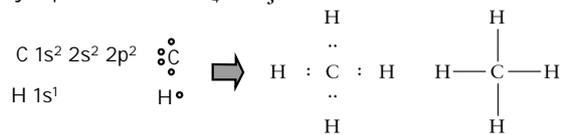
Otras configuraciones estables:

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 5

Estructuras de Lewis

Representaciones gráficas de la estructura (configuración) electrónica de los átomos y las moléculas

Ejemplo: el metano CH_4



Cada electrón de valencia se representa por un punto
Cada par de electrones es un par de puntos o una línea

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 6

¿Cuántos enlaces covalentes puede formar un átomo?

- Como regla general, un átomo forma tantos enlaces covalentes como sean necesarios para que se complete su capa de valencia mediante pares compartidos de electrones

↓

Para elementos del segundo periodo esto conduce a la adopción de la estructura $2s^2 2p^6$. Esta es la famosa regla del octeto

- Sin embargo también es posible la formación de estructuras relativamente estables que no cumplen esta regla (estructuras de capa semicompleta, capas expandidas, etc...)

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 7

Elementos del segundo periodo: Regla del octeto

$\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:} \rightarrow 4 \text{ enlaces } \text{CH}_4 \text{ (metano)}$

$\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} \rightarrow 3 \text{ enlaces } \text{NH}_3 \text{ (amoníaco)} \text{ ó } \text{:}\text{N}\equiv\text{N}\text{:} \text{ (N}_2\text{)}$

$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \rightarrow 2 \text{ enlaces } \text{H}_2\text{O (agua)} \text{ ó } \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}=\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \text{ (O}_2\text{)}$

$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \rightarrow 1 \text{ enlace } \text{HF (fluoruro de hidrógeno)} \text{ ó } \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}-\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \text{ (F}_2\text{)}$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 8

Enlaces simples $\text{C}\text{:}\text{C} \text{ C}-\text{C}$

Enlaces dobles $\text{C}\text{:}\text{C} \text{ C}=\text{C}$

Enlaces triples $\text{C}\text{:}\text{:}\text{C} \text{ C}\equiv\text{C}$

$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Etano Eteno (etileno) Etino (acetileno)

Regla del octeto: en todos los casos los átomos de carbono están rodeados de 8 electrones

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 9

Obtención de estructuras de Lewis

CONTAR NUMERO TOTAL DE ELECTRONES DE VALENCIA

↓

DIBUJAR ESTRUCTURA Y SITUAR DOS ELECTRONES EN CADA ENLACE

↓

COMPLETAR CON ELECTRONES LAS CAPAS DE VALENCIA DE LOS ATOMOS TERMINALES

↓

RESTAR ELECTRONES DE VALENCIA DE LOS ELECTRONES UTILIZADOS

↓

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 10

Obtención de estructuras de Lewis (continuación)

↓

¿Queda algún electrón?

SI → SITUAR LOS ELECTRONES RESTANTES SOBRE EL ÁTOMO O ÁTOMOS CENTRALES → ¿Tienen todos los átomos sus capas de valencia completas?

NO → ¿Tienen todos los átomos sus capas de valencia completas?

NO → FORMAR ENLACES MULTIPLES HASTA COMPLETAR LAS CAPAS DE VALENCIA → ¿Tienen todos los átomos sus capas de valencia completas?

SI → ESTRUCTURA SATISFACTORIA

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 11

Estructura de Lewis del ácido acético

$4 \text{ H} + 2 \text{ C} + 2 \text{ O} = 4 \times 1 + 2 \times 4 + 2 \times 6 = 24 \text{ electrones}$

$\begin{array}{c} \text{H} & \text{:O:} \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \text{H} : \text{C} : & \text{C} \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \text{H} & \text{:O:} : \text{H} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{:O:} \\ | & || \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{:O}-\text{H} \end{array}$

CH_3COOH

Ejercicio 6.1. Escribir las estructuras de Lewis del cianuro de hidrógeno, la acetona, y el $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 12

El átomo central suele ser el más electropositivo \triangleright $:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{F}}:$

En los iones poliatómicos se cumple la regla del octeto añadiendo o sustrayendo electrones al conjunto: \Downarrow

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$
 Ión amonio NH_4^+

$\left[\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ | \\ :\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^{2-}$
 Ión sulfato SO_4^{2-}

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 13

Carga formal

Da una idea de la extensión con la que los átomos han ganado o perdido electrones a consecuencia de la formación del enlace.

