

Tema 1

ENLACE

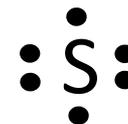
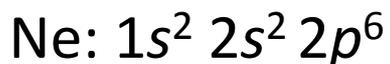
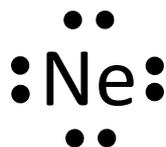
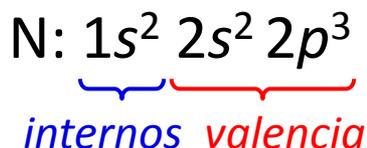
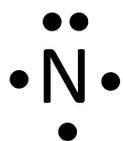
- **TEORÍA DE LEWIS**
 - Símbolos de Lewis
 - Estructuras de Lewis
 - Polaridad de los enlaces. Electronegatividad
 - Enlace iónico y enlace covalente
 - Orden de enlace y energía de enlace
 - Cargas formales
 - Resonancia
 - Geometría de las moléculas. Teoría de repulsión de pares de electrones de valencia (TRPEV)
 - Polaridad de las moléculas. Momento dipolar
- **MÉTODO DEL ENLACE DE VALENCIA**
 - Hibridación
 - Enlaces covalentes múltiples
- **MÉTODO DE ORBITALES MOLECULARES**

Teoría de Lewis

- G. N. Lewis, I. Langmuir y W. Kossel formularon una importante propuesta sobre el **enlace químico**: *los átomos se combinan para adquirir configuraciones electrónicas como las de los gases nobles.*
- A partir de este modelo se desarrolló la **teoría de Lewis**:
 - Los electrones de la capa de valencia juegan un papel fundamental en el enlace químico.
 - En algunos casos se transfieren electrones de un átomo a otro → **enlace iónico**.
 - En otros casos se comparten pares de electrones entre los átomos → **enlace covalente**.
 - Los electrones se transfieren o comparten de manera que los átomos adquieren una configuración electrónica de gas noble → **Regla del octeto**.

Símbolos de Lewis

- Los símbolos de Lewis son una representación de los átomos de acuerdo con la teoría de Lewis.
- Consisten en símbolos químicos que representan el núcleo y los electrones internos, junto con puntos alrededor del símbolo que representan los electrones de valencia.
- Colocamos puntos en los lados del símbolo hasta un máximo de 4 y después emparejamos puntos hasta alcanzar un octeto.
- *Ejemplos:*



Estructuras de Lewis

- Las estructuras de Lewis son una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia (*enlace iónico*) o compartición (*enlace covalente*) de electrones en el enlace químico.
- *Ejemplos:*

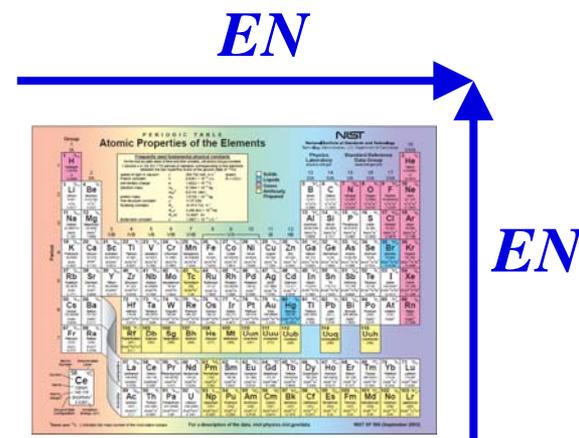


Estructuras de Lewis

Polaridad de los enlaces - *Electronegatividad*

- **Electronegatividad (EN):** capacidad de un átomo para competir por los electrones con otros átomos a los que está unido.
- L. Pauling → *escala de electronegatividades:*

1																	13	14	15	16	17
H 2,1																	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
2	Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0				
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
Na 0,9	Mg 1,2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8					
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5					
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	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2					
Cs 0,8	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	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					
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac† 1,1	* Lantánidos: 1,1-1,3 † Actínidos: 1,3-1,5																		



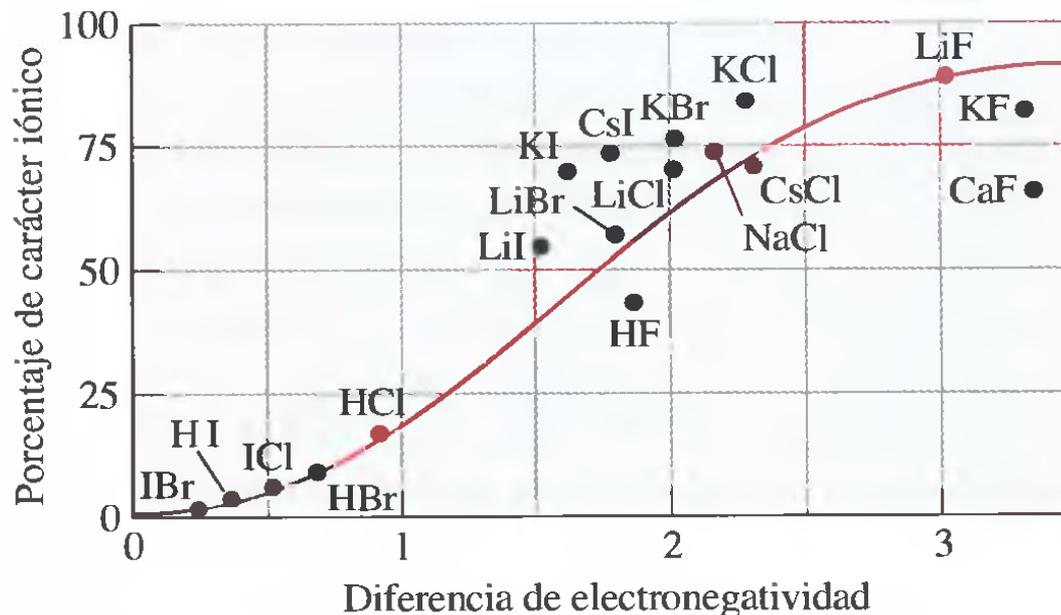
Estructuras de Lewis

Polaridad de los enlaces - *Electronegatividad*

- Se puede describir la polaridad de un enlace mediante la *diferencia de electronegatividades*, ΔEN , que es el valor absoluto de la diferencia de EN de los átomos enlazados.
 - Si el valor de ΔEN es muy pequeño, el enlace es esencialmente ***covalente***.
 - Cuando ΔEN es muy grande, es probable que se forme un enlace ***iónico***.
 - Para valores intermedios de ΔEN , el enlace es ***covalente polar***.

