

# Modelos de Enlace

Enlace  
iónico

Modelo de enlace iónico: Modelo electrostático simple

Enlace  
covalente

Estructuras de Lewis: Modelo de enlace por pares de electrones

- Teoría de Repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (TRPECP)

Teoría de enlace de valencia (EV): Tratamiento mecánico-cuántico

- Hibridación

Teoría de Orbitales Moleculares (OM): Resolver la ecuación de Schrödinger para obtener orbitales moleculares mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA).

# Modelo de enlace iónico

- Interacción electrostática entre cargas (par iónico):

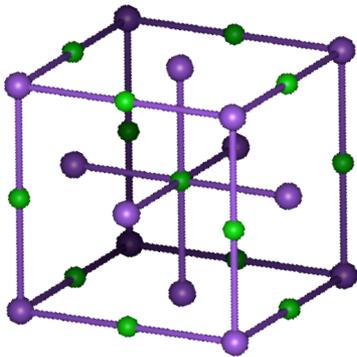
$$E_C = k \frac{q_1^+ q_2^-}{r}$$

- Para formar iones (transferencia de carga):

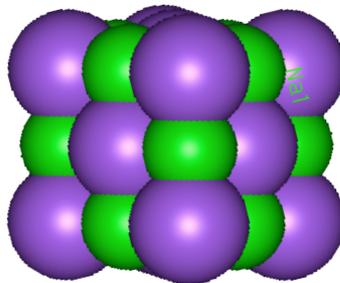
Cationes (+) → Metales con EI bajas (I, II, III, metales de transición)

Aniones (-) → No metales con AE altas (VII, VI y N)

- Forman redes, no son pares aislados:



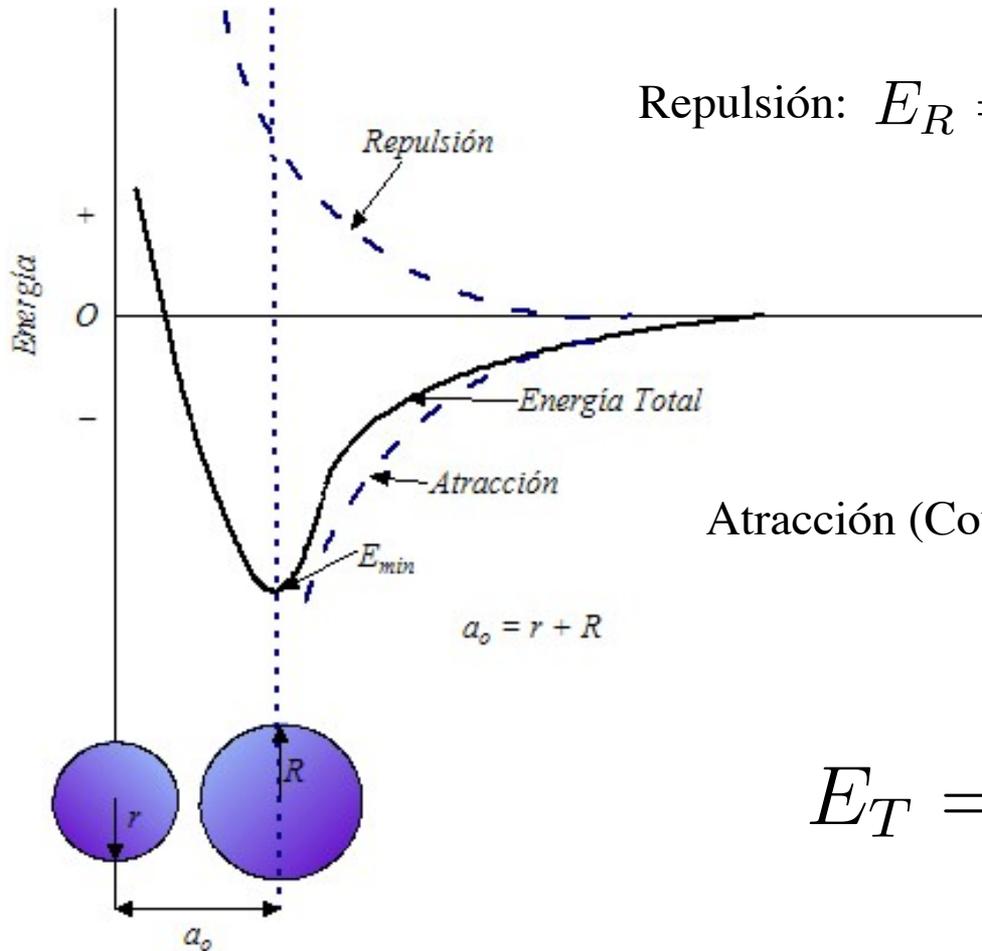
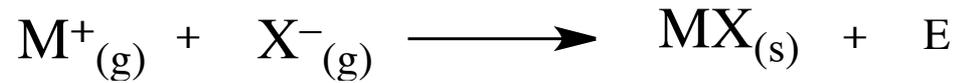
Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>



$$E_C = kA \frac{Z^+ Z^- e^2}{r}$$

$A$  = Constante de Madelung  
(suma de todas las  
interacciones geométricas)

- Energía de red (Born-Landé):



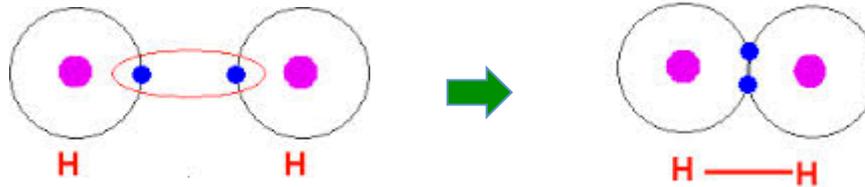
Repulsión:  $E_R = \frac{1}{r^n}$

Atracción (Coulómbica):  $E_C = kA \frac{Z^+ Z^- e^2}{r}$

$$E_T = E_R + E_C$$

# Enlace Covalente: Modelo de Lewis

- Modelo de enlace covalente, donde dos electrones se comparten para formar un enlace ( $e^-$  de valencia):



- Habrá un máximo de ocho electrones en la capa de valencia (estructura del octeto de Lewis):



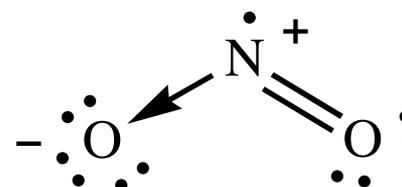
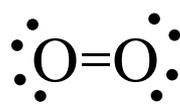
- Para elementos con menos de cuatro electrones de valencia, el octeto generalmente no está lleno:



- Los elementos con orbitales  $d$  disponibles, pueden expandir el octeto ( $n = 3\dots$ ):



- Tipos de enlaces:



Simple

Doble

Triple

Coordinación

- Siguiendo todas estas reglas, la molécula buscará una situación de menor energía:
  - ➔ Máximo número de enlaces
  - ➔ Que los enlaces sean lo más fuertes posible
  - ➔ La disposición de los átomos en la molécula sea aquella en donde se reduzcan al mínimo las repulsiones electrónicas

# Electronegatividad ( $\chi$ )

“Capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí mismo”

Electronegatividad de Pauling:

- Escala basada en datos termoquímicos ( $E_D$ )
- Escala de tipo “arbitrario” donde se asigna al H un valor de 2.1 y al flúor un valor de 4.0
- Para una molécula A–B:

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{E_D(A - B) - \frac{E_D(A - A) - E_D(B - B)}{2}}$$

Electronegatividad de Mulliken:

$$\chi_M = \frac{EI + AE}{2}$$

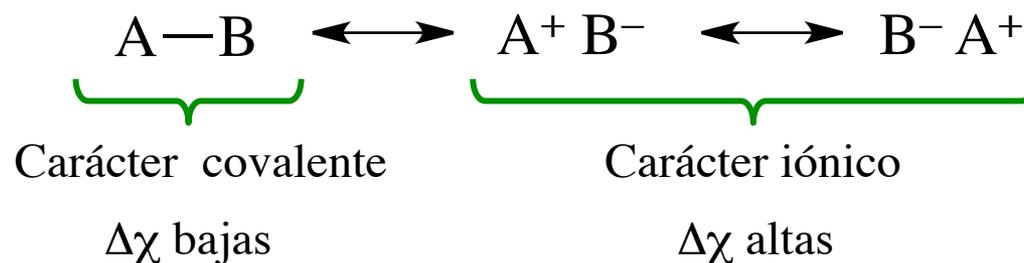
→ aumenta

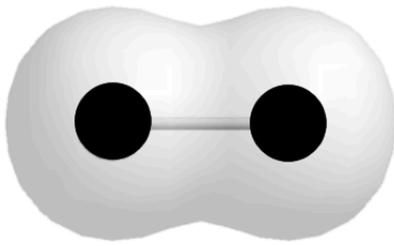
Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo 1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.00	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.4	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.70	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.7	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

aumenta ↑

Lantánidos *	La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.10	Gd 1.10	Tb 1.10	Dy 1.10	Ho 1.10	Er 1.10	Tm 1.10	Yb 1.10	Lu 1.27
Actínidos **	Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.40	U 1.40	Np 1.40	Pu 1.22	Am 1.30	Cm 1.30	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr

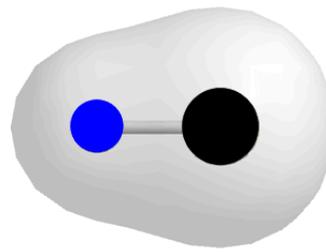
La mayoría de los enlaces no son completamente iónicos o covalentes.





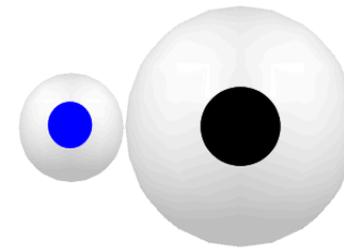
Enlace covalente  
no polar

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



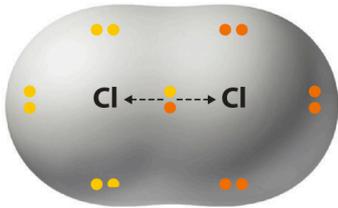
Enlace covalente  
polar

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



Enlace iónico

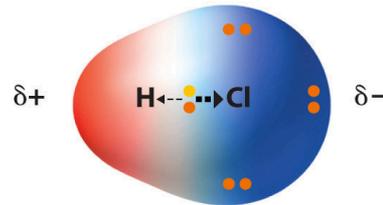
$$\Delta\chi > 2.0$$



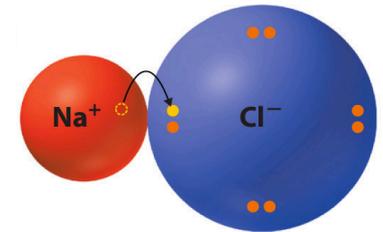
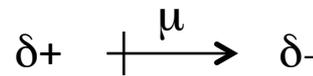
No hay  
momento dipolar ( $\mu$ )  
“permanente”



- Dipolos inducidos
- Dipolos instantáneos



Momento dipolar ( $\mu$ )  
“permanente”



Transferencia  
de carga

## Carga Formal ( $Q_F$ )

Carga que tendría un átomo en una molécula, si todos los enlaces se consideran covalentes (misma electronegatividad).

$$Q_F(A) = N_V - N_M$$

$$Q_F(A) = N_V - \left( N_{PL} + \frac{1}{2}N_{PE} \right)$$

$N_V$  = número de electrones de valencia del átomo A

$N_M$  = número de electrones del átomo A en la molécula

$N_{PL}$  = número de electrones en pares libres

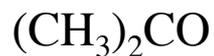
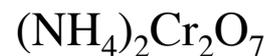
$N_{PE}$  = número de electrones en pares de enlace

## Estado de oxidación

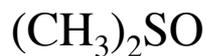
Carga que tendría un átomo en una molécula, si todos los enlaces se consideran iónicos.

