

Capítulo 6. El enlace químico I

Objetivos:

- Introducir el concepto de enlace químico (iónico y covalente) mediante la sencilla teoría de Lewis
- Profundizar en el formulismo de esta teoría con el fin de familiarizar al alumno con los conceptos de “carga formal”, formación de dobles y triples enlaces, valencia extendida, etc. que serán de enorme utilidad en teorías más avanzadas sobre el enlace químico.
- Predecir la forma de las moléculas haciendo uso de la sencilla teoría de la “repulsión de pares de electrones de la capa de valencia” (RPECV o VSEPR)
- Generalizar los resultados obtenidos a fin de relacionarlos con teorías más complejas sobre el enlace, con la hibridación de los OA y la direccionalidad de los híbridos.

Una **molécula** es un conjunto finito de átomos unidos entre sí mediante enlaces químicos. →

● **Tipos de enlaces**

● **Enlace Iónico**

Los compuestos iónicos se forman entre elementos electropositivos y elementos electronegativos en sus formas iónicas y se presentan como una red cristalina tridimensional con los iones unidos fuertemente mediante interacciones electrostáticas o enlaces iónicos (ley de Coulomb). *(No pueden identificarse moléculas individuales, toda la red es, en sí misma, una gigantesca molécula.)*

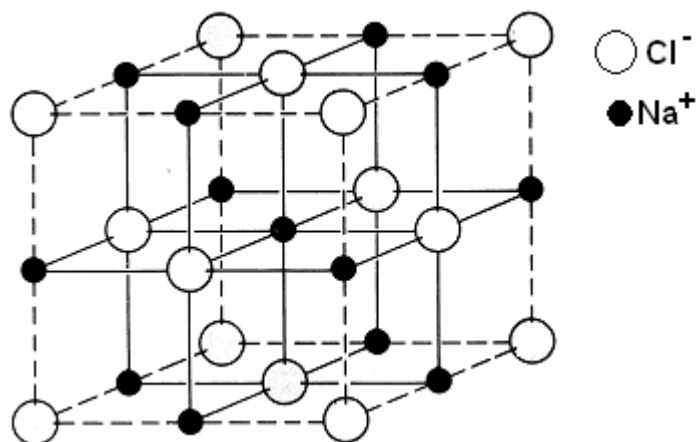
● **Enlace Covalente**

Entre elementos electronegativos la formación de las moléculas se produce por compartición de electrones entre sus núcleos. Los átomos de estas moléculas están unidos mediante enlaces covalentes. La materia formada por moléculas con enlaces covalentes pueden presentarse en cualquiera de los tres estados de agregación materiales (gas, líquido, sólido). Naturaleza cuántica Química Cuántica.

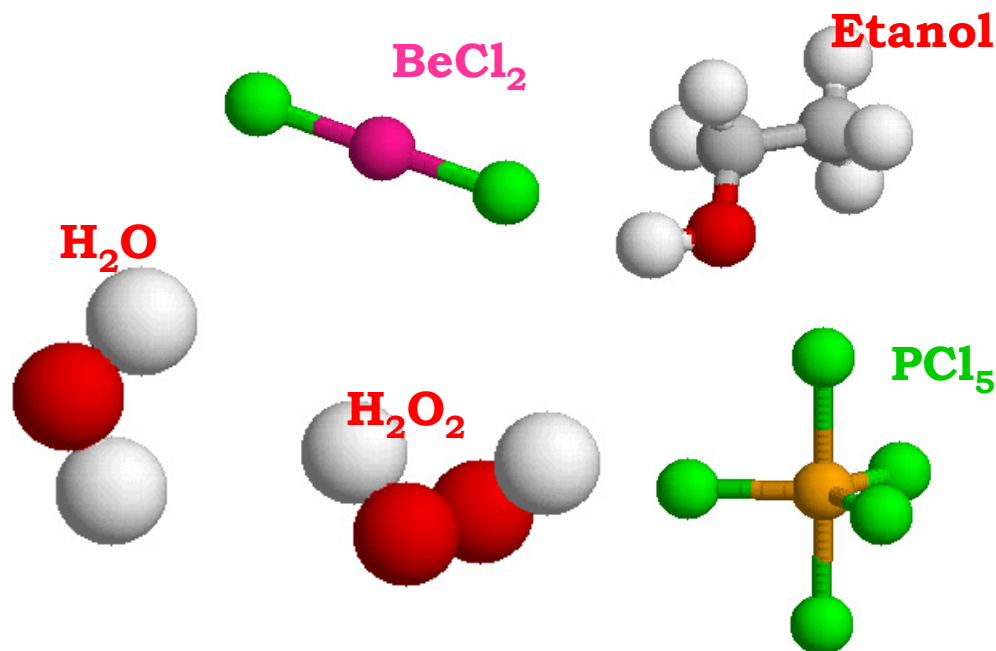
● **Enlace Metálico**

La compartición de electrones entre elementos electropositivos da lugar a sólidos tridimensionales con “*propiedades metálicas*” cuyos átomos están unidos mediante Enlace Metálico

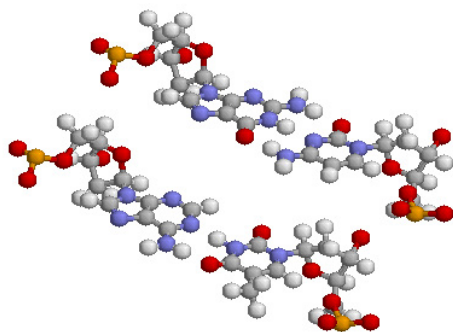
MOLÉCULAS Y ENLACES



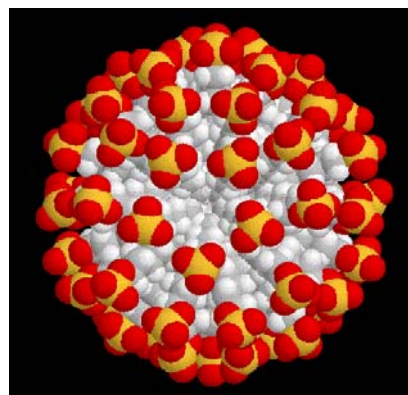
Red iónica de NaCl



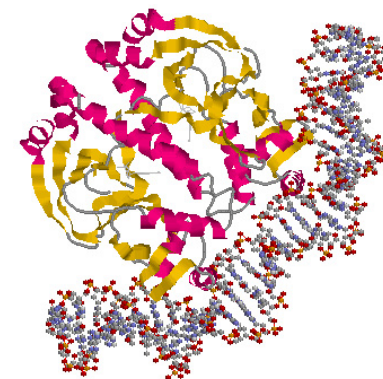
Asociaciones moleculares:



Pares de bases (ADN)



