

Enlace covalente

Química Inorgánica I

Enlace Químico - UIPAC

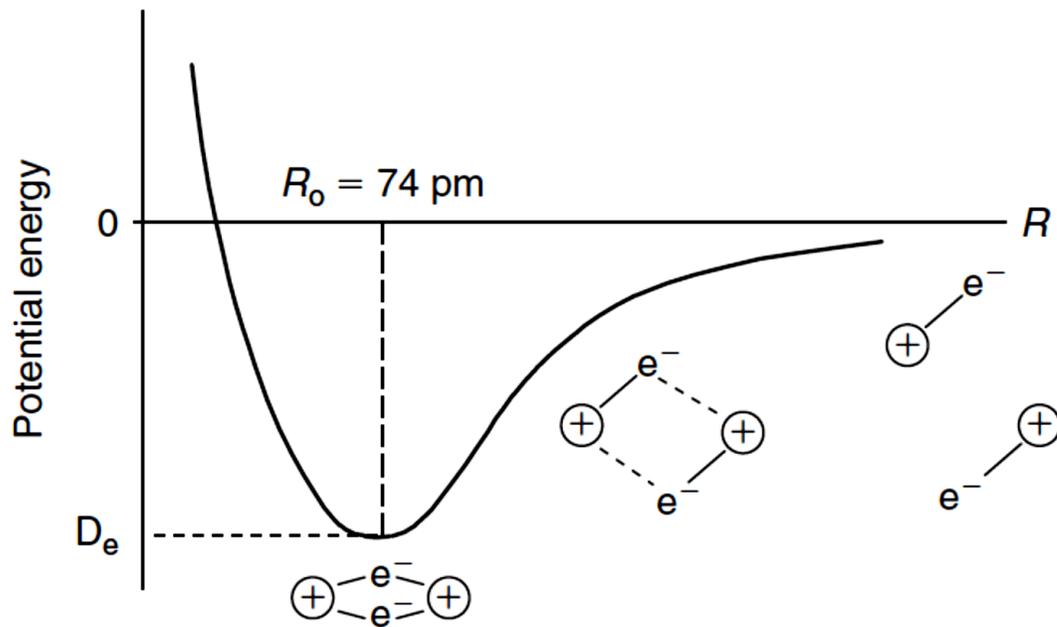
When forces acting between two atoms or groups of atoms lead to the formation of a stable independent molecular entity, a chemical bond is considered to exist between these atoms or groups.

The principal characteristic of a bond in a molecule is the existence of a region between the nuclei of constant potential contours that allows the potential energy to improve substantially by atomic contraction at the expense of only a small increase in kinetic energy.

Not only directed covalent bonds characteristic of organic compounds, but also bonds such as those existing between sodium cations and chloride anions in a crystal of sodium chloride or the bonds binding aluminium to six molecules of water in its environment, and even weak bonds that link two molecules of O_2 into O_4 , are to be attributed to chemical bonds.

Enlace covalente

Es un tipo de enlace asociado con la compartición de dos electrones (generalmente entre dos átomos de una entidad molecular).



Los enlaces covalentes son direccionados

La energía relacionada a la interacción de los átomos se puede conocer con Química Cuántica

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 operador ₄

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

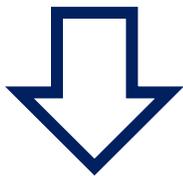
Cada función, da como resultado una energía

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

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”

Ecuación de Schrödinger



Solución analítica para el átomo de hidrógeno



orbitales atómicos hidrogenoides

Números cuánticos

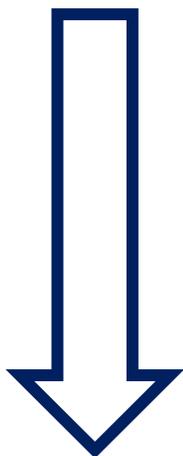
n
l
m
s

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

Estados de oxidación

Estructuras de Lewis

Hibridación



Solución a la ecuación para cualquier átomo o molécula

DFT

HF

Orbitales moleculares

Predicción de observables, energías y enlace

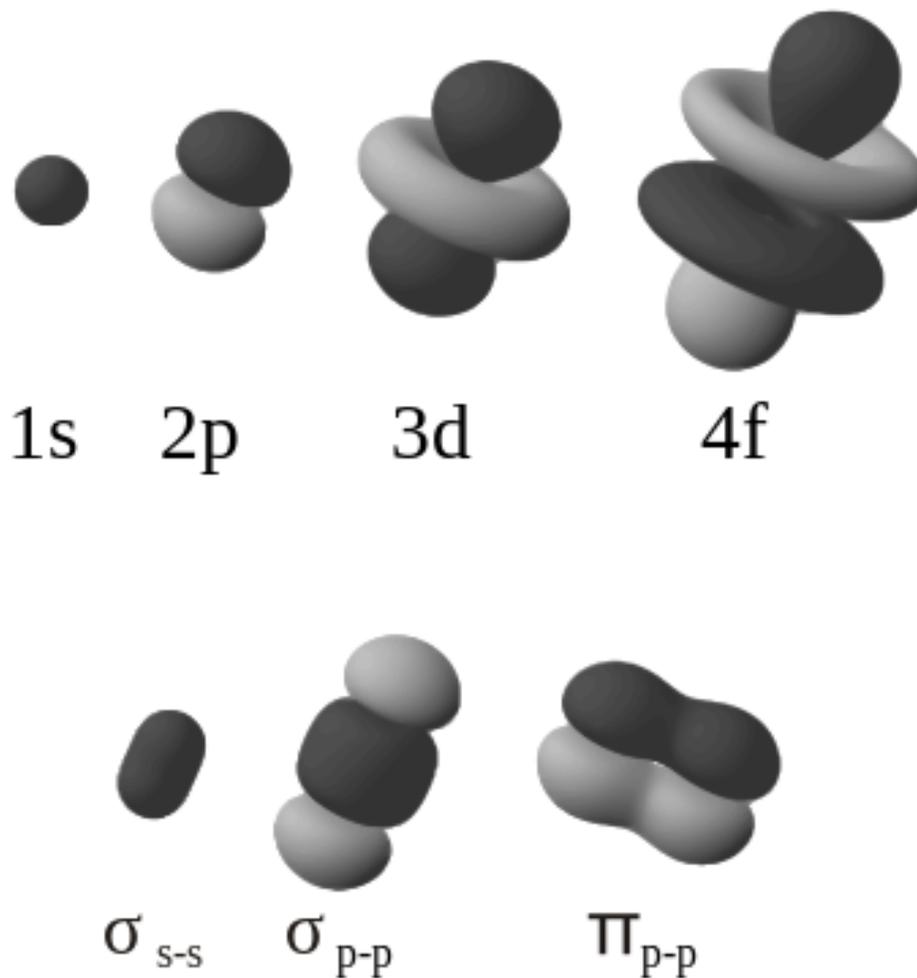
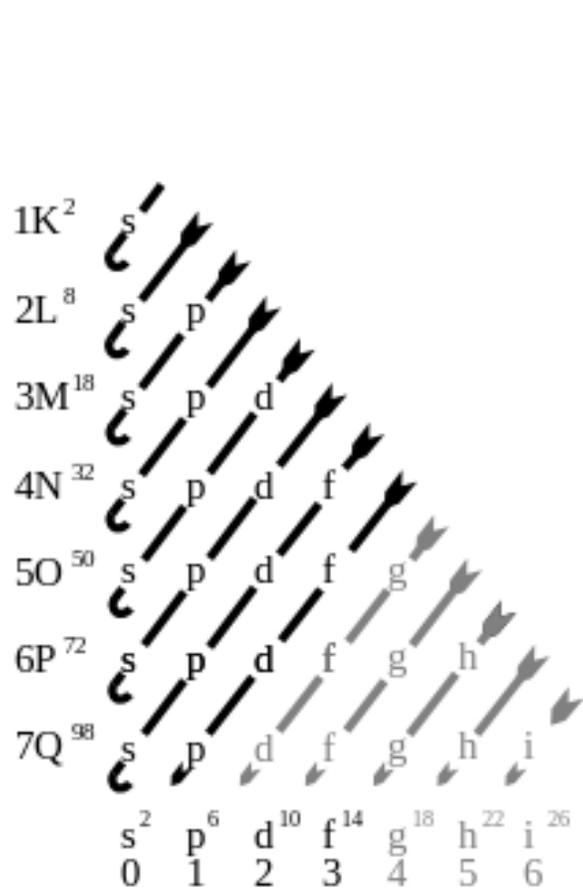
Energía de ionización – Energía mínima

