

TEMA - 04

- Enlace Químico
- Teoría de Lewis
- Geometría Molecular. Modelo RPECV.
- **Teoría del Enlace de Valencia (TEV).**

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

Racionalizar la **naturaleza de un enlace químico en una molécula**

Idea principal:

La Teoría del Enlace de Valencia describe la **formación de un enlace químico** como **solapamiento de orbitales atómicos** de dos átomos diferentes y ocupados por un solo electrón.

El solapamiento que da lugar a un enlace químico es lo que se verifica cuando los electrones se encuentran en la región de enlace.

Enlace Químico

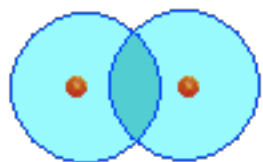
Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

Porque se forma un enlace químico?

La TEV supone que un **enlace** entre dos átomos se forma por **solapamiento de orbitales atómicos**, uno de cada átomo, siendo **dos el número de electrones que ocupan ambos orbitales**.

Un **enlace óptimo exige el máximo solapamiento** entre orbitales participantes, por lo que los solapamientos tienen que ocurrir entre **orbitales adecuados**.

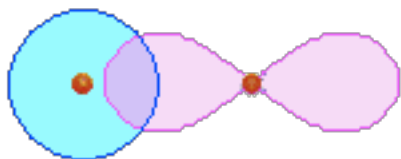
El **solapamiento máximo posible** conduce a la formación de los **enlaces más fuertes posibles**.



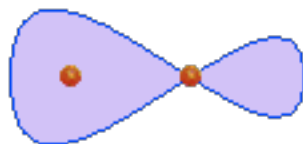
Superposición de orbitales s



Orbital molecular σ



Superposición de orbitales s y p



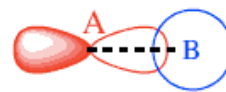
Orbital molecular σ



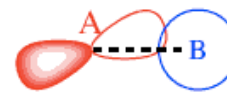
Superposición de orbitales p y p



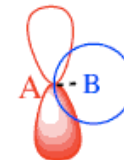
Orbital molecular σ



Máximo Solapamiento



Solapamiento intermedio



Solapamiento nulo

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

Un **enlace optimo** exige el **máximo solapamiento** entre **orbitales participantes**, por lo que los solapamientos tienen que ocurrir entre **orbitales adecuados**.

En muchos casos los **orbitales atómicos puros** no son adecuados para producir un solapamiento eficiente (**no tienen geometría adecuada**)

En estos casos en la formación de un enlace **no participa un orbital atómico puro** sino una **mezcla de orbitales atómicos adecuada (hibridación)** para que los **orbitales mezclados (híbridos)** se encuentren orientados en dirección del enlace (**adoptan geometría adecuada**).

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

*¿Cómo describe la TEV la formación de la **molécula de hidrogeno** H_2 ?*

Cuando **dos átomos de hidrogeno** se aproximan desde el infinito las nubes electrónicas se solapan.

Los **dos electrones** son atraídos simultáneamente por ambos núcleos.

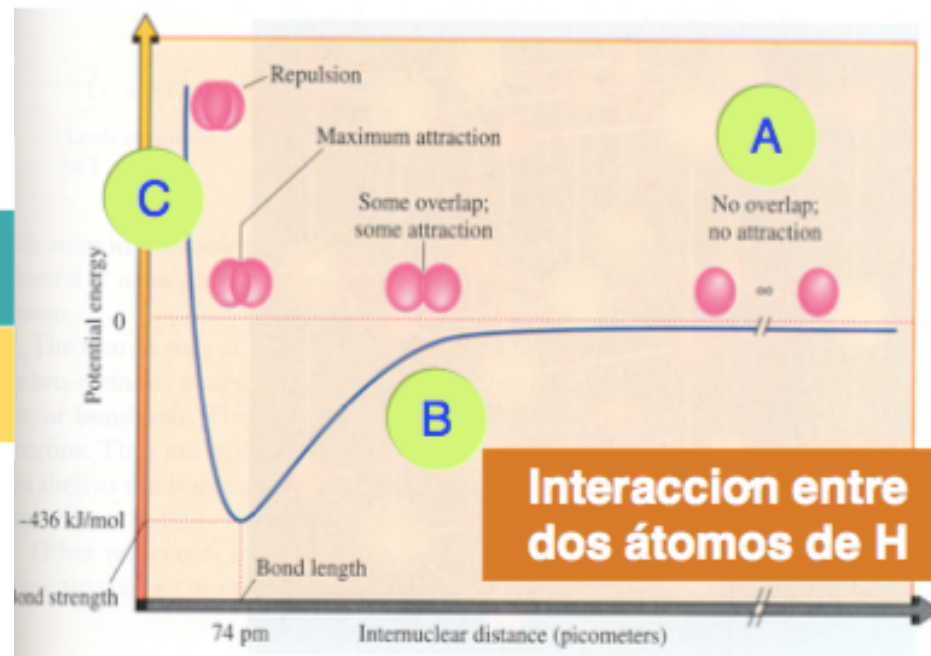
¿Qué hace que sea más estable la molécula H_2 respecto a los átomos separados?

La **densidad electrónica** concentrada entre los núcleos.

interacciones

Atractivas: los dos electrones son atraídos por ambos núcleos

Repulsivas: Entre los dos electrones y entre los dos núcleos



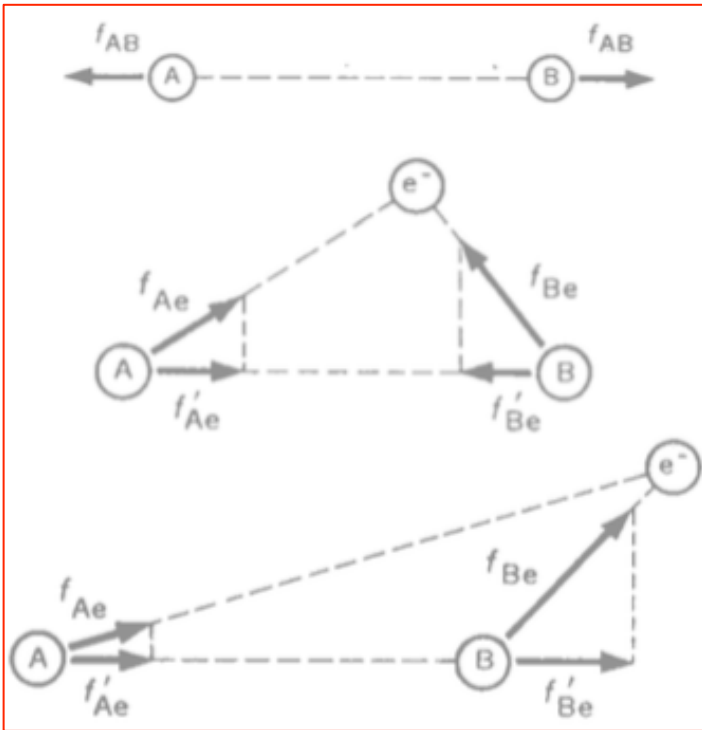
Hay una distancia (d_0) para la cual las fuerzas atractivas y repulsivas conducen a un mínimo de energía del sistema (d_0 =distancia de enlace H_2 , 74 pm)

La energía potencial es la energía de disociación del enlace H-H (436 kJ/mol)

Región de enlace y de antienlace

Consideremos la especie H_2^+ :

Las fuerzas en H_2^+



- ❑ Se genera H_2^+ cuando se somete H_2 a descargas eléctricas
- ❑ Datos experimentales: $E_D = 257,5 \text{ kJ/mol}$, $d_0 = 106 \text{ pm}$
- ❑ Sistema 1 electrón-2 núcleos
- ❑ Ecuación de ondas de Schrödinger se puede resolver exactamente para el ión-molécula H_2^+ (sistema monoelectrónico)

Fuerza repulsiva núcleo - núcleo tiende a separarlos

Posición del electrón que contribuye a mantener juntos los núcleos

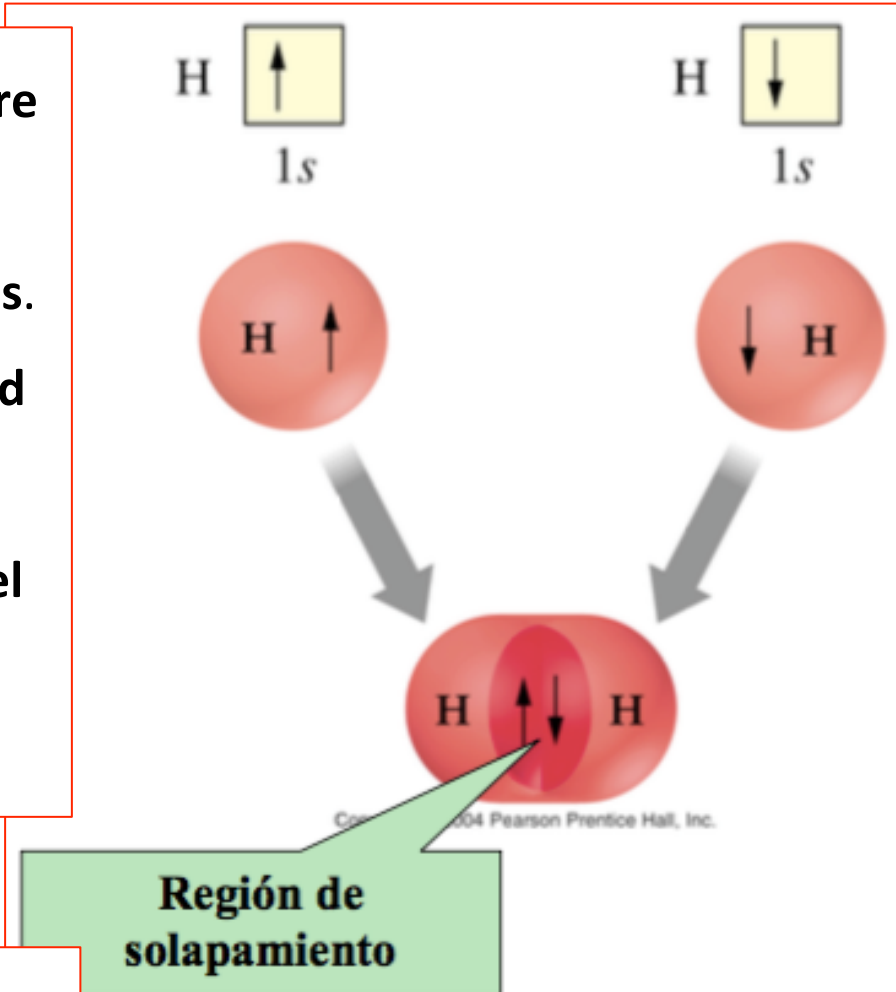
Posición del electrón que se opone al enlace

Los núcleos se mantienen unidos (a pesar de la repulsión entre ellos) porque los electrones ocupan **preferentemente la región de enlace** = SOLAPAMIENTO

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

- ◆ Según la TEV, un **enlace** se forma por **solapamiento entre orbitales atómicos** apropiados.
- ◆ Estos **orbitales atómicos** están normalmente **semillenos**.
- ◆ En la **región de enlace**, se produce una **elevada densidad electrónica**.
- ◆ Cuanto **mayor es el solapamiento mayor es la fuerza del enlace**.
- ◆ Es un modelo de **electrones localizados**.



Los electrones se encuentran entre los núcleos

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

*¿Cómo describe la TEV la formación de enlaces en las **moléculas poliatómicas**?*

=

Solapamiento de Orbitales Atómicos para formar Orbitales Moleculares

Ejemplo:

Molécula de PH_3



Solapamiento entre los **orbitales atómicos puros**.

No da resultados demasiado satisfactorios en general.

