

Teorías del enlace covalente

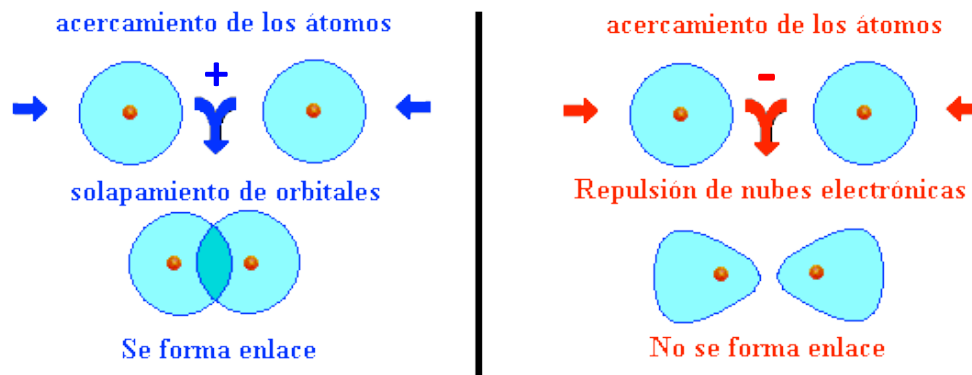
- **Teoría del enlace de valencia (TEV)**
 - Solapamiento de orbitales.
 - Modelo del enlace localizado.
 - Hibridación. Esquemas de hibridación.
 - Ventajas y limitaciones.
- **Teoría de orbitales moleculares (TOM)**
 - Modelo del enlace deslocalizado.
 - Orbitales moleculares.
 - Diagramas de orbitales moleculares.
 - Comparación entre ambas teorías.

Solapamiento de orbitales

Según las teorías mecanocuánticas el enlace resulta del *solapamiento de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares que se encuentran bajo la influencia de ambos núcleos.*

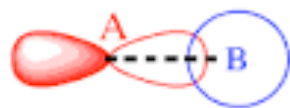
El solapamiento (S) debe ser positivo:

- $S > 0$, supone un aumento de la densidad electrónica entre los núcleos, se forma enlace.
- $S < 0$, supone una disminución de la densidad electrónica entre los núcleos, se destruye enlace.



La efectividad del solapamiento depende de:

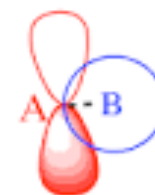
- La energía y el tamaño de los orbitales que se solapan, han de ser similares.
- La disposición espacial de estos orbitales, ha de ser adecuadas.



Máximo Solapamiento



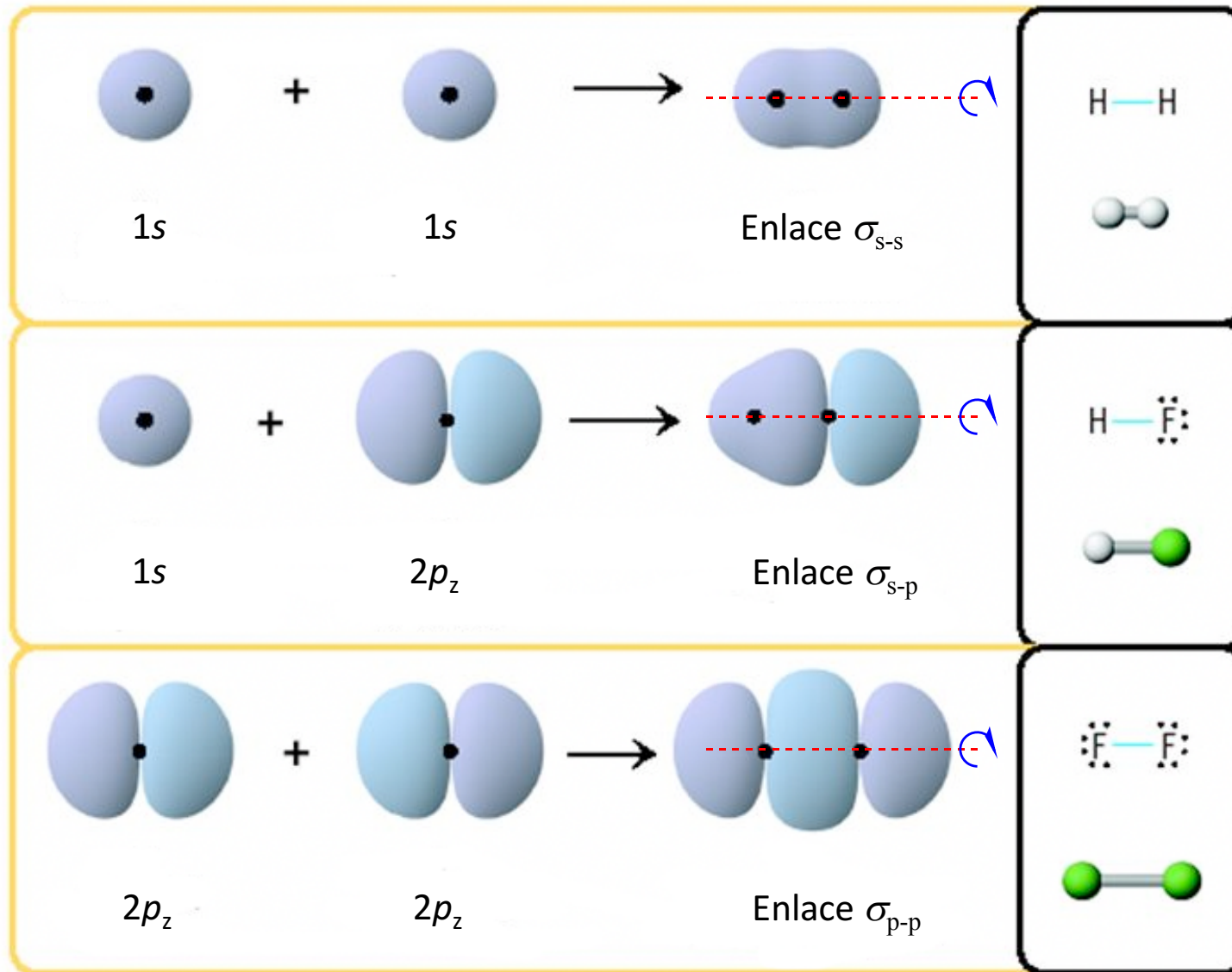
Solapamiento intermedio



Solapamiento nulo

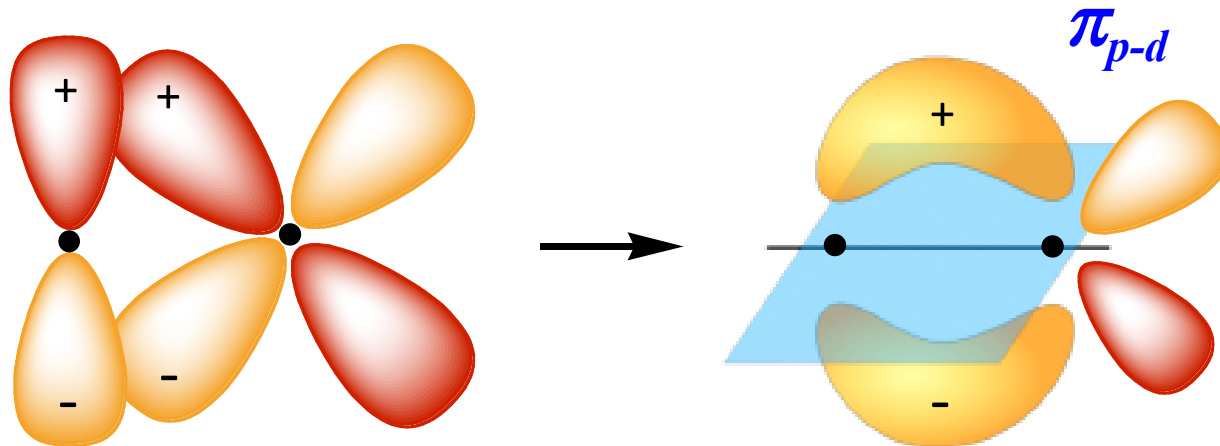
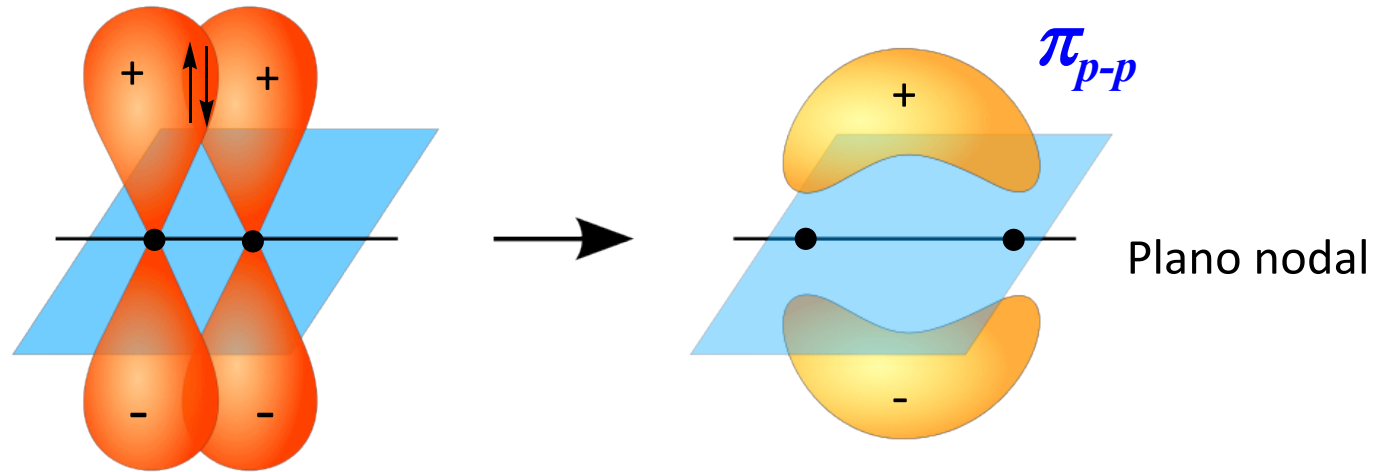
Tipos de solapamiento de orbitales

1) **Solapamiento sigma (σ)**. Consecuencia del *solapamiento frontal* de 2 orbitales atómicos para dar lugar a un orbital, que se encuentra bajo la influencia de ambos núcleos, con simetría cilíndrica respecto del eje de enlace (simetría σ). Este tipo de solapamiento es el más eficaz y, por lo tanto, el enlace más fuerte.



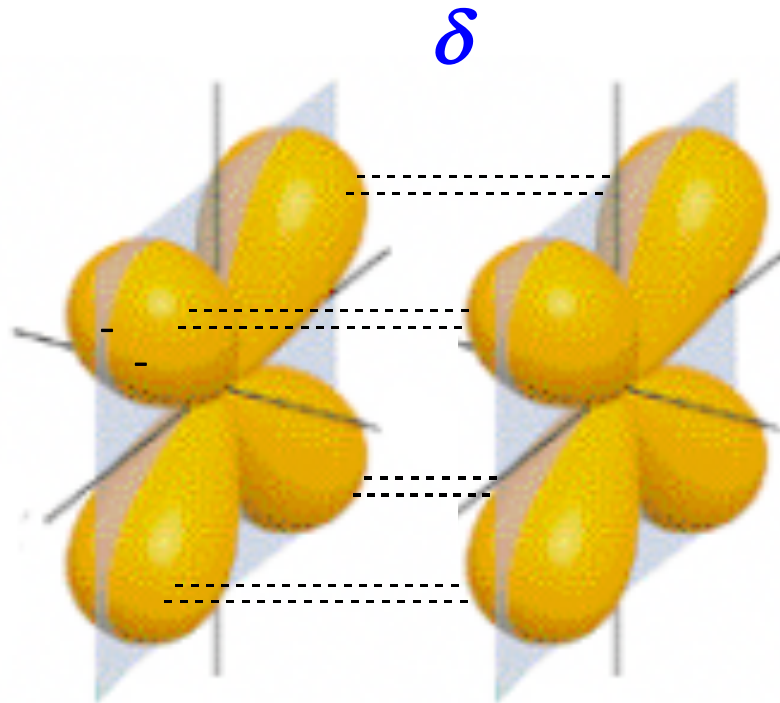
Solapamiento π (π)

2) **Solapamiento π (π)**. Consecuencia del *solapamiento lateral* de 2 orbitales. El orbital resultante muestra un plano nodal que comprende ambos núcleos. Solapamiento menos eficaz que el σ y, por lo tanto, se trata de un enlace más débil.



Solapamiento *delta* (δ)

3) *Enlace delta* (δ). Consecuencia del *solapamiento lateral* en el que participan los 4 lóbulos de 2 orbitales *d*. Se caracteriza porque muestra dos planos nodales que comprende ambos núcleos. Menos eficaz que los anteriores, se produce en elementos de transición.



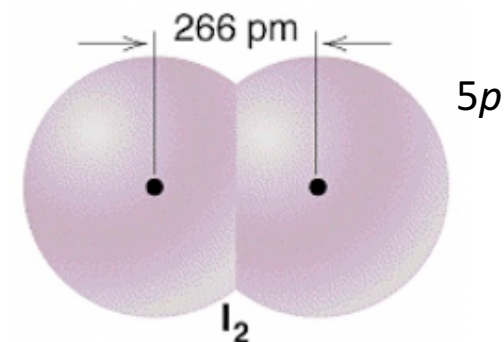
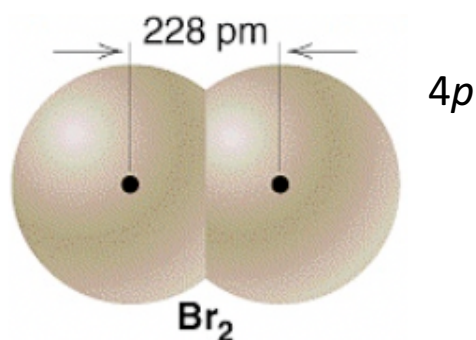
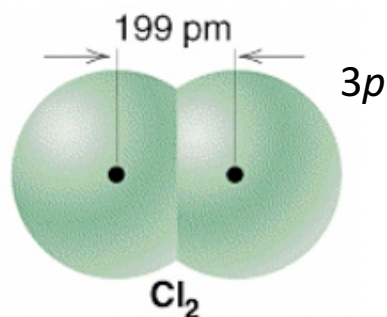
Teoría del enlace de valencia (TEV)

Versión mecano-cuántica de las ideas de Lewis, incluso comparte el concepto *resonancia*. El enlace se forma por *solapamiento dos orbitales atómicos* para *dar lugar a un orbital que se encuentran bajo la influencia de ambos núcleos* en el que se aloja el *par de electrones compartido* (solo considera la interacción constructiva). Los restantes orbitales atómicos no se alteran y retienen su carácter original. Conocida como *teoría del enlace localizado* porque el par de electrones de enlace está localizado en la región internuclear.

La TEV permite justificar:

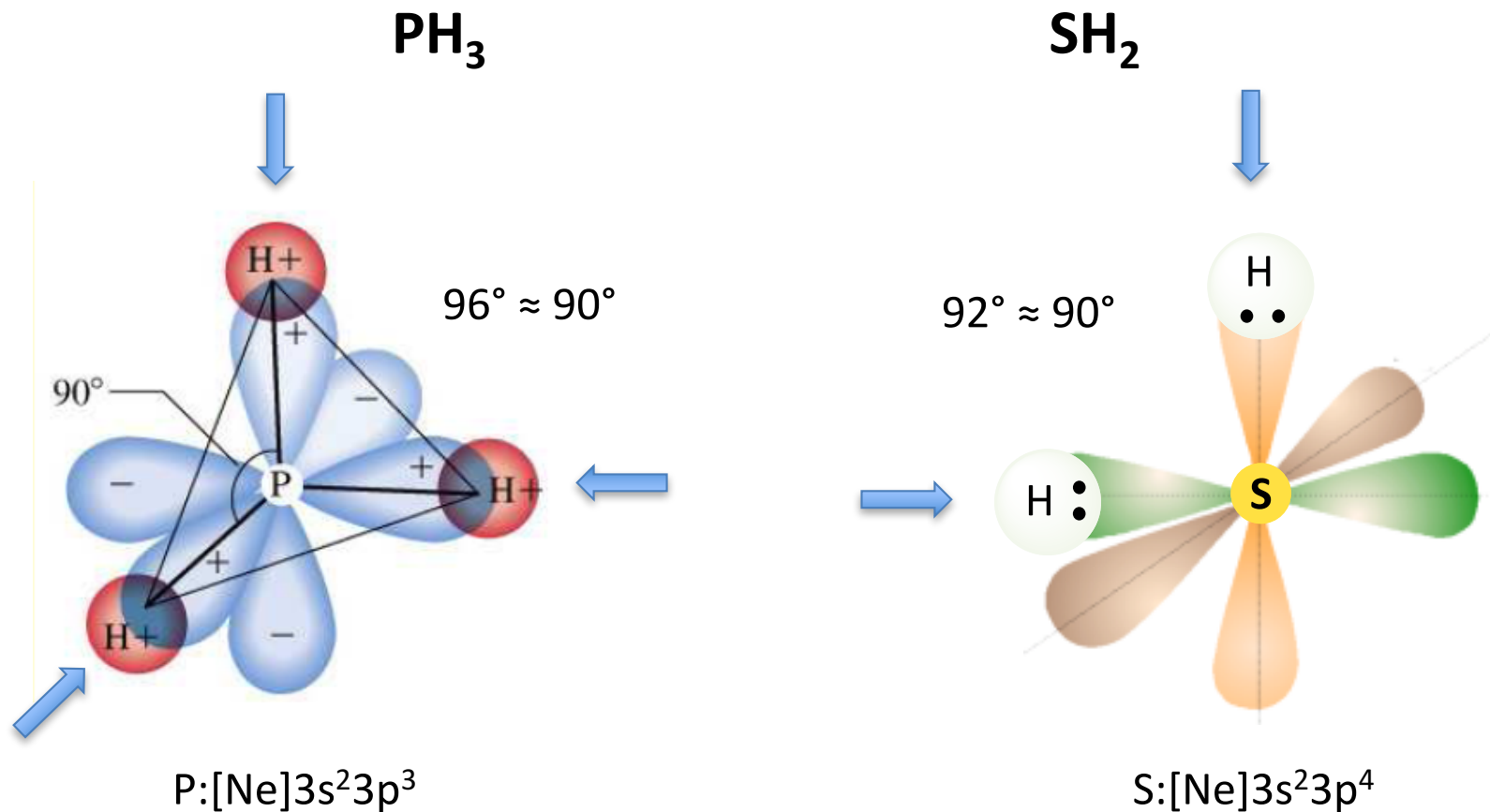
- a) **Parámetros de enlace**. Dependen de los orbitales atómicos que se solapan. Cuanto menor es su energía, el enlace es más estable y tendrá mayor energía y menor longitud.