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

Números cuánticos

$n \rightarrow$ Energía

periodo, 1, 2, 3

$l \rightarrow$ Forma

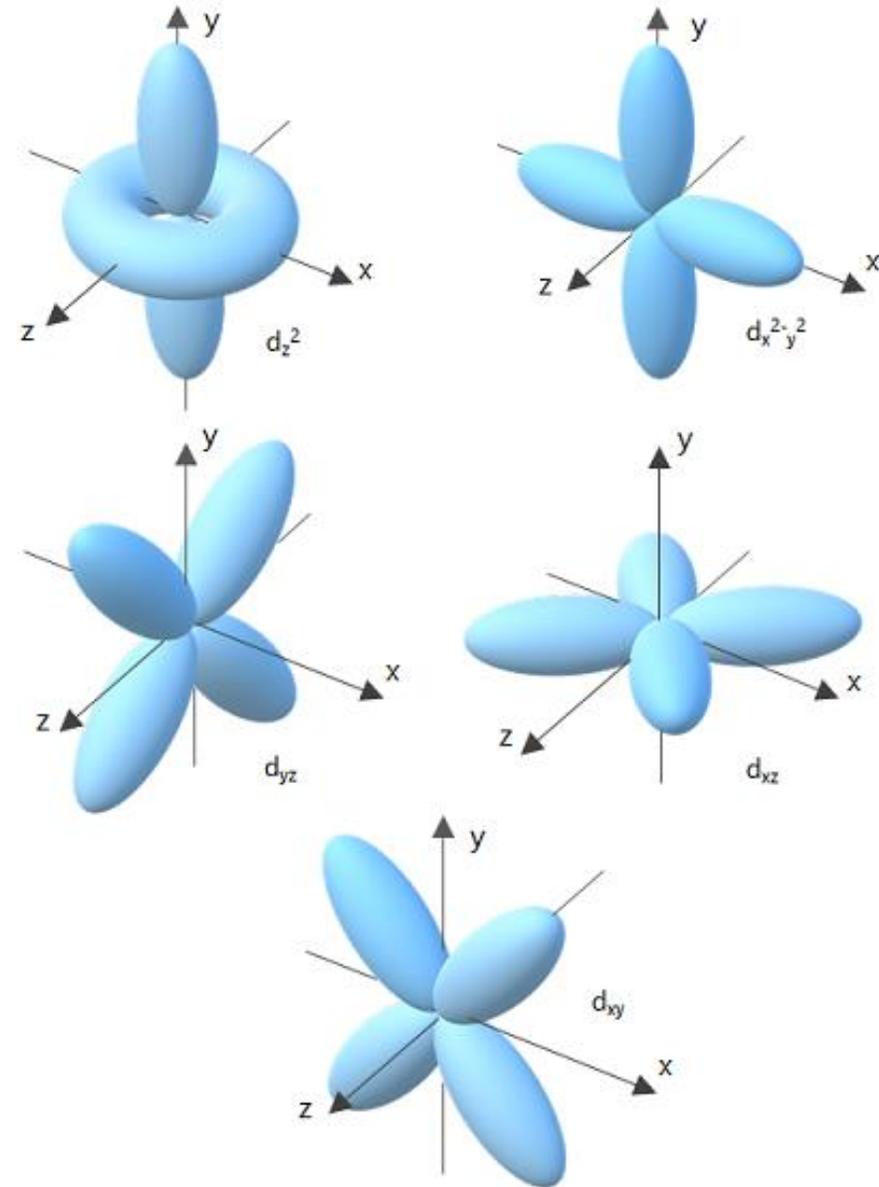
(s), (p), (d)