Estructuras de Lewis

Polaridad de los enlaces - *Electronegatividad*



■ Ejemplos:

Na (EN = 0.9), Cl (EN = 3.0). $\Delta EN = 2.1 \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$ (iónico)

H (EN = 2.1), I (EN = 2.5). $\Delta EN = 0.4 \rightarrow \text{H}-\text{I}$ (covalente)

H (EN = 2.1), Cl (EN = 3.0). $\Delta EN = 0.9 \rightarrow \text{H}^+\leftrightarrow\text{Cl}$ (covalente polar)

Estructuras de Lewis

Polaridad de los enlaces - *Electronegatividad*

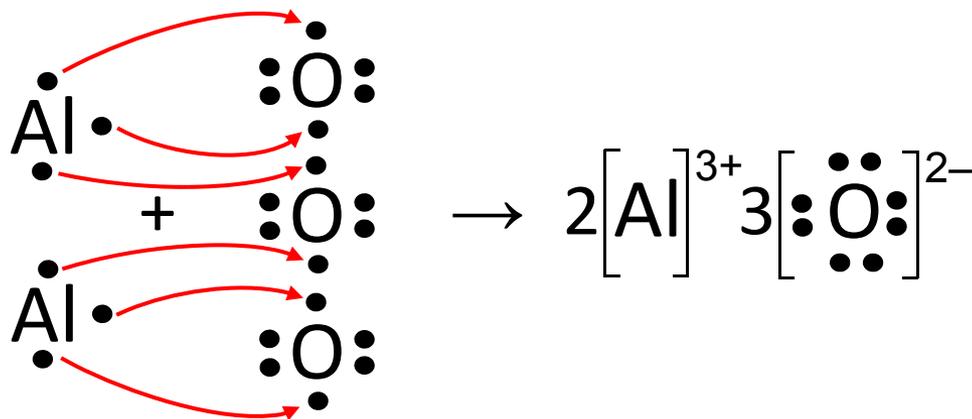
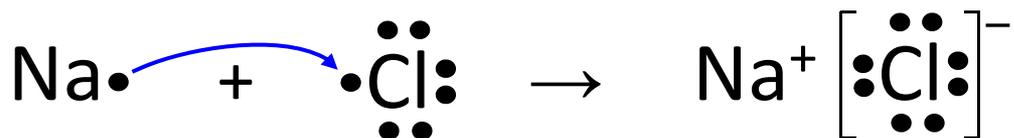
- En los enlaces covalentes entre átomos distintos, la nube de carga tiende a desplazarse hacia el átomo más electronegativo, dando lugar a una *polarización del enlace (enlace covalente polar)*.
- Hay una **separación de cargas**: una *carga parcial positiva (δ^+)* sobre el átomo menos electronegativo y una *carga parcial negativa (δ^-)* sobre el más electronegativo.
- Ejemplo:



Estructuras de Lewis

ENLACE IÓNICO

- En la estructura de Lewis de un compuesto iónico:
 - El símbolo de Lewis del ion metálico no tienen puntos si ha perdido todos los electrones de valencia.
 - Se indican las cargas de los iones.



Estructuras de Lewis

ENLACE COVALENTE

- **Regla del octeto:** en la estructura de Lewis cada átomo está rodeado de 8 electrones. Excepción: el átomo de H solo puede tener 2 electrones en la capa de valencia.
- La compartición de un par de electrones da lugar a un *enlace covalente simple*.
- Los pares de electrones que forman parte de un enlace se denominan *pares enlazantes*. Los pares de electrones que no intervienen en el enlace se llaman *pares solitarios*.
- Es habitual reemplazar los pares de electrones por guiones.



Estructuras de Lewis

■ Pasos para escribir estructuras de Lewis:

- 1) Determinar el número total de electrones de la capa de valencia.
- 2) Identificar el átomo o átomos centrales y los átomos terminales.
 - El átomo central suele ser el de menor electronegatividad.
 - El hidrógeno nunca es un átomo central.
- 3) Escribir el esqueleto y unir los átomos mediante enlaces simples.
- 4) Por cada enlace, descontar 2 electrones de valencia.
- 5) Con los electrones restantes, completar en primer lugar los octetos de los átomos terminales y, después, en la medida de lo posible, los octetos de los átomos centrales.
- 6) Si a algún átomo central le falla un octeto, formar enlaces covalentes múltiples transformando electrones de pares solitarios de los átomos terminales en electrones de pares enlazantes.

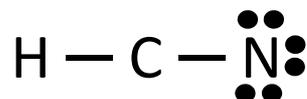
Estructuras de Lewis

■ Ejemplo: HCN

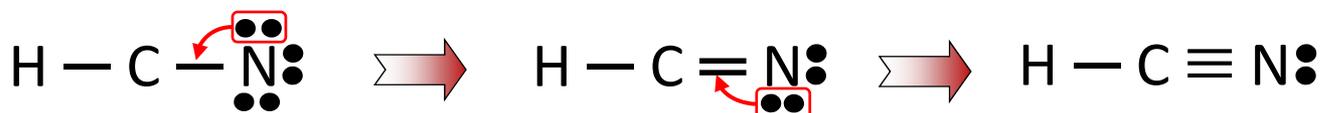
- Nº electrones capa valencia = $1 + 4 + 5 = 10$
- El átomo menos electronegativo (sin considerar el H) es el C:



- Quedan $10 - 2 \cdot 2 = 6$ electrones para completar los octetos de los átomos terminales:



- Transformamos electrones de pares solitarios del N en electrones de pares enlazantes para completar el octeto del C (enlaces covalentes múltiples).



Estructuras de Lewis

Orden de enlace y energía de enlace

- Atendiendo al número de pares de electrones compartidos, los enlaces se clasifican en *simples, dobles y triples*. Se dice que el *orden de enlace es 1, 2 y 3*, respectivamente.
- En general, para un determinado par de átomos enlazados, cuanto mayor es el orden de enlace, menor es la longitud del mismo y mayor es la energía del enlace.

