



Modelos de enlace

Viewing: Atomic weight

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
140.12	140.91	144.24	144.91	150.36	151.97	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	
102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
232.04	231.04	238.03	237.0	244.1	243.1	247.1	247.1	251.1	252.1	257.1	258.1	259.1	262.1	

Estructura de la Materia

Unidad 4

Sigfrido Escalante Tovar
 2-may-2023



Modelos de enlace

Modelos químicos:

Enlace covalente: par electrónico de Lewis, TRPECV.

Enlace metálico: mar de electrones.

Enlace iónico: modelo de Born-Landé, modelo de Kapustinskii.

Modelos mecánico-cuánticos:

Enlace covalente: Teoría de enlace-valencia (TEV).

Enlaces covalentes, iónicos, metálicos, estado sólido: Teoría de orbitales moleculares (TOM), teoría de bandas.



Modelo de enlace por pares de electrones: estructuras de Lewis

Si quieren aprender a dibujar estructuras de Lewis, vean estos dos videos de 19 y 15 minutos de duración elaborados por el profesor de nuestra facultad Zuri Padilla.

[Enlace por pares de electrones 1](https://drive.google.com/file/d/1fzIQdegDfoXwy0EzwRL2Jlj34gr49Uai/view?usp=sharing)

(<https://drive.google.com/file/d/1fzIQdegDfoXwy0EzwRL2Jlj34gr49Uai/view?usp=sharing>)

[Enlace por pares de electrones 2](https://drive.google.com/file/d/1ttsysr6N9epQFV4fnxOj2Cyp7OQ_0-PI/view?usp=sharing)

(https://drive.google.com/file/d/1ttsysr6N9epQFV4fnxOj2Cyp7OQ_0-PI/view?usp=sharing)



Aspectos cualitativos de los modelos de enlace

El **concepto** de enlace químico es complicado de explicar ya que existen diversas situaciones en las que planteamos la presencia o existencia de un enlace químico entre los átomos. Pero, no olvidemos que es solamente un concepto.

Existen varias definiciones para este concepto en donde, a su vez, se recurre a otros conceptos como “fuerzas de atracción”, “traslape orbital”, “compartición o donación de electrones”, “densidad electrónica”, acortamiento de las distancias entre núcleos atómicos, etcétera. Pero, todas ellas tienen en común que la energía del sistema enlazado (los átomos asociados o enlazados) en comparación con la energía de los átomos separados siempre es menor.

Por lo que tal vez sería adecuado definir el enlace químico como una interacción estabilizadora entre átomos que resulta en una disminución de la energía y, por ende, en un sistema más estable.

Una forma de explicar esta disminución de la energía cuando los átomos se enlazan es a través de la redistribución de la densidad electrónica o de los electrones de cada átomo cuando se forma el nuevo sistema.

Para poder desarrollar y aprovechar el enlace químico se recurre a una clasificación que distingue diferentes tipos o mecanismos mediante los cuales se redistribuye la densidad electrónica en los átomos que se van a enlazar.

Esta clasificación conlleva al planteamiento de modelos específicos como: el enlace metálico, el enlace iónico y el enlace covalente. También puede extenderse a la clasificación de las llamadas interacciones débiles o fuerzas intermoleculares.

Cada modelo pondera de forma particular los efectos locales vs efectos de bulto.



Aspectos cualitativos de los modelos de enlace

Compuestos metálicos.

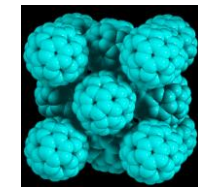
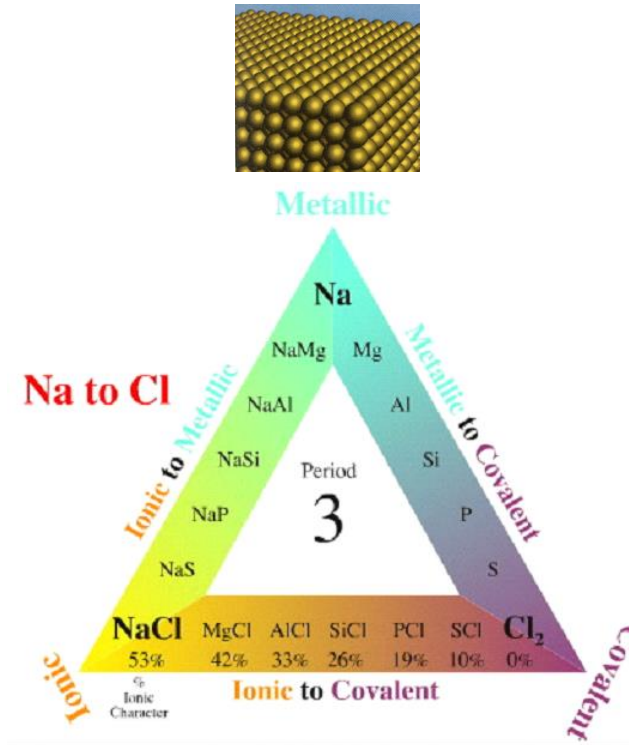
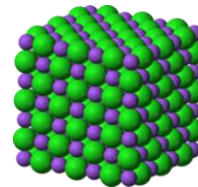
- Modelo del mar de electrones.
- Teoría de bandas.

Compuestos iónicos.

- Modelo electrostático: Born-Landé, Kapustinskii.

Compuestos covalentes.

- Modelo del par de electrones.
- Teoría de enlace valencia.
- Teoría de orbitales moleculares.



Los átomos se asocian como resultado de complejas interacciones entre ellos.

Sería equivocado plantear que entre átomos existe puramente un “enlace iónico” o un “enlace covalente” o un “enlace metálico”.

Si asociamos un tipo de enlace a un sistema específico es porque consideramos que la contribución de ese modelo en particular es la más importante. Es decir, **elegimos** el modelo de enlace que mejor explica las propiedades que observamos.



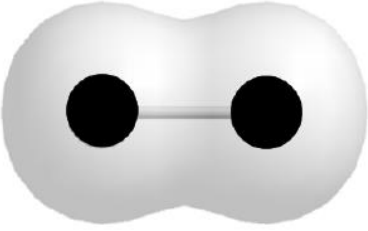
Modelos de enlace

Busquen en *AMVD*: la presentación: “**10_Modelos de Enlace**” en la sección: 1206 | Estructura de la Materia | Martha M. Flores Leonar.

Este material desarrollado por la maestra Martha Flores de nuestra facultad les resultará muy útil para apoyar su estudio sobre este tema.

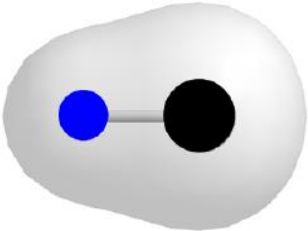


Etiquetando algunos enlaces



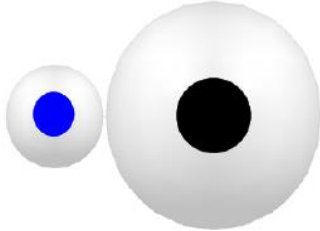
Enlace covalente no polar

$$\Delta\chi = 0.0 - 0.4$$



Enlace covalente polar

$$\Delta\chi = 0.4 - 2.0$$



Enlace iónico

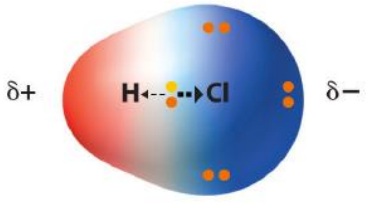
$$\Delta\chi > 2.0$$



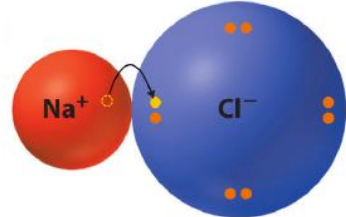
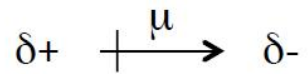
No hay momento dipolar (μ) "permanente"



- Dipolos inducidos
- Dipolos instantáneos



Momento dipolar (μ) "permanente"



Transferencia de carga



Teoría de enlace valencia

L. Pauling, apoyado en trabajos anteriores (Heitler, London, Slater) consolidó la Teoría de Enlace Valencia.

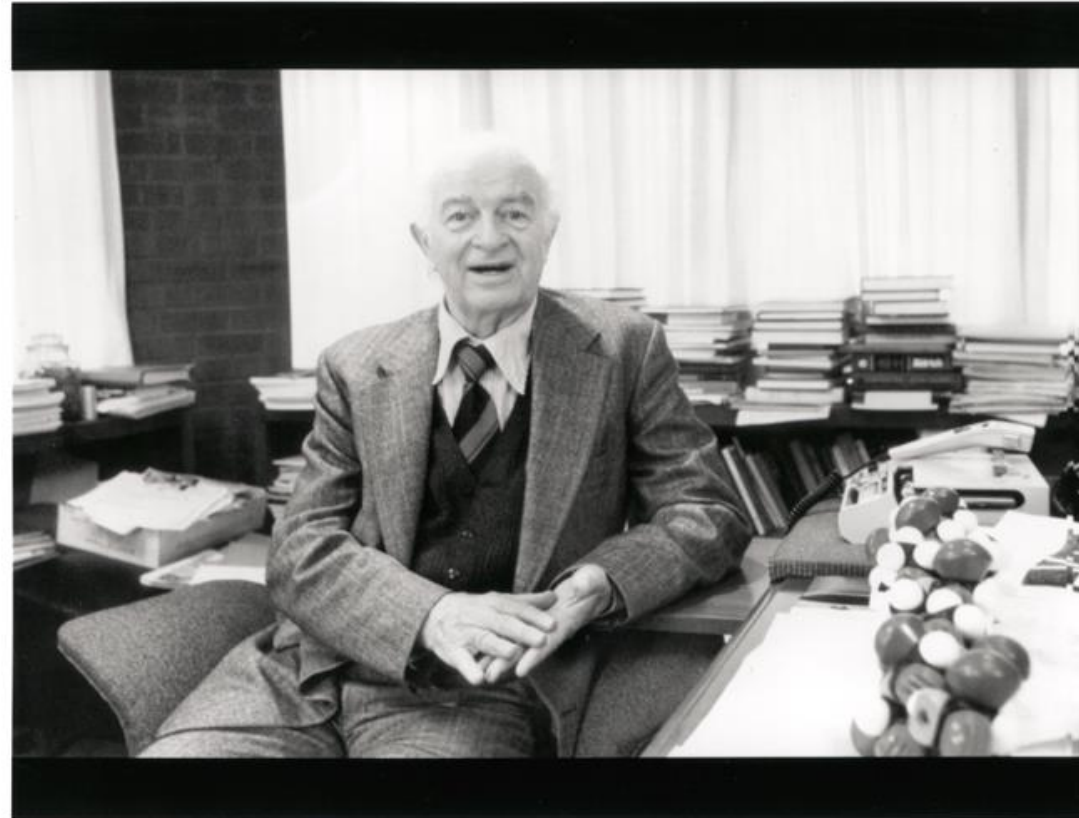
En esta teoría mecánico-cuántica se aborda el enlace con la idea de compaginar la máxima superposición de orbitales con dos electrones de forma consistente con la geometría de las estructuras de Lewis por pares de electrones.



Linus Pauling



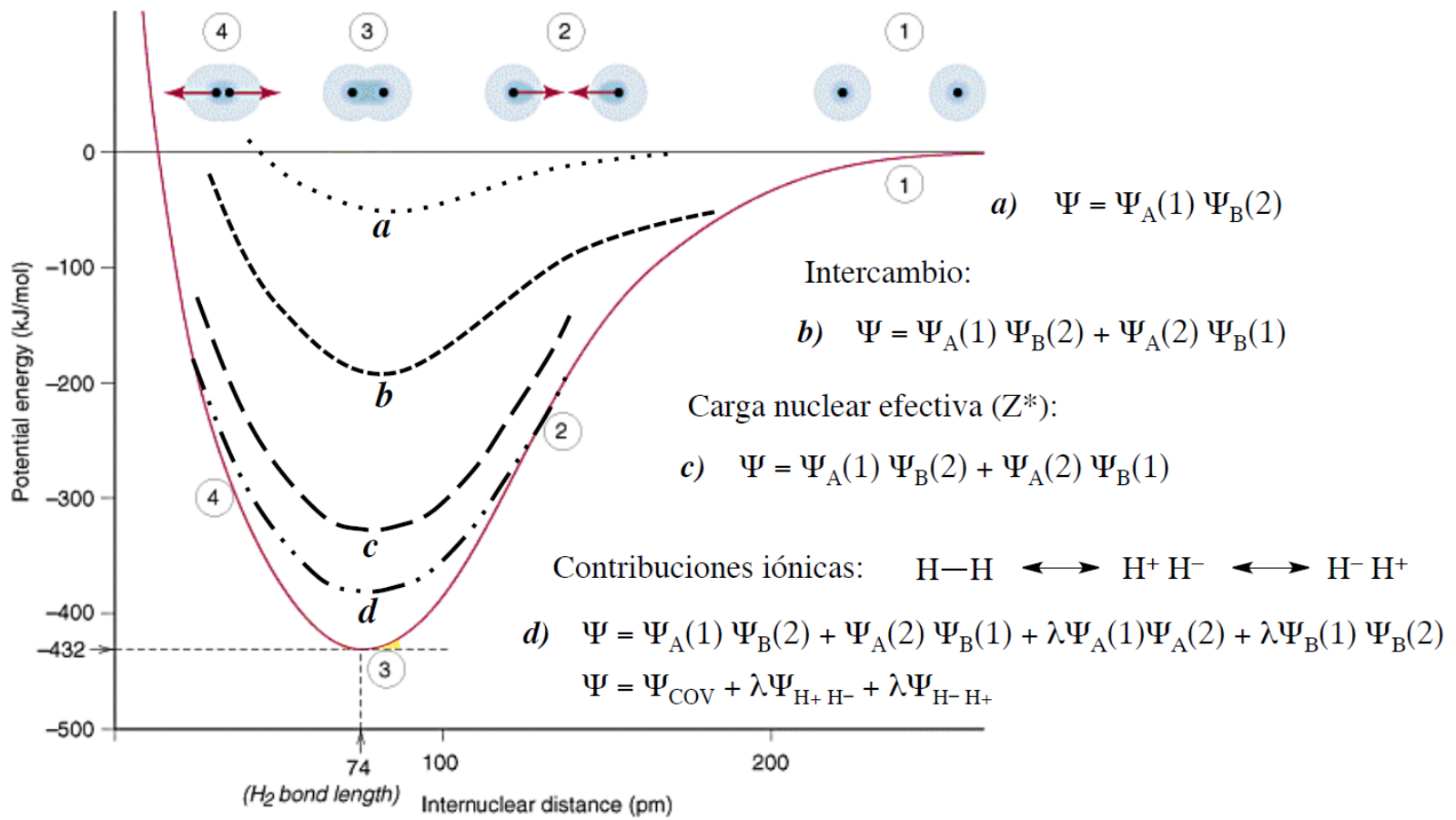
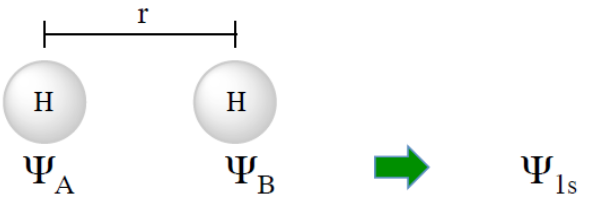
Teoría de enlace valencia