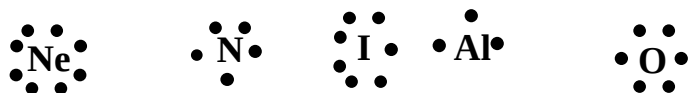
Micela



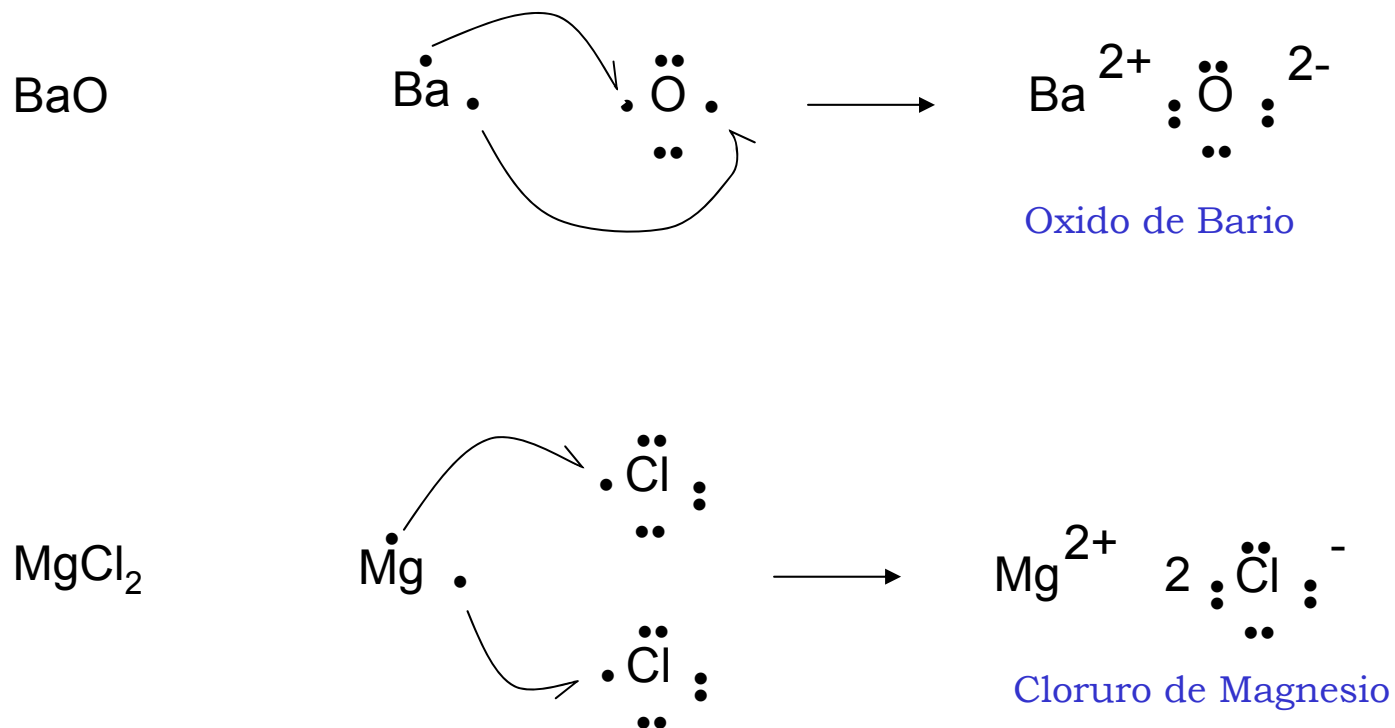
Proteína-ADN

El enlace químico-1

Símbolos de Lewis de átomos :



● Enlace iónico



Estructuras de Lewis de compuestos iónicos

La formación del enlace iónico implica transferencia de carga entre átomos y formación de iones.

• Formación de los compuestos iónicos

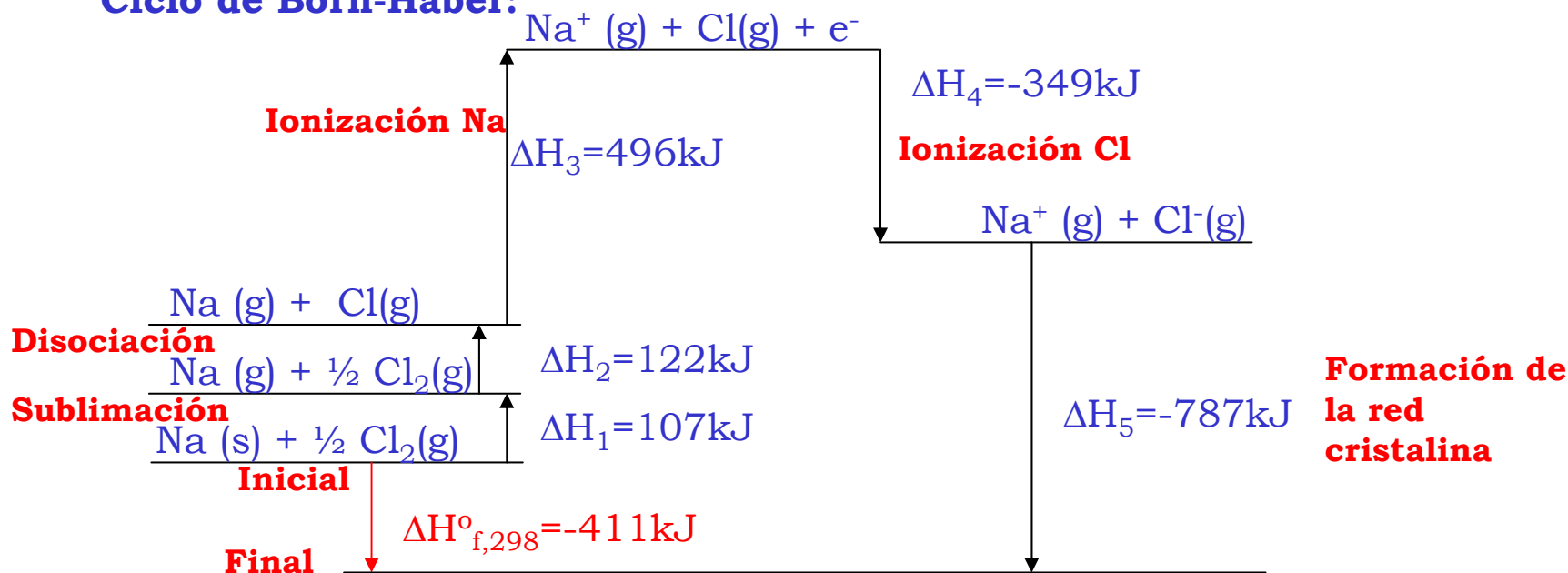
Entalpía de formación: $\Delta H_{f,298}^{\circ}$

Ejemplo: NaCl



Energía de Red. La energía desprendida cuando los iones gaseosos totalmente separados, positivos y negativos, se unen para formar un mol de un compuesto sólido

Ciclo de Born-Haber:

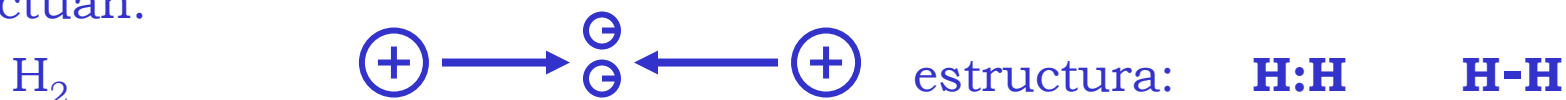


¿Por qué se forma el MgCl_2 y no el MgCl ? Importancia de la **Energía de Red**

● Enlace Covalente

● Modelo de Lewis

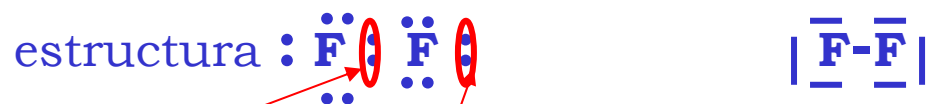
El enlace covalente entre dos átomos se forma porque **ambos comparten un par de electrones**, cada uno proveniente de cada uno de los átomos que interactúan.



Regla del Octeto: Los átomos se unen entre sí compartiendo electrones de forma que adquieran una capa de valencia de ocho electrones similar a la de los gases nobles. Excepción del H que es similar al He.

- Ejemplo: F_2

F: $1s^2 2s^2 2p^5$; 7 e de valencia, debe adquirir 1 compartiéndolo



entre los dos átomos de F hay un enlace sencillo
Par de electrones enlazantes
Par de electrones solitarios o no enlazantes

El enlace químico-1

- Ejemplo: O_2
O: $1s^2 2s^2 2p^4$ 6 e de valencia, debe adquirir 2 compartiéndolos



entre los dos átomos de O hay un enlace doble

- Ejemplo: N_2
N: $1s^2 2s^2 2p^3$ 5 e de valencia, debe adquirir 3 compartiéndolos



entre los dos átomos de N hay un enlace triple

Nota: El modelo de Lewis no es capaz de discriminar la diferente naturaleza de los dos enlaces del O_2 y los tres del F_2 . Una explicación racional a este comportamiento se dará más tarde mediante la Química Cuántica

• Estructuras de Lewis en moléculas heteronucleares y poliatómicas

• Ejemplo: Escribir las estructuras de Lewis de las moléculas formadas por la combinación binaria de F con H, O, N y C.

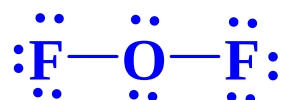
• F = 7 e de valencia; debe adquirir 1 compartiéndolo

• H: 1 e de valencia; debe adquirir 1 (no cumple regla del octete) compartiéndolo



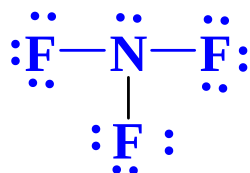
• O: 6 e de valencia, debe adquirir 2 compartiéndolos

Estructura de Lewis

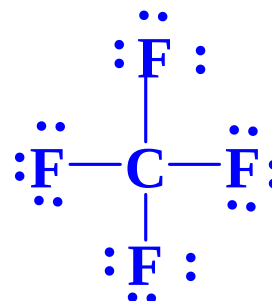


• N: 5 e de valencia, debe adquirir 3 compartiéndolos

Estructura de Lewis



• C: $1s^2 2s^2 2p^2$; 4 e de valencia, debe adquirir 4 compartiéndolos



- **Definiciones**

Átomo central: Aquel que tiene más electrones compartidos con otros átomos, O, N, C.

Ligandos o átomos periféricos. El resto de los átomos de la molécula.

En el F, O, y N la valencia en el compuesto, 1, 2 y 3, respectivamente coincide con la valencia de su configuración fundamental, número de electrones desapareados.

En el C la valencia en el compuesto es la de su estado excitado de valencia, .. $2s^1 2p^3$.

Carga formal de un átomo: Es el número de electrones de valencia en el átomo libre menos el número de electrones de par solitario sobre el átomo menos el número de enlaces del átomo

- Ejemplo: Tetrafluoruro de carbono: CF_4

Carga formal sobre el átomo de C: $q(C) = 4 - 4 = 0$;

Carga formal sobre el átomo de F: $q(F) = 7 - 6 - 1 = 0$

- Ejercicio: Escribir la fórmula de Lewis del anión NCO-

Posibilidades: a) $[N=C=O]^-$ b) $[C=N=O]^-$ c) $[C=O=N]^-$

Cargas formales en la **estructura a:**

$$q(N) = 5 - 4 - 2 = -1; \quad q(C) = 4 - 0 - 4 = 0; \quad q(O) = 6 - 4 - 2 = 0$$

Cargas formales en la **estructura b:**

$$q(N) = 5 - 0 - 4 = +1; \quad q(C) = 4 - 4 - 2 = -2; \quad q(O) = 6 - 4 - 2 = 0$$

Cargas formales en la **estructura c:**

$$q(N) = 5 - 4 - 2 = -1; \quad q(C) = 4 - 4 - 2 = -2; \quad q(O) = 6 - 0 - 2 = +2$$

La estructura **a** es la que tiene la mejor distribución de carga y por tanto la que se tomará como estructura representativa

El enlace químico-1

- **Regla:** El átomo central de una estructura (con enlaces covalentes) debe ser el átomo más electropositivo.

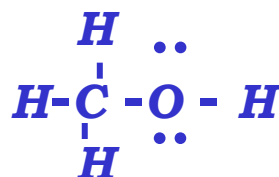
Los átomos de H ocupan siempre posiciones terminales.

- Ejemplos: a) CH_3OH ; b) CH_3COH ; c) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

- a) El átomo central es el carbono, 4 enlaces

El oxígeno, con dos enlaces, debe estar unido al átomo central y a un hidrógeno

Los otros tres hidrógenos forman con el átomo central el resto de los cuatro enlaces

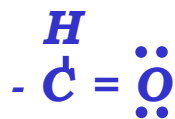


- b) Hay dos átomos de C que deben ser tomados como los dos centrales

Uno de ellos es una estructura $-\text{CH}_3$ como en el ejercicio anterior

Se dispone de 3 átomos para este grupo, C, O, H con 5 pares de electrones (3 de C, 6 de O y 1 de H)

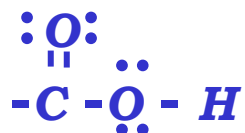
La unión mediante enlace entre el O y el H llevaría al incumplimiento de la regla del C o del O



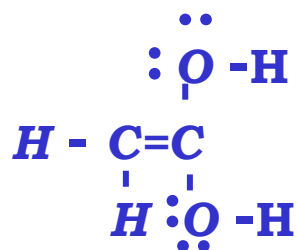
La existencia de un **doble enlace C=O** es la solución