$CF = V - (L + E)$

CF=0 CF=0

CF = carga formal
 V = número de electrones de valencia en el átomo libre
 L = número de electrones en pares libres
 E = número de enlaces

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 14

La forma más estable es aquella donde las cargas formales sean más pequeñas

$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \ddot{\text{O}} & = \text{C} = & \ddot{\text{O}} \end{array}$

$\begin{array}{ccc} 0 & +2 & -2 \\ \ddot{\text{O}} & = \text{O} = & \ddot{\text{C}} \end{array}$

$\begin{array}{ccc} -1 & +1 & 0 \\ \ddot{\text{N}} & = \text{N} = & \ddot{\text{O}} \end{array}$

$\begin{array}{ccc} -1 & +2 & -1 \\ \ddot{\text{N}} & = \text{O} = & \ddot{\text{N}} \end{array}$

Ejercicio 6.2: establecer la forma más estable del ión cianato NCO^-

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 15

Excepciones a la regla del octeto

Radicales = moléculas con un número impar de electrones. Ej.: OH, CH₃, NO₂, NO...

Ej: monóxido nítrico $\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$

Birradicales = moléculas con electrones desapareados. Ej.: O, CH₂-CH₂-CH₂, O₂, ...

Tanto los radicales como los birradicales son muy reactivos porque tienen electrones desapareados susceptibles de formar enlaces

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 16

Radicales libres en los seres vivos

➤ Los radicales libres generados en procesos metabólicos tales como la respiración se han asociado a procesos de envejecimiento (deterioro de tejidos) y tumorales (deterioro del ADN)

➤ El efecto pernicioso de los radicales libres es mitigado por la intervención de antioxidantes

- Vitaminas (A, C y E)
- Polifenoles
- Carotenoides
- etc..

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 17

Capas de valencia expandidas

Elementos de los periodos 3 y sucesivos tienen capas de valencia con capacidad para más de 8 electrones y pueden por tanto formar un mayor número de enlaces

$\begin{array}{c} :\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{F}}: \\ | \quad | \\ :\ddot{\text{F}} \quad \ddot{\text{F}}: \end{array}$

S: $[\text{Ne}]3s^23p^43d^0$

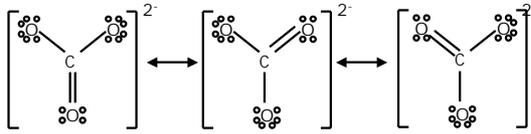
→ El azufre está rodeado de 10 electrones, dos de los cuales han de estar en un orbital 3d

↙ ¿existiría la molécula de OF_4 ?

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 18

Resonancia

Se produce cuando los enlaces múltiples se pueden escribir en situaciones que son equivalentes:



Ión carbonato: CO_3^{2-}

03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

19

6.3 Descripción mecanocuántica del enlace molecular

La teoría de Lewis es sólo un modelo simplificado e intuitivo del enlace químico.