Linus Pauling

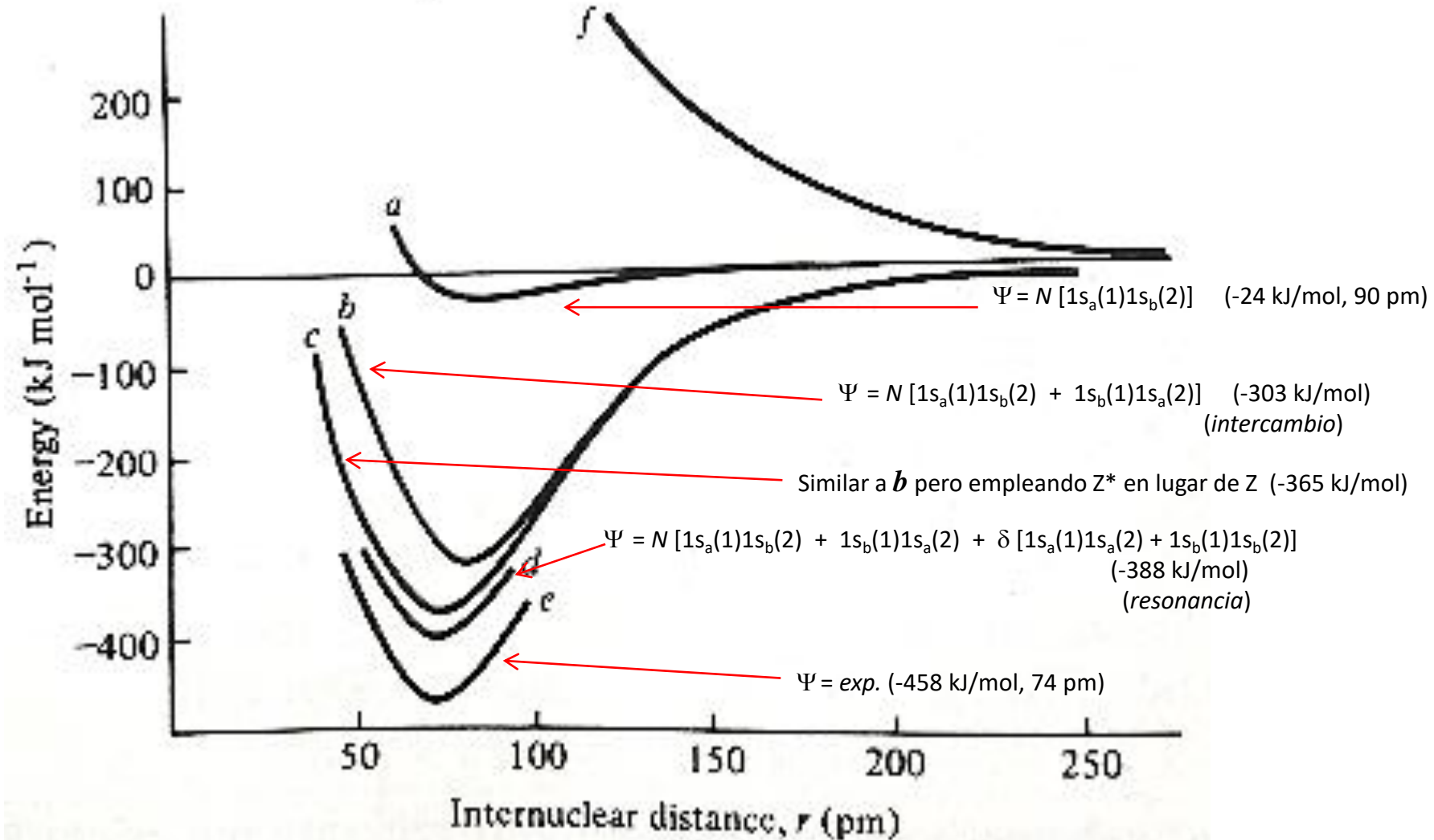


El modelo de Heitler y London (HL)





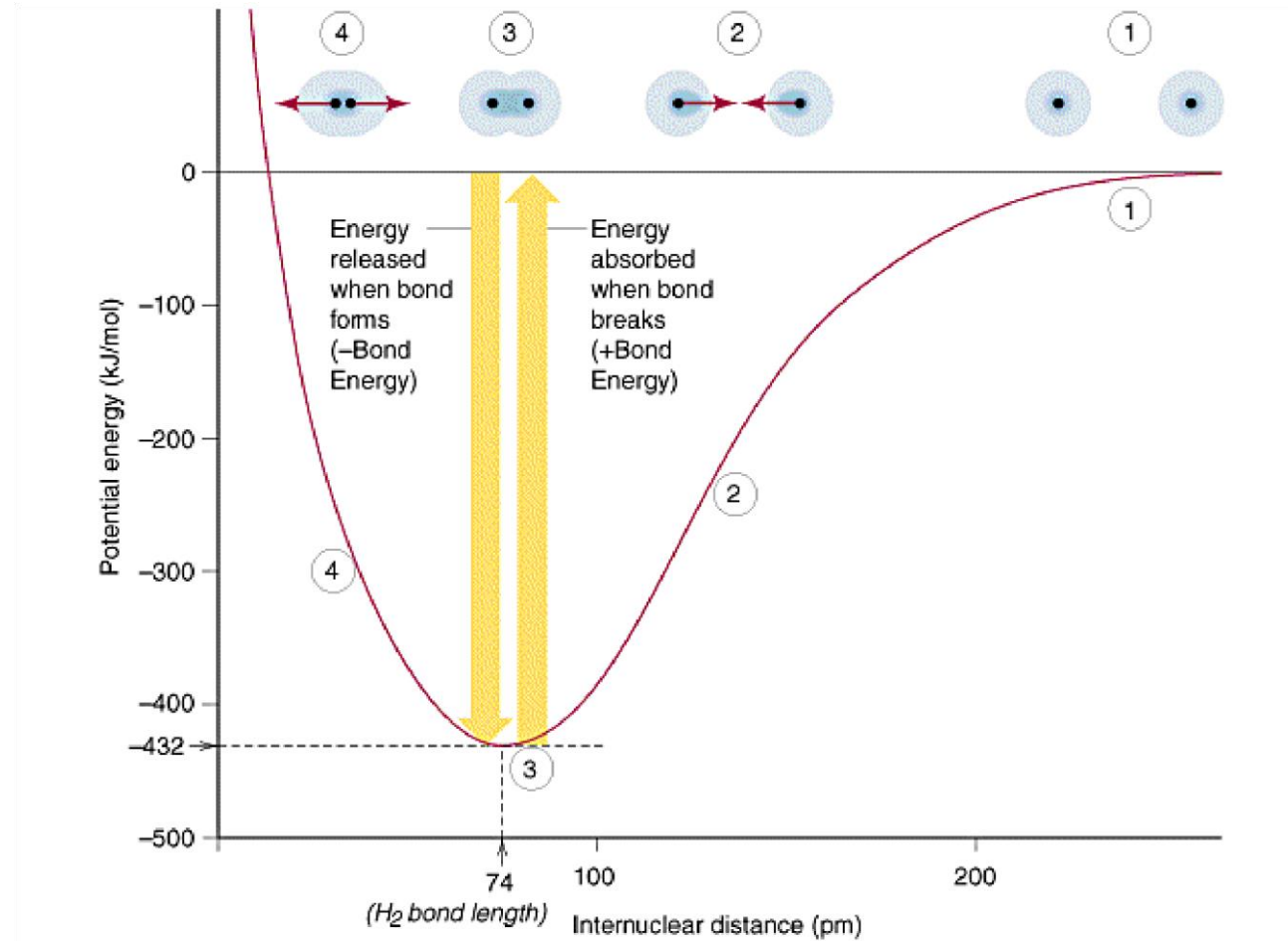
H₂: mejorando la función de onda





Teoría del enlace de valencia (EV)

L. Pauling y H. London: Tratamiento mecánico-cuántico al modelo propuesto por Lewis





Los orbitales hidrogenoides

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Factor de normalización

La parte radial

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

a_0 = radio de Bohr = 0.529 Å

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$\zeta = \frac{Z}{n}$$



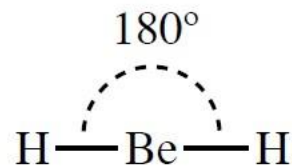
La parte radial: $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/2a'_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/2a'_0}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left[2 \left(\frac{Zr}{a'_0} \right)^2 - 18 \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) + 27 \right] e^{-Zr/3a'_0}$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left[6 - \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) \right] \left(\frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/3a'_0}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a'_0} \right)^2 e^{-Zr/3a'_0}$



Armónicos esféricos reales: $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

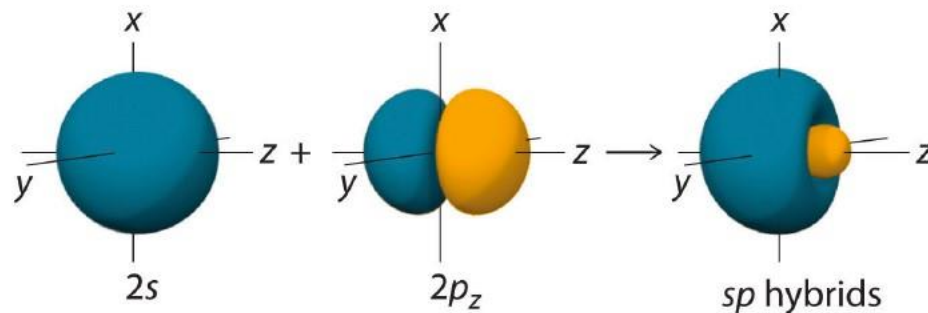
$Y_{l,m}$	NOMBRE	FUNCION
$Y_{0,0}$	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	p_z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
$Y_{1,\cos}^1$	p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \phi$
$Y_{1,\text{sen}}^1$	p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \text{sen } \phi$
$Y_{2,0}$	$d_{z^2}^*$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_{2,\cos}^1$	d_{xz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \theta \cos \phi$
$Y_{2,\text{sen}}^1$	d_{yz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \theta \text{sen } \phi$
$Y_{2,\cos}^2$	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \cos 2\phi$
$Y_{2,\text{sen}}^2$	d_{xy}	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi$



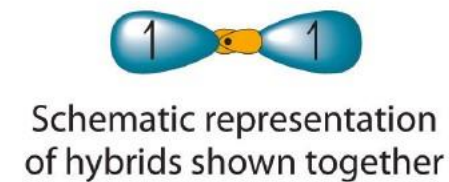
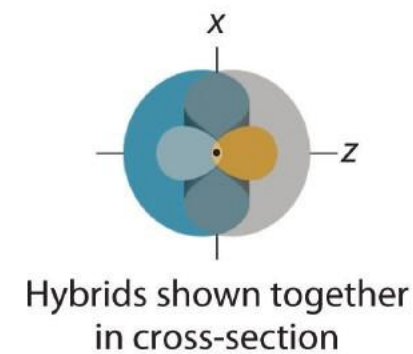
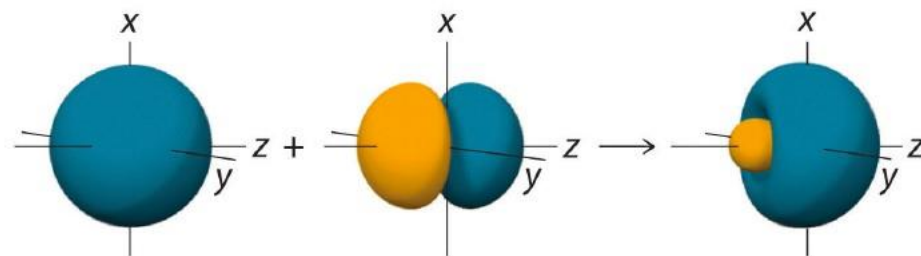
Be: 1s² 2s²



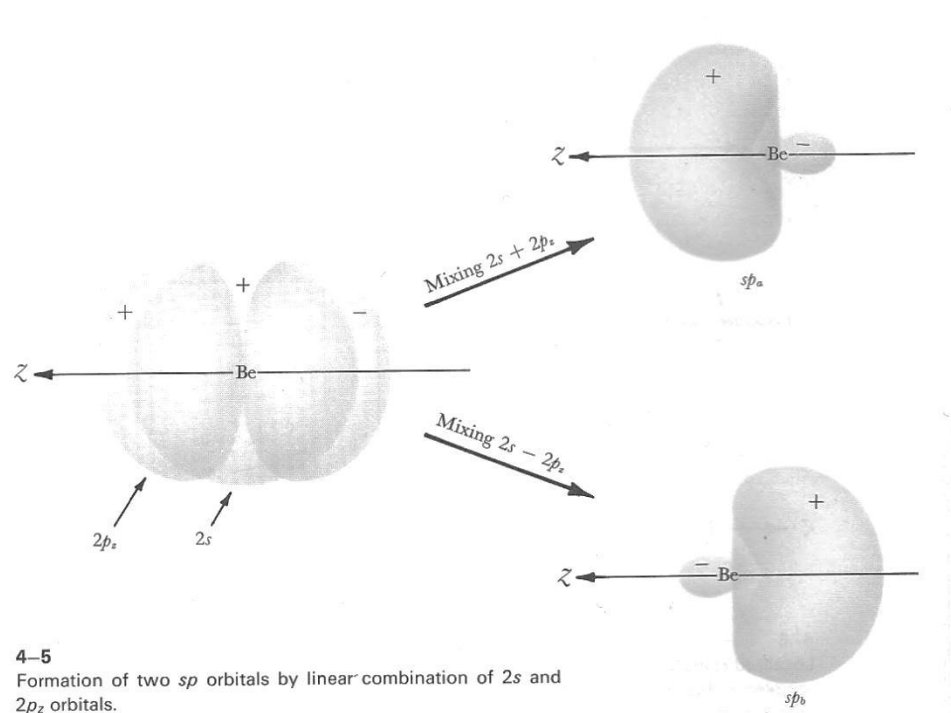
$$\Psi_1 = \sqrt{1/2} [\Psi_s + \Psi_{p_z}]$$



$$\Psi_2 = \sqrt{1/2} [\Psi_s - \Psi_{p_z}]$$



BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV ó HLSP)

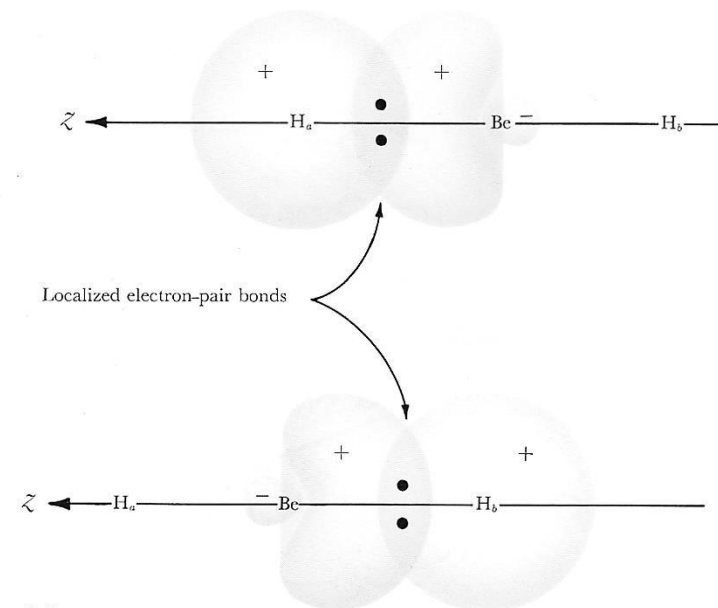


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

The two localized molecular orbitals are shown in Figure 4-6. The four valence



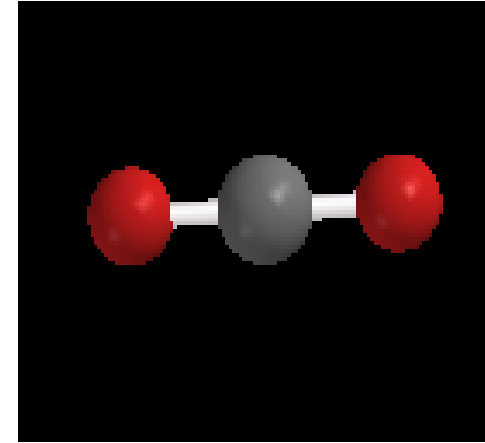
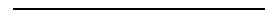
TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)