El enlace químico-1

- c) Igual que en el caso anterior, hay dos átomos centrales, C, unidos entre si. Uno de ellos puede ser un grupo $-\text{CH}_3$ ya estudiado. El otro es el grupo $-\text{CO}_2\text{H}$, grupo carboxílico. Estos cuatro átomos tienen un total de 8 pares de electrones de valencia que se pueden distribuir de la siguiente estructura de Lewis

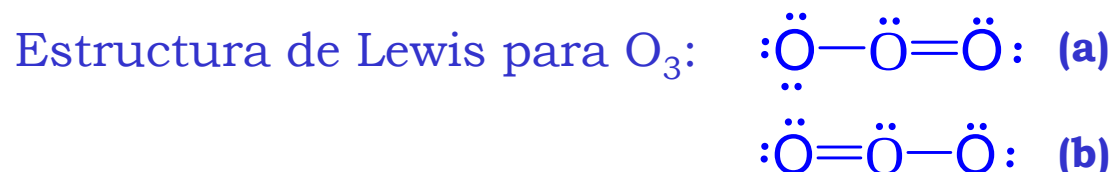


También es posible un cambio de posición del doble enlace, de manera que la distribución sea $(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2)$



En el primer caso el grupo funcional es un ácido, en el segundo caso es un dialcohol insaturado. Son dos compuestos distintos con la misma fórmula empírica; son isómeros

- **El concepto de resonancia**

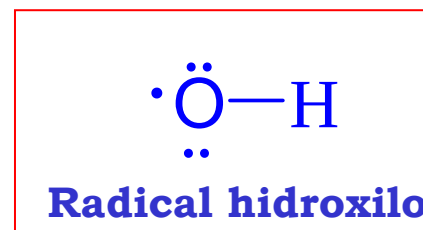
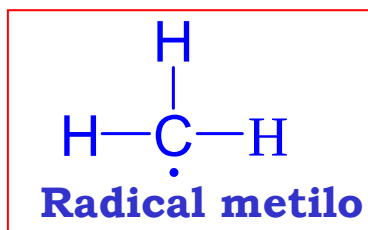
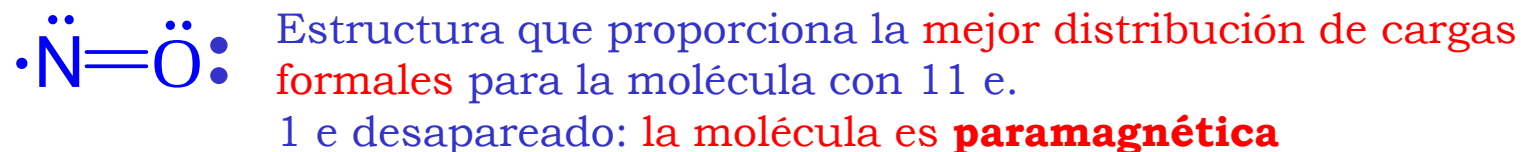


Los resultados indican que los dos enlaces O-O son parcialmente dobles e iguales.

La verdadera estructura es un **híbrido** de las dos formas **a** y **b** que son formas resonantes equivalentes (ambas contribuyen por igual a la estructura real)



- **Especies con un número impar de electrones**



- **Estructuras de Lewis de moléculas hipervalentes** (octetes extendidos)

El O y el S pertenecen al mismo grupo → igual n° electrones de valencia, 6.

SF₂ y OF₂ son **isoelectrónicas** → **igual estructura de Lewis**.

Hexafluoruro de azufre, SF₆ → un S con seis enlaces →

12 electrones en la capa de valencia → **incumple la “regla del octete”**

El N y el P pertenecen al mismo grupo → igual n° electrones de valencia, 5.

NF₃ y PF₃ son **isoelectrónicas** → **igual estructura de Lewis**.

Pentafluoruro de fósforo, PF₅ → un P con cinco enlaces →

10 electrones en la capa de valencia → **incumple la “regla del octete”**

En la teoría de Lewis, las moléculas de átomos con **más de 4 enlaces se llaman hipervalentes**.

S y P pertenecen al tercer periodo. Sólo los átomos situados en el 3er periodo o superior pueden ser “hipervalentes”

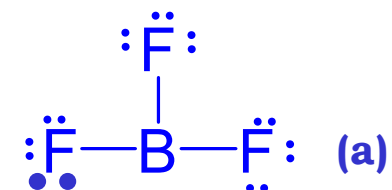
Nota: La regla del octete obedece al n° de electrones posibles que el elemento puede tener en la capa de valencia. Para los elementos del 2° periodo ($n=2$), solo pueden ser 8 (2s y 6p). Para los elementos con orbitales nd vacíos en la capa de valencia, el número de electrones que **pueden acomodar a su alrededor es superior a ocho**. Esta explicación forma parte de la teoría de Enlaces de Valencia, ya que en la Teoría de Lewis no es una teoría de Química Cuántica, ni contempla la existencia de los OA.

El enlace químico-1

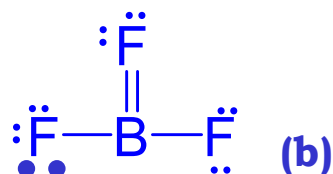
- **Estructuras de Lewis de moléculas con átomos hipovalentes** (octetes incompletos). Ácidos y Bases de Lewis

El B (y todos los elementos de su grupo), $1s^2 2s^2 2p^1$, solo tiene 3 electrones de valencia → Solo tiene 3 electrones para compartir

Trifluoruro de Boro: BF_3 . El B solo está rodeado por 6 e y no por 8.

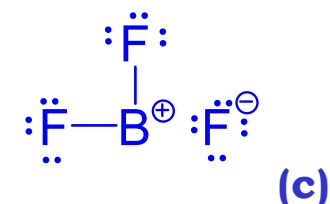


Tiene la posibilidad de **aceptar 2e de par solitario de otro átomo..** ,
del Flúor molecular



Dadas las electronegatividades relativas del F y del B, la **contribución de la forma b es muy pequeña**. Hay tres formas resonantes b equivalentes, cada una tiene el = con un átomo de flúor distinto.

También es posible plantear la estructura de la forma iónica **c**. Hay tres formas resonantes b equivalentes, cada una tiene el anión con un átomo de flúor distinto.

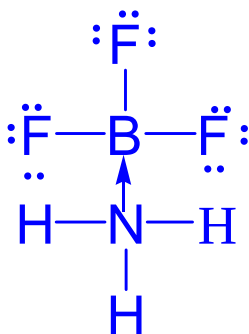


Los resultados indican que la molécula es un híbrido de resonancia de las tres formas a, b y c. **La contribución mayoritaria es la de la forma a**

El enlace químico-1

- De otros átomos o moléculas

del N del amoníaco:



Enlace N-B es enlace covalente dativo o coordinado.