**Dos alternativas
para el solapamiento**

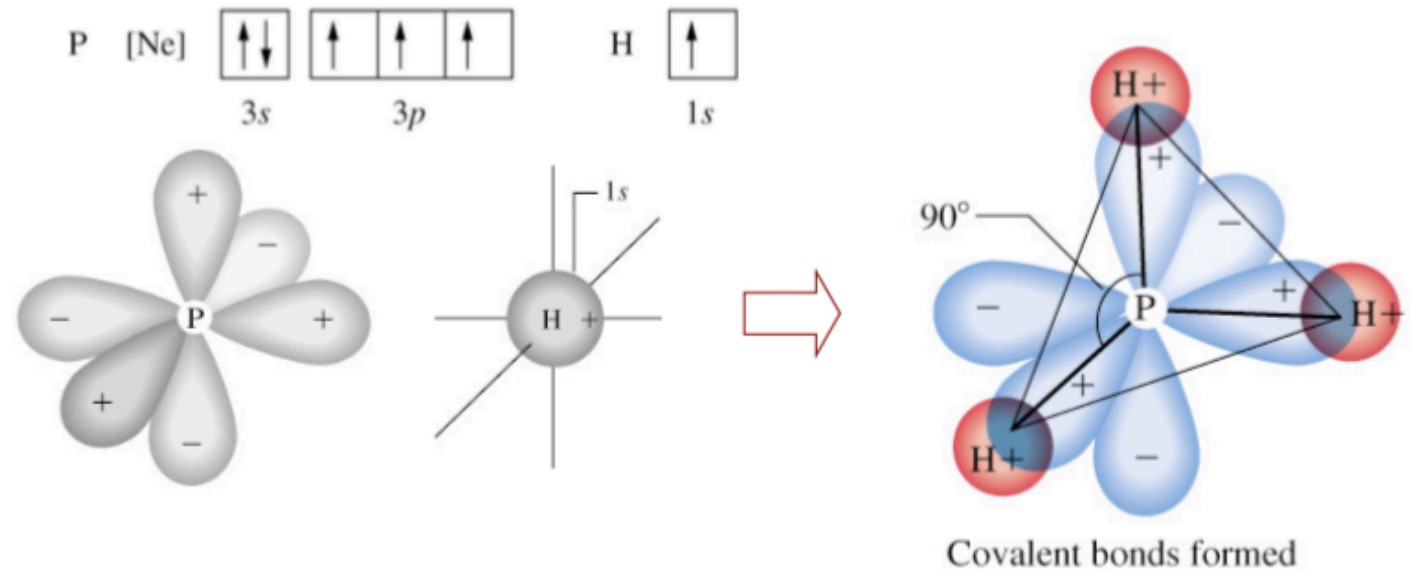


Hibridación de orbitales atómicos.

Construir orbitales híbridos a partir de los orbitales atómicos del átomo central
Solapar estos híbridos con los orbitales de los átomos periféricos.

Solapamiento entre orbitales atómicos en moléculas poliatómicas: Molécula de PH_3

- Parámetros estructurales de la molécula de PH_3 (datos experimentales):
 - Geometría molecular **tetraédrica**, forma **piramidal**
 - Ángulo de enlace H–P–H: **$93,5^\circ$**
- Podemos describir la molécula utilizando OA puros: 3p del P y 1s de los H



Molécula de PH_3

- Distribución electrónica:
 - Los 3e⁻ p del P y los 3e⁻ 1s de los H_a , H_b , H_c ocupan completamente los 3 OA del P
 - El par solitario del P se encuentra en el orbital 3s del P (ocupa la región espacial del 3s más alejada de las direcciones de enlace)
- Problema: incapaz de explicar la pequeña desviación del ángulo experimental $93,5^\circ$ en vez de 90°

Solapamiento entre orbitales atómicos en moléculas poliatómicas: Molécula de PH_3

- Modelo de **enlaces localizados**:
 - La mayor parte de **los electrones** de la molécula **permanecen en los mismos orbitales** que los que presenta el átomo aislado
 - Los **electrones de enlace** están localizados en la **región de solapamiento orbital**
 - Los **orbitales con lóbulos** (p, d, f) maximizan el solapamiento cuando el éste es **face-to-face**
- La **utilización de OA puros** funciona razonablemente bien para esta molécula pero...
¿podemos generalizar esta aproximación?

Molécula de H₂O

- Datos experimentales de la molécula H₂O:
 - Geometría molecular **angular**
 - Ángulo H-O-H= **104,5°**



Si utilizáramos OA puros, el ángulo de enlace sería de 90°, muy diferente del esperado (104.5°)

→ Cambio de estrategia ←

Debemos utilizar otro tipo de orbitales (otro tipo de funciones matemáticas)

ORBITALES HÍBRIDOS

→ Cambio de Estrategia ←

=

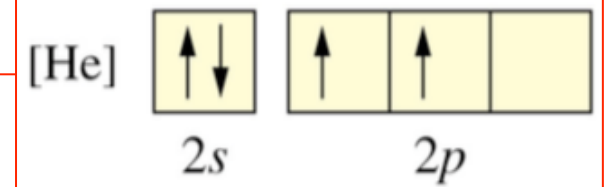
Hibridación de Orbitales

- Los OA no son mas que **expresiones matemáticas** de las ondas electrónicas de un átomo
- La hibridación es un **artificio matemático** que nos permite sustituir OA puros por otros cuyas energías son intermedias entre las de los OA que se hibridan
- Como todo los artificios matemáticos, **carece de sentido físico**

Molécula de CH₄

Orbitales atómicos puros del C en su estado fundamental:

- La molécula debería tener dos enlaces C–H
- Ángulo de enlace C-H sería de 90°



→ Podemos **hibridar los cuatro OA** de valencia del C ←

- los **cuatro OA** (s+3p) se convierten en **cuatro OA híbridos** nuevos
- los nuevos **OA híbridos tienen la misma energía** (degenerados) y **contienen un solo electrón** (regla de Hund)
- Esta **hibridación se denomina sp³**

Molécula de CH₄

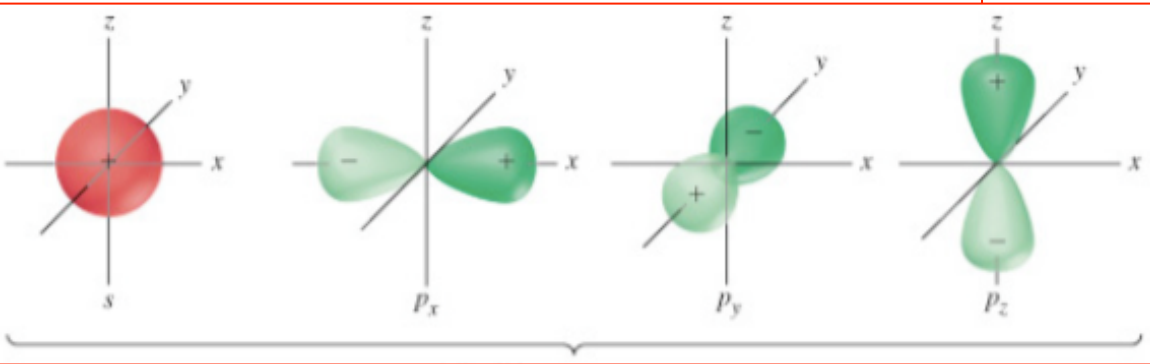
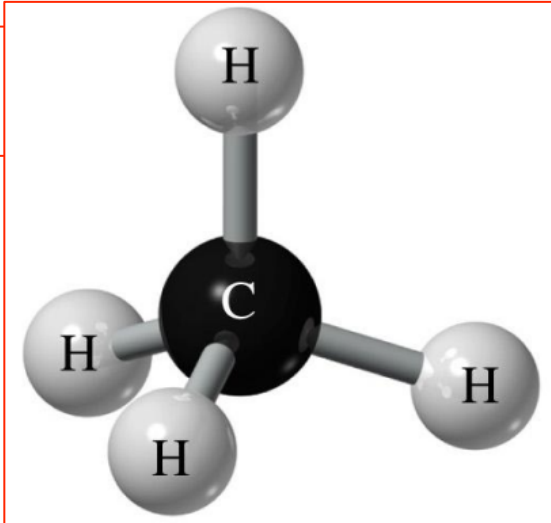
OM bicéntricos en CH₄ (híbridos sp³)

➤ Datos estructurales:

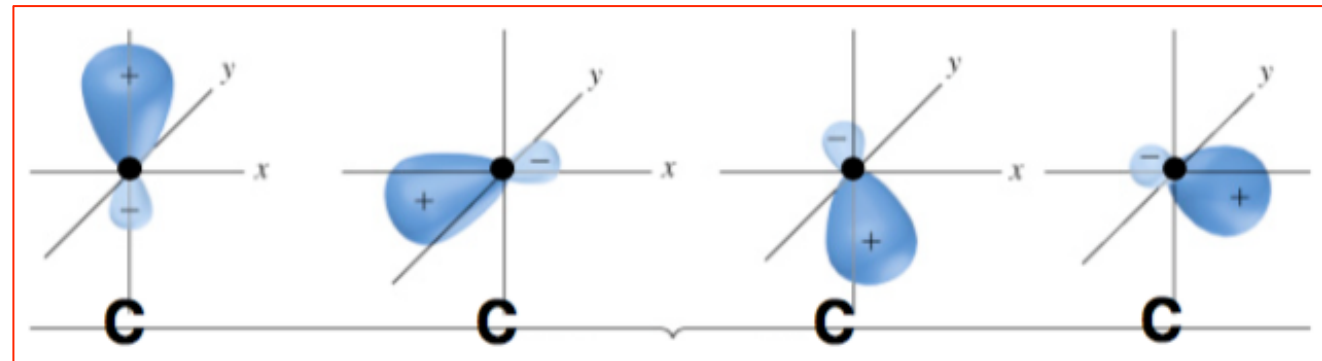
- 4 enlaces σ C-H equivalentes
- Geometría molecular **tetraédrica**
- ángulo H-C-H= **109,5°**

- **Objetivo:** Construir 4 orbitales híbridos de valencia del C que sean equivalentes (ángulo tetraédrico 109,5°)

- **Estrategia:** Combinar los OA 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z del carbono para:
- generar 4 Orbitales Híbridos sp³
 - formando ángulos de 109,5°

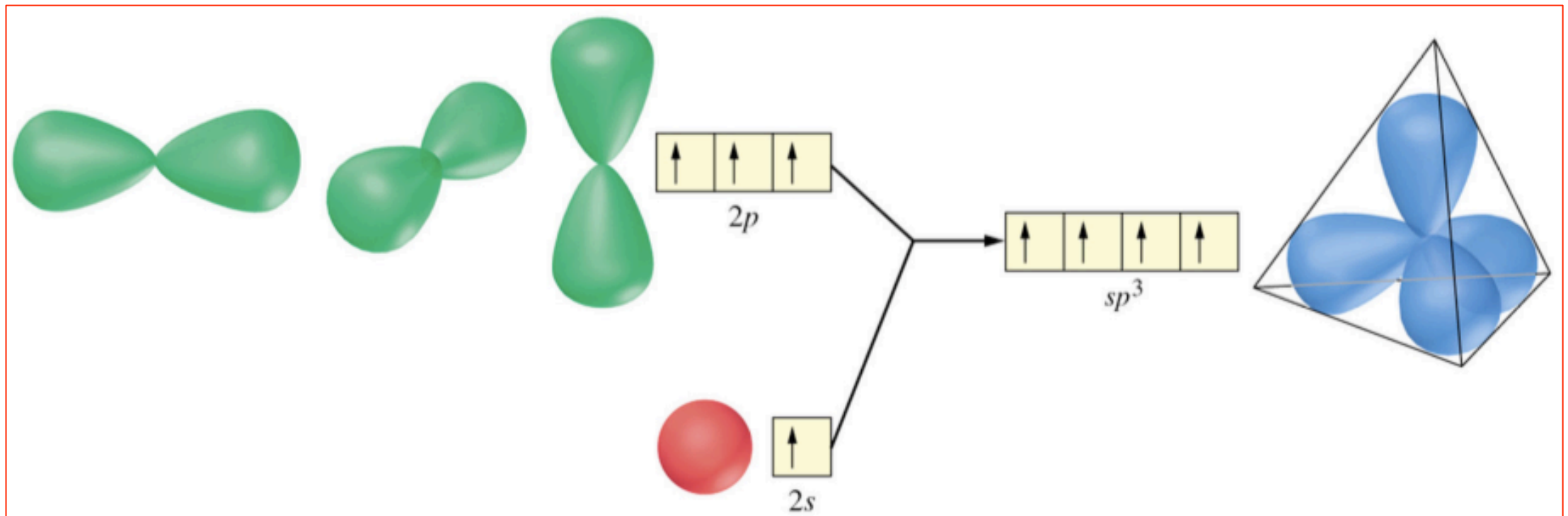


OA “puros” 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z del carbono



OH sp³ del carbono

Hibridación sp^3



Cuatro AOs ...

