

# **Enlace Covalente: Contenidos**

## **Introducción**

## **Teoría de Lewis. Regla del Octeto**

**Estrategia para la formulación de estructuras de Lewis.**

**Carga formal sobre un átomo.**

**Concepto de resonancia.**

**Excepciones a la regla del octeto.**

## **Geometría molecular (RPECV)**

**Geometría y Polaridad molecular.**

## **Teoría del Enlace de Valencia (TEV)**

**Conceptos Fundamentales.**

**Aplicación a moléculas sencillas.**

**Hibridación de Orbitales Atómicos.**

**Moléculas poliatómicas con enlace sencillo.**

**Moléculas con enlaces dobles y triples.**

# Teoría del Enlace de Orbitales Moleculares (TOM)

Conceptos Fundamentales: **C**ombinación **L**ineal de **O**rbitales **A**tómicos: **CLOA**

Moléculas diatómicas sencillas homonucleares:

OM enlazantes y antienlazantes.

OM  $\sigma$  y  $\pi$

Configuración electrónica molecular: reglas para su construcción.

Configuración electrónica molecular y diagrama de OM

Aplicación a moléculas diatómicas sencillas heteronucleares

Aplicación a moléculas poliatómicas: OM no enlazantes

# Introducción

La formación de moléculas es conocida desde el principio de la Química.

Los enlaces son el “*pegamento*” que mantiene unido los átomos

¿Por qué hay átomos que difícilmente forman enlaces y otros que forman enlaces fuertes?

Capacidad de formar enlace se denominó **valencia**, pero este concepto era/es bastante **oscuro**

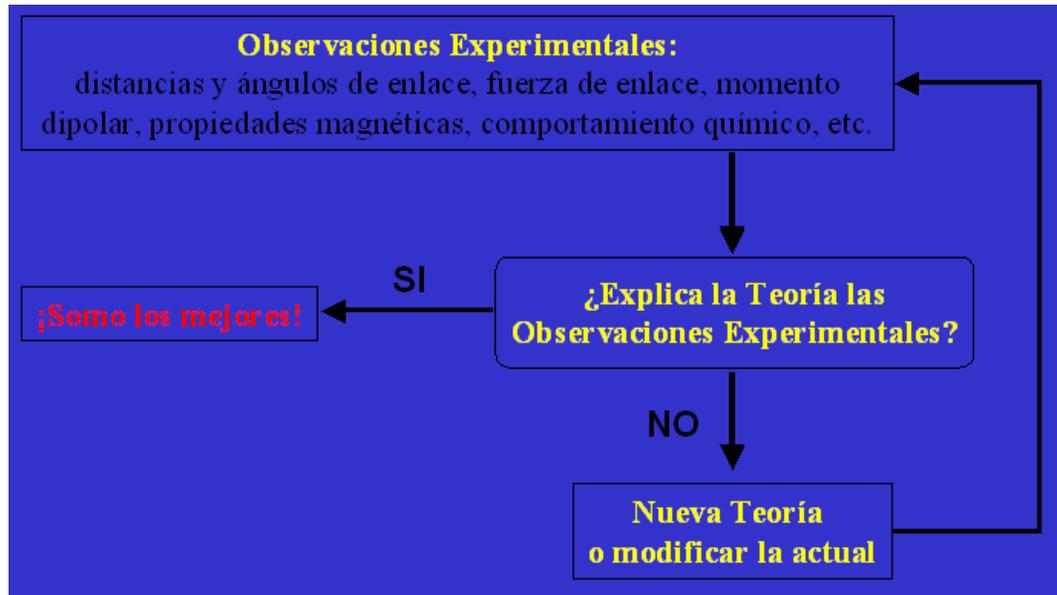
Antes de la Mecánica Cuántica se desarrollaron varias Teorías de Enlace;  
sólo alguna tiene cierta utilidad

**Lewis** fue el primero que se dio cuenta de que:

-en el **enlace** sólo intervienen los **electrones más externos** (electrones de valencia)  
(elementos del mismo grupo tienen propiedades químicas similares)

- en el **enlace covalente** hay **compartición de electrones** entre los átomos enlazados

# Aplicación de cualquier Teoría de Enlace



Especialmente importantes son las **distancias de enlace**:  
están **relacionadas con la fuerza del enlace**

(para átomos iguales)

