

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

6.1 Introducción al enlace covalente

6.2 Teoría de Lewis y formación de enlaces. (AJ2.4-12&3.9, PHH11, S10, W7.4, C9.6-10)

6.3 Descripción mecanocuántica del enlace molecular

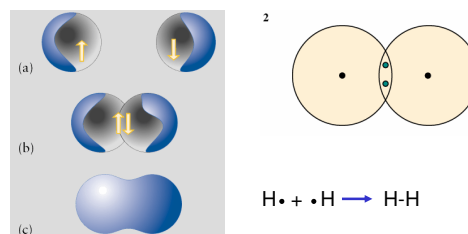
6.4 Moléculas diatómicas homo y heteronucleares (C10.6, S111, W91)

6.5 Transición entre el enlace iónico y el covalente: electronegatividad y polarización (AJ2.14, S9.4, W7.10)

AJ3.4&3.10-13

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

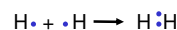


6.2 Teoría de Lewis y formación de enlaces

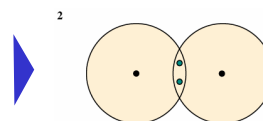
Lewis, Langmuir y Kossel (1916-1919):

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 $1s^2$



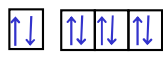
Gracias a la formación del enlace covalente cada átomo de hidrógeno ha adoptado una configuración más estable de capa completa



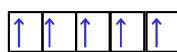
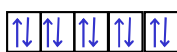
Configuraciones electrónicas especialmente estables

- 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)



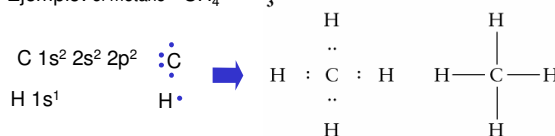
Otras configuraciones estables:



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

¿Cuántos enlaces covalentes puede formar un átomo?

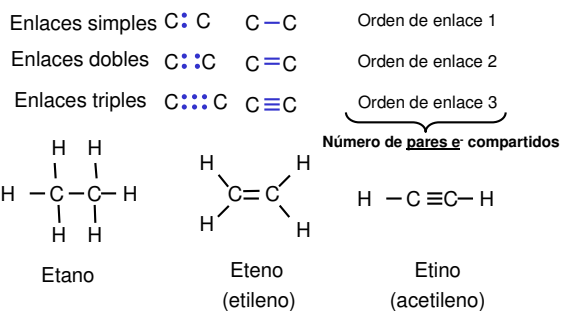
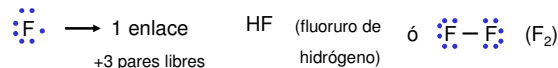
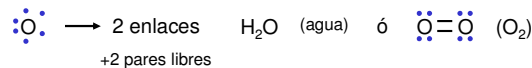
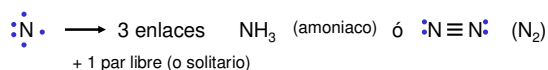
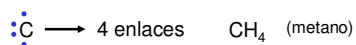
- Como regla general, un átomo forma tantos enlaces covalentes como sean necesarios para que se **complete** su capa de valencia mediante pares compartidos de electrones



Para elementos del **segundo periodo** esto conduce a la adopción de la estructura $2s^2 2p^6$. Es la **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...)

Elementos del segundo periodo: Regla del octeto



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

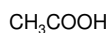
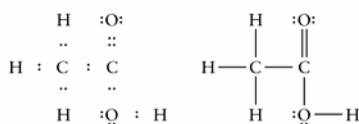
Reglas para la escritura de la estructura de Lewis

1. Escribir la estructura mediante los símbolos de los átomos que se unirán entre sí. Elegir el átomo central. Normalmente el menos EN. Nunca el H y muy raramente el F. $\text{F}-\text{O}-\text{F}$
2. Contar el N° total de e⁻ de valencia. En iones sumar o restar el número de cargas presentes.
3. Unir todos los átomos con enlaces simples y completar los octetos con pares de e⁻ libres. Comprobar el N° total de e⁻ (paso 2).
4. Completar el octeto del átomo central con enlaces múltiples con los átomos periféricos usando pares de e⁻ libres de éstos últimos.
5. Comprobar que la suma de CF coincide con la carga total de la molécula. Elegir la estructura con CF más pequeña.
6. Indicar si hay estructuras equivalentes en Resonancia.