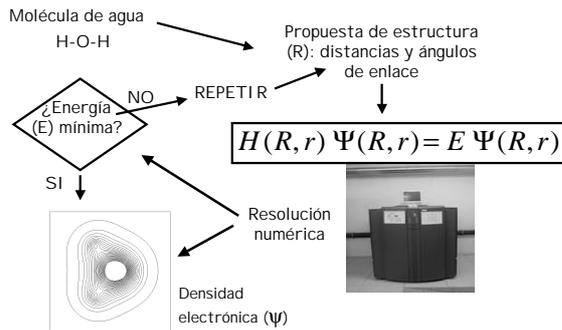
- ✓ La Mecánica Cuántica se puede aplicar de forma rigurosa al problema del enlace químico
- ✓ Para toda molécula se puede plantear una ecuación de Schrödinger que es posible resolver, aunque sólo de forma aproximada

03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

20

Ilustración de la aplicación de la mecánica cuántica

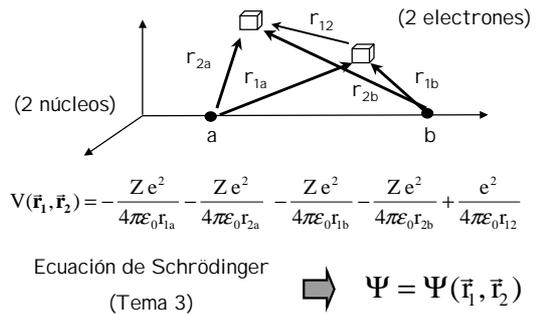


03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

21

Una de las moléculas más sencillas: H₂



03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

22

Teoría de Orbitales Moleculares

- ✓ Al igual que en un átomo polielectrónico (Tema 2), la función de onda molecular se expresa como un producto de funciones de onda monoeléctricas.
- ✓ Cada una de estas funciones de onda son los orbitales moleculares

03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

23

Aproximación de electrones libres

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2)$$

Orbitales moleculares

(su cuadrado engloba regiones del conjunto de la molécula donde el electrón se puede encontrar con mayor probabilidad)

Para N electrones:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N)$$

03/11/2005

Fundamentos de Química. Tema 6

24

Formación del orbital molecular

Orbitales atómicos →

Solapamiento →

Orbital molecular →

Los electrones del orbital molecular, pertenecen, en principio, a ambos átomos por igual y son los que mantienen la molécula unida

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 25

Matemáticamente, el orbital molecular se obtiene a partir de una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\Psi(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) + c_b 1s_b(\vec{r})$$

Orbital molecular ←

Orbitales atómicos →

Contribución de $1s_a$ al orbital = c_a^2

Contribución de $1s_b$ al orbital = c_b^2

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 26

Siempre deben formarse tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos entran a formar parte del enlace

Para 2 orbitales atómicos, existen 2 posibilidades

$$\Psi_+(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) + c_b 1s_b(\vec{r}) \quad \text{Orbital enlazante}$$

$$\Psi_-(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) - c_b 1s_b(\vec{r}) \quad \text{Orbital antienlazante}$$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 27

Mientras que el orbital enlazante contribuye a mantener unida la molécula el antienlazante tiene el efecto contrario

Orbital enlazante

Orbital antienlazante

Probabilidad no nula del encontrar al electrón

Probabilidad nula de encontrar al electrón

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 28

Configuraciones electrónicas moleculares

Configuración electrónica del estado fundamental del H_2

$$\sigma_{1s}^2$$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 29

Energía de enlace y orden de enlace:

Orden de enlace = $(2 - 0) / 2 = 1$

Electrones en orbitales enlazantes

Electrones en orbitales antienlazantes

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 30

Tipos de orbitales moleculares:

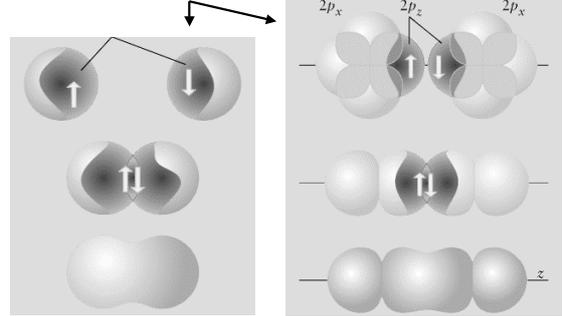
1. Orbitales tipo σ : el solapamiento se produce preferentemente a lo largo de la línea que une los dos átomos. No hay planos nodales que incluyan a los núcleos.
1. Orbitales tipo π : el solapamiento se produce preferentemente fuera de la línea que une los dos átomos. Hay un plano nodal que incluye a los núcleos.

