

TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA (TEV)

Heitler y London 1927

Pauling

BASES:

Los **electrones de enlace** están localizados en la **región de solapamiento de los orbitales atómicos**.

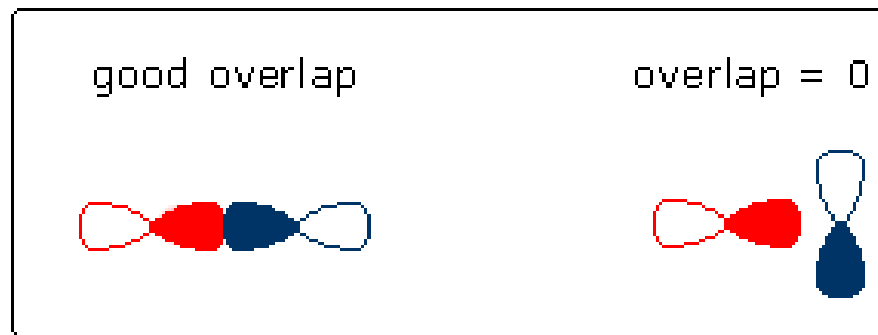
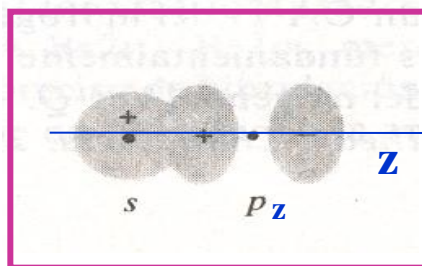
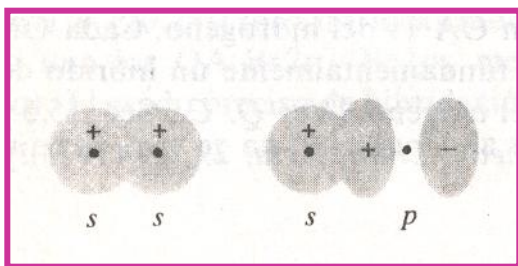
Para que se produzca el **enlace** debe existir **apareamiento de electrones**: Los orbitales atómicos que solapan deben tener electrones desapareados.

*Un átomo puede formar **tantos enlaces covalentes como electrones desapareados posea o puedan desaparecer**, siempre que la energía necesaria para ello sea menor que la que se libera en la formación del enlace, para que el balance energético sea favorable.*

CONDICIONES QUE DEBEN CUMPLIR LOS ORBITALES PARA UN SOLAPAMIENTO EFECTIVO:

-Los orbitales de los átomos que participan en el enlace han de ser de energía semejante y de simetría adecuada.

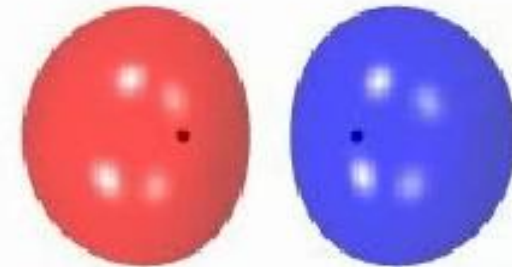
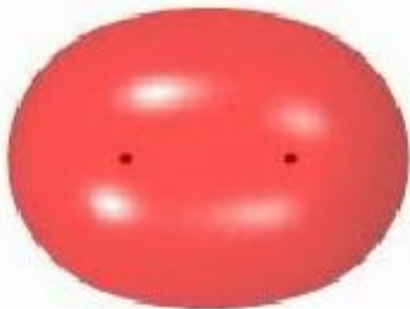
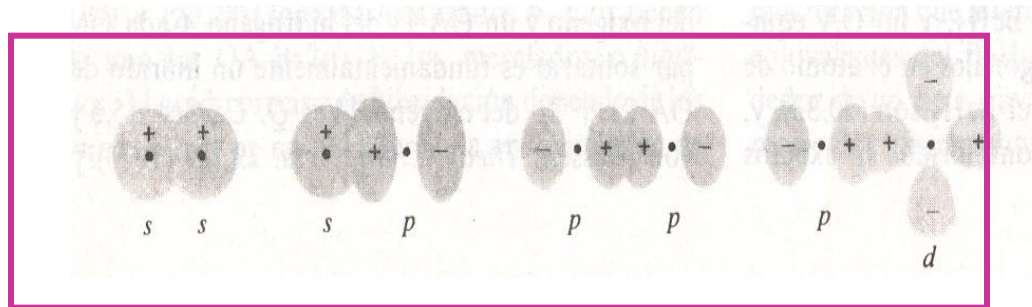
-Las funciones de onda correspondientes a dichos orbitales atómicos han de tener el mismo signo matemático.



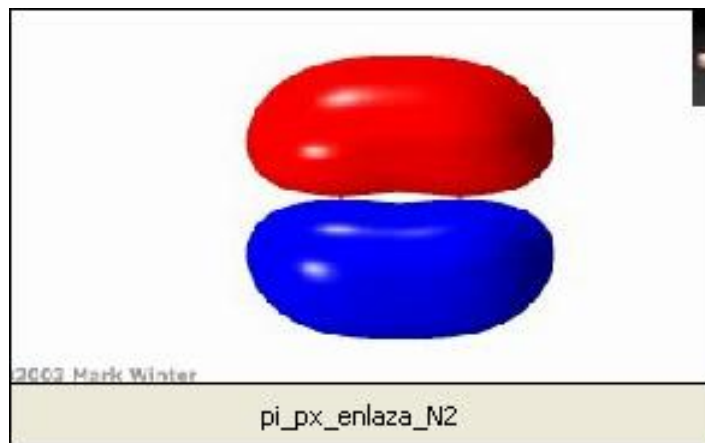
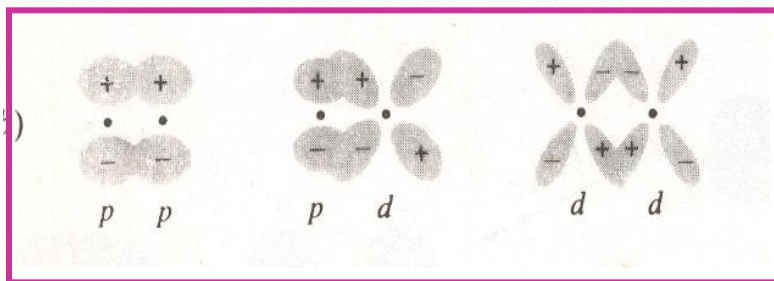
ENLACE DIRECCIONAL: El enlace se realiza en la dirección en que es máxima la densidad electrónica de los orbitales atómicos correspondientes.

TIPOS DE ENLACE: (eje Z)

-ENLACE σ : solapamiento frontal de los orbitales atómicos. Densidad electrónica entre los núcleos.



-ENLACE π : solapamiento lateral de los orbitales, en dirección perpendicular a la del enlace: plano nodal en la línea del enlace.

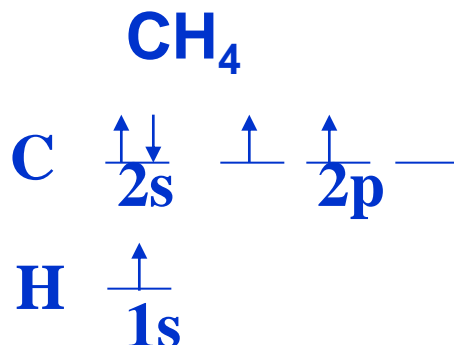


HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS

La simetría de los O.A. marca la formación y dirección del enlace, con lo que se puede averiguar algo de la geometría molecular, pero hay muchos ejemplos que no se pueden explicar por solapamiento de O.A.

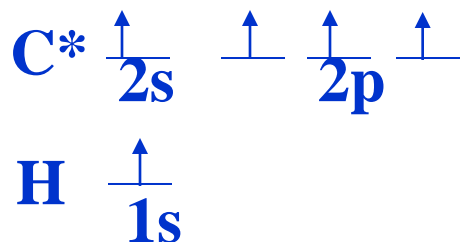
→ *Uso de orbitales híbridos.*

Ejemplo:

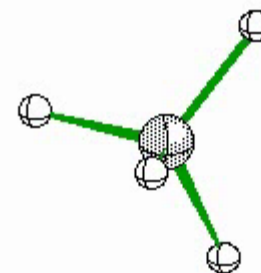
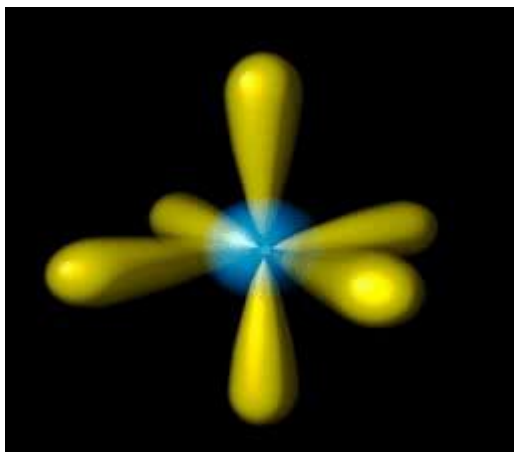


Por solapamiento de orbitales atómicos sólo podrían formarse dos enlaces C-H.

Son necesarios cuatro electrones desapareados en el átomo de carbono para explicar la formación de cuatro enlaces C-H



Según la TEV: tres enlaces C-H equivalentes. $\text{HCH} = 90^\circ$.
Cuarto enlace, posición no Equivalente. $\text{HCH} = 135^\circ$



Experimentalmente: Tetraedro regular. $\text{HCH} = 109.5^\circ$
Concepto de HIBRIDACIÓN.

HIBRIDACIÓN

Concepto: *Es la combinación lineal de dos o más orbitales atómicos no equivalentes de un átomo (átomo central) para generar un conjunto de nuevos orbitales atómicos equivalentes llamados orbitales híbridos.*

Reglas para la hibridación:

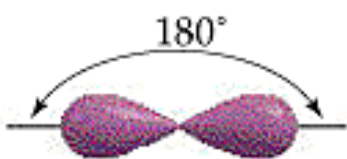

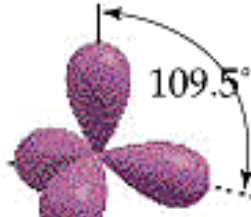
- 1.- El número de orbitales atómicos híbridos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan.**
- 2.- Los orbitales híbridos representan estados excitados del átomo, lo que exige un suministro de energía previo a la formación del enlace. Esto se compensa por la mayor energía que se libera en la formación del enlace híbrido.**

3.- Al “colocar” los electrones en los nuevos orbitales atómicos híbridos el átomo puede pasar a encontrarse en un estado más energético que usando orbitales atómicos “puros”.
A esta diferencia de energía se la denomina **energía de promoción**.

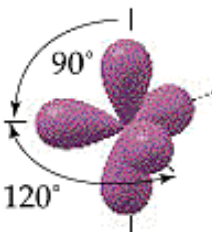
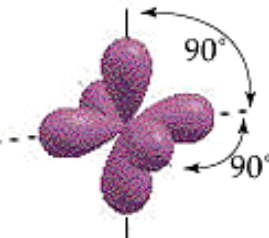
4.- Los **orbitales híbridos** son **direccionales**, presentan por tanto una determinada orientación. Cada **hibridación** está **relacionada** con una **determinada geometría**.



Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
sp	Two sp	 <p>Linear</p>	BeF ₂ , HgCl ₂
sp^2	Three sp^2	 <p>Trigonal planar</p>	BF ₃ , SO ₃
sp^3	Four sp^3	 <p>Tetrahedral</p>	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, NH ₄ ⁺

Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
sp^3d	Five sp^3d	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	$PF_5, SF_4, BrF_3, SbCl_5^{2-}$
sp^3d^2	Six sp^3d^2		$SF_6, ClF_5, XeF_4, PF_6^-$

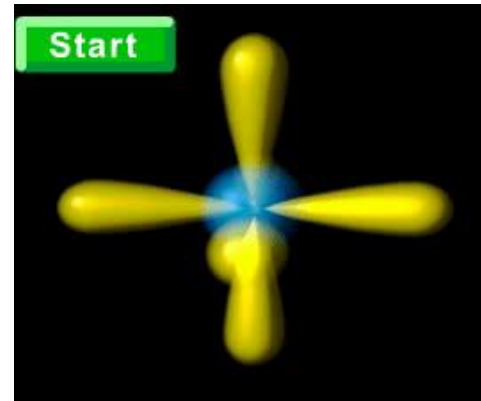


Hibridación sp

Ejemplo: BeCl_2

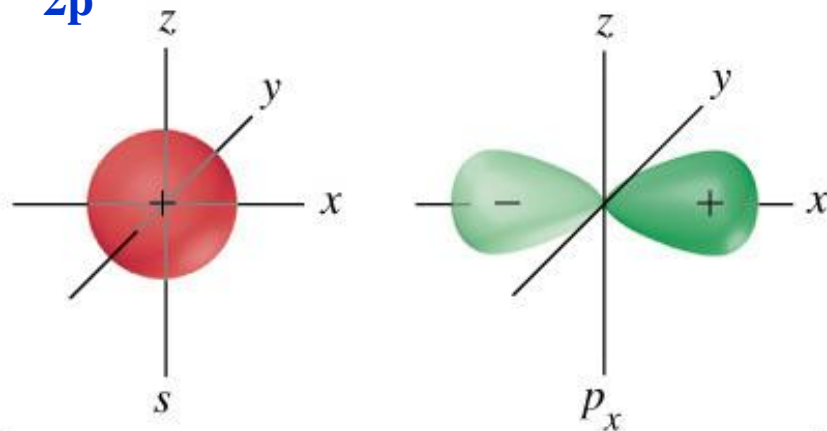
$\text{Be}:[\text{He}]2s^2$

$\text{Cl}:[\text{Ne}]3s^23p^5$

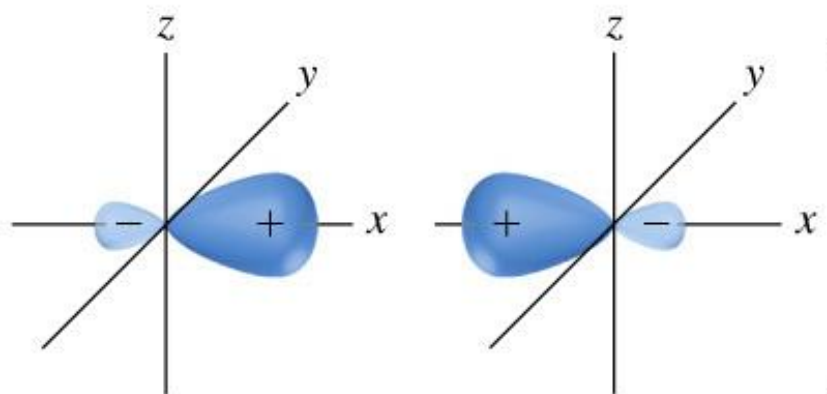


$\uparrow\downarrow$
 $2s$

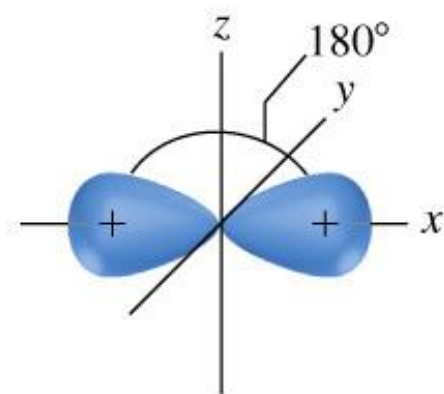
$2p$



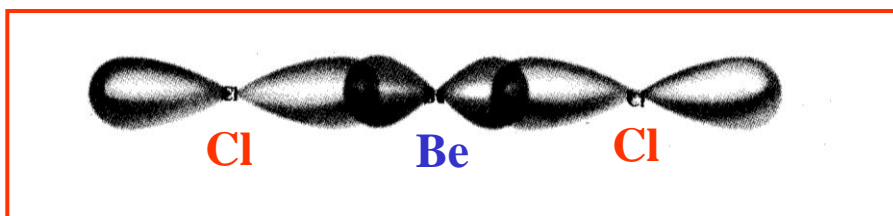
Combine to generate
two sp orbitals



Which are
represented
as the set



Cada enlace BeCl está formado por el solapamiento de un Orbital híbrido sp del Be y un orbital $3p$ del Cl.



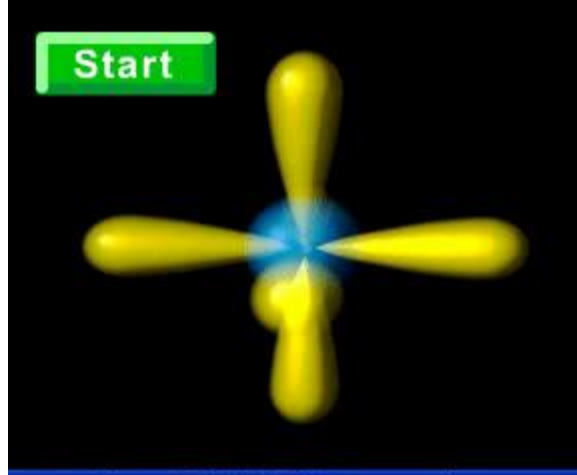
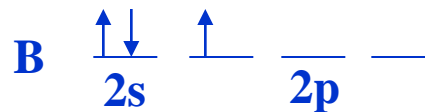
GEOMETRIA LINEAL

Hibridación sp^2

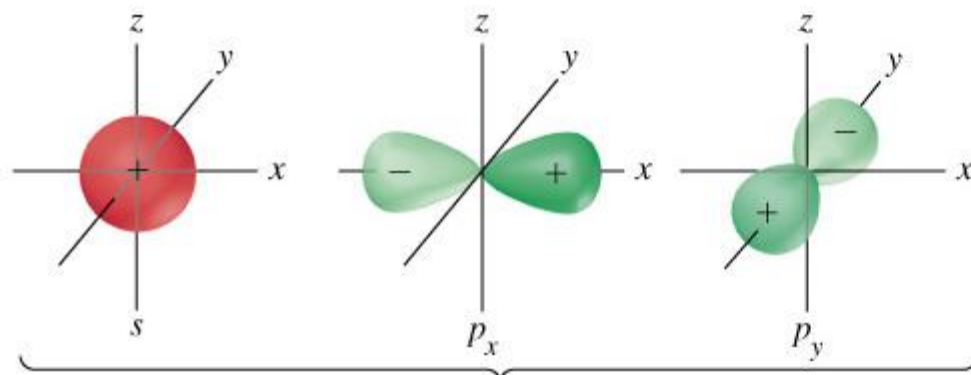
Ejemplo: BF_3

B: $[\text{He}]2s^2 2p^1$

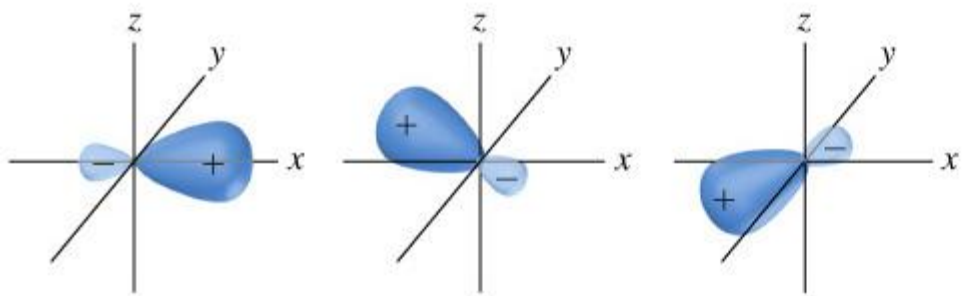
F: $[\text{He}]2s^2 2p^5$



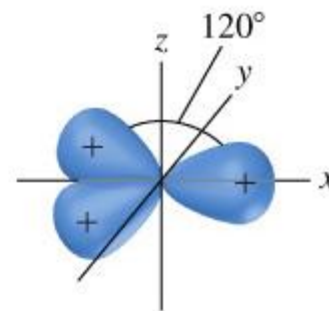
Formación de orbitales híbridos sp^2 :

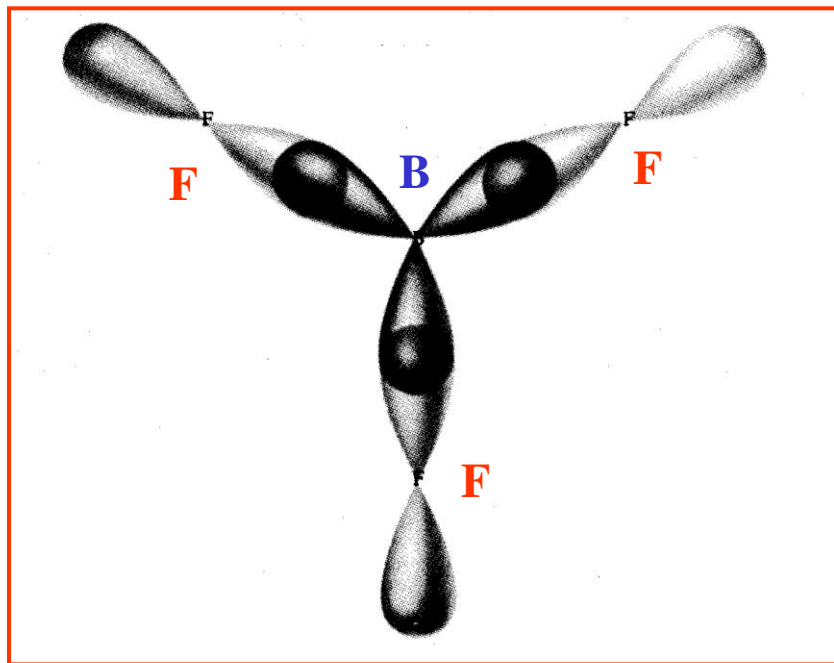


Combine to generate three sp^2 orbitals



Which are represented as the set

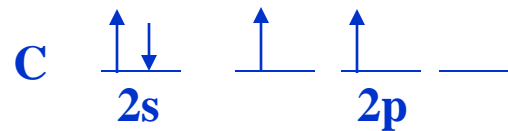




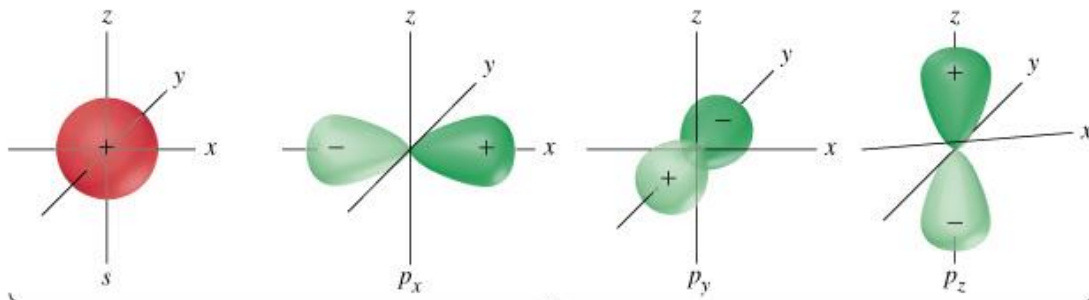
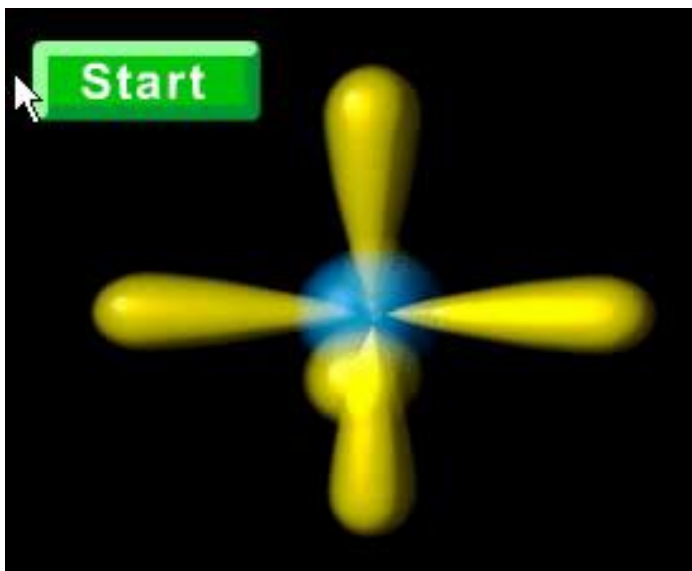
Hibridación sp^3

