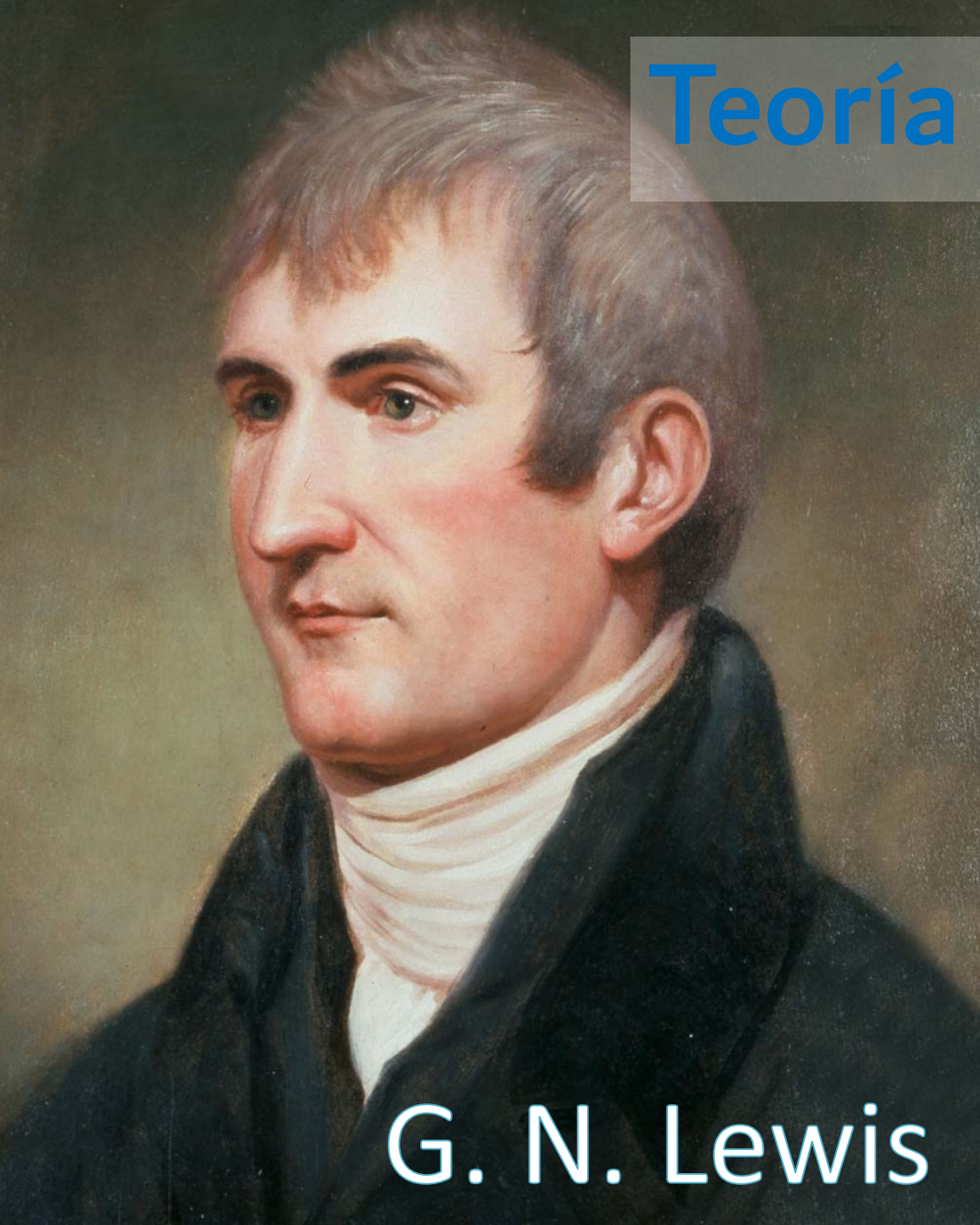


2.2. ENLACE COVALENTE

QUÍMICA INORGÁNICA I

Teoría Enlace Valencia



G. N. Lewis

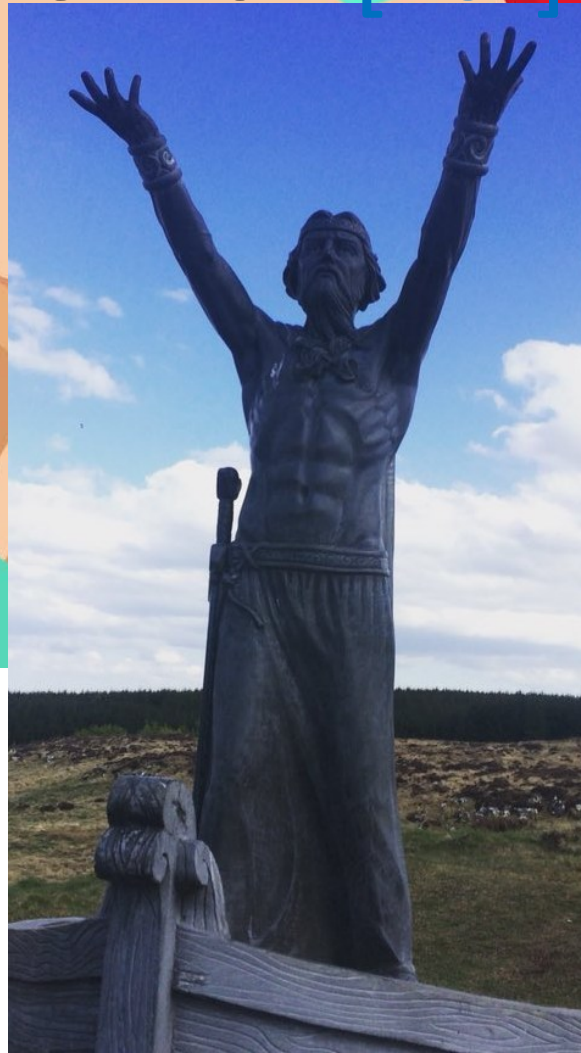
- Los electrones que participan en el enlace son los de valencia
- Los electrones de valencia se pueden compartir o intercambiar para llegar a un estado energético más estable (de menor energía)

Si los electrones de valencia se comparten... podemos imaginarlos como brazos, donde cada electrón es compartido para formar un enlace

Hidrógeno



Berilio $[1s^2]2s^2$



¿Cómo sería el fósforo?

Durga = capa llena

Neon

Configuración electrónica:

$1s^2$

$2s^2 2p^6$

Regla del octeto:

Los compuestos del segundo periodo **tienden** a ser Durga!

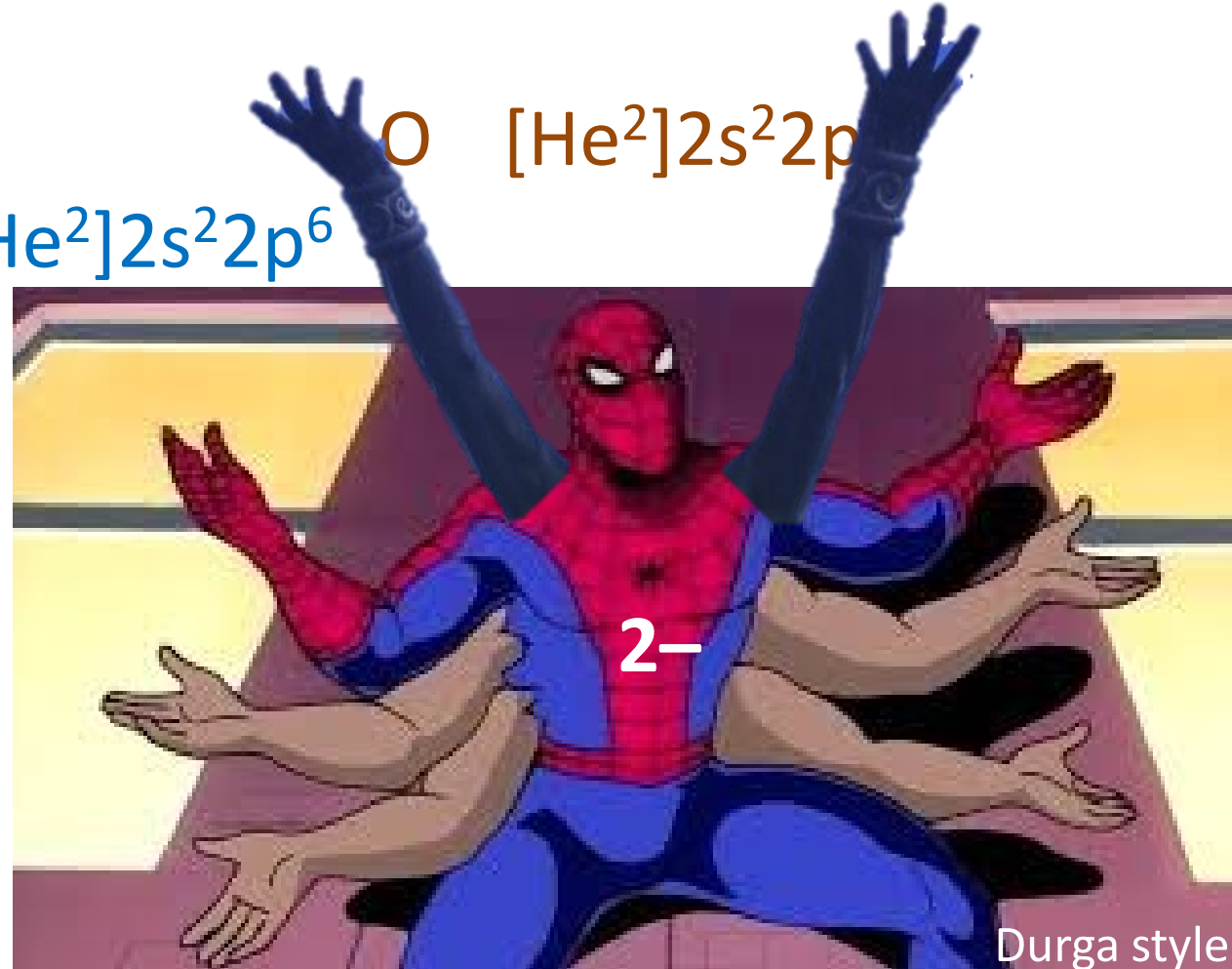


Puede funcionar para compuestos que ceden sus electrones, es decir, que NO comparten electrones

Óxido de Calcio (CaO)



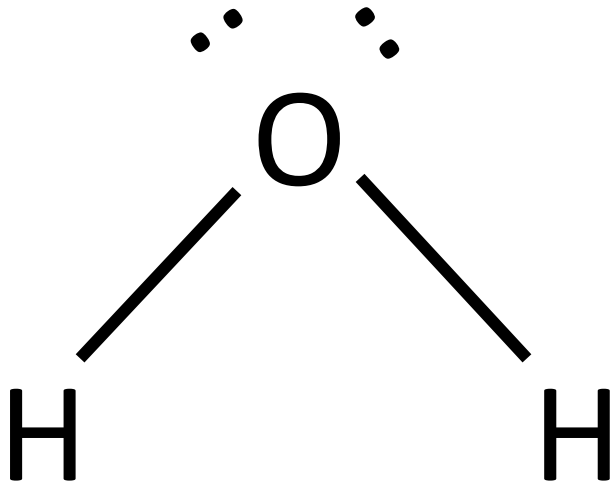
2+



2-

Durga style

Estructuras de Lewis



1. Se representan solamente los electrones de valencia alrededor de los átomos.
2. Un punto, representa a un electrón.
3. Los enlaces se escriben como una línea (—) y se componen de dos electrones.
4. Los pares de electrones libres se escriben como dos puntos(••)
5. El hidrógeno solo puede rodearse de 2 electrones

Teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)

Teoría útil para predecir la geometría de los compuestos.

1. Determinar el número total de electrones de valencia en la molécula o el ión.
2. Escribir adecuadamente el orden de los símbolos de los elementos químicos (átomo central).
3. Enlazar los átomos de manera que se cumpla la regla del octeto para los átomos que se necesite.
4. Corroborar que corresponda la carga total de la molécula, proponiendo cargas formales bajas.
5. Disponer la molécula de manera que exista la menor repulsión electrónica

Ejemplo

Dióxido de azufre



6 e⁻ de valencia



6 e⁻ de valencia

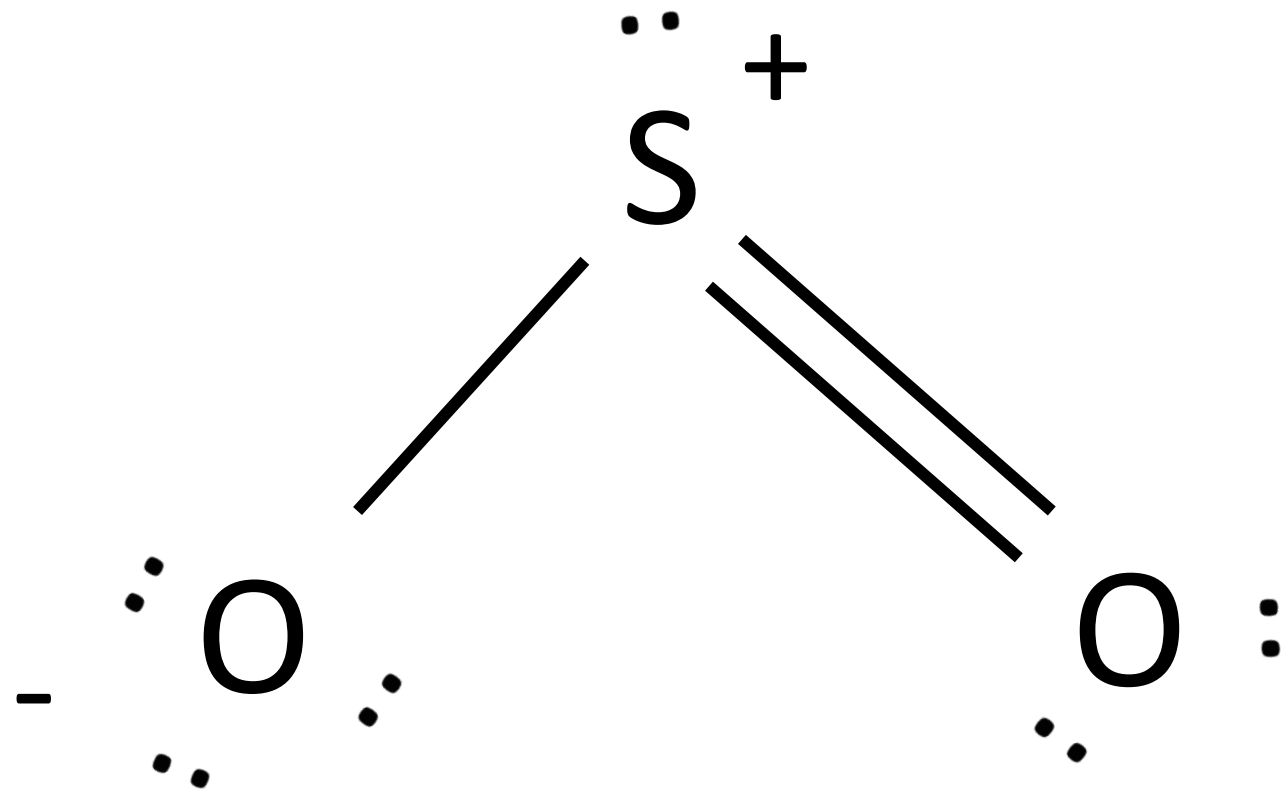


6 e⁻ de valencia

..
S
..