	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Orbitales	3p-3p	4p-4p	5p-5p
Energía de enlace (kJ/mol)	243	193	151



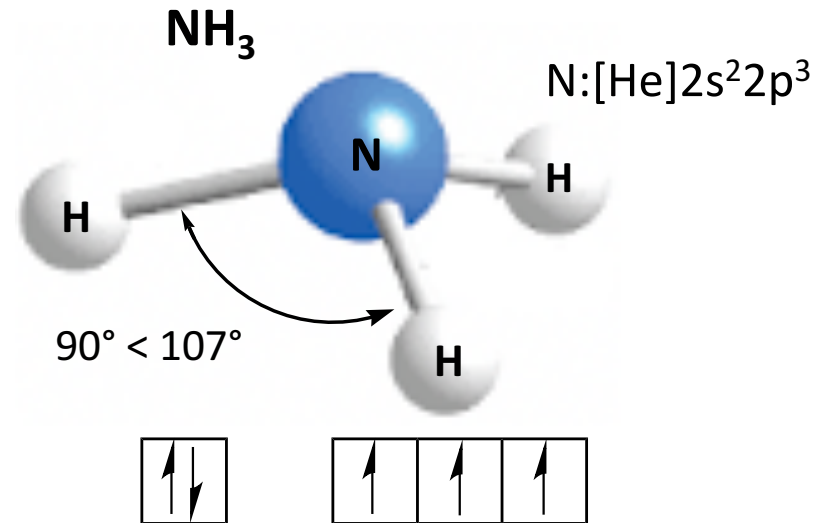
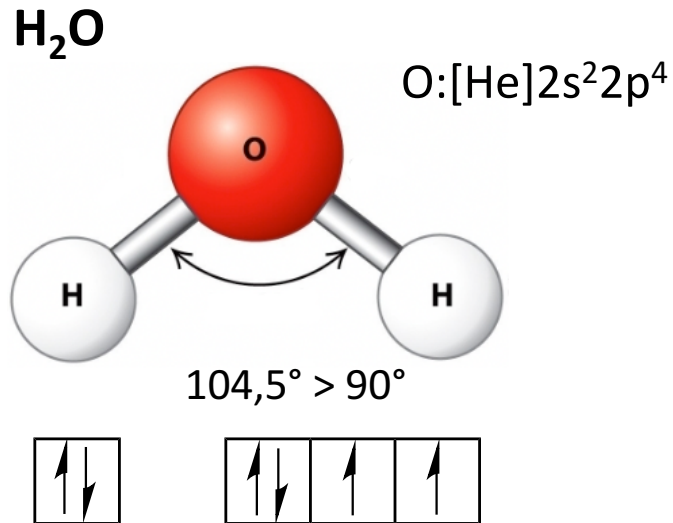
Teoría del enlace de valencia (TEV)

b) **Forma molecular**. Impuesta por la orientación espacial de los orbitales del átomo central que emplea para formar los enlaces. Ya que para formar la molécula más estable, los átomos terminales se aproximan en las direcciones del espacio en las que el solapamiento con los orbitales del átomo central sea el más eficaz.

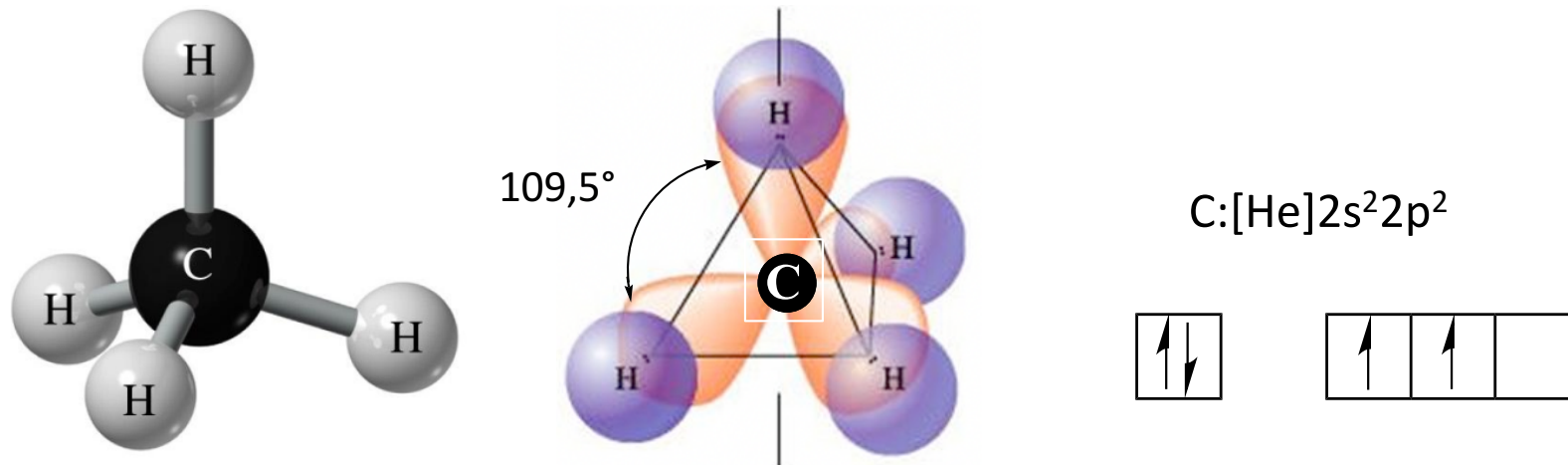


Teoría del enlace de valencia (TEV)

Para la mayoría de moléculas poliatómicas su estructura no se puede justificar admitiendo que el átomo central emplea sus orbitales atómicos puros para formar los enlaces.



Incluso en muchas ocasiones el átomo central no presenta en estado fundamental el n° de electrones desapareados adecuado en n° de enlaces que forma.



Hibridación

La forma de la mayoría de moléculas poliatómicas no se puede explicar considerando que los enlaces se forman directamente con los orbitales atómicos puros del átomo central y es necesario introducir el concepto **hibridación**, *combinación o mezcla de orbitales atómicos puros para obtener orbitales atómicos equivalentes entre sí y con la disposición espacial adecuada para justificar la forma de la molécula*, los cuales se conocen como **orbitales híbridos**.

Orbitales híbridos:

- Se representan indicando el tipo y el número de orbitales atómicos puros que participan en su formación, el número se representa con un superíndice (sp , sp^2 , sp^3 , etc.).



- El número de *orbitales híbridos* coincide con el de los orbitales puros que se combinan para formarlos.

sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2
2	3	4	5	6

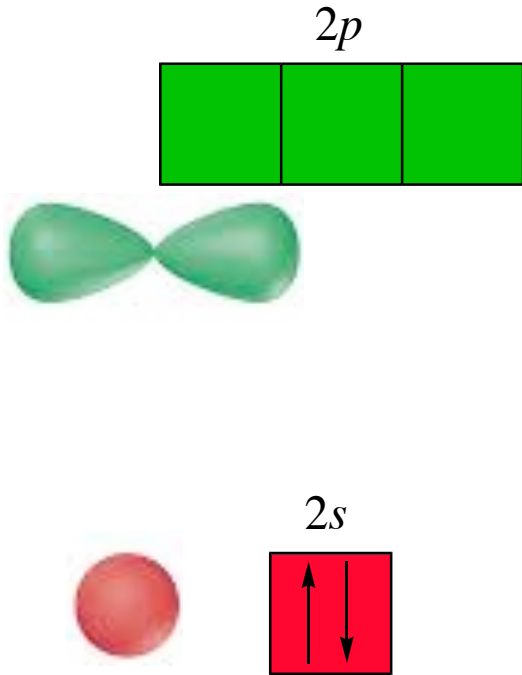
- Se trata de *orbitales degenerados* (de la misma energía) y su energía es la media aritmética de la energía de los orbitales atómicos puros de los que proceden.
- Las propiedades direccionales de los orbitales híbridos son diferentes a las de los orbitales atómicos puros de procedencia y son las adecuadas para poder justificar la forma molecular.

Esquema de hibridación sp

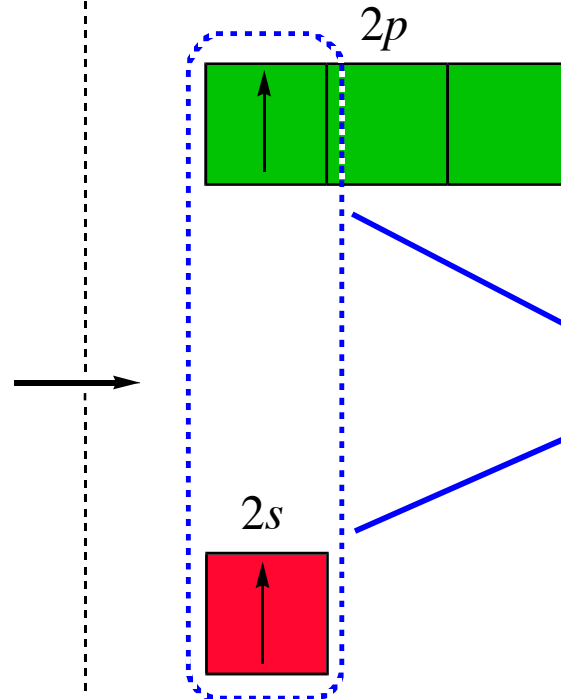
Hibridación sp

BeCl_2 , molécula lineal con 2 enlaces equivalentes.

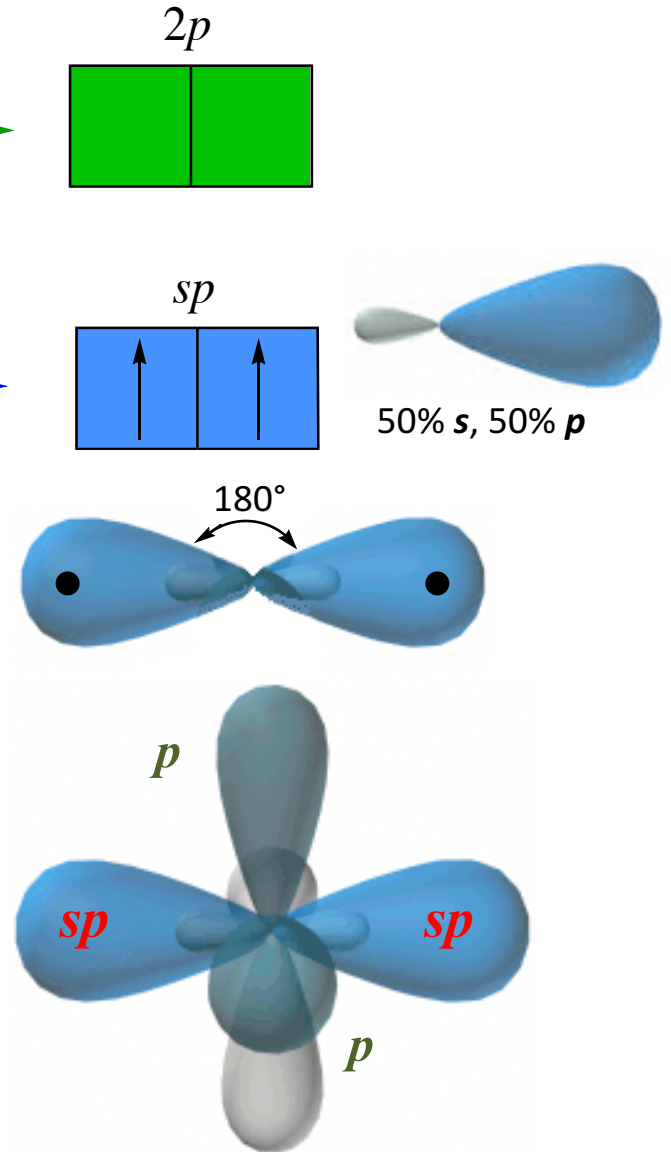
Estado fundamental



Estado excitado



Estado de valencia

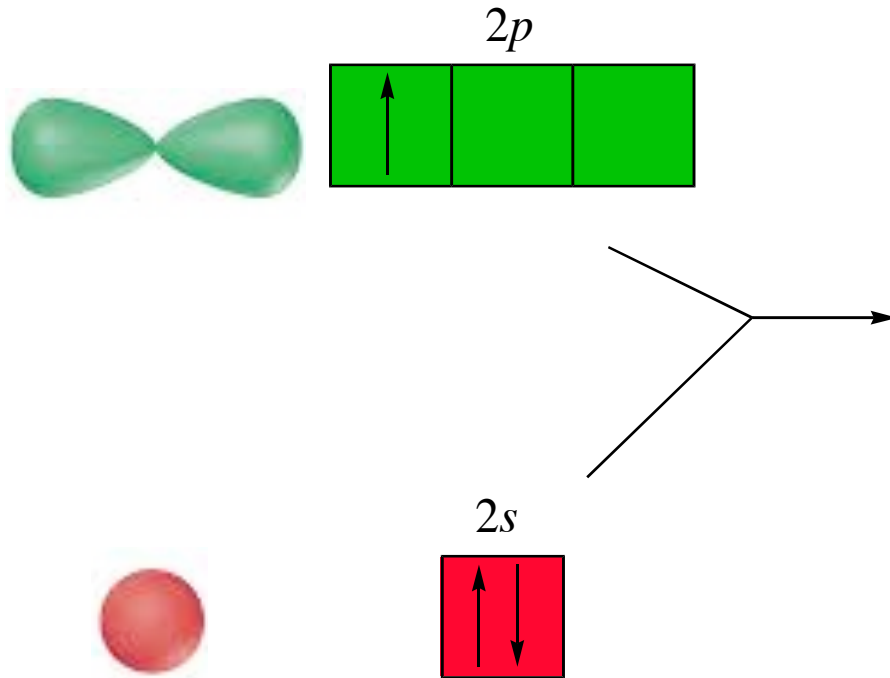


Esquema de hibridación sp^2

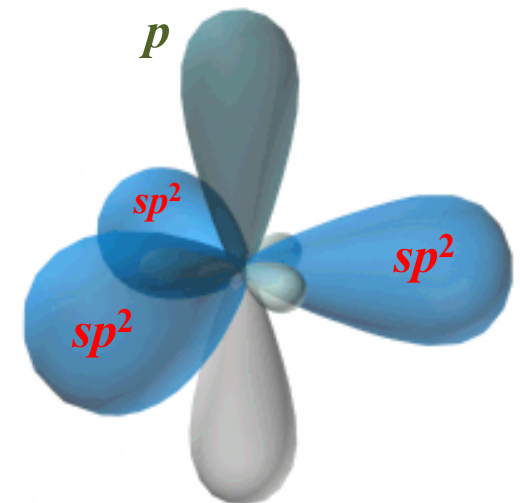
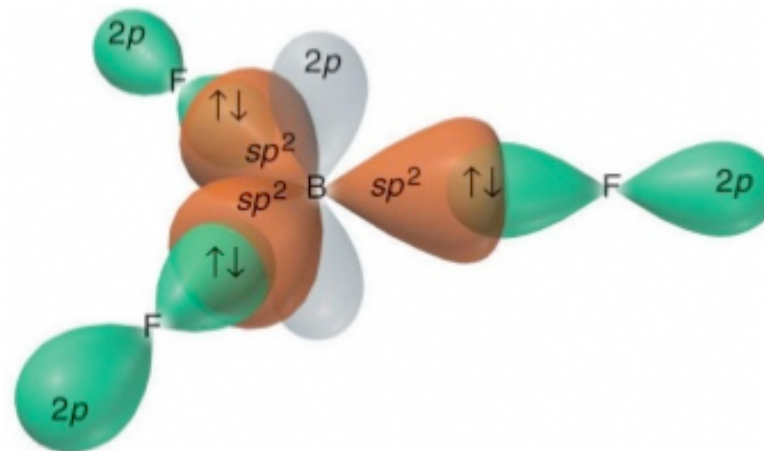
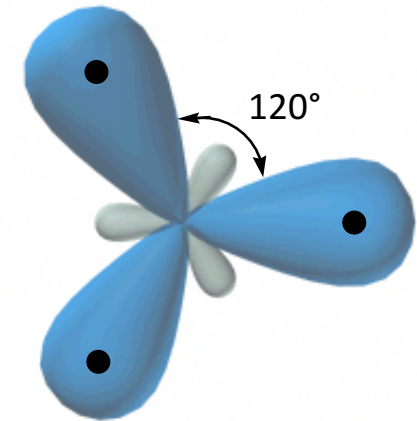
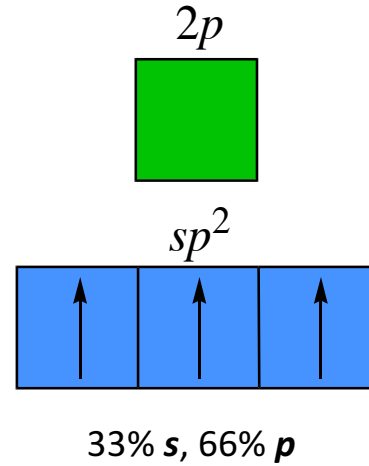
Hibridación sp^2

BF_3 , molécula triangular plana con 3 enlaces equivalentes.