... forman cuatro nuevos AOHs.

Hibridación sp^3 : CH_4 y NH_3

Características de los OH formados:

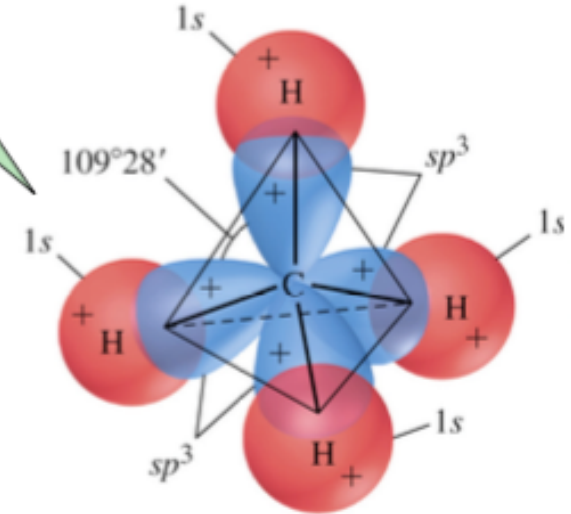
- 4 orbitales atómicos híbridos (ángulo $109,5^\circ$)
- cada orbital híbrido tiene $1/4$ de carácter s y $3/4$ de carácter p

CH_4 - Formación de los OM bicéntricos C-H:

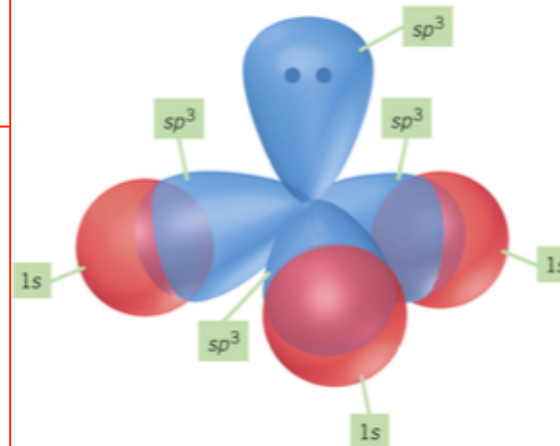
Cada híbrido sp^3 se solapa con un orbital 1s de H

- 4 OM σ enlazantes
- Cada OM σ localizado C-H, ocupado por $2e^-$

En metano, cada orbital híbrido es un orbital enlazante



En el NH_3 , uno de los orbitales híbridos contiene el par solitario centrado en el N



OM bicéntricos en BH_3 (híbridos sp^2)

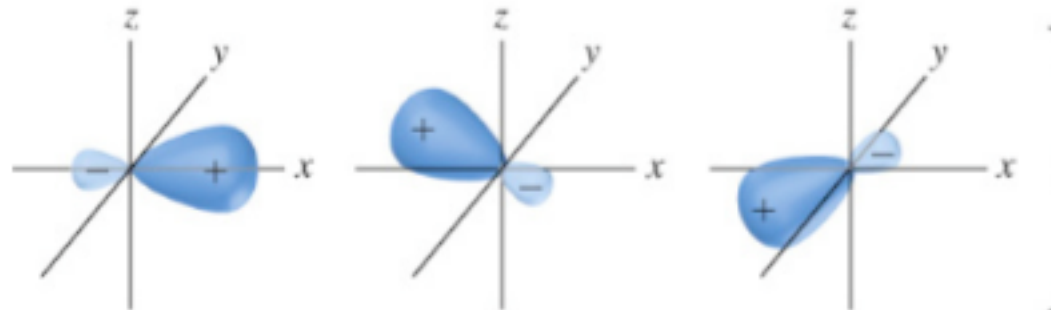
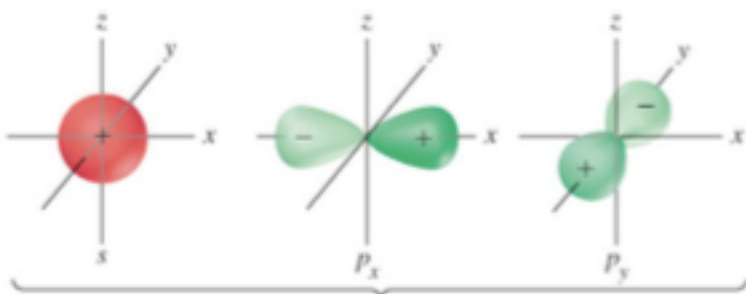
Datos estructurales:

- Fragmento del diborano (B_2H_6), detectado mediante espectrometría de masas
- Molécula triangular plana (equilátera)
- Ángulo H-B-H = 120°

Objetivo: construir 3 OH de valencia del B que sean equivalentes en el plano xy (ángulos 120°)

Estrategia: combinando (hibridando) los OA 2s, 2px y 2py del B para de este modo:

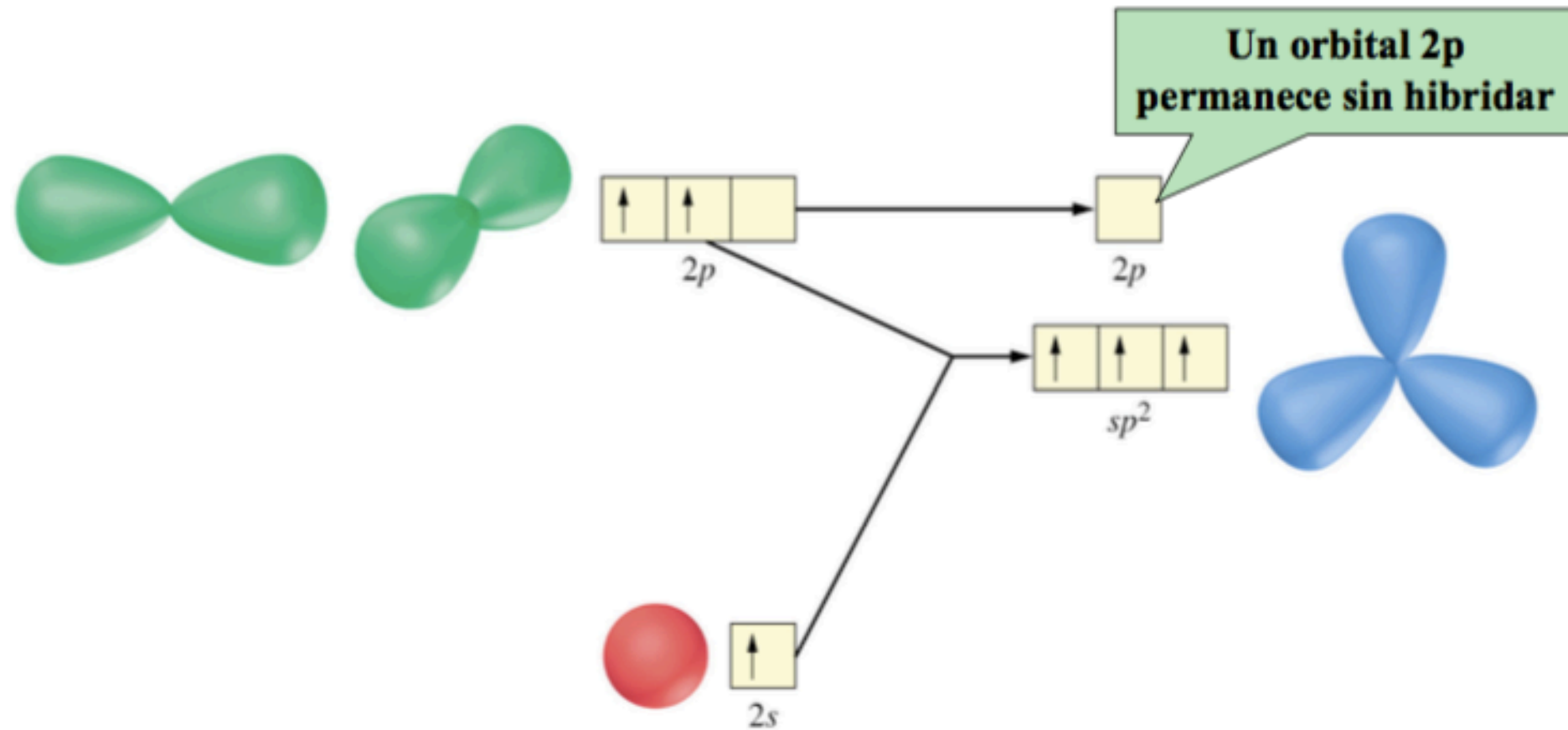
- generar 2 OH sp^2 en el plano xy
- formando ángulos de 120°



OH sp^2 del boro

OA “puros” 2s, 2px y 2py del boro

Hibridación sp^2

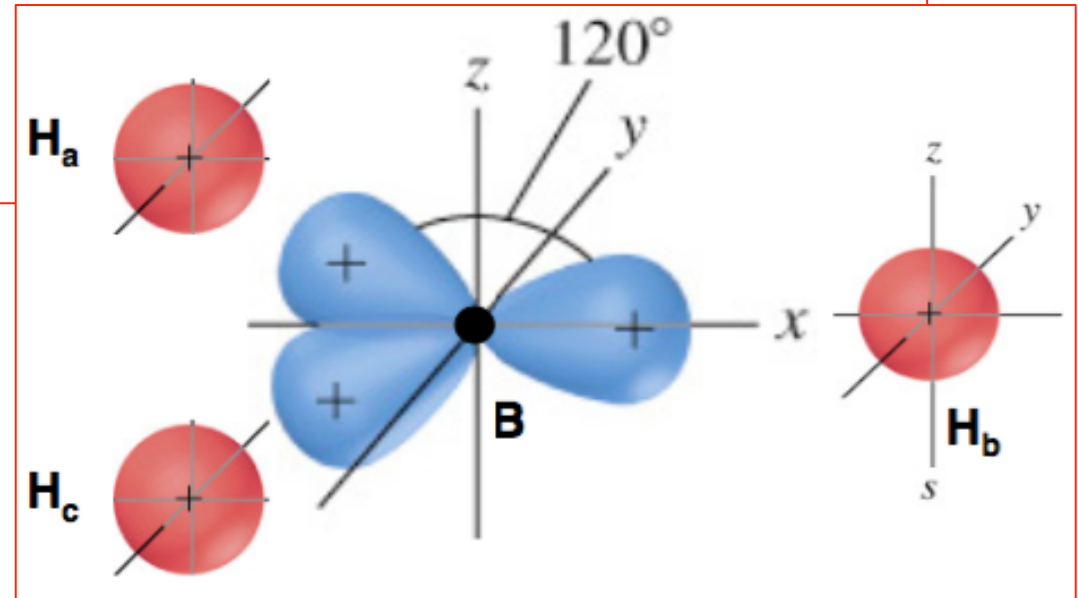
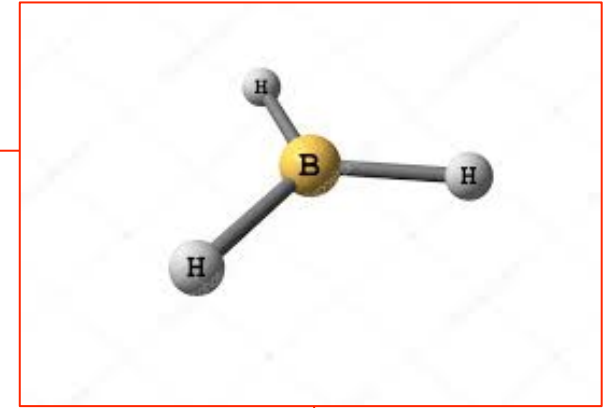


3 OA se combinan para dar ...

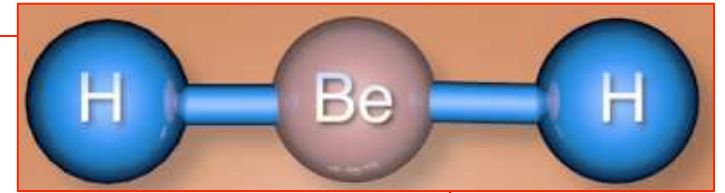
... tres orbitales híbridos.