$m \rightarrow$ Orientación

p_x, p_y, p_z

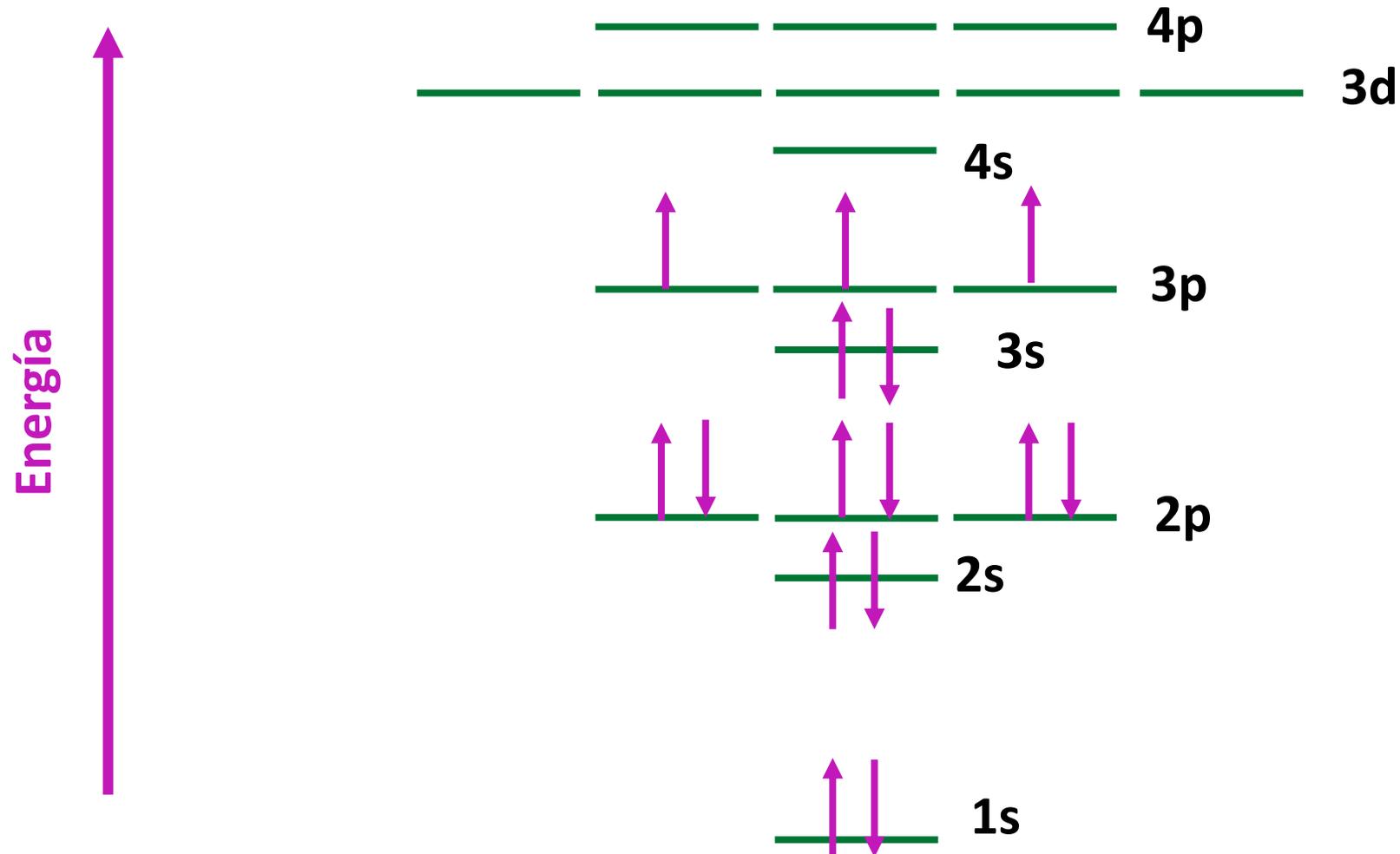
$s \rightarrow$ Spin

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



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

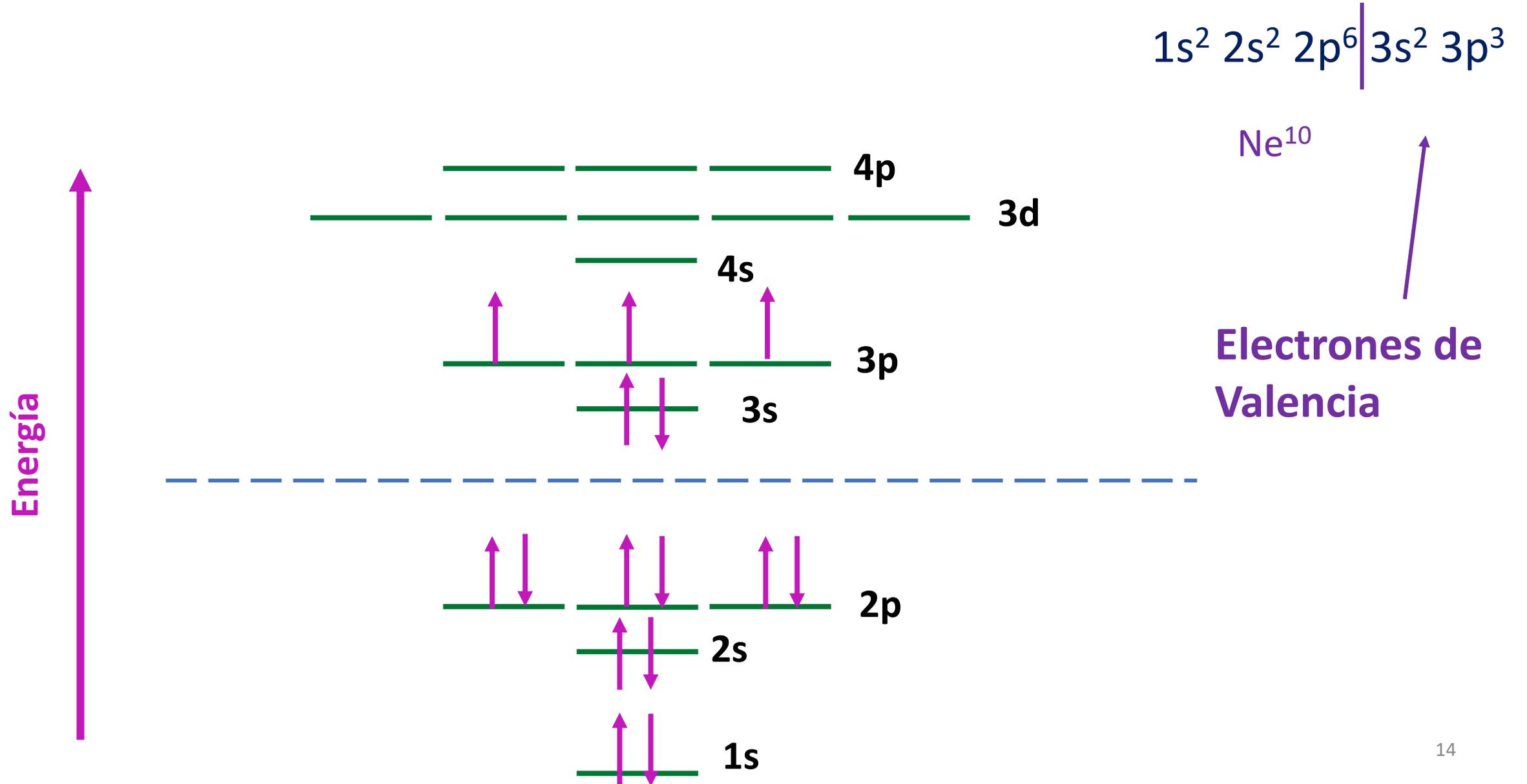
Valor inventado bajo la suposición de que un átomo puede tener un comportamiento 100% iónico y es capaz de perder o ganar electrones en un enlace.

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

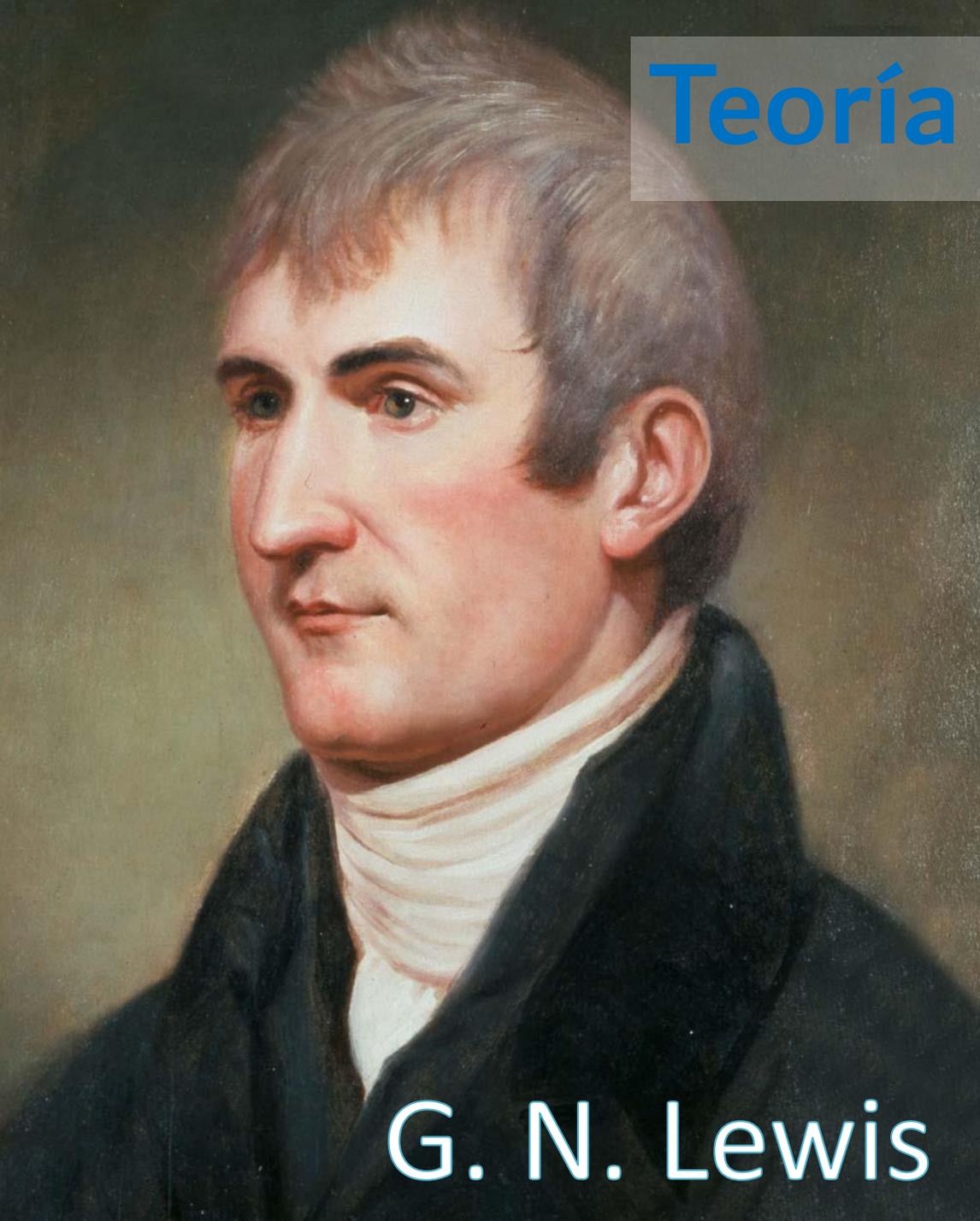


Estados de oxidación → Estequiometría

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 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 $1s^1$



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)