03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

31

Formación de orbitales σ

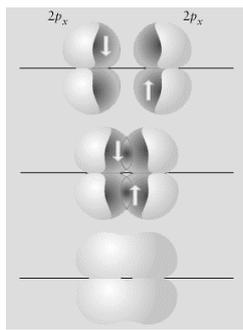


03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

32

Formación de orbitales π

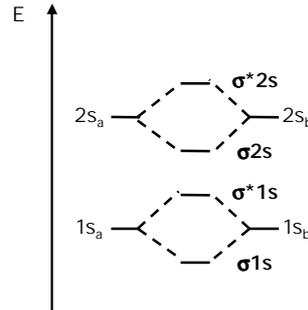


03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

33

Solapamiento de orbitales S para elementos del segundo periodo

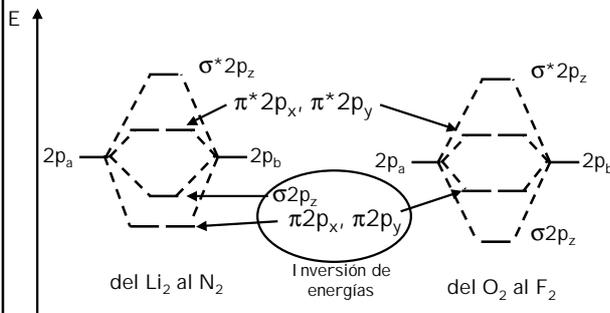


03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

34

Solapamiento de orbitales p para elementos del segundo periodo

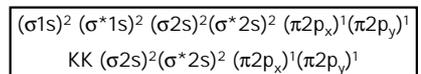


03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

35

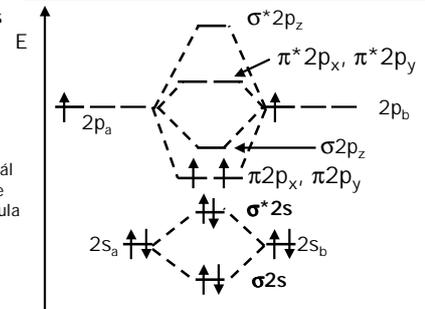
Configuración electrónica:



Molécula B_2
10 electrones

O.E. = 1

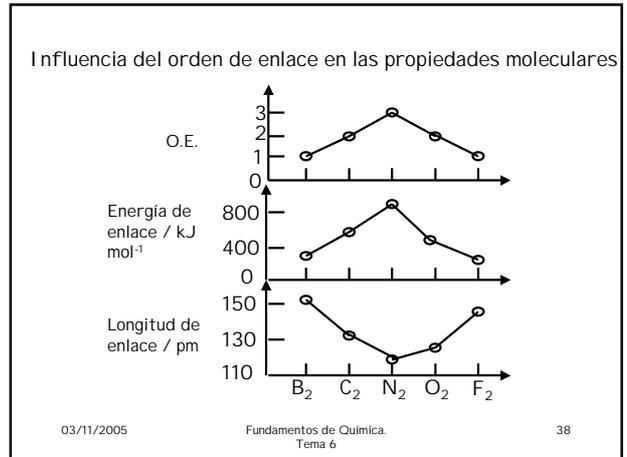
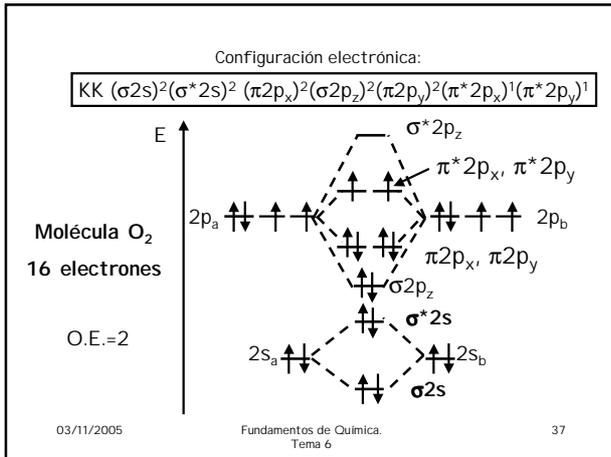
Ejercicio 6.3: ¿cuál sería el orden de enlace de la molécula diatómica de carbono?