OM bicéntricos en BH_3 (híbridos sp^2)

- **Los OH generados tienen las siguientes características:**
 - 3 orbitales atómicos híbridos equivalentes en el plano xy
 - cada orbital híbrido tiene $1/3$ de carácter s y $2/3$ de carácter p
- **El OA p_z no implicado en la hibridación mantiene su identidad (perpendicular al plano xy)**
- **Cada híbrido sp^2 se solapa con un orbital $1s$ de H**
 - 3 OM σ enlazantes
 - Cada OM σ localizado B-H, ocupado por $2e^-$



Híbridos sp: molécula BeH_2



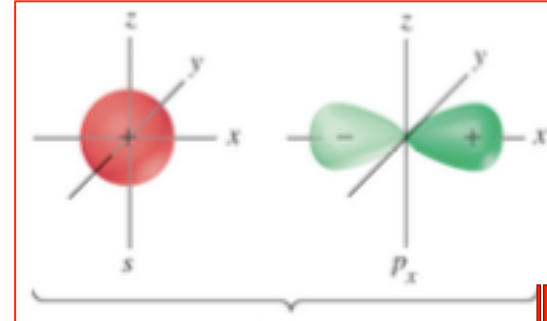
➤ *Datos estructurales:*

- molécula **lineal**, ángulo H-Be-H= **180°**
- ambos enlaces Be-H idénticos

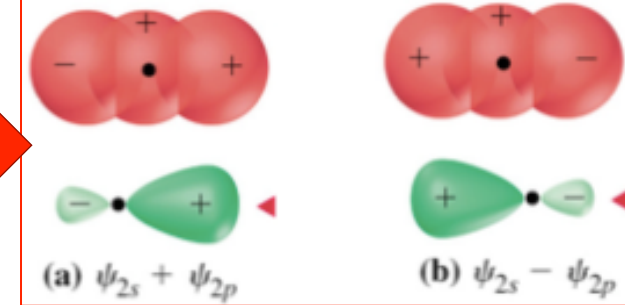
➤ *Construcción de orbitales híbridos:*

Combinamos los OA 2s y 2p_x del Be para de este modo:

- generar 2 orbitales híbridos sp
- dirigidos según el eje internuclear



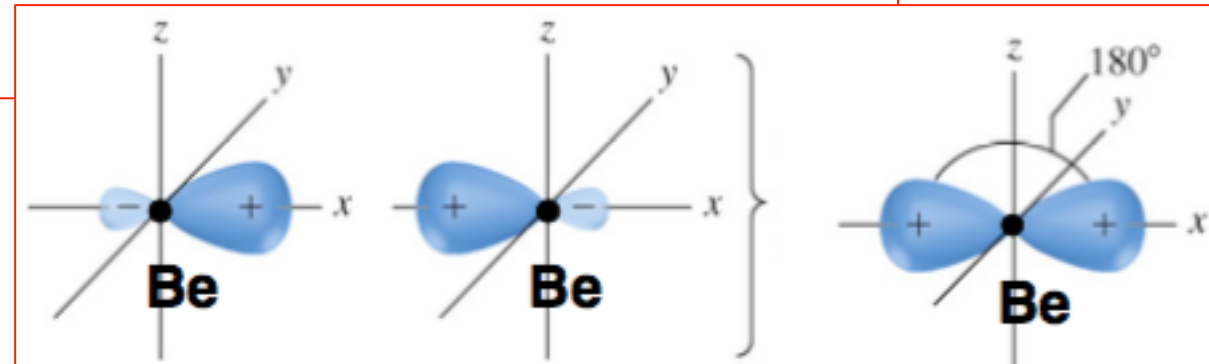
OA "puros" 2s y 2p_x del Be



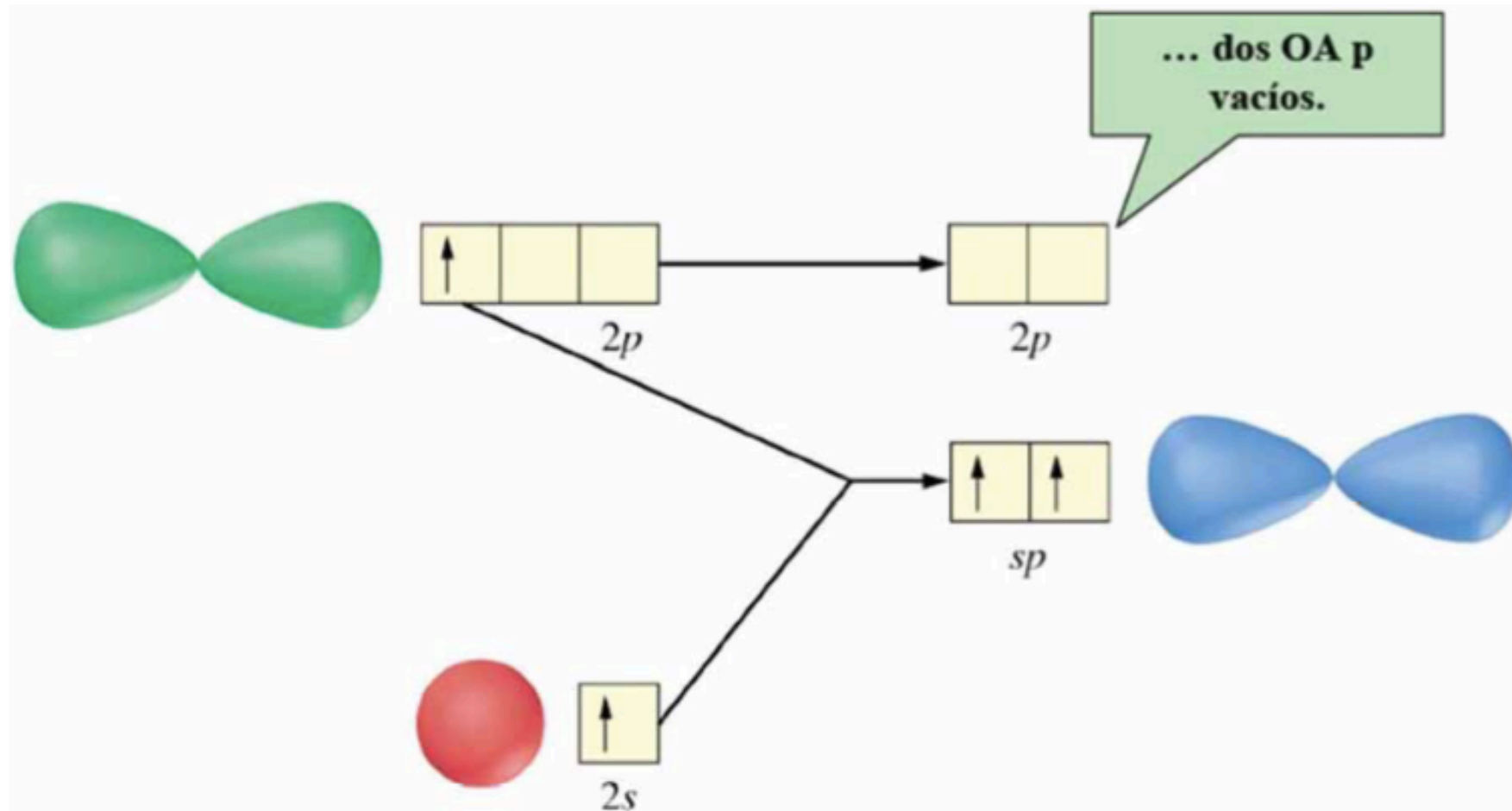
- Los orbitales atómicos híbridos **se generan por combinación matemática** (adición/sustracción) de las **funciones de onda que describen los OA puros** del Berilio

→ Cada OH tiene 50% de carácter s y 50% de carácter p ←

- Los OA no hibridados (p_z y p_y) **mantienen su identidad**



Esquema de hibridación sp para el B

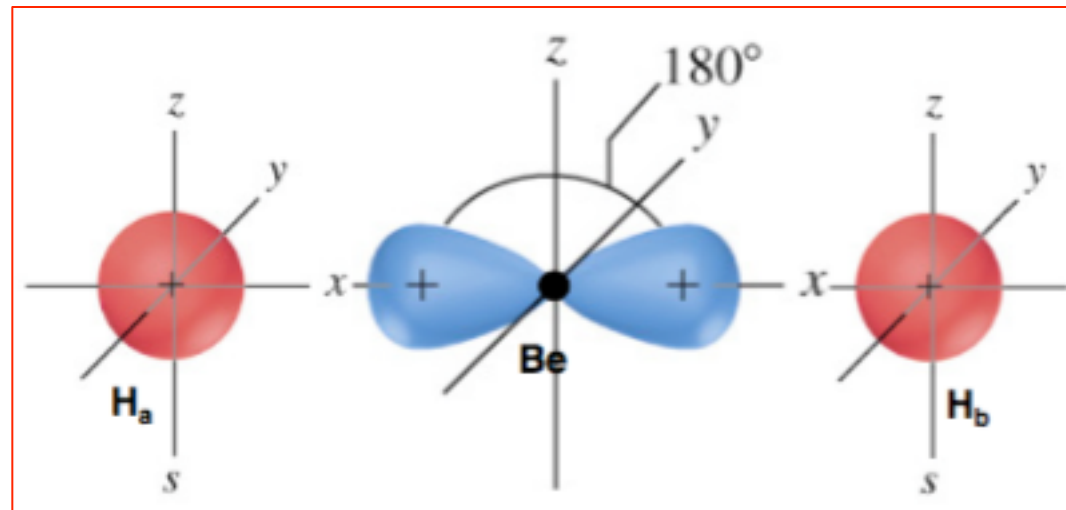


Dos orbitales atómicos se combinan para dar...

... dos OA híbridos ...