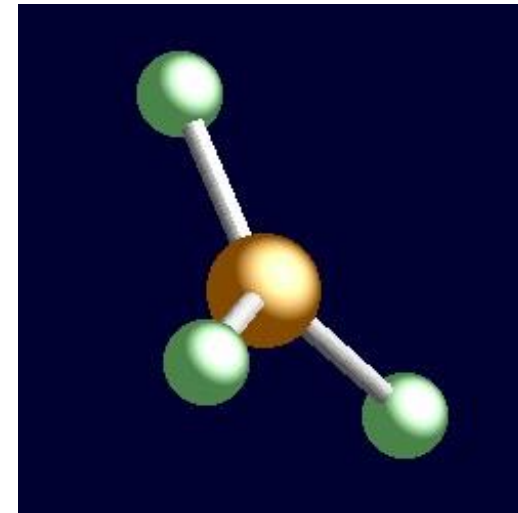
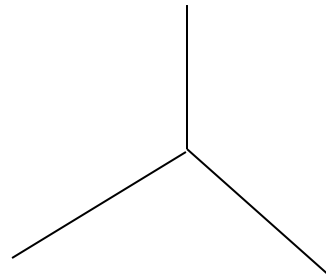


TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Lineal sp



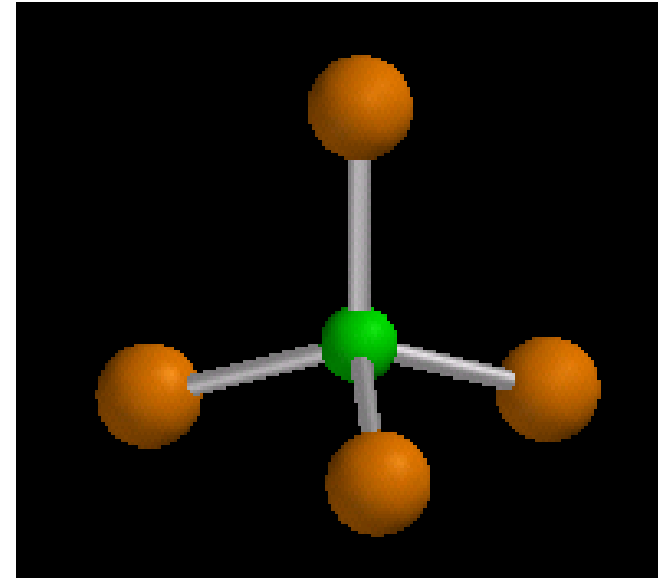
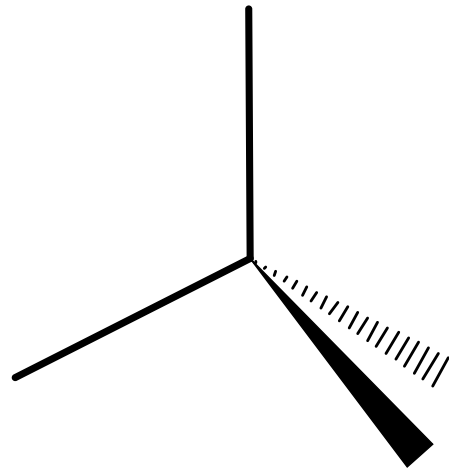
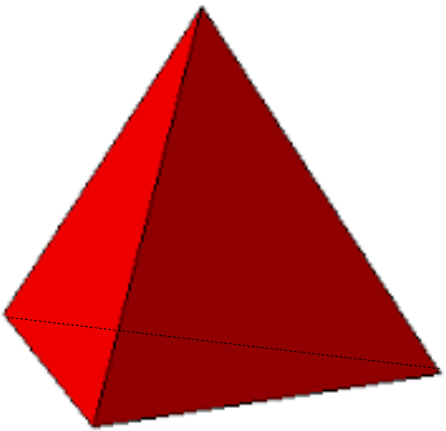
Trigonal sp^2





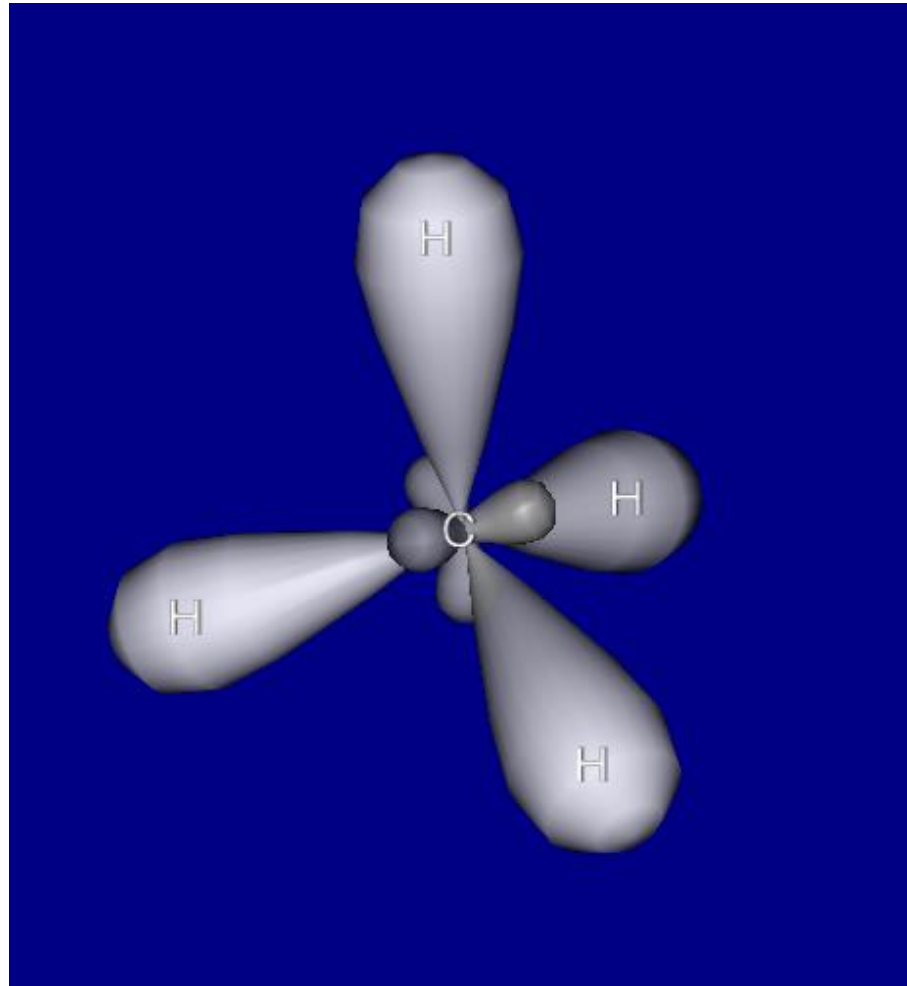
TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Tetraédrica sp^3





CH₄ con enlaces localizados (TEV)