## Ejercicios:

Dibuja las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos. Determina la carga formal y estado de oxidación de cada átomo en todos los casos.



*acetona*



*DMSO*  
*dimetilsulfóxido*



*acetonitrilo*

# Teoría de repulsión del par electrónico de la capa de valencia (TRPECP)

Formulada por Gillespie-Nyholm. Modelo que sirve para predecir la geometría de las moléculas, basados en la repulsión electrostática de los pares de electrones de valencia de un átomo.

“Las repulsiones de los pares de electrones se acomodan en una geometría tal que queden lo más alejados posible”



Estructura de Lewis

Moléculas del tipo  $AB_nE_m$

A : átomo central

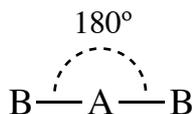
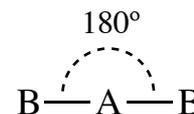
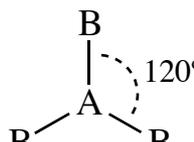
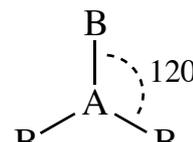
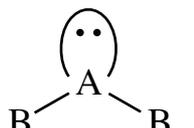
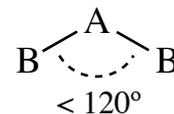
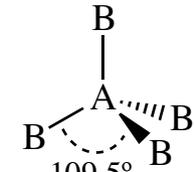
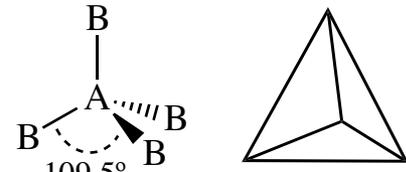
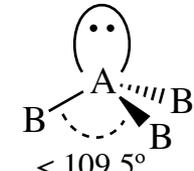
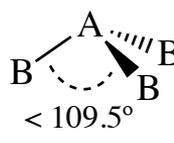
B : n átomos enlazados

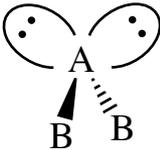
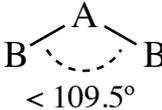
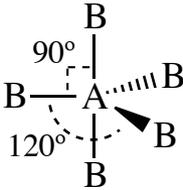
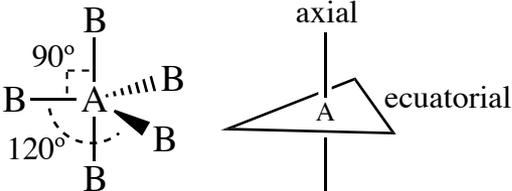
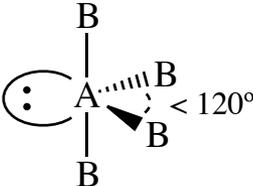
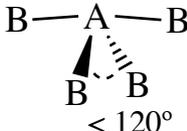
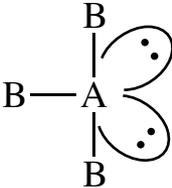
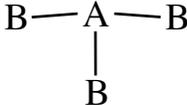
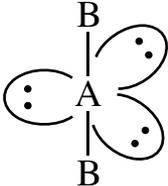
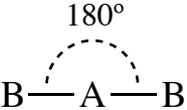
E : m pares libres (no enlace)

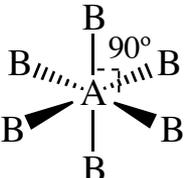
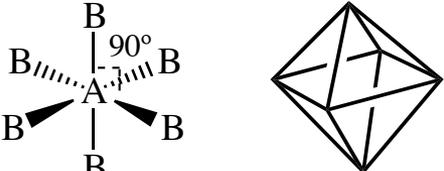
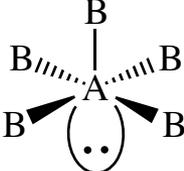
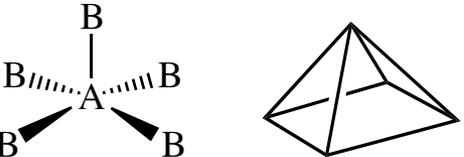
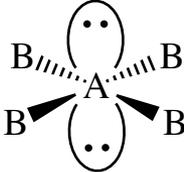
Las repulsiones pueden ser:

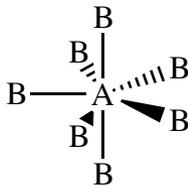
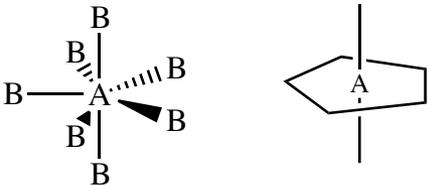
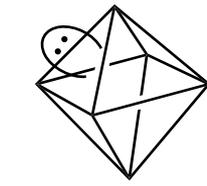
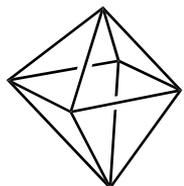
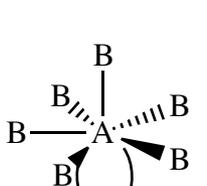
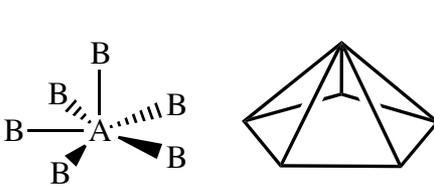
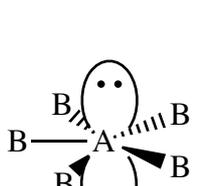
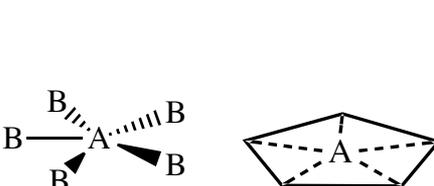
- par no enlazante – par no enlazante (**PNE – PNE**)
- par no enlazante – par enlazante (**PNE – PE**)
- par enlazante – par enlazante (**PE – PE**)



Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
$AB_2$	2	0		 <b>lineal</b>	$CO_2$ $BeCl_2$
$AB_3$	3	0		 <b>trigonal</b>	$BF_3$ $SO_3$ $NO_3^-$
$AB_2E$	2	1		 <b>angular</b>	$NO_2^-$ $SO_2$
$AB_4$	4	0		 <b>tetraédrica</b>	$CH_4$ $PO_4^{3-}$ $SO_4^{2-}$
$AB_3E$	3	1		 <b>Pirámide trigonal</b>	$NH_3$ $PCl_3$

Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
$AB_2E_2$	2	2		 <b>angular</b>	$H_2O$
$AB_5$	5	0		 <b>bipirámide trigonal</b>	$PCl_5$
$AB_4E$	4	1		 <b>balancín</b>	$SF_4$
$AB_3E_2$	3	2		 <b>forma de " T "</b>	$BrF_3$
$AB_2E_3$	2	3		 <b>lineal</b>	$XeF_2$

Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
$AB_6$	6	0		 <p><b>octaédrica</b></p>	$SF_6$
$AB_5E$	5	1		 <p><b>pirámide de base cuadrada</b></p>	$IF_5$
$AB_4E_2$	4	2		 <p><b>cuadrada</b></p>	$IF_4$

Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
$AB_7$	7	0		 <p data-bbox="1139 442 1564 485"><b>bipirámide pentagonal</b></p>	$IF_7$
$AB_6E$	6	1		 <p data-bbox="1139 735 1564 778"><b>octaedro distorsionado</b></p>	$XeF_6$
$AB_5E_2$	5	2		 <p data-bbox="1159 1035 1545 1078"><b>Pirámide pentagonal</b></p>	$XeOF_5^-$
$AB_5E_2$	5	2		 <p data-bbox="1246 1349 1458 1392"><b>pentagonal</b></p>	$XeF_5^-$

En resumen...

- Los pares electrónicos tienden a hacer mínimas las repulsiones
- Las geometrías ideales son:
  - Número de coordinación 2 → lineal
  - Número de coordinación 3 → trigonal
  - Número de coordinación 4 → tetraédrica
  - Número de coordinación 5 → bipirámide trigonal
  - Número de coordinación 6 → octaédrica
- La importancia de las repulsiones es  $\text{PNE-PNE} > \text{PNE-PE} > \text{PE-PE}$
- Cuando hay pares libres, la geometría se desvía de la ideal (ángulos de enlace menores)
- Los pares libres elegirán la posición más amplia (ecuatorial en **bpt**)
- Si las posiciones son equivalentes, los pares libres estarán en posición *trans* entre sí
- Los enlaces dobles ocupan mayor espacio que los sencillos
- Los pares de enlace con sustituyentes electronegativos ocupan menos espacio que los de los sustituyentes electropositivos

## Ejercicios:

Utilizando la TRPECP explica los siguientes ángulos de enlace de las siguientes moléculas.

a)	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
	$109.5^\circ$	$107.2^\circ$	$104.5^\circ$

b) En la molécula de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , los ángulos de enlace son  $\text{H}-\text{C}-\text{H} = 111.9^\circ$  y  $\text{F}-\text{C}-\text{F} = 108.3^\circ$ .