Estado fundamental



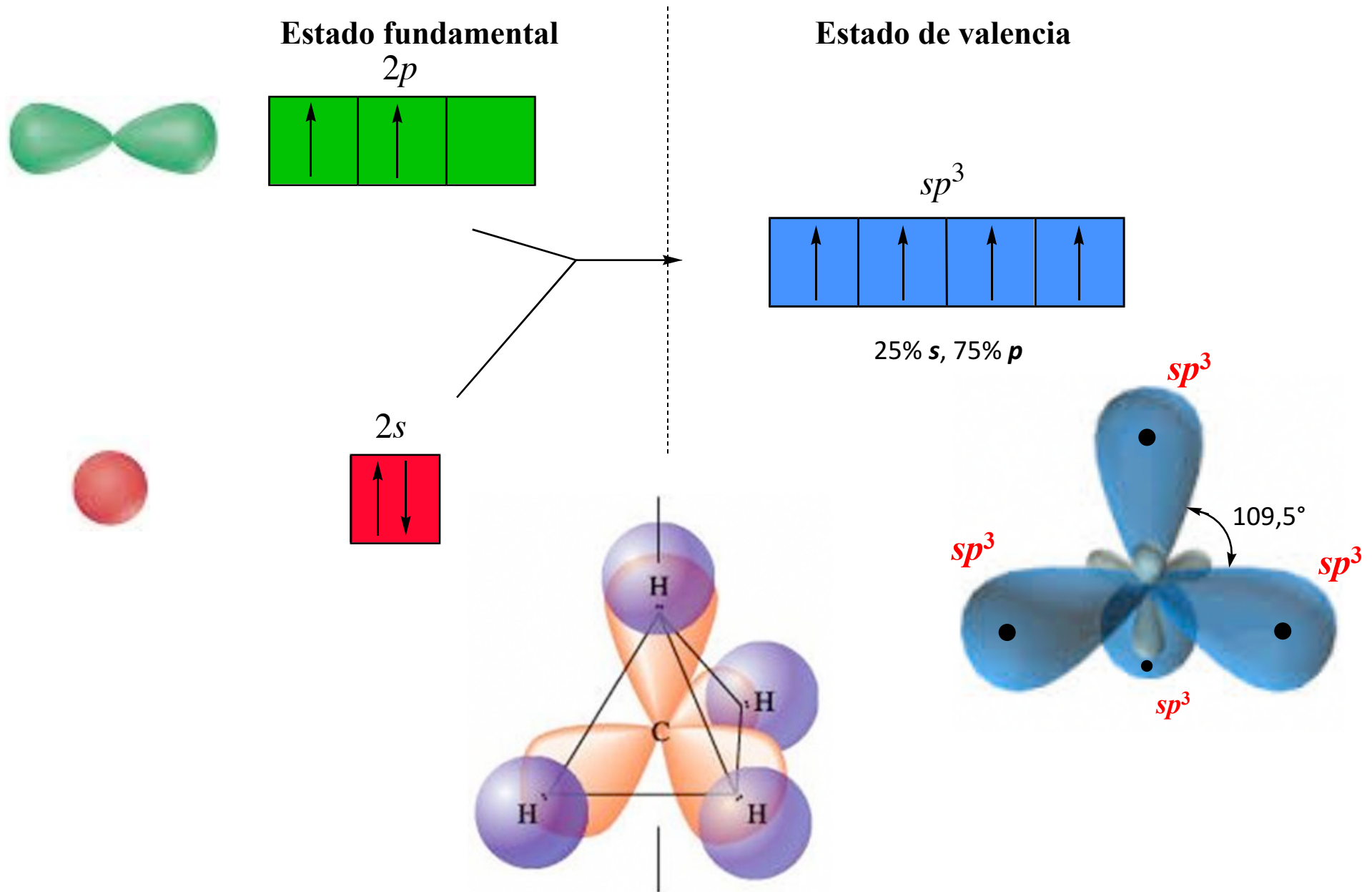
Estado de valencia



Esquema de hibridación sp^3

Hibridación sp^3

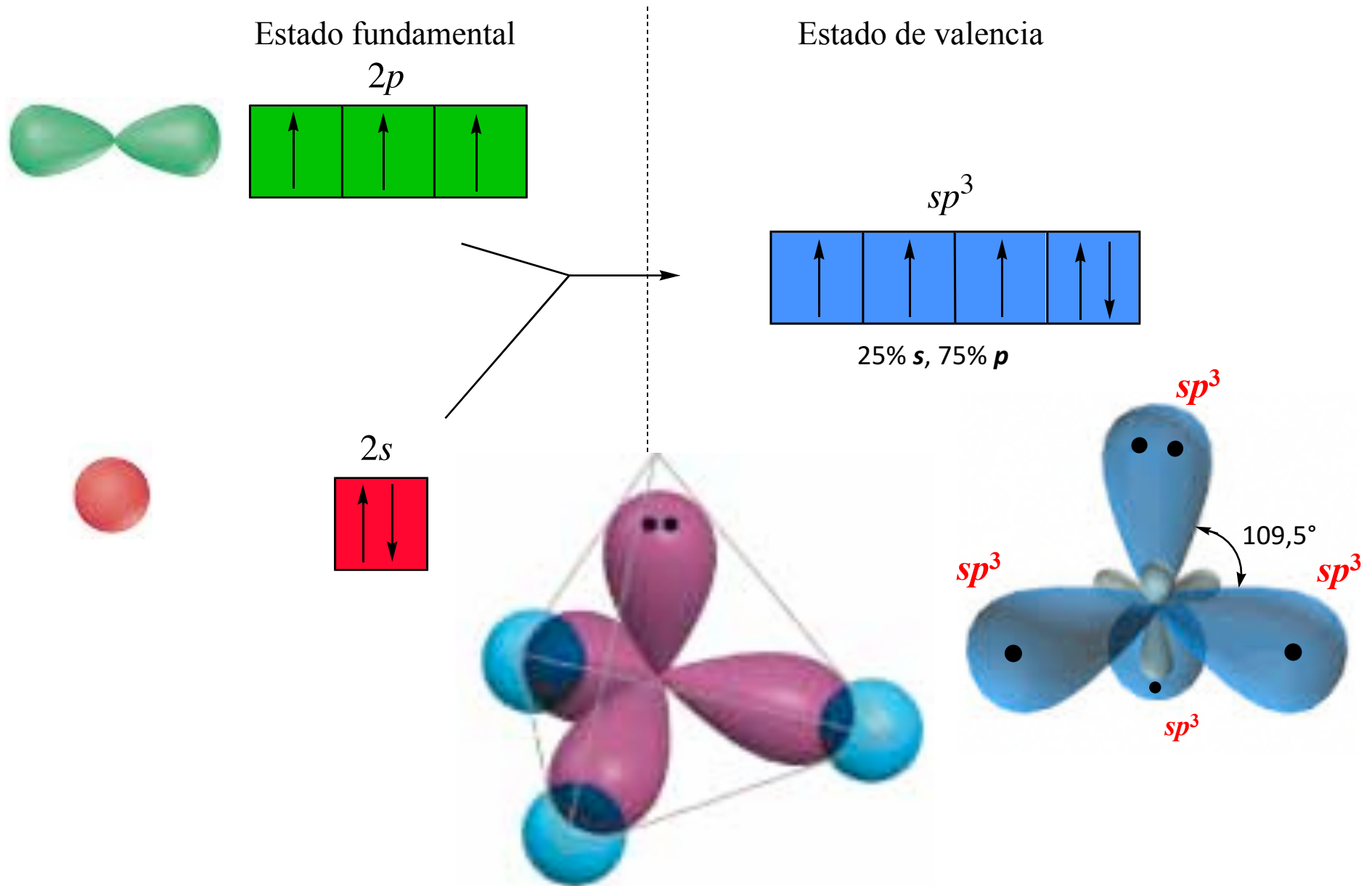
CH_4 : molécula tetraédrica con 4 enlaces equivalentes.



Esquema de hibridación sp^3

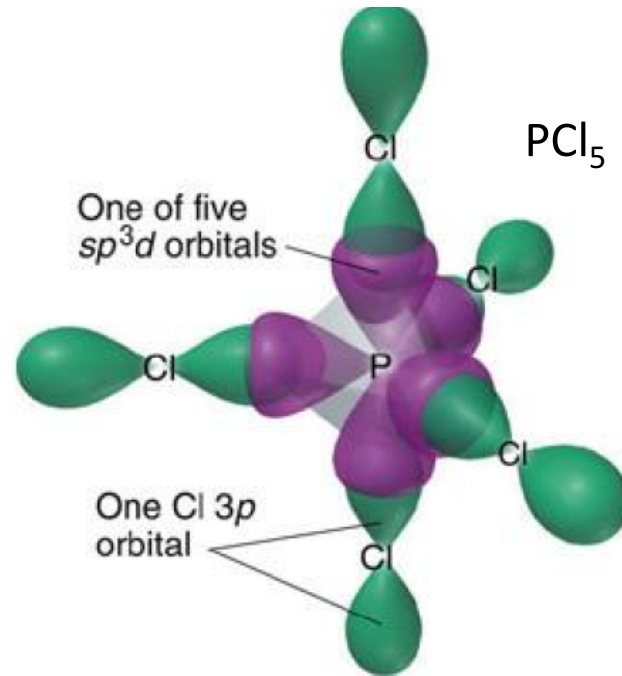
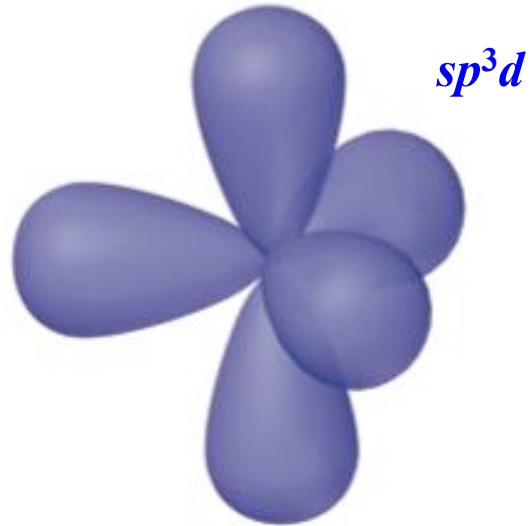
Hibridación sp^3

NH_3 : molécula piramidal, ángulos de 107° .

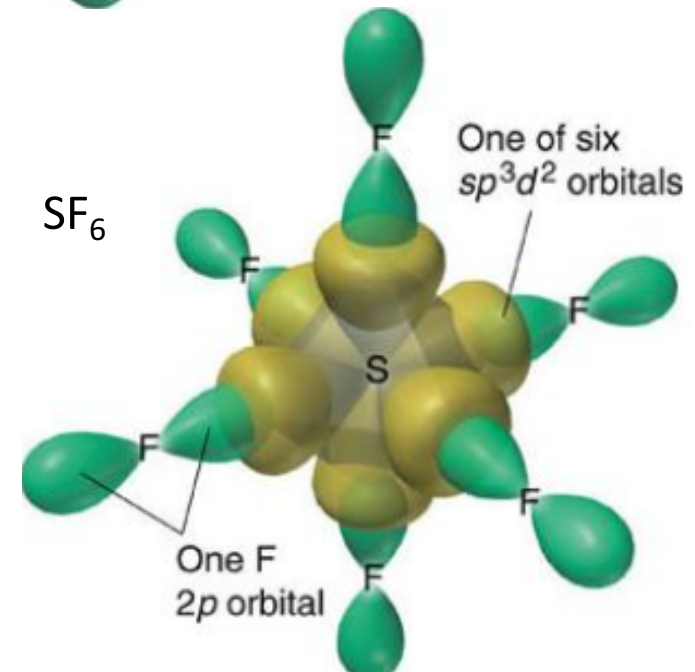
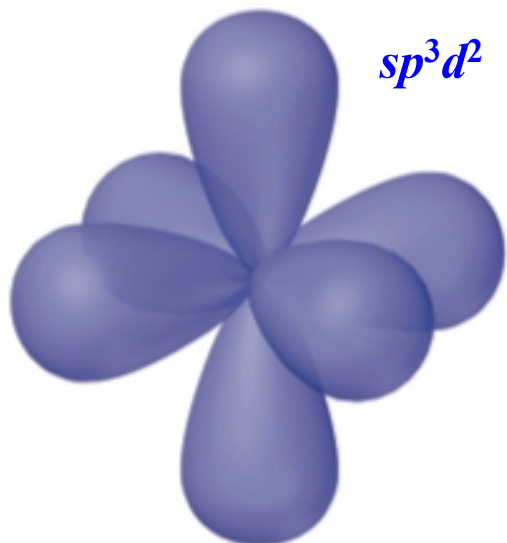


Esquemas de hibridación sp^3d y sp^3d^2

Hibridación sp^3d








Hibridación sp^3d^2



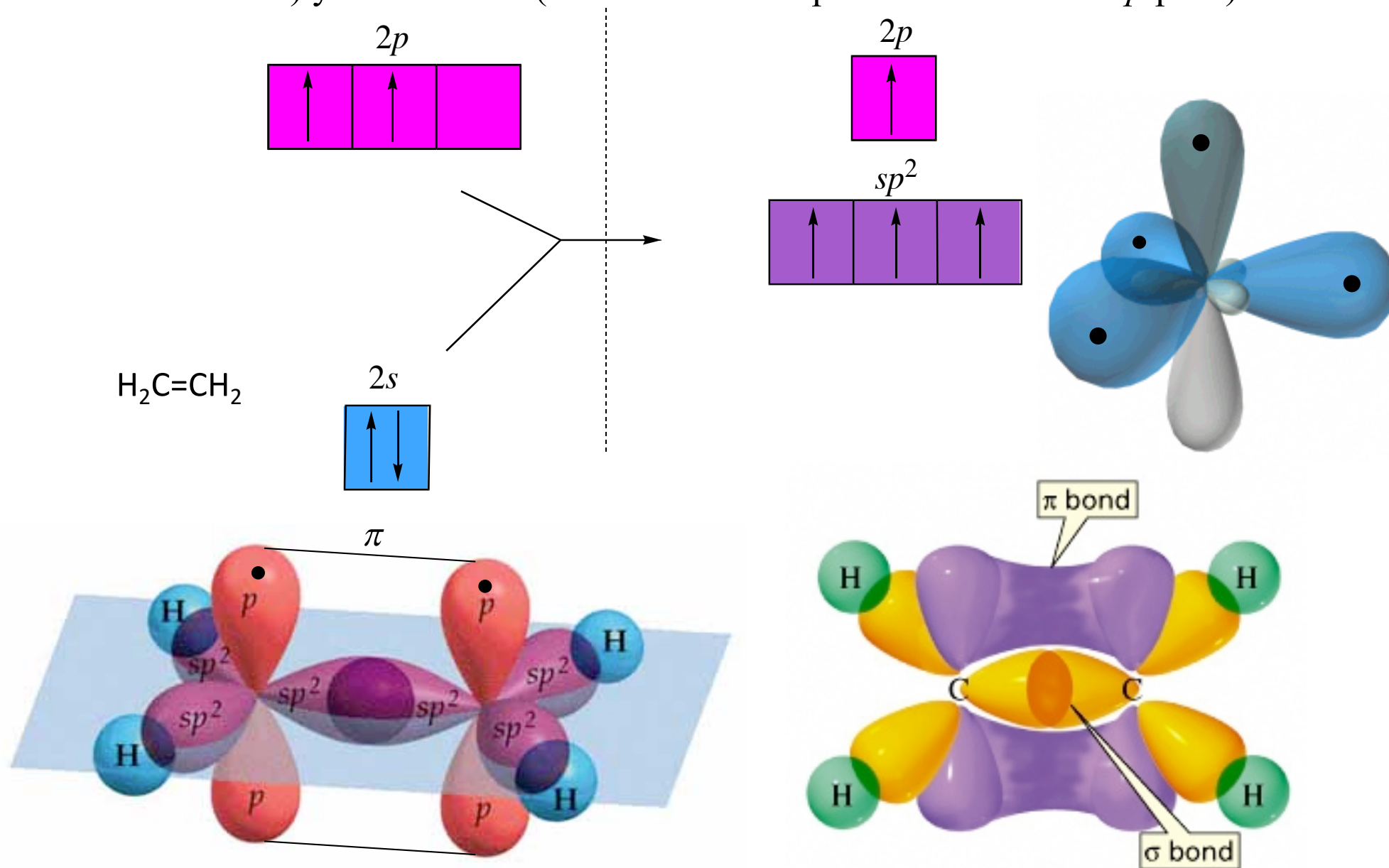
Determinación del esquema de hibridación

El esquema de hibridación adecuado para explicar la forma de una molécula se deduce a partir de su *estructura electrónica*. Los grupos de electrones no enlazantes se ubican en orbitales híbridos, sólo los orbitales vacíos no participan en la formación de los híbridos.