$$\text{Carga formal de cada átomo} = \text{N}^\circ \text{ total e}^- \text{ de valencia} - \text{N}^\circ \text{ e}^- \text{ libres} - \frac{1}{2} (\text{N}^\circ \text{ e}^- \text{ enlace})$$

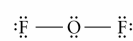
Estructura de Lewis del ácido acético

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

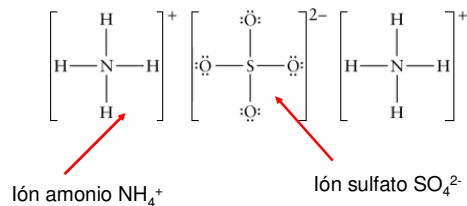


Ejercicio 6.1. Escribir las estructuras de Lewis del cianuro de hidrógeno, la acetona, y el $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$

El átomo central suele ser el más electropositivo

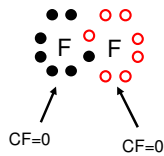


En los iones poliatómicos se cumple la regla del octeto añadiendo o sustrayendo electrones al conjunto:



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.



$$CF = V - (L + \frac{1}{2} E)$$

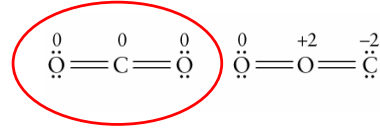
CF = carga formal

V = número de electrones de valencia en el átomo libre

L = número de electrones en pares libres

E = número de electrones implicados en enlaces

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



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

Excepciones a la regla del octeto

Radicales = moléculas con un número impar de electrones. Ej.: OH, CH_3 , NO_2 , NO...

Ej: monóxido nítrico :N=O: En el organismo, síntesis a partir de L-arginina

Factor de relajación derivado del endotelio (EDRF) en los vasos sanguíneos // Segundo mensajero en el cerebro

Birradicales = moléculas con electrones desapareados. Ej.: O , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, O_2 , ...

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

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)

➤ Generados en la piel por radiaciones energéticas (UV)

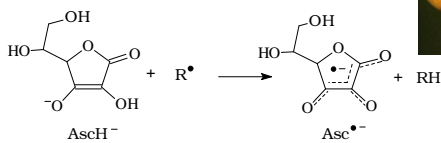
➤ El efecto pernicioso de los radicales libres es mitigado por la intervención de **antioxidantes** que actúan como captadores de radicales

- Vitaminas (C y E)
- Cisteína
- Melaninas
- Ubiquinona (coenzima Q10)
- flavonoides (polifenoles)
- etc..



Radicales libres en los seres vivos (2)

El captador de radicales se convierte en un radical inerte (más estable)



Ascorbato (←vitamina C a pH fisiológico)

Radicales libres:

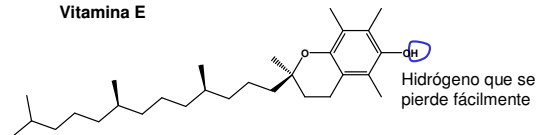
hidroxilo $\bullet\text{OH}$

superóxido O_2^-

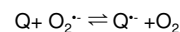


Radicales libres en los seres vivos (3)

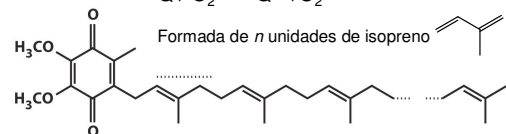
Vitamina E



Coenzima Q

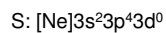
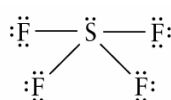


Formada de n unidades de isopreno



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

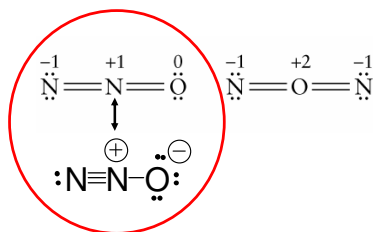
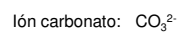
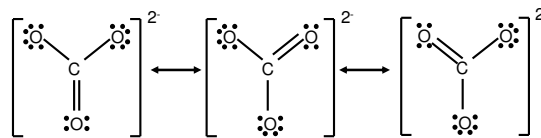
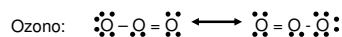


El azufre está rodeado de 10 electrones, dos de los cuales han de estar en un orbital 3d

¿existiría la molécula de OF₄?