Ejemplo:

$$r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 120 \text{ pm} < r_{\text{C}=\text{C}} = 134 \text{ pm} < r_{\text{C}-\text{C}} = 154 \text{ pm}$$

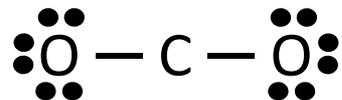
$$E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 837 \text{ kJ/mol} > E_{\text{C}=\text{C}} = 611 \text{ kJ/mol} > E_{\text{C}-\text{C}} = 347 \text{ kJ/mol}$$

Estructuras de Lewis

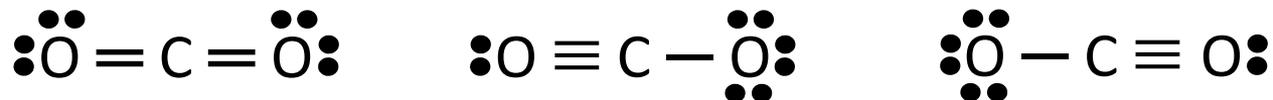
Cargas formales

■ Ejemplo: CO_2

- Nº electrones capa valencia = $4 + 2 \cdot 6 = 16$
- El átomo menos electronegativo es el C: $\text{O} - \text{C} - \text{O}$
- Quedan $16 - 2 \cdot 2 = 12$ electrones



- Al transformar electrones de pares solitarios de los oxígenos en electrones de pares enlazantes para completar el octeto del C, tenemos varias opciones:

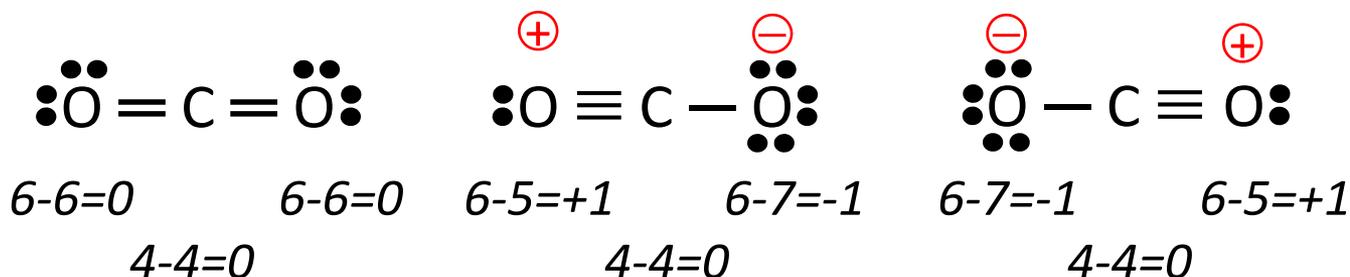


¿cuál es la más adecuada? \rightarrow *cargas formales*

Estructuras de Lewis

Cargas formales

- A veces, aun existiendo varias estructuras plausibles para una molécula, algunas tienen más peso que otras. Las cargas formales permiten estimar cuál o cuáles serán predominantes.
- La **carga formal** de un átomo en una estructura de Lewis es la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo sin enlazar y el número de electrones que se le asigna en la estructura de Lewis (un electrón por cada enlace que forme el átomo más todos los electrones no enlazantes del átomo).



Estructuras de Lewis

Cargas formales

■ Reglas:

- La suma de las cargas formales debe ser igual a cero en moléculas neutras e igual a la carga en iones.
- En caso de ser necesarias las cargas formales, éstas deben ser lo menores posible.
- Las cargas formales negativas suelen aparecer en los átomos más electronegativos y las cargas formales positivas en los átomos menos electronegativos.
- Las estructuras con cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes son poco probables.

- Ejemplo: en la molécula CO₂ la estructura más probable es:

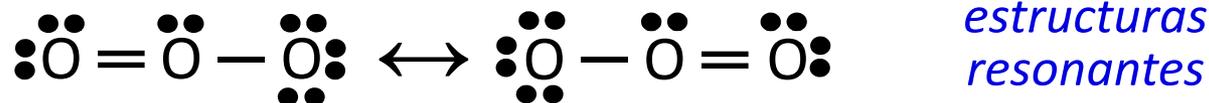


Estructuras de Lewis

RESONANCIA

- En ocasiones, se puede escribir más de una estructura de Lewis aceptable sin que ninguna de ellas tenga más peso. En ese caso, se dice que hay **resonancia**.

- *Ejemplo:* O_3



La evidencia experimental indica que los dos enlaces son iguales con una longitud de enlace de 1.278 Å, intermedia entre un enlace simple y uno doble.

$$r_{OO} (O_2) = 1.207 \text{ \AA}; r_{OO} (O_3) = 1.278 \text{ \AA}; r_{OO} (H_2O_2) = 1.475 \text{ \AA}$$

- La estructura es un **híbrido de resonancia** de las posibles estructuras contribuyentes (estructuras aceptables con el mismo esqueleto y que solo difieren en la distribución electrónica).