Ejemplo: CH_4

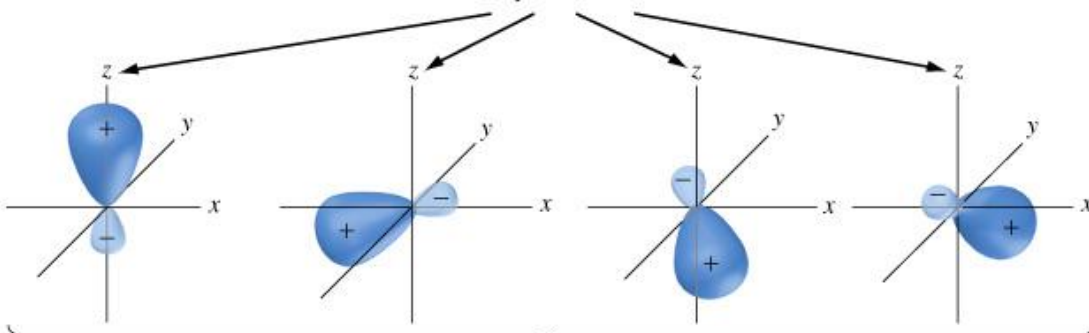
C: $[He]2s^2 2p^2$



Formación de orbitales sp^3 :



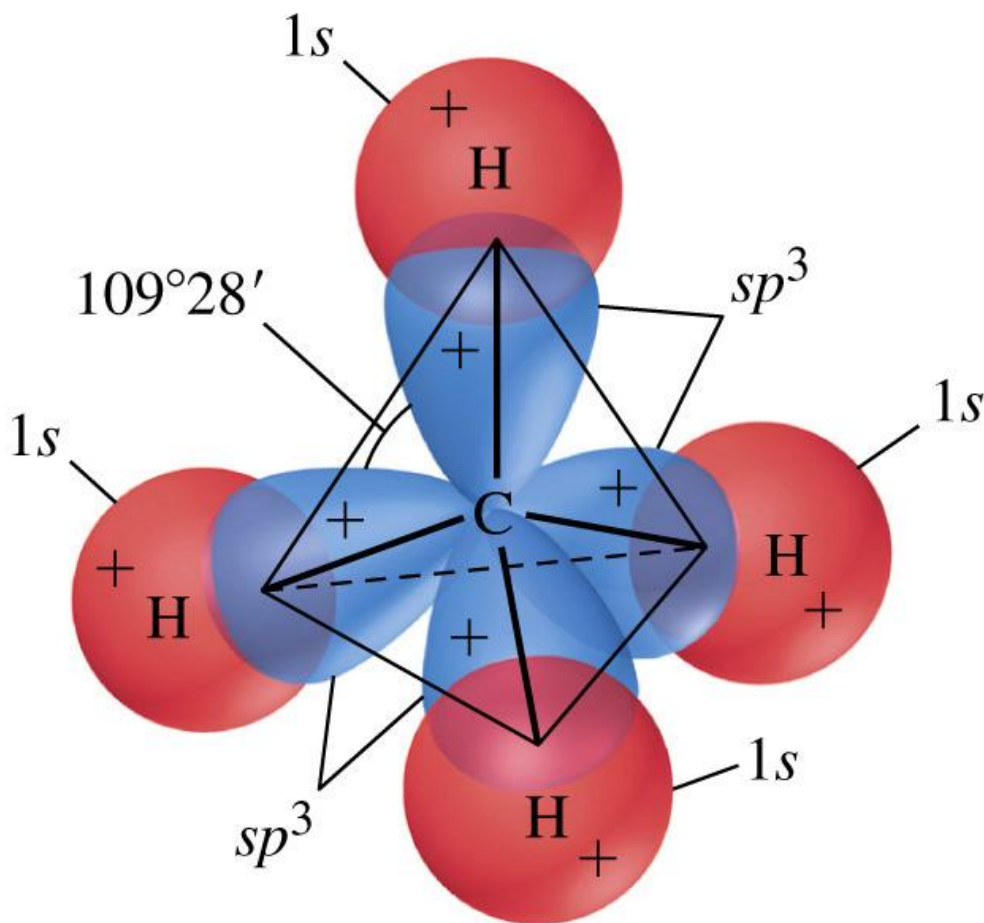
Combine to generate four sp^3 orbitals



Which are represented as the set



La molécula se explica por solapamiento de los orbitales sp^3 con los orbitales s de los átomos de hidrógeno.



Elementos del tercer periodo y siguientes:

Necesario incluir orbitales *d* para las siguientes geometrías:

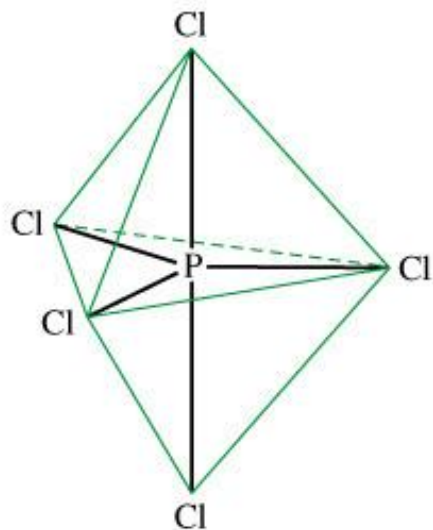
Plano-cuadrada (dsp^2)

Bipirámide trigonal, (sp^3d o dsp^3)

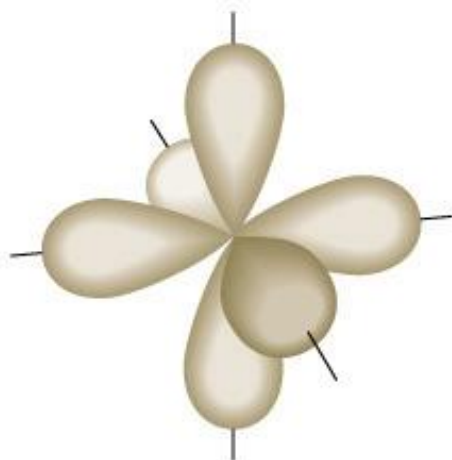
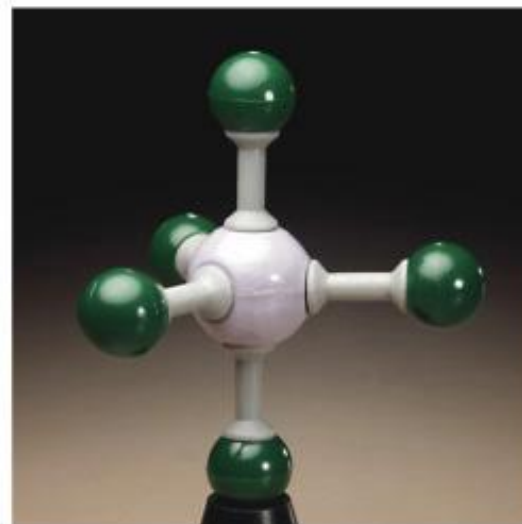
Octaédrica. (d^2sp^3 o sp^3d^2)



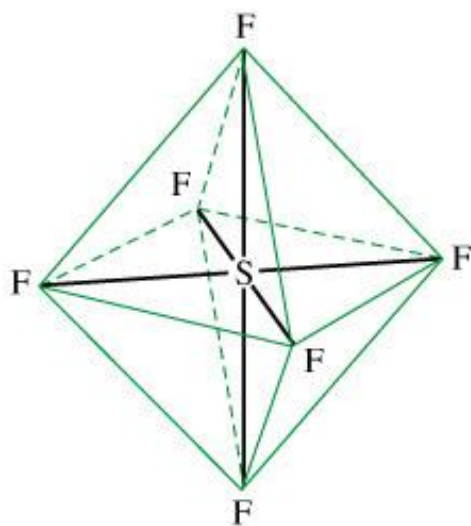
(a) sp^3d orbitals



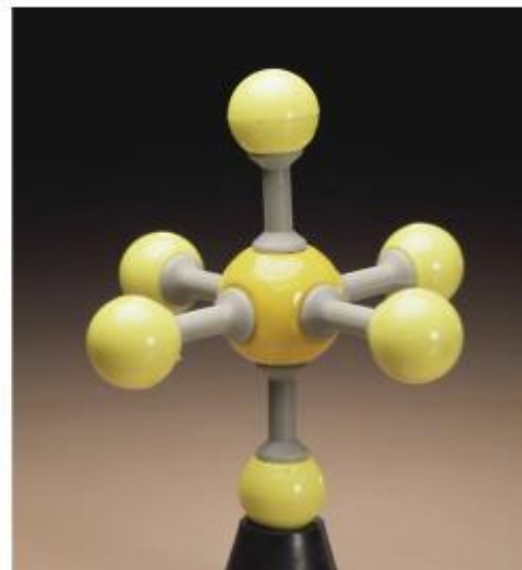
Trigonal-bipyramidal structure



(b) sp^3d^2 orbitals

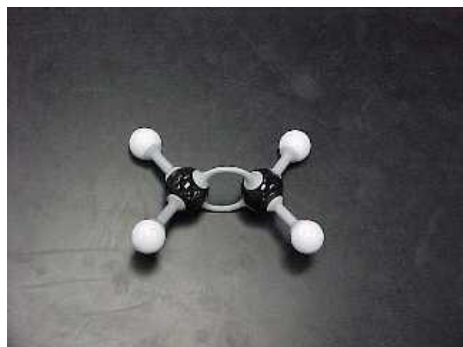


Octahedral structure

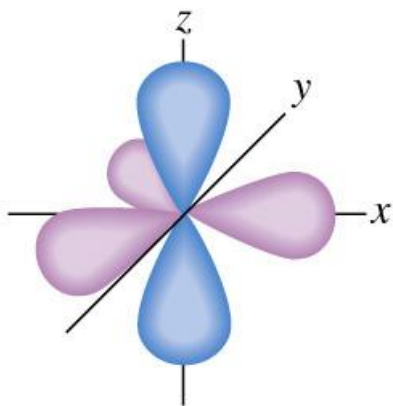


HIBRIDACIÓN EN MOLÉCULAS CON DOBLES Y TRIPLES ENLACES

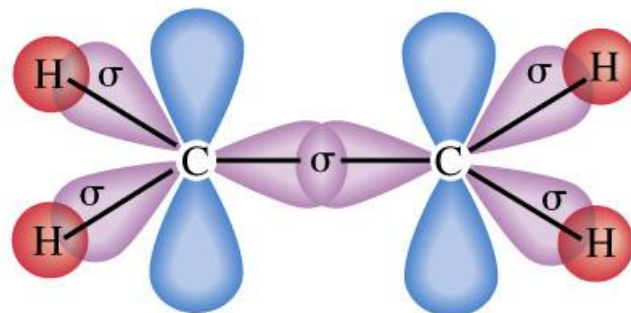
Ejemplo:



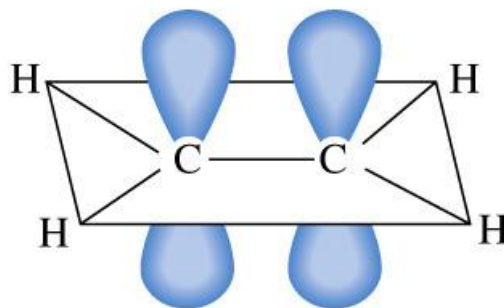
Enlace



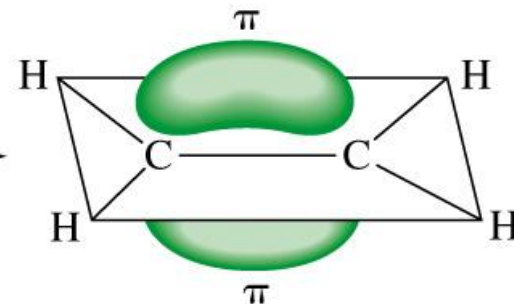
The set of orbitals $sp^2 + p$



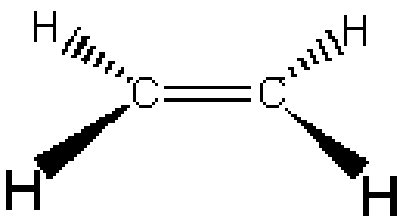
Sigma (σ) bonds



Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond



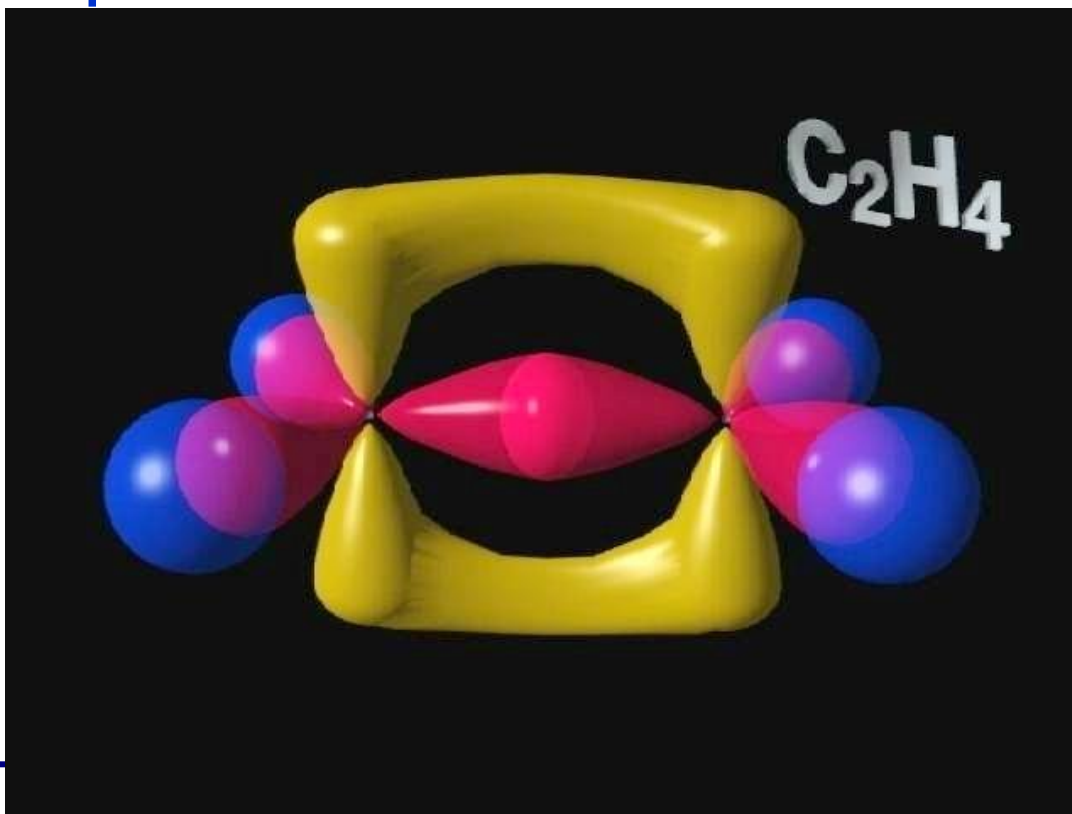
C: Hibridación sp^2



Dos tipos de enlaces covalentes:

-Solapamiento frontal: enlace σ . La densidad electrónica se concentra en el espacio situado entre los dos núcleos enlazados en la dirección del enlace.

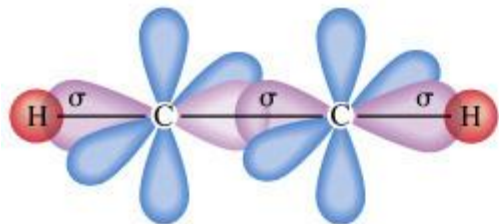
-Solapamiento lateral: enlace π . La densidad electrónica se concentra entre los dos núcleos por encima y por debajo del plano



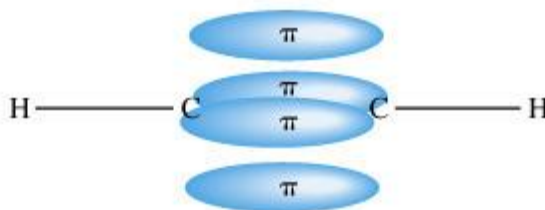
Geometría lineal y enlaces



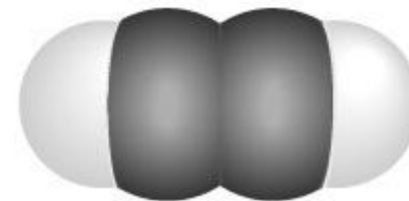
Hibridación sp en los átomos de carbono.



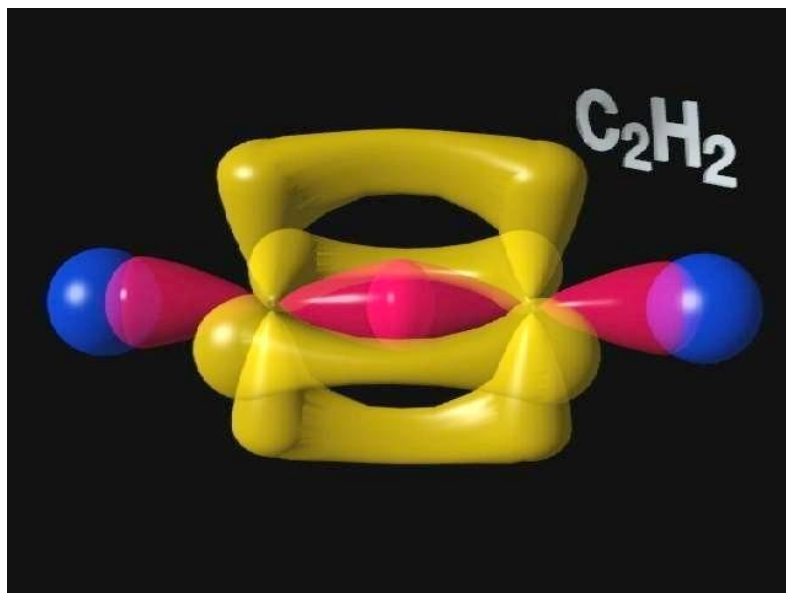
Formation of σ bonds



Formation of π bonds



Space-filling model



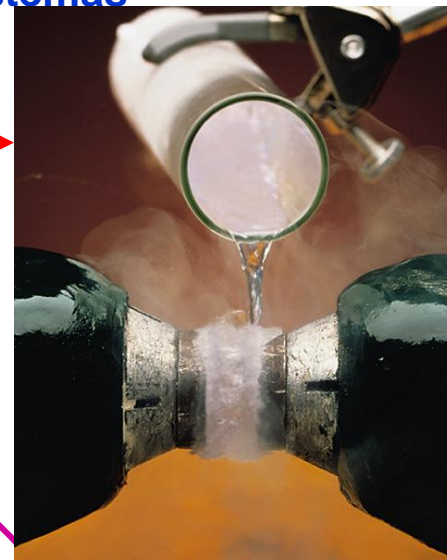
TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES

Surge por extensión de la mecánica cuántica a los sistemas Químicos.

Intenta explicar fallos de la TEV: E_j →

Considera **todos** los electrones de la molécula como pertenecientes a **toda** la molécula.

Diferencias en el enlace entre la TEV y la TOM



TEV:

Enlaces localizados entre dos átomos.

Solapamiento de orbitales atómicos.

El enlace requiere un par de electrones apareados.

Se forman enlaces σ y π

TOM:

Orbitales extendidos a toda la molécula.

Se forman orbitales moleculares.

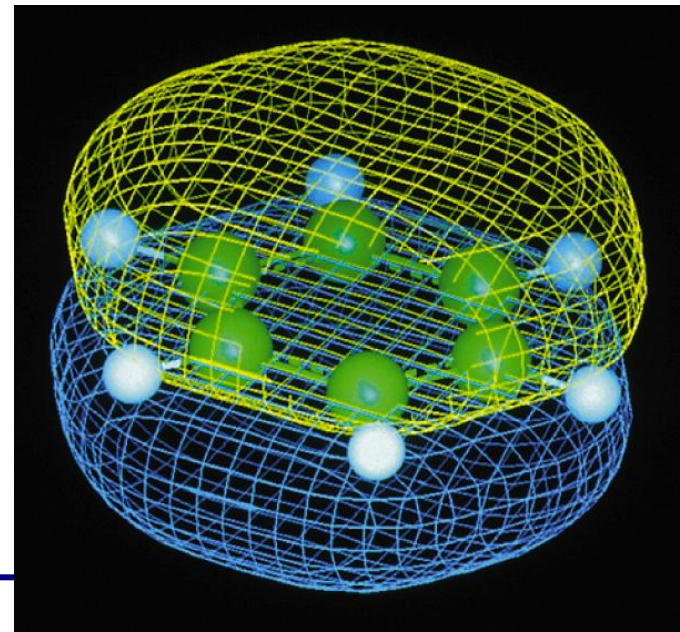
No es necesario aparear electrones para formar enlace.

Se forman orbitales σ y π

TOM: Considera los núcleos en posiciones de equilibrio y a los electrones ocupando orbitales que pertenecen al conjunto del sistema.

ORBITAL MOLECULAR: Espacio en el que es posible encontrar un electrón de energía específica en la vecindad de dos o más núcleos que se hallan enlazados.

Los **ORBITALES MOLECULARES** están definidos por las correspondientes **FUNCIONES DE ONDA** y unos valores de energía.



La función de onda que describe un orbital molecular se obtiene por **combinación lineal** de la función de onda de un orbital atómico de un átomo con la función de onda de un orbital atómico del otro átomo con el que forma enlace.