Ca^{2+} $[\text{Ar}^{18}]$



2+

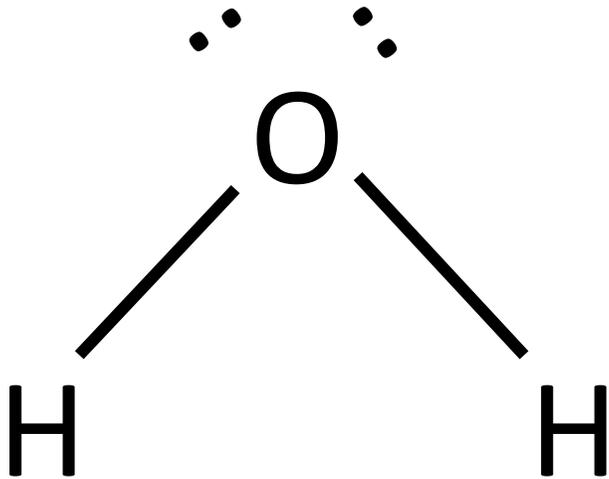
O^{2-} $[\text{He}^2]2s^22p^6$



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

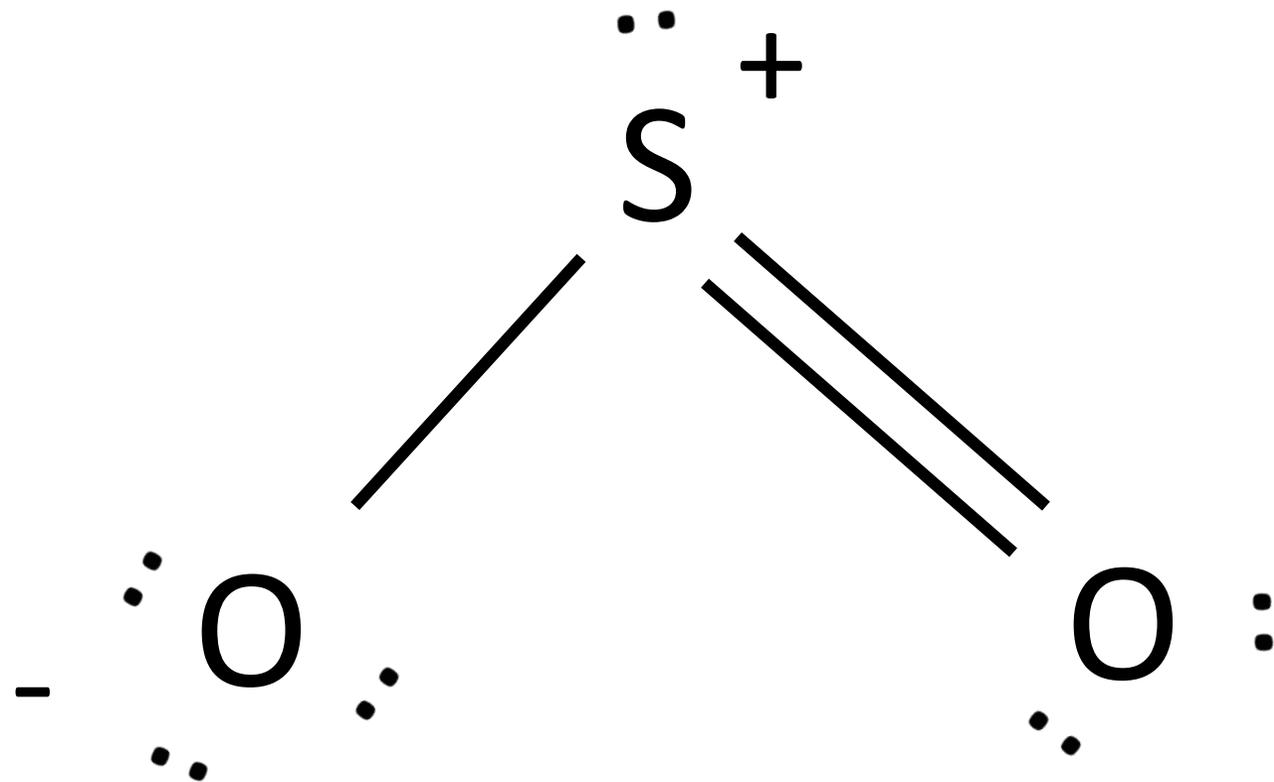


6 e⁻ de valencia

..
S ..
..

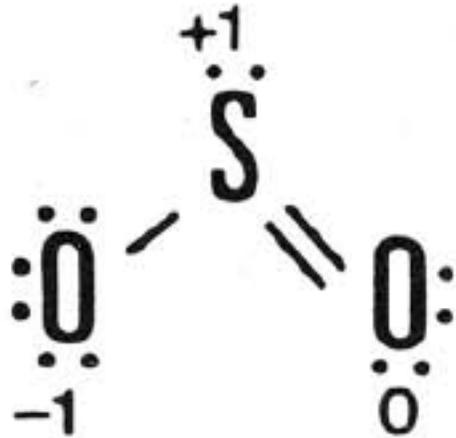
..
O ..
..

..
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.

Ejercicio

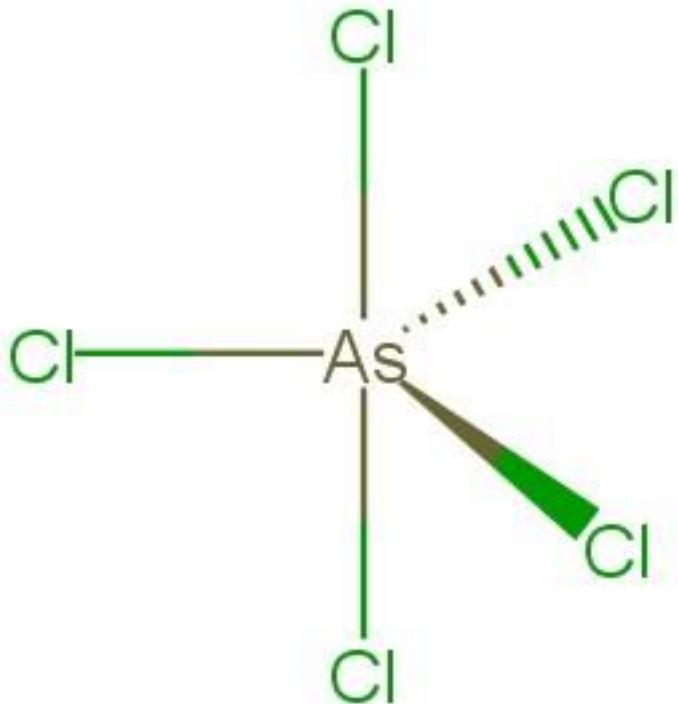
Propón una geometría para las siguientes moléculas, así como su distribución electrónica

- 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

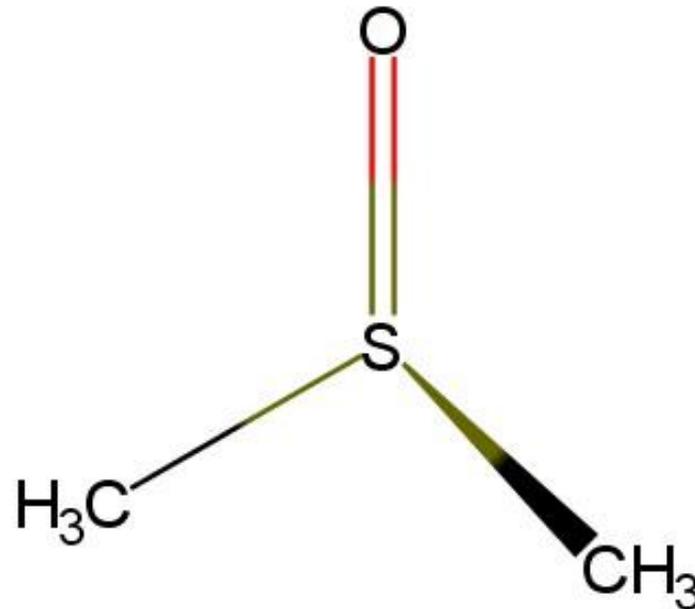
Pentacloruro de arsénico

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



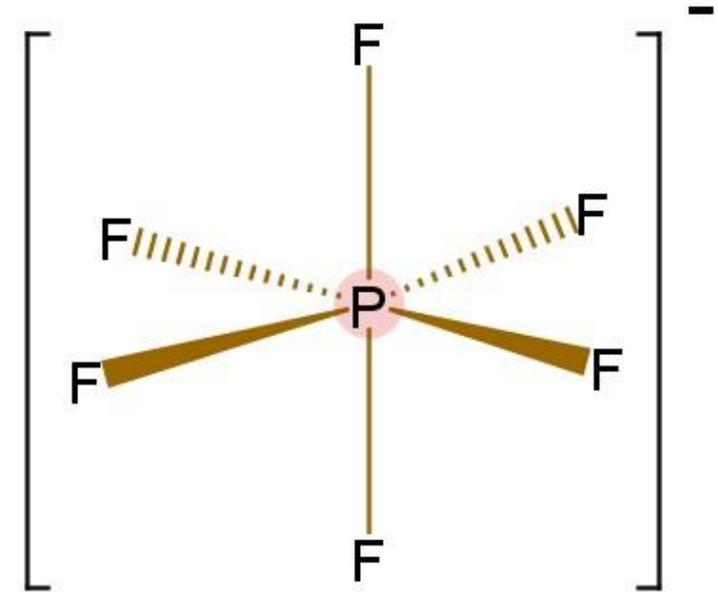
Dimetilsulfóxido (azufre)