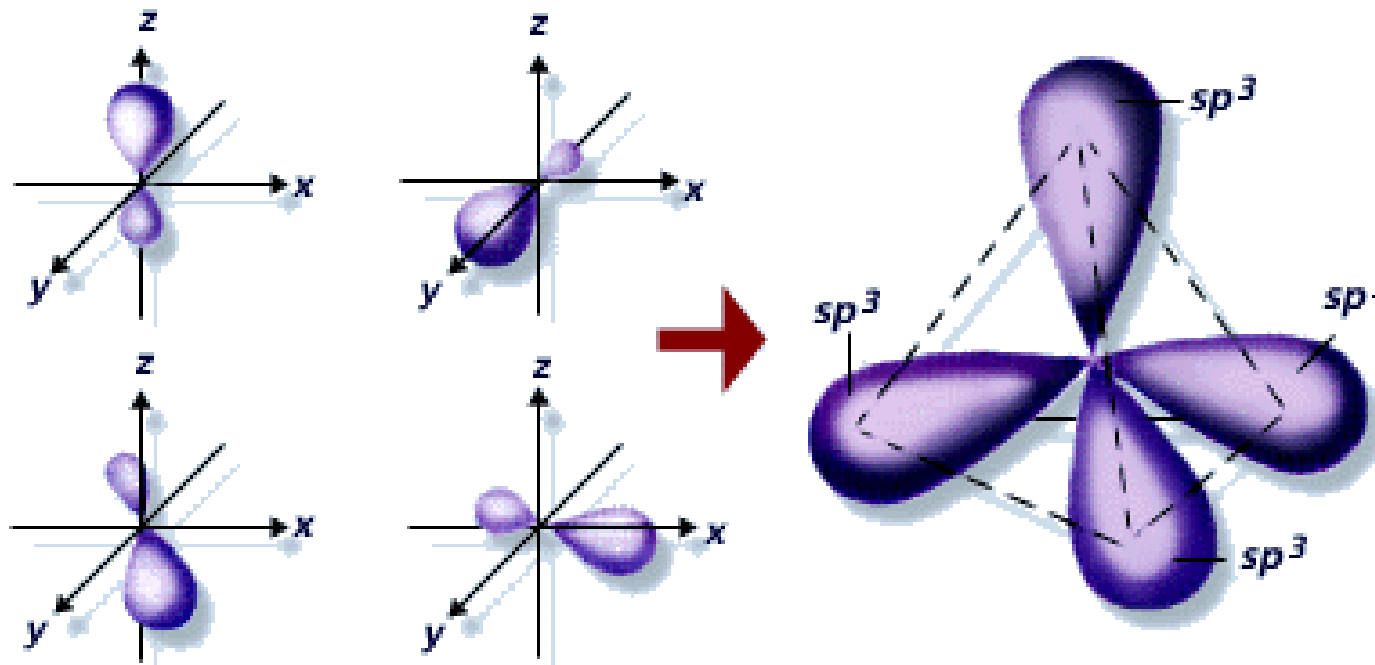


Orbitales híbridos sp^3



TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

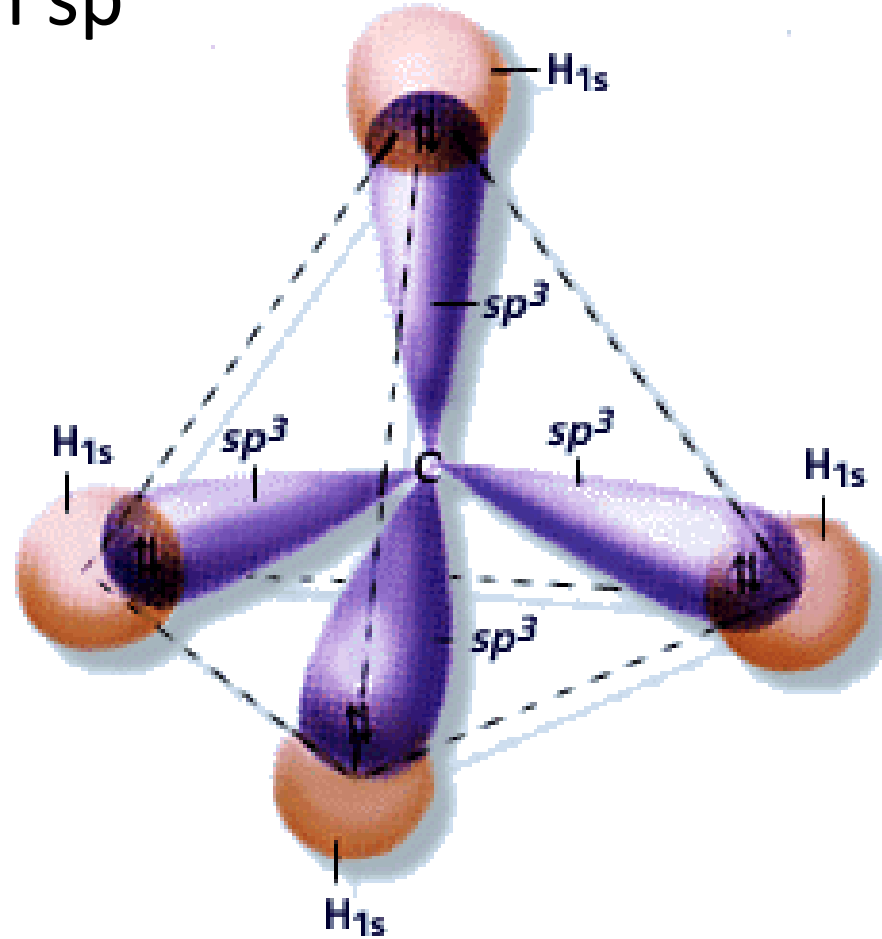
Hibridación sp^3





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Hibridación sp^3

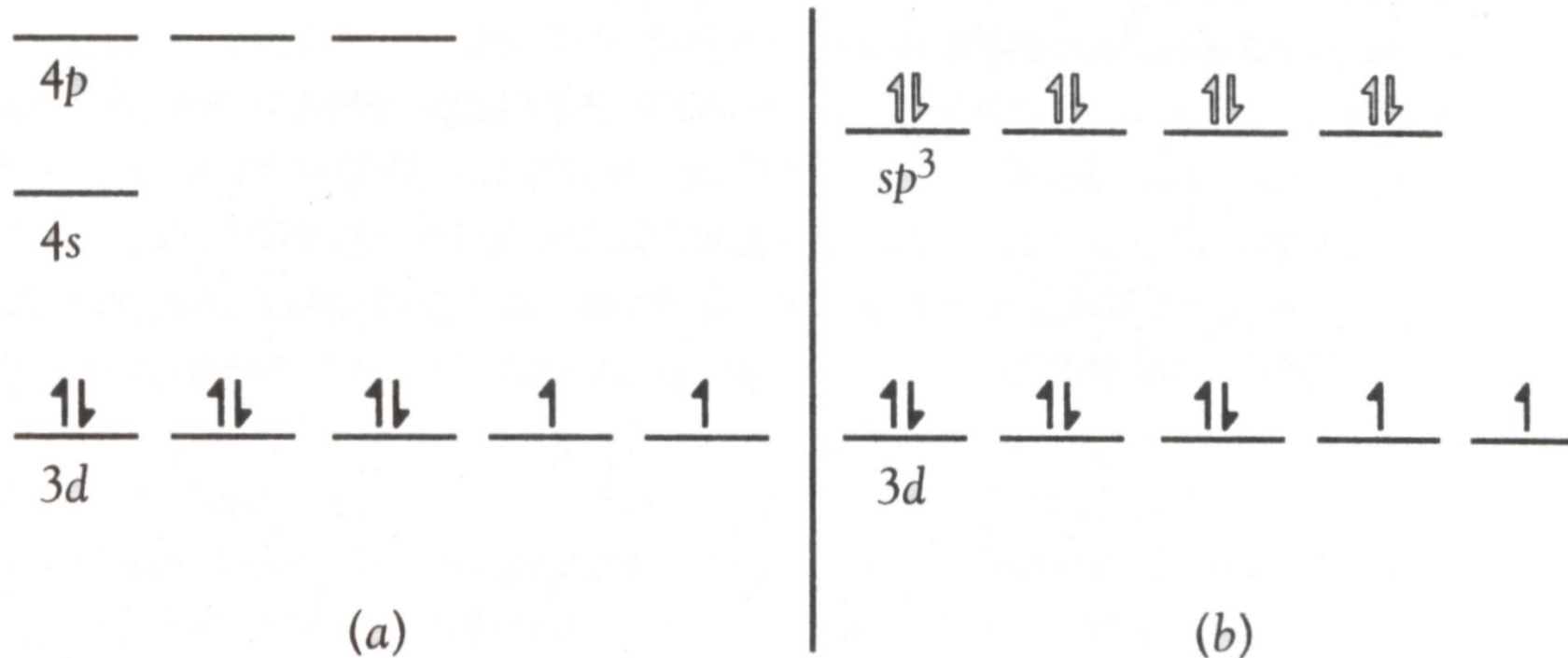




Teoría de Enlace Valencia (TEV) en compuestos de coordinación

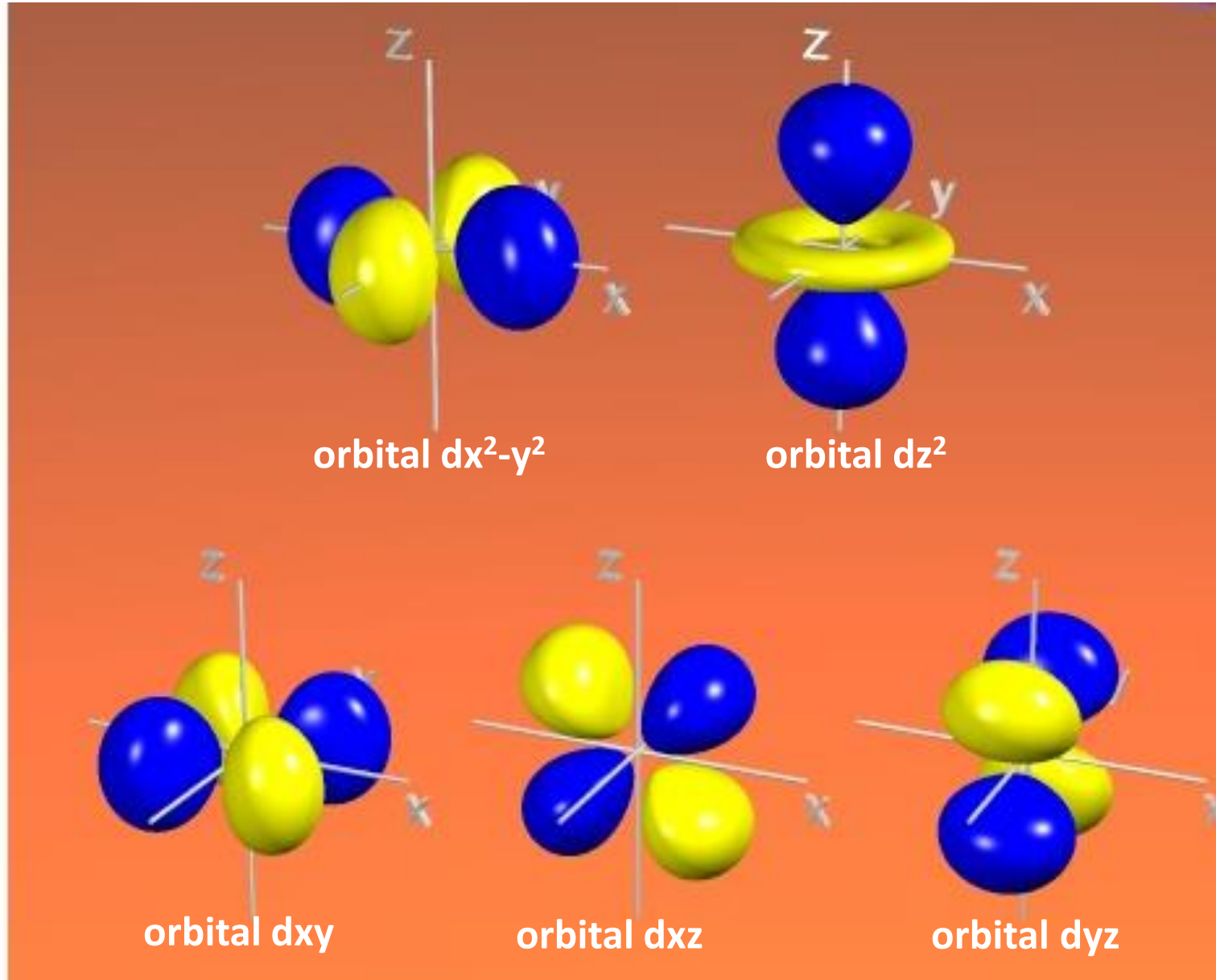
Considera la interacción entre el ion metálico y sus átomos ligantes como una interacción ácido-base de Lewis, pero los pares de electrones de los ligantes donadores se colocan en orbitales superiores vacíos del ion metálico.

Ejemplo: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ion tetracloroniquelato(II)
 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ion tetracloroniquelato(II)





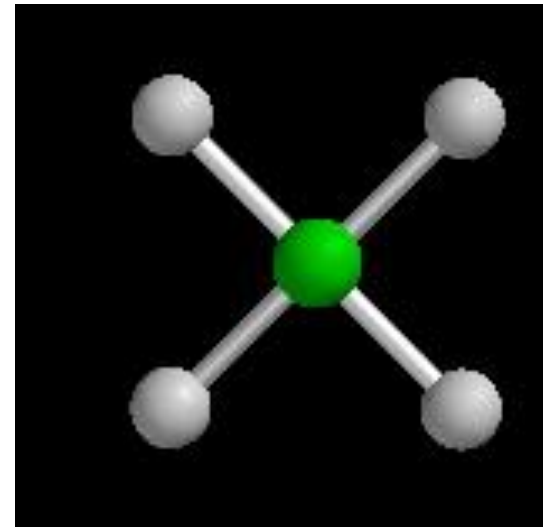
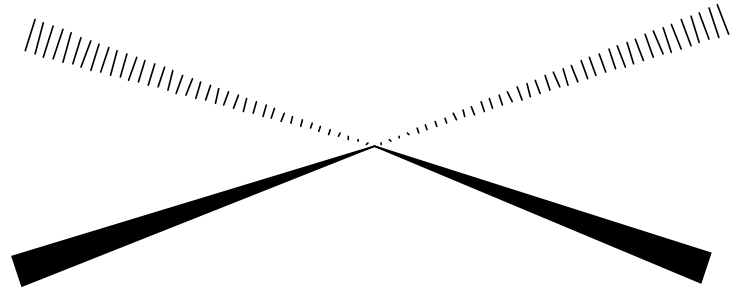
Orbitales “d”





TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

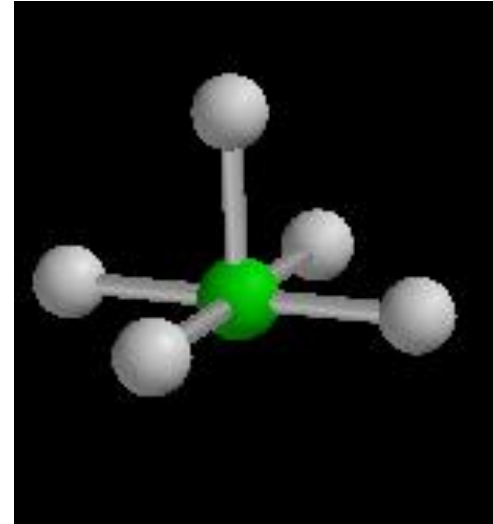
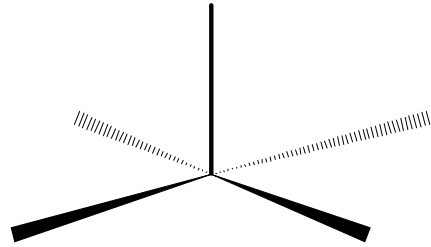
Cuadrada dsp^2



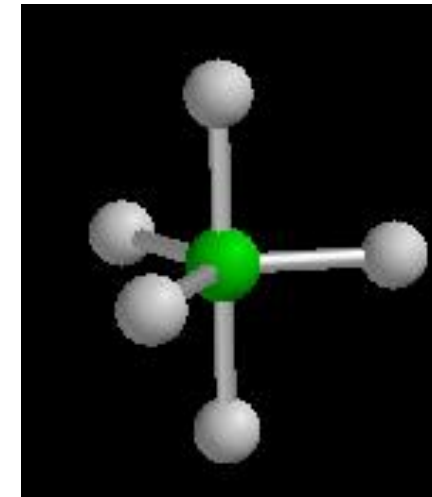
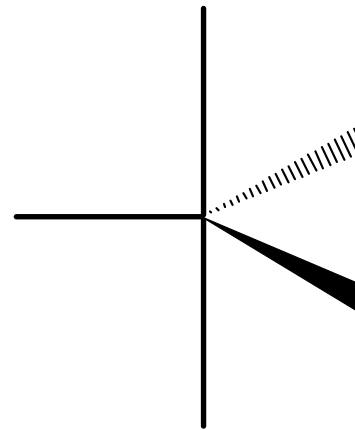


TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Pirámide base cuadrada dsp^3



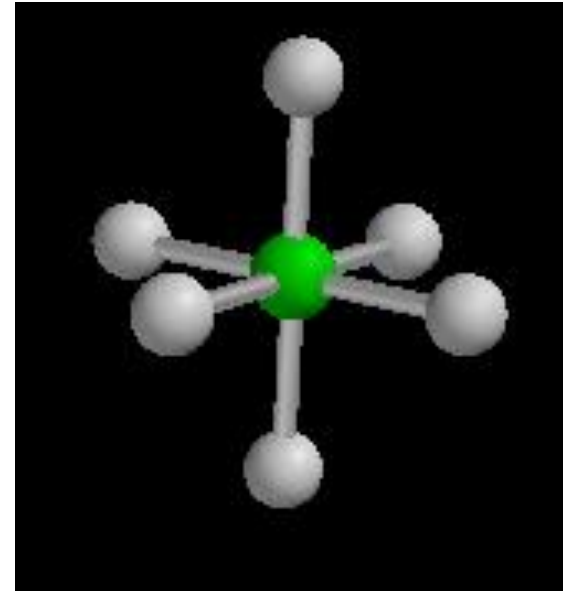
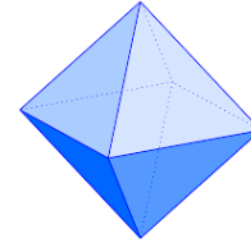
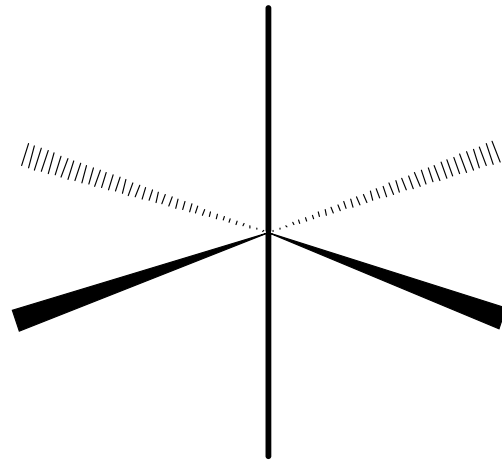
Bipirámide trigonal dsp^3





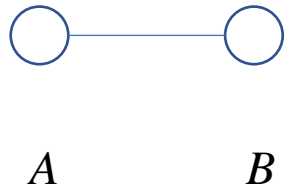
TEORÍA DE ENLACE VALENCIA

Octaédrica
 d^2sp^3





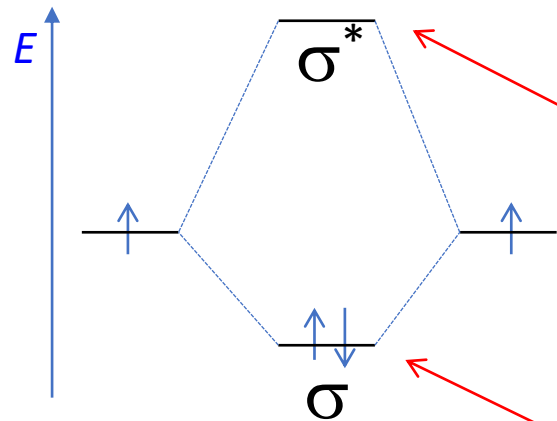
Orbitales moleculares: LCAO



Un caso particular: H₂

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu} = c_{11} S_A + c_{12} S_B = \sigma$$

Funciones base atómicas



$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$S_{11} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \partial r$$

$$H_{11} = \int \phi_{\mu}^* \hat{H} \phi_{\nu} \partial r$$



Moléculas: aproximación LCAO (CLOA)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

**Funciones base
atómicas**

Un caso particular: H₂

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$$

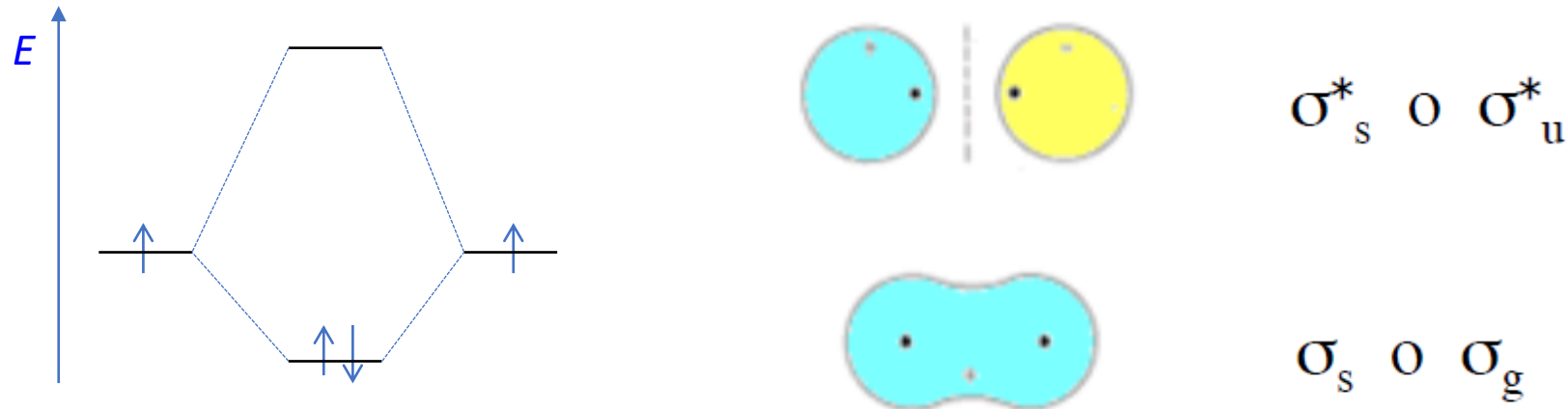
Orbital molecular

Factor de normalización

**Funciones base
atómicas**



Diagrama de interacción de orbitales.