O.M. Se obtiene por C.L.O.A. De los átomos que forman la molécula.

n OA  n OM

Orbitales moleculares

ENLAZANTE

$S > 0$

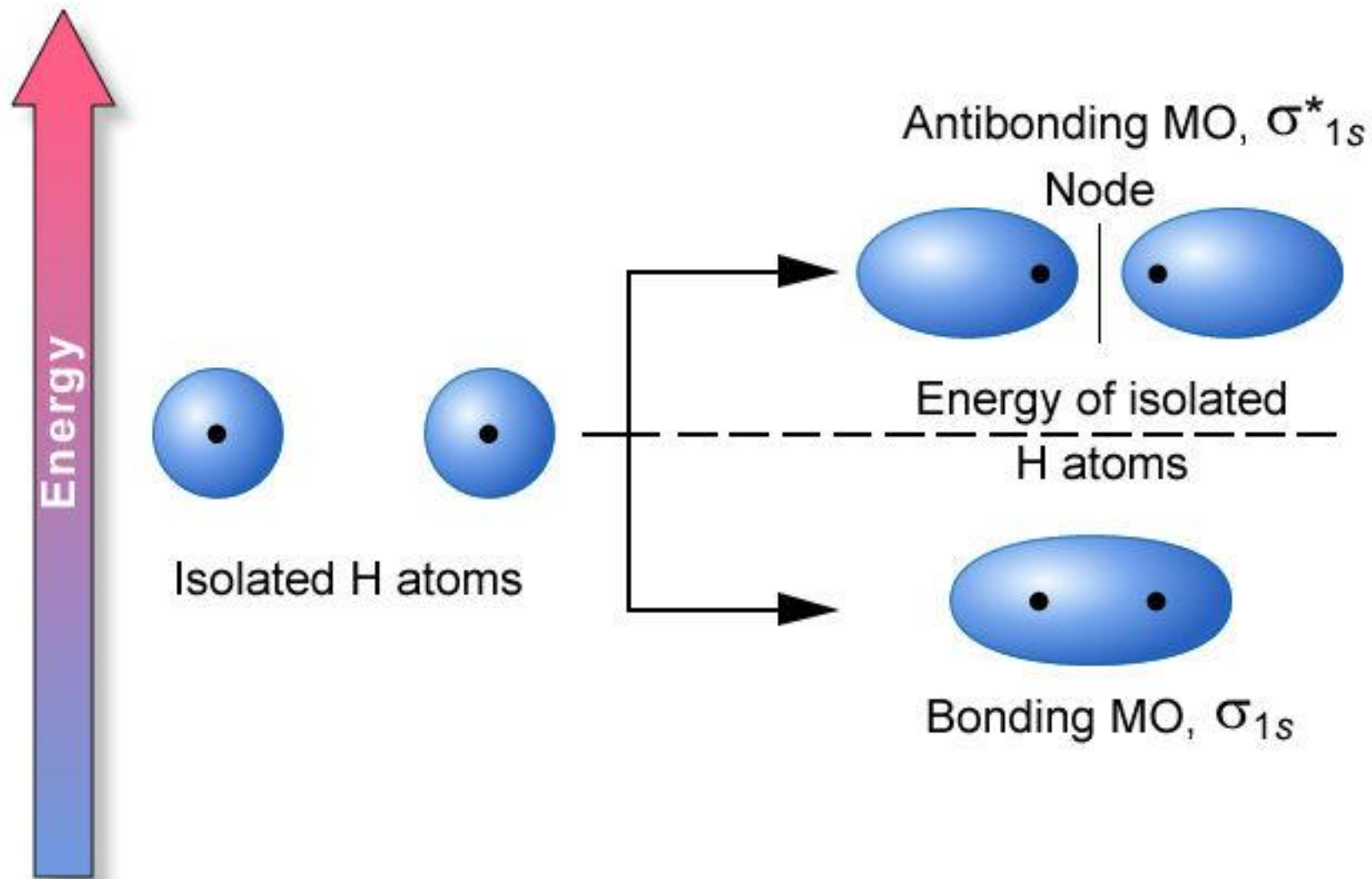
ANTIENLAZANTE

$S < 0$

NO ENLAZANTE

$S = 0$

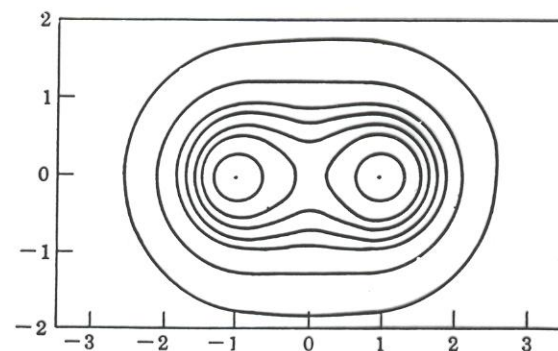
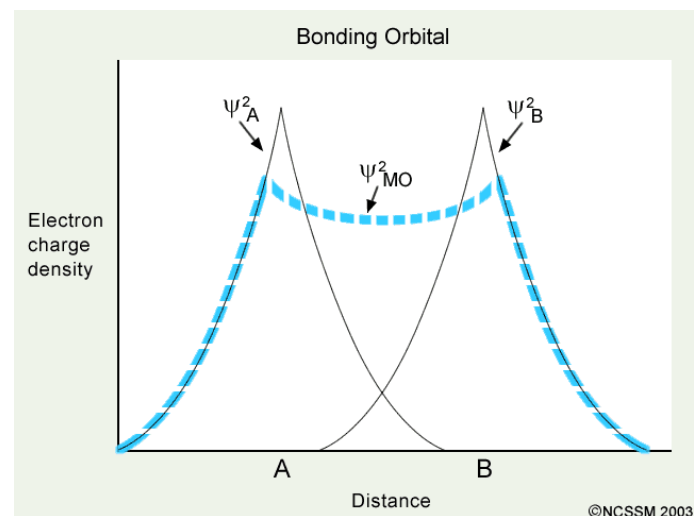
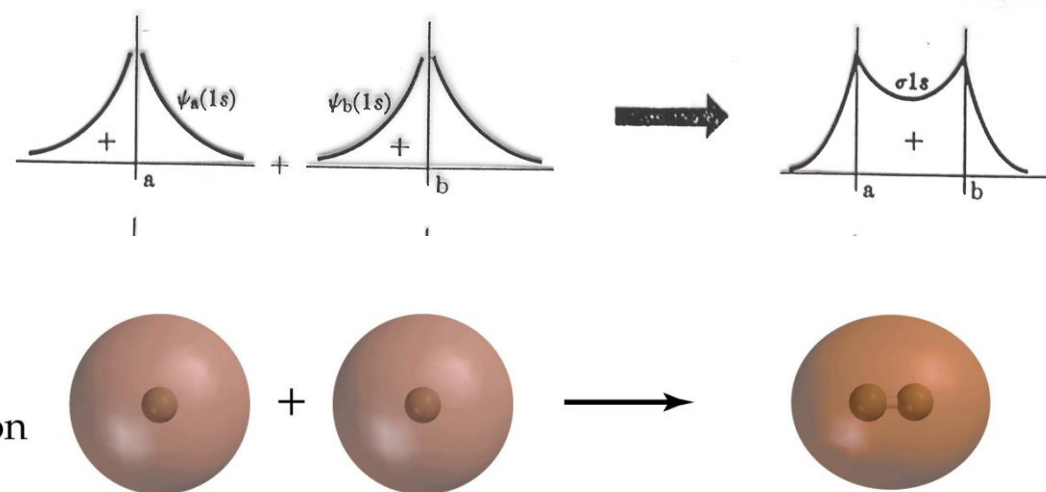
$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j dx$$



ORBITAL MOLECULAR ENLAZANTE:

Se refuerzan entre sí las Ψ de los átomos que lo componen en la región situada entre los núcleos: acumulación de densidad electrónica entre los núcleos.

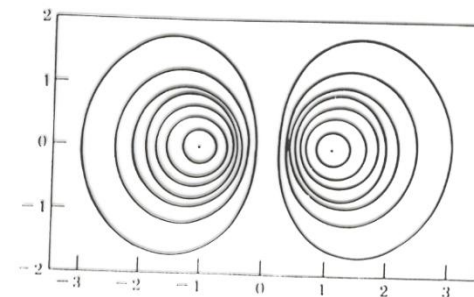
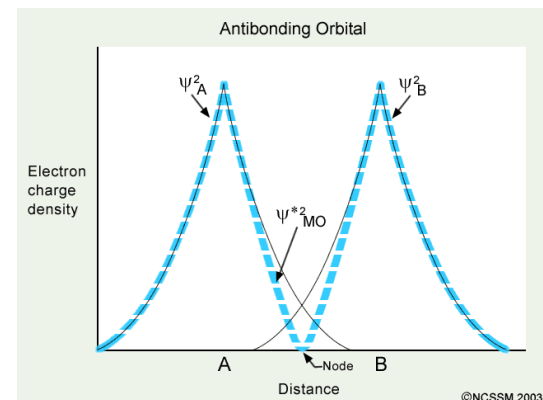
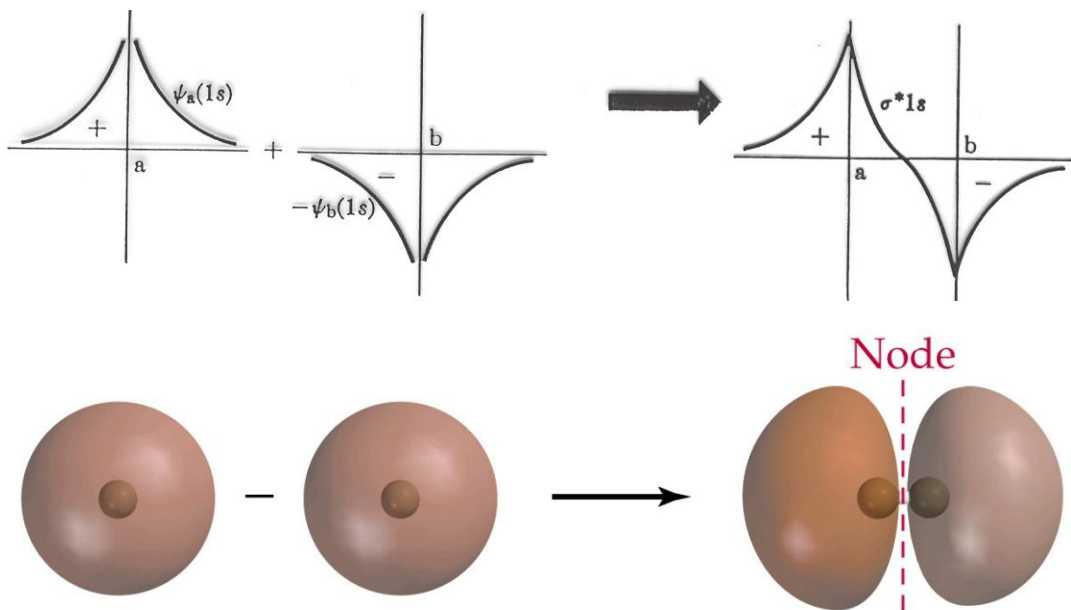
Disminuye la energía potencial coulombica del sistema.



ORBITAL MOLECULAR ANTIENLAZANTE:

Se anulan las Ψ de los átomos que lo componen en la región situada entre los núcleos produciéndose un *nodo*: deficiencia de densidad electrónica entre los núcleos.

Aumenta la energía potencial coulombica del sistema.



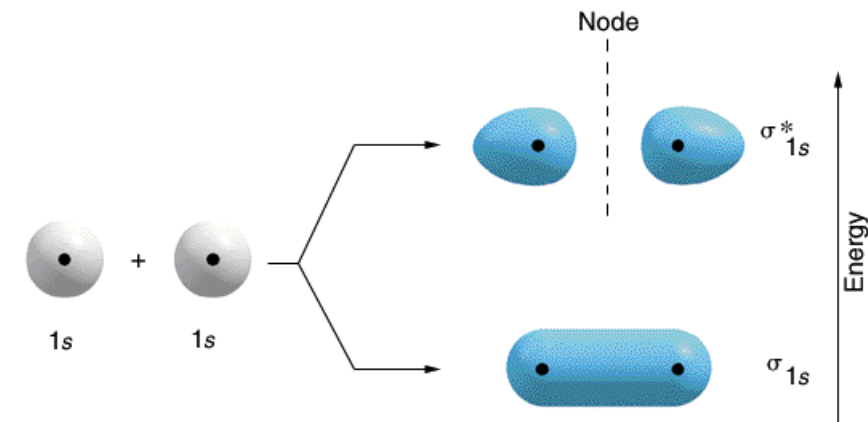
TIPOS DE ORBITALES MOLECULARES:

ORBITAL MOLECULAR σ :

Presenta simetría de revolución sobre el eje que une los núcleos de los átomos enlazados.