Estructuras de Lewis

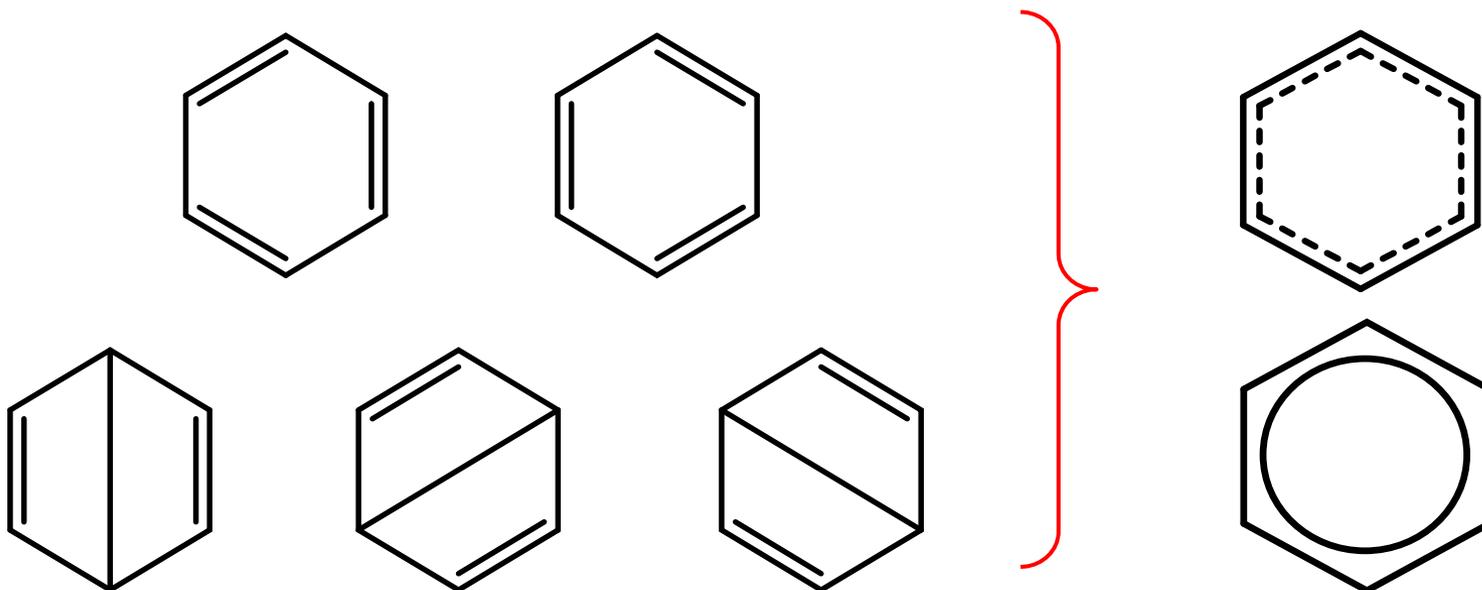
RESONANCIA: benceno

- Un caso especialmente interesante de resonancia es el de la molécula de benceno, C_6H_6 .

Experimentalmente se encuentra que:

$$r_{CC}(C_2H_4) = 1.330 \text{ \AA}; r_{CC}(C_6H_6) = 1.397 \text{ \AA}; r_C(C_2H_6) = 1.536 \text{ \AA}$$

- Estructuras de Kekulé:

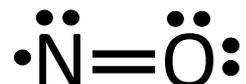


Estructuras de Lewis

Excepciones a la regla del octeto

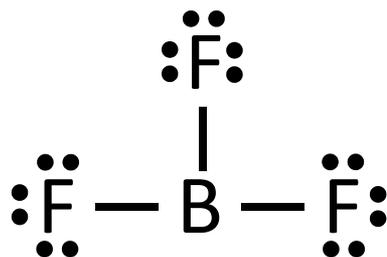
- **Especies con número impar de electrones:** si el n^o de electrones de valencia es impar, tiene que haber electrones desapareados (especies paramagnéticas).

Ejemplo: NO



- **Octetos incompletos:** en algunos compuestos de Be, B, Al y P es frecuente encontrar estructuras de Lewis en las que algún átomo tiene menos de 8 electrones en su capa de valencia.

Ejemplo: BF₃

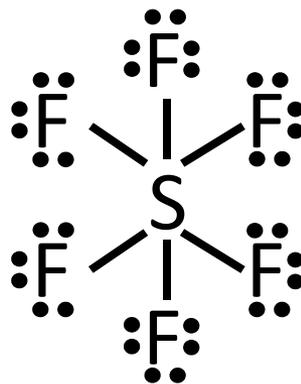
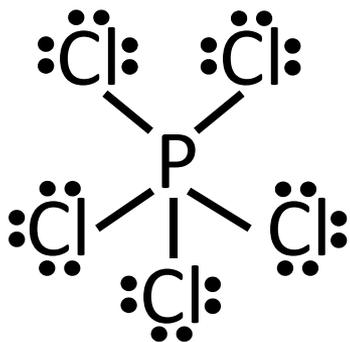


Estructuras de Lewis

Excepciones a la regla del octeto

- **Capas de valencia expandidas:** algunas estructuras pueden tener hasta 12 electrones alrededor del átomo central. Generalmente, suelen ser átomos metálicos situados a partir del tercer periodo enlazados a átomos muy electronegativos.

Ejemplo: PCl_5 , SF_6



Geometría de las moléculas

- Una de las propiedades más importantes de las moléculas es su geometría, que determina muchas de sus propiedades físicas y químicas.
- La geometría viene determinada por las posiciones que adoptan en el espacio los núcleos de los átomos que forman la molécula.
- Frecuentemente, la geometría se especifica en forma de distancias entre núcleos de átomos enlazados (*distancias de enlace*) y ángulos entre enlaces (*ángulos de enlace*).
- La forma de la nube electrónica que rodea a los núcleos depende de las posiciones de estos.

Geometría de las moléculas

Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

- R. J. Gillespie y R. S. Nyholm desarrollaron una teoría basada en el modelo de estructuras de Lewis para predecir geometrías de moléculas, conocida como *teoría de repulsión de pares de electrones de valencia (TRPEV)*:
 - Los pares de electrones se repelen entre sí, tanto si están en pares enlazantes como solitarios.
 - Los pares de electrones solitarios se extienden más que los pares de electrones enlazados. El orden de fuerzas repulsivas es:

$$\textit{par solitario} - \textit{par solitario} > \textit{par solitario} - \textit{par enlazante} > \textit{par enlazante} - \textit{par enlazante}$$
 - Los pares de electrones se disponen alrededor de un átomo de forma que se minimizan las repulsiones entre ellos.

Geometría de las moléculas

Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

- Para aplicar el modelo, cada par solitario cuenta como un grupo de electrones de valencia y cada enlace, con independencia de su orden, cuenta también como un grupo.

Ejemplo:



- Cada átomo de O está rodeado por 3 grupos de electrones: 1 grupo correspondiente a electrones enlazantes y 2 grupos correspondientes a electrones solitarios.
 - El átomo de C está rodeado por 2 grupos de electrones, que corresponden a electrones enlazantes.
- En las moléculas con más de un átomo central, el método se aplica a cada uno de los átomos no terminales.

Geometría de las moléculas

Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

- *Ejemplo:* HCl

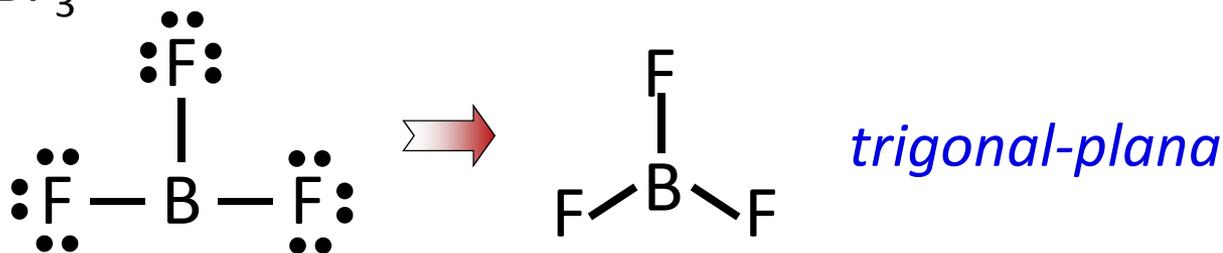


- *Ejemplo:* CO₂



El átomo central de C está rodeado por 2 grupos de electrones; la geometría que minimiza las repulsiones entre los 2 grupos es la lineal.