c)	$\text{NF}_3$	$\text{NH}_3$
	$102.3^\circ$	$107.2^\circ$

# Teoría del enlace de valencia (EV)

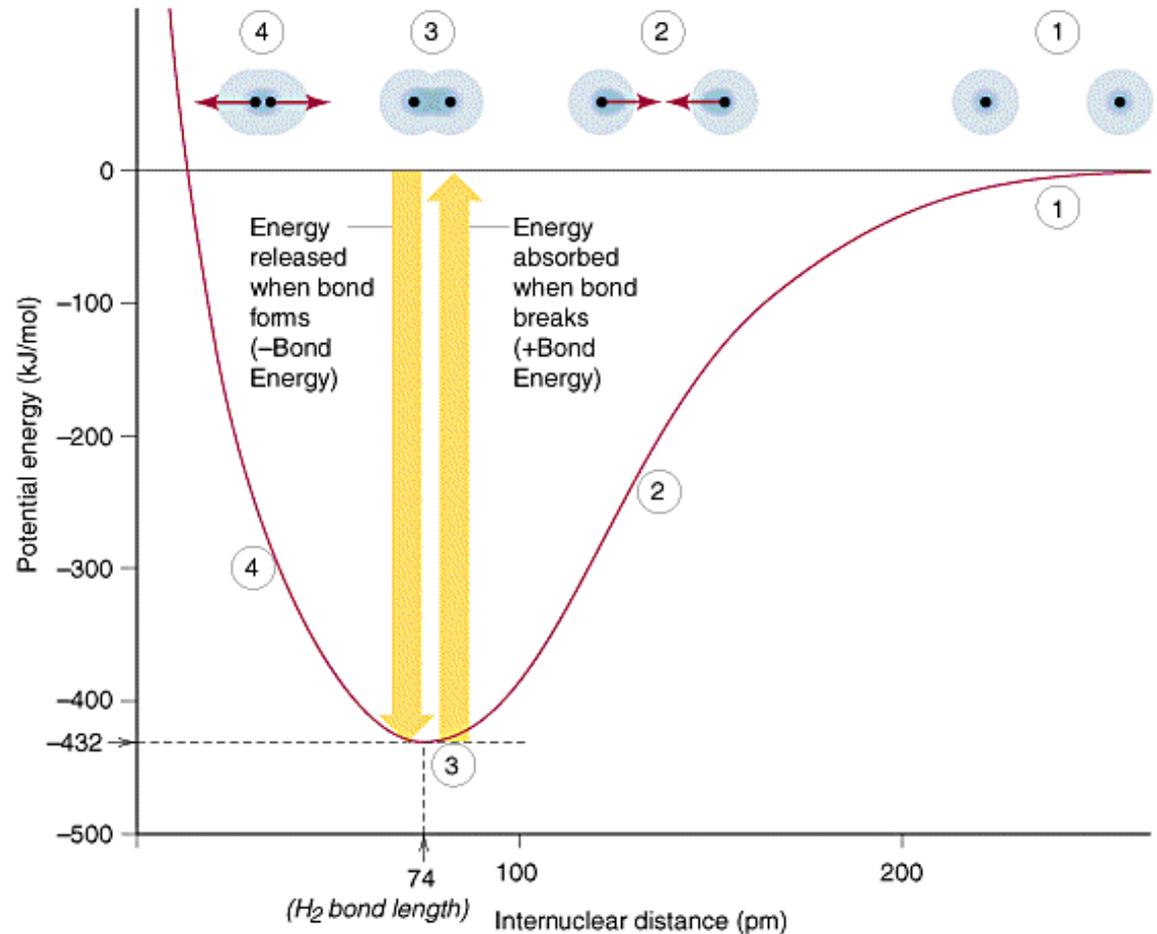
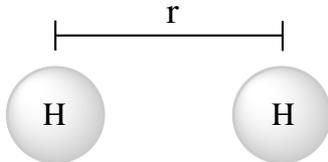
L. Pauling y H. London: Tratamiento mecánico-cuántico al modelo propuesto por Lewis

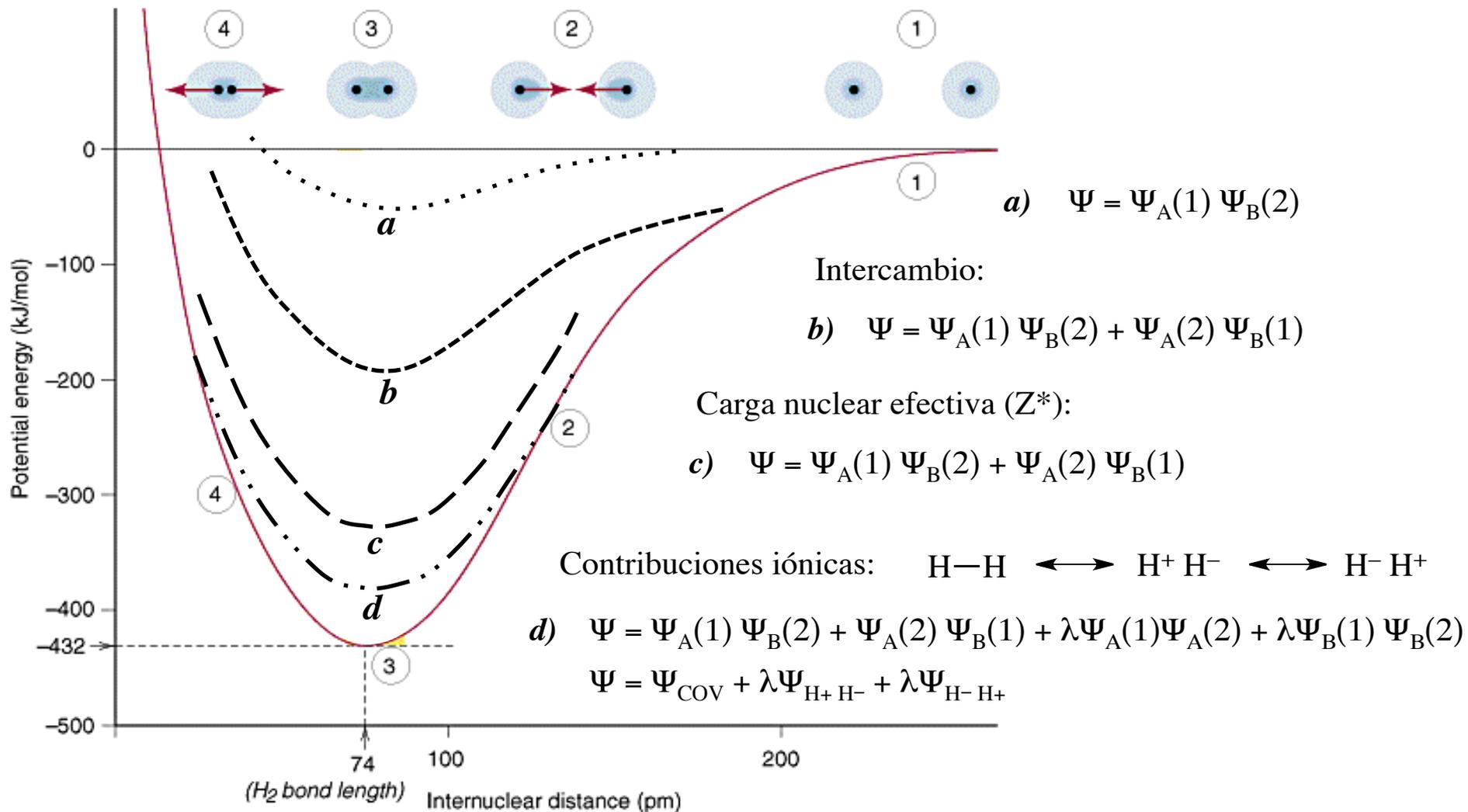
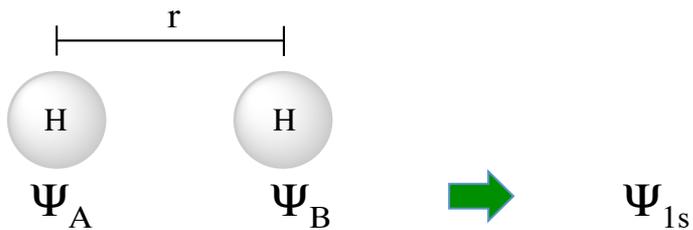
Enlace por pares de  $e^-$  (valencia) que se describe como un traslape de orbitales



Hibridación de orbitales (geometría de las moléculas)

Para la molécula de hidrógeno:

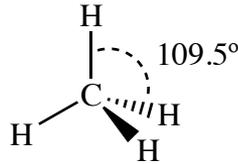




# Hibridación

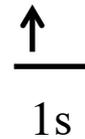
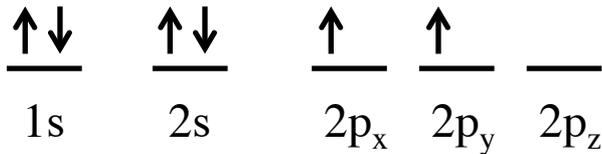
- Combinaciones lineales de orbitales “puros”

Considerar la molécula de **CH<sub>4</sub>**



C:  $1s^2 2s^2 2p^2$

H:  $1s^1$

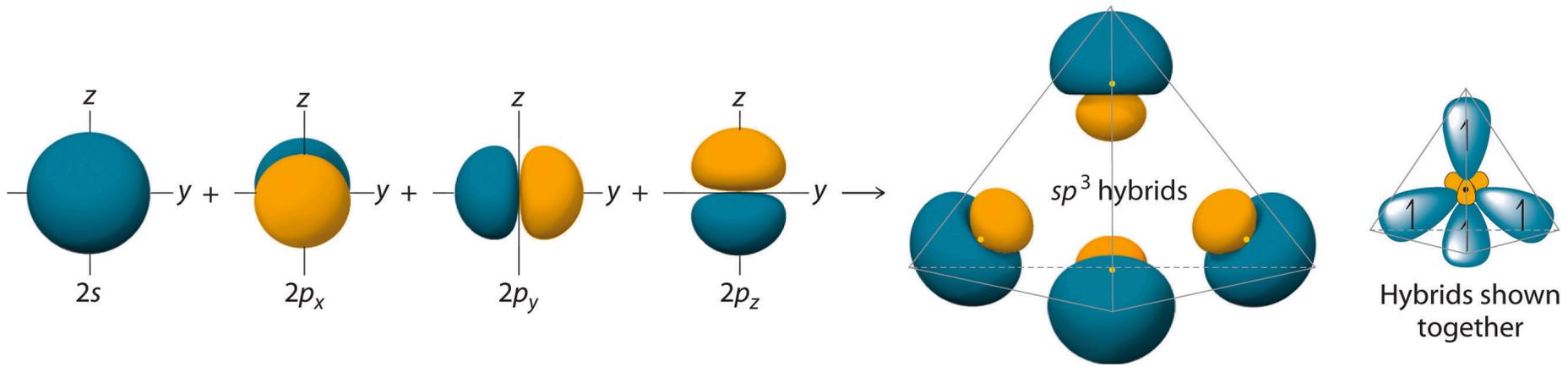


¿Sólo se aceptan 2 H?