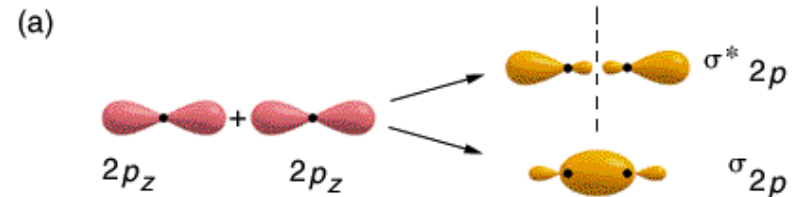
Los orbitales s siempre forman OM σ .

Los orbitales p forman OM σ si solapan frontalmente.



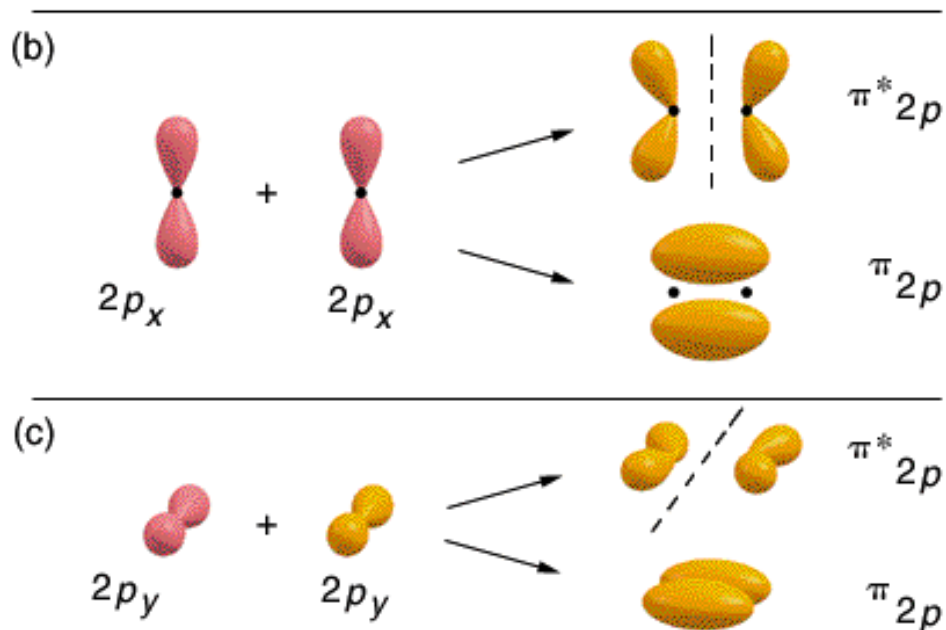
H Atomic orbitals

H₂ Molecular orbitals

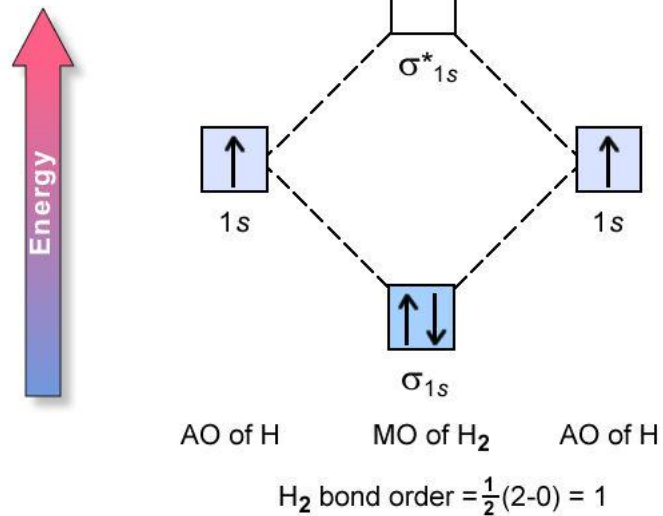
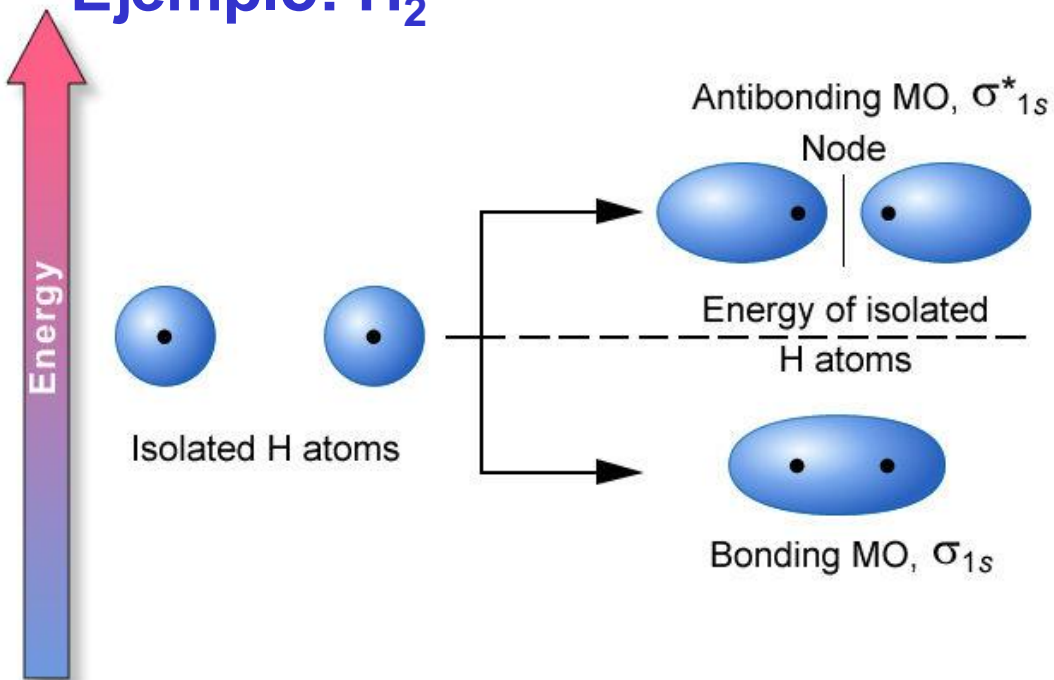


ORBITAL MOLECULAR π :

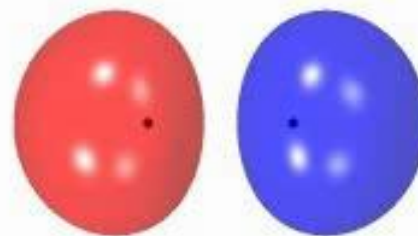
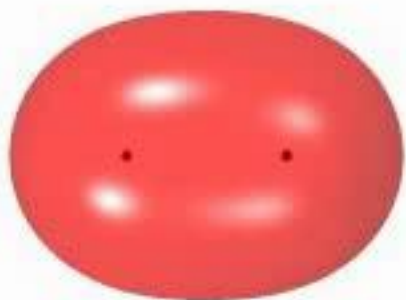
La densidad electrónica se concentra por encima y por debajo de la línea de unión de los átomos enlazados.
Plano nodal que contiene a los núcleos.
Los orbitales p forman OM π si solapan lateralmente.



Ejemplo: H₂



©NCSSM 2003



Configuración electrónica molecular:

1.-El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.

2.-Los orbitales moleculares se construyen por CLOA de energía similar y simetría adecuada.

3.-El centro de gravedad de energía de los orbitales atómicos se conserva al realizar la CLOA. La combinación de OA es tanto más eficaz cuanto más próximos en energía estén los OA que se combinan.

4.-Para distribuir los electrones, los OM deben colocarse en un diagrama en un orden creciente de energía.

5.-En una molécula estable el número de electrones en OM enlazantes es siempre mayor que el número de electrones en orbitales moleculares antienlazantes.

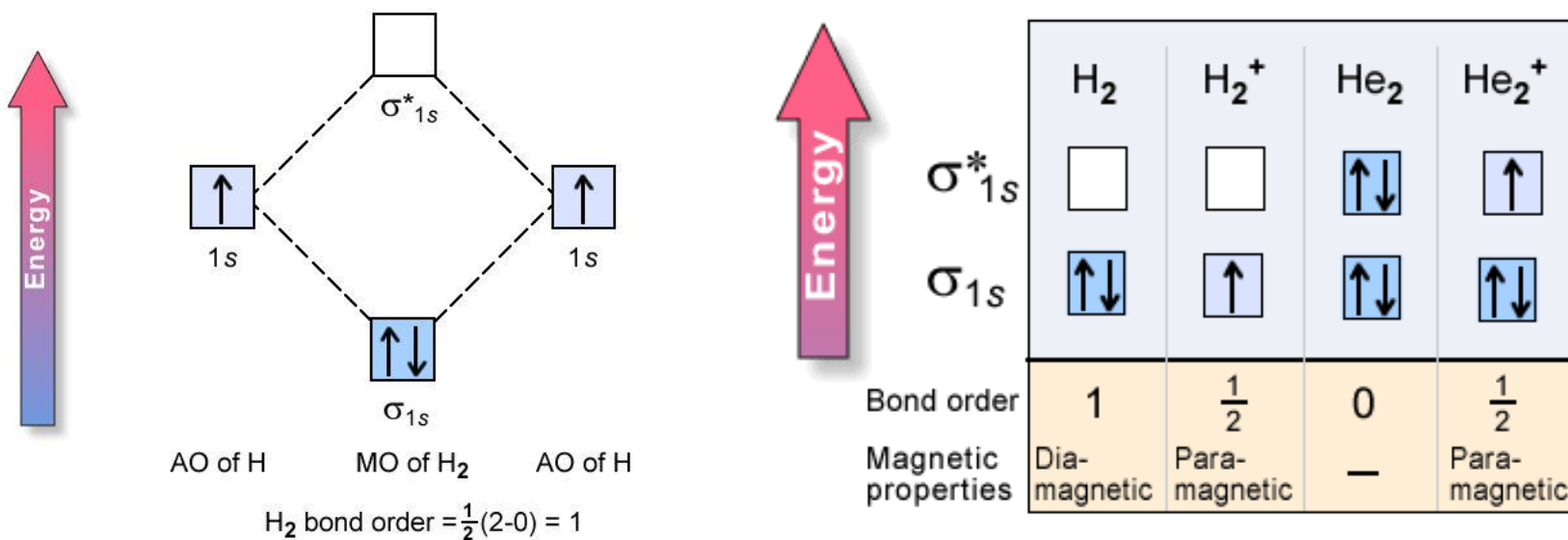
6.-Cada orbital molecular acomoda dos electrones con espines opuestos (principio de exclusión de Pauli).

7.-Cuando se sitúan electrones en orbitales moleculares degenerados, la distribución más estable es la que permite mayor desapareamiento de espines (regla de Hund).

8.-El número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de los electrones de los átomos que forman la molécula.

Estabilidad relativa de las moléculas:

En una molécula estable el número de electrones en los orbitales moleculares enlazantes es siempre mayor que el número de electrones en orbitales moleculares antienlazantes.