- *Ejemplo:* BF₃

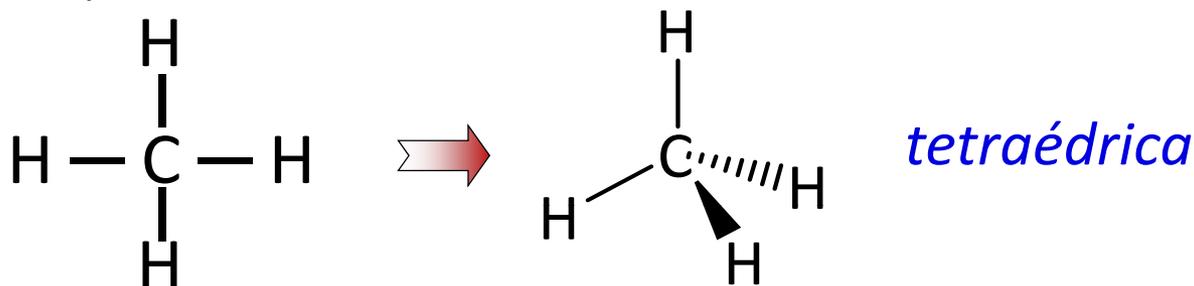


El átomo central de B está rodeado por 3 grupos de electrones; la geometría que minimiza las repulsiones entre los 3 grupos es la trigonal-plana.

Geometría de las moléculas

Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

■ *Ejemplo:* CH₄

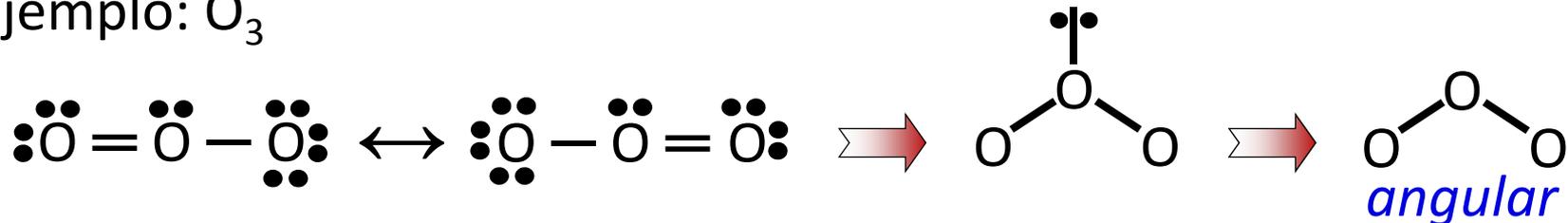


El átomo central de C está rodeado por 4 grupos de electrones; la geometría que minimiza las repulsiones entre los 4 grupos es la de un tetraedro con el átomo de C en el centro.

Geometría de las moléculas

Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

■ Ejemplo: O₃

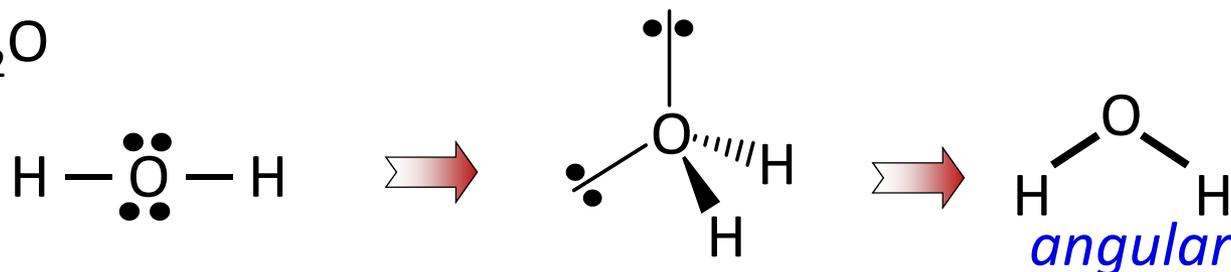


- El átomo de O central está rodeado por 3 grupos de electrones; la geometría que minimiza las repulsiones entre los 3 grupos es la trigonal-plana. Sin embargo, la forma de la molécula es la determinada por la posición de los núcleos (angular), los pares solitarios “no se ven”.
- Por tanto, hay que distinguir entre:
 - **Geometría de grupos de electrones:** distribución geométrica de los grupos de electrones.
 - **Geometría molecular:** distribución geométrica de los núcleos atómicos.

Geometría de las moléculas

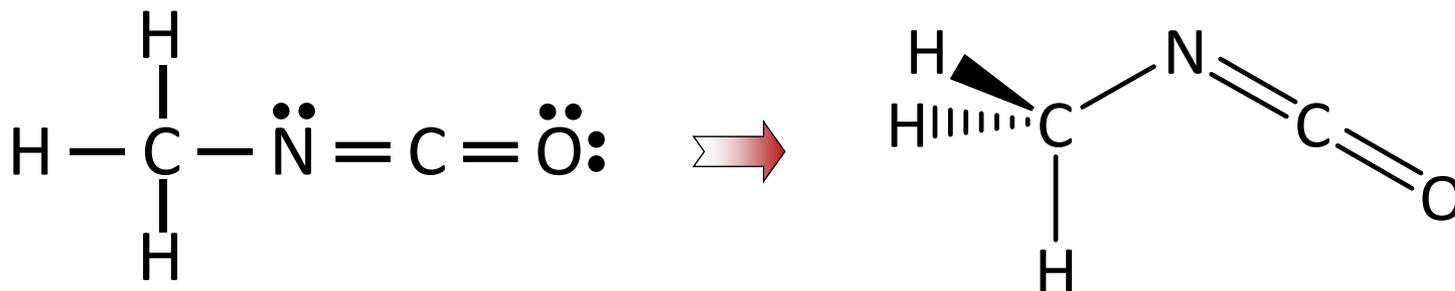
Teoría repulsión pares electrones valencia (TRPEV)

- Ejemplo: H₂O

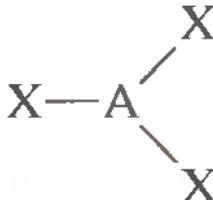
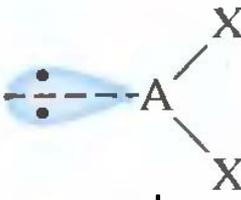


El átomo central de O está rodeado por 4 grupos de electrones; la geometría de grupos de electrones es tetraédrica, pero como hay 2 pares de electrones no enlazantes, la geometría molecular es angular.