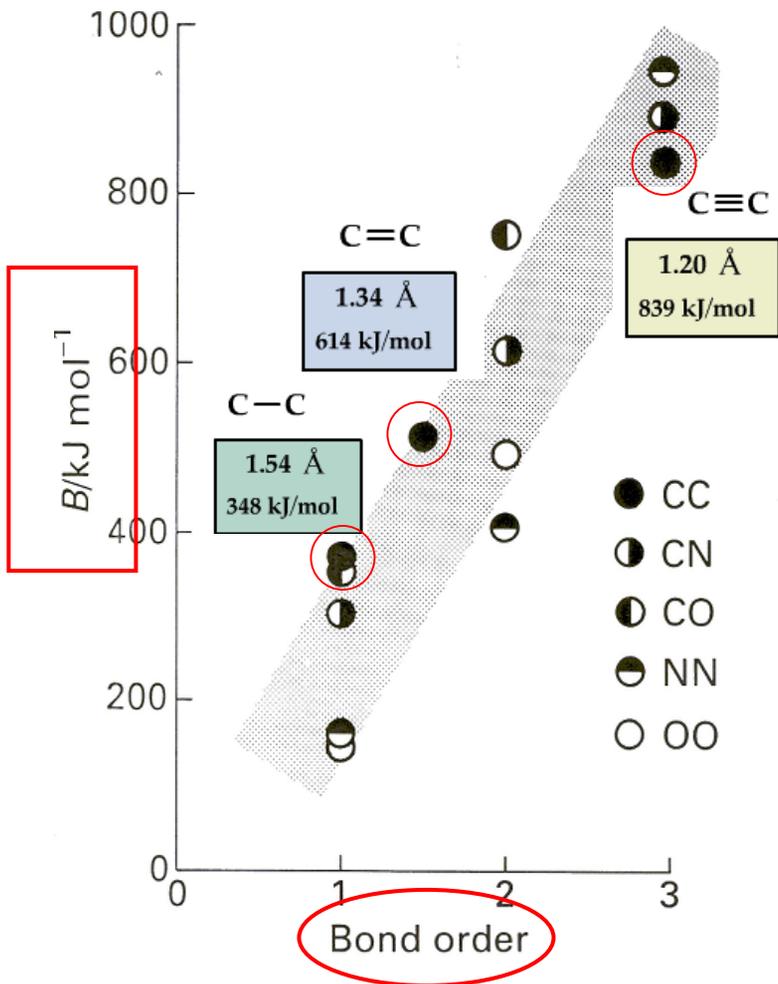
Tipo enlace	Distancia de enlace (Å)
C – O	1.43
C = O	1.21
C – C	1.54
C = C	1.33
C ≡ C	1.20

**distancia más corta implica  
enlace más fuerte**

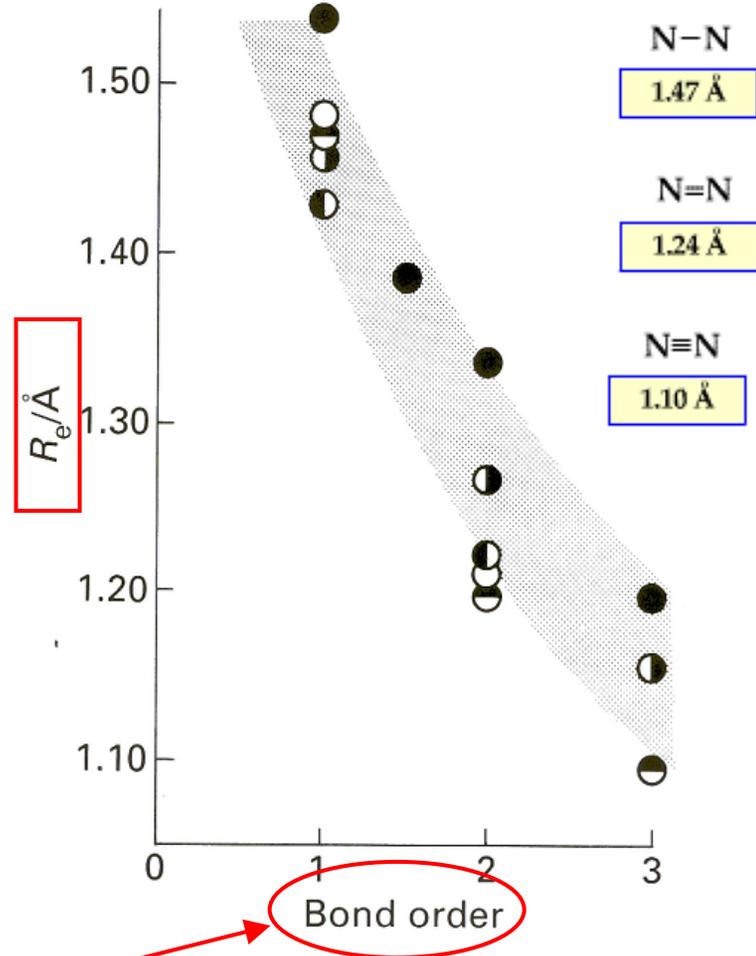
**igual distancia implica  
igual fuerza de enlace**

Ej: O<sub>3</sub> enlaces O-O iguales

## Energía de enlace vs orden de enlace



## Distancia de enlace vs orden de enlace



**orden de enlace:** medida cualitativa de la fuerza del enlace

# Teoría de Lewis.

1. Los **electrones de valencia** desempeñan un papel fundamental en el **enlace químico**.
2. La **transferencia de electrones** conduce a los **enlaces iónicos**.
3. La **compartición de electrones** lleva a los **enlaces covalentes**.
4. Los electrones se transfieren o se comparten de manera que **los átomos adquieren una configuración de gas noble**:
  - **El octeto.**

Un enlace químico se establece entre **dos átomos** de una molécula que **comparten un par de electrones**.

Un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar **enlaces** hasta que se rodea de **ocho electrones** de valencia.

## Símbolos de Lewis



Un **símbolo químico** representa el **núcleo** y los **electrones internos** de un átomo.

Los **puntos** situados alrededor del símbolo representan a los **electrones de valencia** o **electrones más externos**

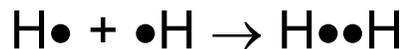
Distintos Grupos T.P.



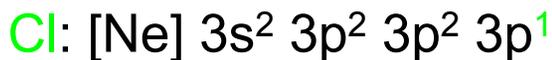
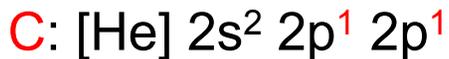
Mismo Grupo T.P.