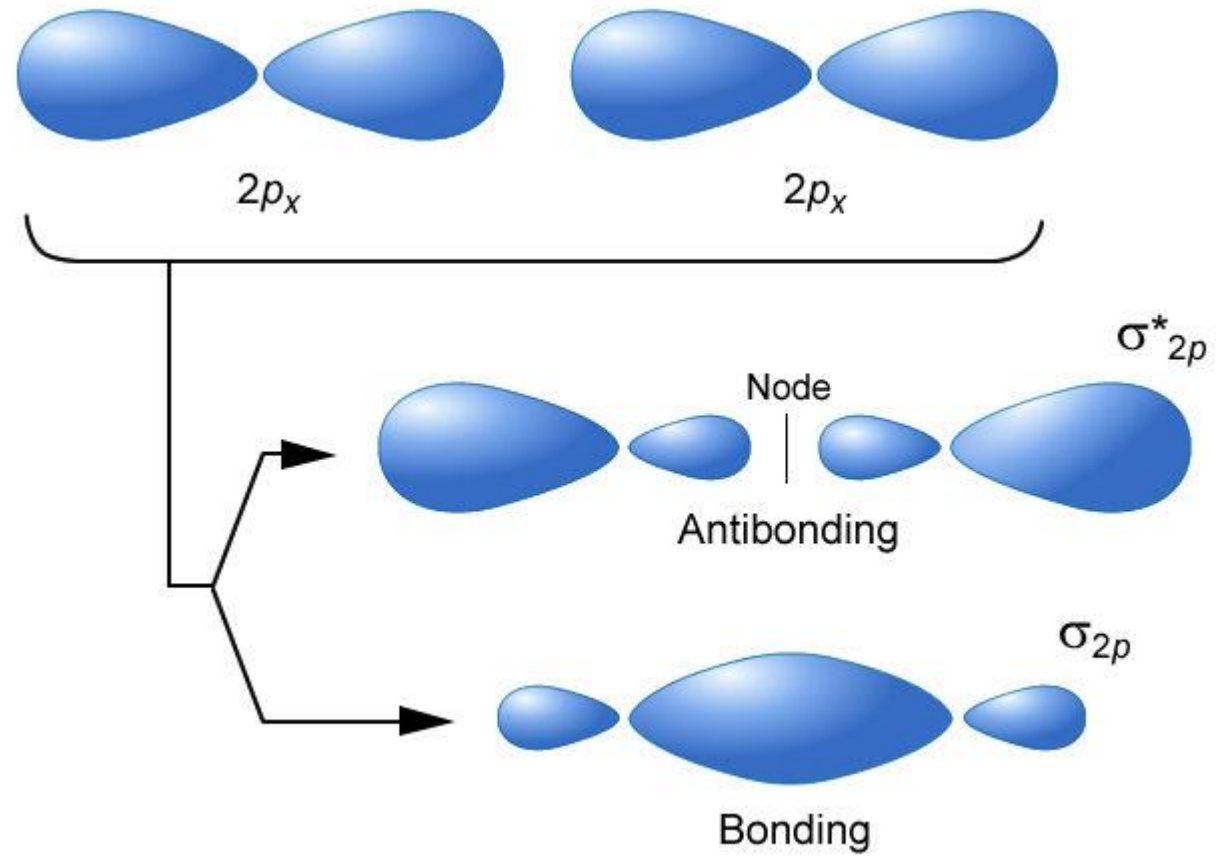
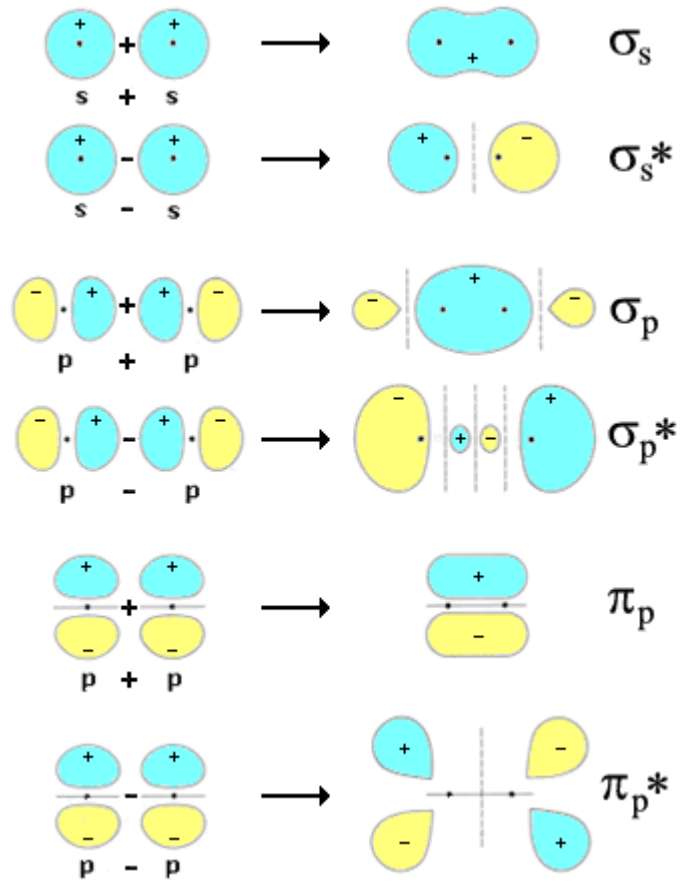


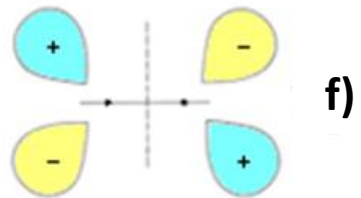
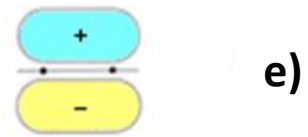
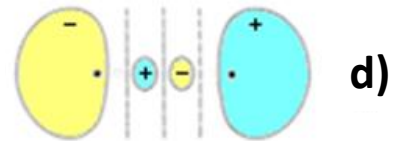
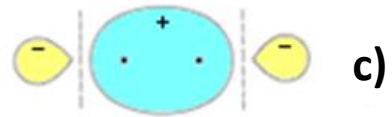
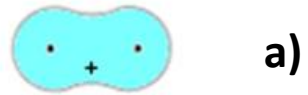
Un ejemplo: la molécula de H₂

Veamos un **ejemplo** de un cálculo de orbitales moleculares.