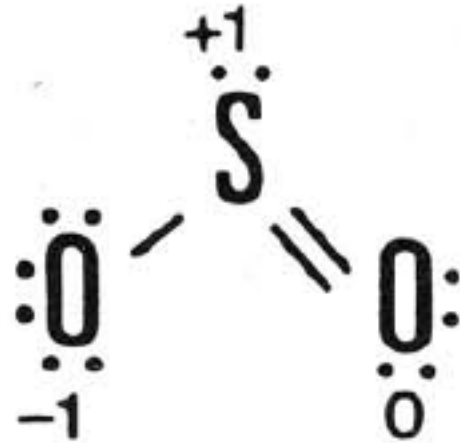
..
O ..
..

..
O ..
..



Carga formal

Relación de electrones alrededor de un átomo, resultado de la diferencia de los electrones de valencia y los electrones alrededor del átomo.

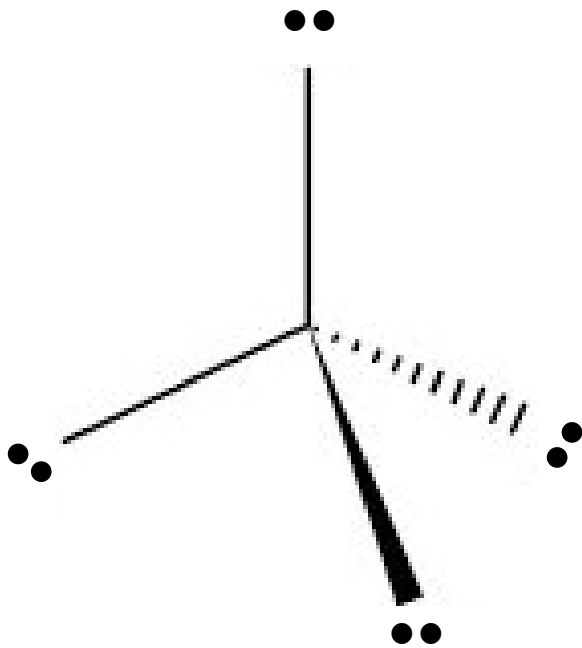


Nota: Los electrones siguen estando compartidos, el átomo no adquiere esta carga realmente.

Disposición electrónica

Acomodo de los electrones alrededor de un átomo

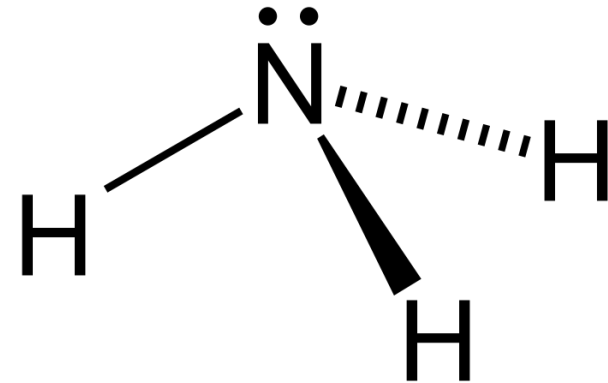
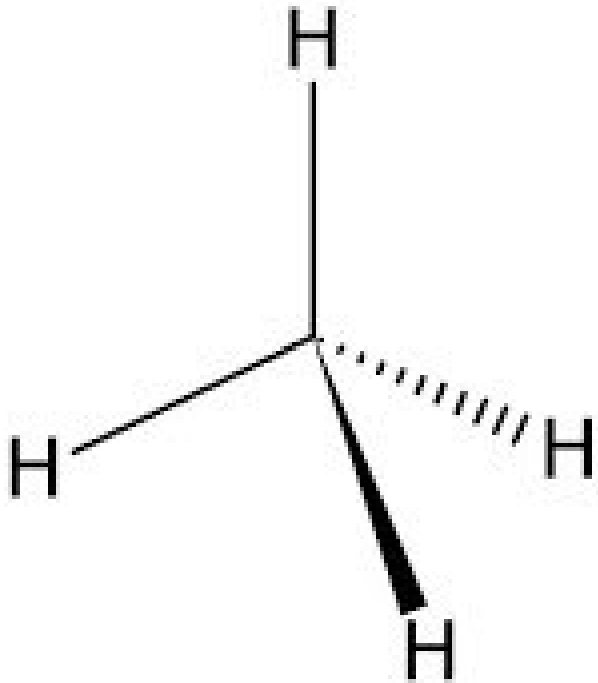
...generalmente se acomodan por pares y pueden estar libres o enlazados



Geometría

Acomodo de los átomos en el espacio, considerando las repulsiones de los electrones en la molécula

Se puede conocer por difracción de Rayos X



Pares electrónicos alrededor de un átomo (disposición electrónica):

2	<ul style="list-style-type: none">• Lineal
3	<ul style="list-style-type: none">• Trigonal
4	<ul style="list-style-type: none">• Tetraédrico
5	<ul style="list-style-type: none">• Bipirámide trigonal• Pirámide de base cuadrada
6	<ul style="list-style-type: none">• Octaédrico

Principales geometrías propuestas a partir de la D.E.

Lineal	Lineal
Trigonal	Trigonal, angular
Tetraédrico	T _d , piramidal, angular
Bipirámide trigonal	BPT, balancín, "T", lineal
Pirámide de base cuadrada	PBC
Octaédrico	O _h , cuadrado, PBC

Ejercicio

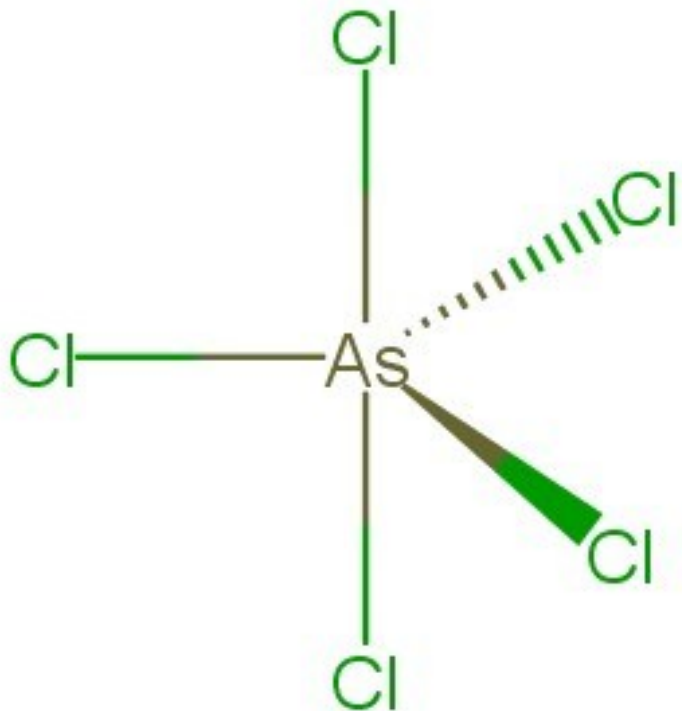
Propón una geometría para las siguientes moléculas, así como su distribución electrónica

- Pentacloruro de arsénico
- Dimetilsulfóxido
- Hexafluorofosfato
- NO_2 , NO_2^- y NO_3^-
- Perclorato de sodio

Propón una geometría para las siguientes moléculas, así como su distribución electrónica

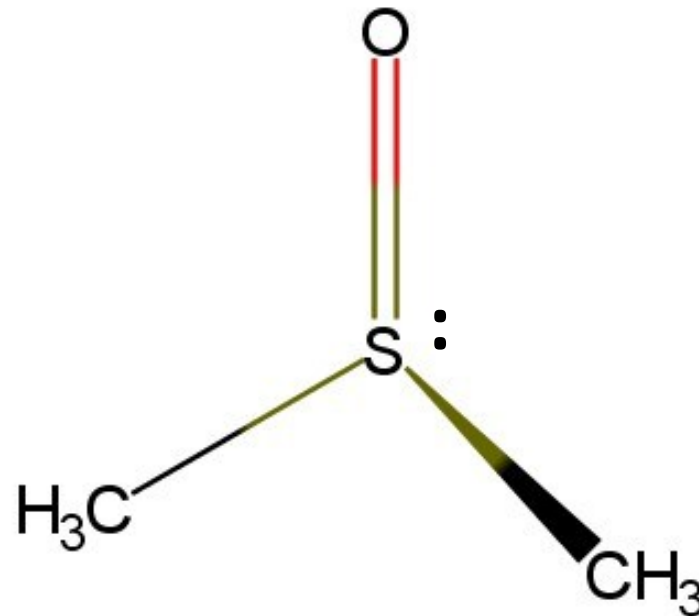
Pentacloruro de arsénico

D.E. → bpirámide trigonal
Geom. → bpirámide trigonal



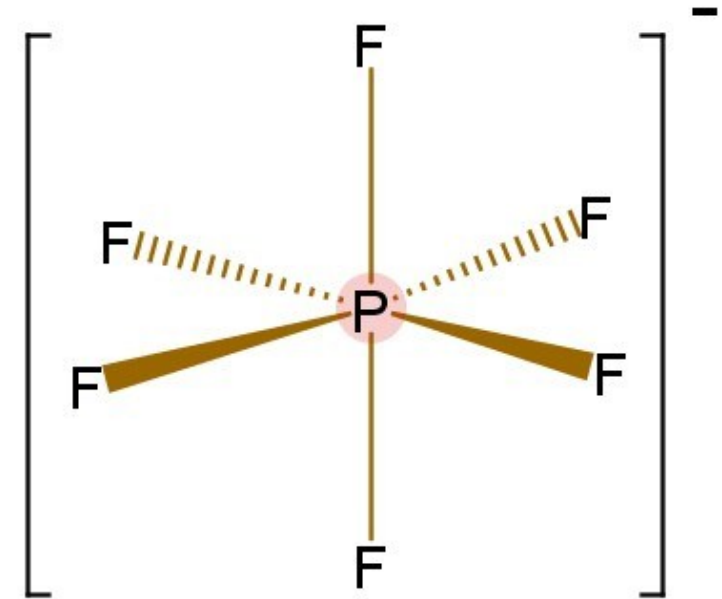
Dimetilsulfóxido (azufre)

D.E. → tetraédrica
Geom. → pirámide trigonal



Hexafluorofosfato

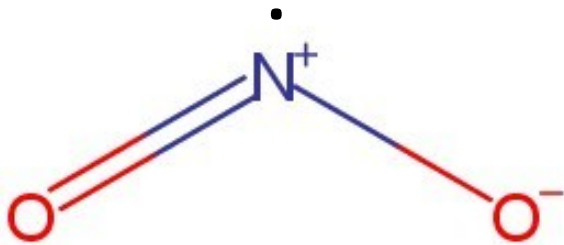
D.E. → octaédrica
Geom. → octaédrica



Propón una geometría para las siguientes moléculas, así como su distribución electrónica

NO_2

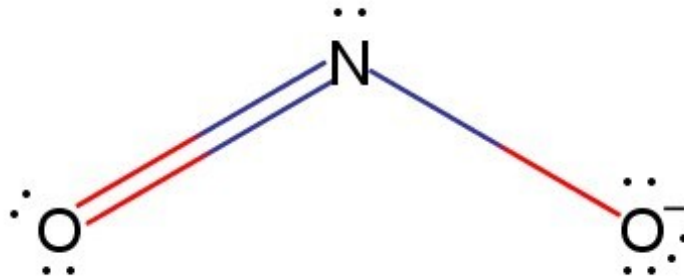
D.E. → trigonal
Geom. → angular



134.3°

NO_2^-

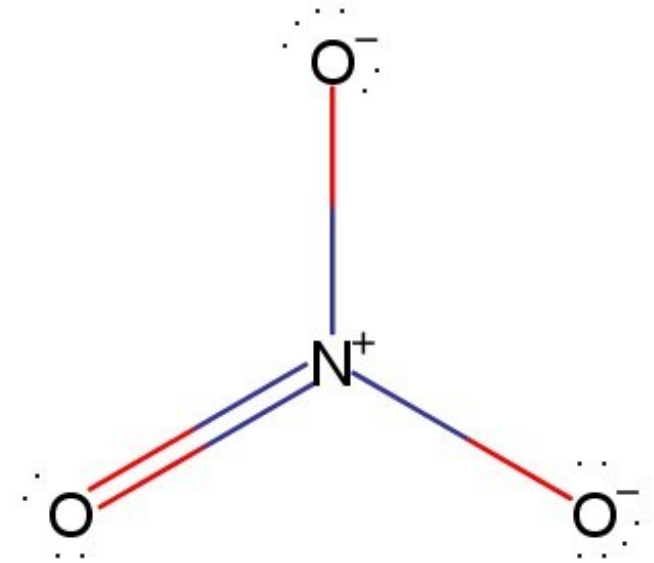
D.E. → trigonal
Geom. → angular



115.7°

NO_3^-

D.E. → trigonal
Geom. → trigonal



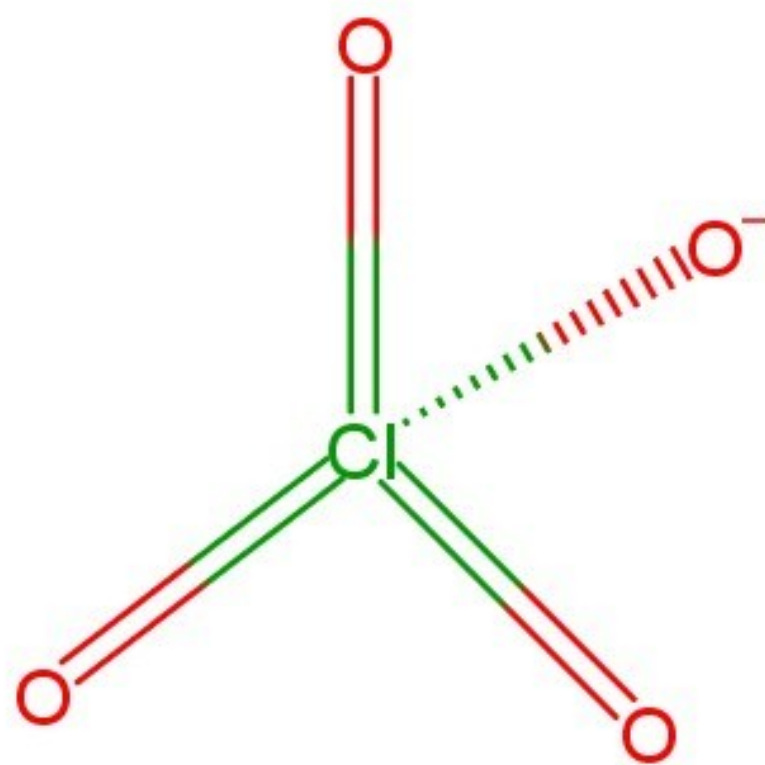
120°

Propón una geometría para las siguientes moléculas, así como su distribución electrónica

perclorato de sodio (cloro*)

D.E. → tetraédrica

Geom. → tetraédrica



TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES

Química cuántica

1. Se concibe a un sistema químico como una serie de funciones (Ψ). Si se conocen dicha función, se pueden conocer las propiedades de dicho sistema.
2. Cada función corresponde a un estado del sistema químico
3. Al aplicarle un operador a dicha función se obtendrán dos posibles resultados;
a) la misma función multiplicada por un valor escalar, o b) otra función.