Resonancia

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



Hay dos estructuras resonantes de N₂O. Una descripción más correcta de esta molécula va más allá de las estructuras de Lewis.

6.3 Descripción mecanocuántica del enlace molecular

Teoría de Orbitales Moleculares

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

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:

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

Formación del orbital molecular

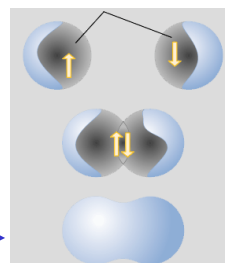
Orbitales atómicos



Solapamiento



Orbital molecular



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

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

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

Función de onda del Orbital molecular

Contribución de $1s_a$ a la función de onda molecular

Contribución de $1s_b$ a la función de onda molecular

Función de onda de orbitales atómicos

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

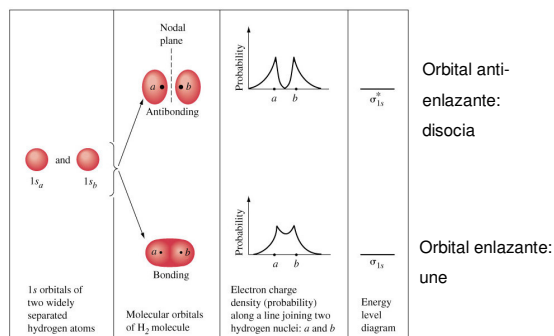
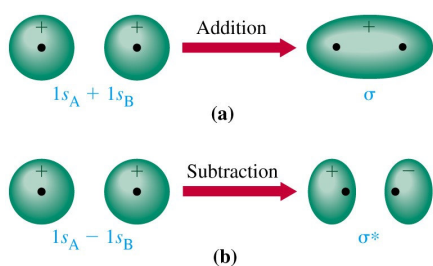
Para 2 orbitales atómicos, existen 2 posibilidades

Orbital enlazante

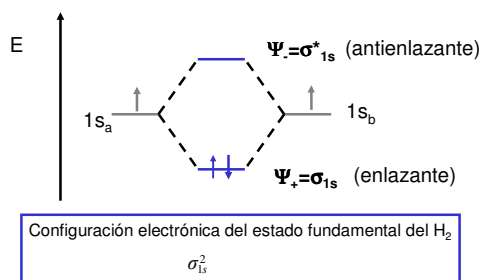
$$\Psi_+(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) + c_b 1s_b(\vec{r})$$

Orbital antienlazante

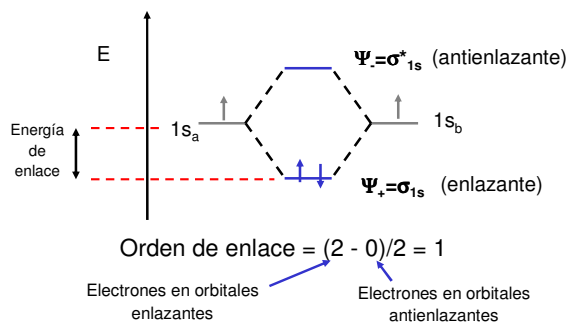
$$\Psi_-(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) - c_b 1s_b(\vec{r})$$



Configuraciones electrónicas moleculares



Energía de enlace y orden de enlace:

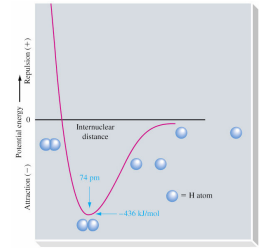
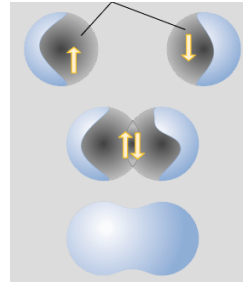


Tipos de orbitales moleculares:

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.