La subunidad que cede el par de electrones es una base de Lewis

La subunidad que acepta el par de electrones es un ácido de Lewis

Reglas para escribir estructuras de Lewis

- Ejemplo. Escribir la/s estructura/s de Lewis del anión perclorato

(O(2); Cl(7) $\rightarrow$ Cl₂O₇ ; +H₂O $\rightarrow$ Cl₂O₈H₂ $\rightarrow$ ClO₄H $\rightarrow$ **ClO₄⁻ anión perclorato**)

1. El Cl es el átomo central, los O son los átomos periféricos

2. Electrones de valencia:

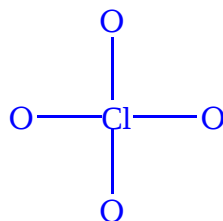
$$\text{Cl} \text{ ---- } 7 \times 1 = 7$$

$$\text{O} \text{ ---- } 6 \times 4 = 24$$

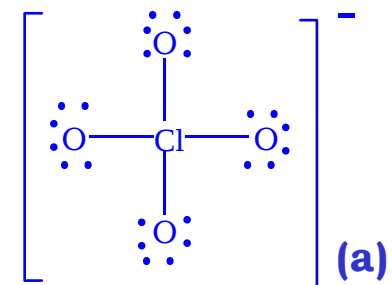
$$\text{Anión} \text{ ---- } 1 = \underline{1}$$

$$32$$

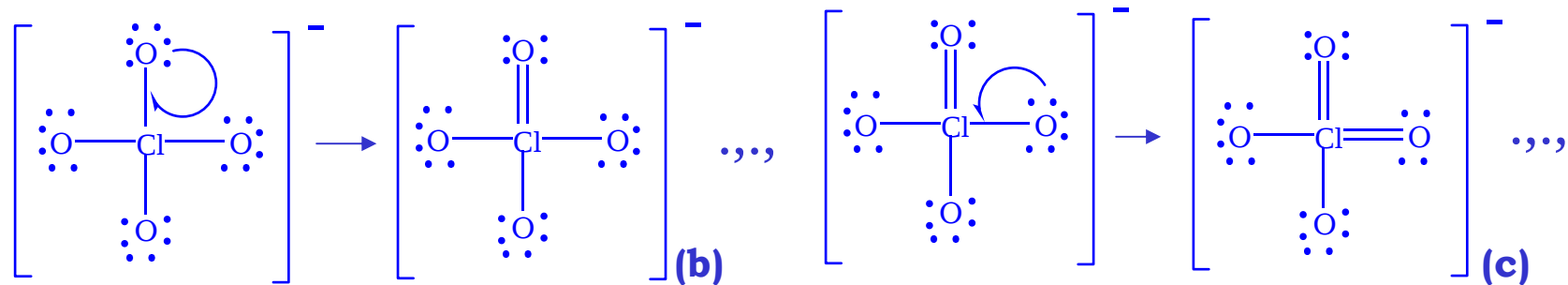
3.



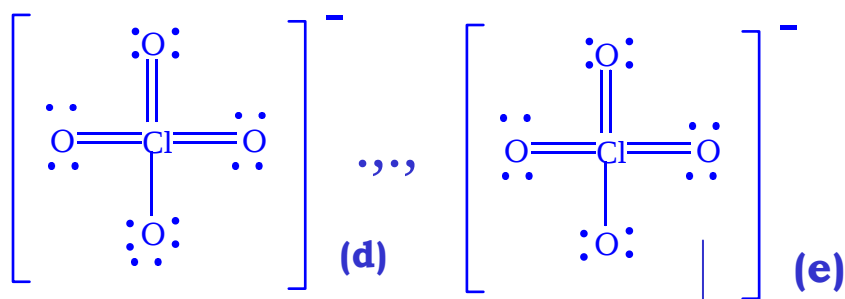
4. $32 - 8 = 24$



5.



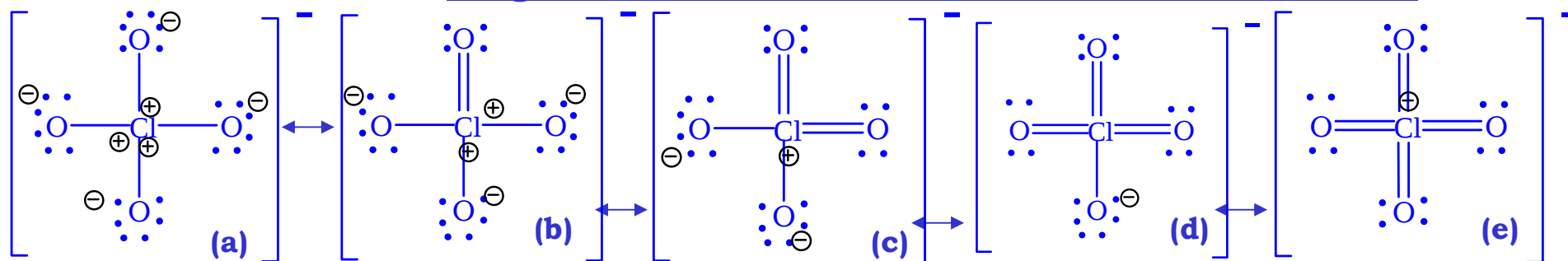
El enlace químico-1



Todas las estructuras de Lewis a, b, c, d, e, .. etc. podrían ser posibles para el anión perclorato. Realmente la molécula es un intermedio ponderado de todas ellas. No todas contribuyen por igual a la estructura real molecular. Son formas resonantes no equivalentes

¿Cuál de ellas es la que tiene mayor contribución? La que tenga una distribución de cargas formales más acorde con las electronegatividades atómicas

• Cargas formales en las estructuras de Lewis, a, b, c...



a, b, c son estructuras poco probables que dejan al Cl como Cl^{3+} , Cl^{2+} y Cl^{+} . Tampoco la forma **e**, tiene una distribución de carga muy aceptable.

De las formas b, c y d hay además las formas resonantes equivalentes.

La forma **d** es la que tiene una distribución de carga más acorde con las electronegatividades de los elementos y es la que tiene un mayor peso en el promedio. Es la estructura representativa del anión*.

La situación real son 4 enlaces **parcialmente dobles**, con la carga negativa parcialmente repartida por los cuatro átomos de oxígeno

***Nota:** Hay que tener en cuenta que el anión proviene de la ionización del ácido perclórico HClO_4
4802. J. Donoso-2008-2009

El enlace químico-1

● **Propiedades de los enlaces moleculares**

- **Orden de enlace:** número de pares de electrones compartidos entre dos átomos.