Ψ

$$\hat{O}\Psi = k\Psi$$

k es un valor escalar que corresponde al valor experimental del operador

$$\hat{O}\Psi = g \quad \int \Psi^* \hat{O}\Psi = \langle \alpha \rangle$$

α es un valor que corresponde al promedio de valores experimentales asociados al operador₂₀

Ecuación de Schrödinger - Energía de los sistemas

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Cuando el operador es el hamiltoniano, se obtiene como resultado sobre la función la energía del estado. Hay muchas funciones que son solución a la ecuación de Schrödinger; sin embargo, las de menor energía son las de interés químico

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Energía cinética

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2$$

Energía potencial

$$\hat{V} = \frac{Z_A e'^2}{r_{1A}}$$

Solución al átomo de hidrógeno

Para el átomo de hidrógeno se puede resolver la ecuación de Schrödinger de manera analítica y obtener resultados exactos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} \Psi = E \Psi$$

En coordenadas polares

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E_T + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

$$\Psi_{n,m,l} = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

Soluciones a la ecuación de Schödinger para el átomo de hidrógeno

Cada función, da como resultado una energía

$$\Psi_{n,m_l,l} = R_{n,l}(r) \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

Hay una solución de “R” para cada valor de “n” entero igual o mayor a uno y por cada valor de “l” menor que “n”

Hay una solución de “ $\Theta_{l,|m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$ ” para cada valor entero y por cada valor de “ m_l ” entre “+ l” y “-l”

Números cuánticos

$n \rightarrow$ Energía

periodo, 1, 2, 3

$l \rightarrow$ Forma

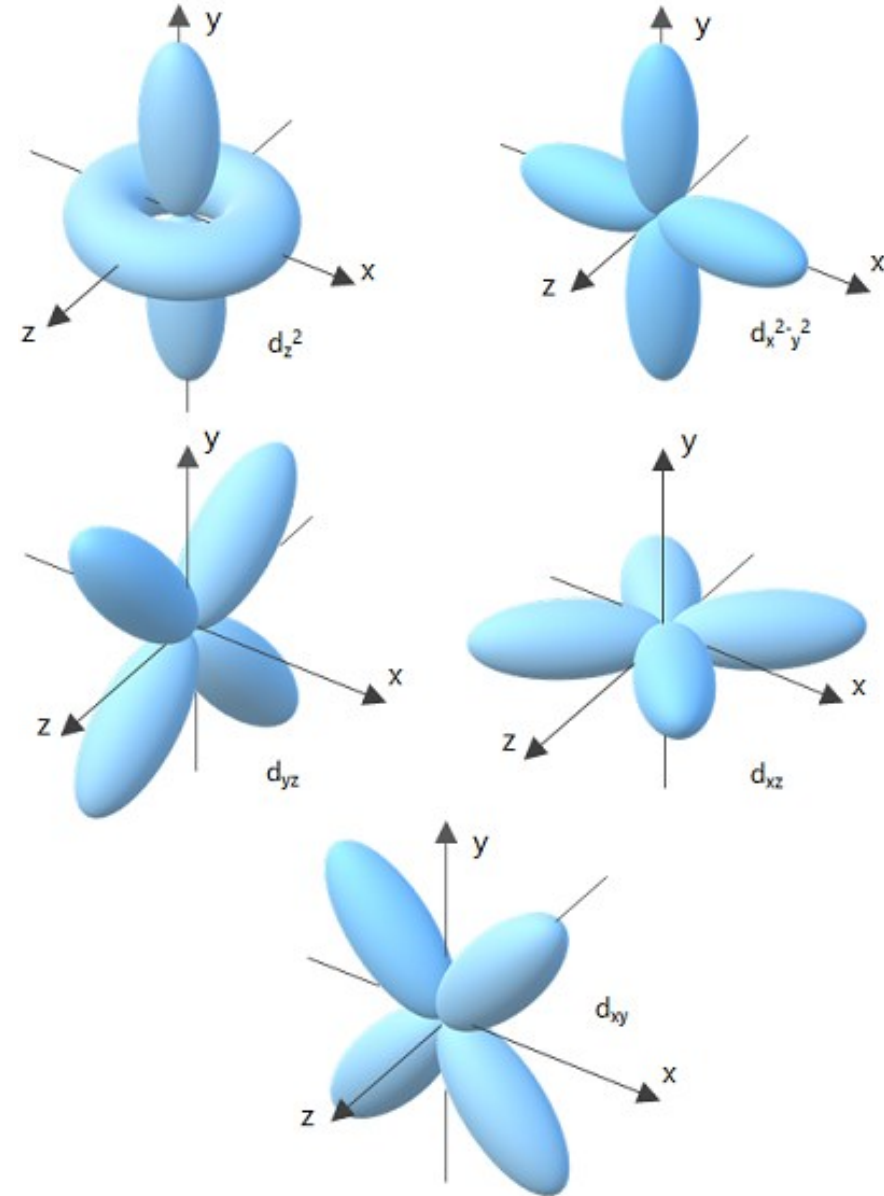
(s), (p), (d)

$m \rightarrow$ Orientación

p_x, p_y, p_z

$s \rightarrow$ Spin

$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$



Ecuación de Schrödinger



Solución analítica para el átomo de hidrógeno



orbitales atómicos hidrogenoides

Números cuánticos

n
l
m
s

$1s^2 2s^2 2p^6 \dots \dots \dots$
Regla de las diagonales

Estados de oxidación

Estructuras de Lewis

Hibridación

Orbitales moleculares adaptados por simetría

Solución a la ecuación para cualquier átomo o molécula

DFT

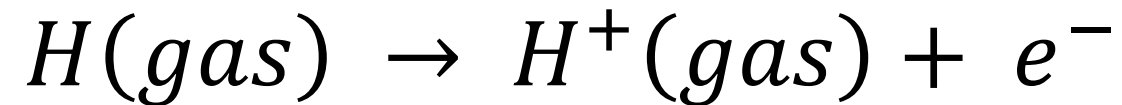
HF

Orbitales moleculares

Predicción de observables, energías y enlace

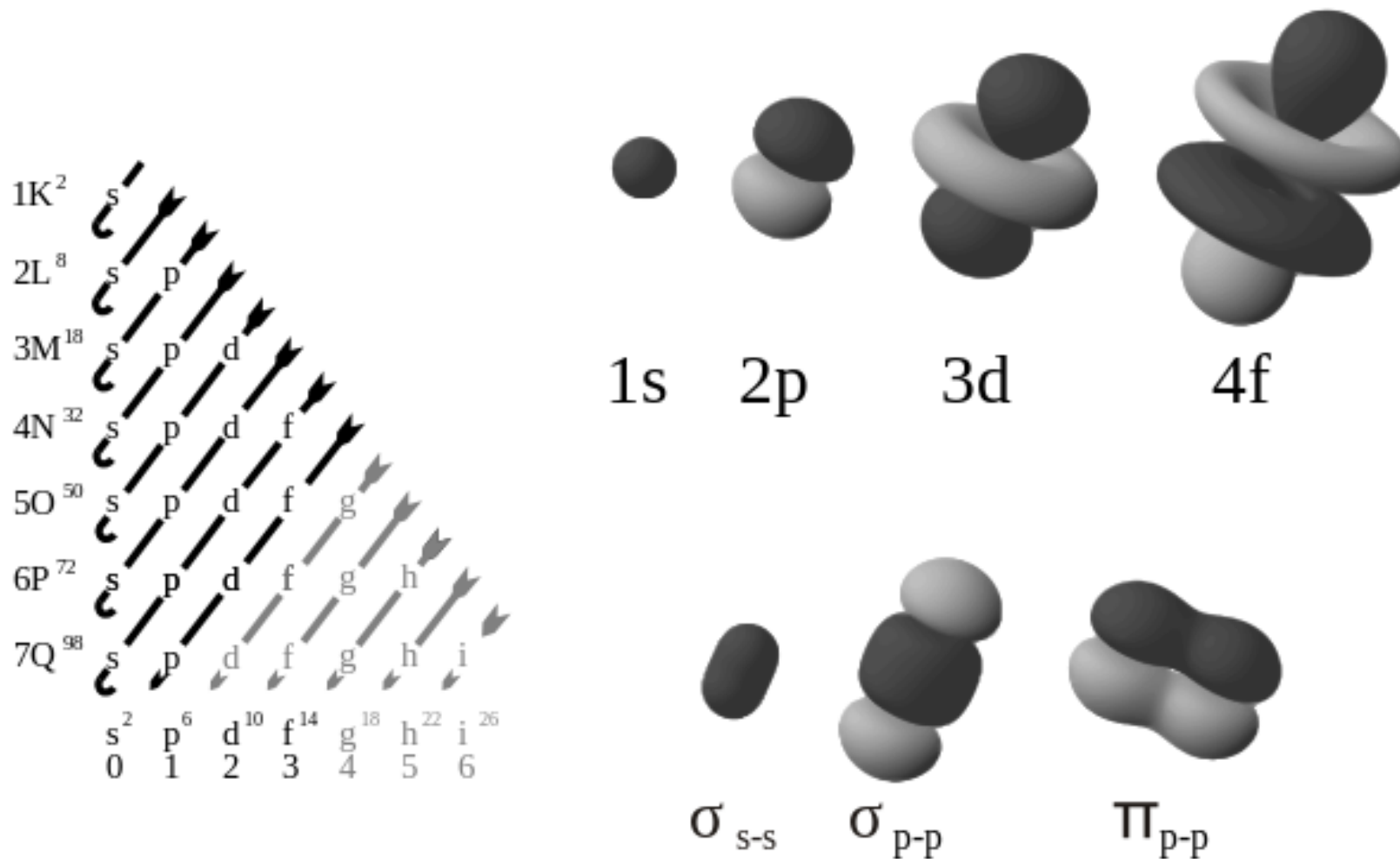
Energía de ionización – Energía mínima

La energía de ionización del hidrógeno -13.6 eV, corresponde exactamente al valor obtenido de la ecuación de Schrödinger.



Al agregar otro electrón al sistema, la solución de la ecuación de Schrödinger ya no es exacta y se necesitan de otras metodologías para aproximar el valor de energía de ionización de otros átomos

Regla de las diagonales (Keller)

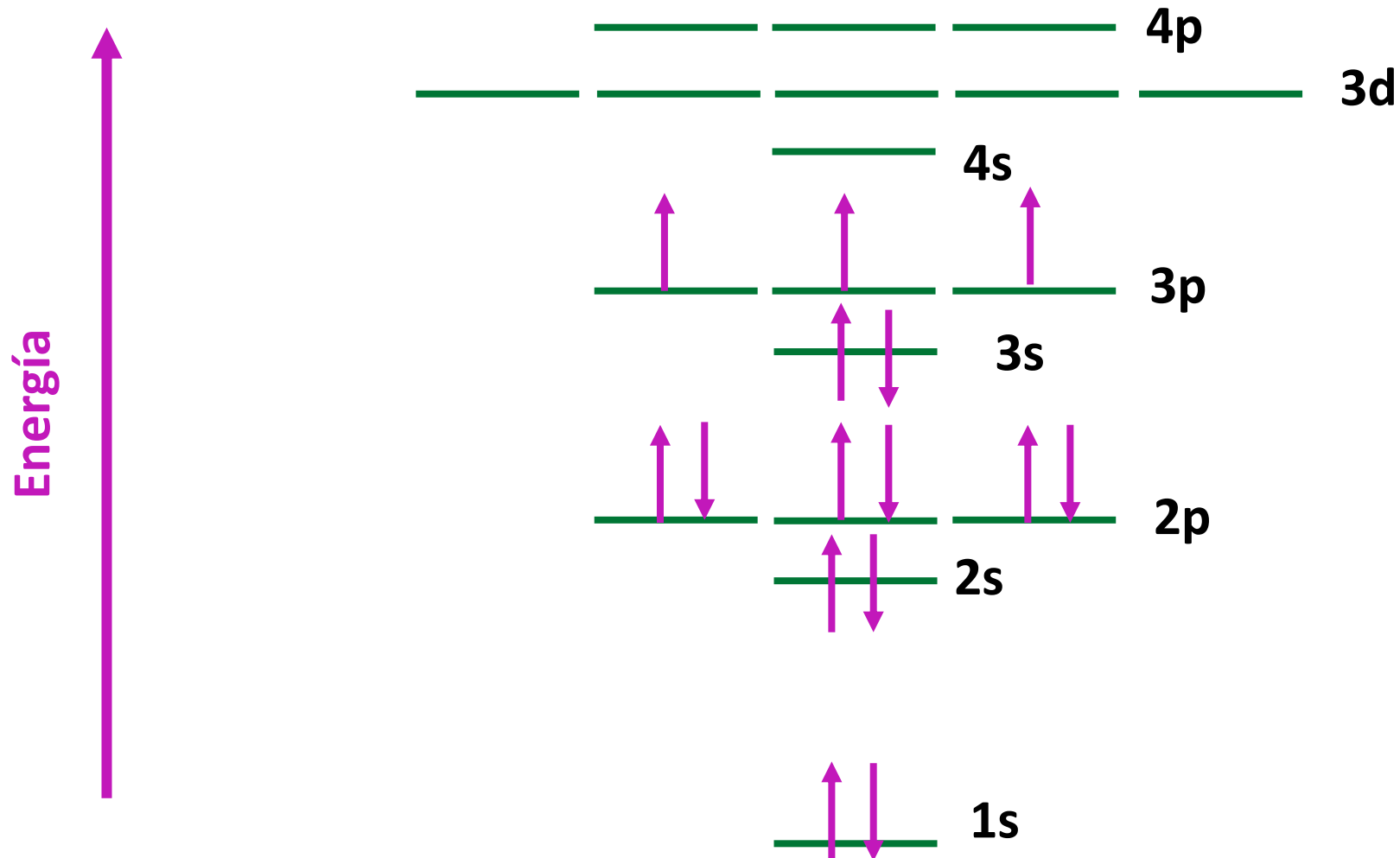


1s $\frac{2}{2}$ 2s $\frac{2}{4}$ 2p $\frac{6}{10}$ 3s $\frac{2}{12}$ 3p $\frac{6}{18}$ 4s $\frac{2}{20}$ 3d $\frac{10}{30}$ 4p $\frac{6}{36}$ 5s $\frac{2}{38}$ 4d $\frac{10}{48}$ 5p $\frac{6}{54}$ 6s $\frac{2}{56}$ 4f $\frac{14}{70}$ 5d $\frac{10}{80}$ 6p $\frac{6}{86}$ 7s $\frac{2}{88}$ 5f $\frac{14}{102}$ 6d $\frac{10}{112}$ 7p $\frac{6}{118}$