En la TOM la estabilidad de un enlace covalente está relacionado con su **orden de enlace**:

$$\text{o.e.} = (\text{n}^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ en OM enlazantes} - \text{n}^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ en OM antienlazantes}) / 2$$

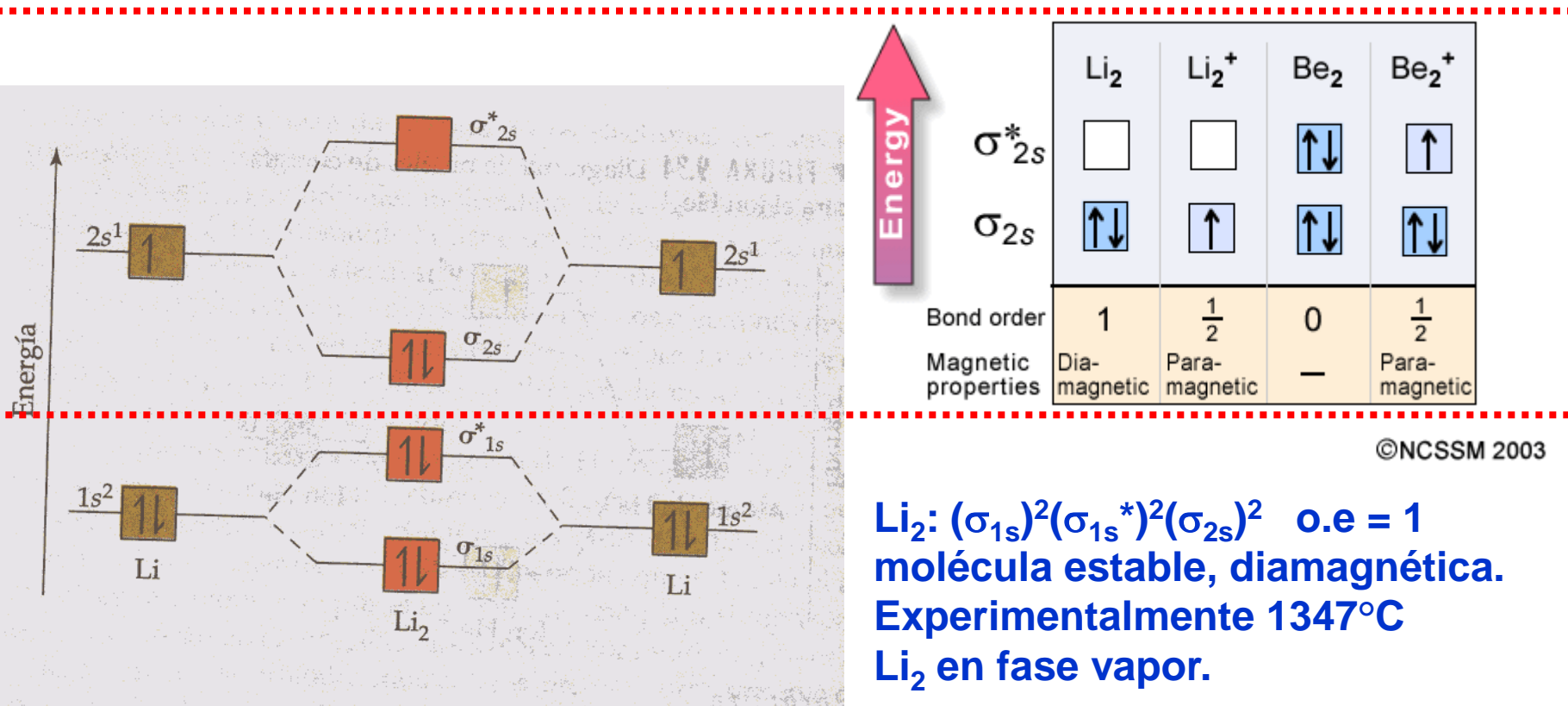
Útil a efectos cualitativos

MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES DEL SEGUNDO PERIODO (A_2)

Hasta ocho electrones: Li_2 y Be_2

Li_2 : Li c.e. $1s^2 2s^1$

Diagrama de niveles de energía Li_2



Li_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$ o.e = 1
molécula estable, diamagnética.
Experimentalmente $1347^\circ C$
 Li_2 en fase vapor.

Be_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$ o.e = 0.

No existe.

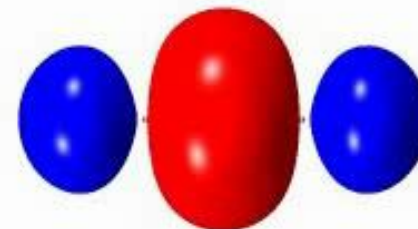
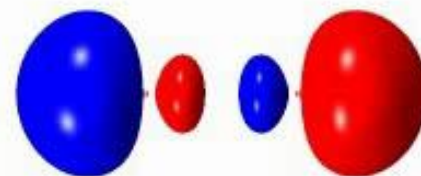
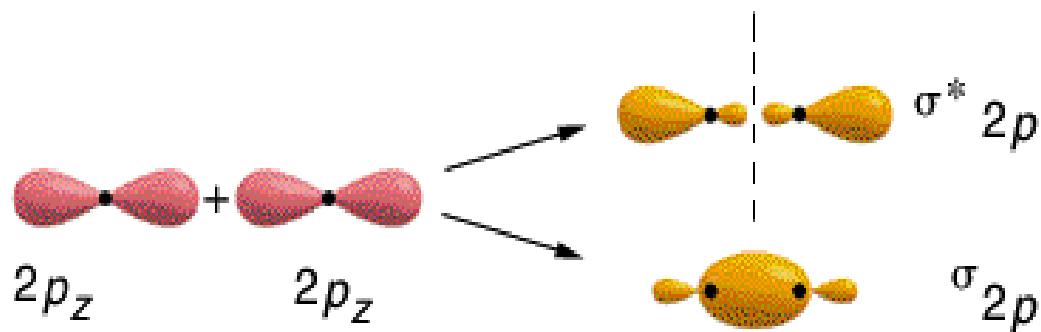
Más de ocho electrones B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 .

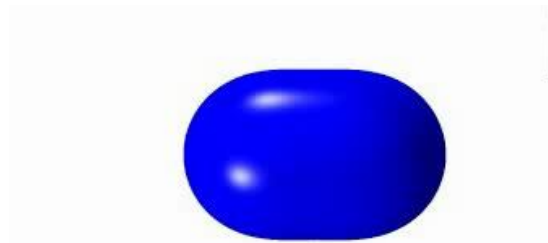
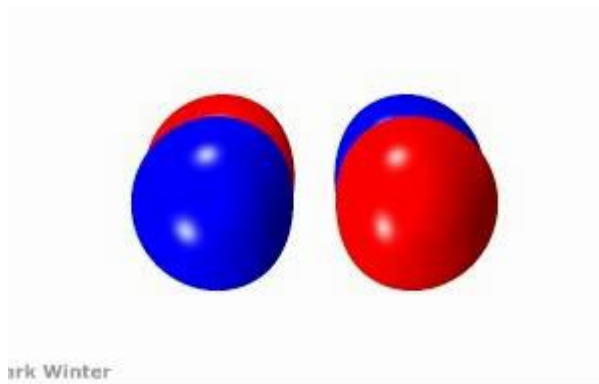
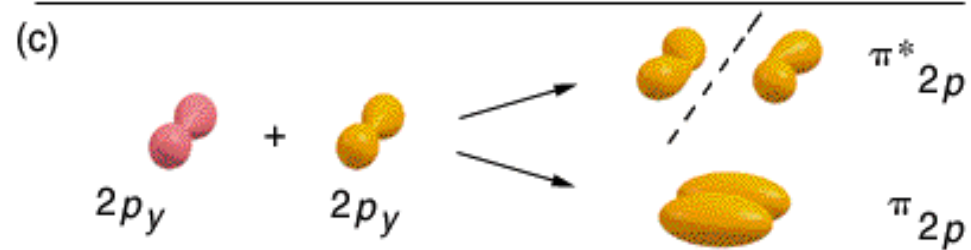
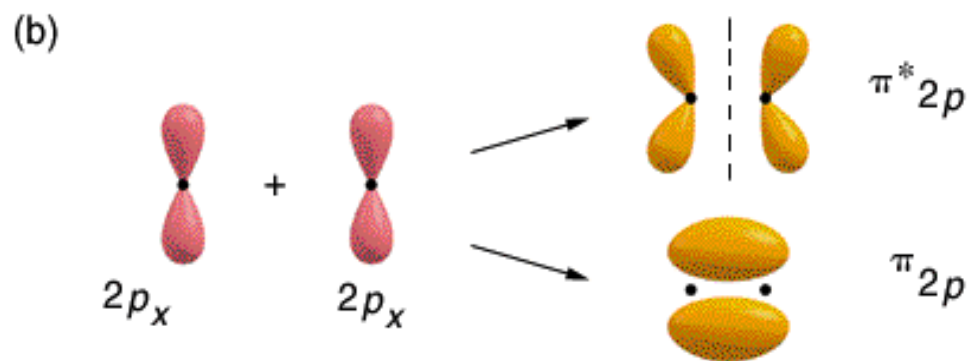
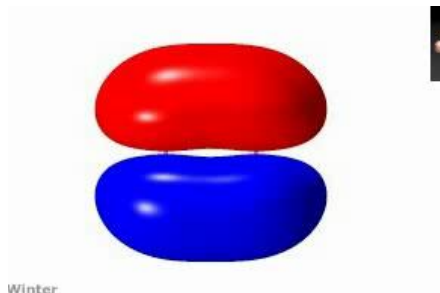
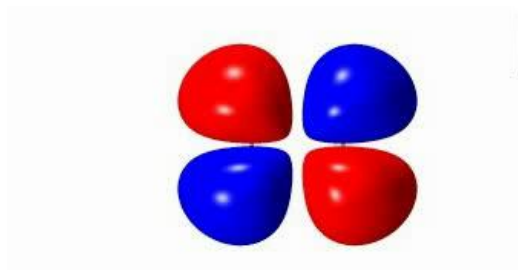
Es necesario considerar los OA 2p.

Modos de interacción de los orbitales atómicos 2p:

Eje internuclear de referencia eje z.

(a)





Configuraciones electrónicas del B₂ al F₂

En general:

Los OM σ_{2s} y σ_{2s}^* tienen menor energía que el OM de más baja energía que se deriva de los OA 2p.

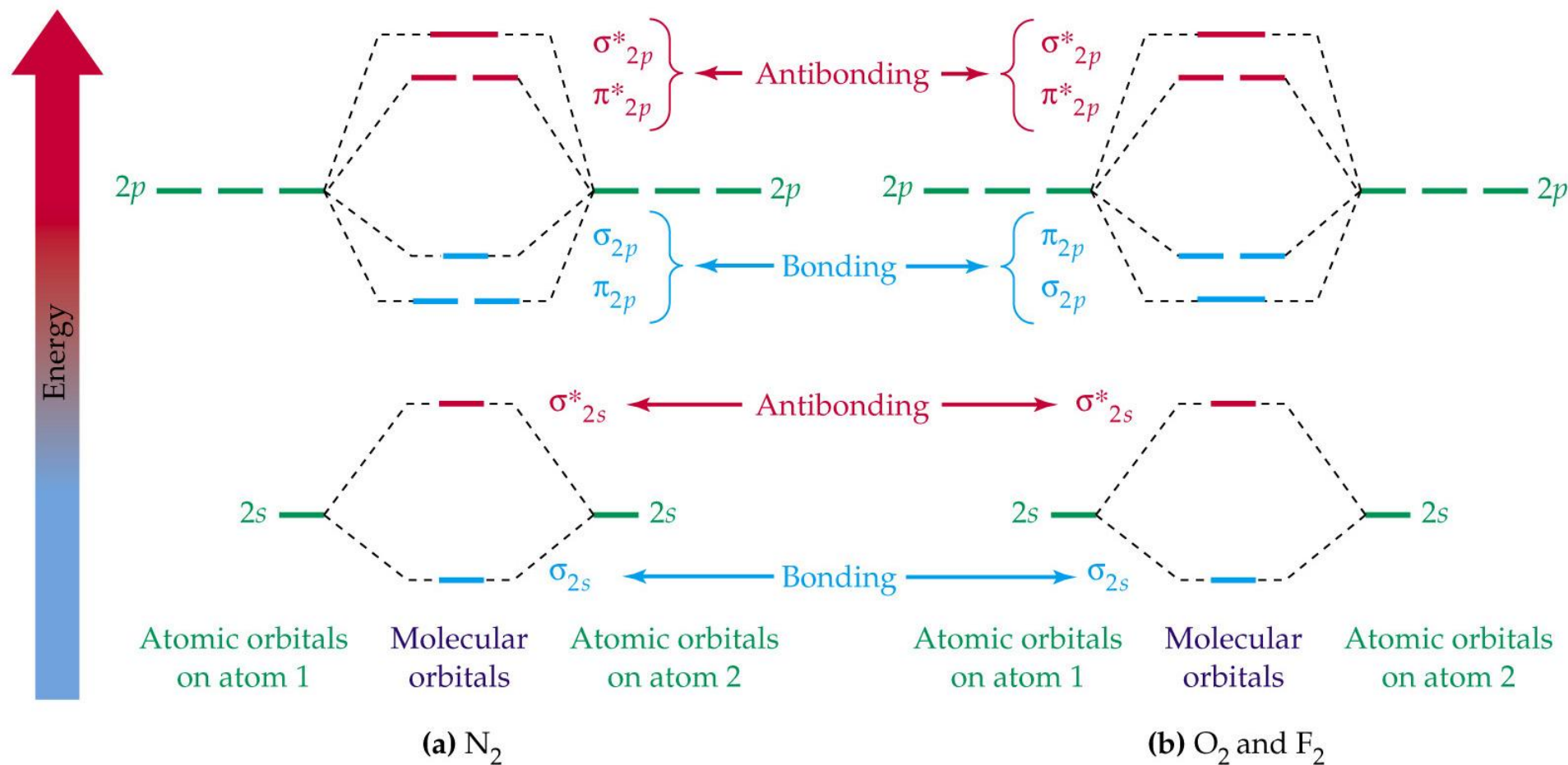
El OM σ_{2p} tiene menor energía que los OM π_{2p} y el OM σ_{2p}^* tiene mayor energía que los OM π_{2p}^* .