Se hibrida el orbital 2s con los tres orbitales 2p



Se obtienen 4 orbitales híbridos  $sp^3$



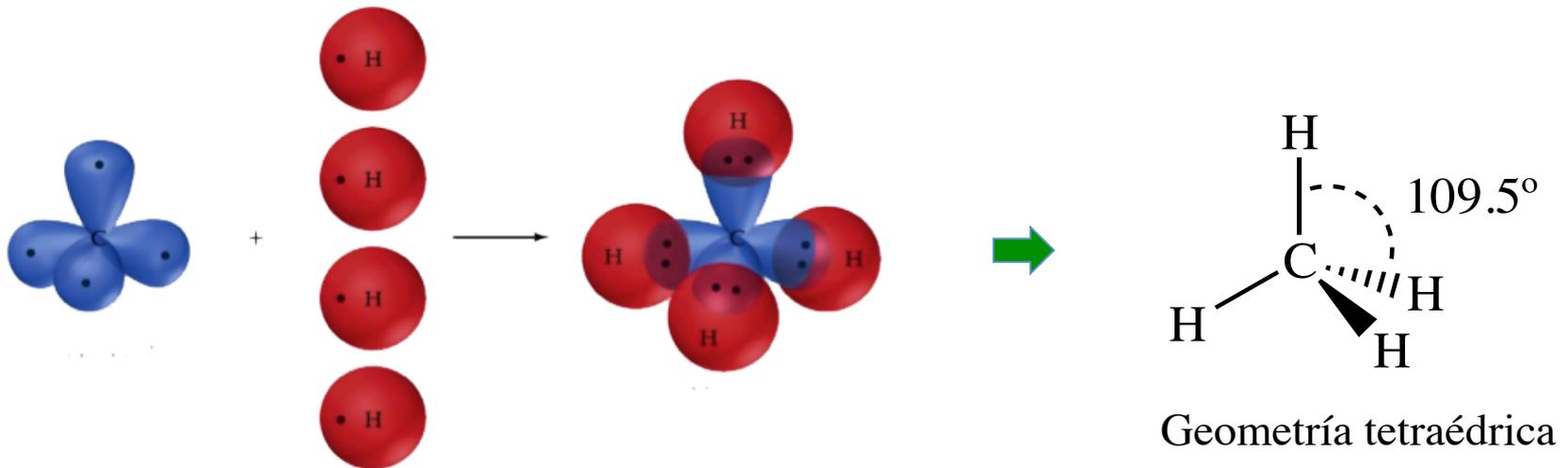
Las combinaciones que generan los 4 orbitales  $sp^3$

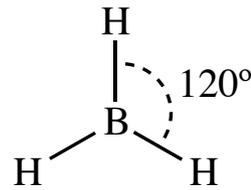
$$\Psi_1 = \frac{1}{2} [\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}]$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} [\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}]$$

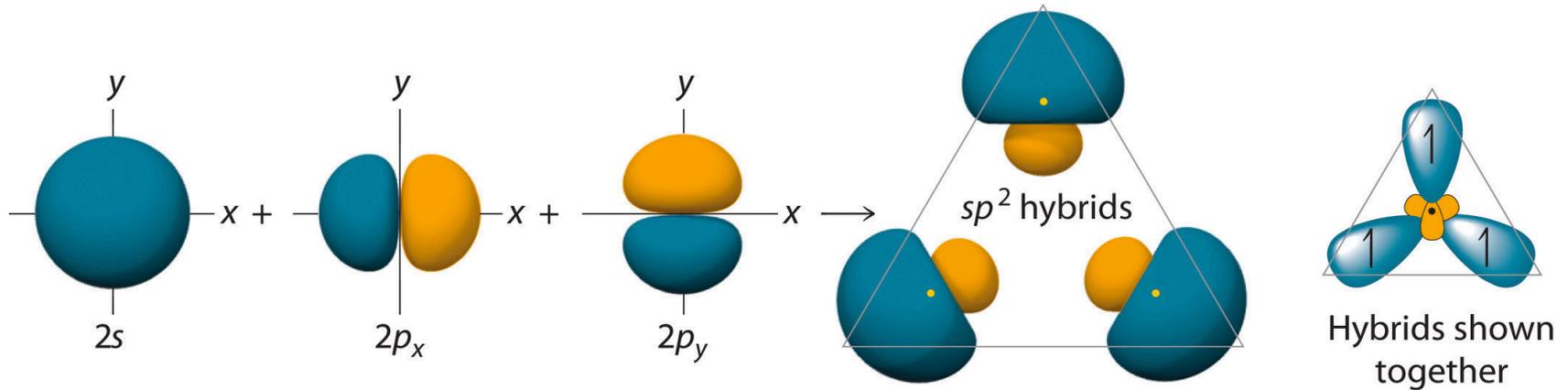
$$\Psi_3 = \frac{1}{2} [\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}]$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} [\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}]$$





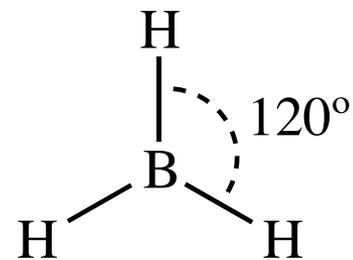
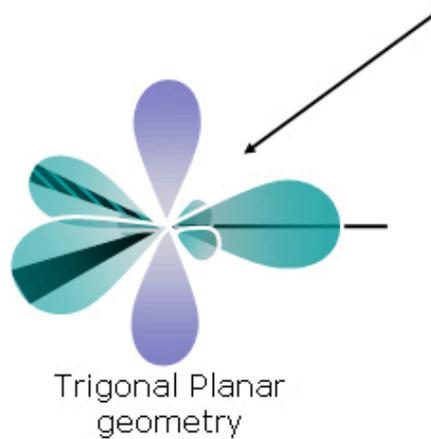
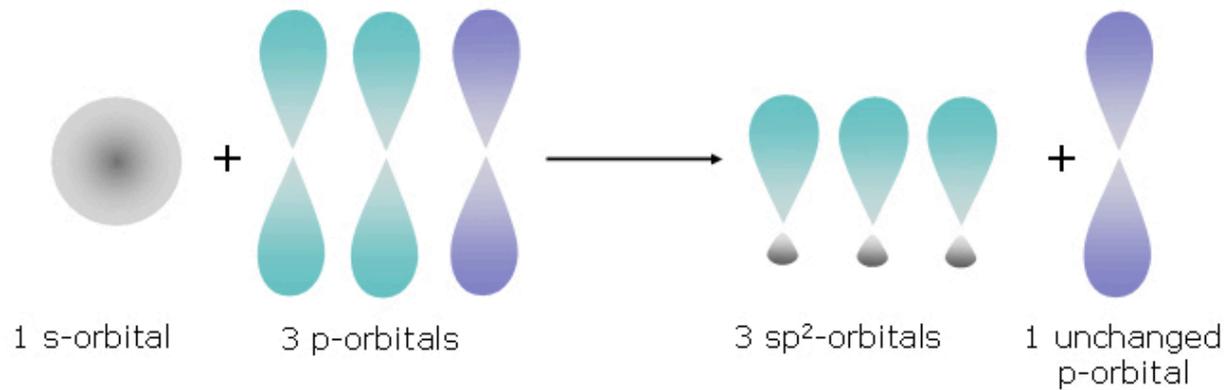
B: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>



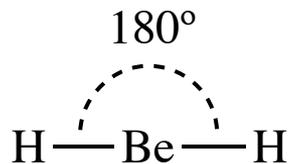
$$\Psi_1 = \sqrt{1/3} \Psi_s + \sqrt{2/3} \Psi_{p_x}$$

$$\Psi_2 = \sqrt{1/3} \Psi_s - \sqrt{1/6} \Psi_{p_x} + \sqrt{1/2} \Psi_{p_y}$$

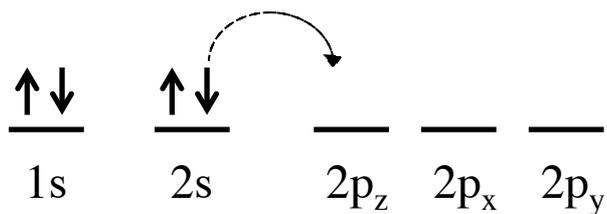
$$\Psi_3 = \sqrt{1/3} \Psi_s - \sqrt{1/6} \Psi_{p_x} - \sqrt{1/2} \Psi_{p_y}$$



Geometría trigonal



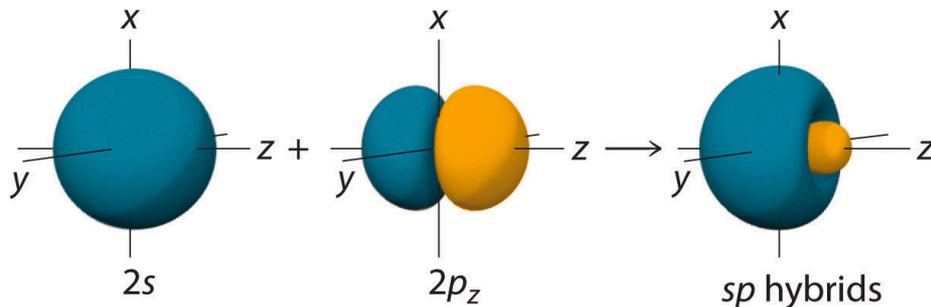
Be: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>



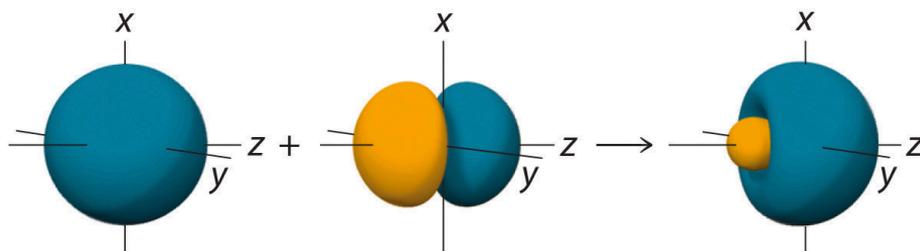
hibridación



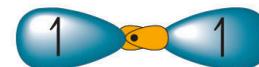
$$\Psi_1 = \sqrt{1/2} [\Psi_s + \Psi_{p_z}]$$



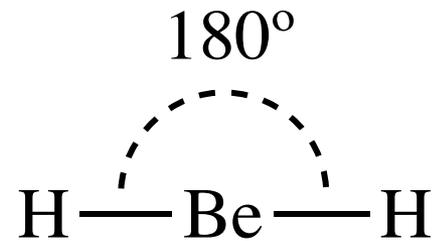
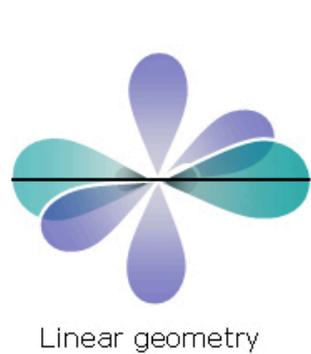
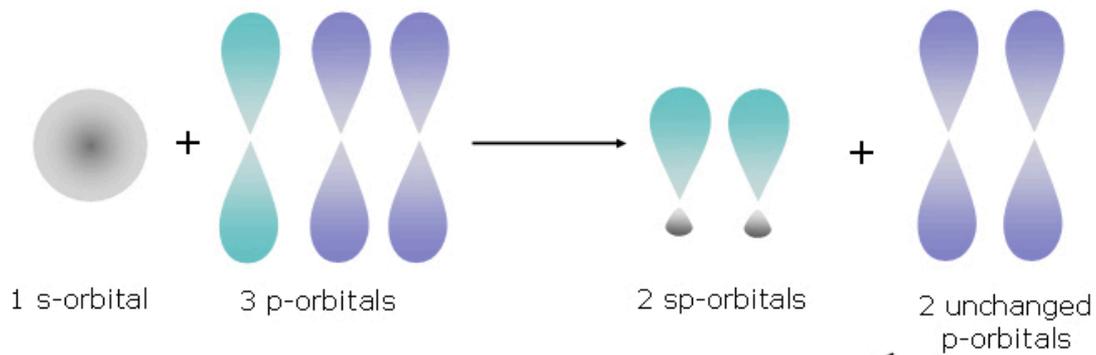
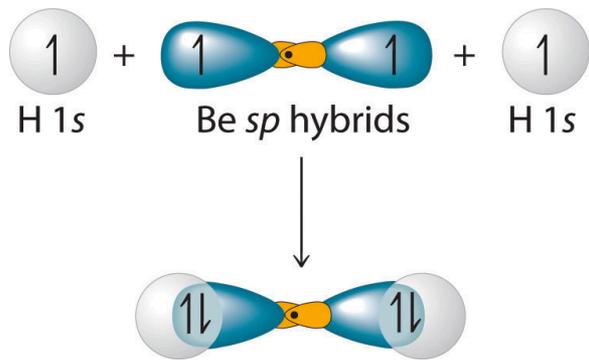
$$\Psi_2 = \sqrt{1/2} [\Psi_s - \Psi_{p_z}]$$