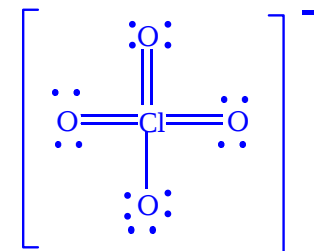
1----- F_2 , C-C de CH_3-CH_3

2----- O_2 , C=C de CH_2-CH_2

3 ----- N_2 , $C\equiv C$ CH-CH

Si la molécula presenta varias formas resonantes, depende de la importancia relativa de cada una de ellas.

En el anión perclorato, el enlace ClO, tiene carácter fuertemente doble, pero no totalmente doble ($1+3/4$)



- **Distancia de enlace:** distancia entre los núcleos de los átomos que forman el enlace.

Molécula	Enlace	Distancia/Å	Molécula	Enlace	Distancia/Å
H_2	H-H	0,74	HCl	H-Cl	1,27
F_2	F-F	1,44	HBr	H-Br	1,41
Cl_2	Cl-Cl	1,99	O_2	O=O	1,21
I_2	I-I	2,67	N_2	$N\equiv N$	1,09
HF	H-F	0,92	CO	$C\equiv O(*)$	1,13

El enlace químico-1

Relación entre distancias de enlace (Å) y orden de enlace en moléculas con los mismos átomos:

Elemento	Orden de enlace		
	sencillo	doble	triple
O	1,32	1,21	
N	1,42	1,30	1,09
C	1,48	1'34	1,20
S	2,08	1,90	

En primera aproximación, la distancia de enlace en las moléculas puede estimarse mediante la suma de los radios covalentes de sus átomos:

- Ejemplo: Radio covalente del H = 0,37 Å . Enlace sencillo H-H
Radio covalente del Cl = 0,99 Å. Enlace sencillo Cl-Cl.
Longitud del enlace simple Cl-H = 1,36 Å.

Nota: la longitud de enlace Cl-H es realmente 1,26 Å, lo que da una idea de la contribución de la forma iónica en la molécula de HCl.

El enlace químico-1

- **Energía de enlace:** Energía necesaria para romper un mol de enlaces covalentes en una especie gaseosa.

Energías de enlace (kcal/mol):

	H	C	N	O	P
H	104,6				
C	98,88	83,52(-)			
		146,88(=)			
		194,00 (≡)			
N	93,12	73,20(-)	39,12(-)		
		147,12(=)	98,16(=)		
		213,60 (≡)	227,04 (≡)		
O	111,1	86,40(-)	37,68	35,04 (-)	
		178,32(=)		119,28(=)	
F	135,6	116,16	64,8	44,4	37

Las energías de enlace dependen ligeramente de la molécula que se considere. La rotura del enlace OH en el metanol es 436,8 kJ/mol, en el agua 463,4 kJ/mol

Las energías de enlace, la distancia de enlace y el orden de enlace son magnitudes directamente relacionadas y son indicativas de la fortaleza de la unión entre dos átomos en una molécula

El enlace químico-1

- Ejemplo: Estimación de la entalpía de formación del agua a partir de las energías de enlace de la tabla anterior



De acuerdo con esa estequiometría, el balance total energético que corresponde a la formación de una molécula de agua es:

2 enlace OH – 1 enlace HH – (1/2) enlace O=O

$E_{\text{OH}} = 111,1 \text{ kcal/mol}$
$E_{\text{HH}} = 104,6 \text{ kcal/mol}$
$E_{\text{OO}} = 119,3 \text{ kcal/mol}$

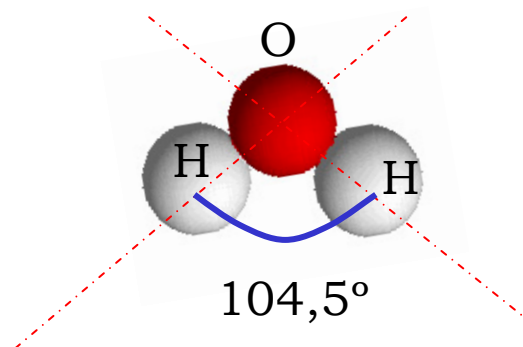
En términos entálpicos, las energías de enlace deben ser tomadas como negativas, ya que la energía de la molécula es menor que la de los átomos separados

balance energético: *estado final - estado inicial*

$$\Delta H_f^{\circ} \text{ }_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 2 \cdot (-111,1) - (-104,6) - (1/2) (-119,3) = \underline{\underline{-57,95 \text{ kcal/mol}}}$$

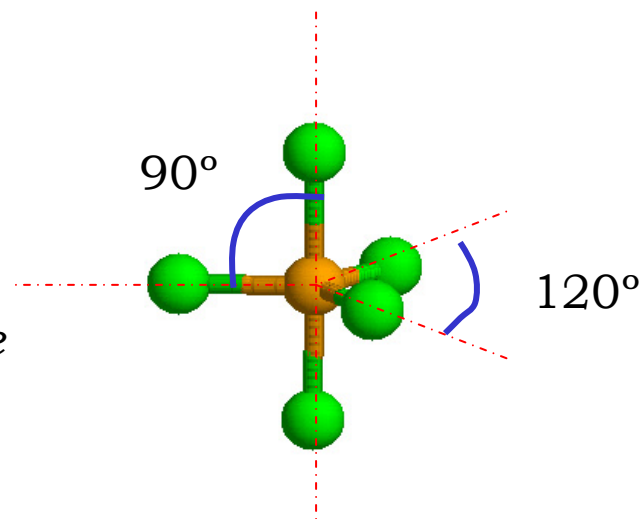
El enlace químico-1

- **Ángulo de enlace.** El ángulo de enlace entre tres átomos ABC, es el ángulo que forman las líneas AB (que une los núcleos de los átomos A y B) y BC (que une los núcleos de los átomos A y C)



Ángulo de enlace en la molécula de agua.

Ángulos de enlace en la molécula de pentacloruro de fósforo



El enlace químico-1

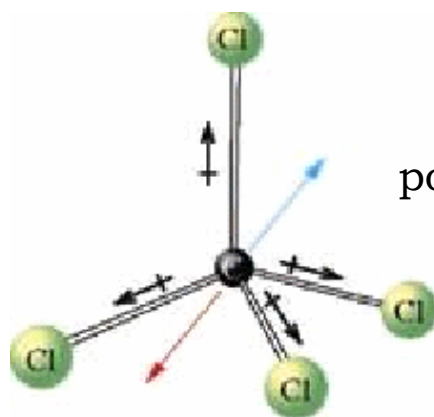
- **Polaridad de enlace:** Distribución no homogénea de la carga electrónica entre los dos átomos que forman un enlace. La carga está más desplazada, localizada, sobre el átomo más electronegativo.