## Algunos ejemplos:

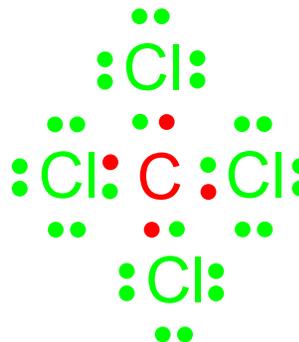
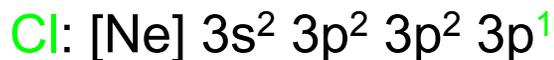


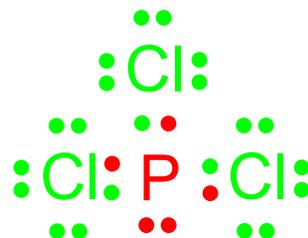
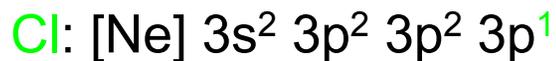
Considerando



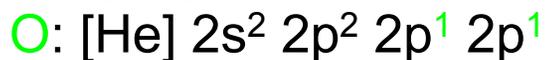
NO se cumple la regla del octeto

Es necesario desaparecer electrones en el átomo de C (estado excitado)





Si dos átomos comparten **dos o más pares de electrones**  
se forman **enlaces múltiples**

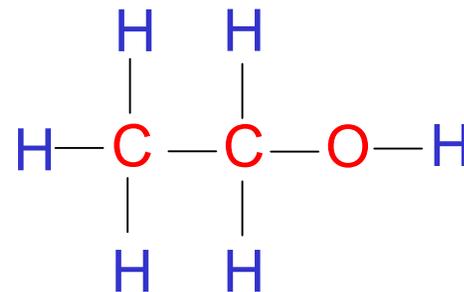


## Estrategia para la formulación de estructuras de Lewis

- 1) Escribir la estructura básica del compuesto distribuyendo los átomos en el espacio unidos entre si por enlaces sencillos.

Esto es el **ESQUELETO** de la molécula:

hay que distinguir entre los átomos **centrales** y los átomos **terminales**.



- 2) Calcular el **número total de electrones de valencia** disponibles sumando el número de electrones de valencia de cada átomo.

Se **restará un electrón por cada unidad de carga positiva** y se **sumará un electrón por cada unidad de carga negativa**.

- 3) Asignar **dos electrones por cada enlace** entre un **átomo central** y **cada uno de los átomos que lo rodean** en el esqueleto de la molécula.

- 4) **Completar los octetos** de los átomos.

Los electrones que no participan en enlaces se representan como **pares libres**.

- 5) En algunos casos es necesario establecer **enlaces múltiples** entre átomos centrales y los que le rodean utilizando **pares no enlazantes** de éstos últimos.

## Consideraciones adicionales:

- Los **átomos centrales** suelen ser los de **menor electronegatividad**.
- Los átomos de **C** son casi siempre **átomos centrales**.
- Los átomos de **H** son siempre **átomos terminales**.
  
- **Todos los electrones de valencia** de los átomos de una estructura de Lewis deben aparecer en ella.
- *Generalmente*, todos los **electrones están apareados**.
- *Generalmente*, cada átomo requiere un **octeto**: H sólo requiere 2 *electrones*.
  
- Los átomos **C, N, O, P y S** son los que más fácilmente forman **enlaces covalentes múltiples**.
  
- **Las estructuras suelen ser compactas y simétricas**.

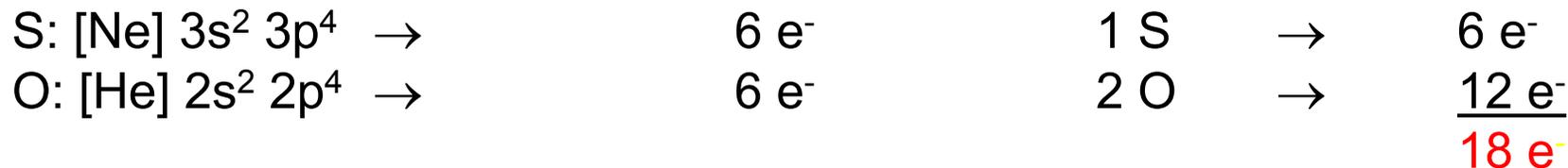
Algunos ejemplos:



1) Esqueleto



2) Número de electrones de valencia



3) Número de enlaces covalentes

Cada átomo tiende a completar su octeto:

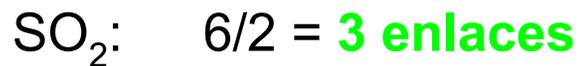
Nº e<sup>-</sup> para los octetos = 2e<sup>-</sup> x nº de átomos de H + 8e<sup>-</sup> x nº de átomos restantes

$$\text{SO}_2: \quad 2e^- \times 0 + 8e^- \times 3 = 24 e^-$$

Nº e<sup>-</sup> de enlace (compartidos) = nº de e<sup>-</sup> octetos – nº de e<sup>-</sup> de valencia

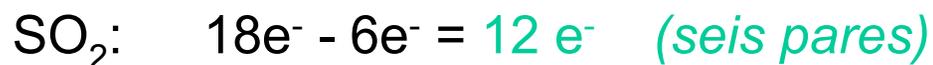
$$\text{SO}_2: \quad 24 e^- - 18 e^- = 6 e^-$$