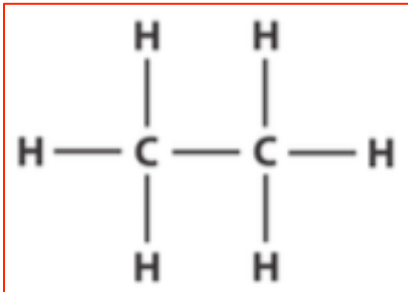
Formación de enlaces bicéntricos en el BeH_2 (híbridos sp)

- Cada híbrido sp_x se solapa con un orbital $1s$ de H
- Cada OM σ localizado Be-H, ocupado por $2e^-$
- El Be tiene 2 OA no utilizados vacíos (p_z y p_y)
- El BeH_2 es un aceptor electrónico (ácido de Lewis)



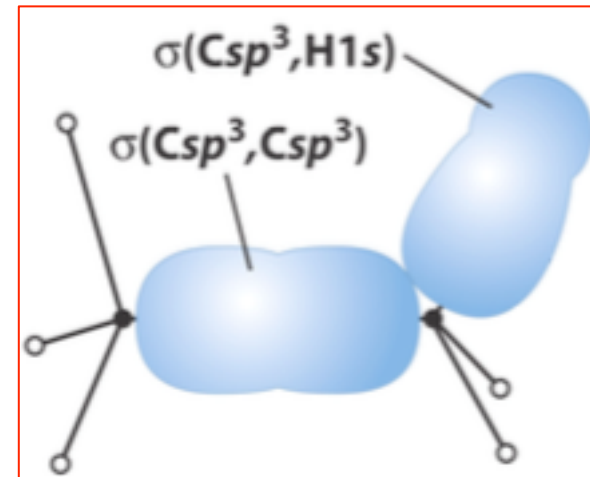
Molécula de etano

Cuando hay mas de un átomo central nos concentramos sobre cada átomo y le aplicamos VSEPR

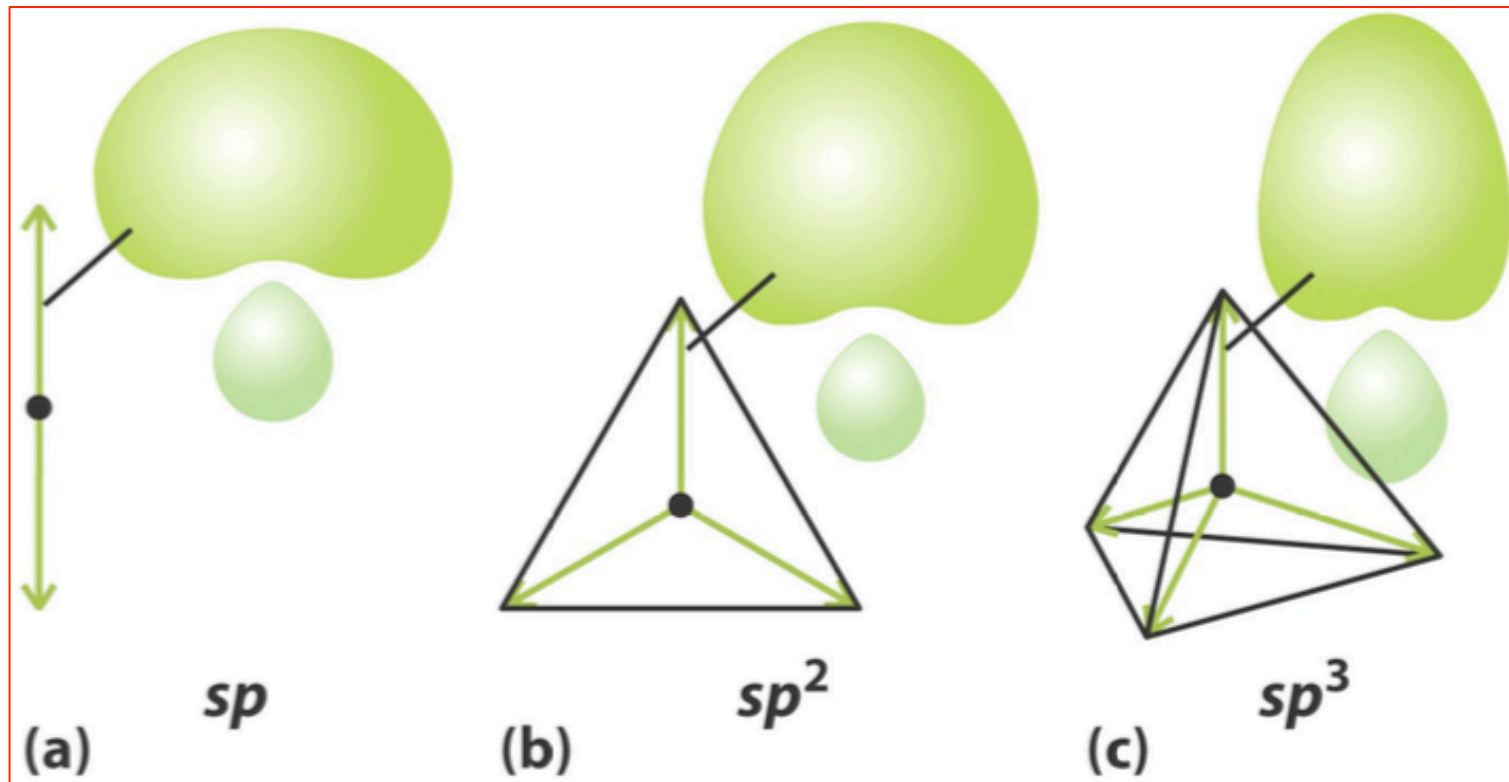


CH3CH3, etano

Los dos C son centrales



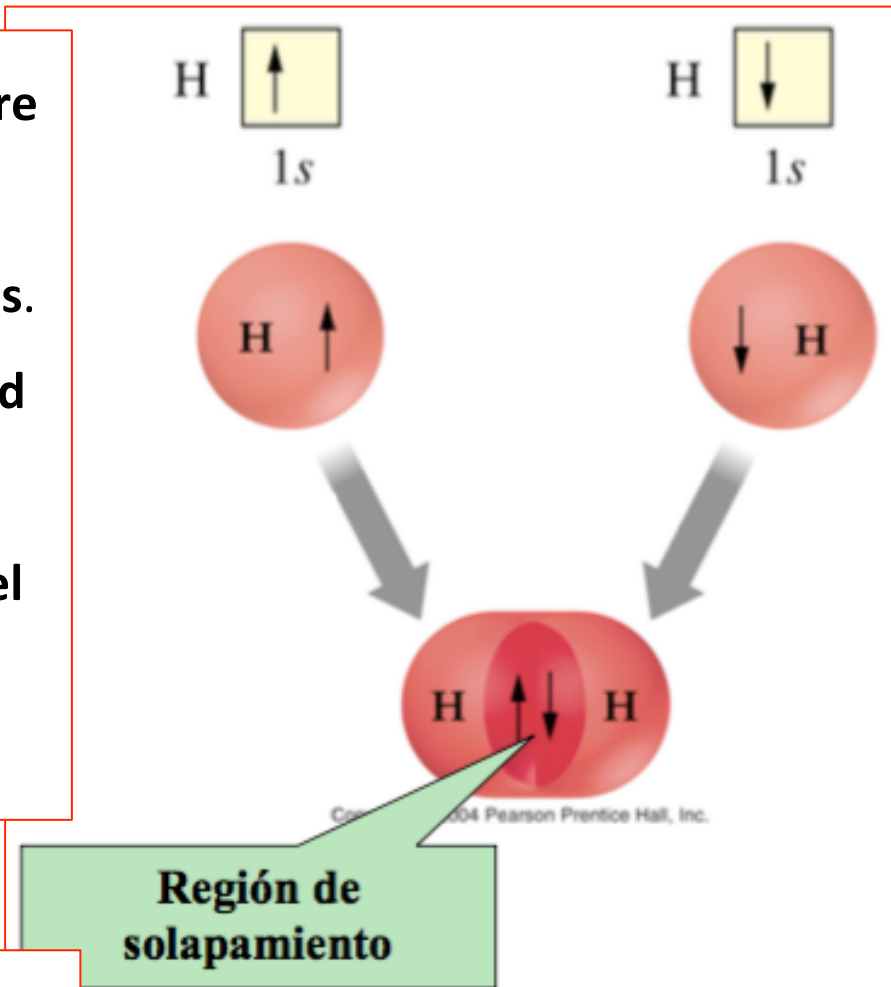
Modelos de hibridación para el C



Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

- ◆ Según la TEV, un **enlace** se forma por **solapamiento entre orbitales atómicos** apropiados.
- ◆ Estos **orbitales atómicos** están normalmente **semillenos**.
- ◆ En la **región de enlace**, se produce una **elevada densidad electrónica**.
- ◆ Cuanto **mayor es el solapamiento mayor es la fuerza del enlace**.
- ◆ Es un modelo de **electrones localizados**.



Los electrones se encuentran entre los núcleos

Enlace Químico

Teoría del Enlace de Valencia (TEV)

*¿Cómo describe la TEV la formación de enlaces en las **moléculas poliatómicas**?*

=

Solapamiento de Orbitales Atómicos para formar Orbitales Moleculares

**Dos alternativas
para el solapamiento**

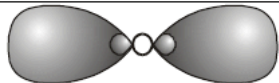
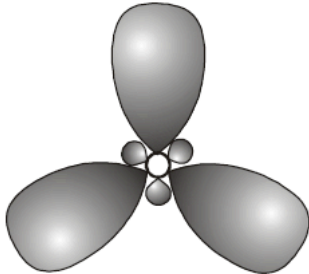
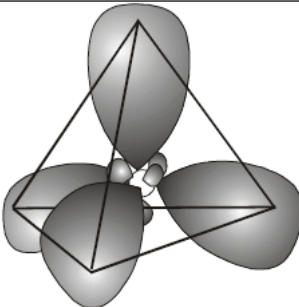
Solapamiento entre los **orbitales atómicos puros**.
No da resultados demasiado satisfactorios en general.

Ejemplo:
Molécula de PH_3

Hibridación de orbitales atómicos.

Construir orbitales híbridos a partir de los orbitales atómicos del átomo central
Solapar estos híbridos con los orbitales de los átomos periféricos.

Orbitales híbridos conteniendo orbitales s y p

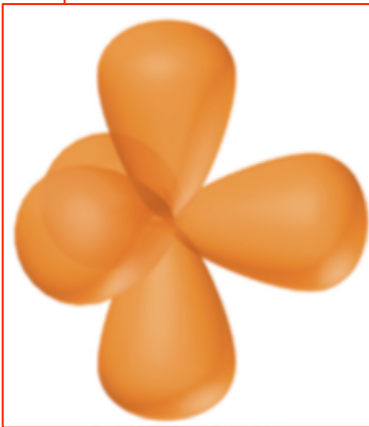
Tipo	Orbitales implicados	Geometría	Orbitales híbridos	Ángulos (suponiendo todos los enlaces iguales)	Ejemplos
sp	1 orb s + 1 orb p	Lineal (digonal)		180°	BeCl ₂ , CO, CO ₂
sp ²	1 orb s + 2 orb p	Triangular (trigonal)		120°	BF ₃ , HCHO
sp ³	1 orb s + 3 orb p	Tetraédrica (tetragonal)		109,5°	H ₂ O, NH ₃ , CH ₄ , CCl ₄

Orbitales híbridos conteniendo orbitales d

Esta hibridación permite explicar el enlace en moléculas con cuyo átomo central presenta un octete expandido

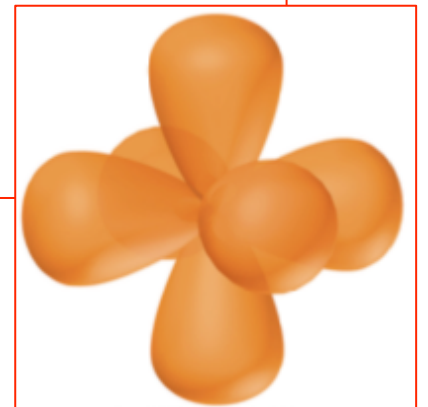
Combinando **1 orbital s + 3 orbitales p + 1 orbital d = híbrido sp^3d**