Estructura electrónica	Lineal	Trigonal plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
Esquema hibridación	<i>sp</i>	<i>sp²</i>	<i>sp³</i>	<i>sp³d</i>	<i>sp³d²</i>
Orbitales atómicos combinados	uno <i>s</i> uno <i>p</i>	uno <i>s</i> dos <i>p</i>	uno <i>s</i> tres <i>p</i>	uno <i>s</i> tres <i>p</i> uno <i>d</i>	uno <i>s</i> tres <i>p</i> dos <i>d</i>
Orbitales sin hibridar	dos <i>p</i> los <i>d</i>	uno <i>p</i> los <i>d</i>	los <i>d</i>	cuatro <i>d</i>	tres <i>d</i>
Orientación					

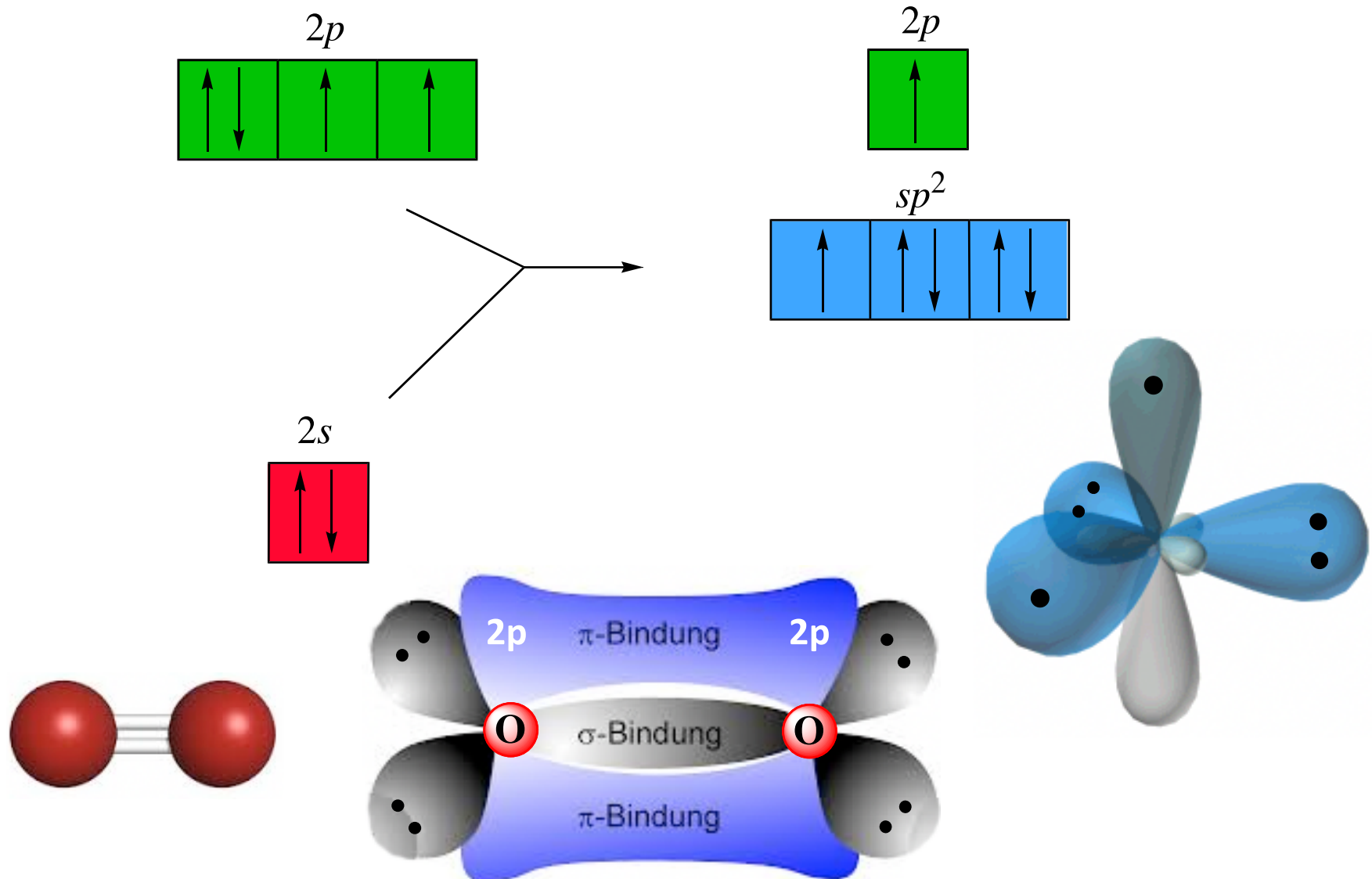
Moléculas con enlaces múltiples (TEV)

1) **Enlace doble.** Constituido por un enlace σ (resultado del solapamiento de un orbital híbrido) y un enlace π (resultado del solapamiento del orbital p puro).



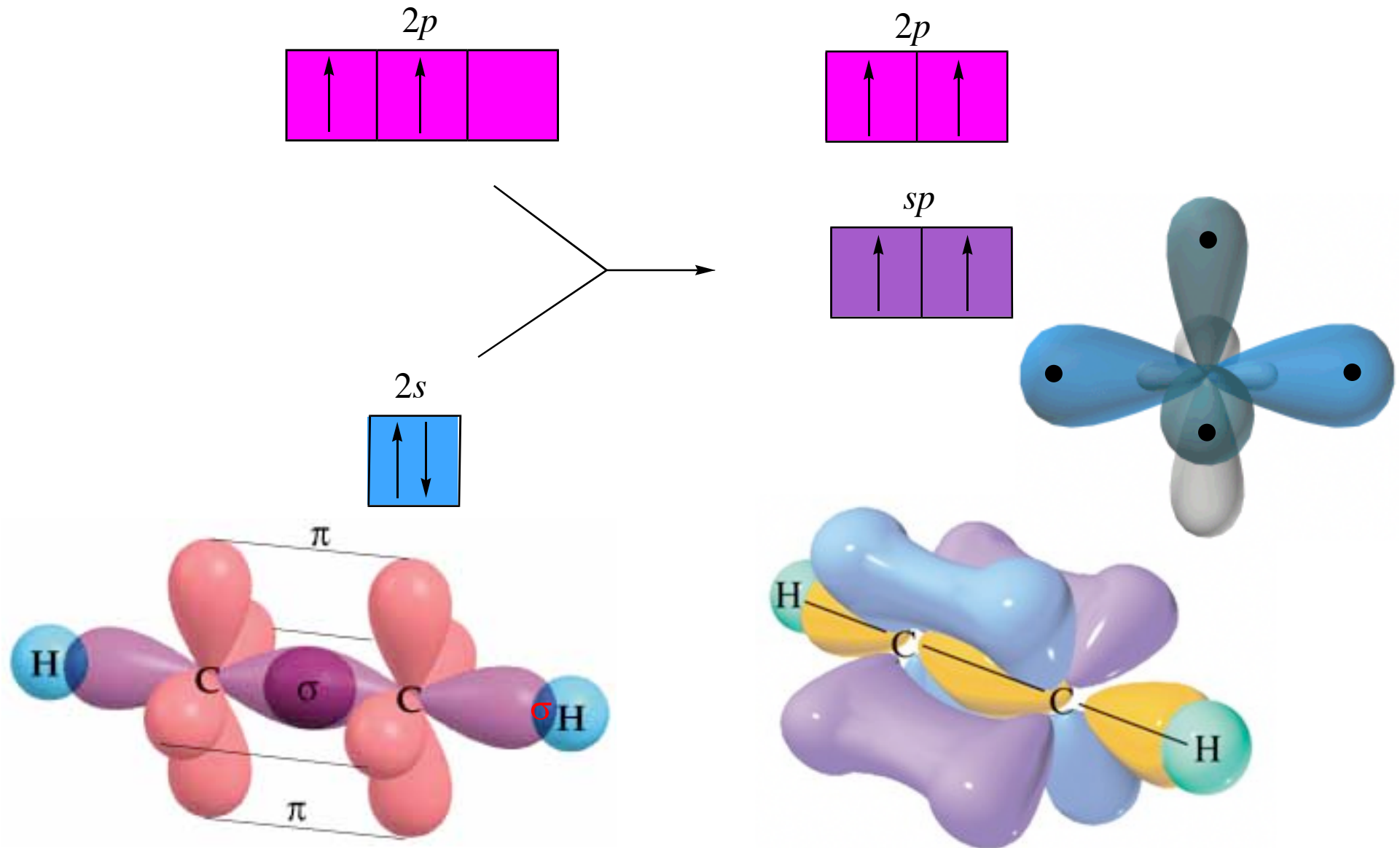
Moléculas con enlaces múltiples (TEV)

2) **Enlace doble.** Con pares de electrones no enlazantes (también se alojan en orbitales híbridos).



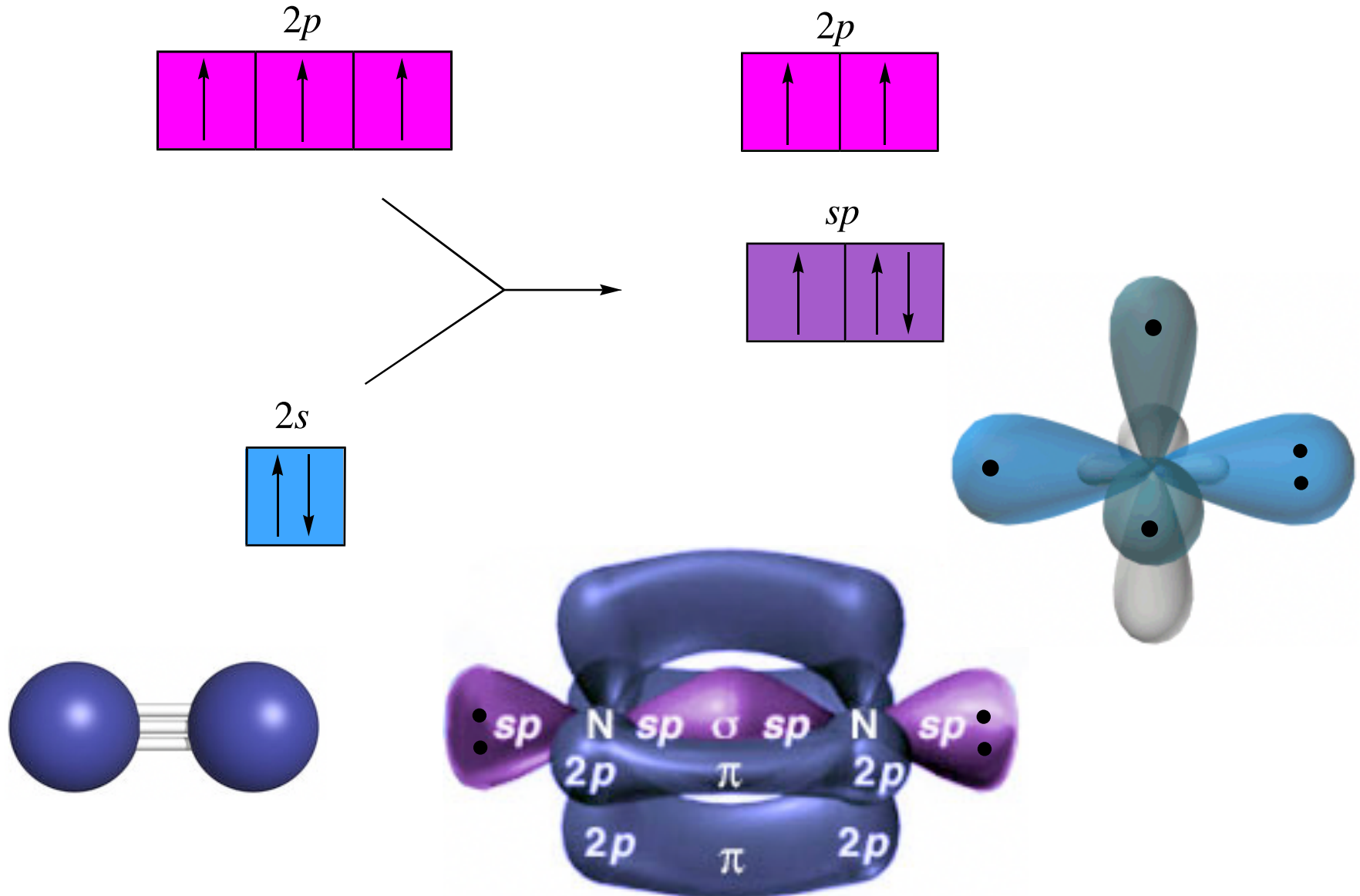
Moléculas con enlaces múltiples (TEV)

2) Enlace triple. Constituido por un enlace σ y 2 enlaces π .



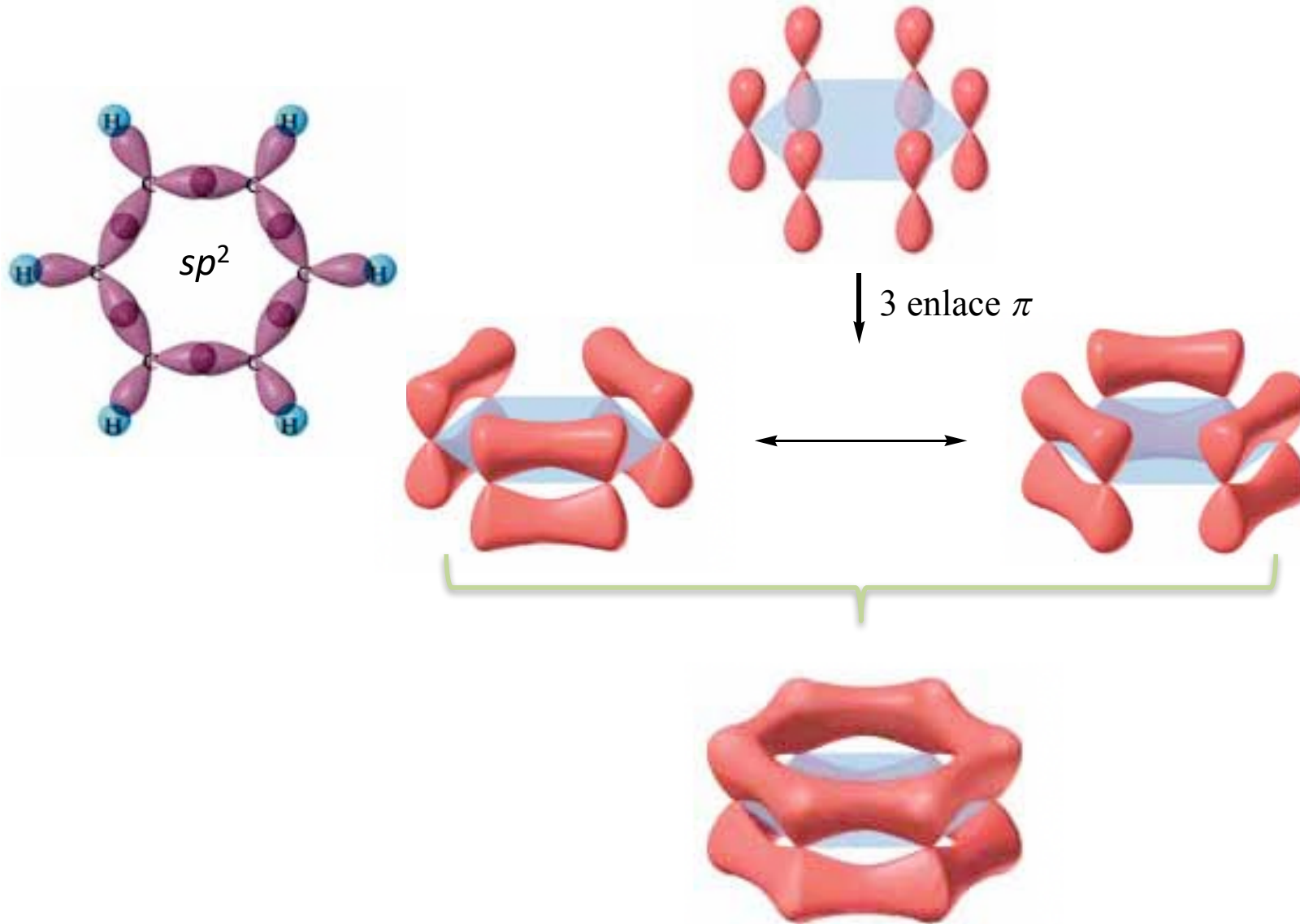
Moléculas con enlaces múltiples (TEV)

2) **Enlace triple.** Con un par de electrones no enlazante (también se alojan en orbitales híbridos).



Moléculas con enlaces deslocalizados (TEV)

3) **Enlace deslocalizado**. *Concepto resonancia*. Concepto que comparte con la teoría de Lewis.

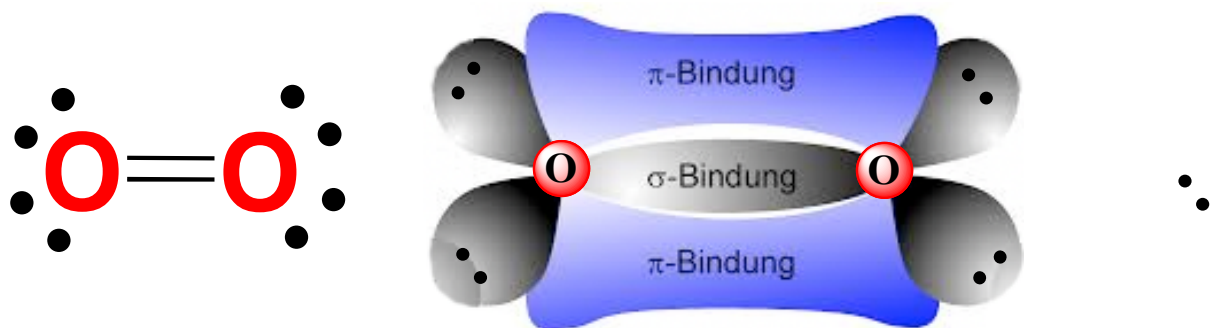


Limitaciones de la TEV

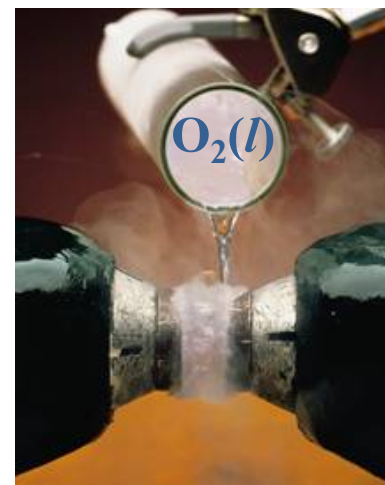
Limitaciones de la TEV. No justifica:

1.- Los espectros electrónicos de los moléculas. No se pueden explicar por la TEV.

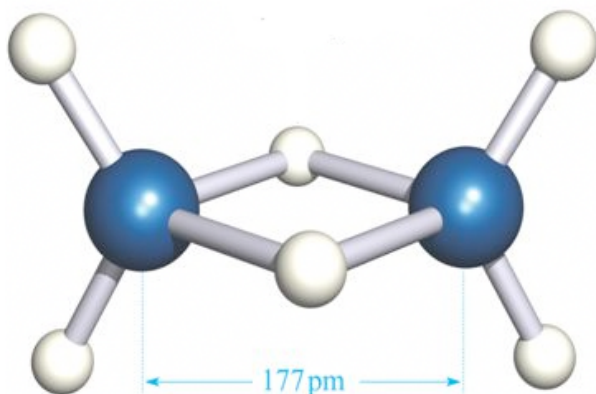
2.- Las propiedades magnéticas. Paramagnetismo de la molécula de O_2 .