Nº enlaces = nº e<sup>-</sup> enlace / 2 (cada enlace se forma con un par de e<sup>-</sup>)



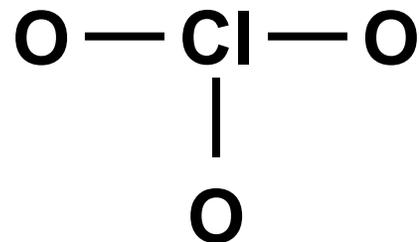
#### 4) Número de electrones sin compartir

Nº e<sup>-</sup> sin compartir = nº de e<sup>-</sup> de valencia – nº de e<sup>-</sup> de enlace





### 1) Esqueleto



### 2) Número de electrones de valencia

$$1 \times 7e^- + 3 \times 6e^- + 1e^- = 26e^-$$

### 3) Número de enlaces covalentes

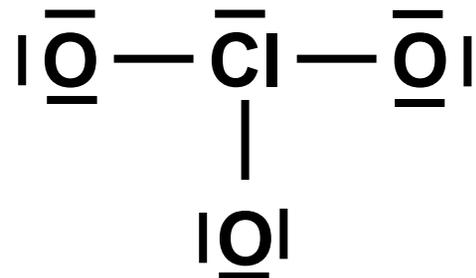
Electrones de octeto =  $2e^- \times 0 + 8e^- \times 4 = 32e^-$   
(necesarios para satisfacer todos los octetos)

Número de electrones de enlace =  $32e^- - 26e^- = 6e^-$  (compartidos)

Número de enlaces =  $6e^- / 2 = 3$  enlaces

### 4) Número de electrones sin compartir

$$26e^- - 6e^- = 20e^- \text{ (10 pares)}$$



¿Dónde está la carga negativa?

$\text{NO}^+$  (*nitrosonio*)

## 1) Esqueleto



## 2) Número de electrones de valencia

$$1 \times 5e^- + 1 \times 6e^- - 1 e^- = 10 e^-$$

## 3) Número de enlaces covalentes

Electrones de octeto =  $2 e^- \times 0 + 8 e^- \times 2 = 16 e^-$   
(*necesarios para satisfacer todos los octetos*)

Número de electrones de enlace =  $16 e^- - 10 e^- = 6e^-$  (*compartidos*)

Número de enlaces =  $6e^- / 2 = 3$  enlaces

## 4) Número de electrones sin compartir



$$10 e^- - 6e^- = 4 e^- \text{ (2 pares)}$$

¿Dónde está la carga positiva?

## Carga formal sobre un átomo

La **carga formal** sobre un átomo se define como la **diferencia** entre el número de **electrones de valencia** del átomo libre y el número de **electrones asignados** a ese átomo en la estructura de Lewis.

$$\text{Carga formal} = n^{\circ} e^{-} \text{ valencia átomo libre} - n^{\circ} \text{ total } e^{-} \text{ no compartidos} - \frac{1}{2} (n^{\circ} e^{-} \text{ enlace})$$

Las cargas formales se utilizan para **elegir la estructura** de Lewis **más adecuada** para un determinado compuesto químico:

- (a) Moléculas neutras: Se prefiere aquélla estructura de Lewis para la cual las cargas formales sobre todos los átomos sean nulas.  
La suma de las cargas formales es igual a la carga neta de la especie.  
Cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes es poco probable.
- (b) Las estructuras de Lewis con cargas formales altas (+2, +3, -2, -3, etc...) son menos probables que aquellas con cargas formales pequeñas.
- (c) Para distribuciones similares de cargas, la estructura de Lewis más probable es aquélla en la cual las **cargas negativas** están sobre los **átomos más electronegativos**.

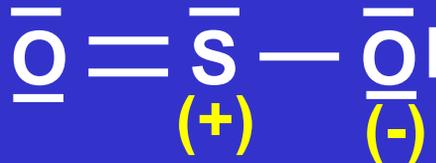
Ejemplo:

SO<sub>2</sub>

$$6 - 4 - 4/2 = 0$$

$$6 - 2 - 6/2 = +1$$

$$6 - 6 - 2/2 = -1$$

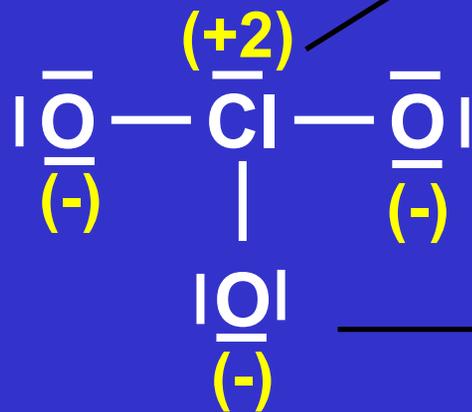


ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (clorato)

$$6 - 6 - 2/2 = -1$$

$$7 - 2 - 6/2 = +2$$

$$6 - 6 - 2/2 = -1$$



Formal Charges

FormalChargesMovie

NO<sup>+</sup> (nitrosonio)