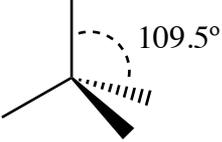
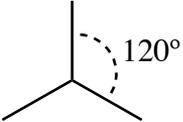
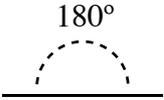
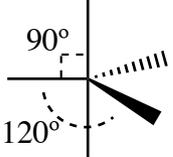
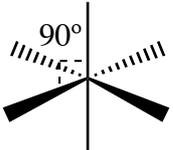
Hybrids shown together  
in cross-section



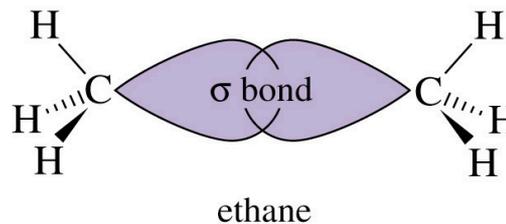
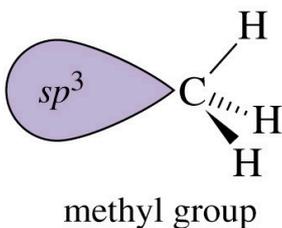
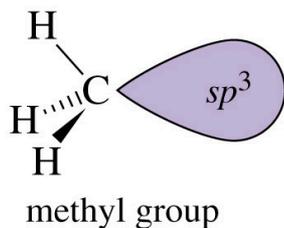
Schematic representation  
of hybrids shown together



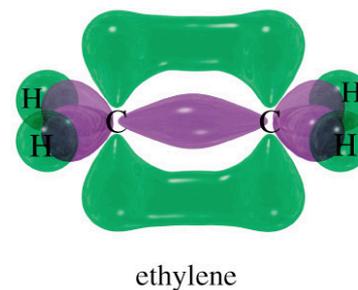
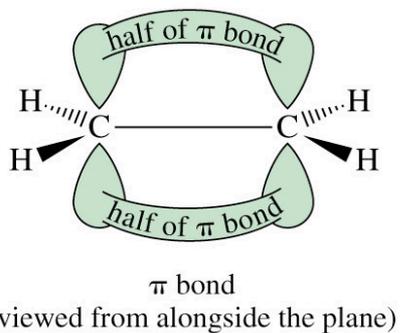
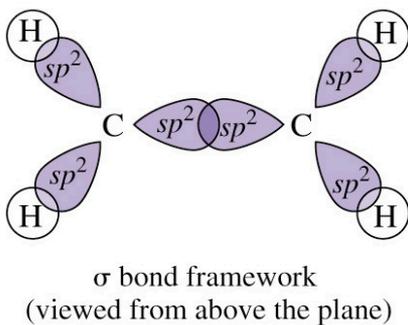
Geometría lineal

Hibridación	Geometría	Ángulo	Carácter s	Carácter p
$sp^3$	tetraédrica	 109.5 °	25 %	75 %
$sp^2$	trigonal	 120°	33 %	66 %
$sp$	lineal	 180°	50 %	50 %
$dsp^3$	bpt	 90°, 120°		
$d^2sp^3$	octaédrica	 90°		

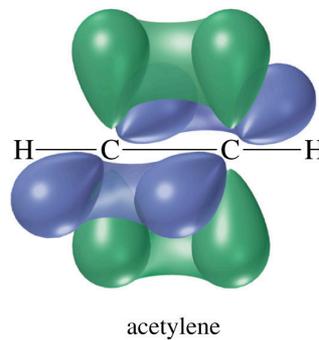
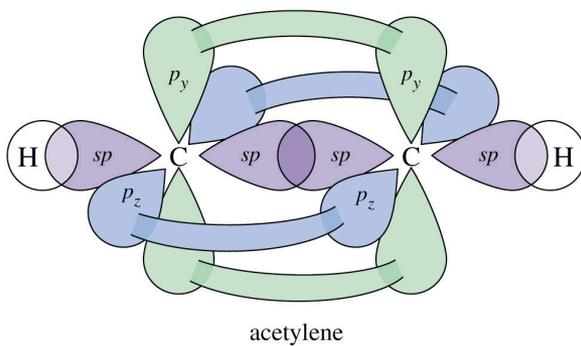
Etano:  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



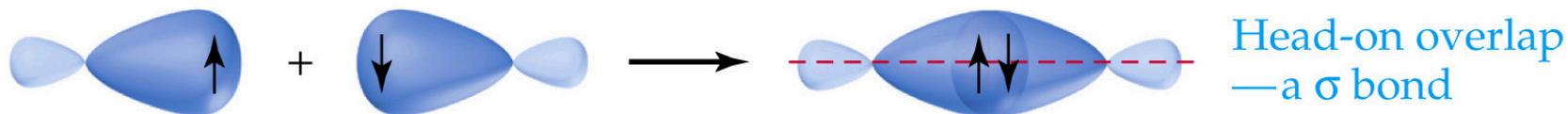
Etileno:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



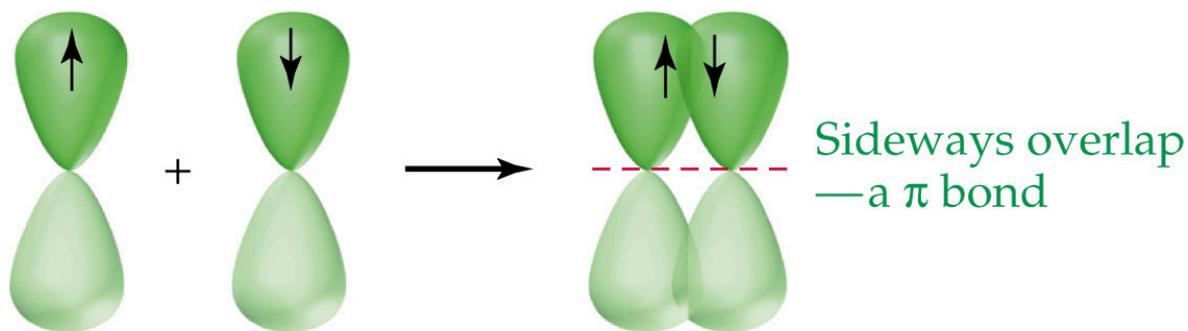
Acetileno:  $\text{CH}\equiv\text{CH}$



Enlace  $\sigma$ :



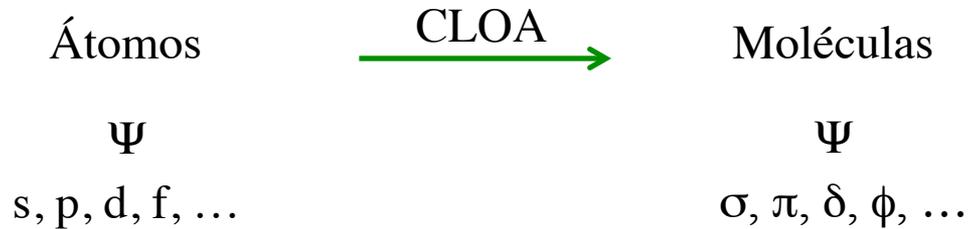
Enlace  $\pi$ :



hibridación	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
enlace	—	=	≡
Fuerza del enlace	→		
Distancia de enlace	←		

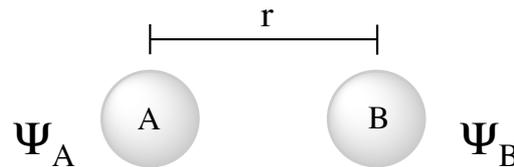
# Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

- Se deriva de la teoría cuántica
- CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)



- Principio de exclusión de Pauli
- Regla de Hund

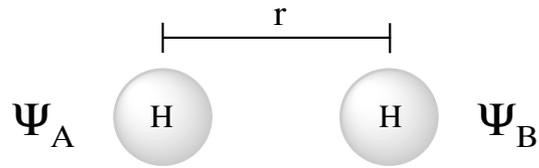
Para una molécula A — B, se combinan dos OA para obtener dos OM:



$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad \longrightarrow \quad b = \text{bonding (enlace)}$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad \longrightarrow \quad a = \text{antibonding (antienlace)}$$

Para un sistema de dos electrones ( $H_2$ ), la función de onda total es el producto de las funciones para cada electrón:



$$\Psi_b(1) = \Psi_A(1) + \Psi_B(1)$$

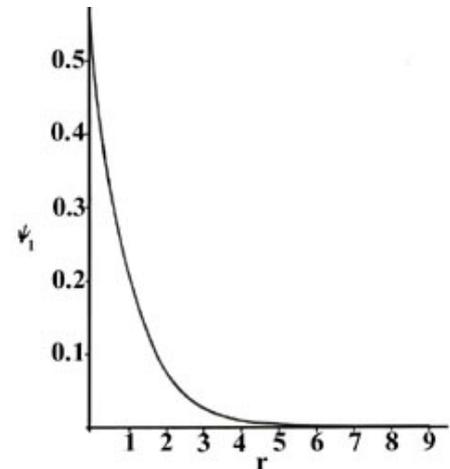
$$\Psi_b(2) = \Psi_A(2) + \Psi_B(2)$$

$$\Psi(1, 2) = \Psi_b(1) \Psi_b(2) = [\Psi_A(1) + \Psi_B(1)] [\Psi_A(2) + \Psi_B(2)]$$

$$\Psi(1, 2) = \underbrace{\Psi_A(1) \Psi_A(2) + \Psi_B(1) \Psi_B(2)}_{\text{iónicas}} + \underbrace{\Psi_A(1) \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \Psi_B(1)}_{\text{covalentes}}$$