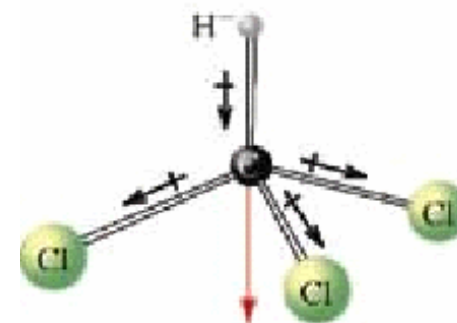
La magnitud de un dipolo se mide por el valor de su **momento dipolar μ^*** ,

$$\left| \vec{\mu} \right| = \delta d$$

Momento dipolar de enlace. d es la distancia de enlace. Unidades: C.m
 $D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m (Debye)}$



CCl₄. Enlaces CCl polarizados y molécula apolar,



HCCl₃. Enlaces CCl polarizados y molécula polar,

* La flecha azul indica hacia donde se desplaza la carga negativa, realmente el sentido del momento dipolar es el contrario.

- **Electronegatividad. Escala de Pauling**

X, electronegatividad: Capacidad de un átomo para atraer hacia su núcleo los electrones que comparte con otros átomos a los que está unido

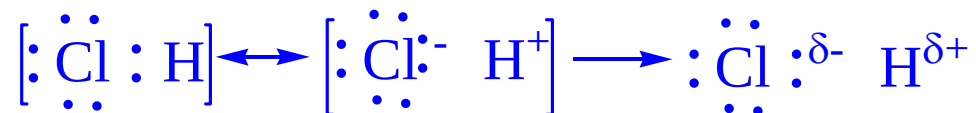
Definición de la escala: $|X_A - X_B| = 0,102 (\Delta_{AB}/\text{kJ mol}^{-1})^{1/2}$

donde $\Delta_{AB} = E_{AB} - 0,5(E_{AA} + E_{BB})$

E = energía media del enlace simple entre los átomos del subíndice.

X se estandariza a 4 para el F.*

Cuanto **mayor** sea la **diferencia de electronegatividades** de dos átomos, **mayor** será su **carácter iónico de su enlace**, es decir mayor será el porcentaje de la contribución de las formas resonantes iónicas al total molecular



El enlace Cl-H está **muy polarizado**, es un enlace **covalente polar**

Nota: Figura 11.6 de Petrucci et al. Comparar con la escala de Mulliken del capítulo 5

● **¿Cómo es la distribución espacial de los átomos en las moléculas?**

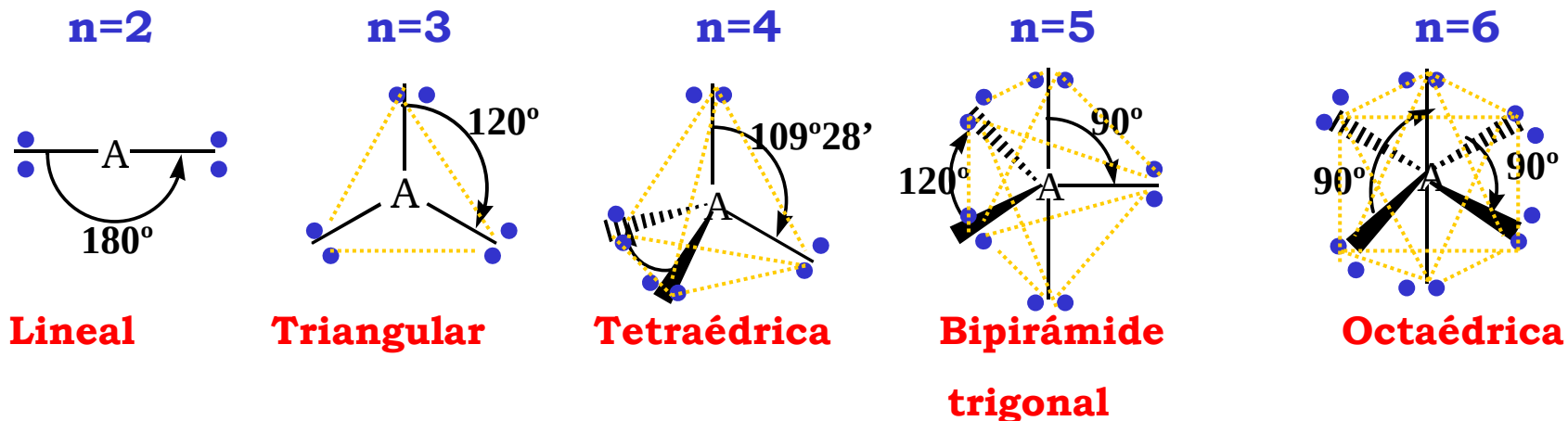
- **Teoría de las repulsiones entre los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV).** Sidgwick y Powell (1940), Nyholm y Gillespie (1957)

La **disposición espacial de mínima energía** es aquella que **minimiza las interacciones electrostáticas repulsivas**, de manera que determina la mayor separación física entre las cargas eléctricas del mismo signo. El par de electrones del enlace o del par solitario se toma como un todo electrostático.

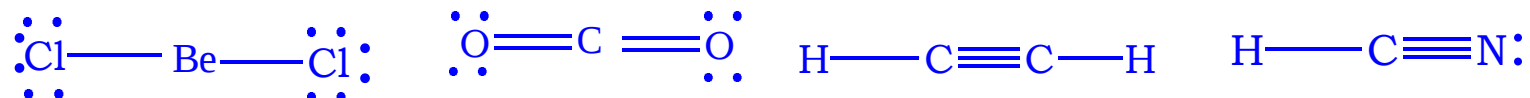
Solo se tienen en cuenta los electrones de valencia que rodean al átomo central.

En una primera aproximación, los electrones en dobles o triples enlaces no se tienen en cuenta, ya que estos no condicionan la direccionalidad del enlace.

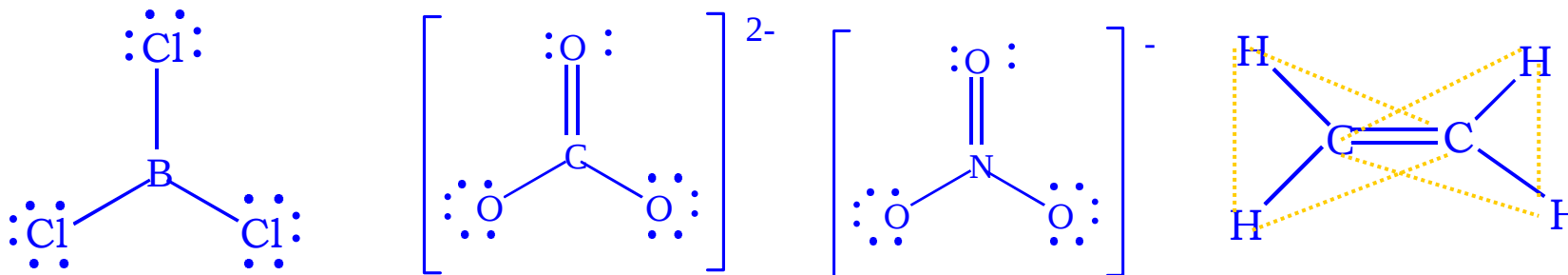
Estructuras



- Ejemplos:
- Dos grupos de electrones. **Lineales**: BeCl_2 , CO_2 , C_2H_2 , HCN