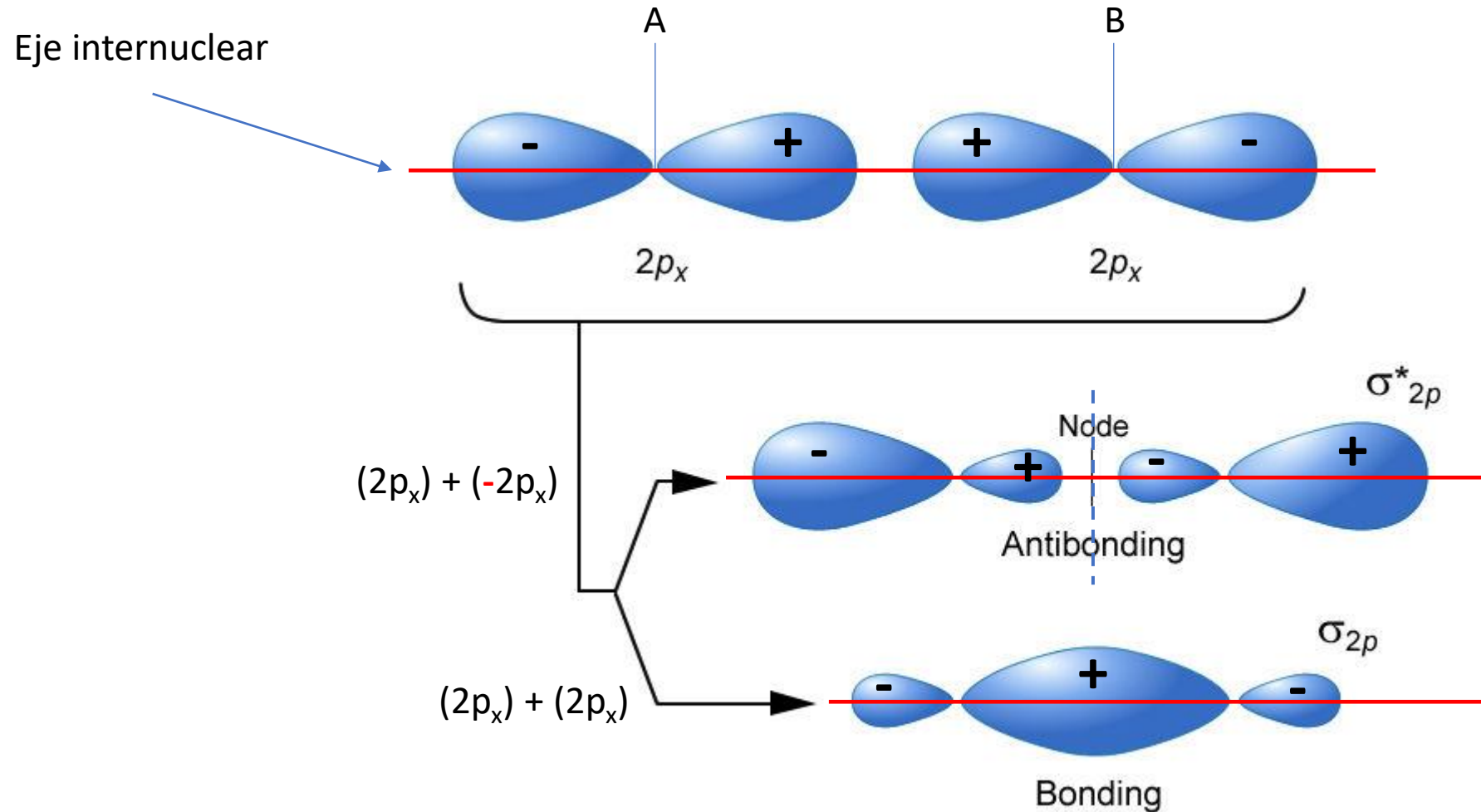
La simetría de los orbitales





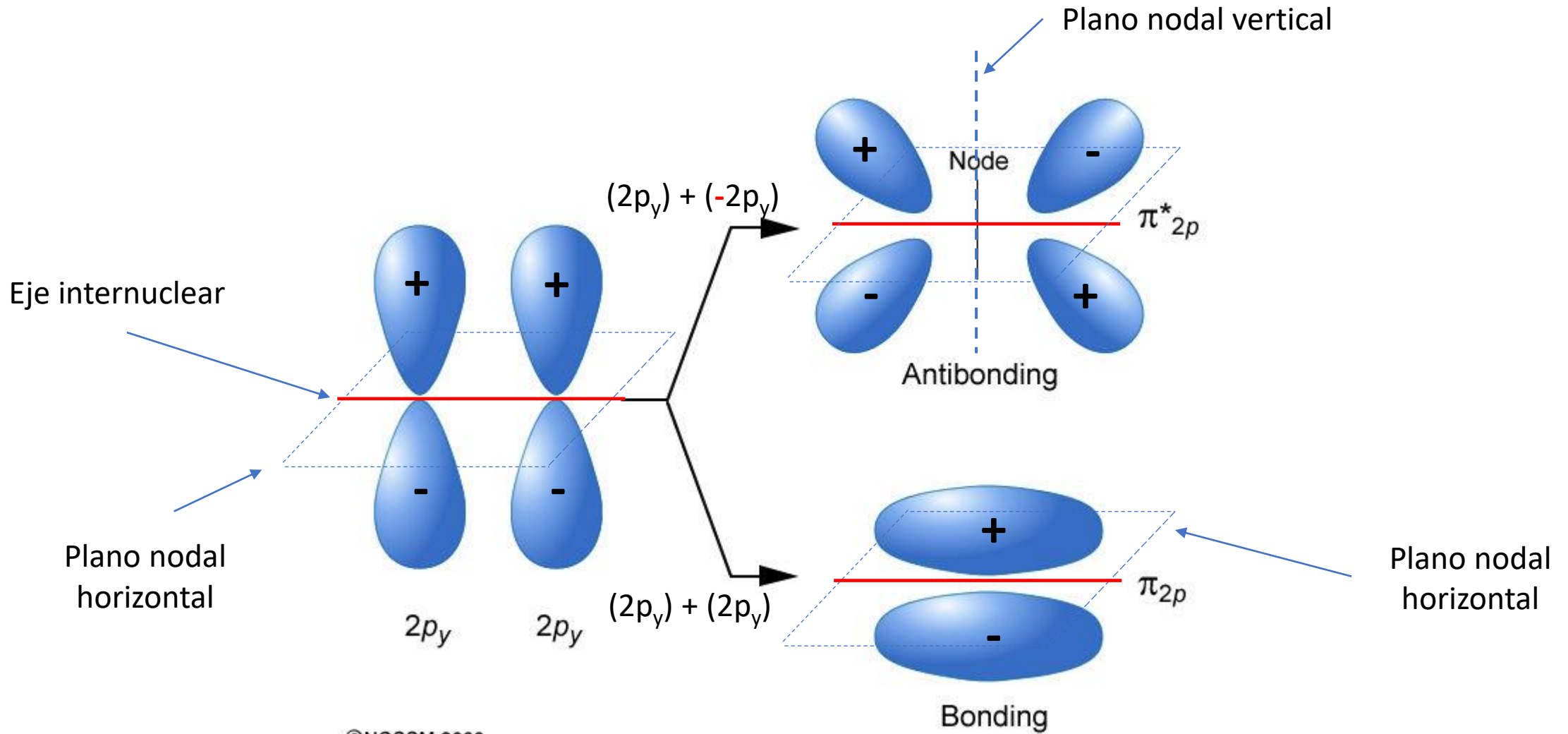


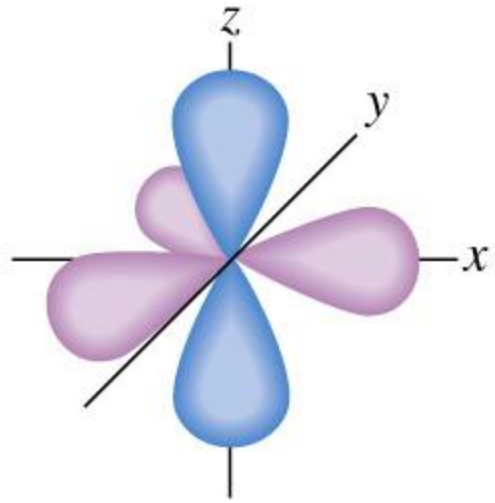
Orbitales de simetría σ



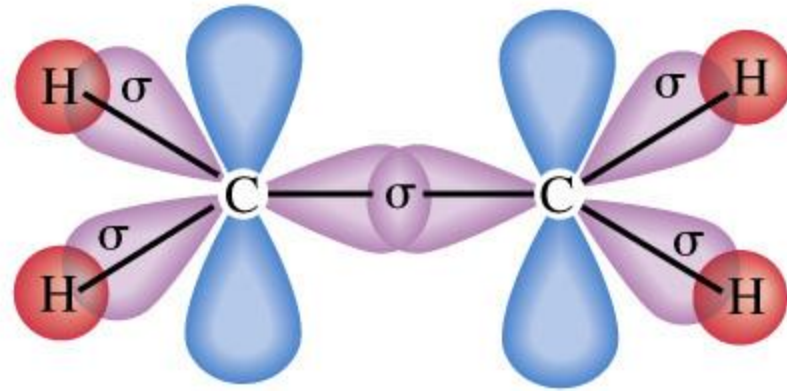


Orbitales de simetría π

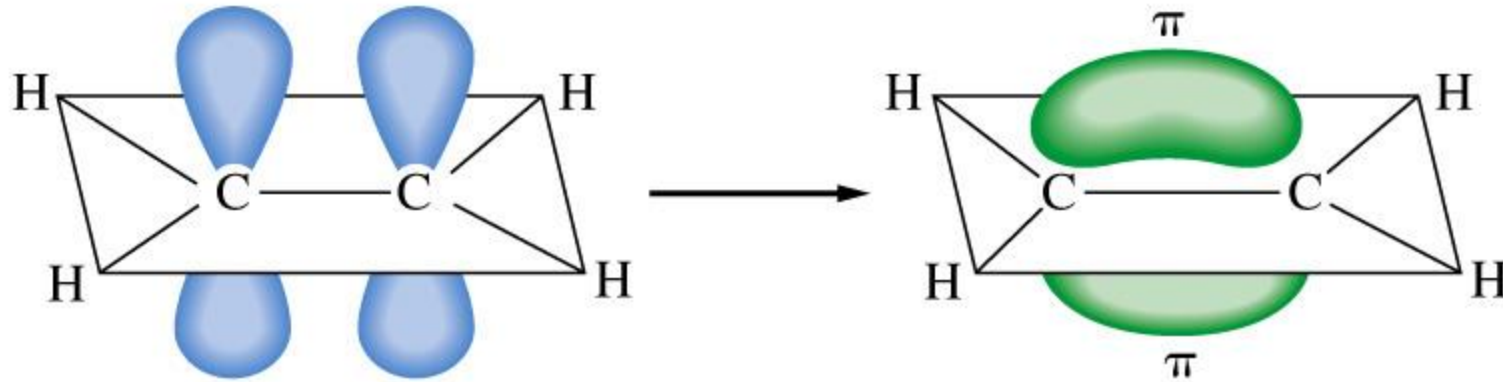




The set of orbitals $sp^2 + p$



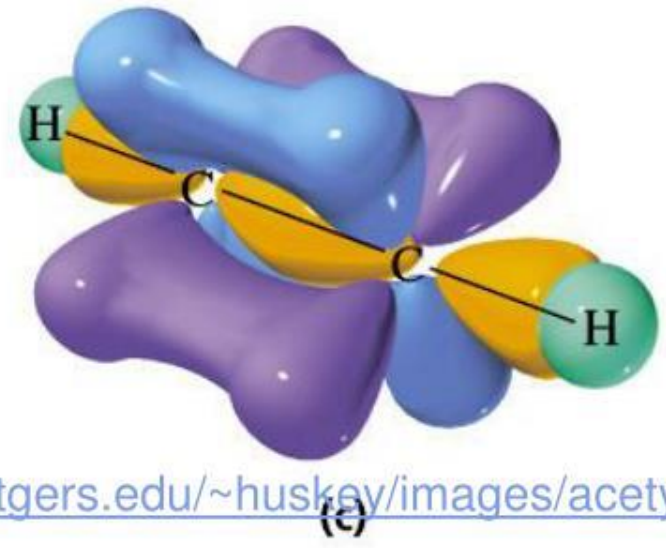
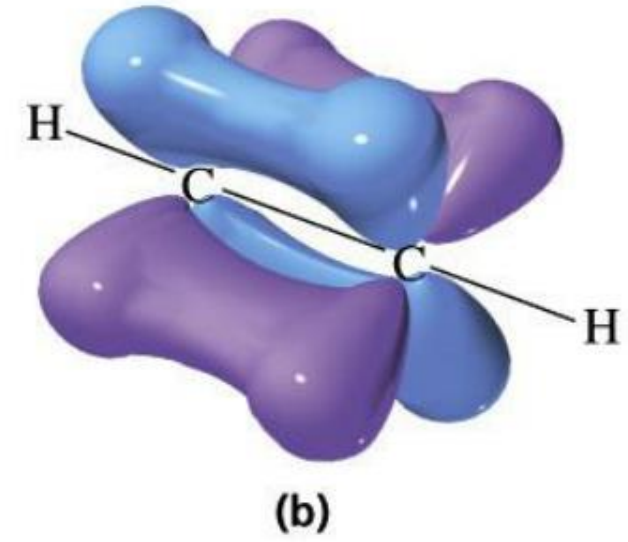
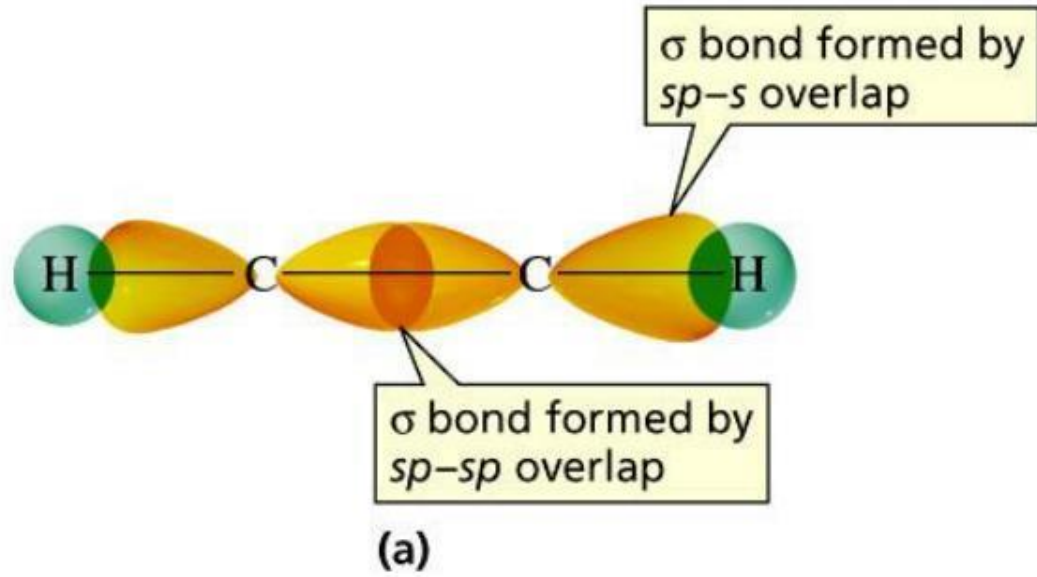
Sigma (σ) bonds



Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond



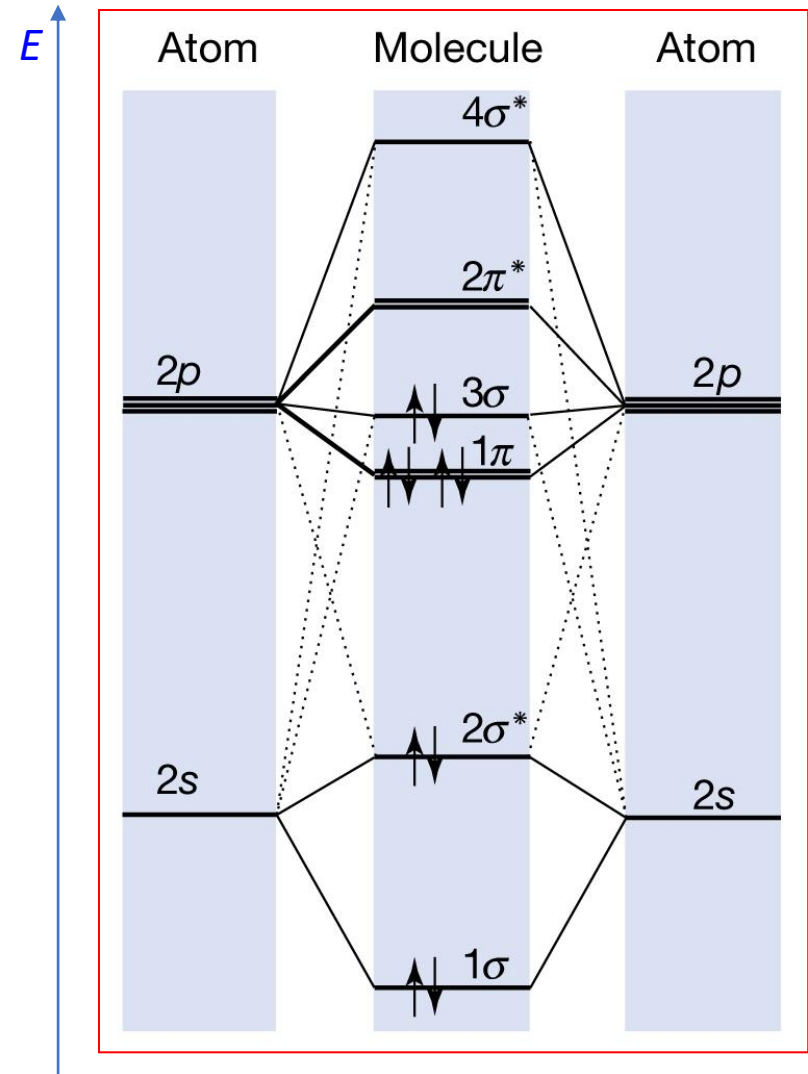
Acetylene (Ethyne), C_2H_2



http://andromeda.rutgers.edu/~huskey/images/acetylene_bonds.jpg



$$N_2: [KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2$$



$$N_2: [KK] (1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$$

presenta mezclado s-p

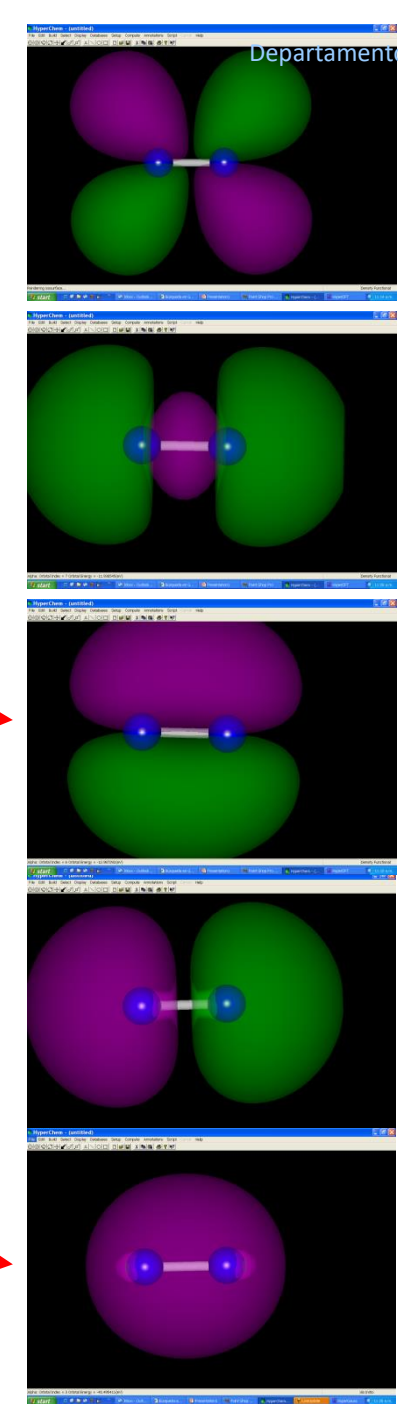
Nomenclatura de OM de los átomos separados.

LUMO

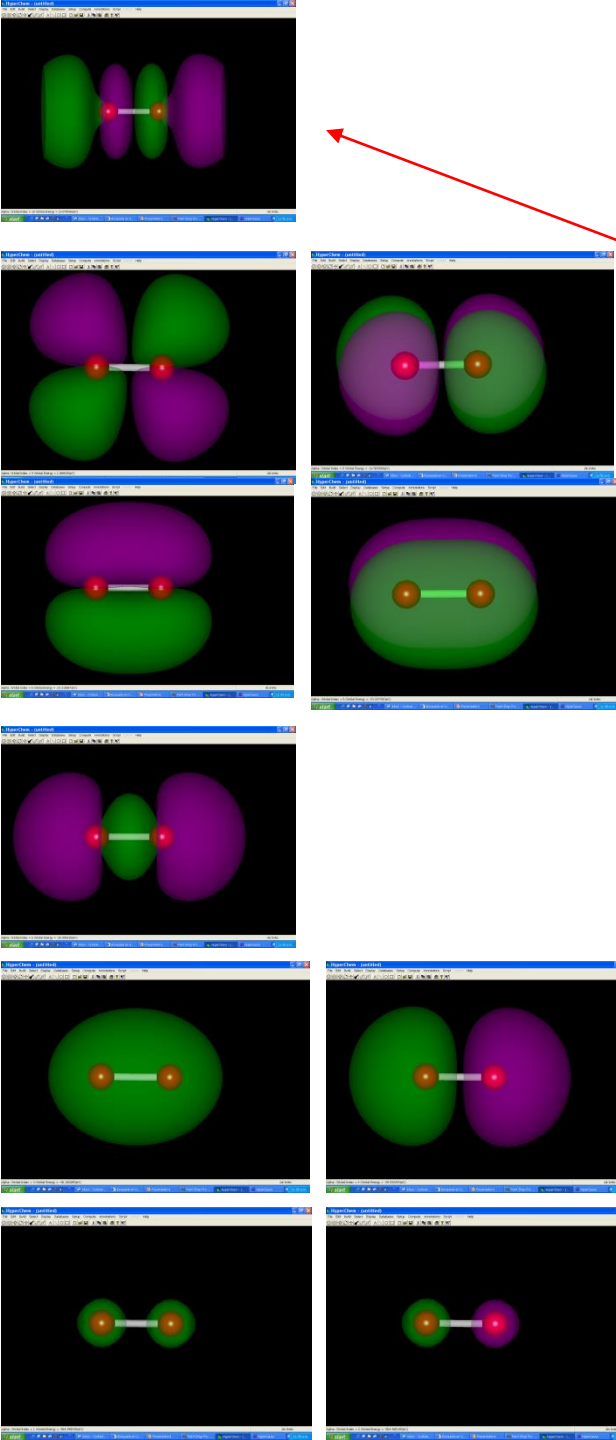
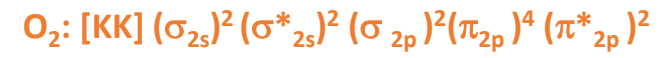
HOMO

Diagrama de energía de los OM

Nomenclatura



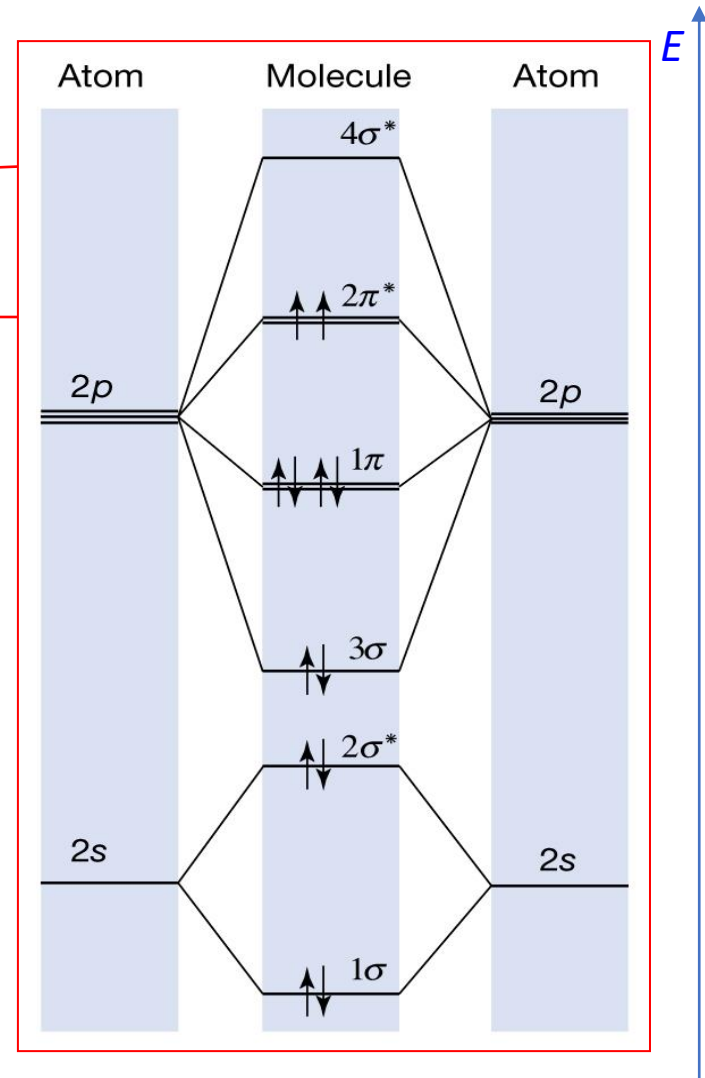
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