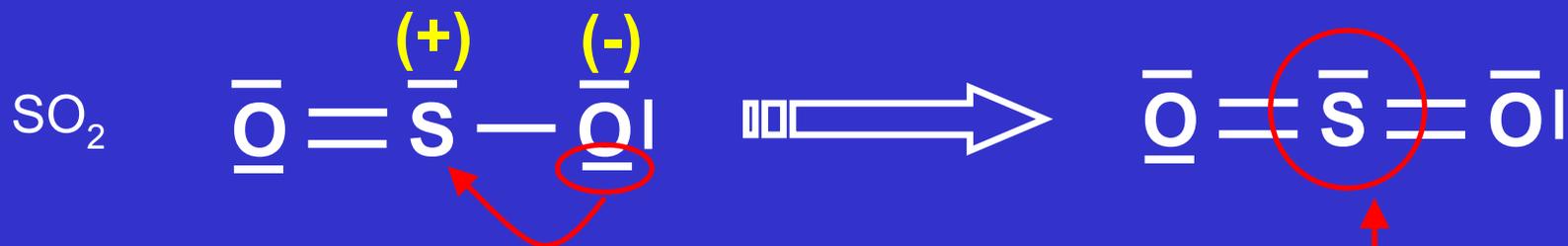
$$5 - 2 - 6/2 = 0$$



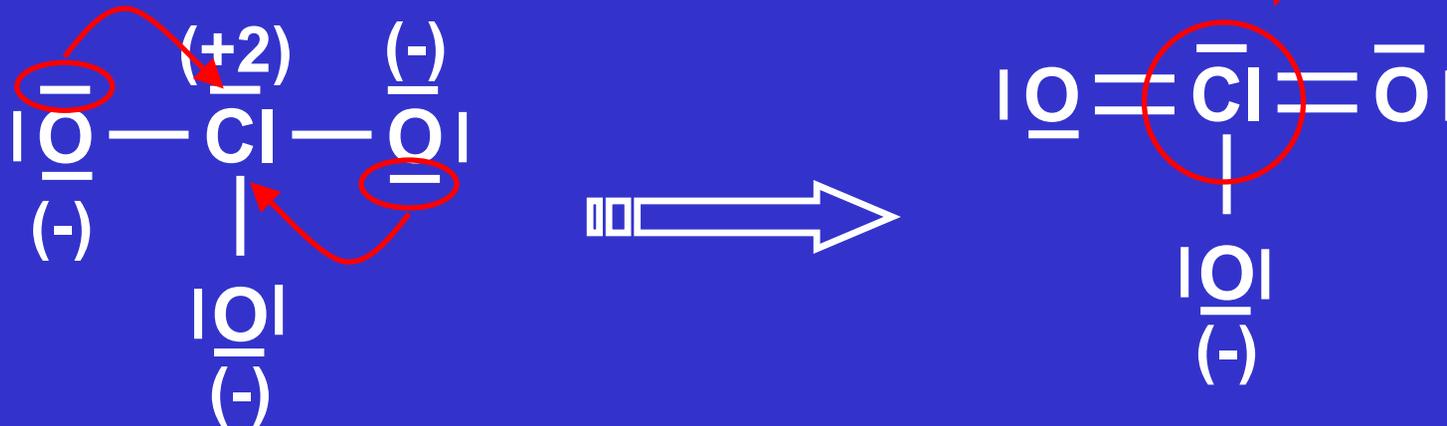
$$6 - 2 - 6/2 = +1$$

En algunos casos se pueden **eliminar cargas formales** de distinto signo sobre átomos adyacentes por **formación de enlaces adicionales**; el átomo con carga negativa aporta los dos electrones de enlace: **ENLACE DATIVO**

Ejemplo:



$\text{ClO}_3^-$  (clorato)

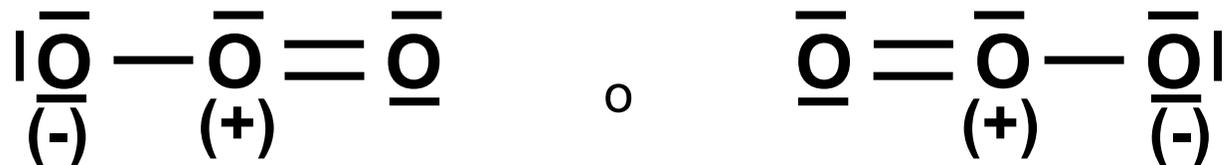


## Concepto de resonancia

En algunos casos es posible dibujar **dos o más estructuras** de Lewis **equivalentes** y **no** es posible **elegir** una u otra en función de los valores de las **distancias de enlace**.

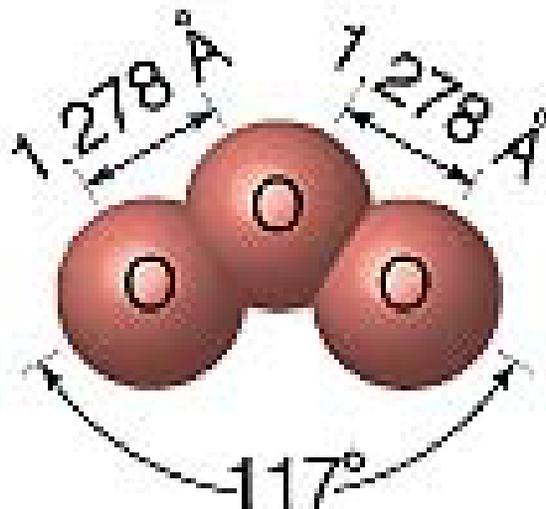
Ejemplo:  $O_3$

¿ Posibles estructuras ?