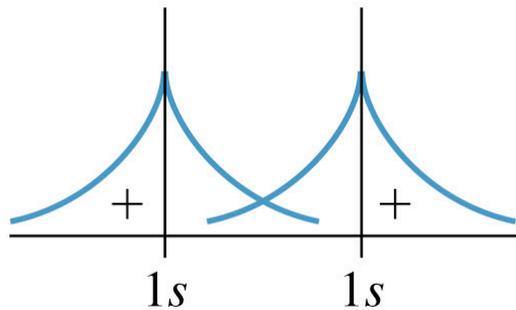
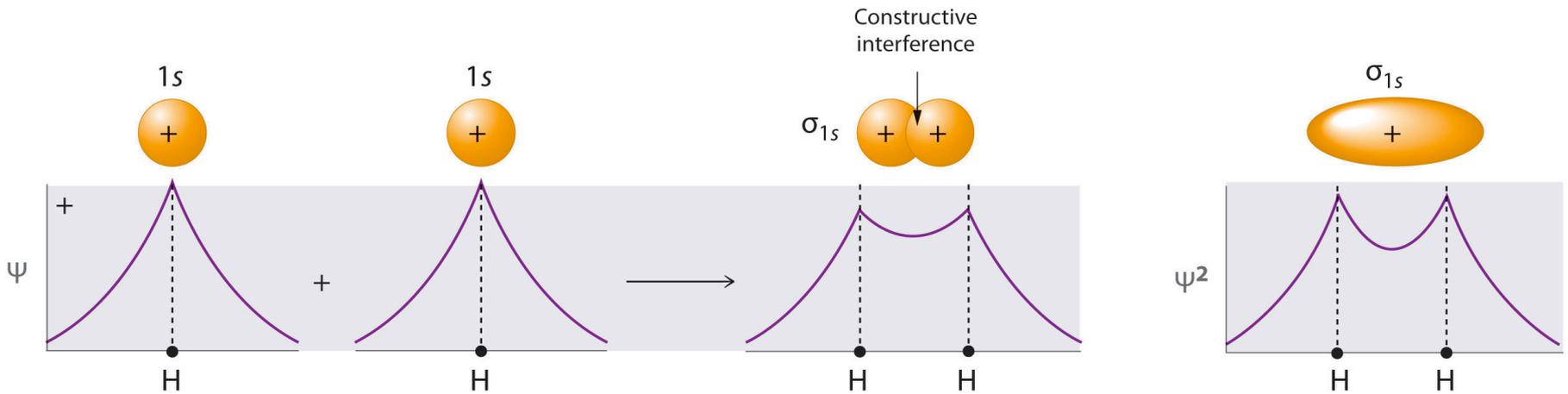
¿Cómo se ven las funciones  $\Psi_b$  y  $\Psi_a$ ?

$\Psi_{1s}$  →



# Molécula de hidrógeno (H<sub>2</sub>)

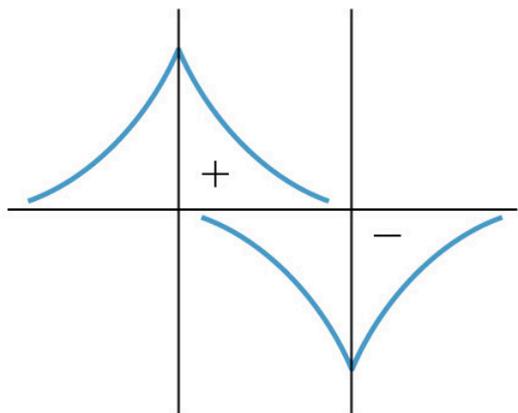
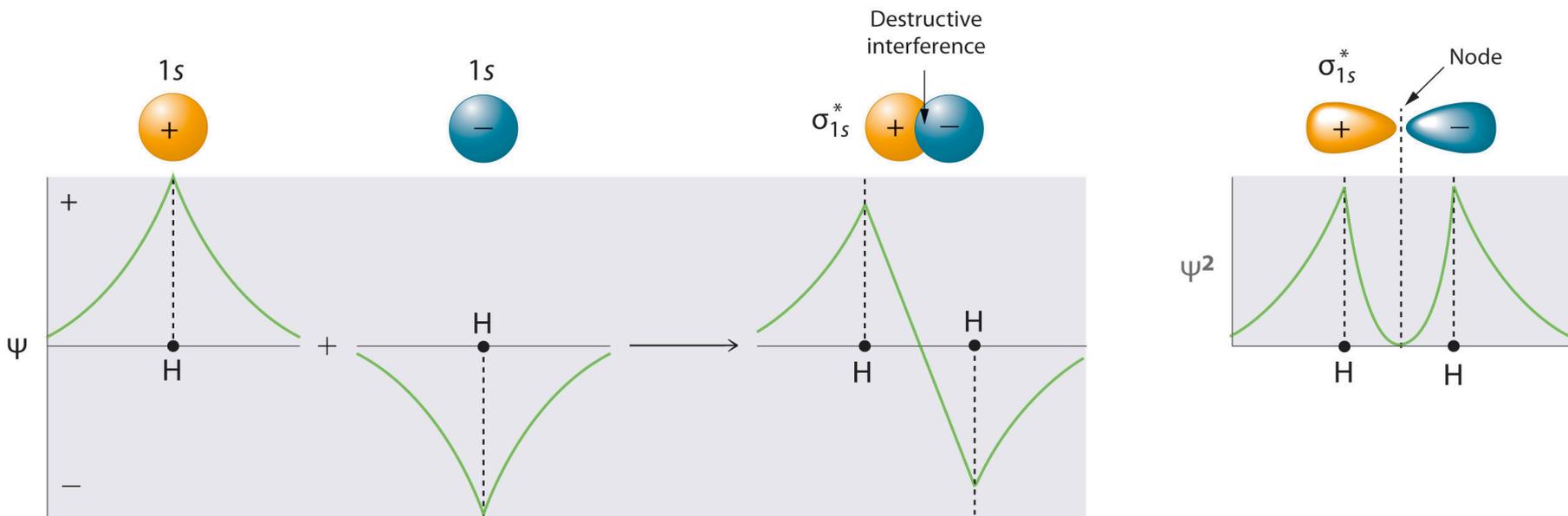
**Función de enlace:**  $\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B$



$$\Psi_b^2 = (\Psi_A + \Psi_B)^2$$
$$\Psi_b^2 = \Psi_A^2 + \underbrace{2\Psi_A\Psi_B}_{\text{Traslape positivo}} + \Psi_B^2$$

S(+)

**Función de antienlace:**  $\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$

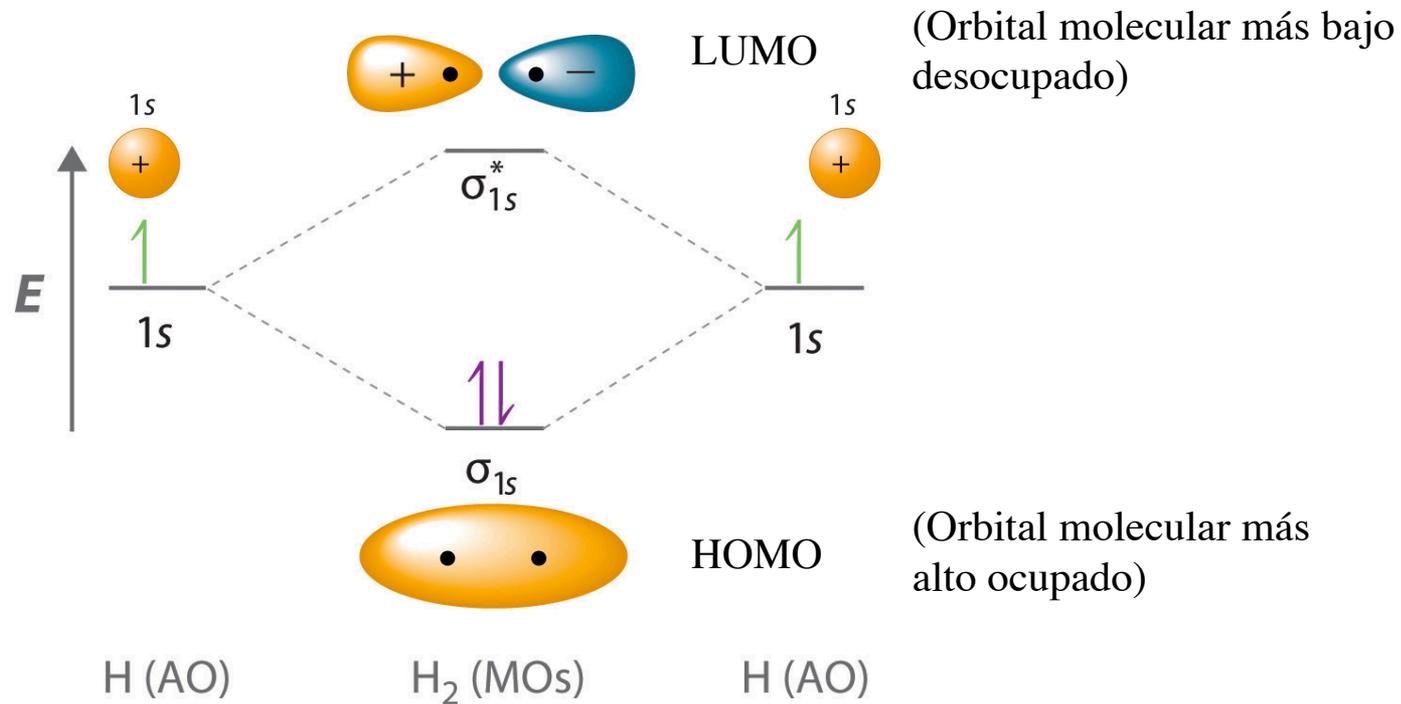


$$\Psi_b^2 = (\Psi_A - \Psi_B)^2$$

$$\Psi_b^2 = \Psi_A^2 - \underbrace{2\Psi_A\Psi_B}_{\text{Traslape negativo}} + \Psi_B^2$$

Traslape negativo  
S(-)

# Diagrama de Orbitales Moleculares:



Orden de Enlace (OE):