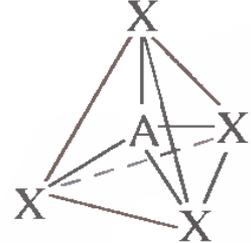
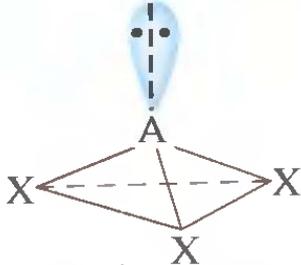
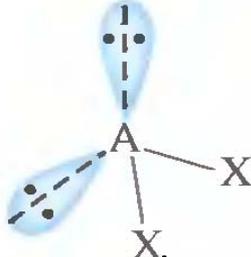
- Ejemplo: CH₃NCO



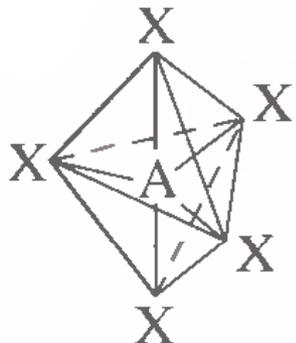
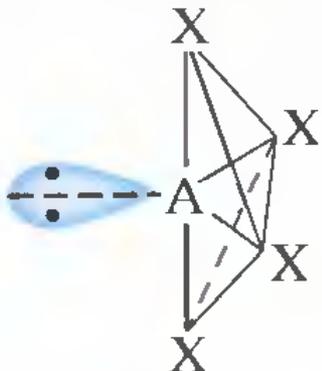
Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
2	0	AX_2	lineal	$X-A-X$ lineal	180°	$BeCl_2$
3	0	AX_3	trigonal-plana	 trigonal-plana	120°	BF_3
	1	AX_2E		 angular	120°	SO_2

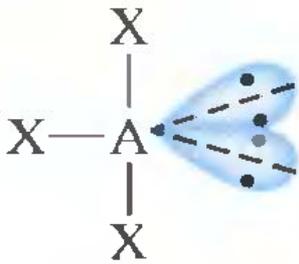
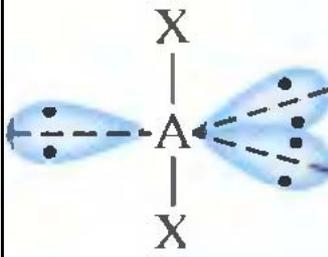
Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
4	0	AX_4	tetraédrica	 <p>tetraédrica</p>	109.5°	CH_4
	1	AX_3E		 <p>pirámide-trigonal</p>	109.5°	NH_3
	2	AX_2E_2		 <p>angular</p>	109.5°	H_2O

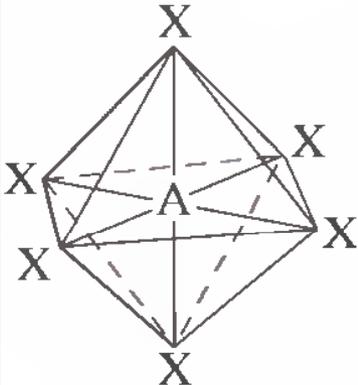
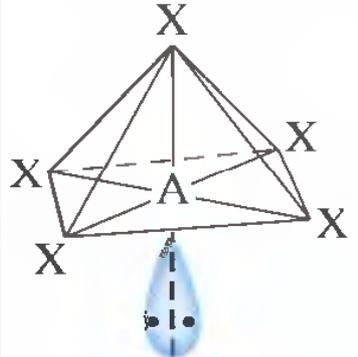
Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
5	0	AX_5	bipirámide-trigonal	 <p>bipirámide-trigonal</p>	90°, 120°	PCl_5
	1	AX_4E		 <p>balancín</p>	90°, 120°	SF_4

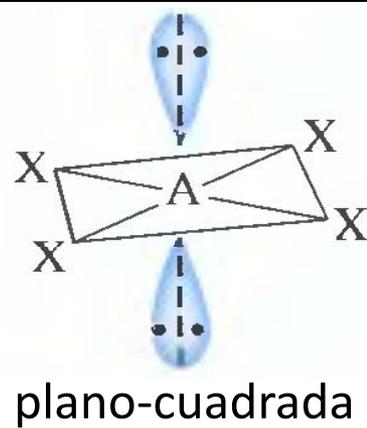
Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
5	2	AX_3E_2	bipirámide-trigonal	 <p>forma de T</p>	90°	ClF_3
	3	AX_2E_3		 <p>lineal</p>	180°	XeF_2

Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
6	0	AX_6	octaédrica	 <p>octaédrica</p>	90°	SF_6
	1	AX_5E		 <p>pirámide-cuadrada</p>	90°	BrF_5

Geometría de las moléculas

nº grupos de electrones	nº pares solitarios	Notación TRPEV	Geometría grupos de electrones	Geometría molecular	Ángulos enlace ideales	Ejemplo
6	2	AX_4E_2	octaédrica	 <p>plano-cuadrada</p>	90°	XeF ₄

Geometría de las moléculas

Polaridad de las moléculas - momento dipolar

- La polaridad de una molécula viene dada en términos de su **momento dipolar**, que es una medida de la magnitud del desplazamiento de la carga en un enlace covalente polar:

$$\mu = \delta \cdot d \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu \rightarrow \text{momento dipolar} \\ \delta \rightarrow \text{carga parcial} \\ d \rightarrow \text{distancia} \end{array} \right.$$

- El momento dipolar de las moléculas habitualmente se expresa en Debye (D): $1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$
- Si el momento dipolar de una molécula es nulo, la molécula es **apolar**; en caso contrario, es **polar**.

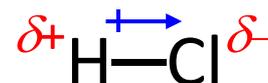
Geometría de las moléculas

Polaridad de las moléculas - momento dipolar

- En las **moléculas diatómicas**, el momento dipolar de la molécula se puede identificar con el momento dipolar de enlace.