Ningún electrón desapareado



3.- Estabilidad de moléculas electrónicamente deficientes, B_2H_6 , H_2^+ , He_2^{3+}



$n^\circ e^-$ de valencia = $2 \times 3 + 6 = 12$



$n^\circ e^- = 1$

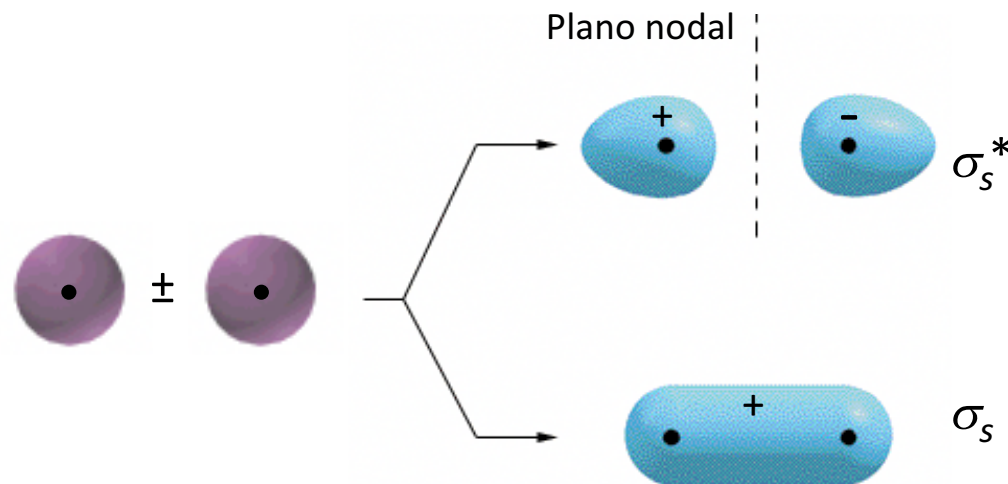
Teoría de orbitales moleculares (TOM)

Orbitales moleculares (OM). Son orbitales que pertenecen a todos los átomos de la molécula (*enlace deslocalizado*). Tienen el mismo sentido físico que los orbitales atómicos y para su llenado se aplican los mismos criterios (principio de construcción progresiva, de exclusión de Pauli y de máxima multiplicidad de Hund).

Combinaciones lineales de orbitales atómicos (OAs). Método CLOA para construir los orbitales moleculares, OMs.

$$\Psi = \sum c_i \Phi_i \quad \Phi_i \rightarrow \text{OAs}$$

1.- Los OAs que se **combinan** (solapan) deben de cumplir dos requisitos: misma simetría y energía similar ($< 1200 \text{ kJ/mol}$ ó 12 eV). Además, considera tanto la combinación constructiva (+) como destructiva (-).



Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes

2.- Se forman tantos OMs como OAs participan en su formación. La mitad son de menor que energía que los OAs de procedencia y la otra mitad son de mayor energía.

- **OM enlazante**, de menor energía que los OAs de los que procede y su llenado estabiliza la molécula, contribuye a formar enlace.
- **OM antienlazante**, de mayor energía que los OAs de procedencia y su llenado desestabiliza la molécula, destruye enlace. Su condición se indica con asterisco (*).

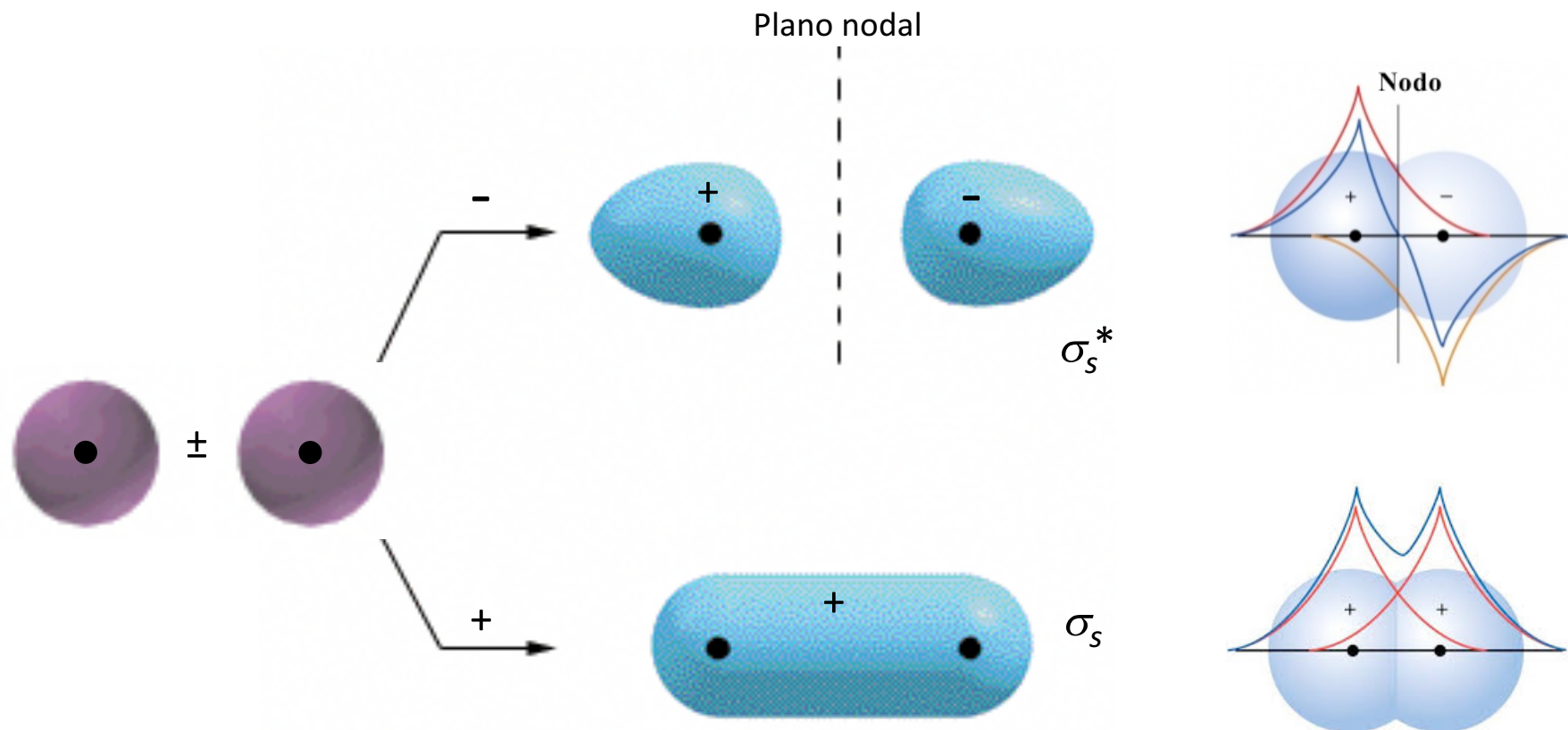
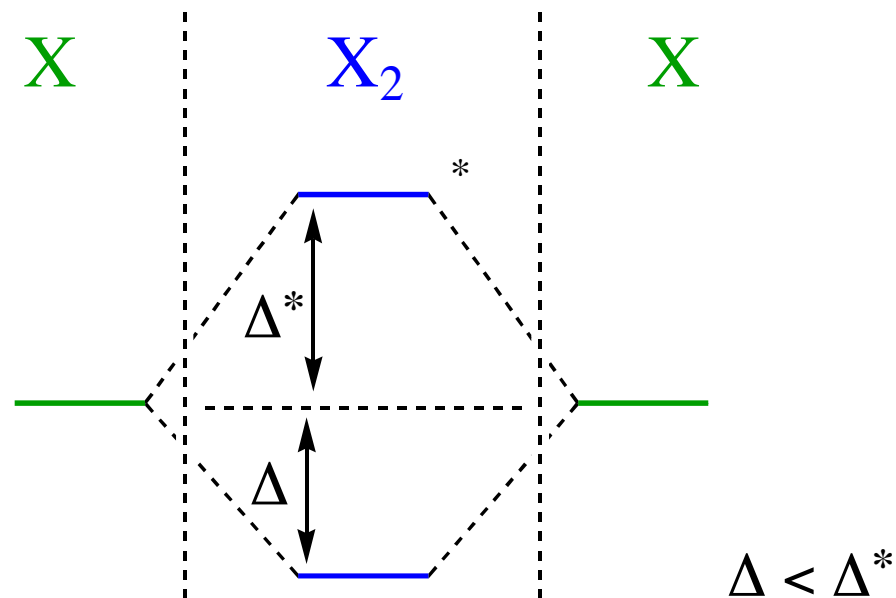


Diagrama de orbitales moleculares. Orden de enlace

- **Diagrama de OMs.** Representa los orbitales OAs y OMs por líneas y cualitativamente la energía relativa estos. Además, indica que OAs contribuyen a los OMs, a través de las líneas de puntos.

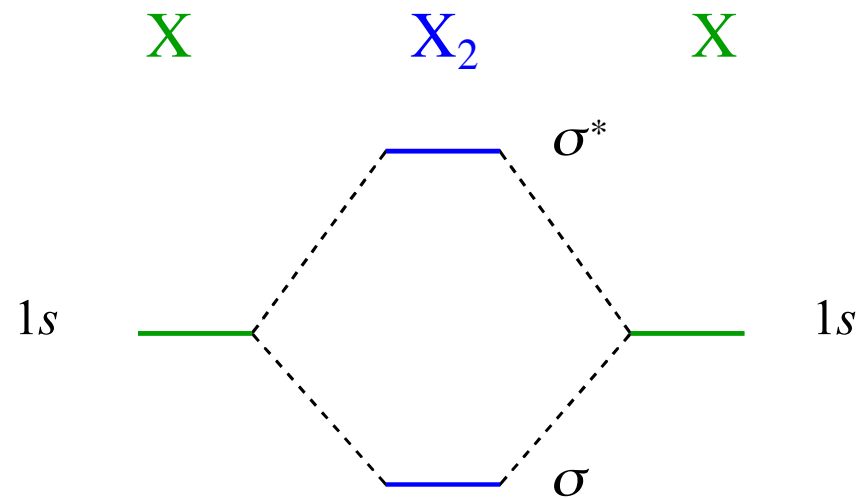
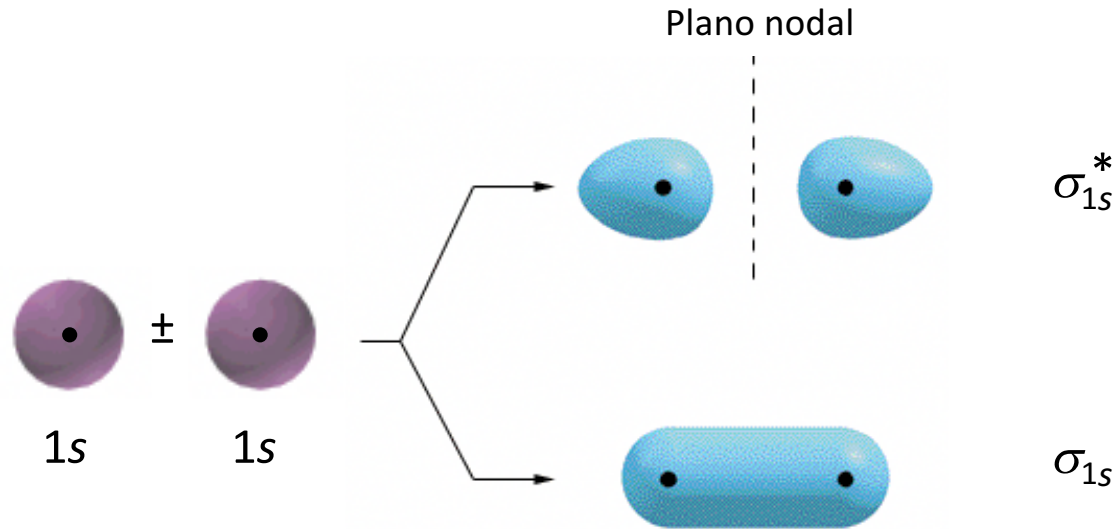


- **Orbitales frontera.** HOMO (OM ocupado de mayor energía) y LUMO (OM vacío de menor energía).
- **Orden de enlace.** Cuando $OE = 0$, la energía del sistema X_2 es mayor que la de 2 X ya que $\Delta^* > \Delta$ y no se forma la molécula.

$$OE = \frac{(\text{n}^\circ \text{ electrones en OM enlazantes}) - (\text{n}^\circ \text{ electrones en OM antienlazantes})}{2}$$

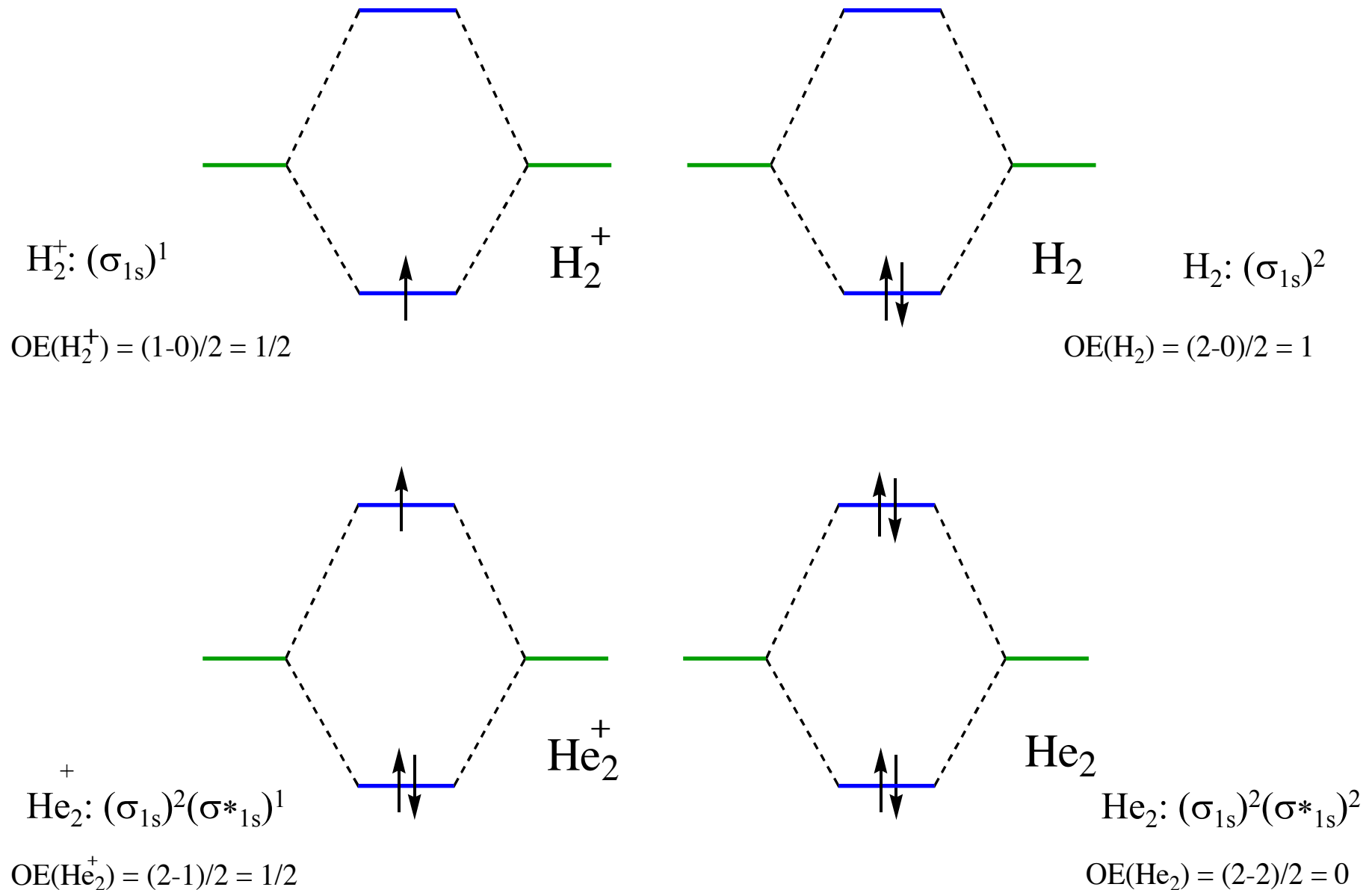
Moléculas homodinucleares del 1^{er} periodo

Los elementos del 1^{er} periodo en su capa de valencia sólo disponen del orbital 1s.