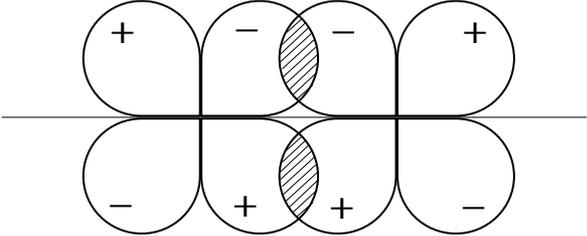
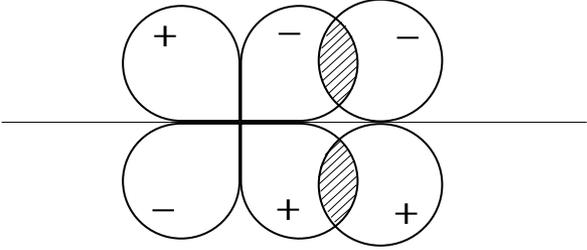
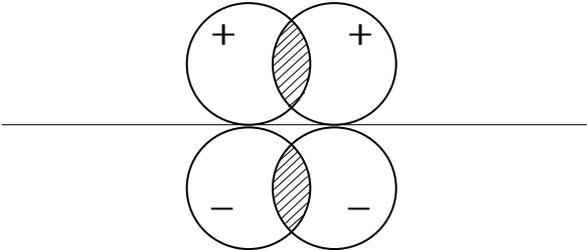
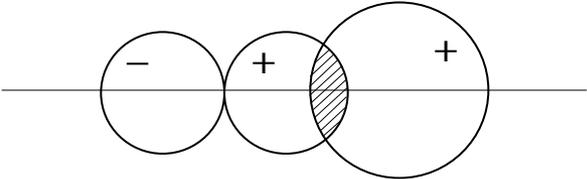
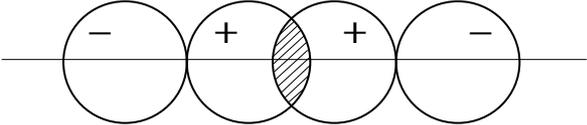
$$OE = \frac{1}{2}(N_b - N_a)$$

$N_b$  = número de electrones de enlace

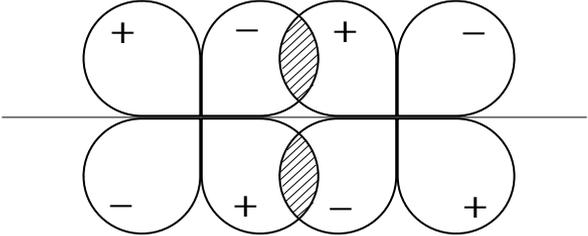
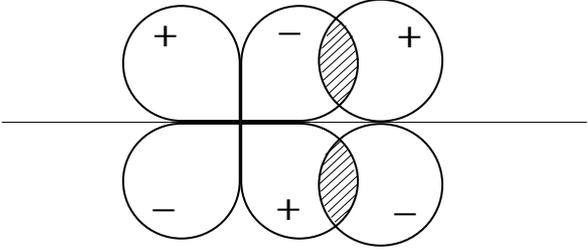
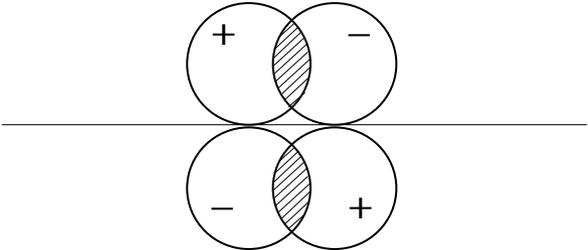
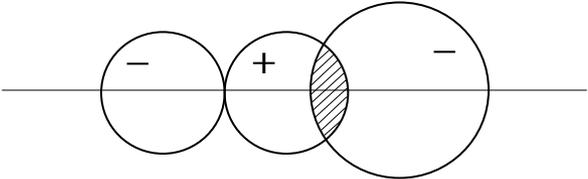
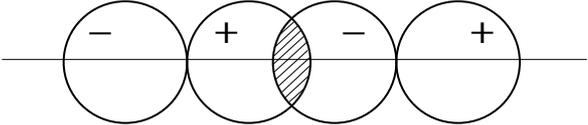
$N_a$  = número de electrones de antienlace

$$OE (H_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \quad \rightarrow \quad H - H$$

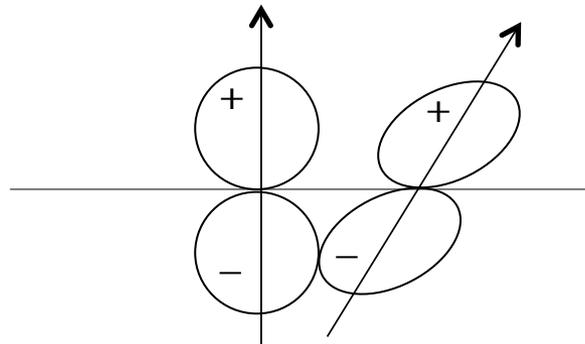
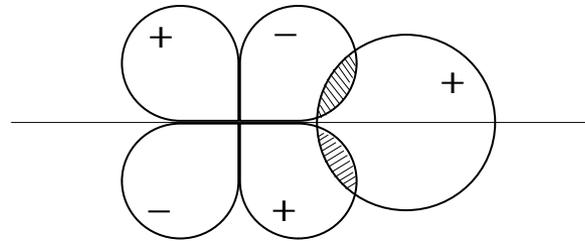
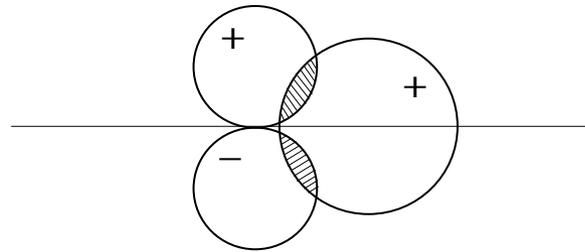
Traslape positivo ( $S > 0$ )



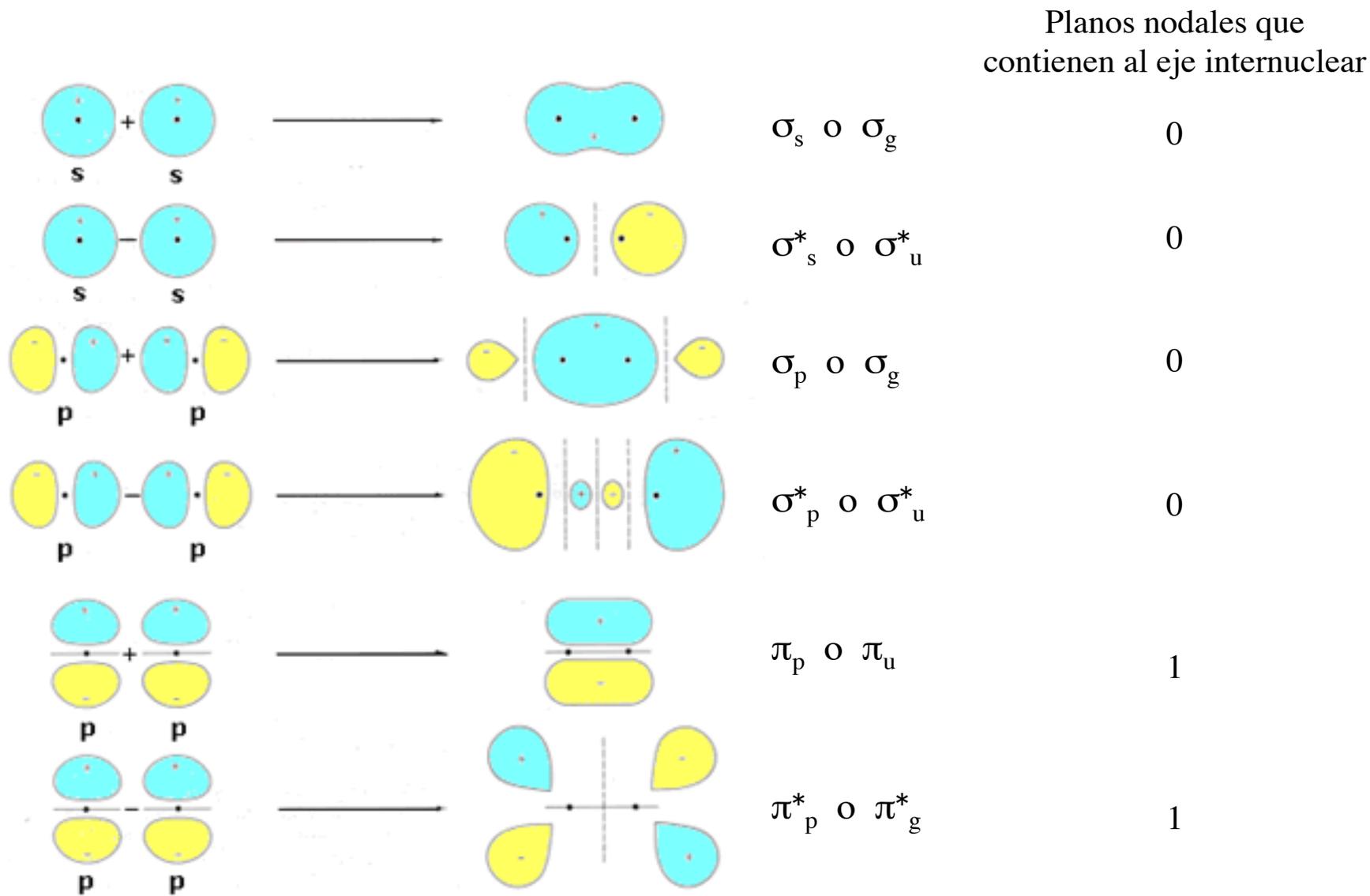
Traslape negativo ( $S < 0$ )



# Ausencia de traslape ( $S = 0$ )

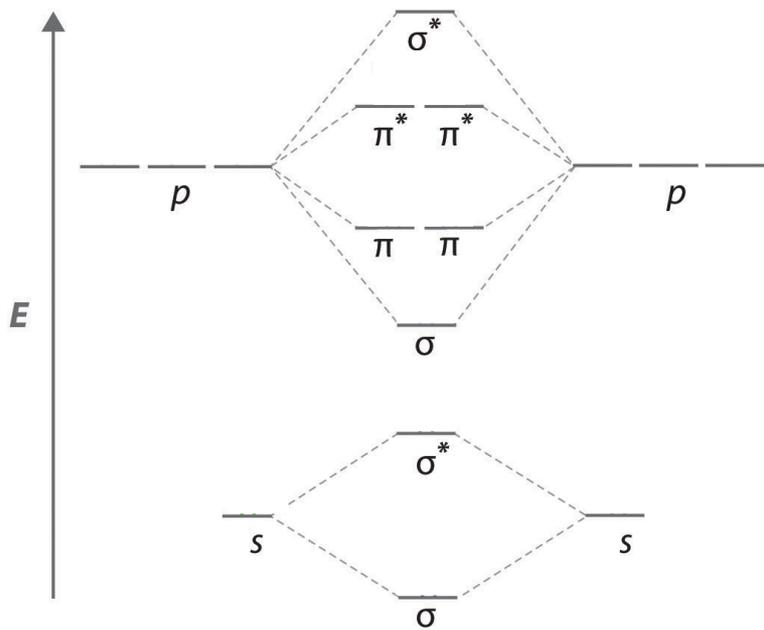


# Simetría de los orbitales moleculares (OM) formados a partir de orbitales atómicos (OA):



Las etiquetas *g* (*gerade, par*) y *u* (*ungerade, impar*) son etiquetas de simetría, respecto a la inversión.