Los orbitales aparecen como funciones solución de la ecuación de Schrödinger

Configuración electrónica

Regla de Hund | Regla de exclusión de Pauli



Muchas de las propiedades de los átomos en la naturaleza se pueden explicar con este modelo hidrogenoide

Estados de oxidación

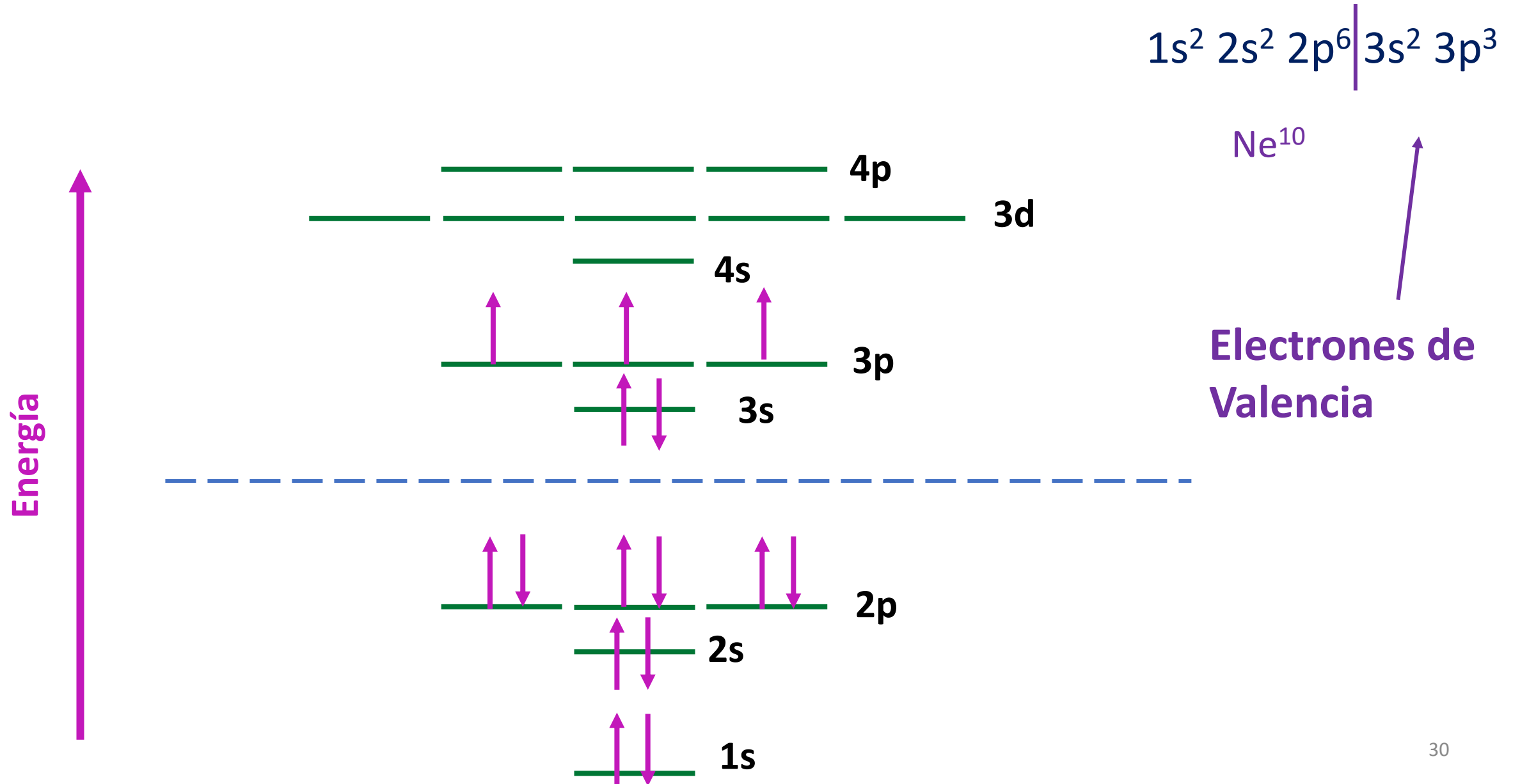
Valor inventado bajo la suposición de que un átomo puede tener un comportamiento 100% iónico y es capaz de perder o ganar electrones en un enlace.

Se puede deducir a partir de la energía de ionización (electrones de valencia) y la configuración electrónica

Ejemplo: Fósforo

Estados de oxidación más comunes; +5, +3, +1, 0 y -3

Configuración electrónica del fósforo



Estados de oxidación → Estequiometría

La estequiometría resulta de la estabilización de carga de los átomos en un compuesto (suponiendo que tienen una interacción 100% covalente)

Es de utilidad para nombrarlos y para conocer la relación de átomos en un compuesto

Teoría de orbitales moleculares

Esta teoría utiliza funciones de un electron (orbitales) para aproximar la función de onda completa.

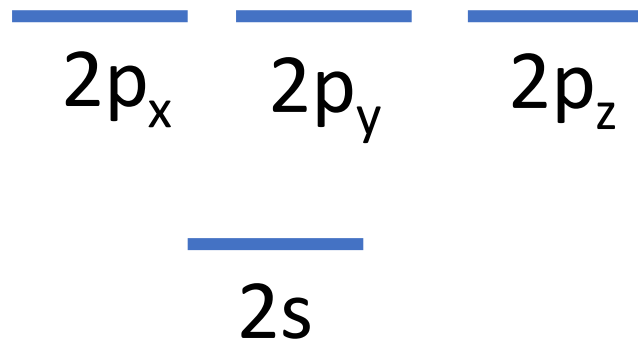
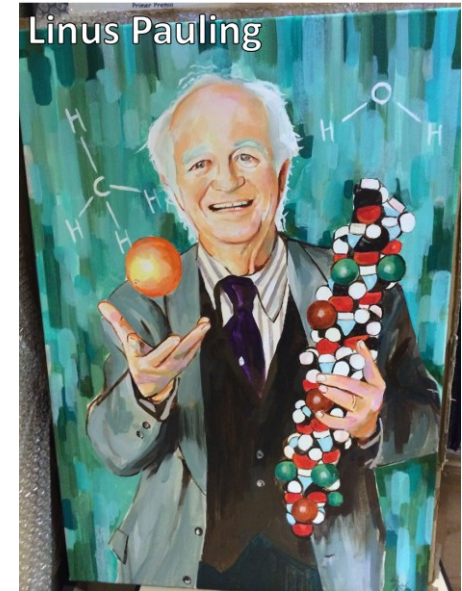
$$E\Psi = H\Psi$$

Orbital:

Una función de onda que depende explícitamente de las coordenadas espaciales de solamente un electrón

Hibridación

Combinación de orbitales atómicos en un átomo (con diferentes valores de momento angular)



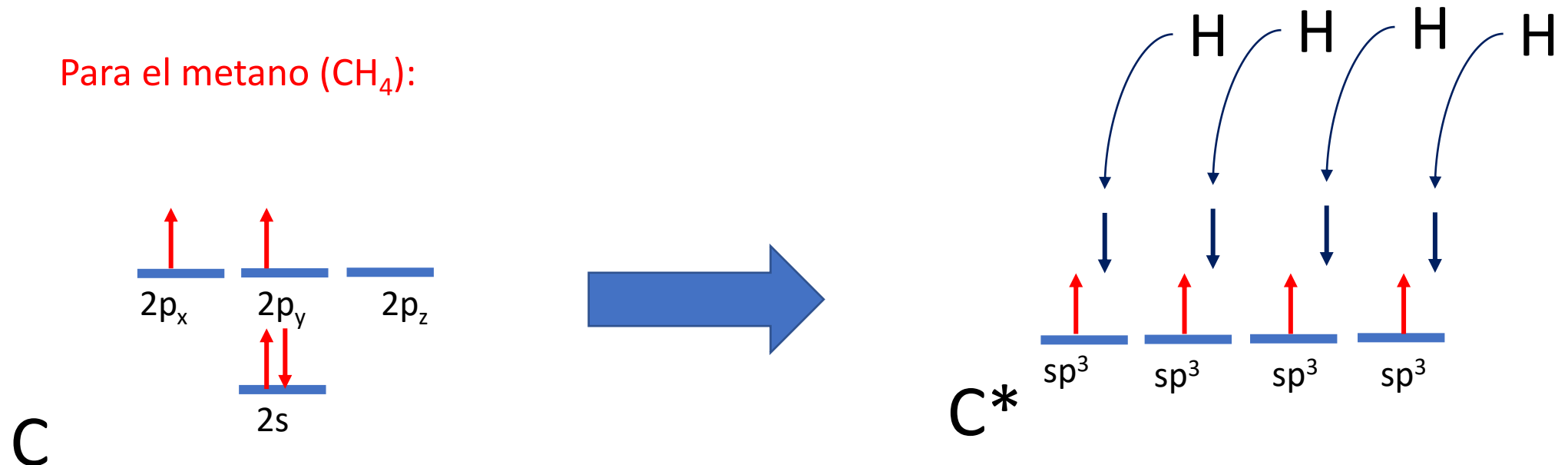
Rayo
hibridador

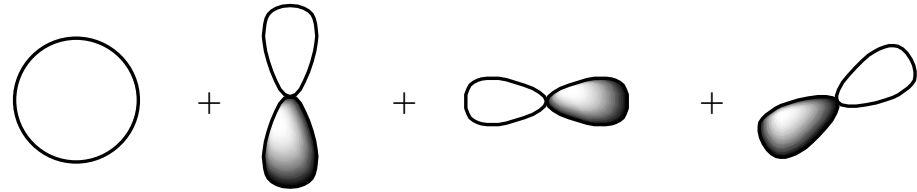


Hibridación (Teoría de enlace valencia)

La hibridación es una combinación lineal de orbitales atómicos (puros) que tiene como resultado nuevos orbitales (híbridos) adaptados a las necesidades de enlace del átomo en cuestión.

Se proponen para adaptar geoméricamente los enlaces compartidos de un átomo.



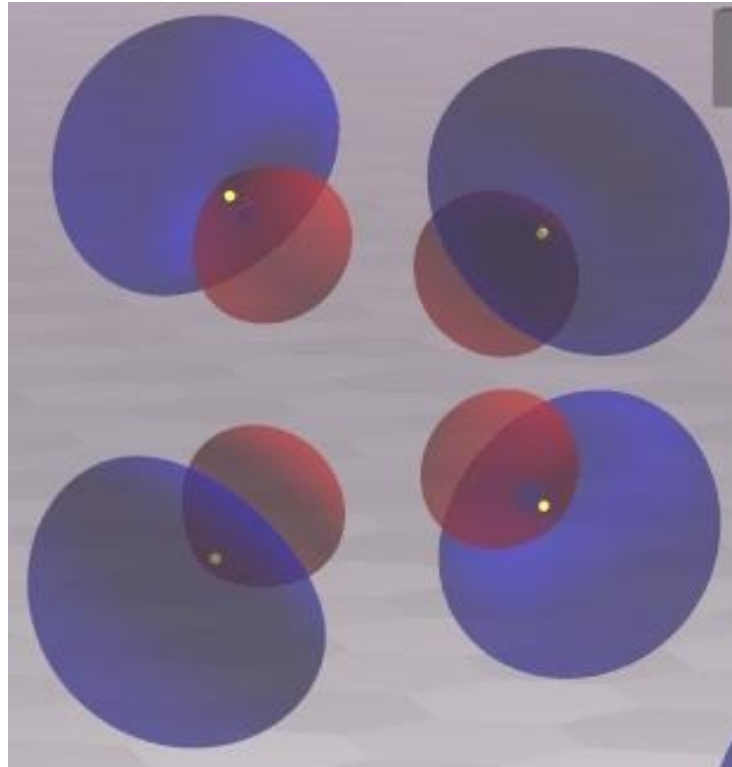


Suma de las funciones s, p_x, p_y y p_z

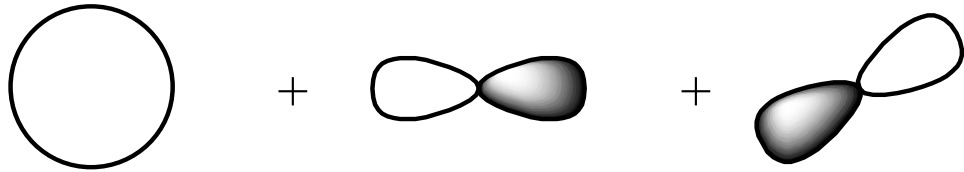
4 Orbitales
Híbridos sp³



Tetraedro
ángulos de 109.4°



Hibridación sp^2



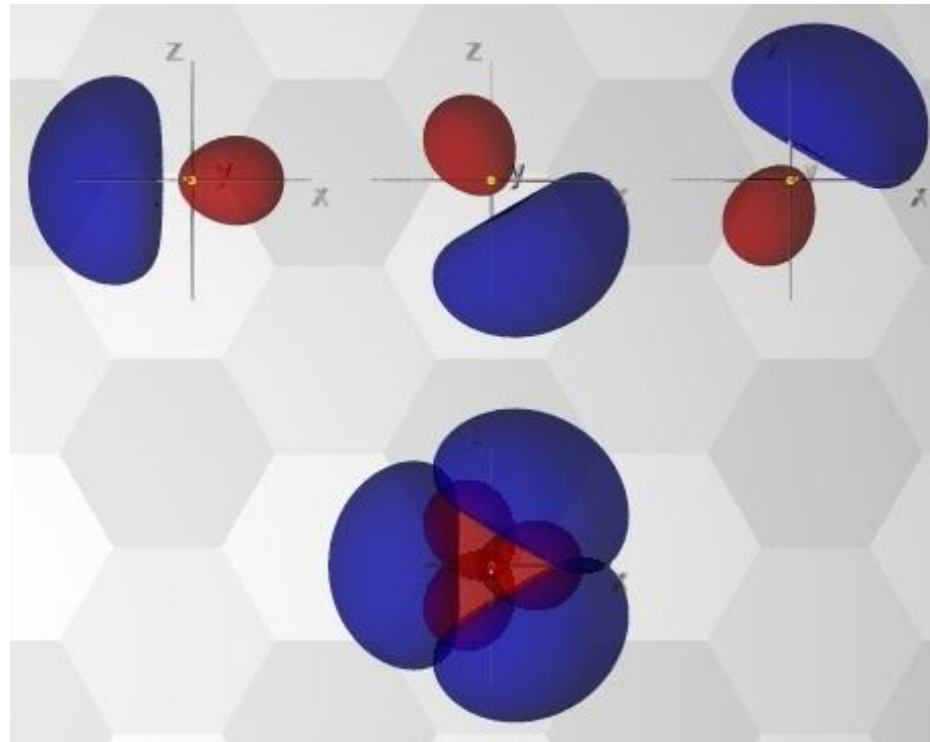
Suma de orbitales: s , p_x y p_y



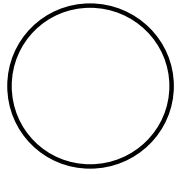
3 Orbitales Híbridos sp^2 + 1 orbital puro p_z