LUMO

HOMO

Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



no presenta mezclado s-p

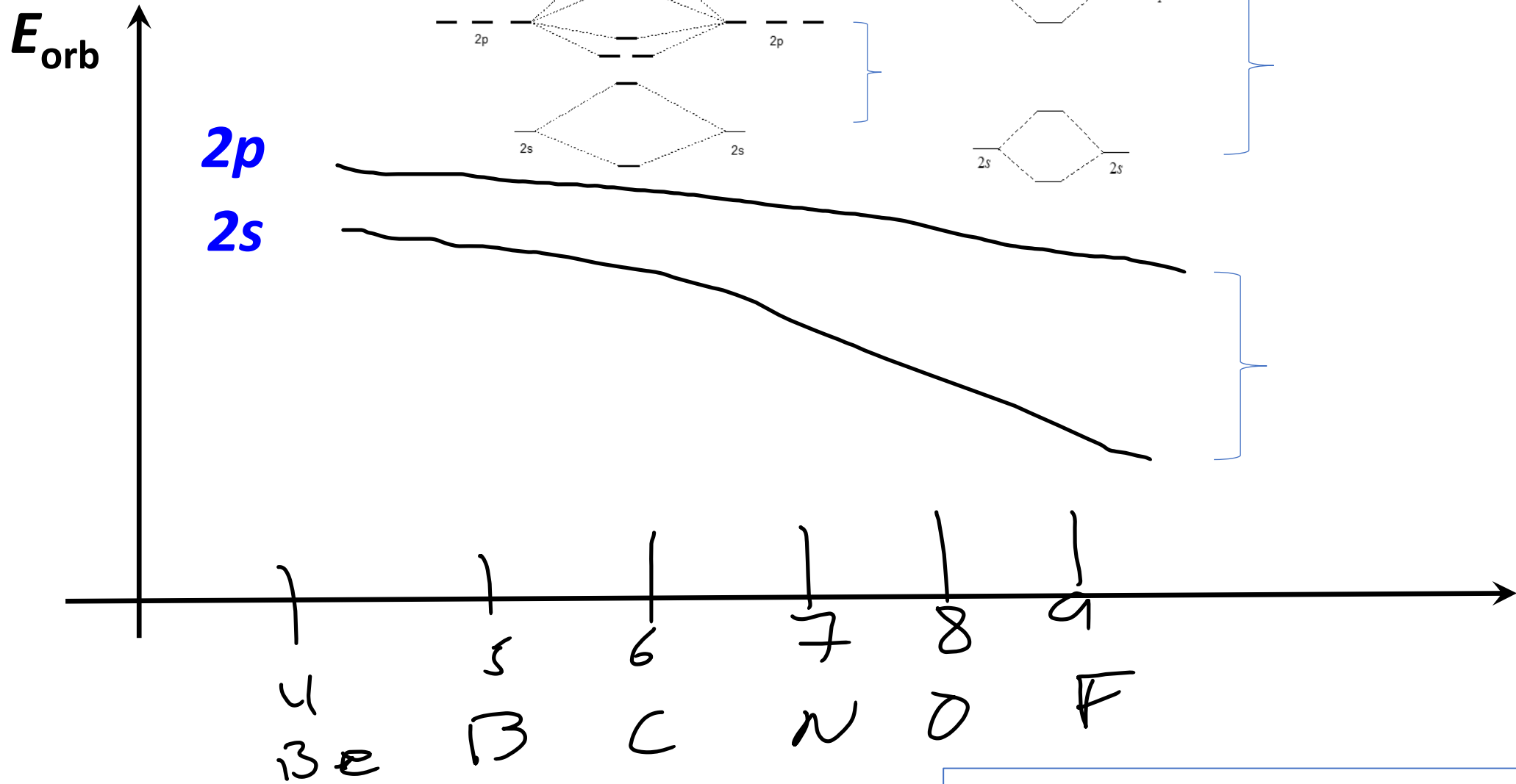


La evidencia experimental

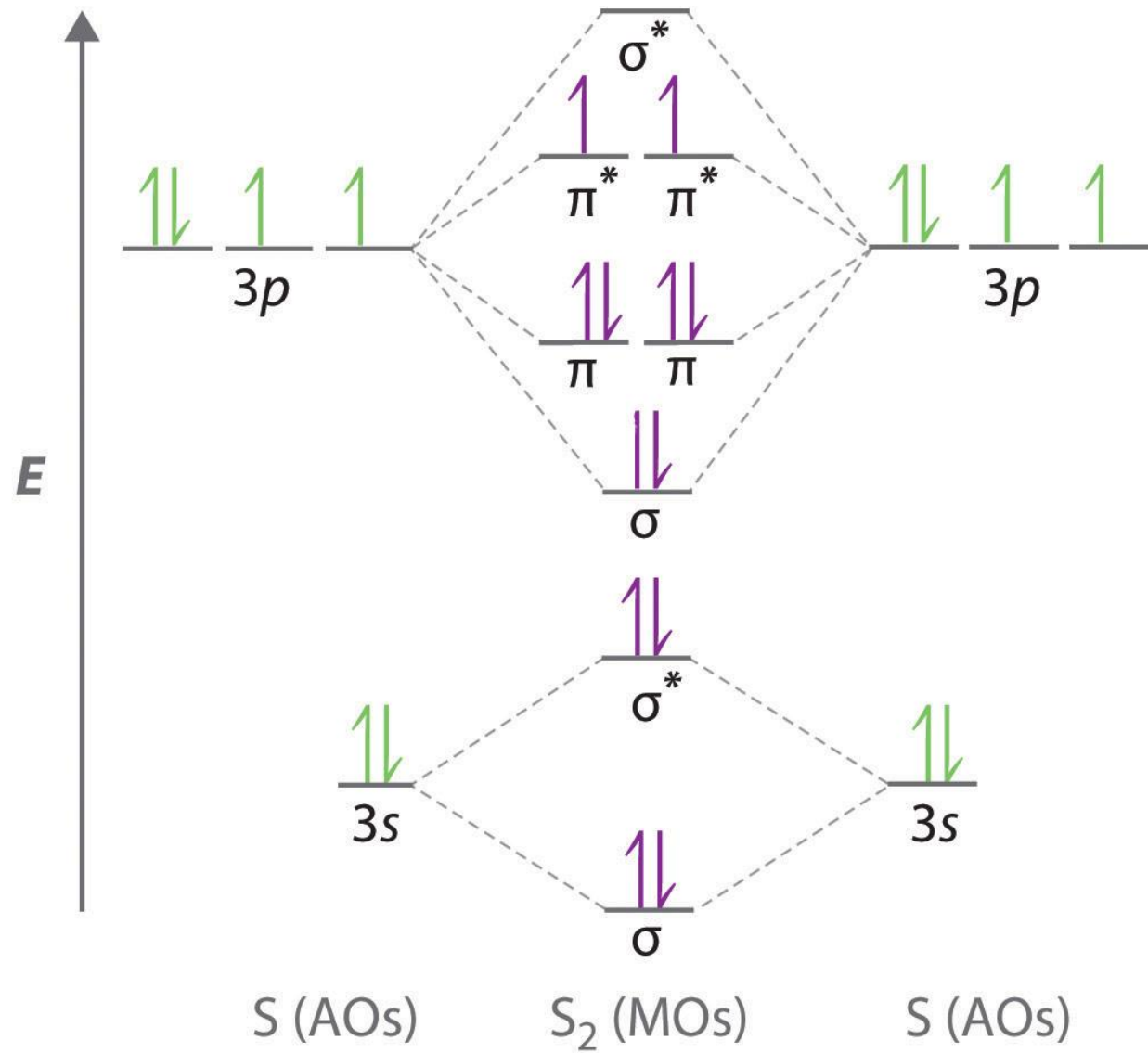


Oxígeno líquido “atrapado” entre los polos de un potente magneto

Mezclado s-p



En O y F no es posible la combinación del orbital s con los orbitales p.





TOM en moléculas poliatómicas

Para construir diagramas de interacción de orbitales en estos casos se requiere agrupar los orbitales atómicos de acuerdo con su simetría.

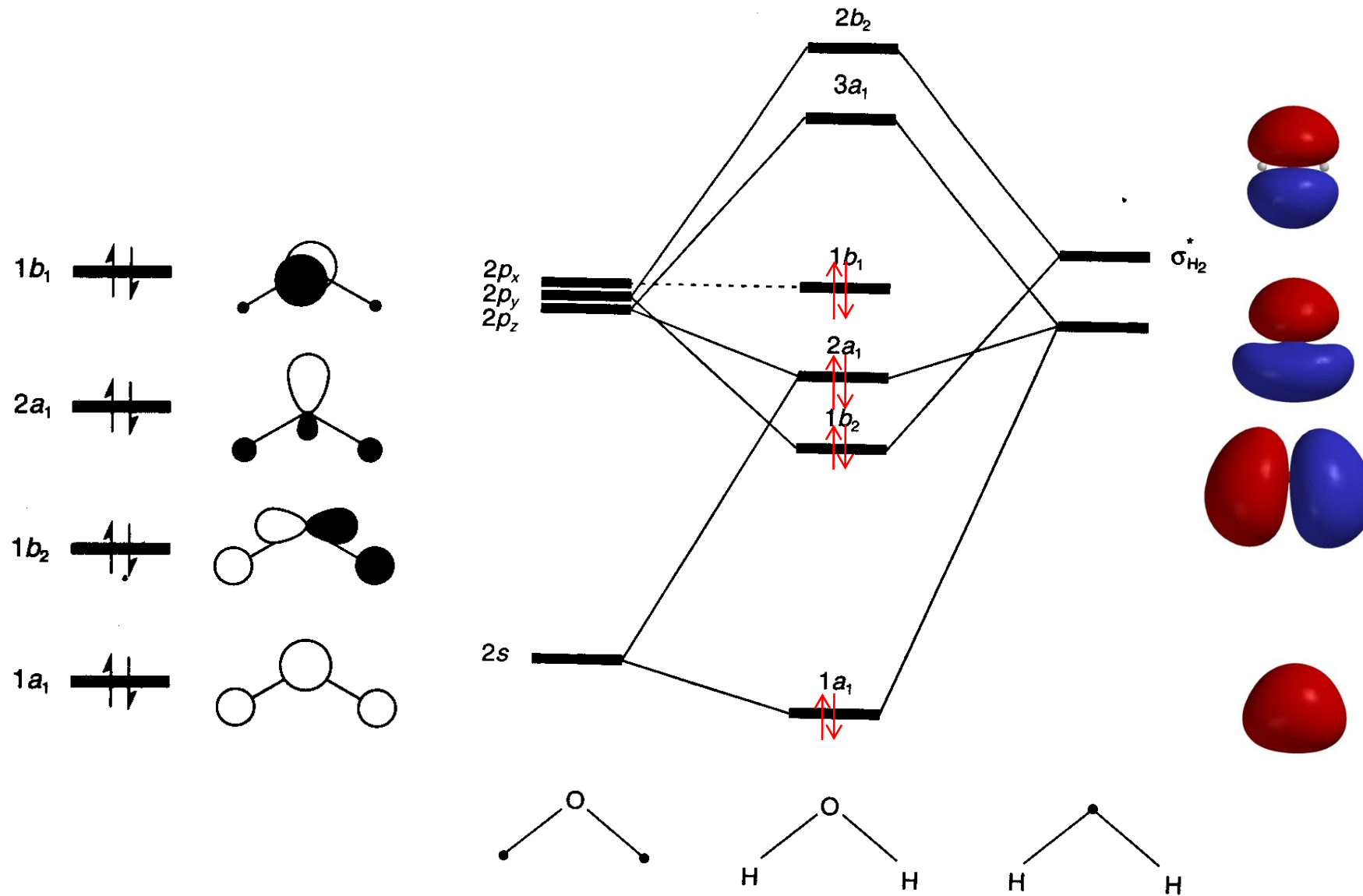
Para ello se requiere saber los fundamentos de la *Teoría de Grupos de Simetría*.

En contraste con la TEV, la TOM es una teoría en donde el enlace está deslocalizado.

Veamos un ejemplo concreto: La molécula de agua.

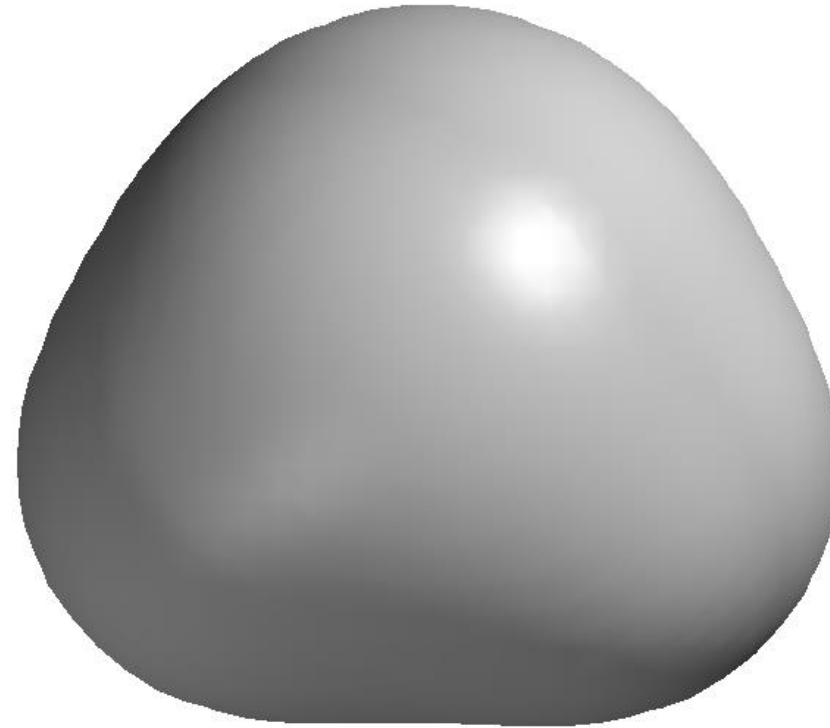


OMs del agua





H₂O: densidad electrónica





Comparemos: LCAO-MO vs VB-Heitler-London **

$$E_{\text{exp}} = -4.75 \text{ eV}$$

LCAO-MO

$$\Psi = N [1s_a(1) + 1s_b(1)] [1s_a(2) + 1s_b(2)] =$$

$$= N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$$

Factor de normalización

H:H

$E_{\text{MO}} = -2.281 \text{ eV}$

VB-Heitler-London

$$\Psi = N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$$

H:H

$E_{\text{MO}} = -3.229 \text{ eV}, -303 \text{ kJ mol}^{-1}$

VB-Heitler-London mejorado

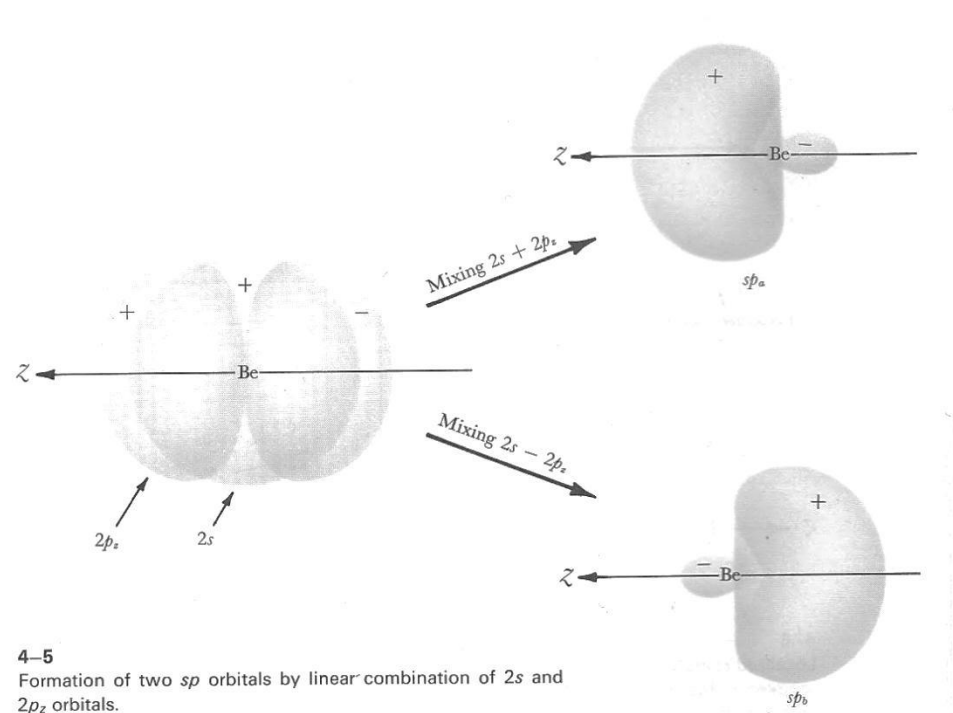
$$\Psi = N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + \delta [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]]$$