Formación de orbitales σ

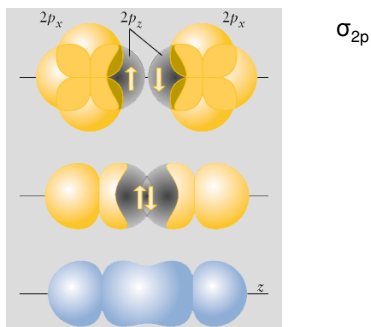
$\sigma_{1s}, \sigma_{2s}, \dots$



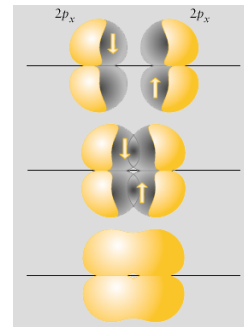
El enlace covalente es un enlace localizado y fuerte

$\uparrow$ longitud de enlace $\Rightarrow \downarrow$ Energía de Enlace

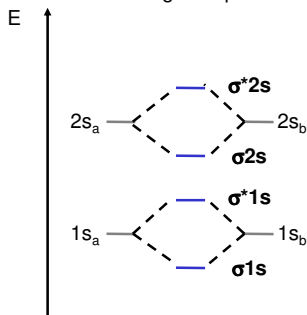
Más ejemplos de formación de orbitales σ



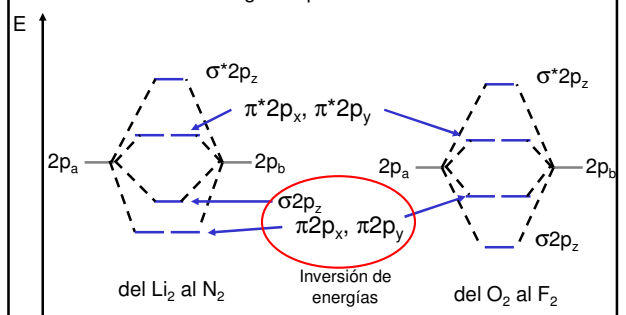
Formación de orbitales π

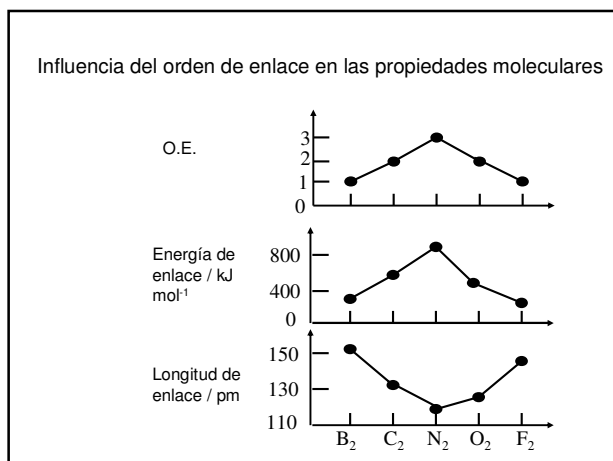
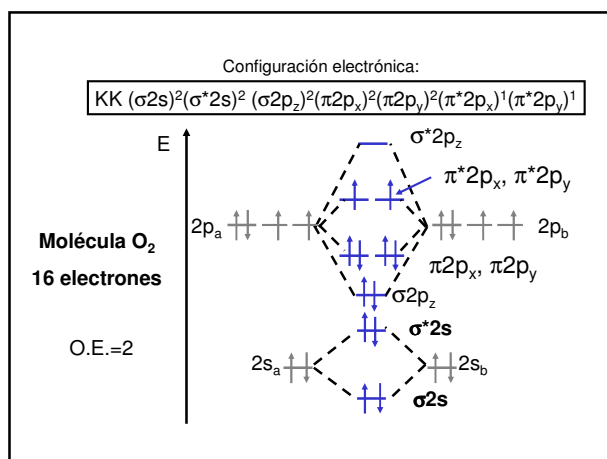
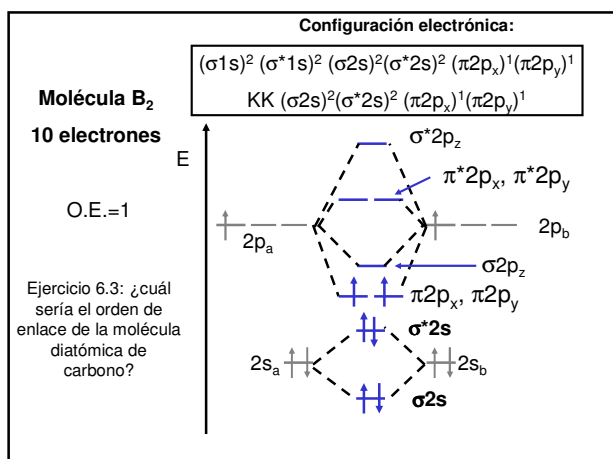