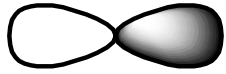
Trigonal
ángulos de 120°



Hibridación sp



+



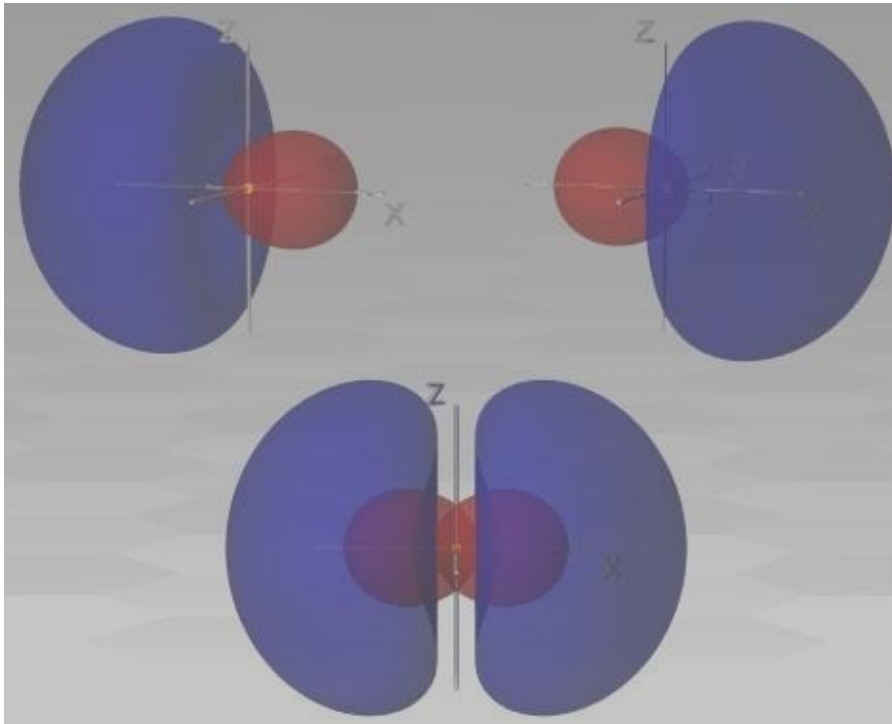
2 Orbitales
Híbridos sp

+ 2 orbitales
puros p_x y p_y

Suma de orbitales: s y p_z



Lineal
ángulos de 180°



Ejercicio

- Propón una hibridación de orbitales atómicos del átomo central suficiente para describir la formación de los siguientes compuestos:
- Metano
- PF_6^-
- Pentacloruro de fósforo
- Tetrafluoruro de Xenón
- Silano (SiH_4)
- Formaldehido

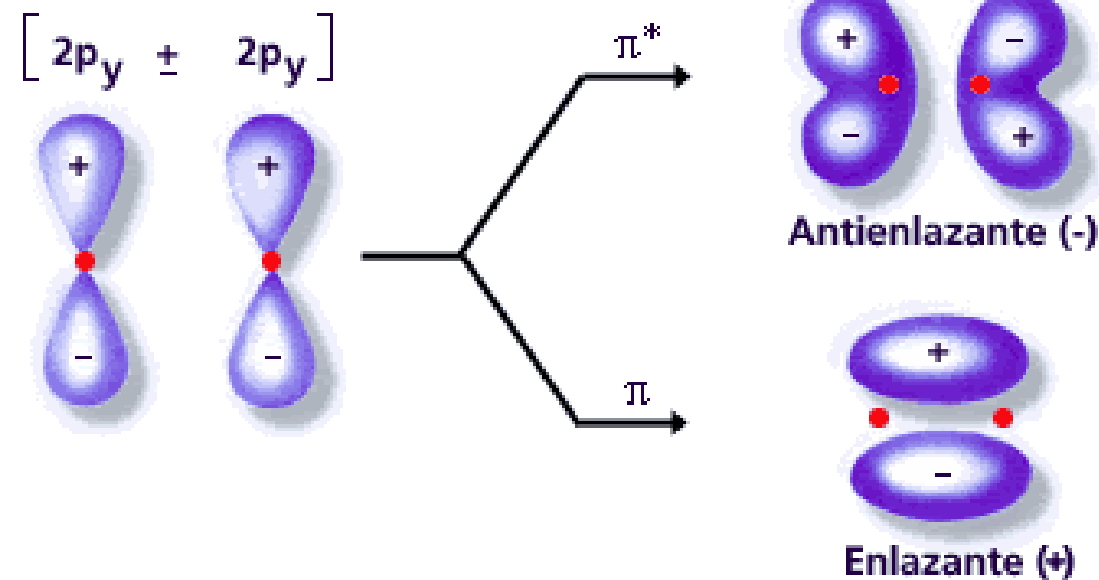
Ejercicio

Propón una hibridación de orbitales atómicos del átomo central suficiente para describir la formación de los siguientes compuestos:

- Metano – sp^3
- PF_6^- – sp^3d^2
- Pentacloruro de fósforo – sp^3d^1
- Tetrafluoruro de Xenón – sp^3d^2 (spd^2)
- Silano (SH_4) – sp^3
- Formaldehido – sp^2

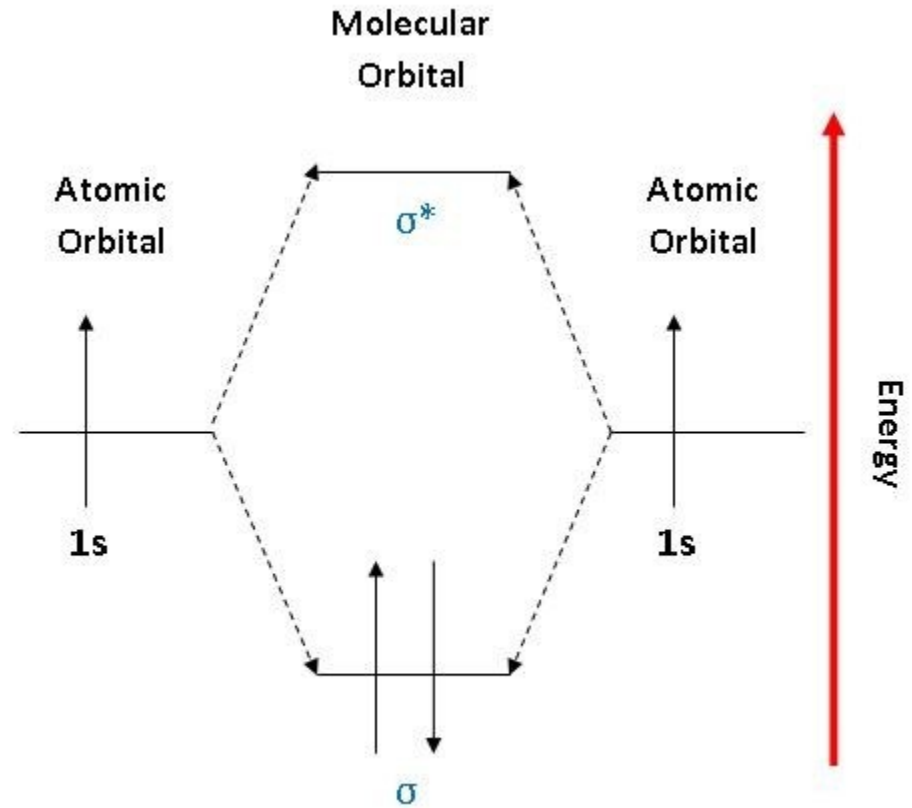
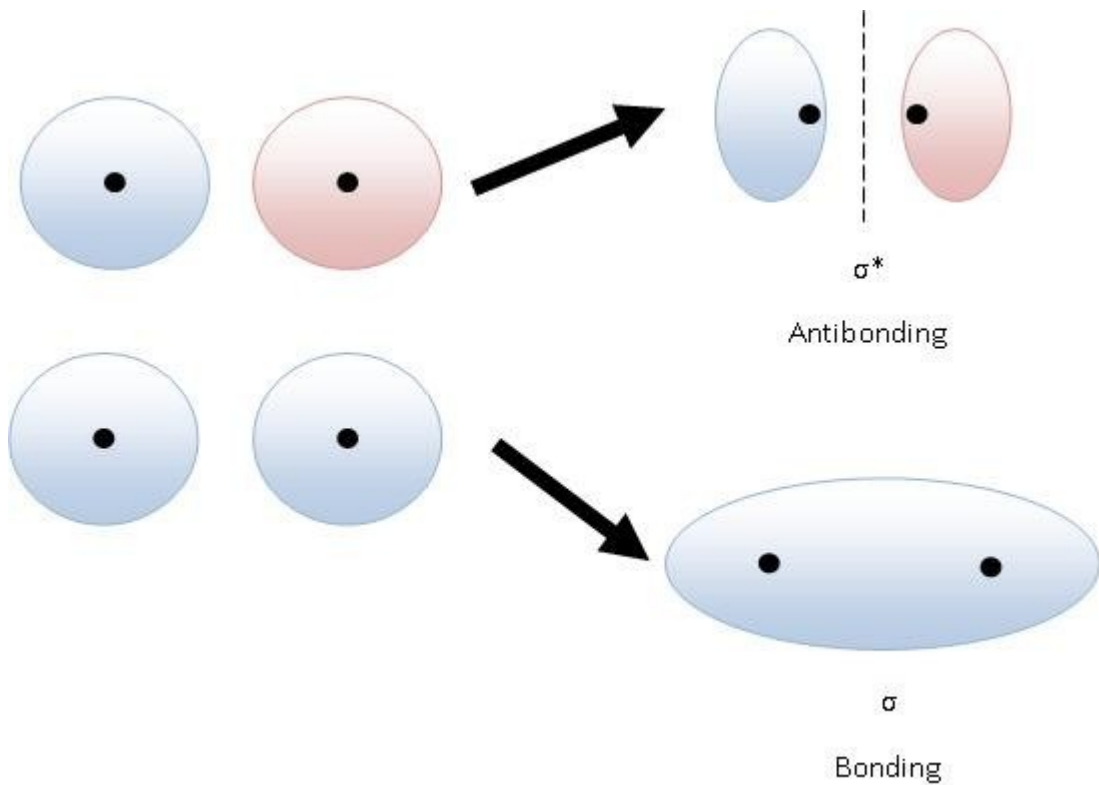
Orbitales moleculares → Combinación lineal de orbitales atómicos adaptados por simetría

Podemos proponer orbitales para moléculas a partir de orbitales atómicos. Si se considera un orbital molecular como la combinación lineal de orbitales atómicos hidrogenoides