## Moléculas homonucleares:



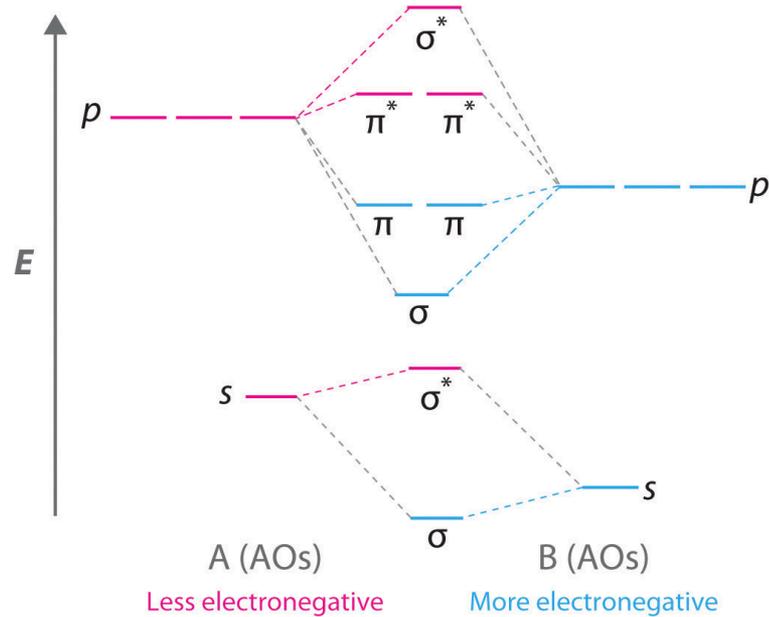
H<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>

F<sub>2</sub>

## Moléculas heteronucleares:

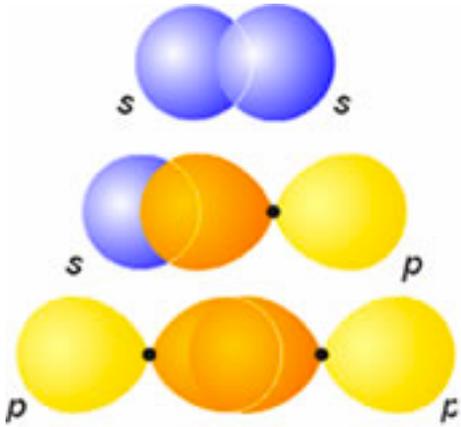


CO

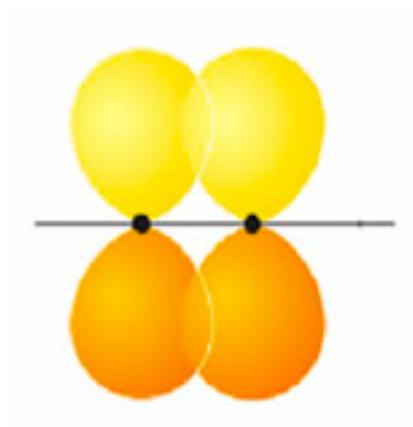
NO

HF

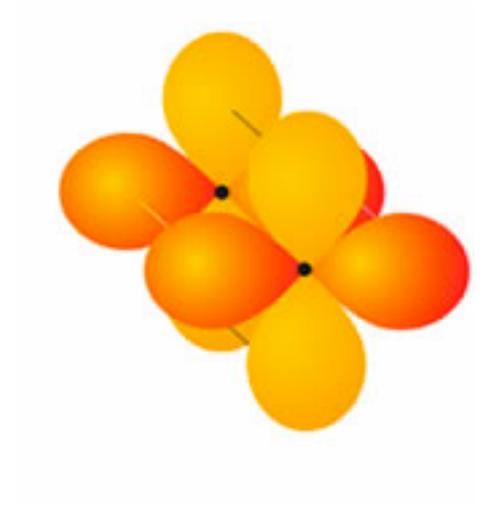
## Interacciones $\sigma$ , $\pi$ y $\delta$ :



Interacción  $\sigma$

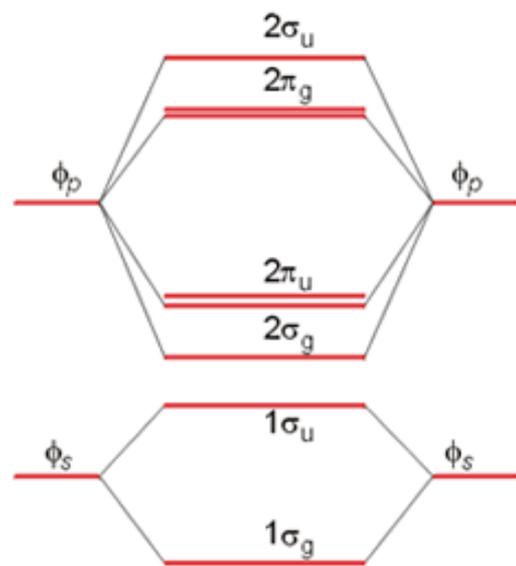
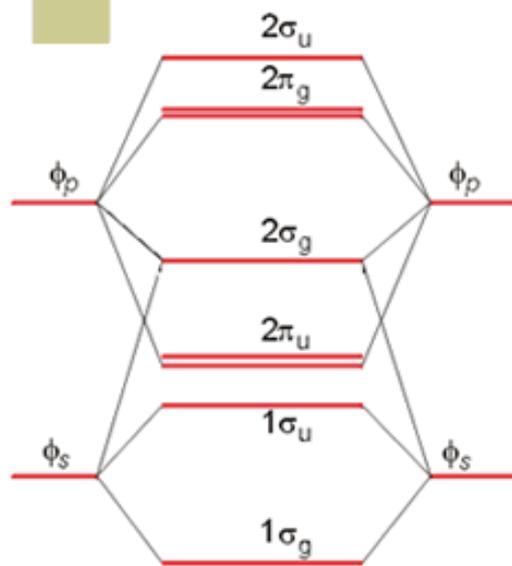
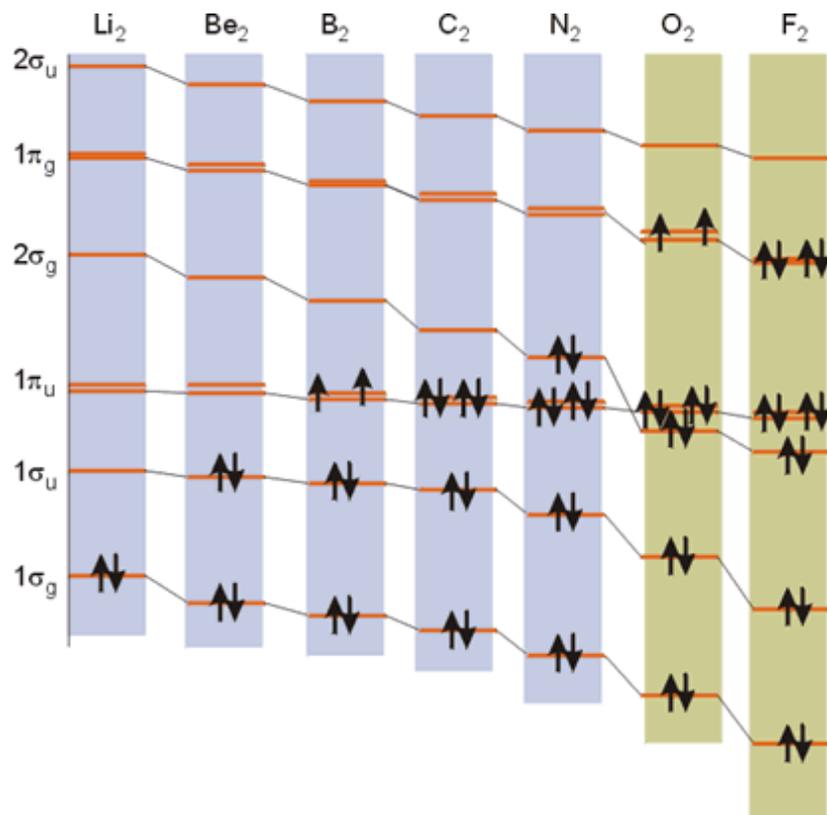


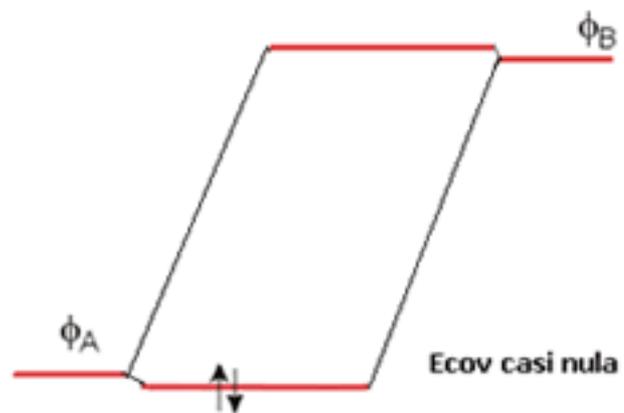
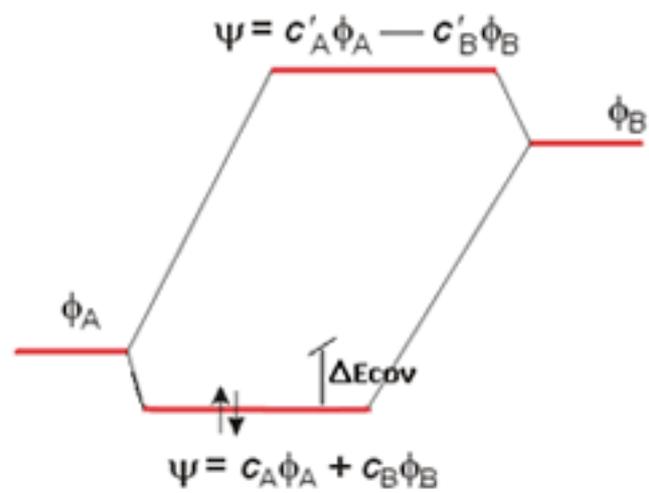
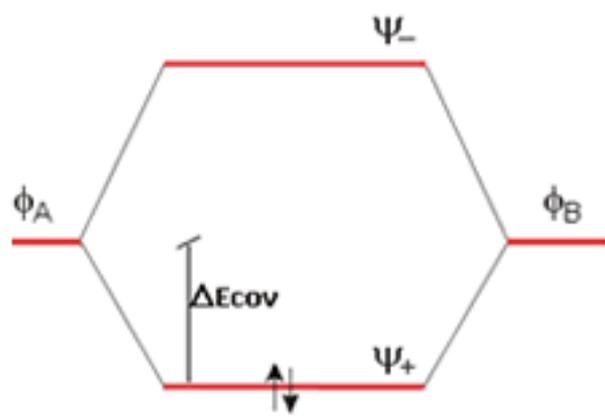
Interacción  $\pi$



Interacción  $\delta$

¡FIN!





Ecov casi nula