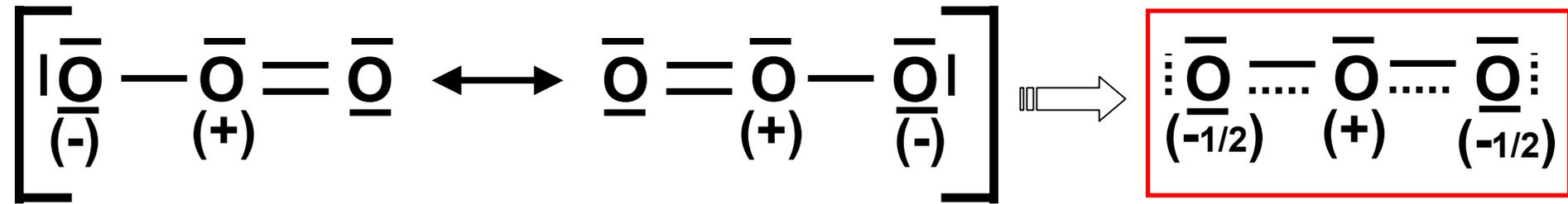
En la molécula de  $O_3$  las dos distancias O-O son iguales:

ninguna de las estructuras representa la realidad

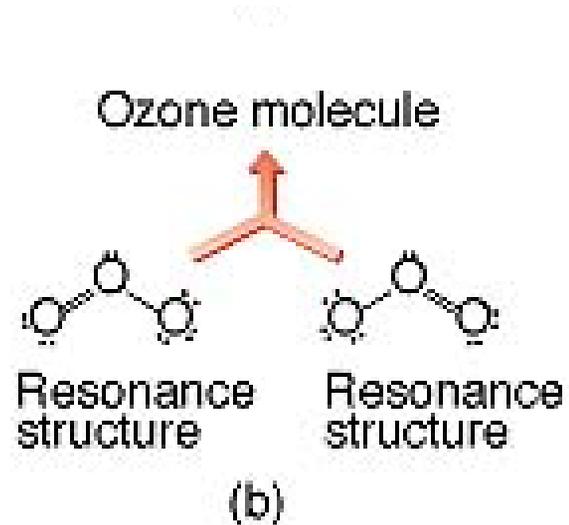
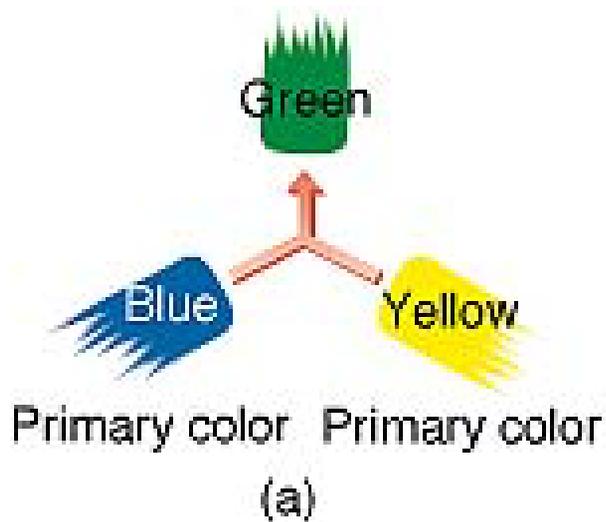


La molécula es una **situación intermedia**

de las dos (o más) formas resonantes.



Estructuras o **formas resonantes** del  $O_3$



$\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) (todas las distancias C-O son iguales)

$$\text{N}^\circ e^- \text{ de valencia} = 1 \times 4e^- + 3 \times 6e^- + 2 e^- = 24 e^-$$

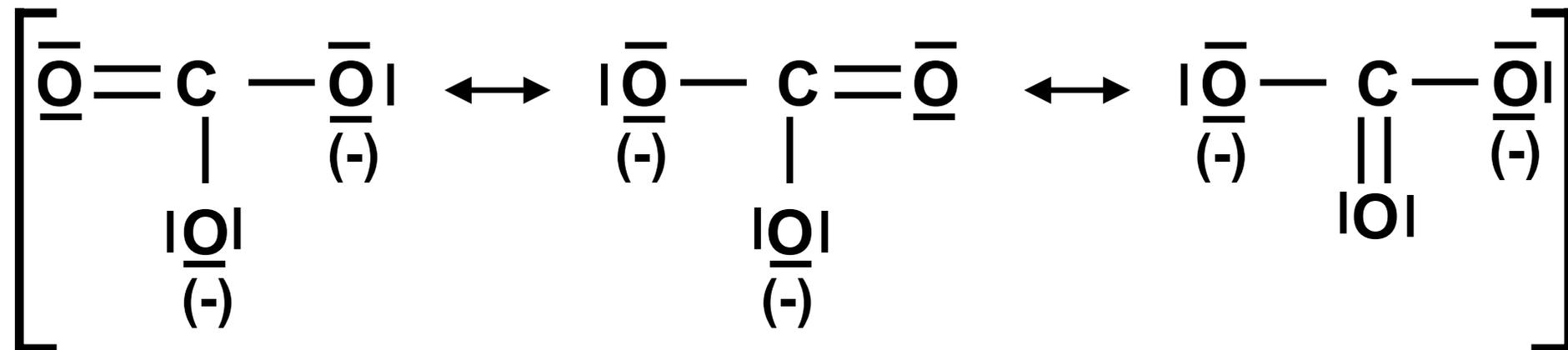
$$\text{N}^\circ e^- \text{ de octeto} = 4 \times 8e^- = 32 e^-$$

$$\text{N}^\circ e^- \text{ de enlace} = 32 e^- - 24 e^- = 8 e^- \quad \Rightarrow$$