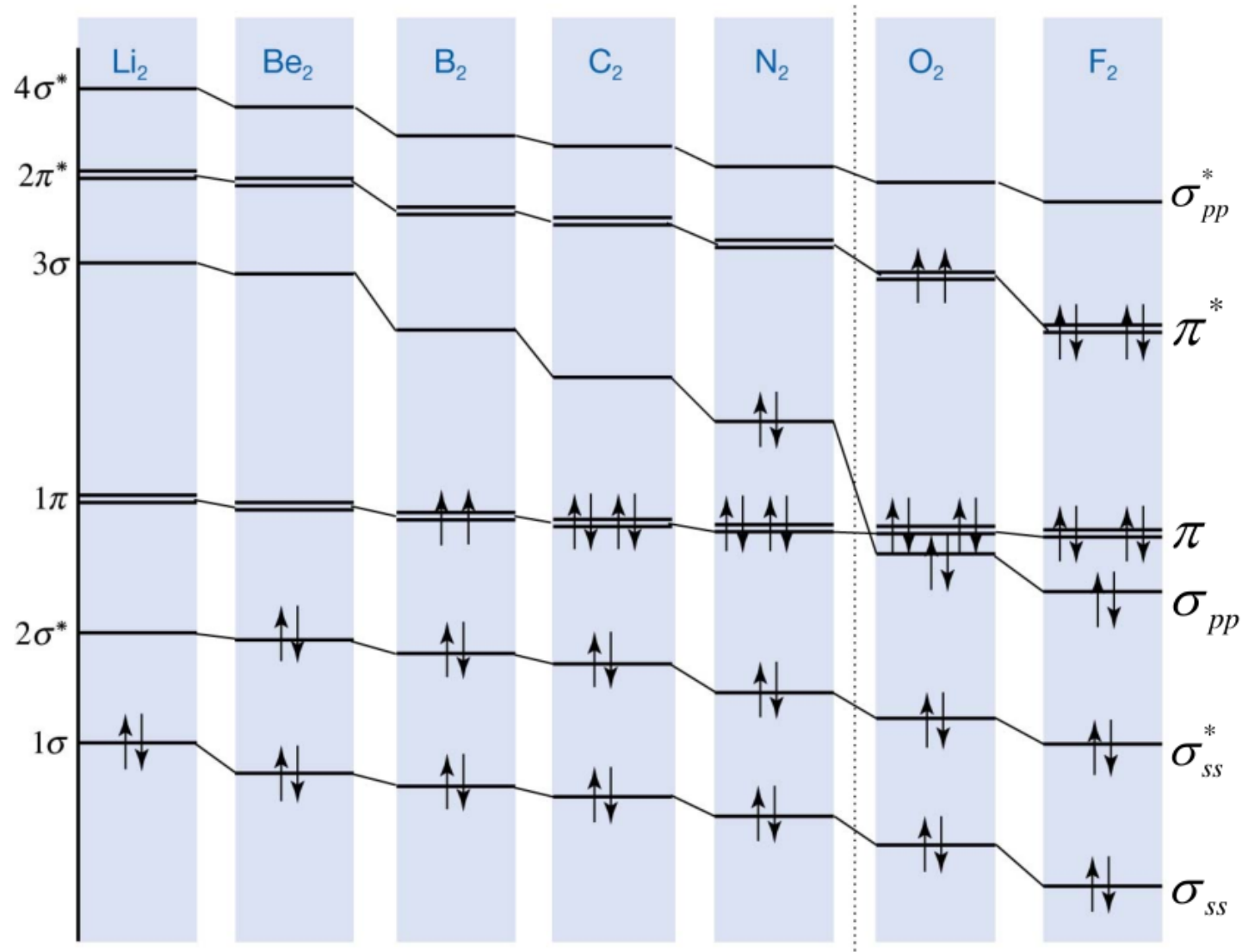


$$\Psi_{p_y} \pm \Psi_{p_y} = \Psi_{enlace} + \Psi_{antienlace}$$

Combinación de orbitales atómicos \rightarrow Orbitales moleculares

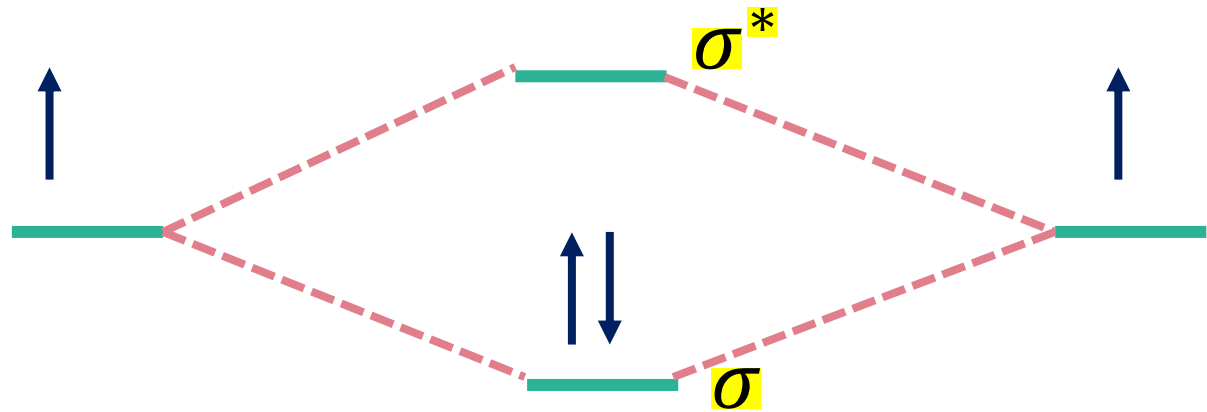
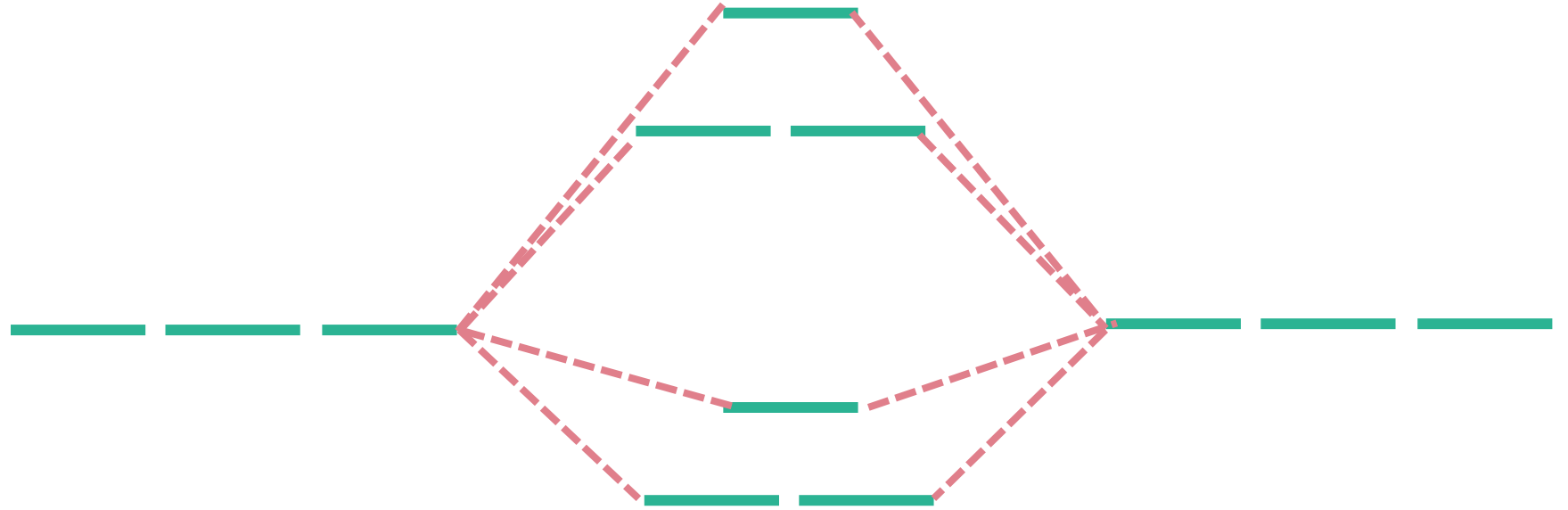


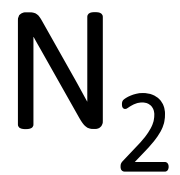
Orbitales moleculares de sistemas diatómicos



Li₂

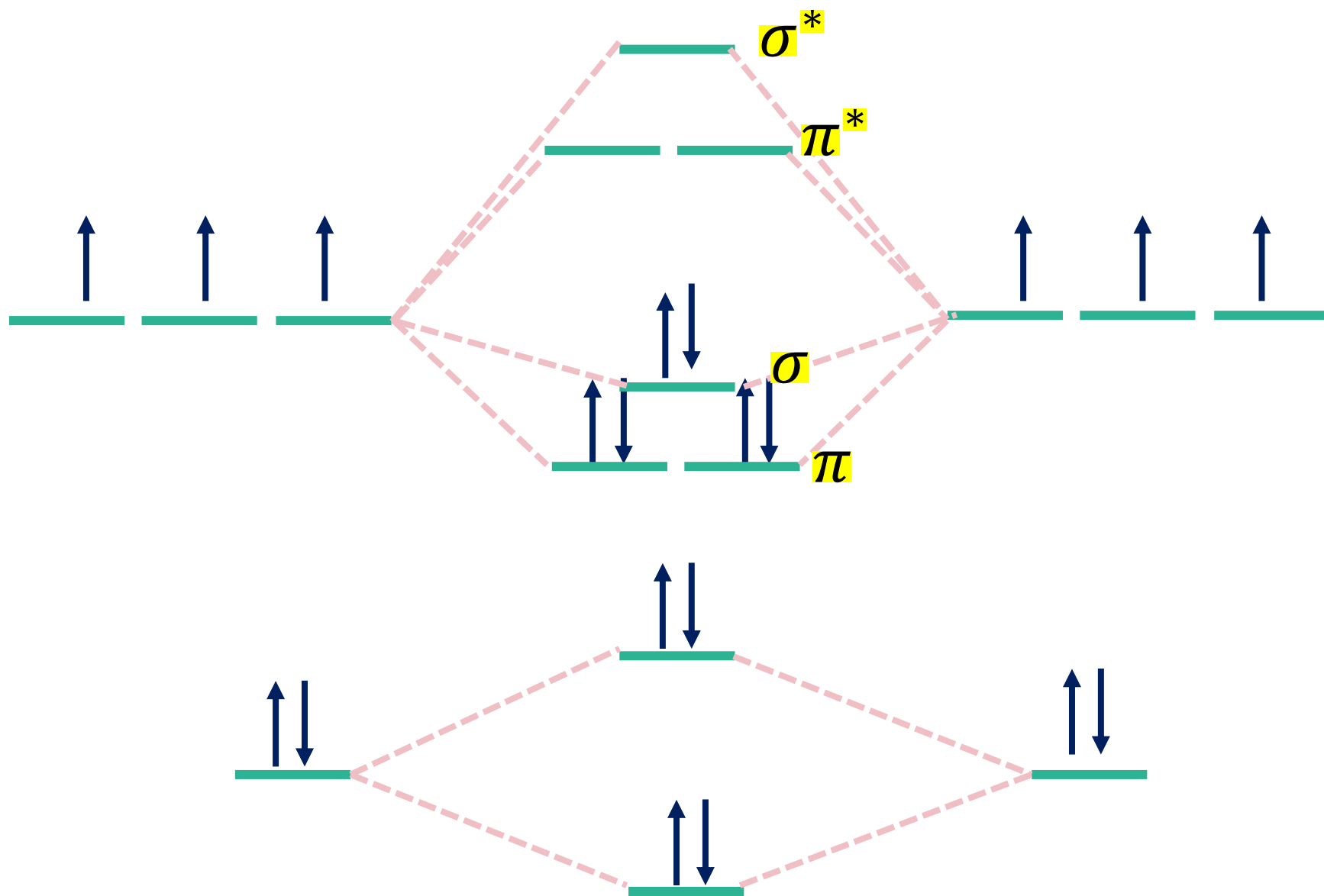
OM de valencia



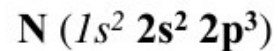


OM de valencia

Diamagnético



Teoría de Orbitales Moleculares



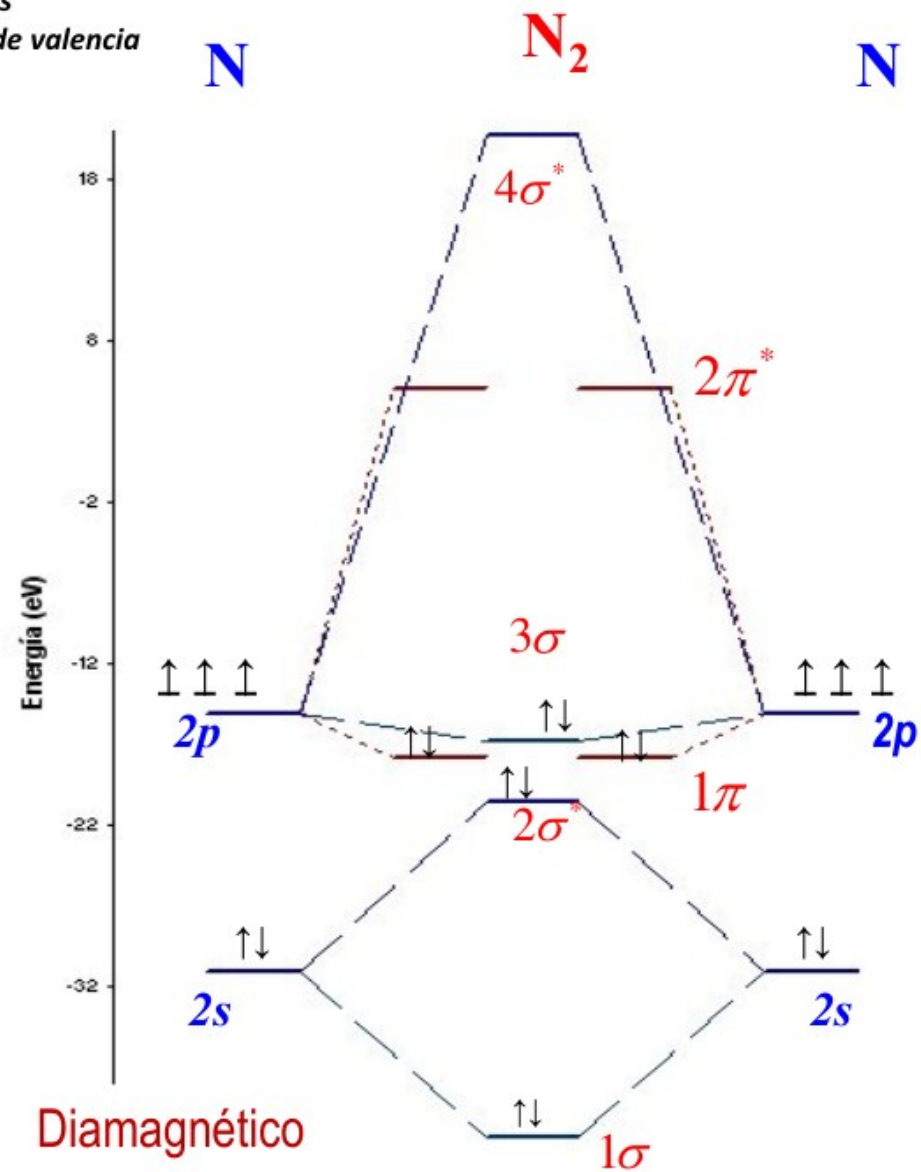
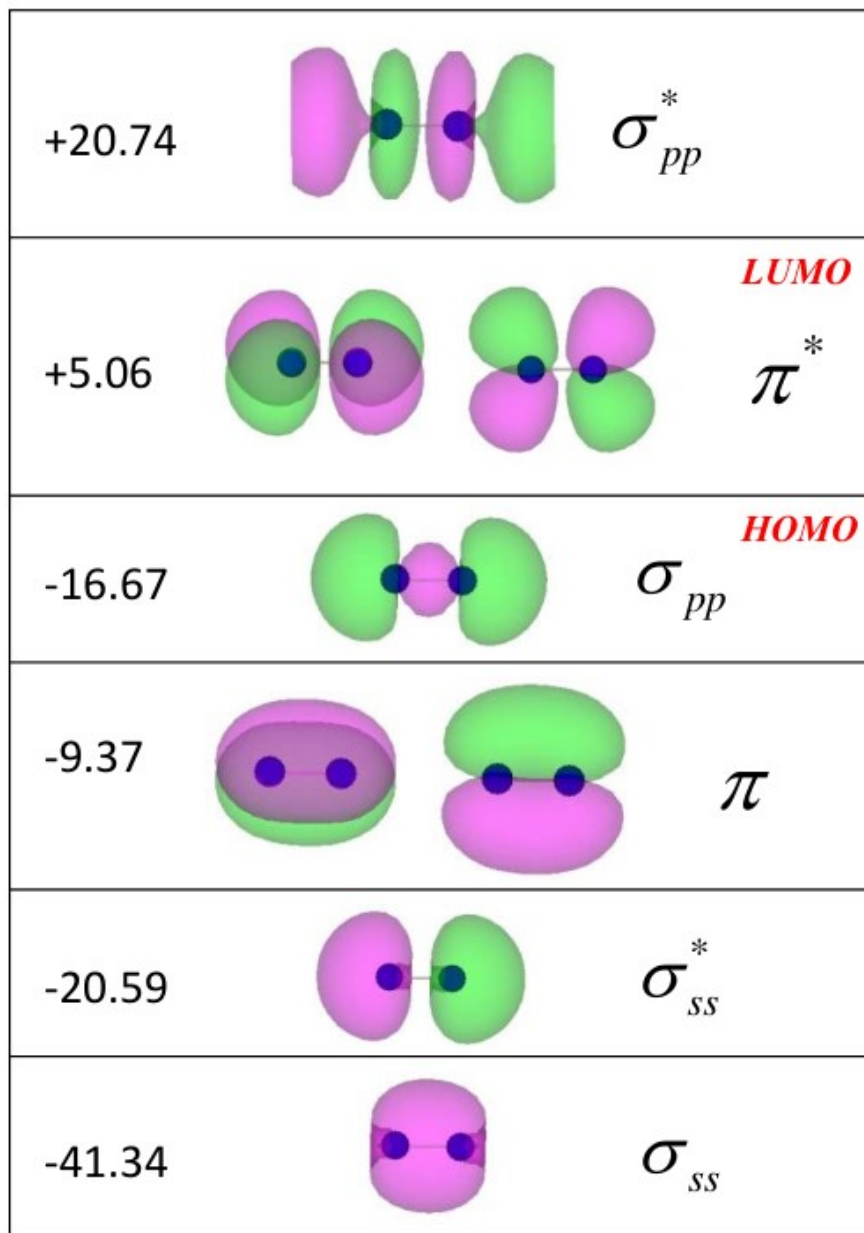
Enlace Químico