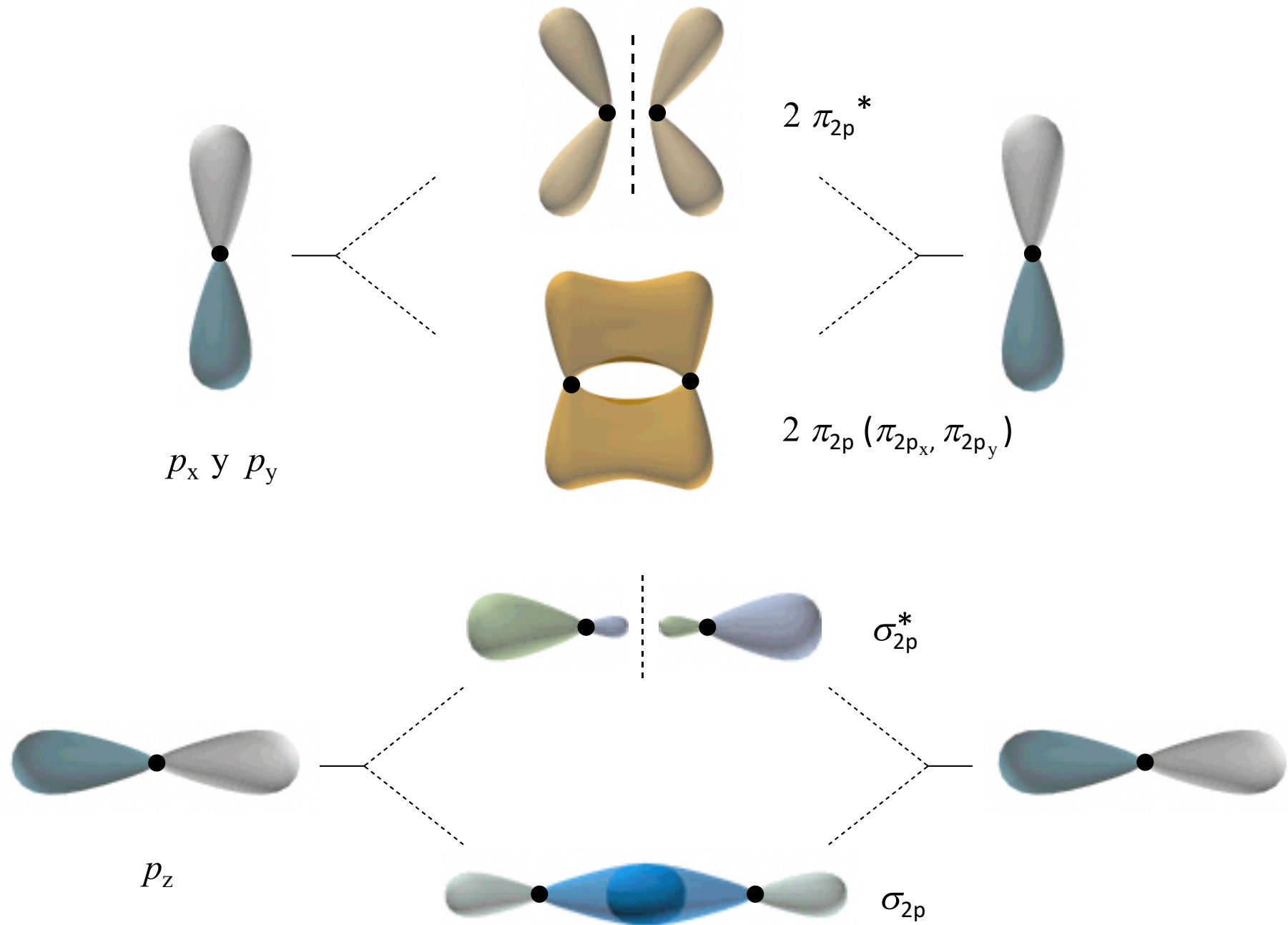


Moléculas homodinucleares del 1^{er} periodo

Posibles moléculas de los elementos del 1^{er} periodo.

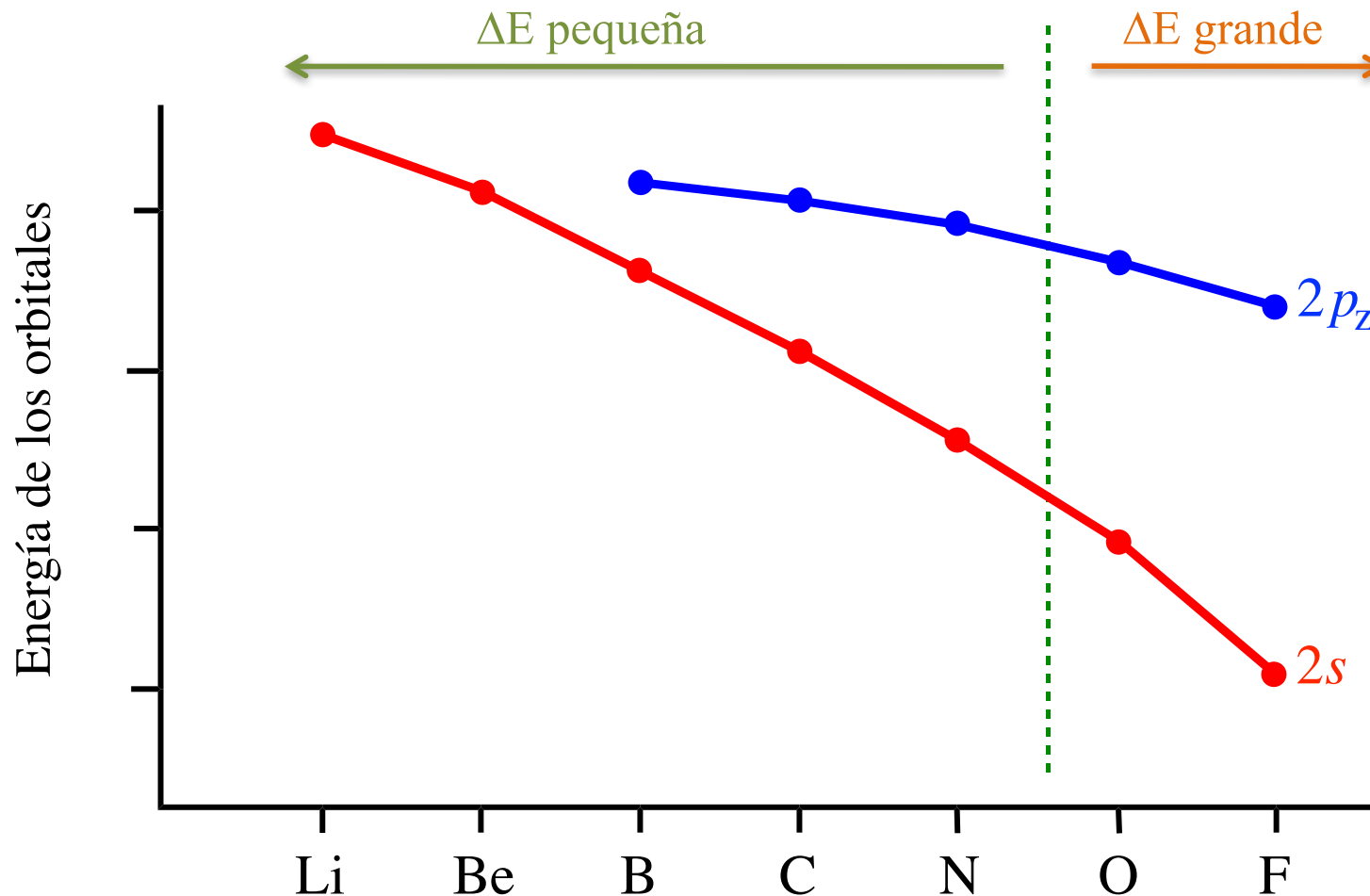


Orbitales moleculares procedentes de orbitales atómicos p



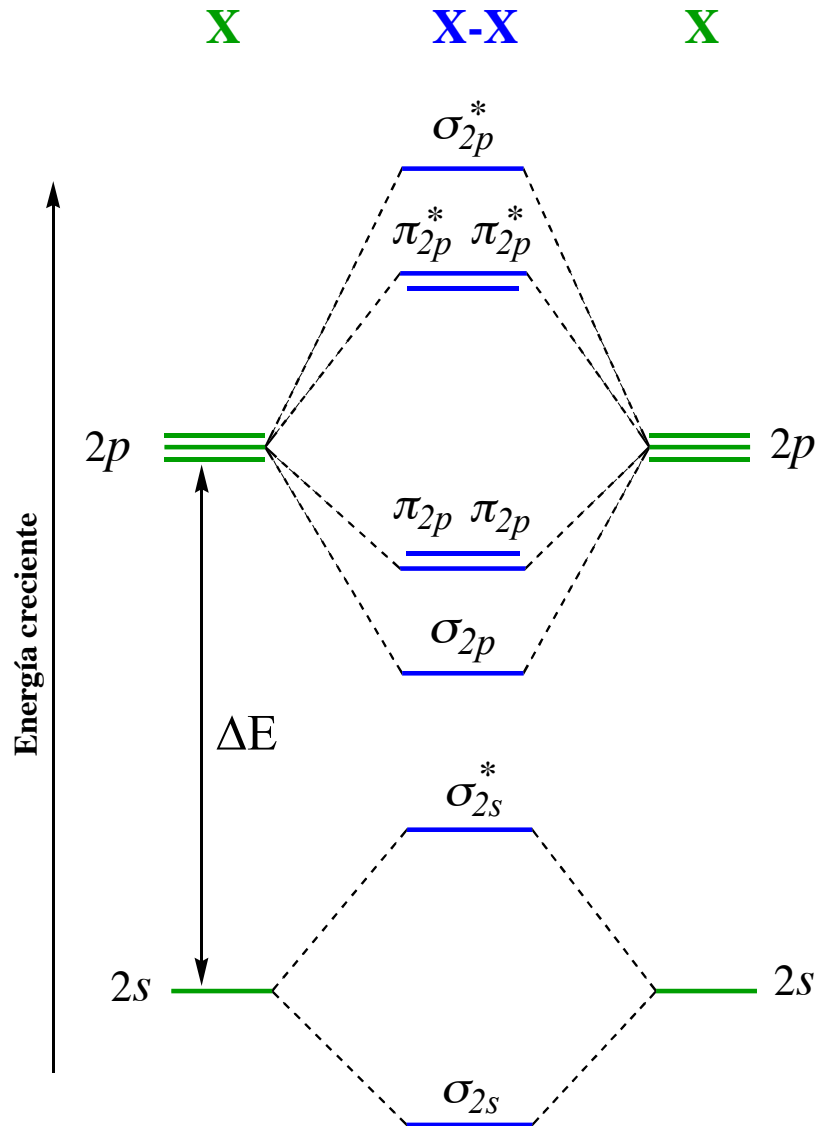
Moléculas homodinucleares del 2º periodo

Los OAs se combinan para formar OMs si cumplen dos requisitos, tienen la misma simetría y energías similares. En el nivel $n = 2$, tenemos dos orbitales con simetría *sigma*: $2s$ y $2p_z$, y dos con simetría *pi*: $2p_x$ y $2p_y$. Atendiendo a la diferencia de energía (ΔE) entre los orbitales $2s$ y $2p_z$ dos posibilidades.



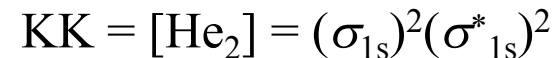
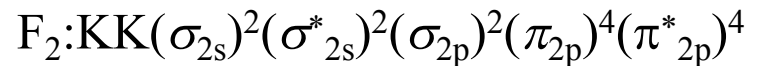
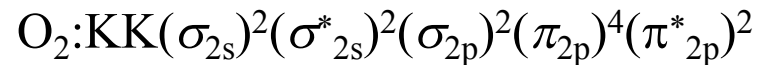
Moléculas homodinucleares del 2º periodo

1.- Cuando la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p_z$ es grande (F_2 , O_2), estos no se combinan para formar los OMs.



Como el solapamiento frontal entre los orbitales $2p_z$ es más eficaz que el lateral que tiene lugar entre los dos orbitales $2p_x$ y los dos $2p_y$, la diferencia de energía entre los OMs σ_{2p} y σ_{2p}^* es mayor que la diferencia entre los π_{2p} y π_{2p}^*

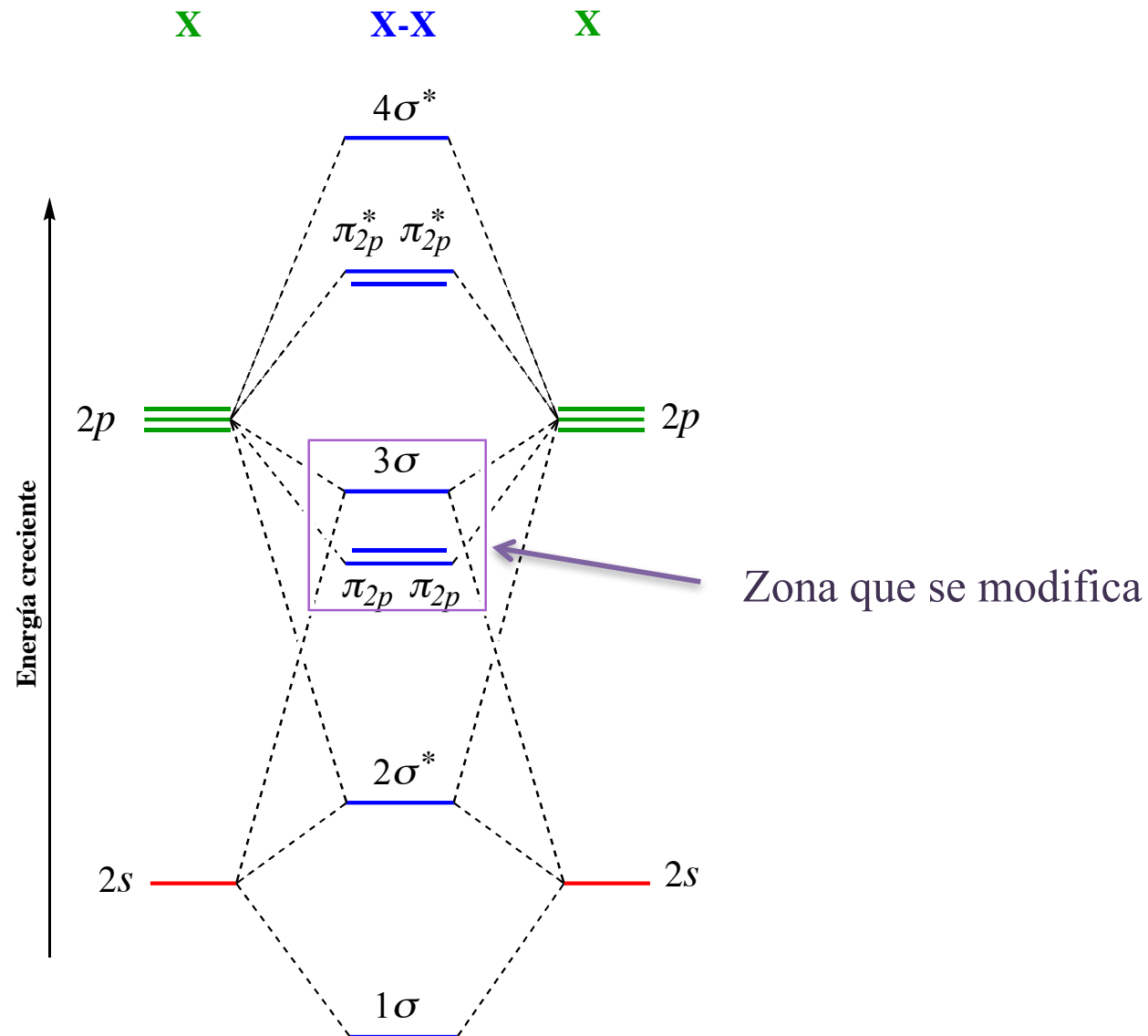
Configuraciones electrónicas:



Se emplean las letras: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), etc. para representar los OMs más internos completamente llenos.

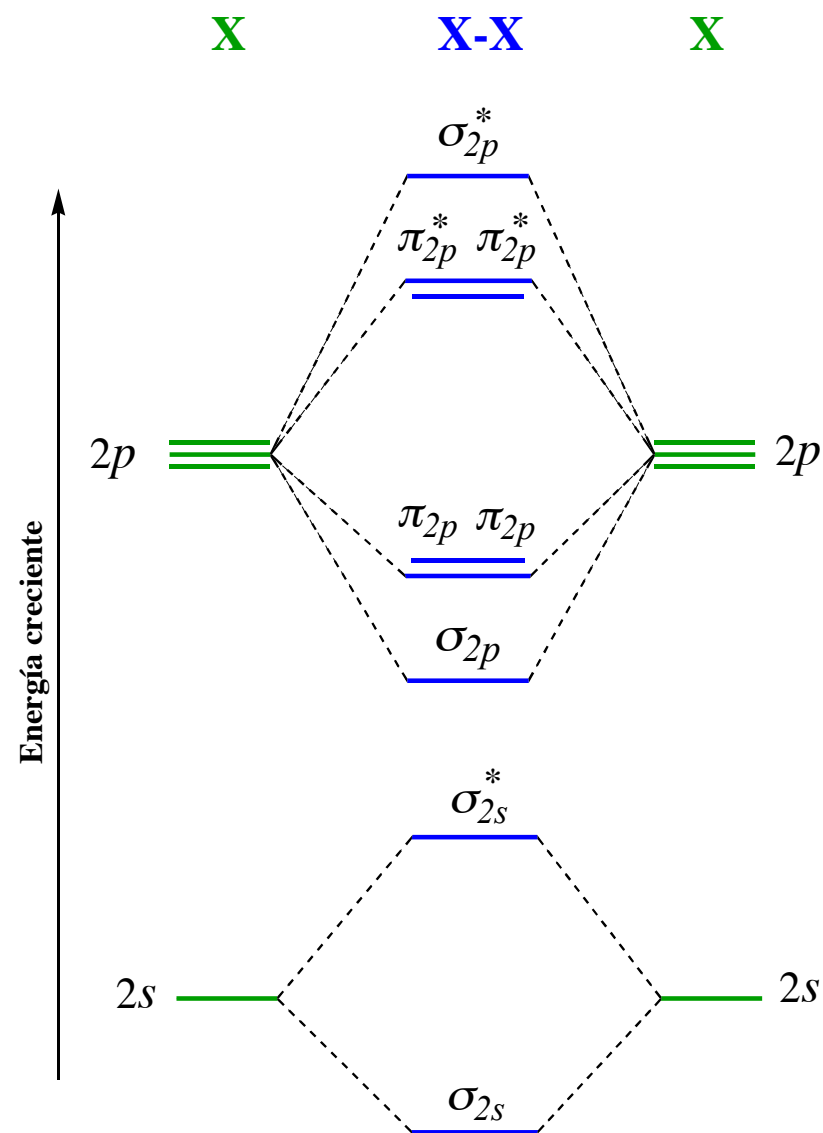
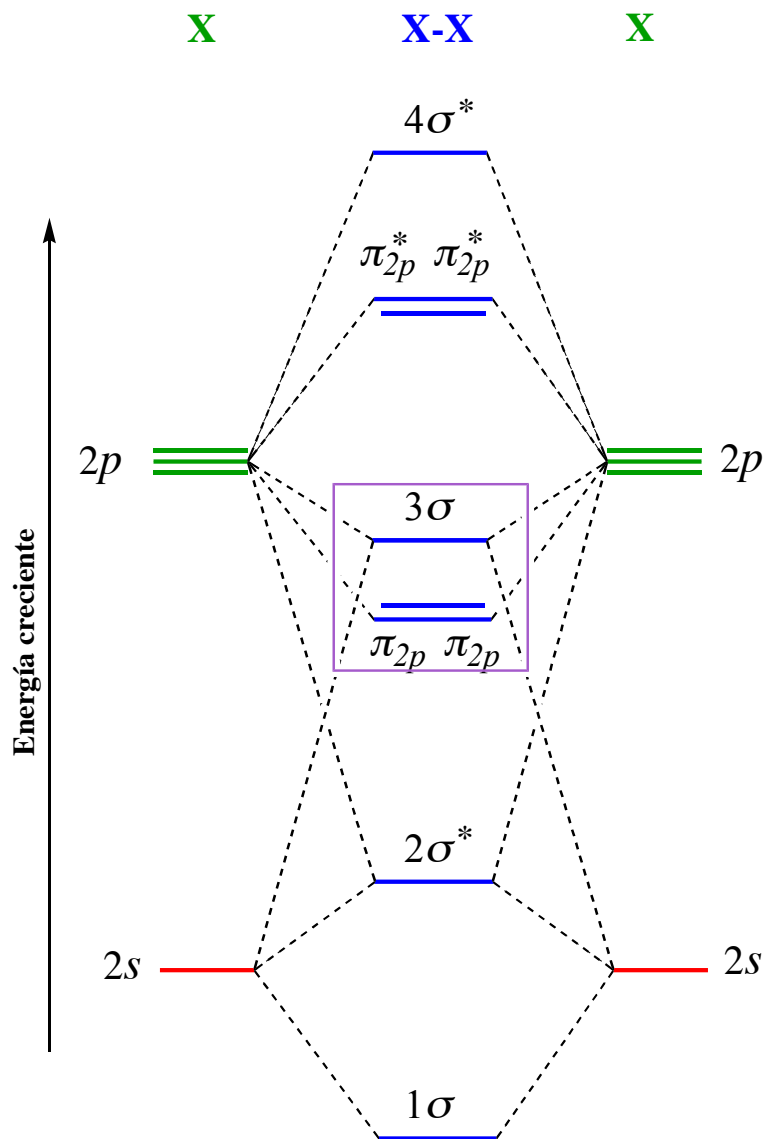
Moléculas homodinucleares del 2º periodo