$\delta < 1$ $E_{\text{MO}} = -3.40 \text{ eV}, -388 \text{ kJ mol}^{-1}$

** Los espines son opuestos, No se incluyen las funciones de espín, por simplicidad se han omitido.



BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV ó HLSP)

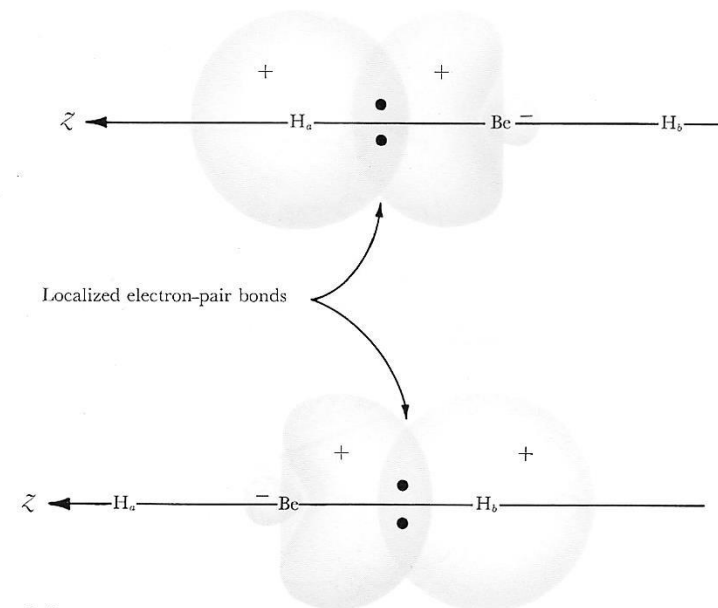


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

The two localized molecular orbitals are shown in Figure 4-6. The four valence

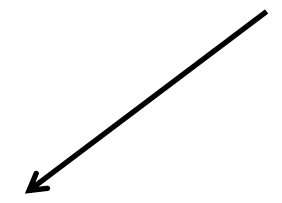
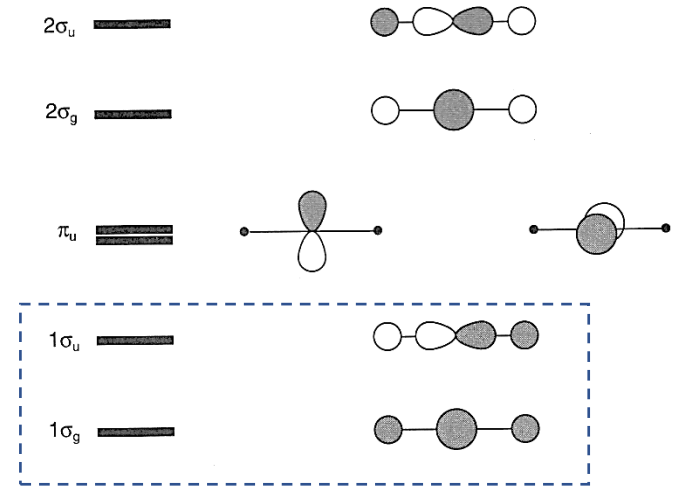
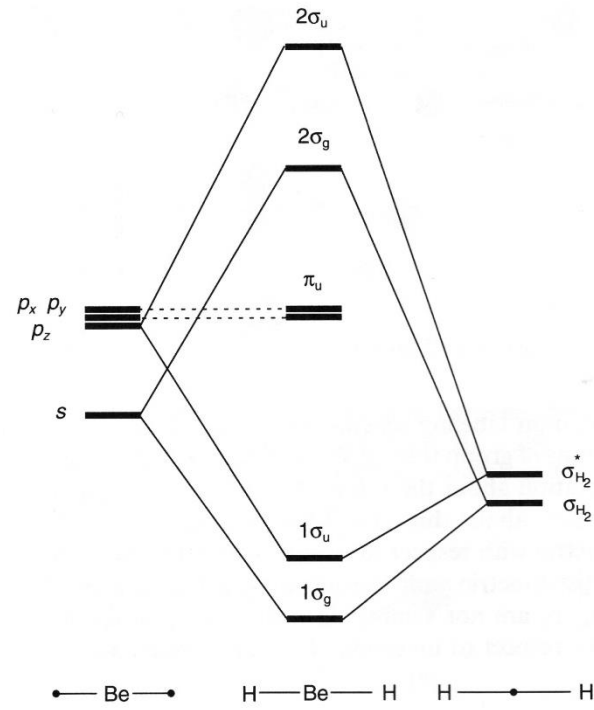


TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

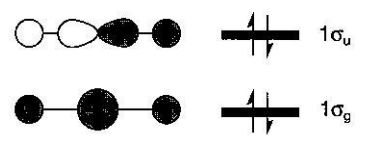
TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)



BeH₂, descripción de enlaces deslocalizados (TOM)

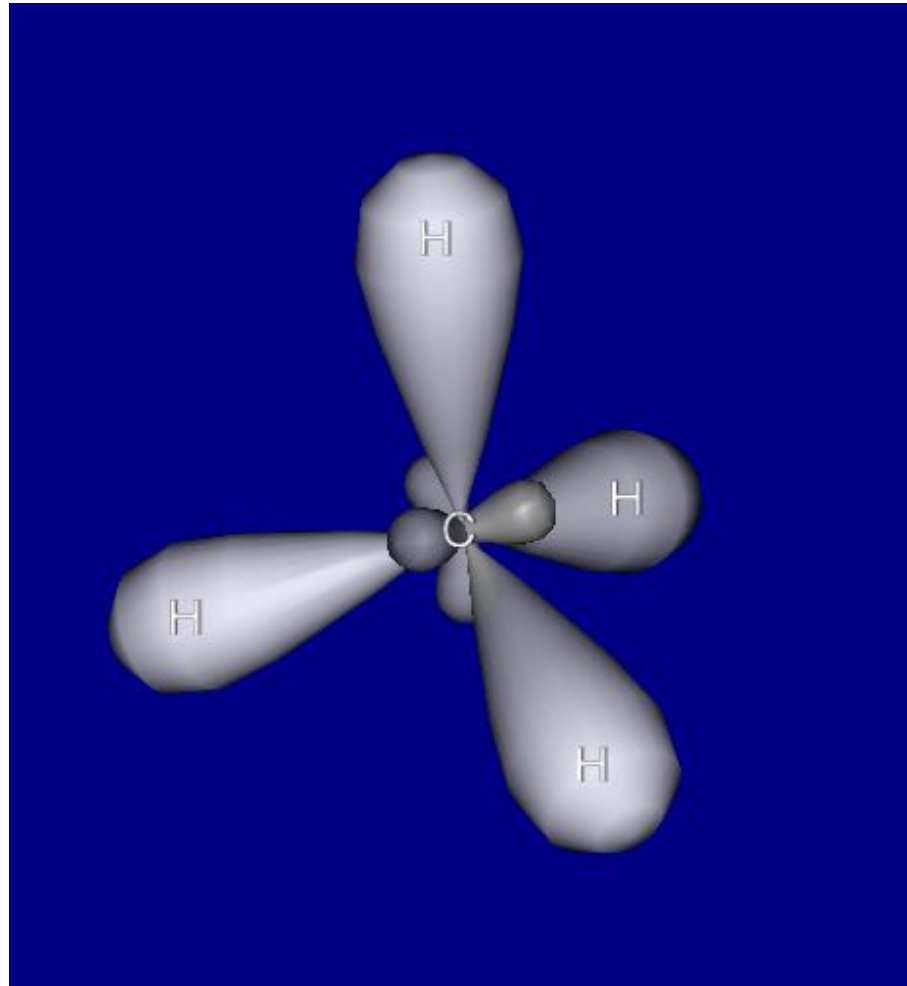


BeH₂





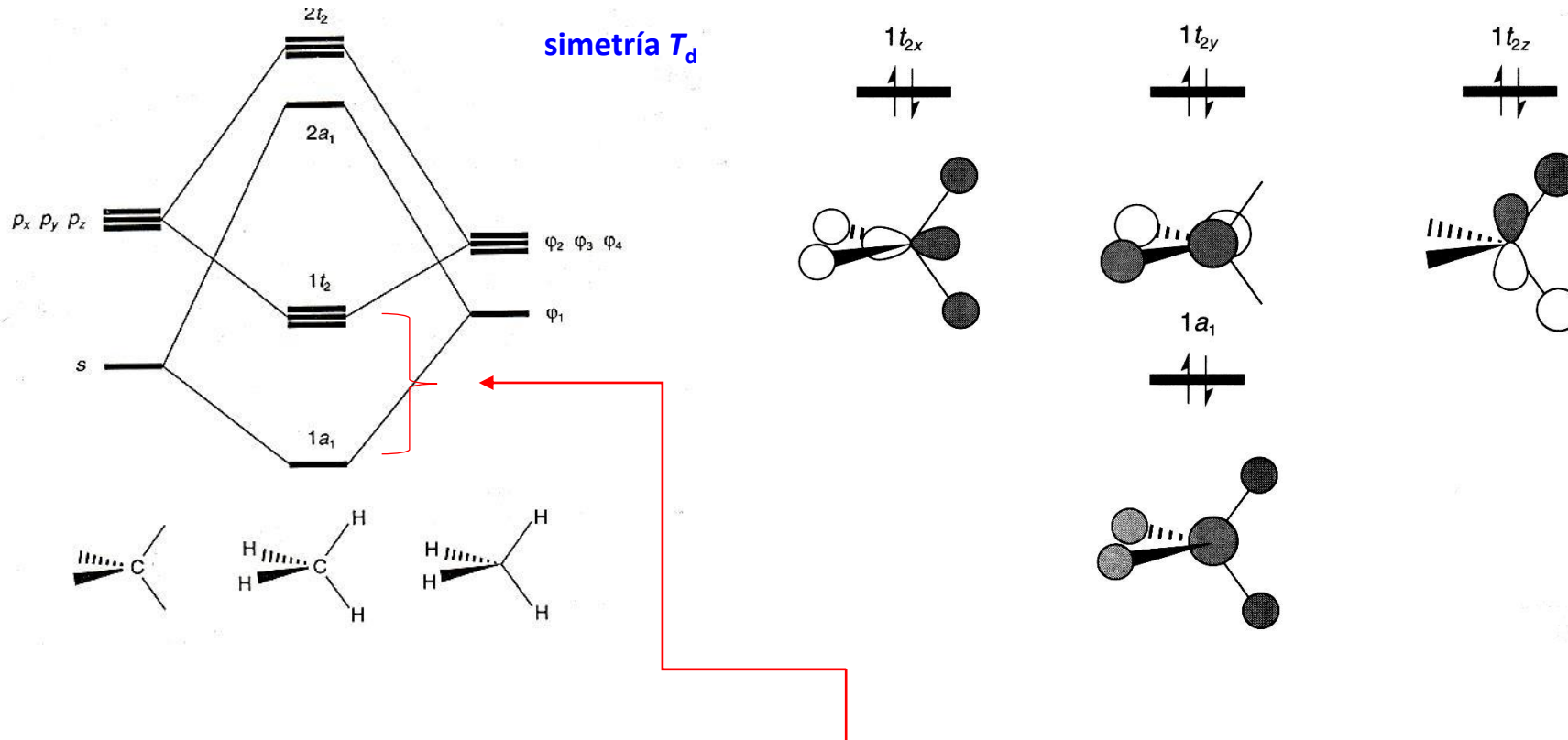
CH₄ con enlaces localizados (TEV)



Orbitales híbridos sp^3



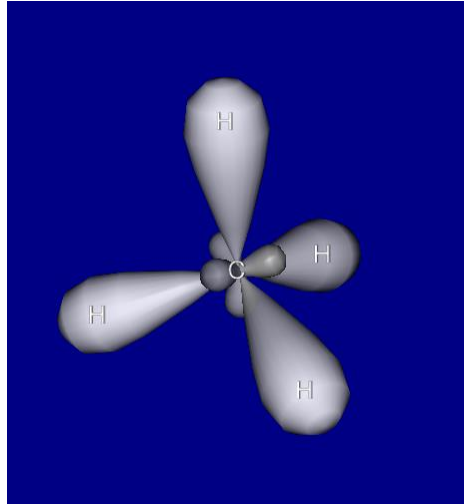
CH₄ con enlaces deslocalizados (TOM)



El espectro fotoelectrónico del metano muestra 2 energías de ionización con una diferencia de 10 ev lo cual está de acuerdo con la descripción de orbitales moleculares.

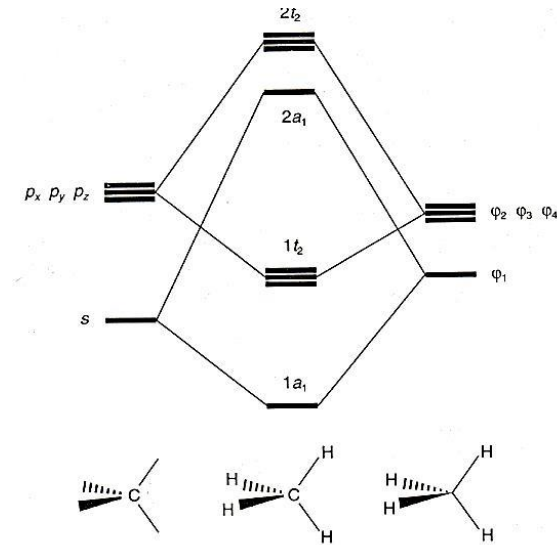


¿Por quién votan?



Metano: CH₄
Orbitales híbridos sp³
enlaces localizados

VS



Metano: CH₄
Orbitales moleculares
enlaces deslocalizados

Para saber más ver: Truhlar, D.G.; *J. Chem Ed.*, **2012**, 78, 573-574