*Annia Galano

Molécula N_2

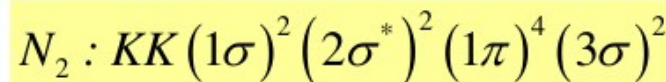
N: 7 electrones

5 en la capa de valencia



Diamagnético

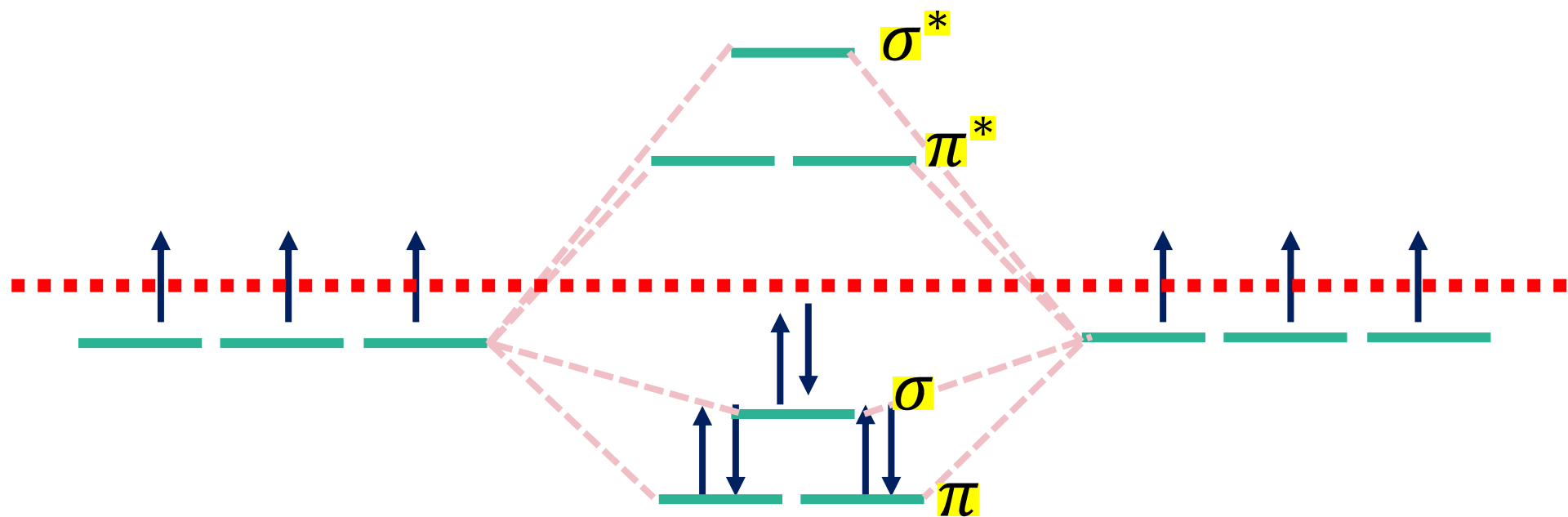
$$OE \approx \frac{8-2}{2} = 3$$



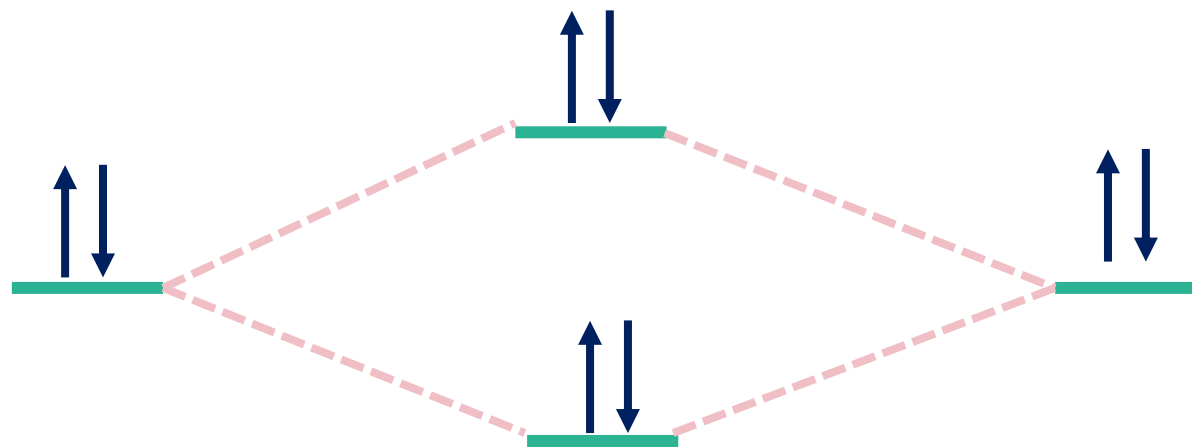
Orden de enlace

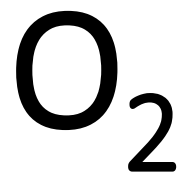
$$O.E. = \frac{\#e^{-}(enlace) - \#e^{-}(antienlace)}{2}$$

N_2



$O.E. = 3$

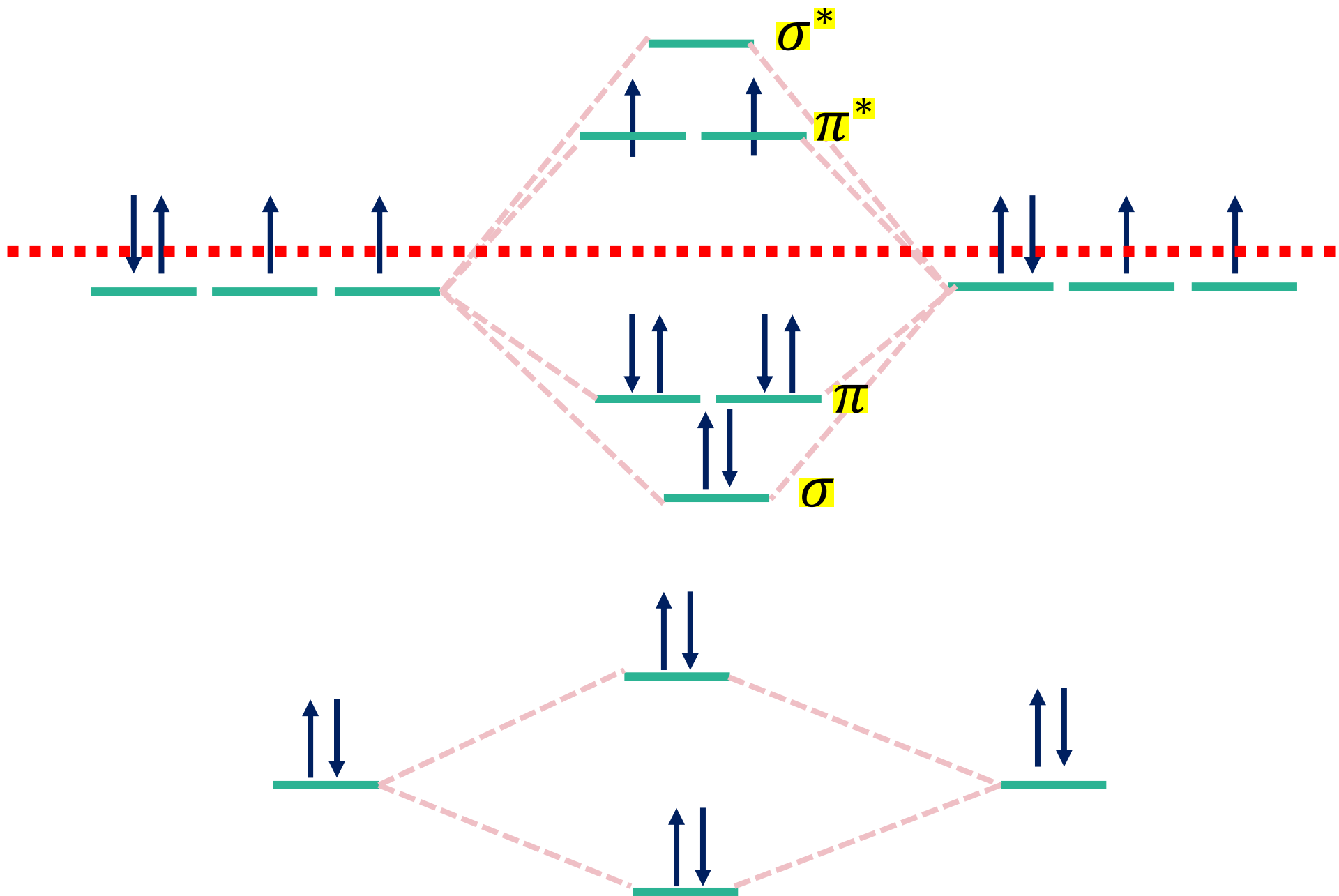




OM de valencia

Paramagnético

$O.E. = 2$



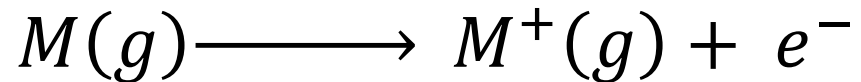
Reactividad en términos de potencial químico y dureza



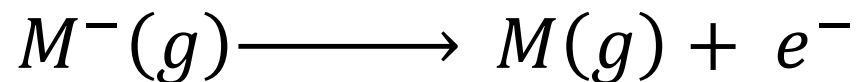
Orbitales de
frontera

ENERGÍA DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA

EXPERIMENTALMENTE



$$I = \Delta G_{\text{reacción}}$$



$$A = \Delta G_{\text{reacción}}$$

COMPUTACIONALMENTE

1. Diferencia de energía total entre moléculas cargadas y neutra

2. Energía de los orbitales en la molécula neutra

$E(N)$ - neutro

$E(N + 1)$ - anión

$E(N - 1)$ - catión

ϵ_{HOMO}

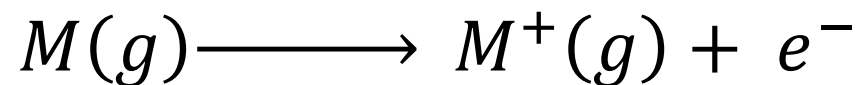
ϵ_{LUMO}

APROXIMACIÓN POR DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD ELECTRÓNICA

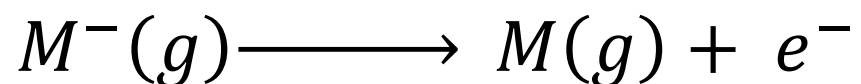
EIGENVALORES DE LOS ORBITALES DE FRONTERA



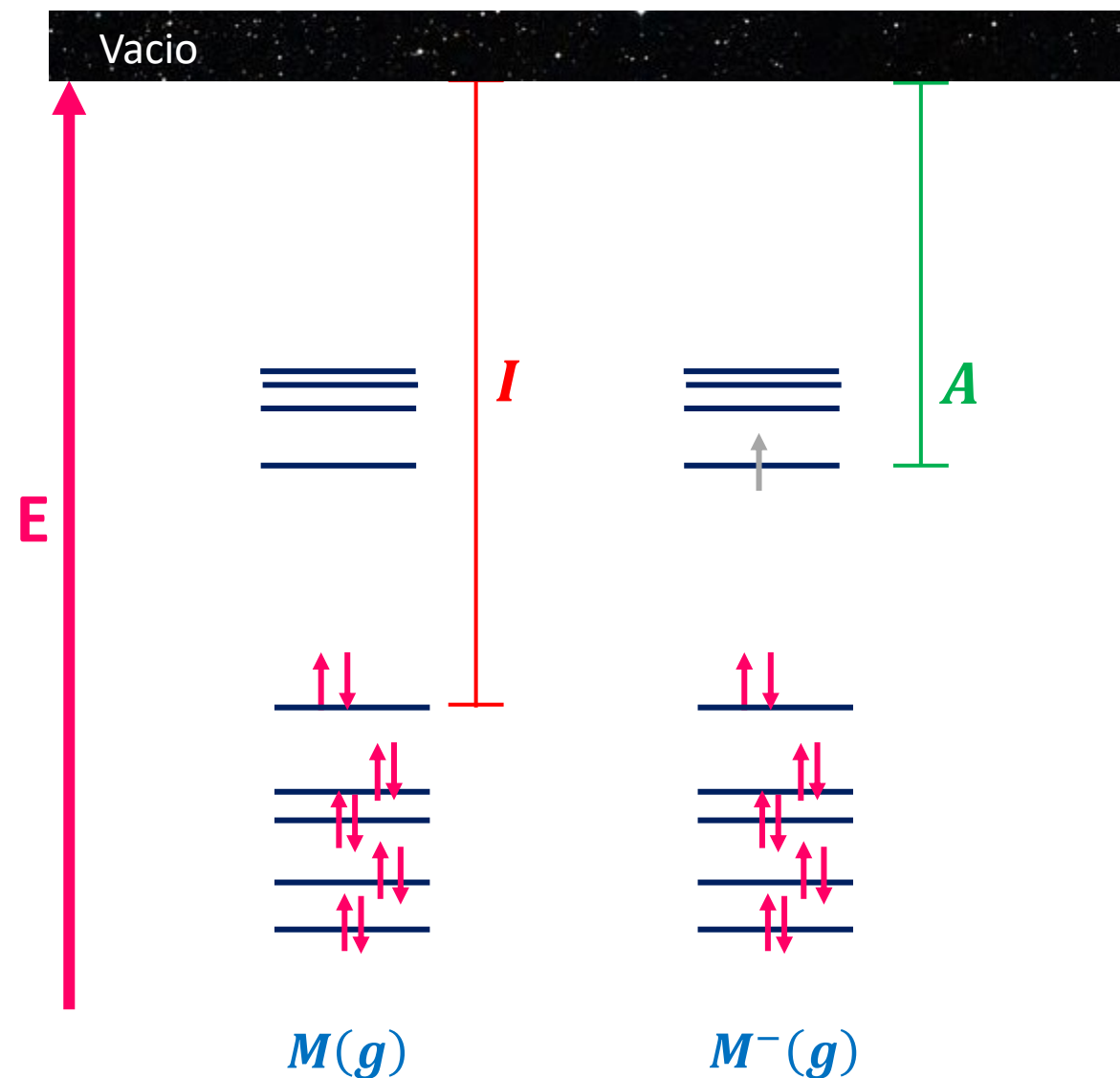
2.1 ENERGÍA DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA



$$I = -\epsilon_{HOMO}$$



$$A = -\epsilon_{LUMO}$$



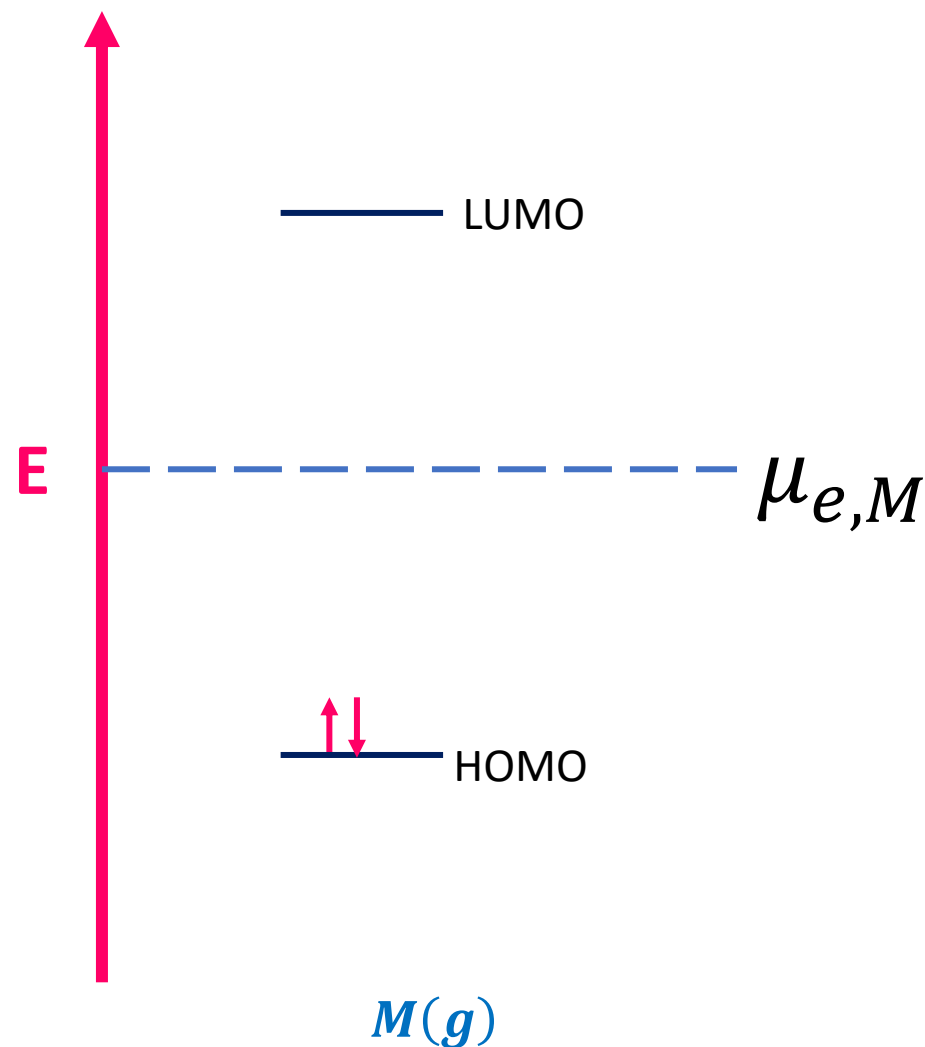
2.2 ELECTRONEGATIVIDAD = - POTENCIAL QUÍMICO

$$\mu_{e,M} = -\chi$$

$$\mu_{e,M} = -\left(\frac{I + A}{2}\right)$$

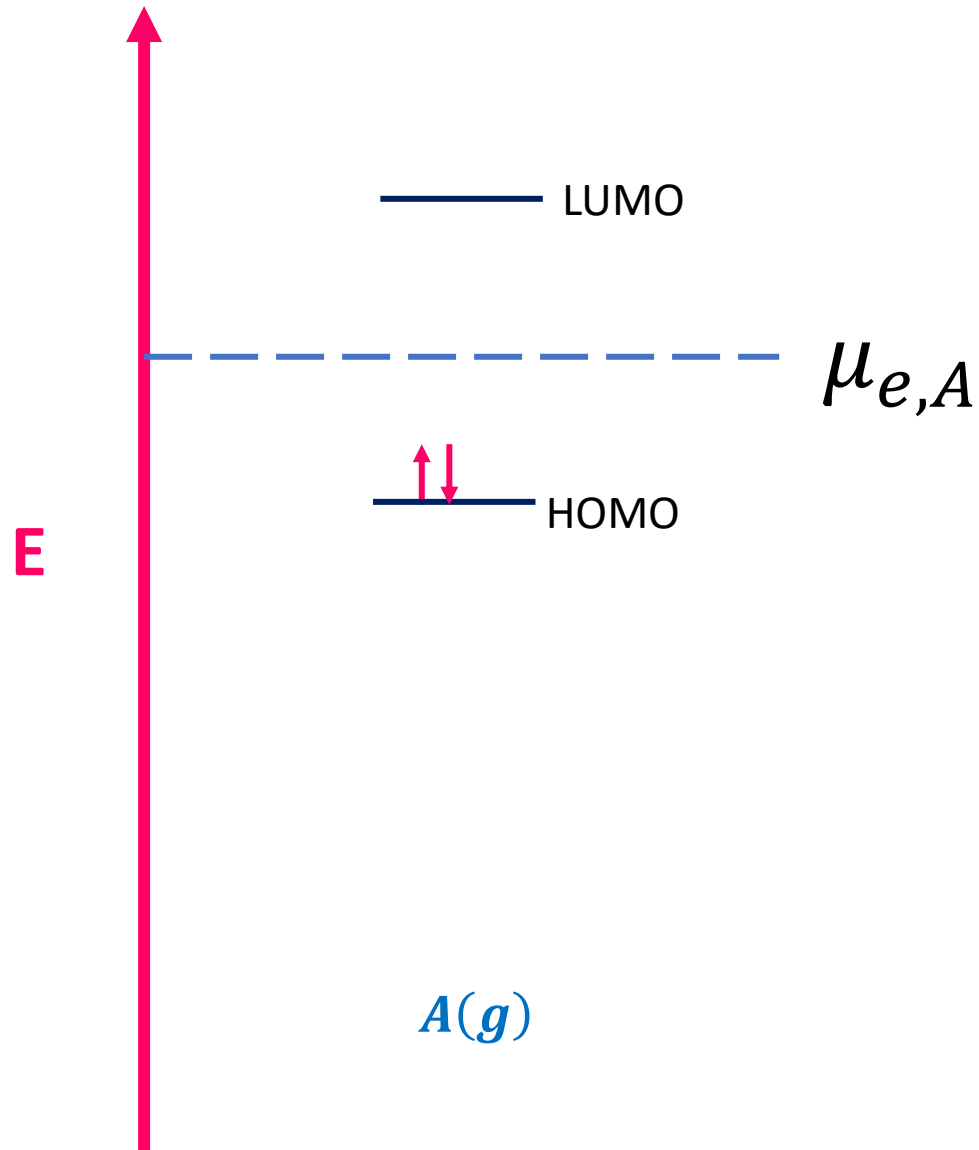
$$\mu_{e,M} = -\left(\frac{-\epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO}}{2}\right)$$

$$\mu_{e,M} = \left(\frac{\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}}{2}\right)$$

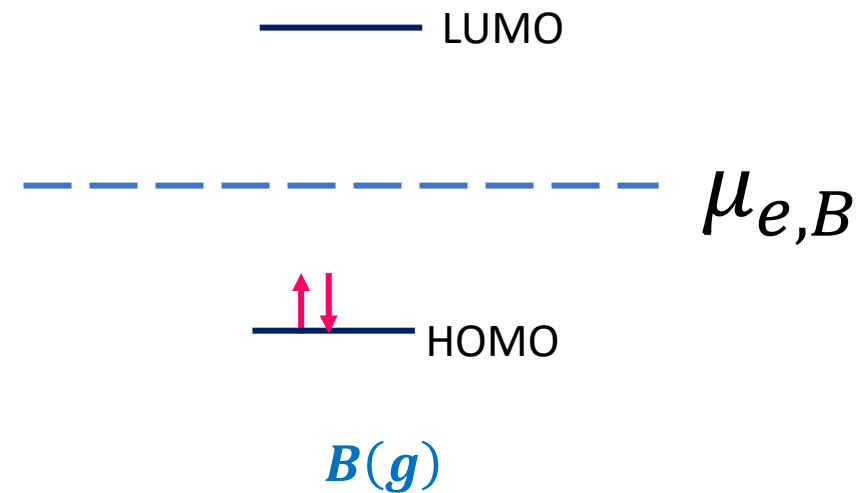


El potencial químico de una sustancia dicta la posición energética de la molécula, resultante del promedio de su afinidad electrónica y su energía de ionización

2.2 POTENCIAL QUÍMICO COMO INDICADOR DE REACTIVIDAD



Podríamos imaginar al potencial químico como una energía de Fermi de las moléculas...
Que dicta la disponibilidad de los electrones de manera global y comparable entre moléculas



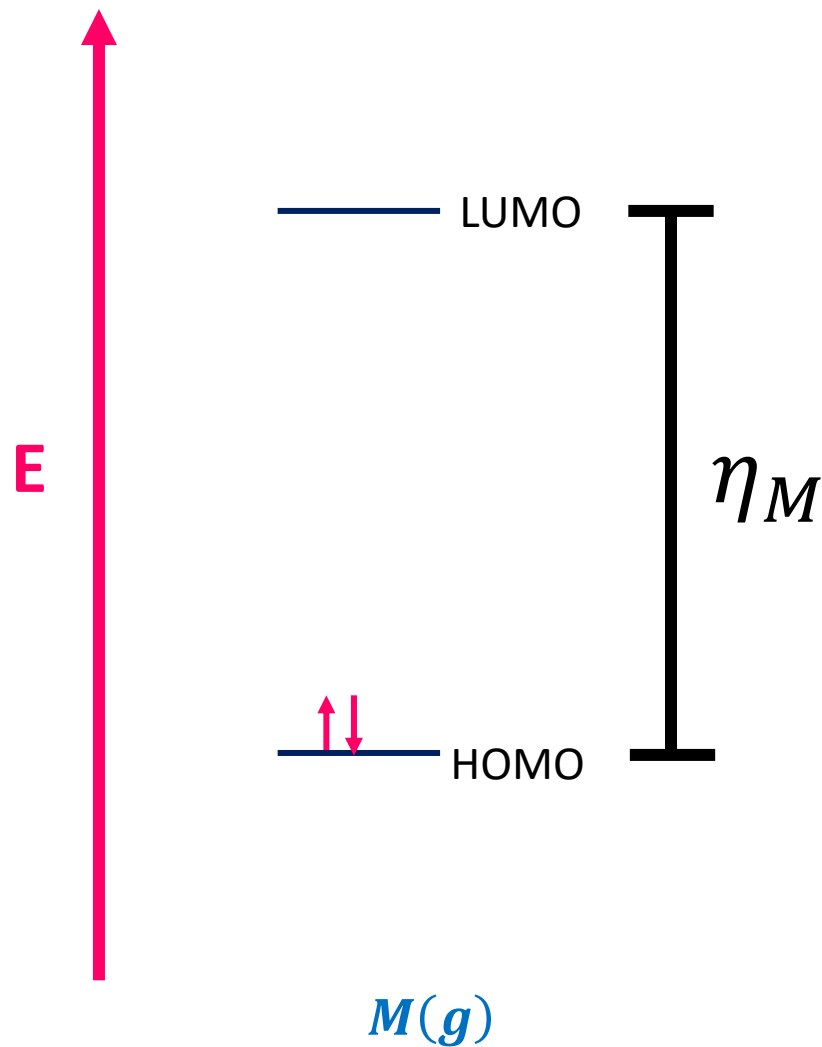
2.3 DUREZA (η)

$$\eta_{global} = I - A$$

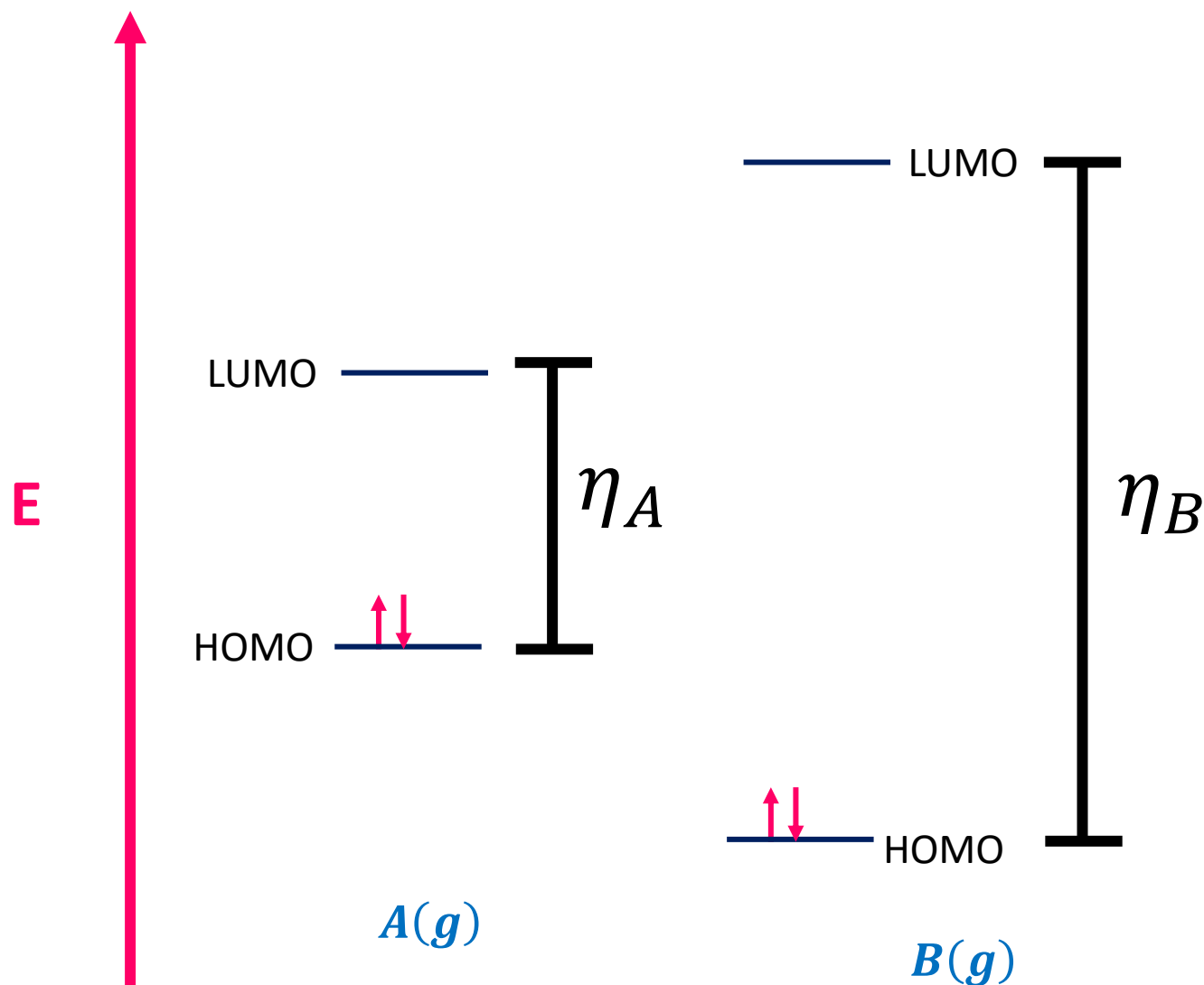
$$\eta_{global} = -\epsilon_{HOMO} - (-\epsilon_{LUMO})$$

$$\eta_{global} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$$

La dureza de una sustancia es indicativa de su reactividad, a mayor dureza mayor estabilidad



2.3 DUREZA



La molécula "B" será más estable porque el orbital LUMO donde recibiría electrones se encuentra a mayor energía y el orbital de donde donaría electrones se encuentra más estabilizado y será más costoso que ceda un electrón.

-- Las moléculas alcanzan la mayor dureza después de una reacción --

→ Las reacción están favorecidas si los productos son más estables que los reactivos