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

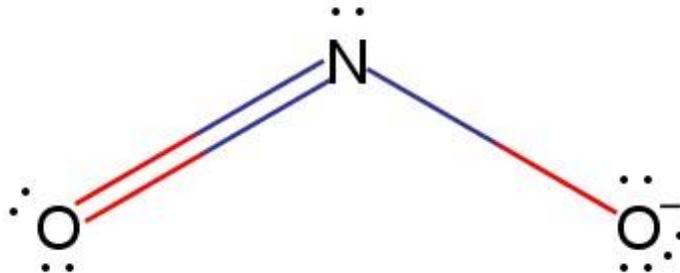
D.E. \rightarrow trigonal
Geom. \rightarrow angular



134.3°

NO_2^-

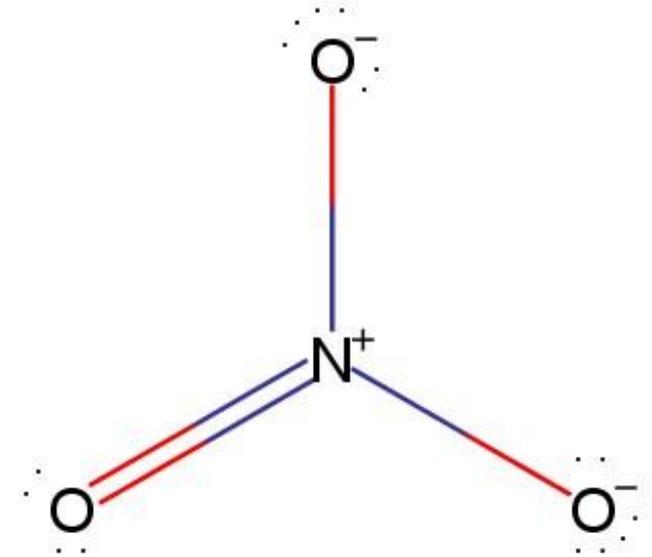
D.E. \rightarrow trigonal
Geom. \rightarrow angular



115.7°

NO_3^-

D.E. \rightarrow trigonal
Geom. \rightarrow trigonal



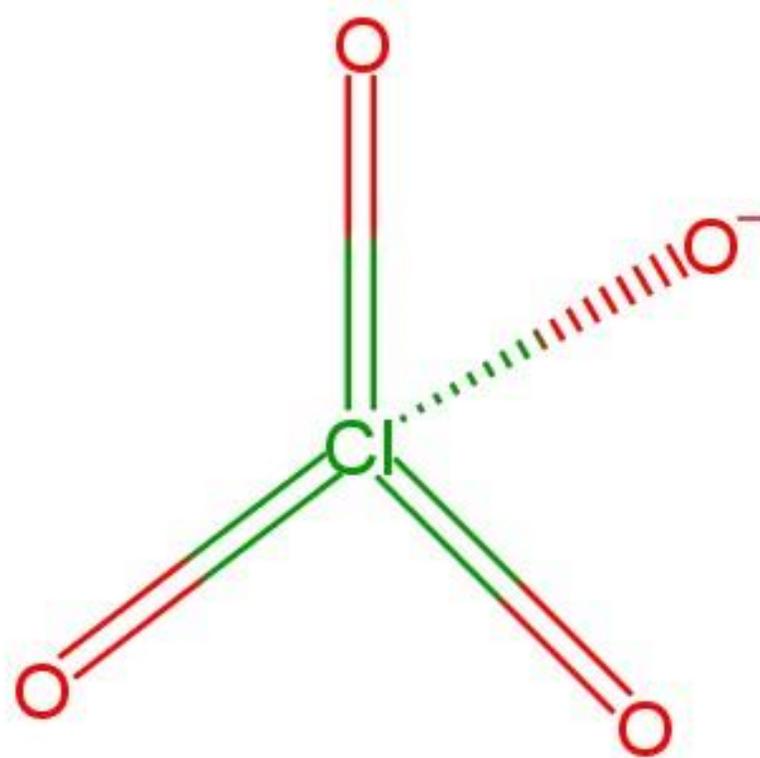
120°

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

perclorato de sodio (cloro*)

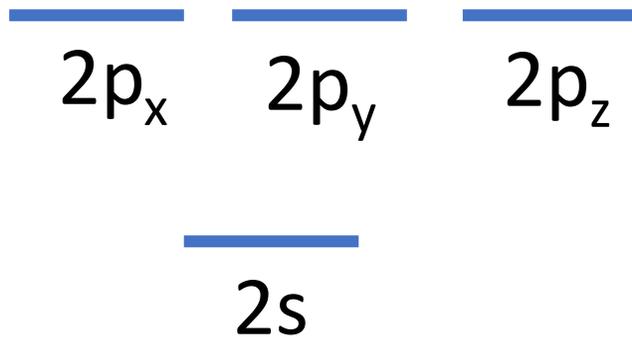
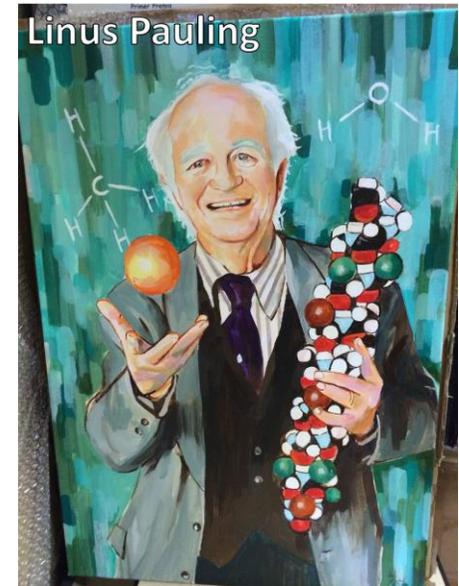
D.E. → tetraédrica

Geom. → tetraédrica



Hibridación

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



Rayo
hibridador

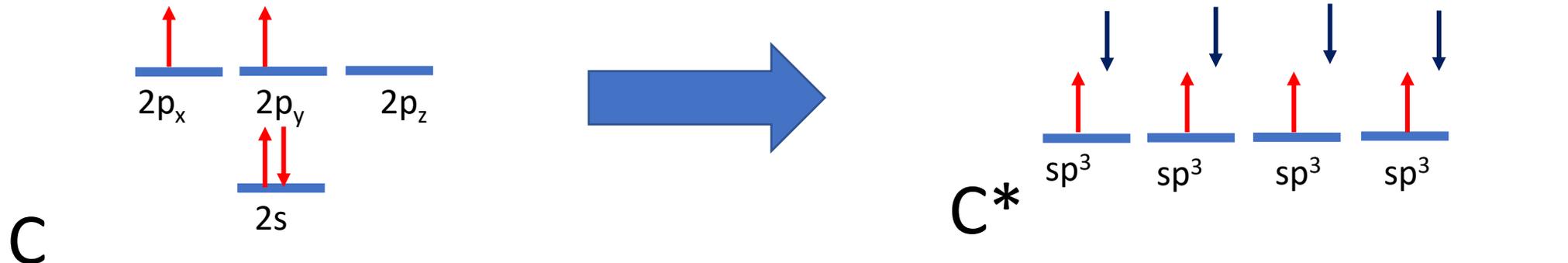


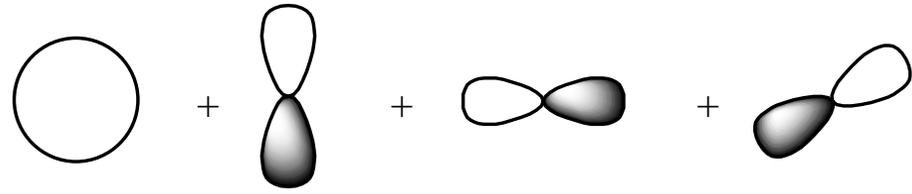
Hibridación (Teoría de enlace valencia)

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.