Esta hibridación **distribuye los OH** en una **bipirámide trigonal**



Combinando **1 orbital s + 3 orbitales p + 2 orbitales d = híbrido sp^3d^2**

Esta hibridación **distribuye los OH** en un **octaedro**



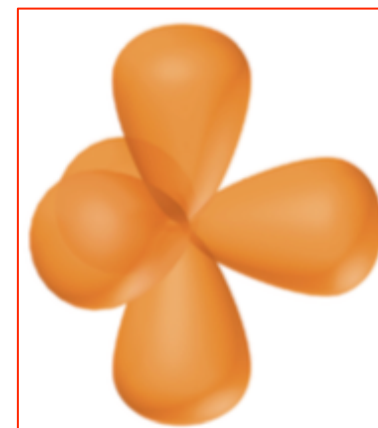
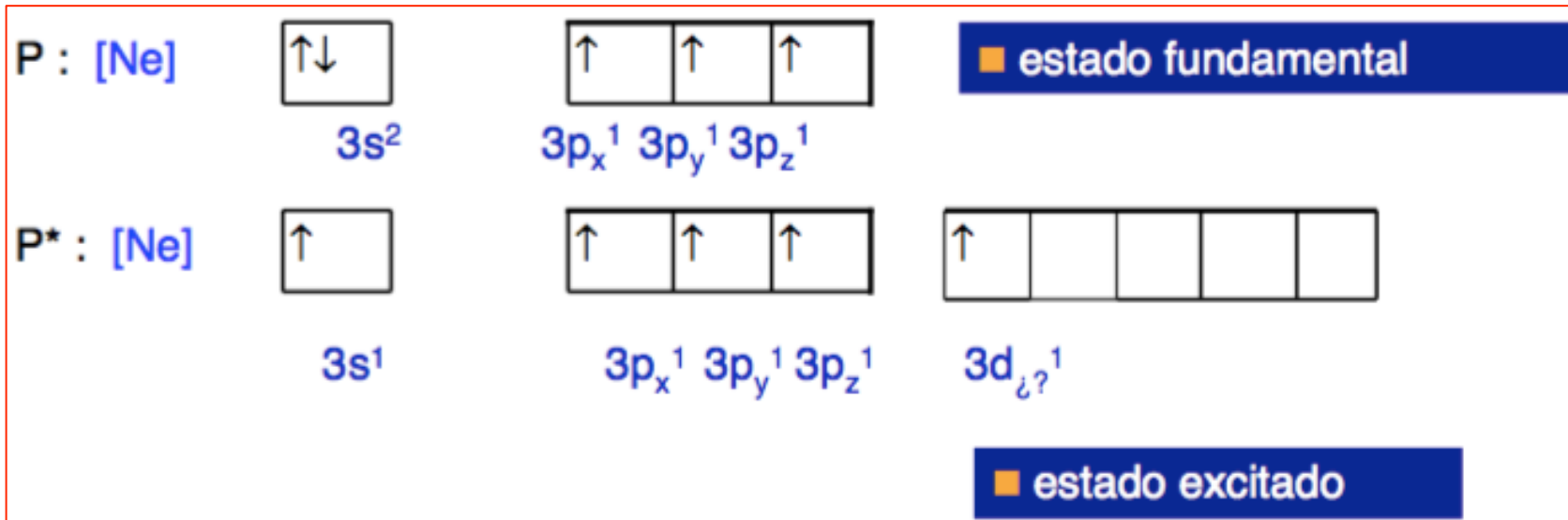
Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5

Datos estructurales:

- **Bipirámide trigonal:** distancias axiales y ecuatoriales no idénticas
- Ángulos: $(X-P-X)_{ec}=120^\circ$
 $(X-P-X)_{ax}=90^\circ$

¿Orbitales híbridos
a generar?: 5

	$d(O-X_{ax})$	$d(O-X_{ec})$
PF_5	1,577	1,534
PCl_5	2,140	2,02
AsF_5	1,711	1,656

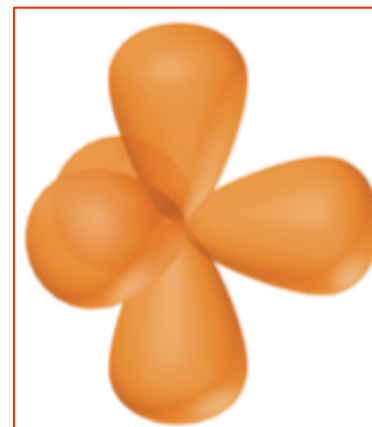
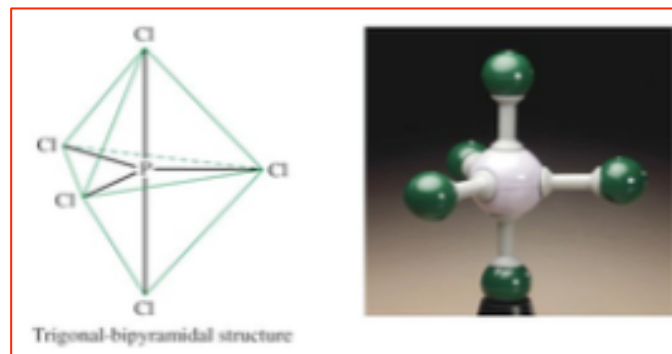
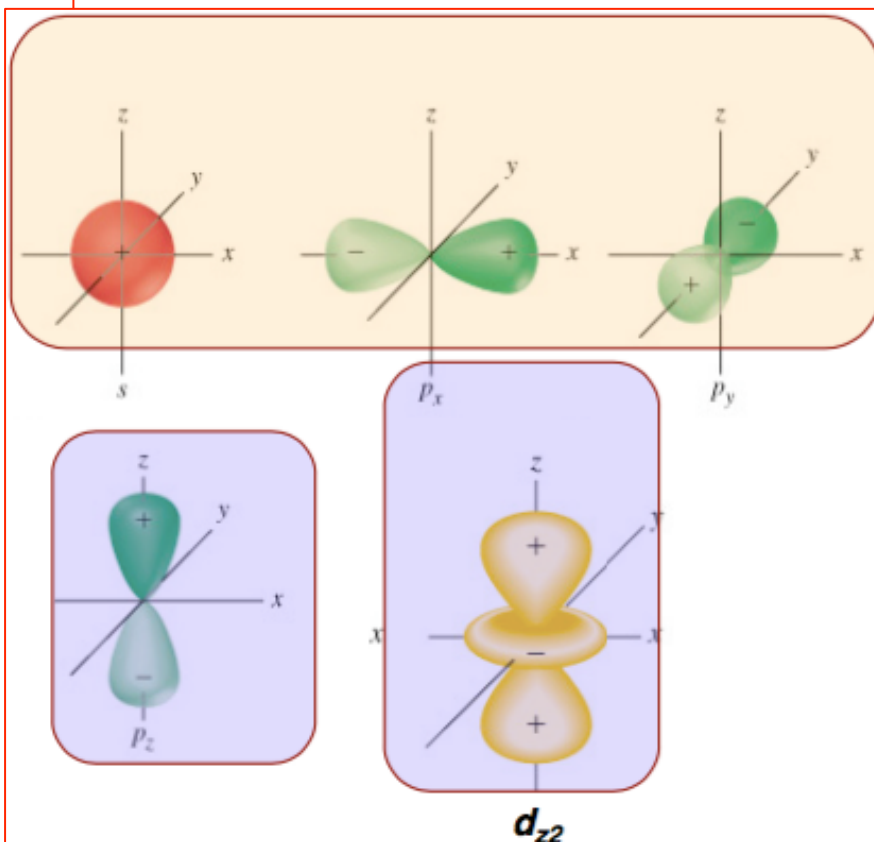


Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5

Orbitales híbridos

Para los **enlaces ecuatoriales**: 3 orbitales híbridos sp^2 : $s + p_x + p_y$

Para los **enlaces axiales**: 2 orbitales híbridos pd : $p_z + d_{z^2}$



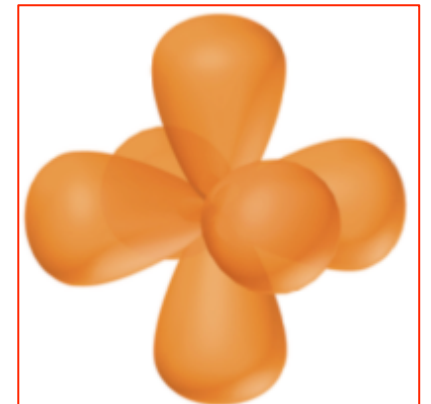
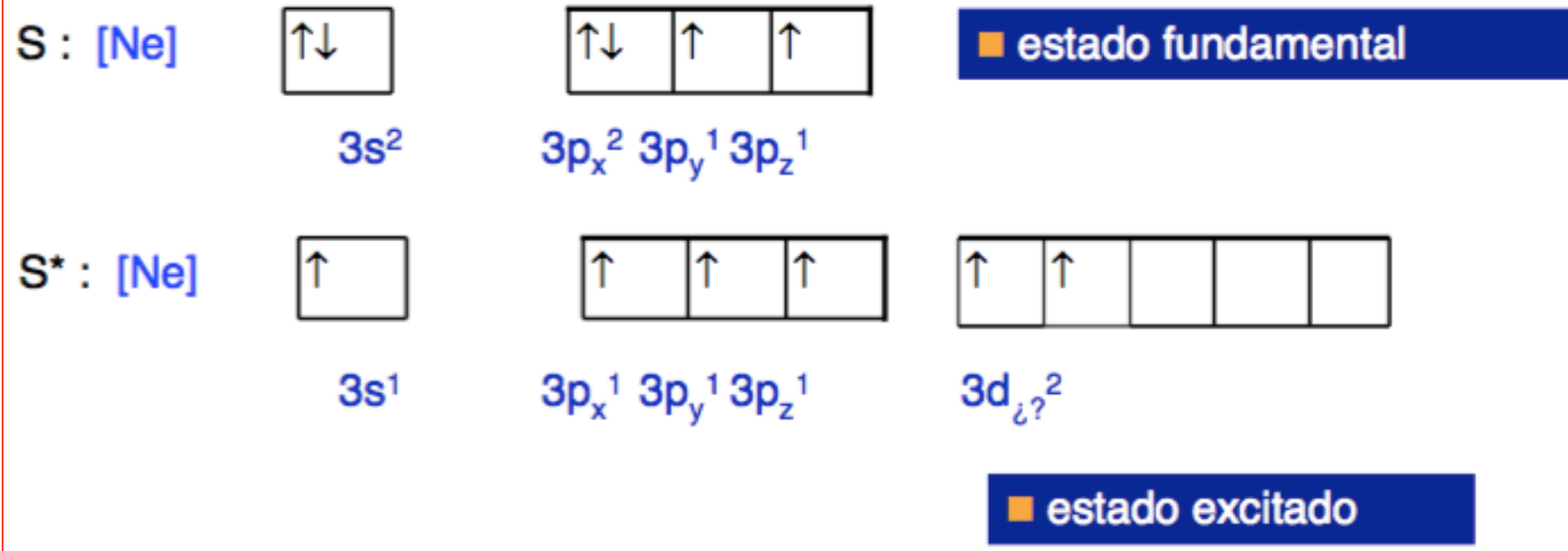
Orbitales híbridos sp^3d^2 : SF_6

Datos estructurales:

- Ángulo F–S–F = 90°
- Molécula **octaédrica**

¿Orbitales híbridos a generar?: 6

Seis orbitales híbridos equivalentes: sp^3d^2



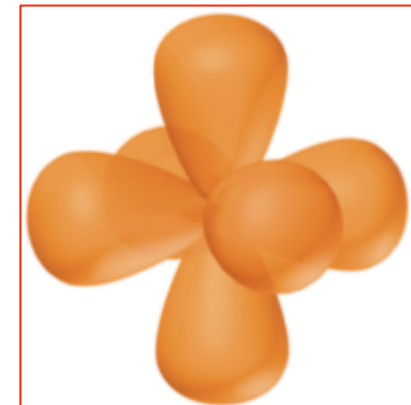
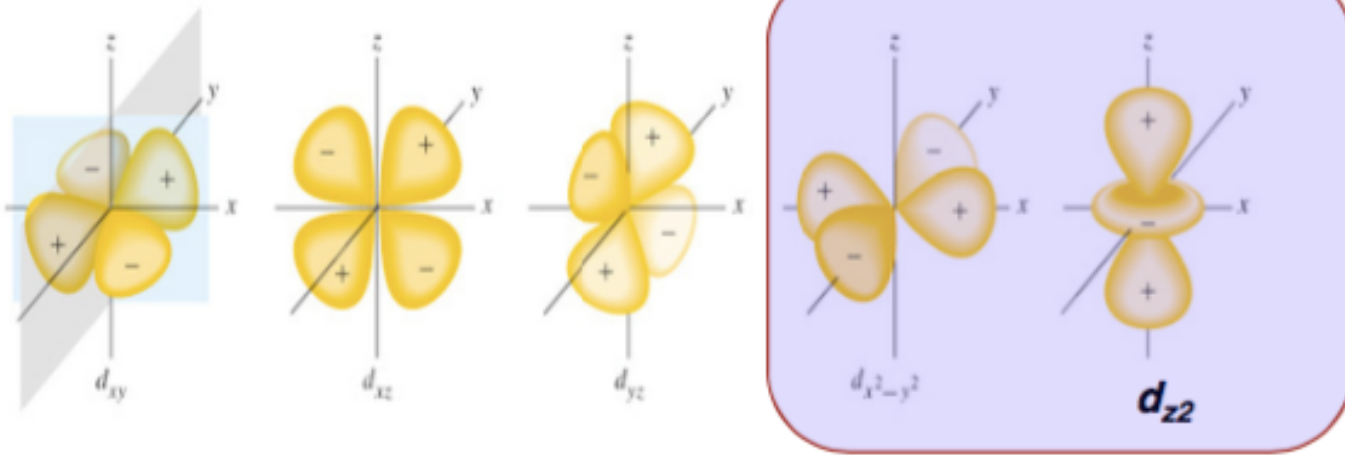
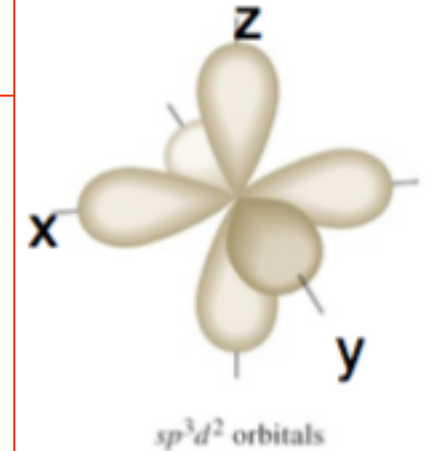
Orbitales híbridos sp^3d^2 : SF_6

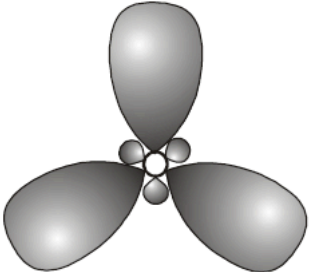
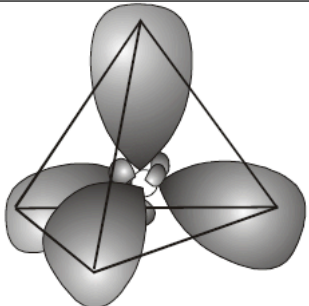
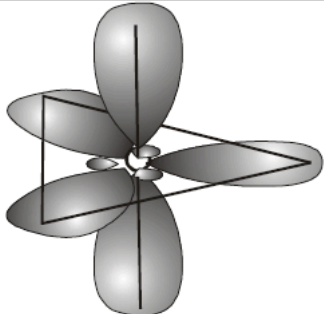
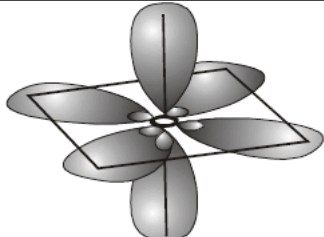
¿Orbitales d utilizados?: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Orbitales Moleculares localizados

Cada híbrido sp^3d^2 se solapa con un OA p semilleno de cada F:

- 6 OM σ **enlazantes** llenos
- 6 OM σ^* **antienlazantes** vacíos



Tipo	Orbitales implicados	Geometría	Orbitales híbridos	Ángulos (suponiendo todos los enlaces iguales)	Ejemplos
sp	1 orb s + 1 orb p	Lineal (digonal)		180°	BeCl ₂ , CO, CO ₂
sp ²	1 orb s + 2 orb p	Triangular (trigonal)		120°	BF ₃ , HCHO
sp ³	1 orb s + 3 orb p	Tetraédrica (tetragonal)		109,5°	H ₂ O, NH ₃ , CH ₄ , CCl ₄ .
sp ³ d	1 orb s + 3 orb p + 1 orb d	Bipirámide trigonal		90° , 120°	PF ₅
sp ³ d ²	1 orb s + 3 orb p + 2 orb d	Octaédrica		90°	SF ₆

Hibridación y forma molecular

Hibridación y forma molecular

Hibridacion	sp	sp ²	sp ³	OA p (puros)
Ángulo entre OH	180°	120°	109,5°	90°
Caracter p	50%	66%	75%	100%

Orbitales híbridos y enlaces múltiples

Enlaces múltiples

➤ Los enlaces covalentes formados por solapamiento de orbitales frontales se denominan enlaces sigma (σ).

◆ Todos los enlaces sencillos son sigma.

➤ Un enlace formado por un solapamiento paralelo de orbitales, denominados enlaces pi (π).

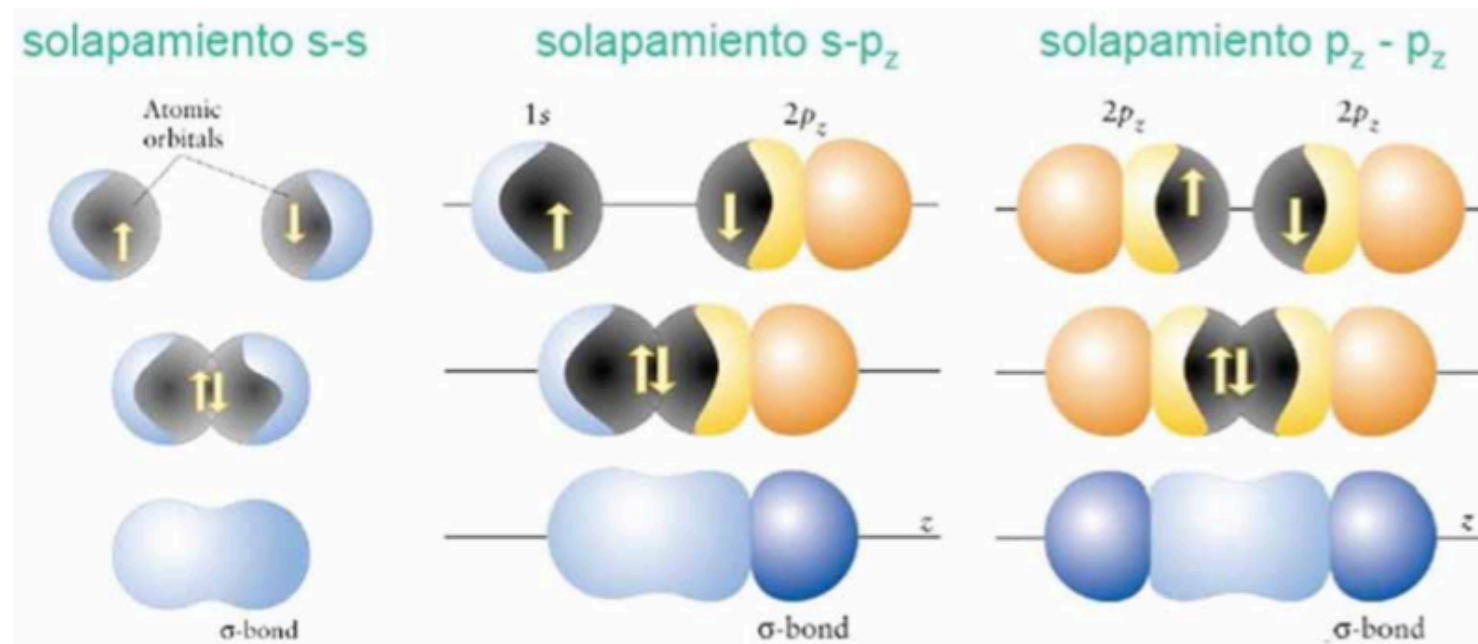
◆ Un **doble enlace** está formado por un **enlace sigma y otro pi**.

◆ Un **triple enlace** está formado por un **enlace sigma y dos enlaces pi**.

Tipos de enlace según su simetría

Enlace sigma:

El solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la **máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos**. Solapamiento face-to-face. Simetría cilíndrica.

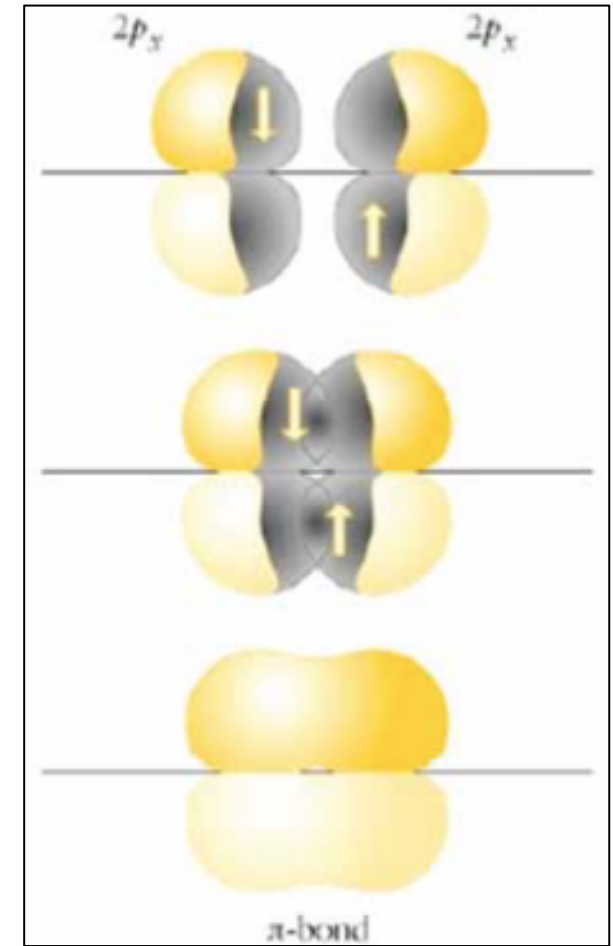


Tipos de enlace según su simetría

Enlace pi

Enlace pi: el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la **máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos**. Solapamiento lateral.

Dado que el **solapamiento lateral es menos eficaz** que el frontal, **los enlaces pi son más débiles que los sigma**.