2.- Cuando la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p_z$ es pequeña, Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 . Los cuatro orbitales (dos $2s$ y dos $2p_z$) participan juntos en la formación de los 4 OMs *sigma*, lo que se traduce en una alteración del orden de energía entre los orbitales 3σ y π_{2p} ,

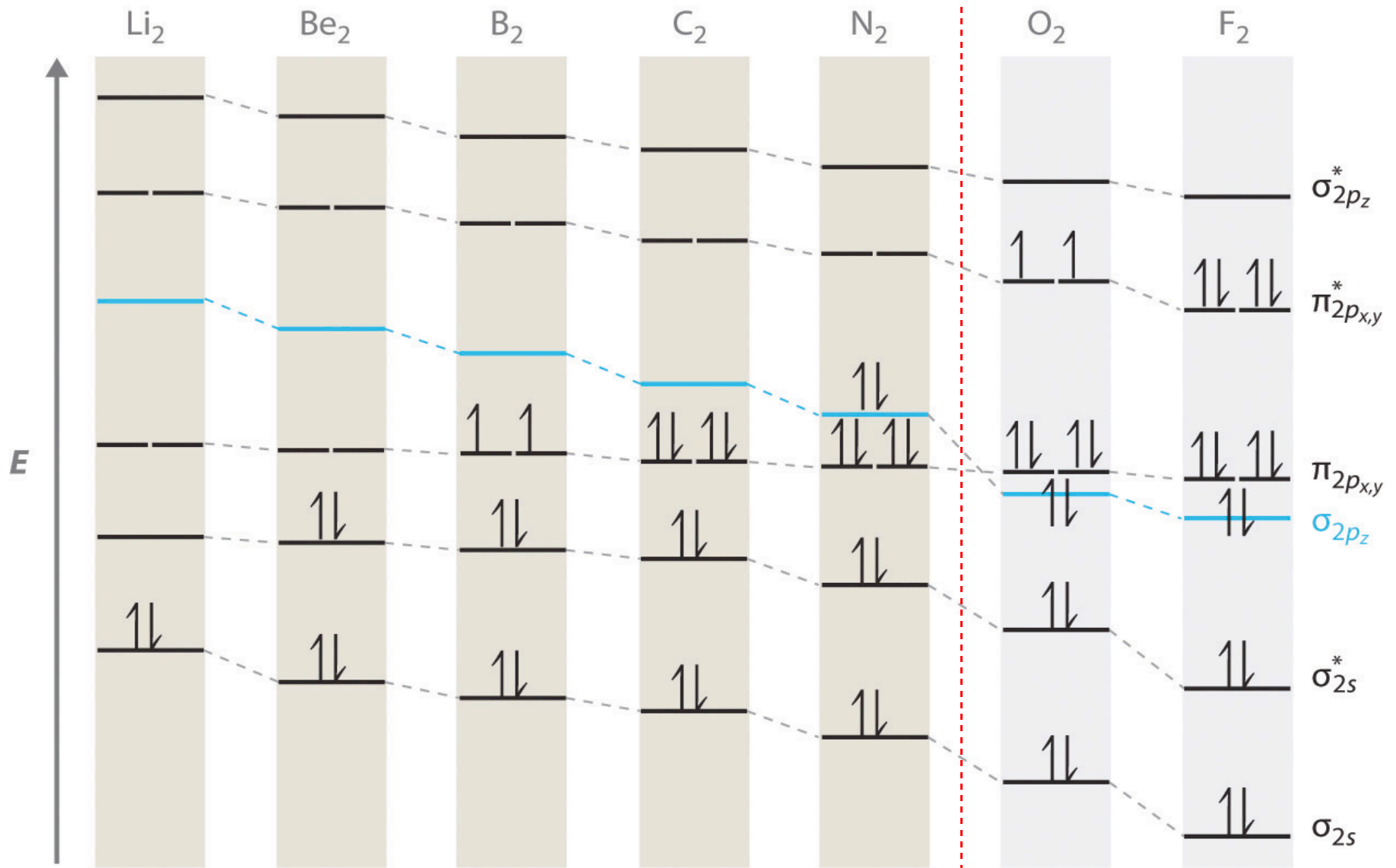


Moléculas homodinucleares del 2º periodo

Los dos diagramas moleculares para moléculas homodinucleares de 2º periodo son semejantes,



Configuraciones de moléculas homodinucleares del 2º periodo

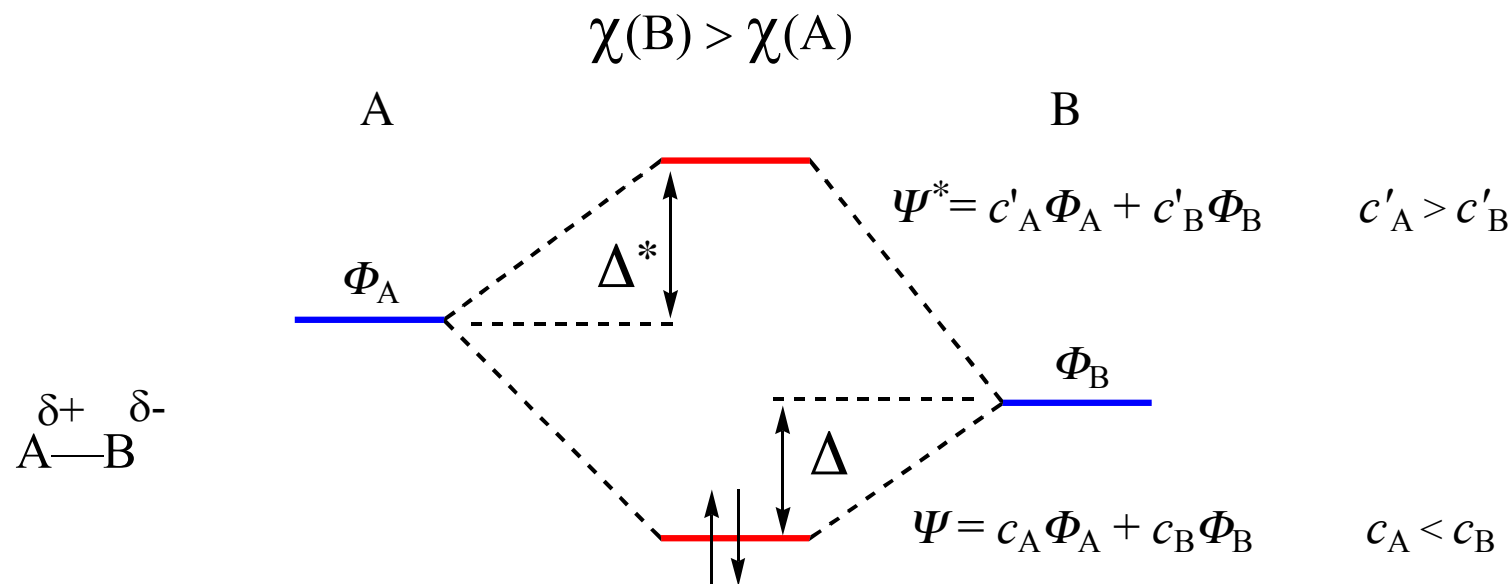


O.E.	1	0	1	2	3	2	1
Mag.	D	-	P	D	D	P	D

Moléculas heterodinucleares A-B

Al ser los átomos distintos, los OAs son de diferente energía y la contribución de éstos a los OM_s y OM^{*}_s no es la misma.

a) El OA de menor energía (perteneciente al átomo más electronegativo, B) contribuye en mayor grado al OM enlazante, mientras que el OA de mayor energía lo hace al OM^{*}.

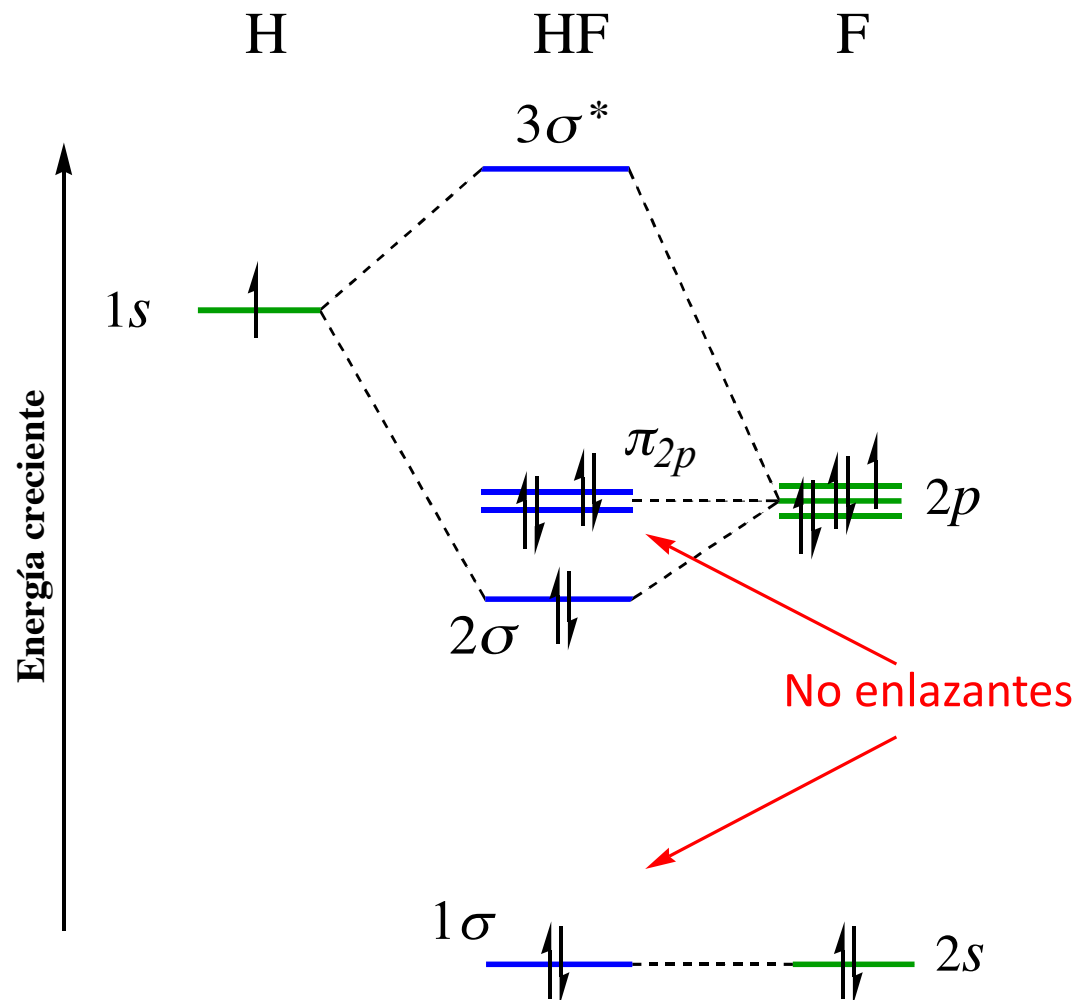


b) Así los electrones situados en el OM enlazante pertenecen en mayor medida al elemento más electronegativo (B), justificando la polaridad del enlace según la TOM.

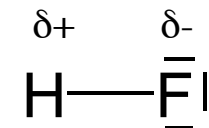
c) En ocasiones un orbital atómico no se combina, por simetría o energía, no sufre alteración y queda localizado sobre el propio átomo. Estos orbitales se denominan **OM no enlazantes** ya que, su llenado ni contribuye ni se opone a la interacción de enlace.

Diagrama de orbitales moleculares para el HF

En este caso, la energía del orbital $2s$ del flúor es de tan baja que éste no participa en la formación de OMs con el orbital $1s$ del hidrógeno. Igual sucede con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$, ahora por simetría.



Orbital 2σ pertenece en mayor grado al átomo de F, lo que indica que su densidad electrónica está desplazada hacia éste, reflejando la polaridad del enlace,

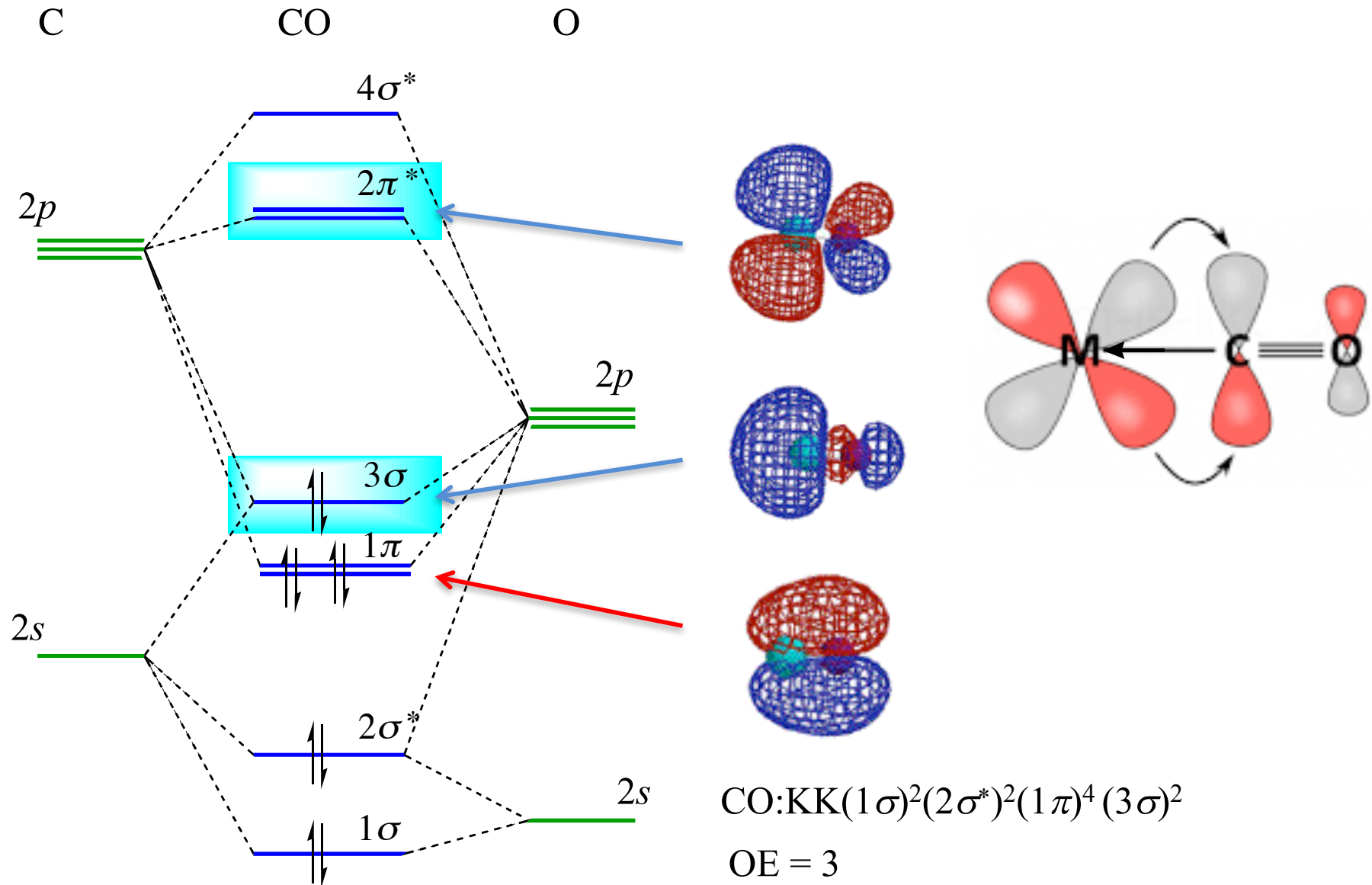


Los pares alojados en los orbitales 1σ y π pertenecen enteramente al átomo de flúor.

$$\text{OE} = 1$$

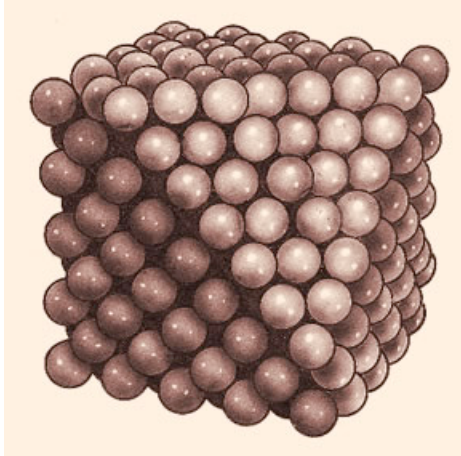
Diagrama de orbitales moleculares para el CO

En este caso tanto el HOMO como el HUMO se encuentran localizados sobre el átomo de carbono, lo que justifica su reactividad.