Para el metano (CH_4):





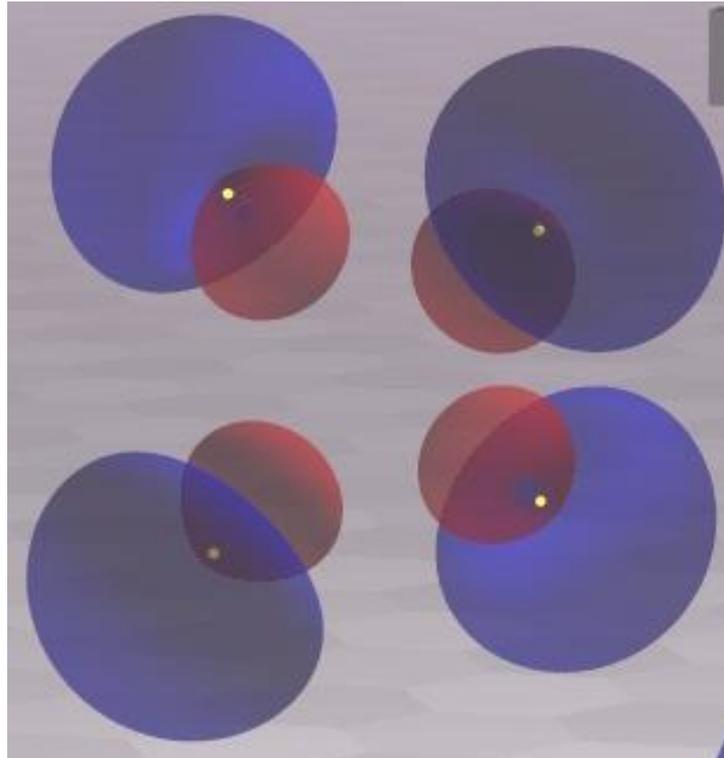
Suma de las funciones s , p_x , p_y y p_z



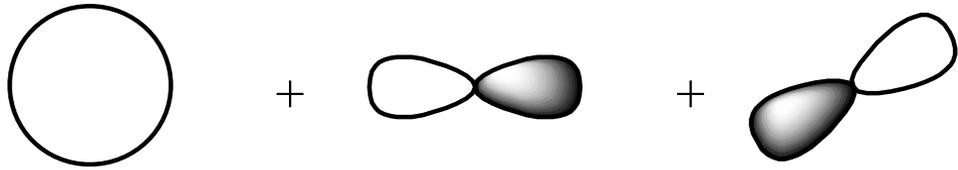
4 Orbitales
Híbridos sp^3



Tetraedro
ángulos de 109.4°



Hibridación sp^2



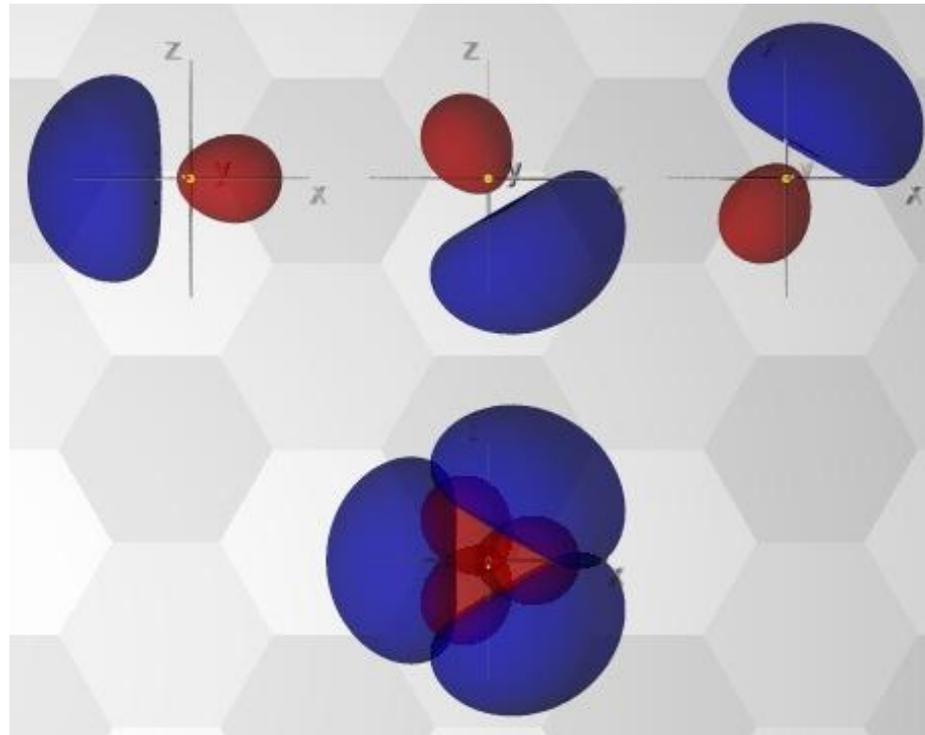
Suma de orbitales: s , p_x y p_y



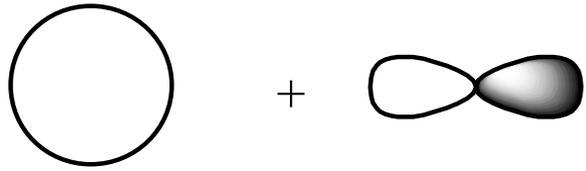
3 Orbitales Híbridos sp^2 + 1 orbital puro p_z



Trigonal
ángulos de 120°



Hibridación sp

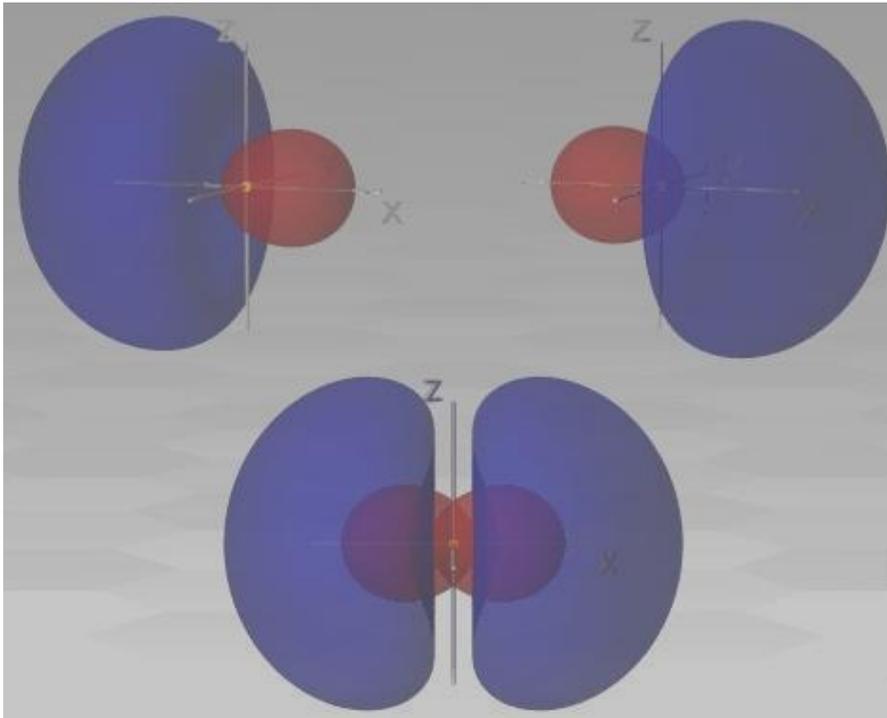


Suma de orbitales: s y p_z

2 Orbitales Híbridos sp + 2 orbitales puros p_x y p_y



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 – spd^2
- Silano (SH_4) – sp^3
- Formaldehido – sp^2

Teoría de orbitales moleculares

Es una aproximación que utiliza funciones de un electron (orbitales) para aproximar la función de onda completa.