Ejemplos:

Molécula	ΔEN	μ
HF	1.9	1.91 D
HCl	0.9	1.03 D
HBr	0.7	0.79 D
HI	0.4	0.38 D
H ₂	0	0 D

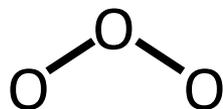
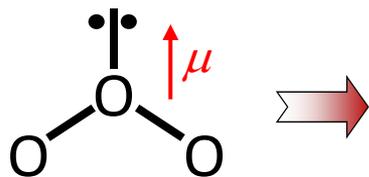
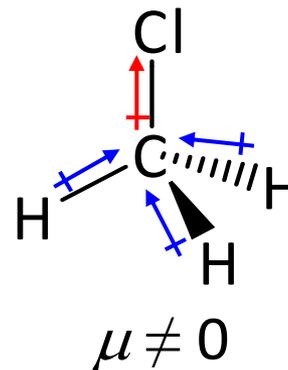
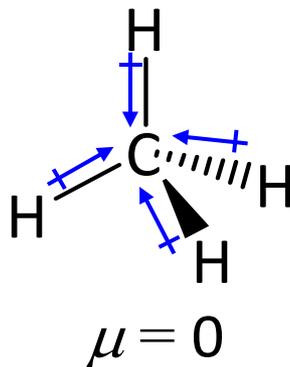
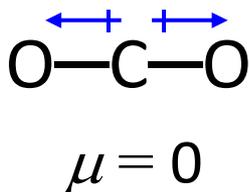


Geometría de las moléculas

Polaridad de las moléculas - momento dipolar

- El momento dipolar de las **moléculas poliatómicas** depende de la geometría de grupos de electrones.

- *Ejemplos:*



} No hay momento de enlace, pero $\mu \neq 0$
ya que el par de electrones solitario
constituye otro centro de carga

Geometría de las moléculas

Limitaciones del modelo de Lewis y de la TRPEV

- El modelo de Lewis no es un modelo físico de las moléculas. No se puede atribuir entidad física a las reglas ni a las estructuras.
- No justifica la existencia de moléculas con número impar de electrones.
- La teoría TRPEV no permite hacer predicciones o explicaciones cuantitativas.
- En ocasiones falla en su predicción. Por ejemplo, para la molécula SH_2 predice una geometría angular con un ángulo próximo a 109.5° , cuando en realidad es casi recto (92°).
- Ambos dan una idea de la molécula como un ente estático.

Método del enlace de valencia

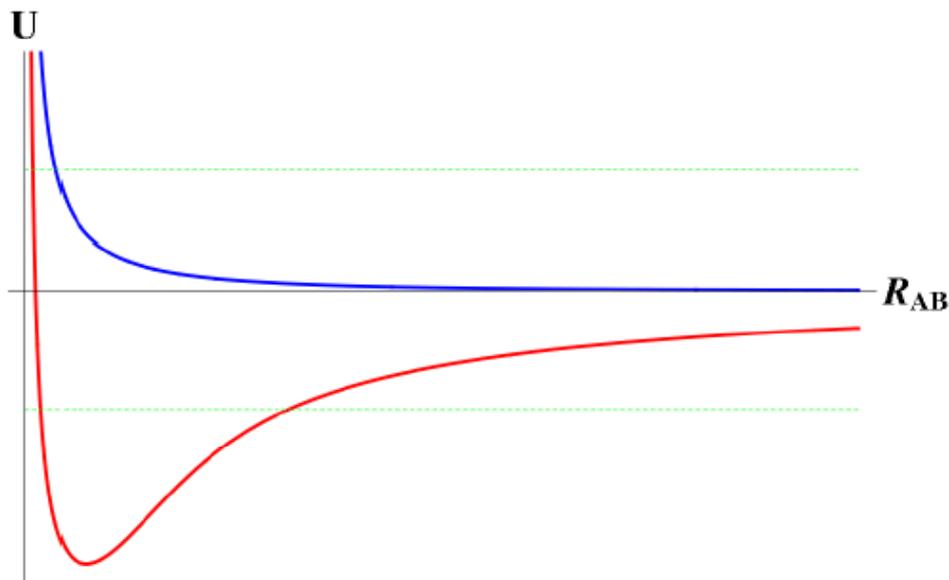
La molécula de acuerdo con la mecánica cuántica

- La mecánica cuántica permite hacerse una imagen de la molécula como un conjunto de cargas puntuales positivas rodeadas de una nube de carga negativa.
- Los núcleos no permanecen quietos sino que vibran en torno a ciertas posiciones de *equilibrio*.
- El movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos, de manera que estos se mueven bajo la acción del potencial que genera la repulsión nuclear y la energía electrónica.
- Para una determinada molécula, existen distintas formas de distribuir la nube de carga electrónica en el espacio, lo que se denominan **estados electrónicos**.

Método del enlace de valencia

La molécula de acuerdo con la mecánica cuántica

- No todos los estados electrónicos conducen a la formación de la molécula. En algunos, la molécula tiende a disociarse (**estados antienlazantes**).
- Los estados en los que hay formación de la molécula (**estados enlazantes**) se caracterizan porque la energía potencial asociada al movimiento de los núcleos tiene uno o varios mínimos locales.



Método del enlace de valencia

Solapamiento de orbitales atómicos

- El método de enlace de valencia describe la formación del enlace covalente por **solapamiento de orbitales atómicos**.
- Al aproximarse dos átomos, si se produce un solapamiento de orbitales que de lugar a un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear, se formará un enlace.
- Según el método del enlace de valencia, el enlace covalente se forma generalmente por solapamiento de orbitales semillenos, pero a veces los solapamientos implican un orbital lleno y otro vacío.

Método del enlace de valencia

Solapamiento de orbitales atómicos

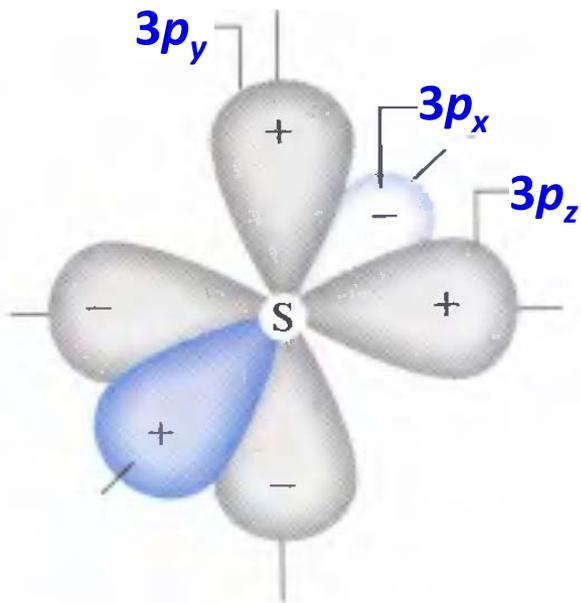
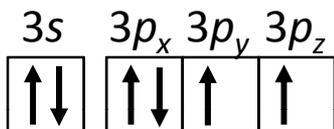
- Descripción de los orbitales en las moléculas:
 - **Parte más interna de la nube electrónica (*core*):** permanece básicamente igual que en los átomos separados, es decir, se mantienen los **orbitales atómicos sin cambios**.
 - **Nube externa (*valencia*):** se toman **combinaciones lineales de los orbitales de valencia del átomo aislado**, adaptados a la simetría definida por los enlaces del átomo.