Solapamiento de orbitales s para elementos del segundo periodo



Solapamiento de orbitales p para elementos del segundo periodo



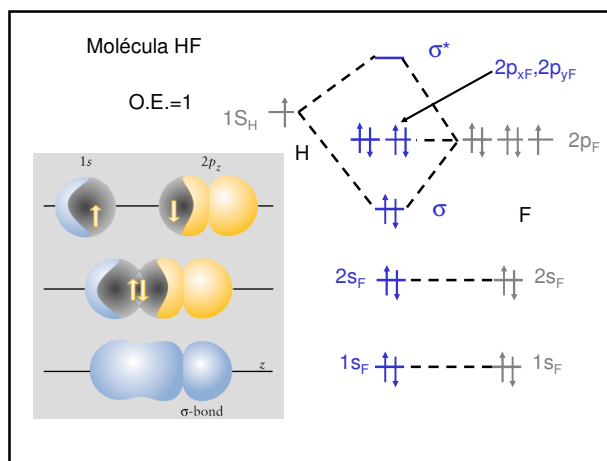
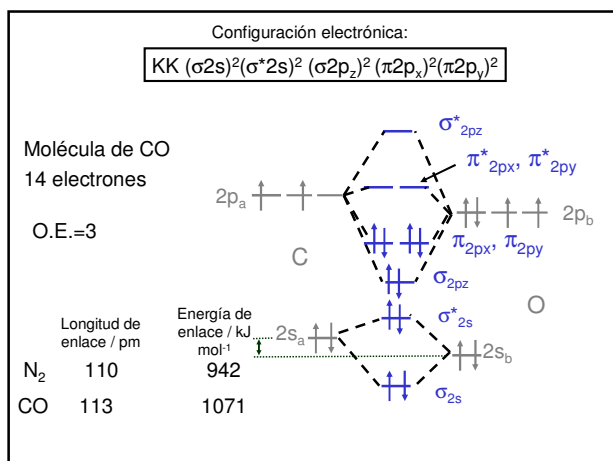


Moléculas diatómicas heteronucleares

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

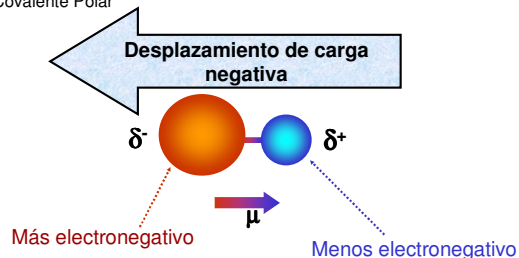
$$\Psi(\vec{r}) = c_a 1s_a(\vec{r}) + c_b 1s_b(\vec{r})$$

Si "a" más electronegativo que "b" $\rightarrow C_a > C_b$



6.5 Transición entre el enlace iónico y covalente

Cuando dos átomos distintos, y por tanto de distinta electronegatividad, se unen mediante un enlace covalente se origina una separación de carga: un momento dipolar (μ) $\Rightarrow$ Enlace Covalente Polar



La polaridad de un enlace se mide a partir de la magnitud de su MOMENTO DIPOLAR

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

Vector que va de la carga negativa a la positiva

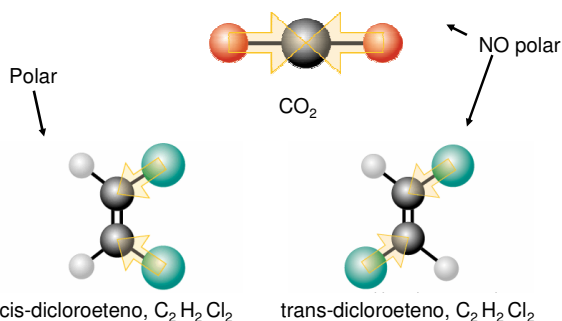
Una MOLÉCULA POLAR es aquella que tiene un MOMENTO DIPOLAR TOTAL (suma de los momentos de los enlaces) no nulo:

Unidades de momento dipolar:

En S.I. = C m

1 Debye (D): (4.80 D = $e^+ \times 1 \text{ \AA}$)

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



Enlace iónico frente a enlace covalente

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

Enlace no polar

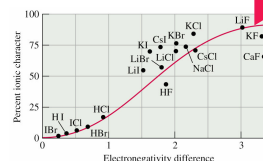
Enlace muy polar

MODELO
COVALENTE

Se incrementa la diferencia de electronegatividad

MODELO
IÓNICO
NaCl

Cl₂



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?