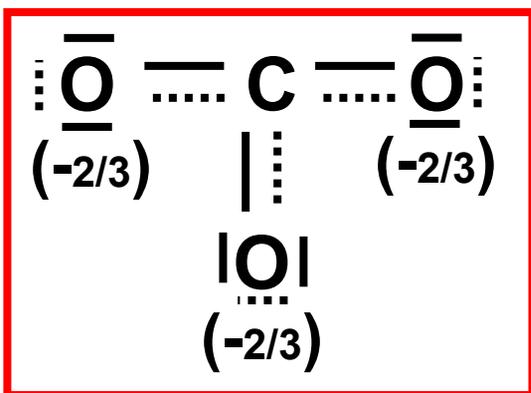
4 enlaces

$$\text{N}^\circ e^- \text{ sin compartir} = 24 e^- - 8e^- = 16 e^- \quad \Rightarrow$$

8 pares



Estructuras o **formas resonantes** del *carbonato*



Orden de enlace C-O: **4/3**  
(Intermedio entre sencillo y doble)

# Excepciones a la regla del octeto

Existen **tres** tipos de excepciones a la regla del octeto:

## 1. Octeto incompleto.

El **número de electrones** que rodean al **átomo central** en una molécula es **menor que ocho (8)**; para átomos **Be, B y Al**

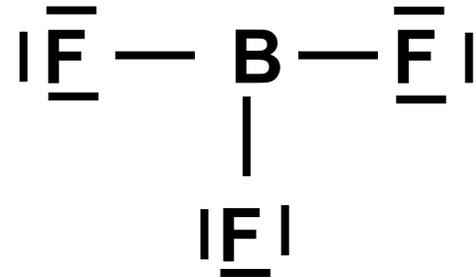
Ejemplos:



Be:  $1s^2 2s^2$  (dos enlaces)



B:  $1s^2 2s^2 2p^1$  (tres enlaces)



## 2. Moléculas con número impar de electrones.

Nunca pueden cumplir la regla del octeto: **8** y **2** son **números pares**.

**NO** tiene 11 e<sup>-</sup> de valencia:  $1 \times 5e^- + 1 \times 6e^- = 11 e^-$

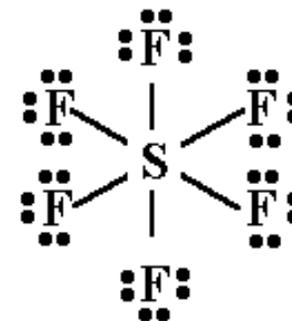


### 3. Octeto expandido.

En numerosos compuestos hay **más de 8 electrones de valencia alrededor de un determinado átomo: Octeto Expandido** (hasta un máximo de 12).

Muy frecuente en átomos de **elementos del 3º período en adelante (Z>20)**: además de orbitales s y p **tienen orbitales d** para formar enlaces.

Ejemplos:



**Cálculo del tamaño del octeto expandido:**

$$\text{Octeto} = n^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ valencia} + 1 \text{ e}^{-} \text{ por enlace} + \text{e}^{-} \text{ carga}$$

Ejemplo:



$$\text{Octeto Br} = 7 \text{ e}^{-} \text{ valencia} + 2 \times 1 \text{ e}^{-} \text{ de enlace} + 1 \text{ e}^{-} \text{ carga} = 10 \text{ electrones}$$

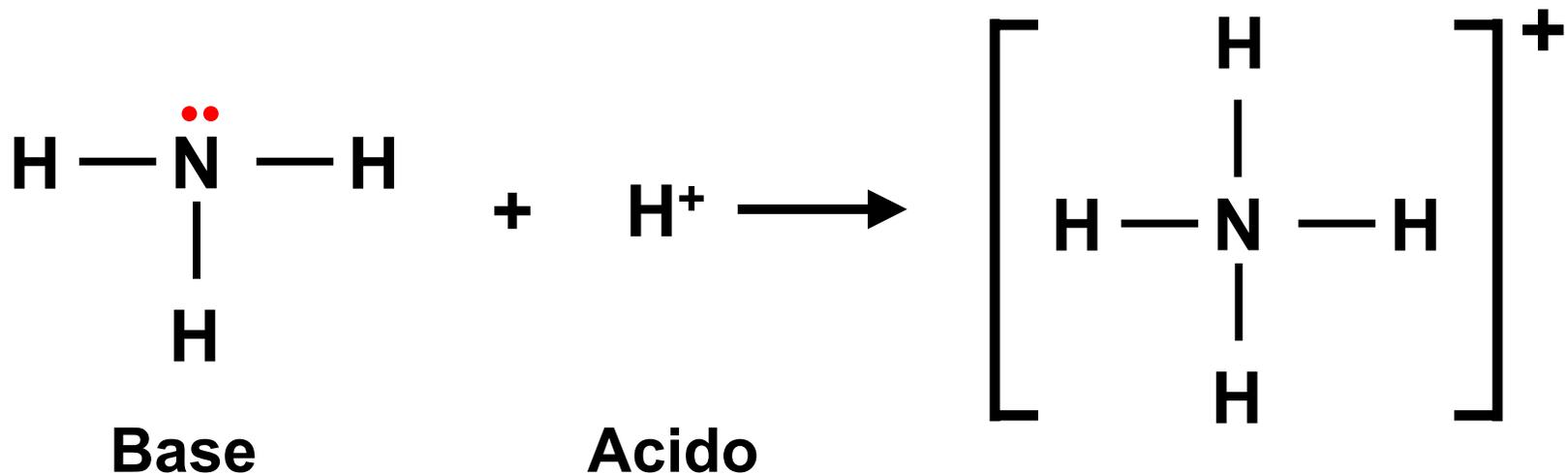
# Logros y limitaciones de la Teoría de Lewis