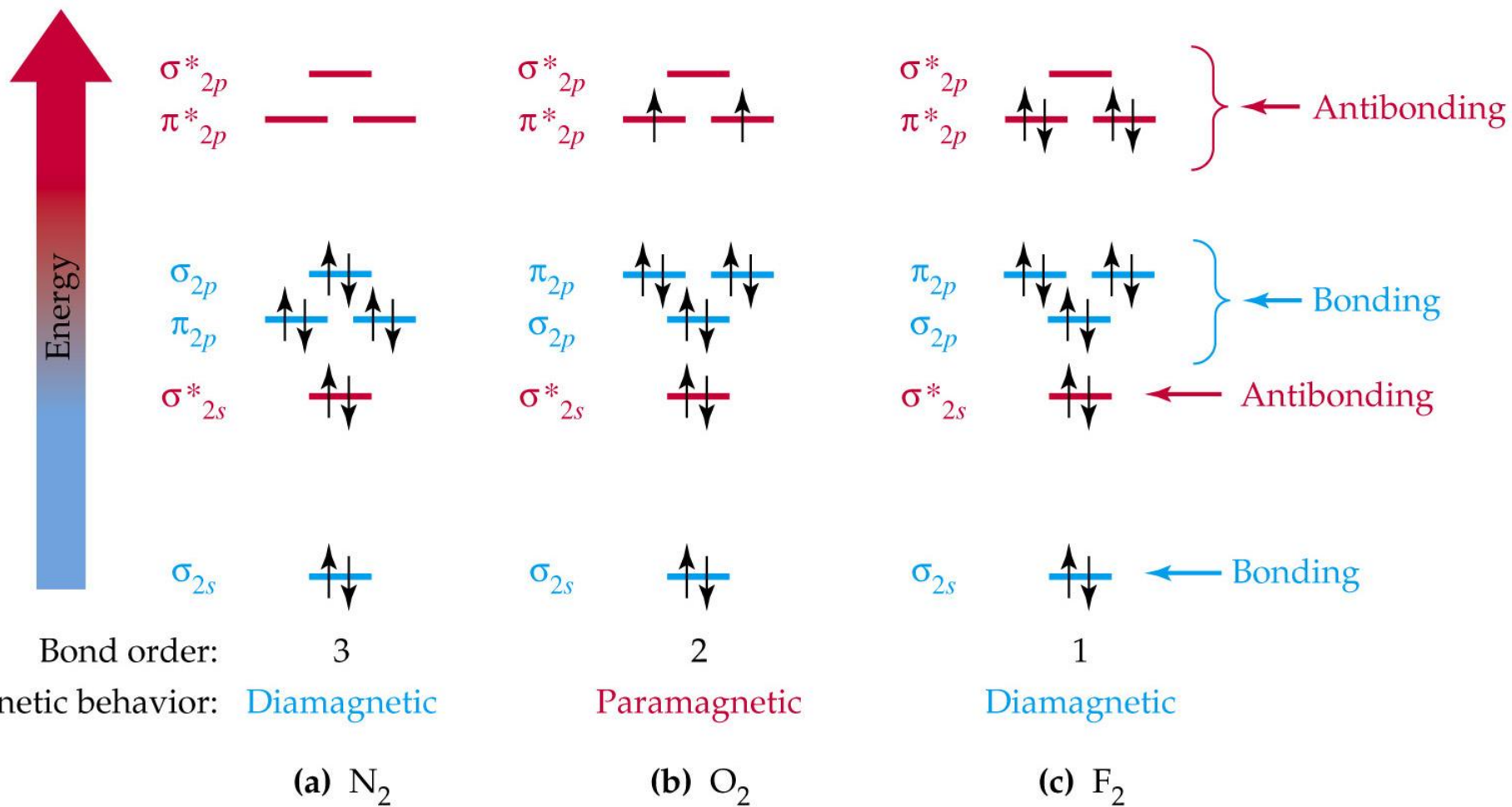
Los OM π_{2p} y π_{2p}^* son doblemente degenerados.

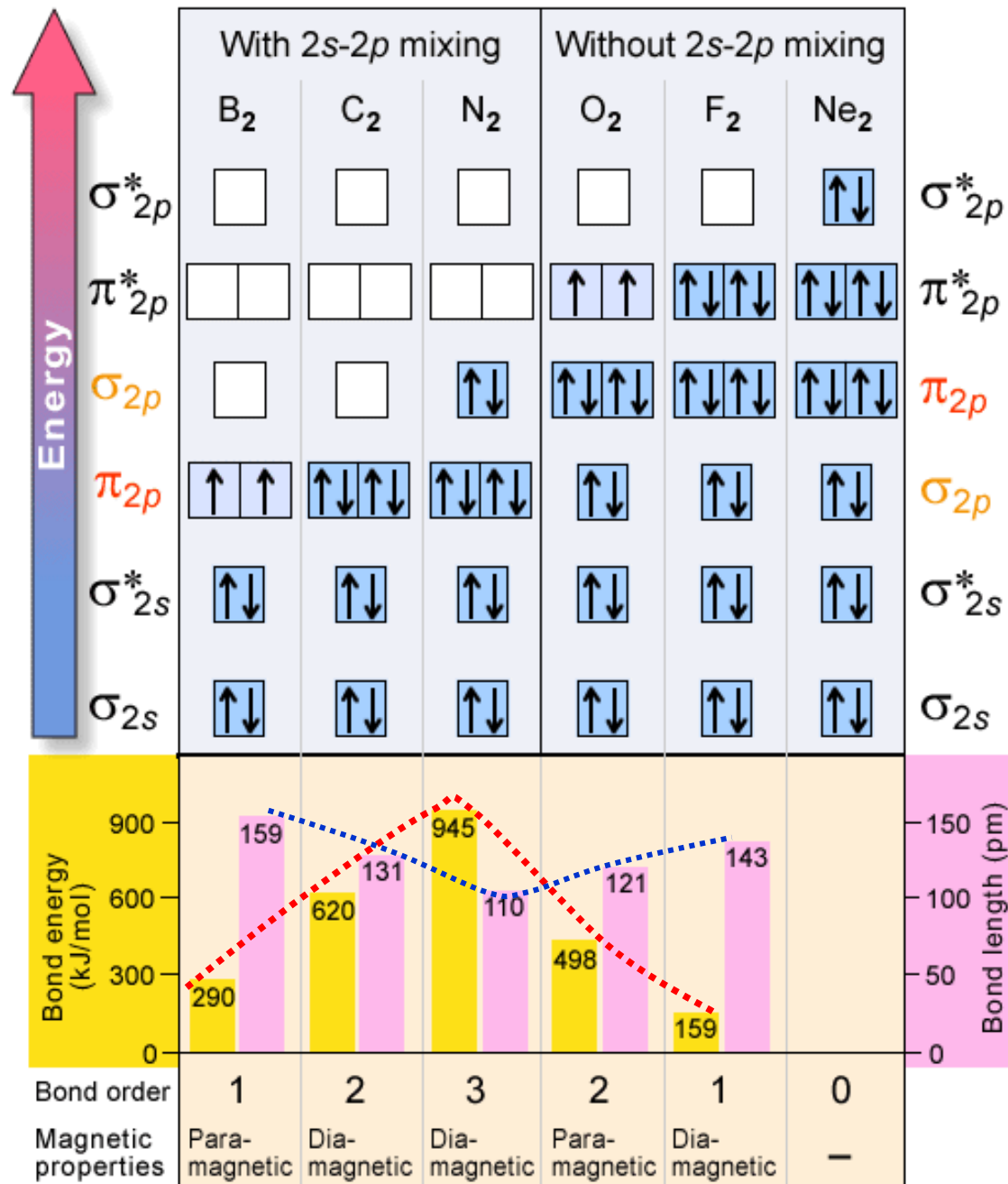
Diagrama general de niveles de energía para los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo.

Con interacción entre los OA 2s y 2p de distintos átomos:

Sin interacción entre los OA 2s y 2p de distintos átomos:





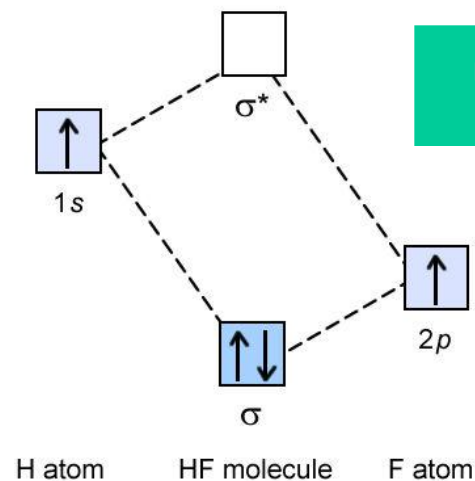
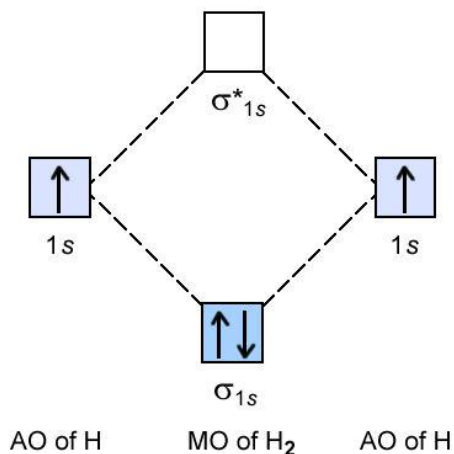
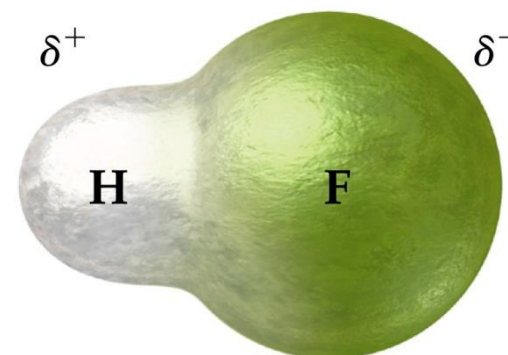


Los dos núcleos no comparten por igual los electrones situados en un determinado OM.

Los OM enlazantes están energéticamente más próximos a los OA del átomo más electronegativo.

Los OM antienlazantes están más próximos a los niveles de OA del átomo menos electronegativo.

Distribución asimétrica de la densidad electrónica.



Al aumentar la diferencia de electronegatividad disminuye la energía de enlace covalente.

Por otra parte, mayor diferencia de electronegatividad produce un incremento de enlace iónico.

Ejemplo: NO, óxido nítrico.