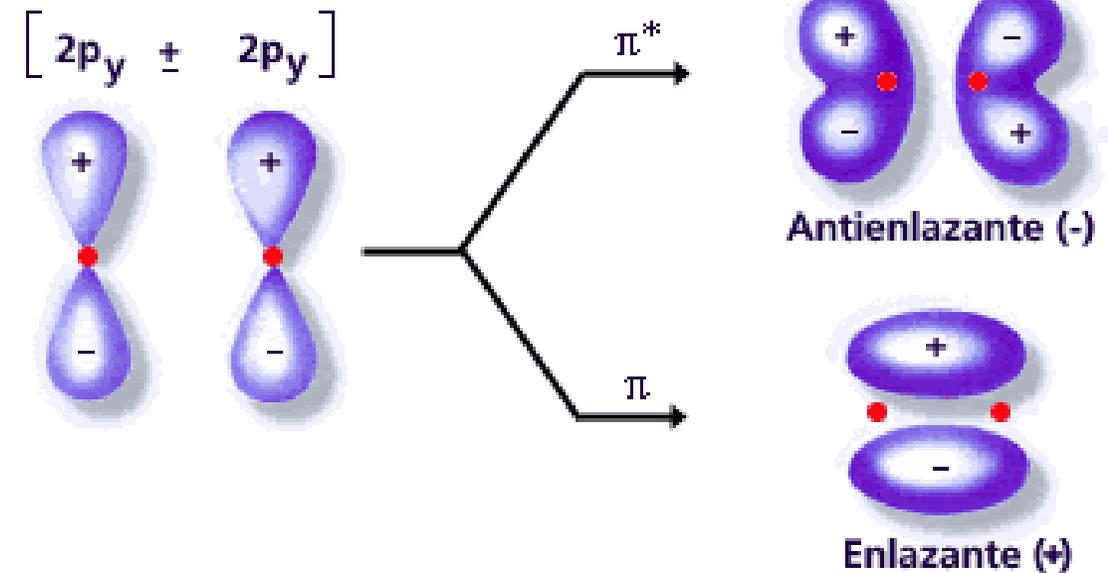
$$E\Psi = H\Psi$$

Orbital:

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

Orbitales moleculares → Combinación lineal de orbitales atómicos

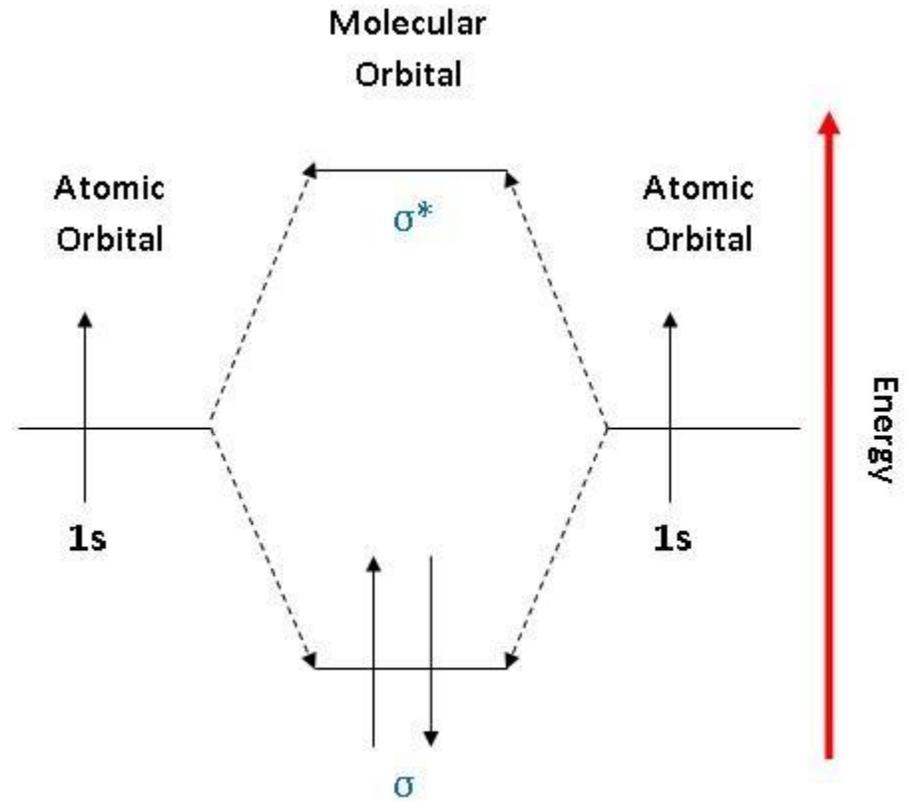
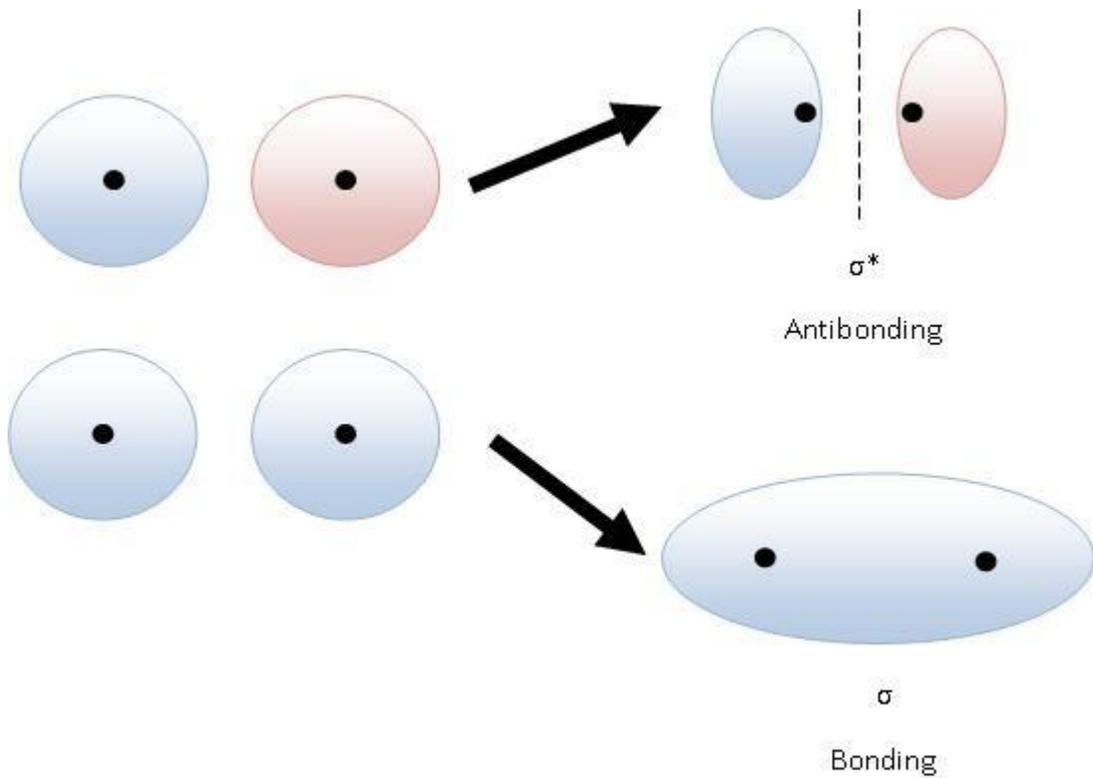
Podemos proponer orbitales para moléculas a partir de orbitales atómicos. Si se considera un orbital molecular como la combinación lineal de orbitales atómicos hidrogenoides