Enlace metálico

Enlace metálico enlace químico que mantiene unidos a los átomos de un metal. Enlace normalmente fuerte (aunque muy variable) y no direccional.



Los metales son normalmente sólidos (salvo Hg y Ga):

- Muy densos, elevados índices de coordinación (> 8).
- Elevados puntos de fusión (variados).
- Elevada conductividad eléctrica y térmica.
- Brillo o lustre metálico.
- Mecanizables, dúctiles y maleables.



Maleabilidad

Ductilidad



Mar de electrones

1.- *Modelo mar de electrones*. Los átomos metálicos pierden sus electrones de valencia (bajos ΔH_1) formando una red de cationes inmersa en un mar de electrones que se mueven con libertad entre los cationes manteniéndoles unidos. Este modelo tan sencillo sirve para explicar algunas de las propiedades de los metales:



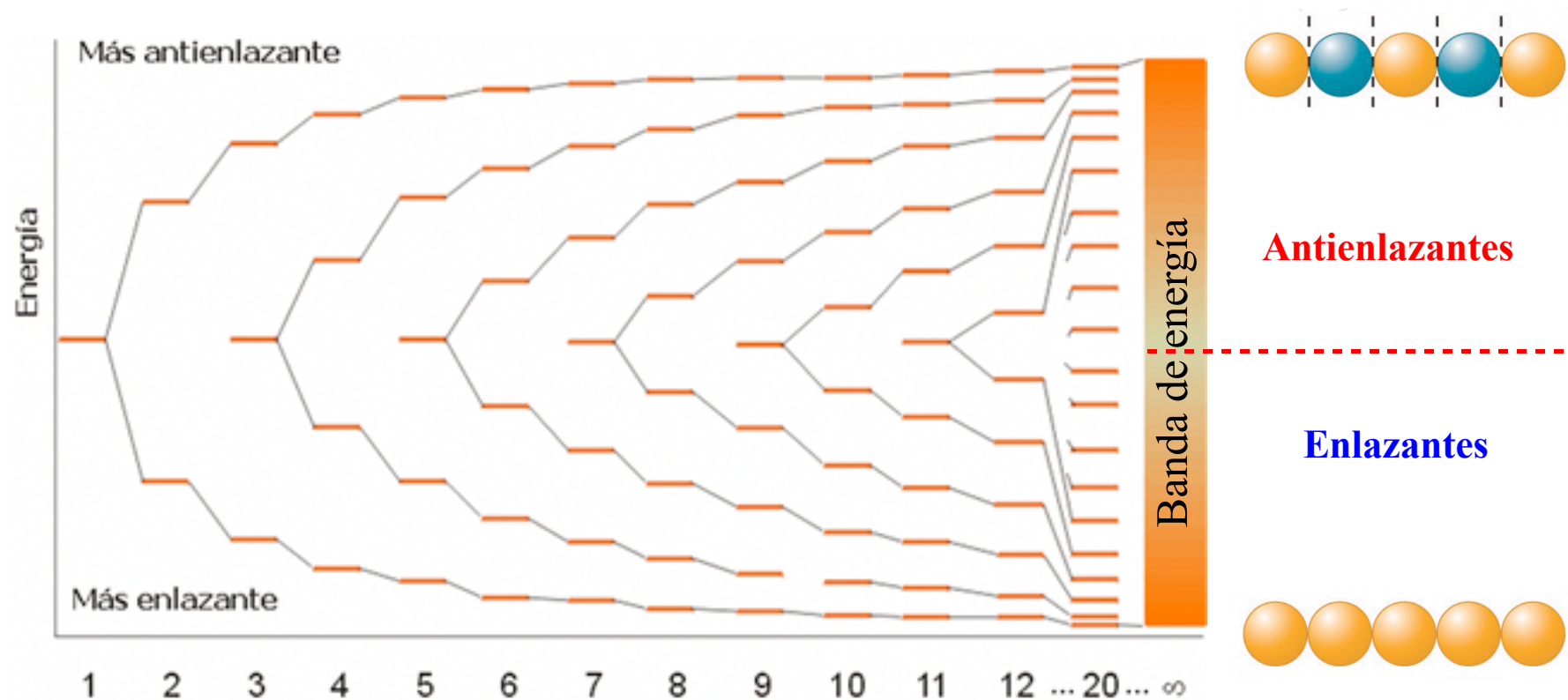
- *Conductividad eléctrica*. Los electrones se mueven con libertad a lo largo de la red pudiendo originar un movimiento de cargas.
- *Conductividad térmica*. También se explica por la elevada movilidad de los electrones debido a la transferencia de energía a lo largo del cristal consecuencia de las colisiones de los electrones con los cationes de la red.

- *Mecanizables, dúctiles y maleables*. Un capa de sólido se puede desplazar respecto a otra, cambiando de forma sin que ello suponga la ruptura de la red.



Teoría de bandas

2.- *Teoría de bandas*. Consiste en aplicar la TOM a un número infinito de átomos iguales. Al aumentar el número de átomos, y con ello el nº de orbitales que se combinan, mientras que la diferencia de energía entre el OM más enlazante y el OM* más antienlazante aumenta lentamente se van intercalando más OMs. De este modo, cuando este número es muy elevado la diferencia de energía entre los distintos OMs tiende a cero y se puede hablar de una *banda de energía*.



Propiedades de los metales

La teoría de bandas explica adecuadamente las propiedades de los metales:

- 1) *Conductividad eléctrica*. En una banda incompleta los electrones pasan de un nivel a otro fácilmente (energía térmica), permitiendo que se desplacen con libertad a lo largo del metal. En una banda llena el movimiento de los electrones está impedido.
- 2) *Lustre metálico*. La infinidad de niveles de una banda hace los electrones puedan absorber y emitir radiaciones de cualquier frecuencia, *aspecto brillante*.
- 3) *Fortaleza del enlace metálico*. Explica la correlación entre el número de electrones de valencia del metal con la fortaleza del enlace. Para un metal de transición sus orbitales de valencia son esencialmente 6, (n-1)d y ns, con una capacidad para 12 electrones. Así, los metales con un n° de electrones de 6 completaran el mayor número de los niveles enlazantes de la banda \Rightarrow mayor estabilidad, lo que se refleja en la variación de los puntos de fusión a lo largo de una serie.

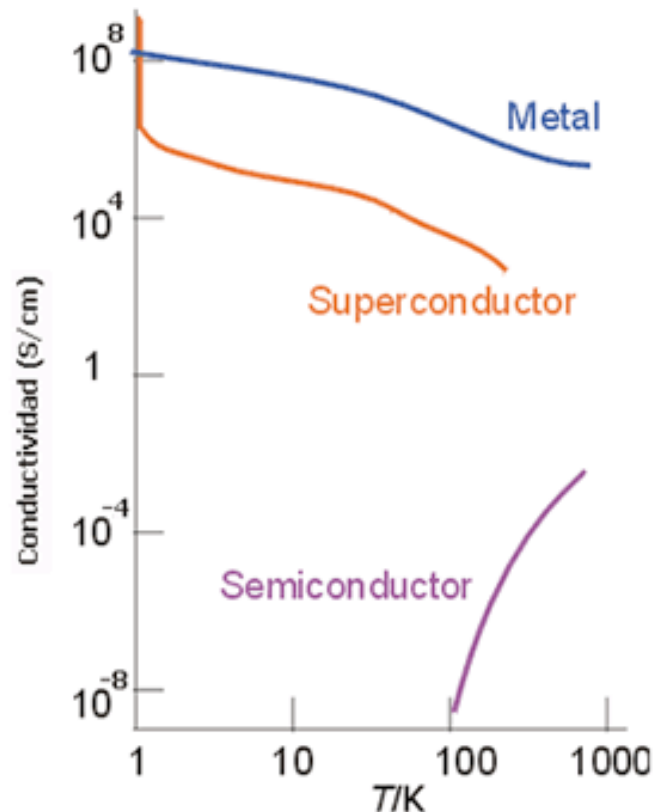
Aumenta → ← Disminuye

4	K 632	Ca 850	Sc 1.423	Ti 1.677	V 1.917	Cr 1.900	Mn 1.244	Fe 1.539	Co 1.495	Ni 1.455	Cu 1.083	Zn 419,5
5	Rb 38,8	Sr 770	Y 1.500	Zr 1.852	Nb 2.487	Mo 2.610	Tc 2.127	Ru 2.427	Rh 1.966	Pd 1.550	Ag 960,8	Cd 320,9
6	Cs 28,6	Ba 710	La 920	Hf 2.222	Ta 2.997	W 3.380	Re 3.180	Os 2.727	Ir 2.454	Pt 1.769,3	Au 1.063	Hg -38,9

Conductividad eléctrica en sólidos

La teoría de bandas es muy adecuada para justificar la conductividad eléctrica de los distintos sólidos. Como la estructura de bandas de un sólido es muy complicada, no fijaremos en las bandas más relevantes que son las que surgen del solapamiento de los orbitales de valencia (*banda s*, *banda p*, etc.). Entre estas hay que destacar las denominadas:

- ***Banda de valencia***, en la que se alojan los electrones de valencia.
- ***Banda de conducción***, banda no llena de menor energía.

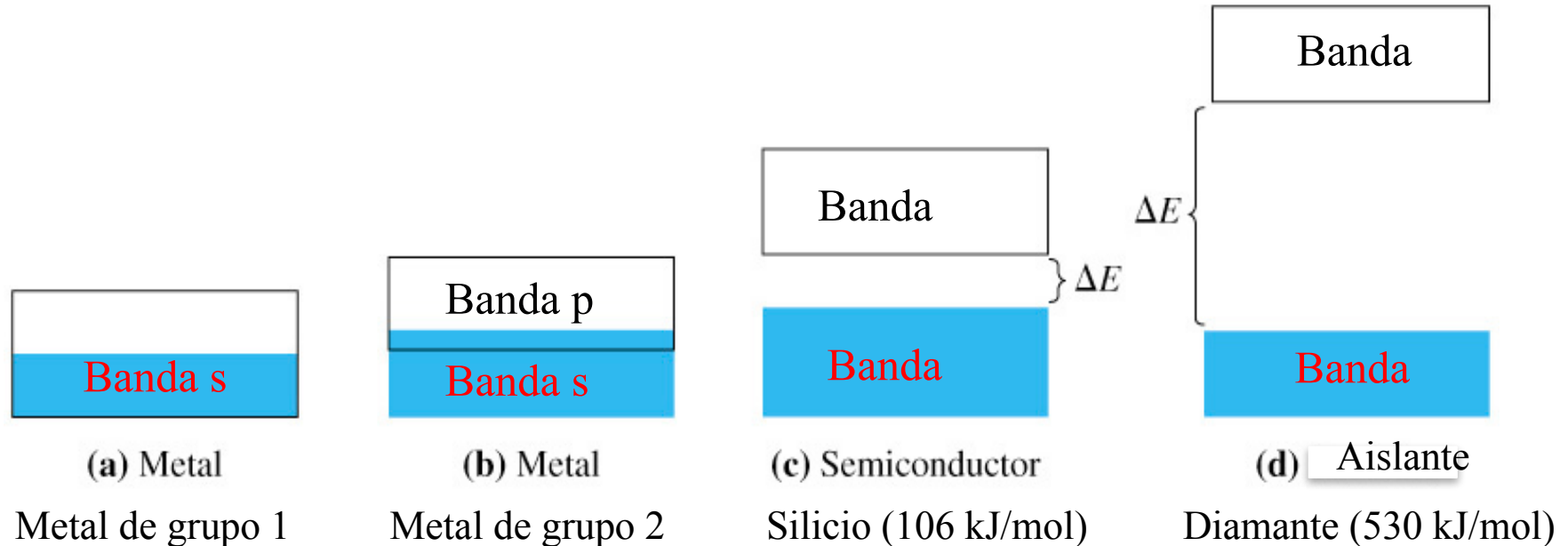


Clasificación de los sólidos respecto a su conductividad eléctrica:

- ***Conductor metálico***. Elevada conductividad, que disminuye al aumentar la temperatura.
- ***Aislante***. No conduce la electricidad.
- ***Semiconductor***. Conductividad limitada, que aumenta con la temperatura.
- ***Superconductor***. Sustancia que a temperatura inferior a la *temperatura crítica* (próxima al cero absoluto) no presenta resistencia eléctrica.

Conductividad eléctrica en sólidos

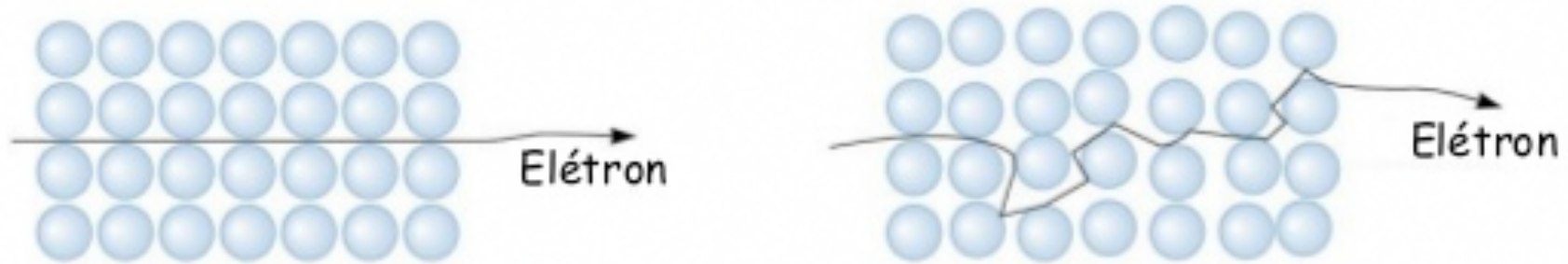
La conductividad de los sólidos se puede explicar atendiendo al llenado y situación energética relativa de sus bandas de valencia y conducción:



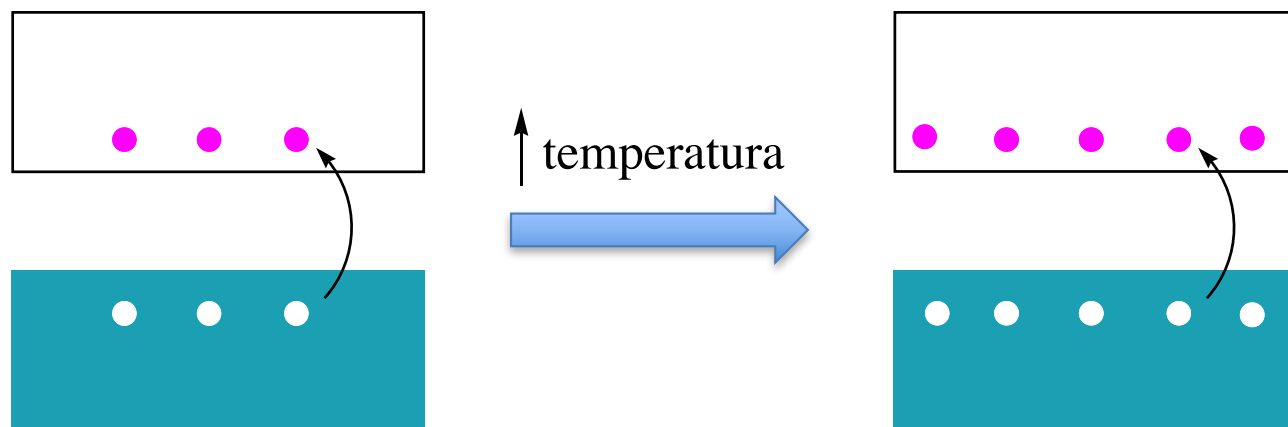
- 1.- *Conductor metálico*, requiere una banda parcialmente ocupada:
 - a) Banda de valencia parcialmente ocupada, coincide con la de conducción.
 - b) Banda de valencia llena pero solapada con la banda de conducción.
- 2.- *Semiconductor*. La banda de valencia completa y separada de la de conducción por un hueco energético (ΔE) lo suficientemente pequeño para que a temperatura ambiente algunos electrones puedan saltar a la de conducción.
- 3.- *Aislante*. Banda de valencia completa y el hueco energético (ΔE) con la de conducción es muy grande.

Variación de la conductividad con la temperatura

En *conductores metálicos*, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura. Según aumenta la temperatura, los cationes de los nudos de la red vibran más rápidamente perjudicando la movilidad de los electrones a lo largo del sólido.



En *semiconductores*, la conductividad aumenta con la temperatura. Según aumentar ésta, aumenta la energía cinética de los electrones y un mayor número de ellos pueden saltar de la banda de valencia a la de conducción.



Semiconductores extrínsecos

Semiconductores intrínsecos. Sólidos puros que se comportan como un semiconductor.

Semiconductores extrínsecos. Por introducción de ciertas impurezas (dopado).