03/11/2005

Fundamentos de Química.
Tema 6

36



Moléculas diatómicas heteronucleares

1. Los orbitales moleculares se forman por combinación de orbitales atómicos de energías próximas entre ellos
2. Cuando la diferencia de números atómicos es pequeña el tratamiento de O.M. es parecido al de moléculas homonucleares (CO, NO, ...)
3. Para moléculas como HF o HCl los orbitales son diferentes a los de moléculas homonucleares.

$$\Psi(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) + c_b 1s_b(\vec{r})$$

Si "a" más electronegativo que "b" → $c_a > c_b$

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 39

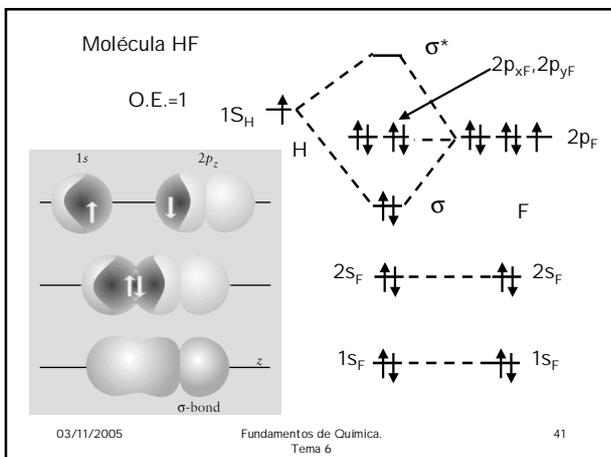
Configuración electrónica:

$$KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_y)^2$$

Molécula de CO
14 electrones
O.E.=3

	Longitud de enlace / pm	Energía de enlace / kJ mol ⁻¹
N ₂	110	942
CO	113	1071

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 40



6.5 Transición entre el enlace iónico y covalente

Cuando dos átomos distintos, y por tanto de distinta electronegatividad, se unen a través de un enlace covalente se origina una separación de carga, expresada en forma de un momento dipolar

Desplazamiento de carga negativa

Momento dipolar

Más electronegativo Menos electronegativo

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 42

La polaridad de un enlace se mide a partir de la magnitud de su momento dipolar

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

Vector que va de la carga negativa a la positiva

Unidades de momento dipolar:

En S.I. = C m

1 Debye (D): (4.80 D = e⁻ x 1 Å)

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 43

Una molécula polar es aquella que tiene un momento dipolar no nulo

29 Polar

30 NO polar

CO₂

Cis-dicloroetano, C₂H₂Cl₂ trans-dicloroetano, C₂H₂Cl₂

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 44

Enlace iónico frente a enlace covalente

Un enlace covalente polarizado se debe considerar como un caso intermedio entre un enlace iónico puro y otro covalente puro.

Enlace muy polarizado	Enlace no polarizado
MODELO IÓNICO NaCl	MODELO COVALENTE Cl ₂

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 45

Todo compuesto iónico tiene cierto carácter covalente debido a la polarización de las nubes electrónicas

- Los cationes (pequeños y con falta de electrones) son polarizantes
- Los aniones (grandes y con exceso de electrones) son polarizables

↓

Los compuestos formados por cationes muy polarizantes y aniones muy polarizables tienen un sustancial carácter covalente

Ejemplo: el NaCl es un compuesto más iónico y menos covalente que el NaI. ¿por qué?

03/11/2005 Fundamentos de Química. Tema 6 46