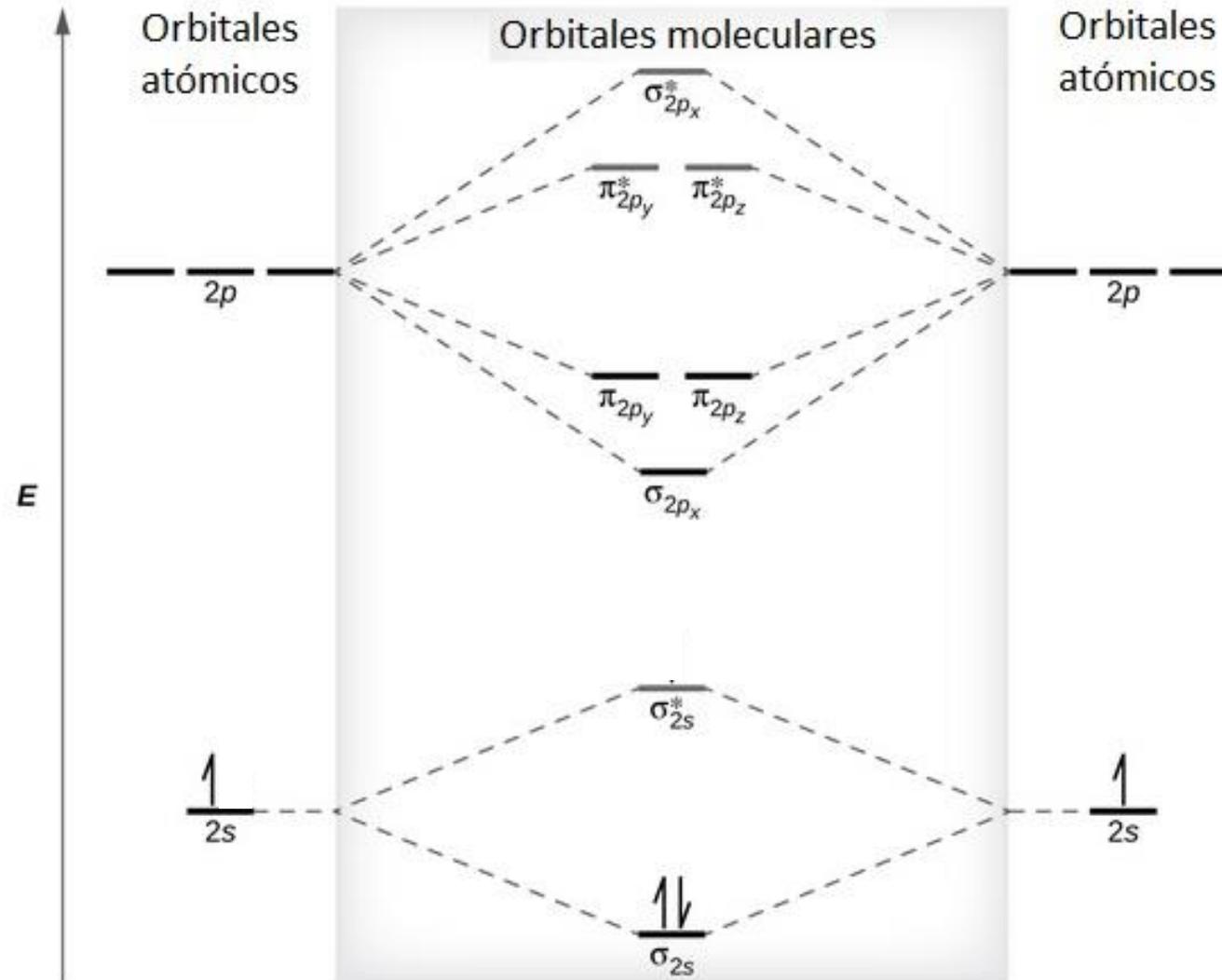
$$\Psi_{enlace} = \Psi_{py} + \Psi_{py}$$

$$\Psi_{antienlace} = \Psi_{py} - \Psi_{py}$$

Combinación de orbitales atómicos \rightarrow Orbitales moleculares

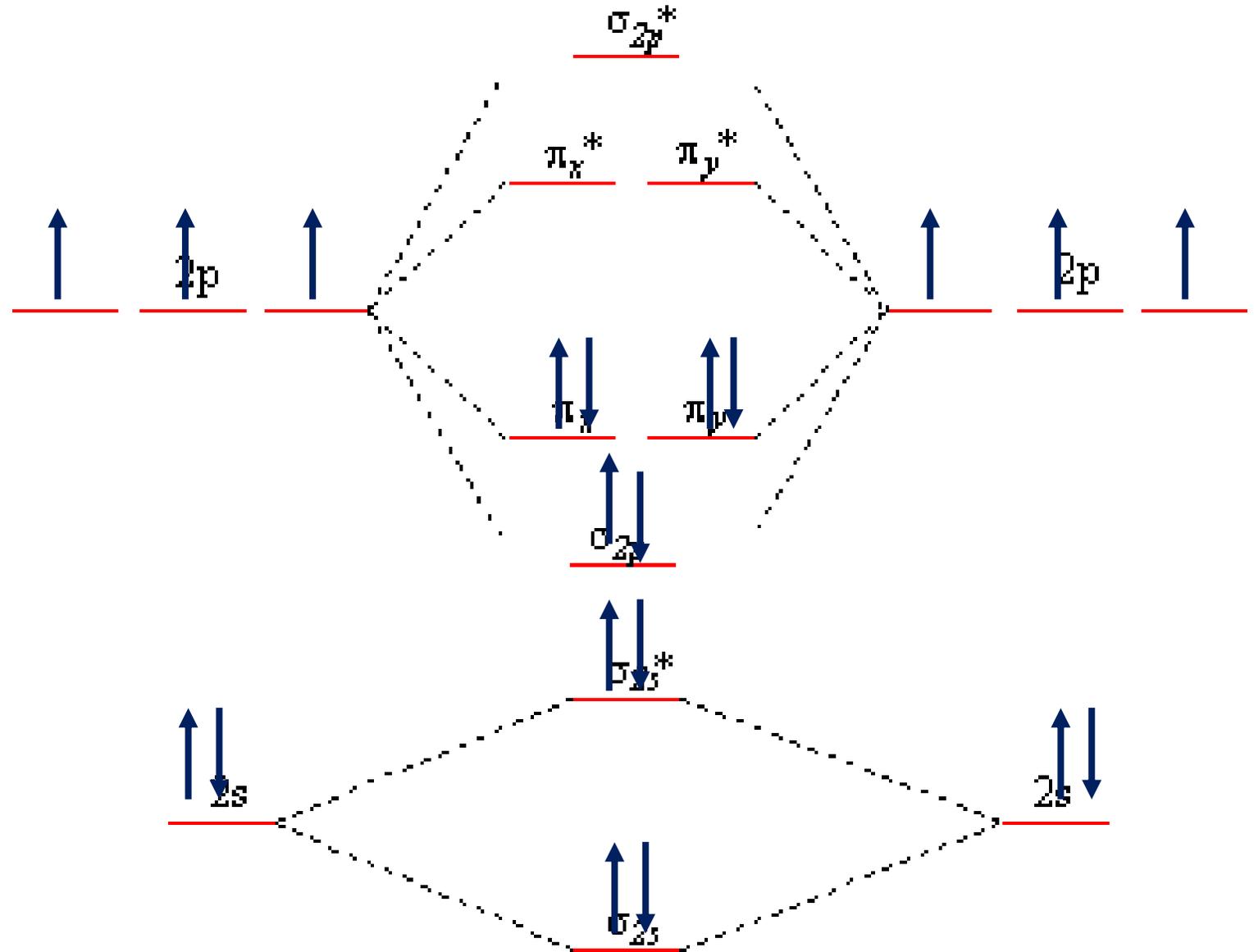


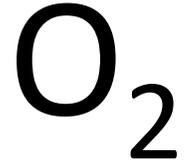
Orbitales moleculares de sistemas pequeños | Li_2





El nitrógeno es diamagnético





El oxígeno es paramagnético