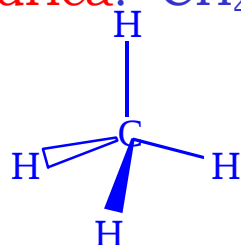
- Tres grupos de electrones. **Triangular plana**: BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , C_2H_4



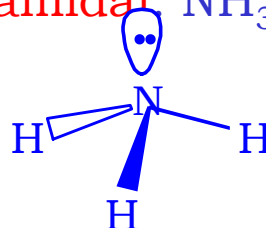
El enlace químico-1

- Cuatro grupos de electrones

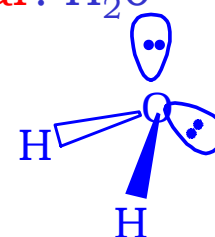
Tetraédrica: CH_4



Piramidal: NH_3

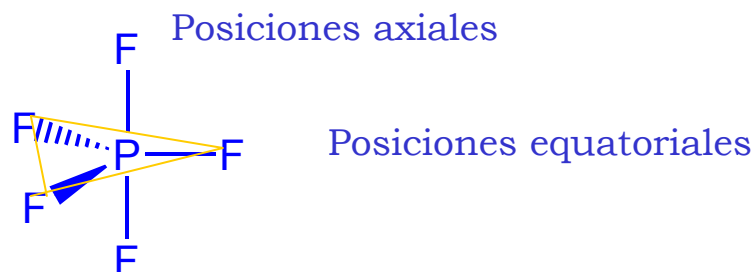


Angular: H_2O

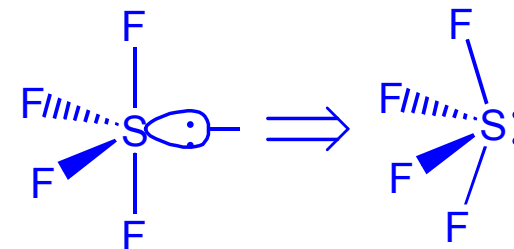


- Cinco grupos de electrones

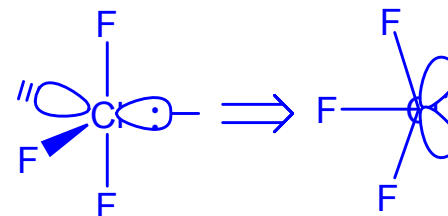
Bipirámide trigonal: PF_5 , PCl_5 , AsF_5



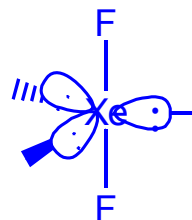
Geometría disfenoidal: SF_4 , SeF_4



Geometría en forma de T: ClF_3 , BrF_3

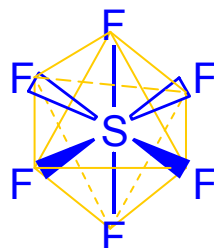


Geometría lineal: XeF₂

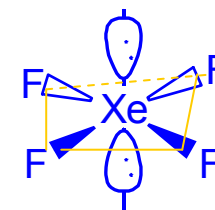
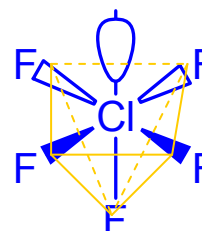


- Seis grupos de electrones

Octaédrica: SF₆,

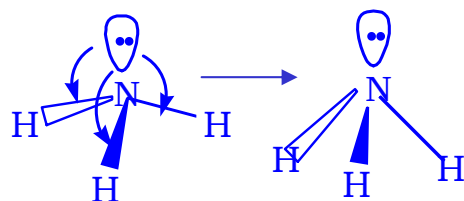


Otras: ClF₅, XeF₄

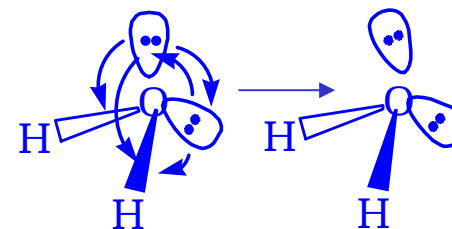


● **Angulos de enlace y Geometría**

- **Influencia de pares de electrones no enlazantes:** la repulsión entre dos pares no enlazantes es mayor que la repulsión entre un par enlazante y otro no enlazante y esta a su vez mayor que la repulsión entre dos pares enlazantes.



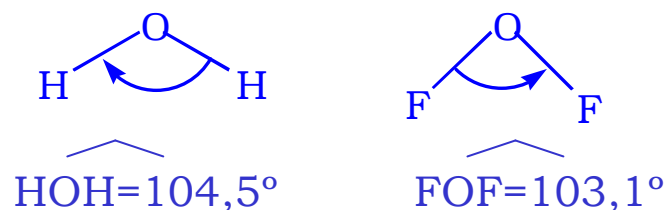
$$\widehat{\text{HNH}} = 106,6^\circ$$



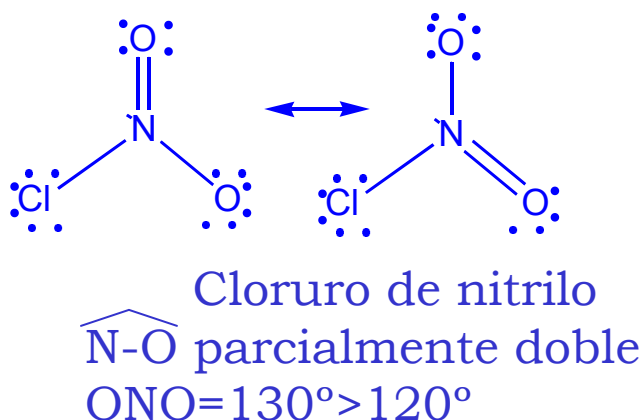
$$\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$$

El enlace químico-1

- **Influencia de átomos de distinta electronegatividad:** La distinta polarización de los enlaces OH y OF hace que en el OF_2 los pares enlazantes estén mas lejos del átomo central, lo que disminuye las repulsiones y el ángulo de enlace



- **Influencia de los enlaces múltiples:** Un enlace múltiple (doble o triple) tiene un dominio en el espacio con mayor densidad electrónica que un enlace sencillo. *La repulsión de un enlace múltiple hacia un enlace simple siempre es mayor que la repulsión entre enlaces sencillos.*



Bibliografía

*Química General. Vol 1. Enlace Químico y Estructura de la Materia. 8ª Ed.
R.H. PETRUCCI, W.S. HARWOOD, F.G. HERRING. Prentice Hall. Madrid. 2002*

*Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed.
Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003*

Estructura Atómica y Enlace Químico. J. CASABO Ed. Reverté, 1996