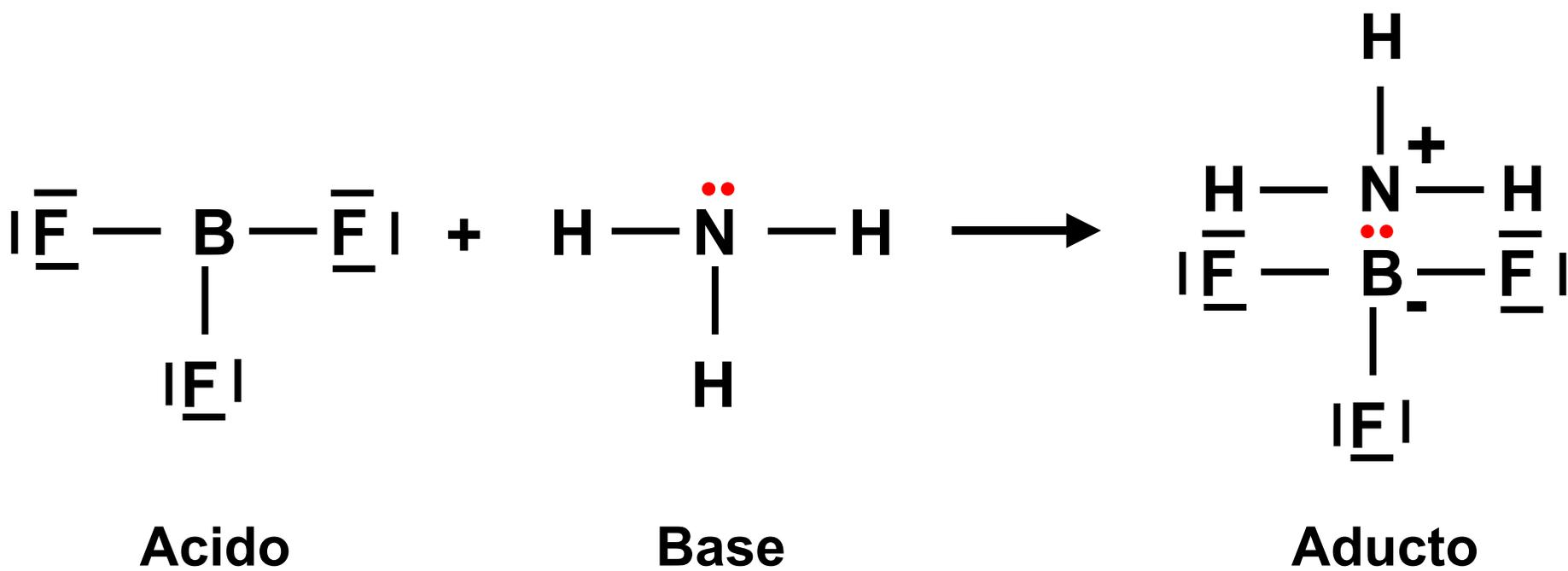
## Logros

1. Es una **teoría sencilla** e intuitiva que unida a la **RPECV** permite explicar el enlace y **predecir la geometría** de muchas moléculas importantes.
2. Permitió hacer una **generalización** del concepto de **ácidos y bases:**

Moléculas con uno o más **pares solitarios serán bases**

Moléculas en las que algún átomo central con **octeto incompleto son ácidos.**





Lewis Acid-Base Theory

# Limitaciones

1. La teoría funciona **bien** para los **20 primeros elementos**.

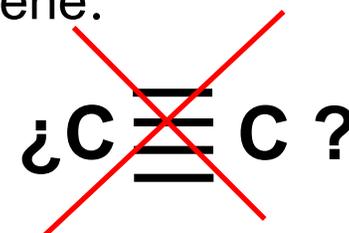
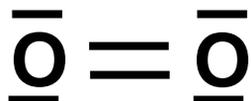
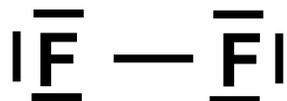
Incluso para éstos hay moléculas (NO) con **número impar** de electrones en las que no se cumple la regla del octeto.

Para **átomos** más **pesados** es muy común que **no** se cumpla la **regla del octeto** (octeto expandido).

2. **Sobresimplificación** de la realidad: los electrones no están fijos; siguen patrones muy complejos de movimiento.

3. Hay **casos muy importantes** en los que la teoría **no sirve**, incluso teniendo en cuenta todas las modificaciones posteriores (incluida la resonancia que es una modificación de origen mecanocuántico):

$C_2$  debería tener **enlace cuádruple**. Pero **no** lo tiene:



El enlace en  $N_2$  y  $O_2$  es muy fuerte,  
sin embargo en el ión  $O_2^+$  es **más fuerte** que en  $O_2$   
mientras que en  $N_2^+$  es **más débil** que en  $N_2$

**¿Por qué?**

La **existencia** de la molécula ión  $H_2^+$  echa por tierra la hipótesis fundamental de la teoría según la cual el enlace entre átomos se produce por **pares de electrones compartidos**

(aquí sólo hay **un electrón**)