Moléculas con enlace π localizado C_2H_4

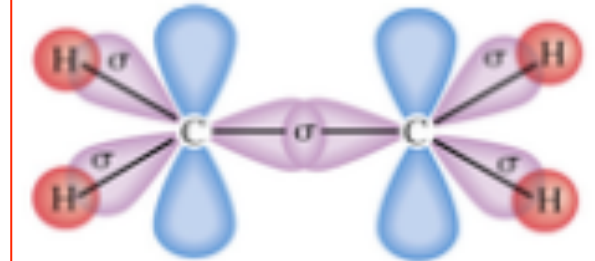
Formación de enlaces σ en C_2H_4

Cada átomo de carbono:

usa **híbridos " sp^2 "** (sp_xp_y) para los enlaces C-C y C-H (plano xy)

5 enlaces σ en el plano xy:

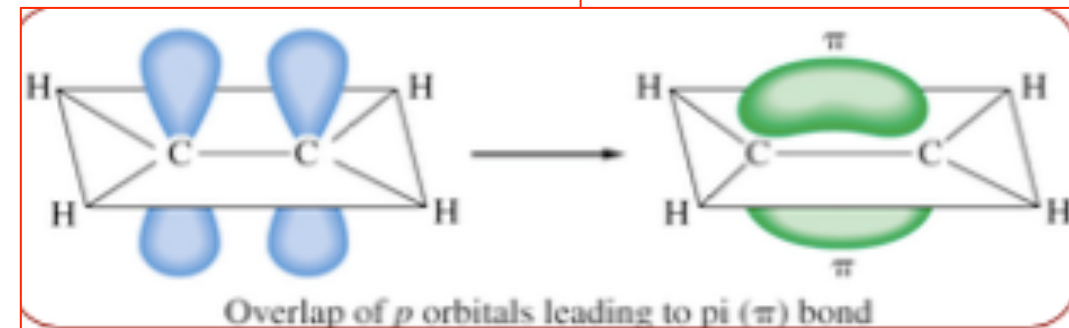
se sitúan 10 electrones en los OM σ enlazantes



Sigma (σ) bonds

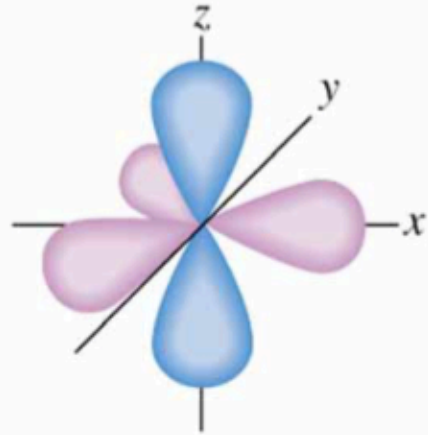
Formación de enlace π en C_2H_4

Cada átomo de carbono dispone de un **orbital atómico p_z para enlace π**

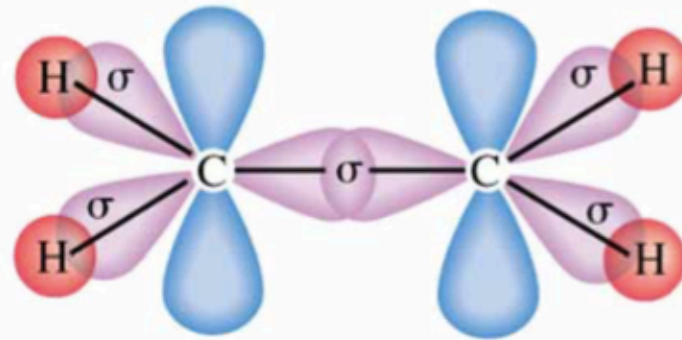


Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond

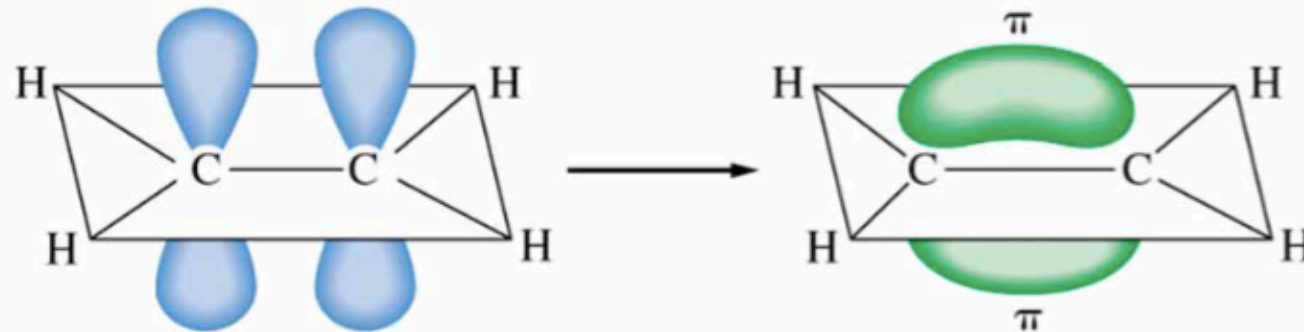
Moléculas con enlace π localizado: C_2H_4



The set of orbitals $sp^2 + p$



Sigma (σ) bonds

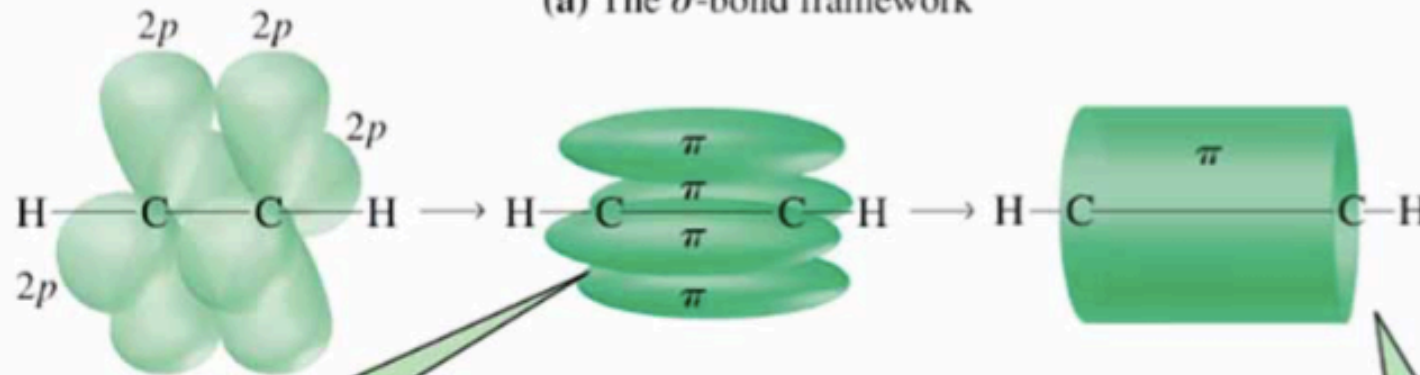


Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond

Etino (acetileno)

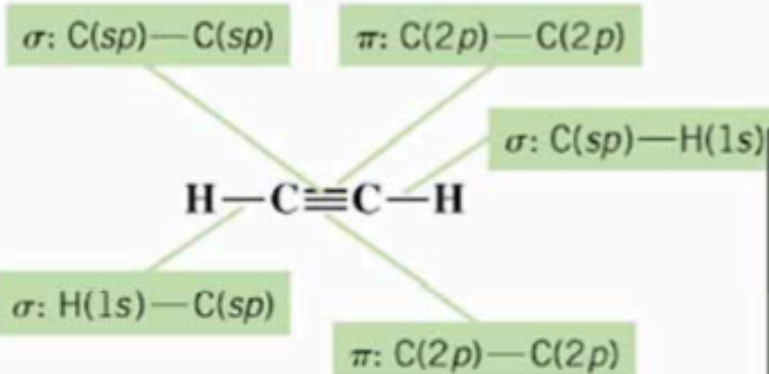


(a) The σ -bond framework



(b) Formation of π -bonds by the overlap of half-filled $2p$ orbitals

Dos enlaces π a partir
del solapamiento $2p-2p$
...



... forman un
cilindro de densidad
electrónica alrededor
de los dos C

Hibridación y esquema de enlace para el C_2H_2

Moléculas con enlace π deslocalizado: C_6H_6

- **Datos estructurales:**

Ángulo C-C-C=120°

Distancias C-C= 140pm [d(C=C)=134pm; d(C-C)=154pm]

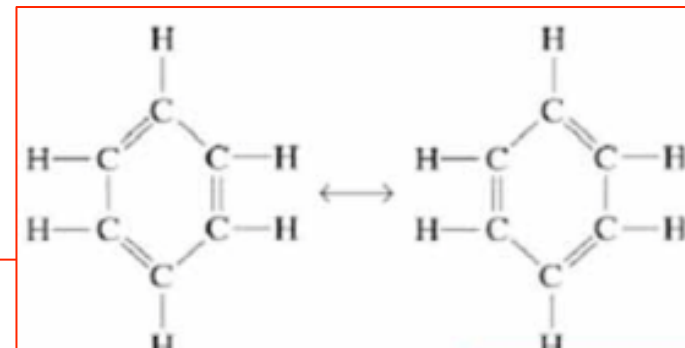
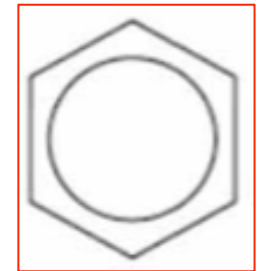
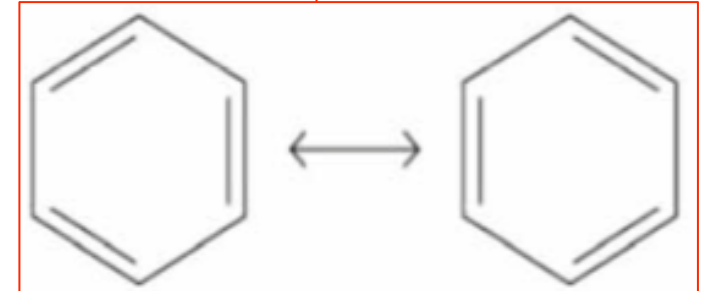
- Propuesta de F. Kekulé para **Benceno** (1865)

Estructura cíclica: anillo plano hexagonal de 6 átomos de C unidos entre sí por enlaces simples y dobles alternativos: todos los enlaces C-C son semejantes

- **enlaces simples y dobles oscilan continuamente de una posición a otra**
- **cada átomo de C unido también a uno de H.**

Las dos estructuras propuestas por F. Kekulé

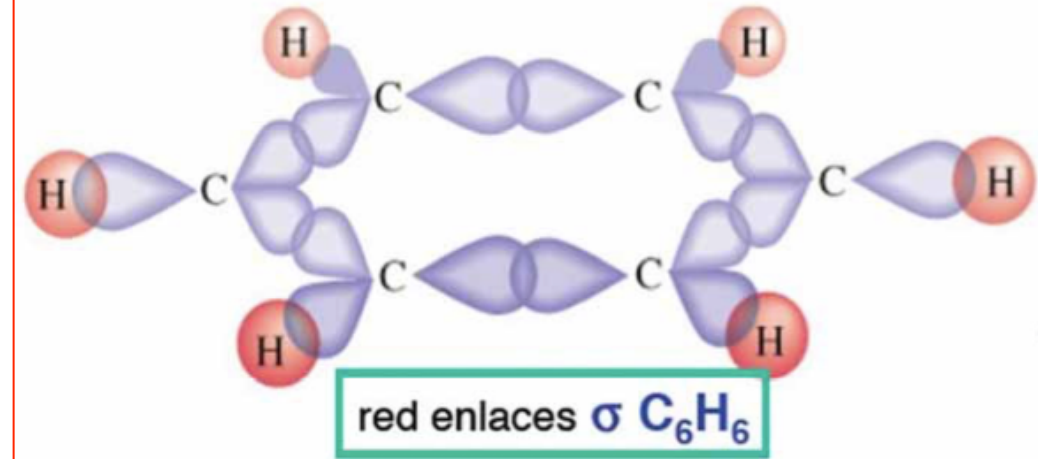
- contribuyen a un ***híbrido de resonancia***



Esqueleto sigma en la molécula de C_6H_6

Formación del esqueleto de enlaces σ en C_6H_6

- Electrones de valencia disponibles: $6 \times 4 + 6 \times 1 = 30 e^-$
- Cada átomo de C:
 - Usa híbridos sp^2 ($sp_x p_y$) para el enlace C-C y C-H (plano xy)
- Los orbitales híbridos sp^2 de un C se solapan:
 - con un OA $1s$ de un H
 - con híbridos sp^2 de otros dos C vecinales
- Se forman un total de **12 enlaces σ : 6 C-C y 6 C-H (total 24 e^-)**



Esqueleto pi en la molécula de C_6H_6

Formación de enlaces π en C_6H_6

- Electrones disponibles: $30 - 24 = 6 \text{ e}^-$
- Cada átomo de C:
 - dispone de un orbital atómico p_z para enlace π
- Solapamiento de 6 OA generan 6 OM:
3 OM π enlazantes y 3 OM π^* Antienlazantes