Método del enlace de valencia

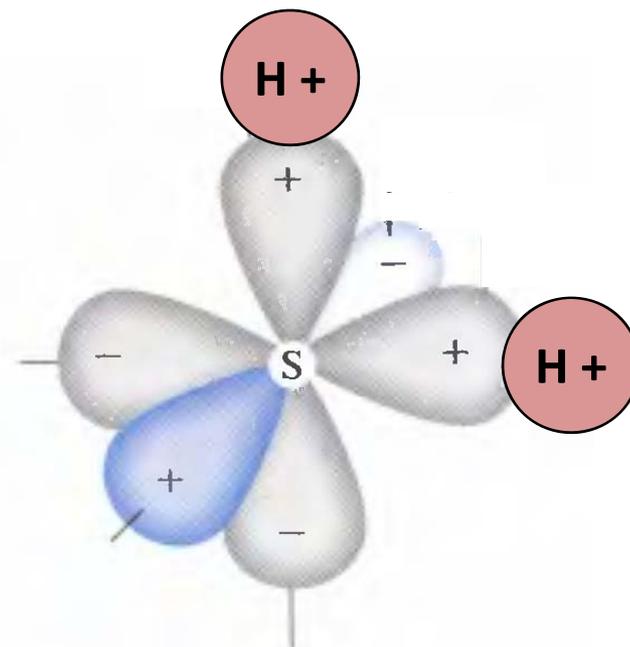
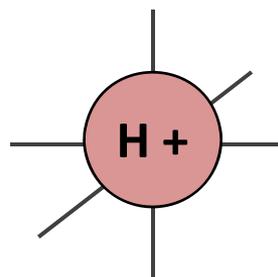
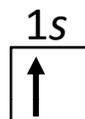
Solapamiento de orbitales atómicos

- Ejemplo: H_2S

S: $[\text{Ne}]3s^23p^4$



H: 1s

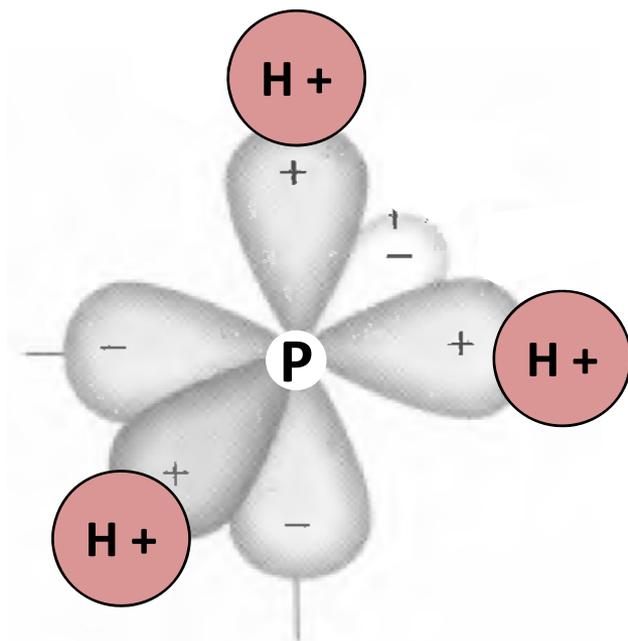
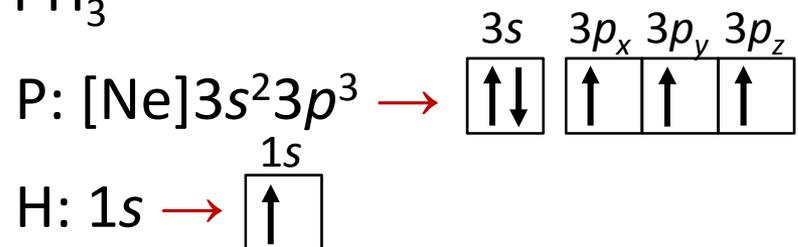


(El valor experimental del ángulo de enlace H–S–H es 92°)

Método del enlace de valencia

Solapamiento de orbitales atómicos

- Ejemplo: PH_3

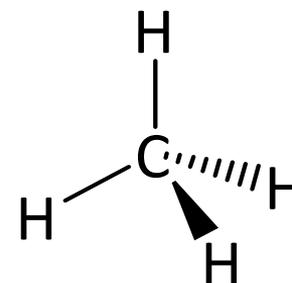
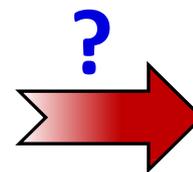
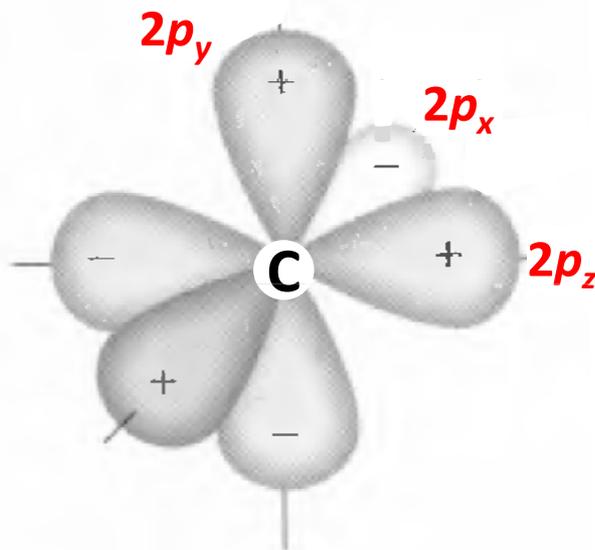
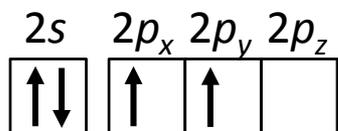


(El valor experimental de los ángulos de enlace H–P–H es $93\text{-}94^\circ$)

Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

- La molécula de metano, CH_4 , tiene forma tetraédrica: el núcleo del átomo de carbono está en el centro del tetraedro y los núcleos de los átomos de hidrógeno se encuentran en los vértices.
- Los orbitales atómicos más externos del carbono ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) son poco apropiados para describir los enlaces en el metano.



Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

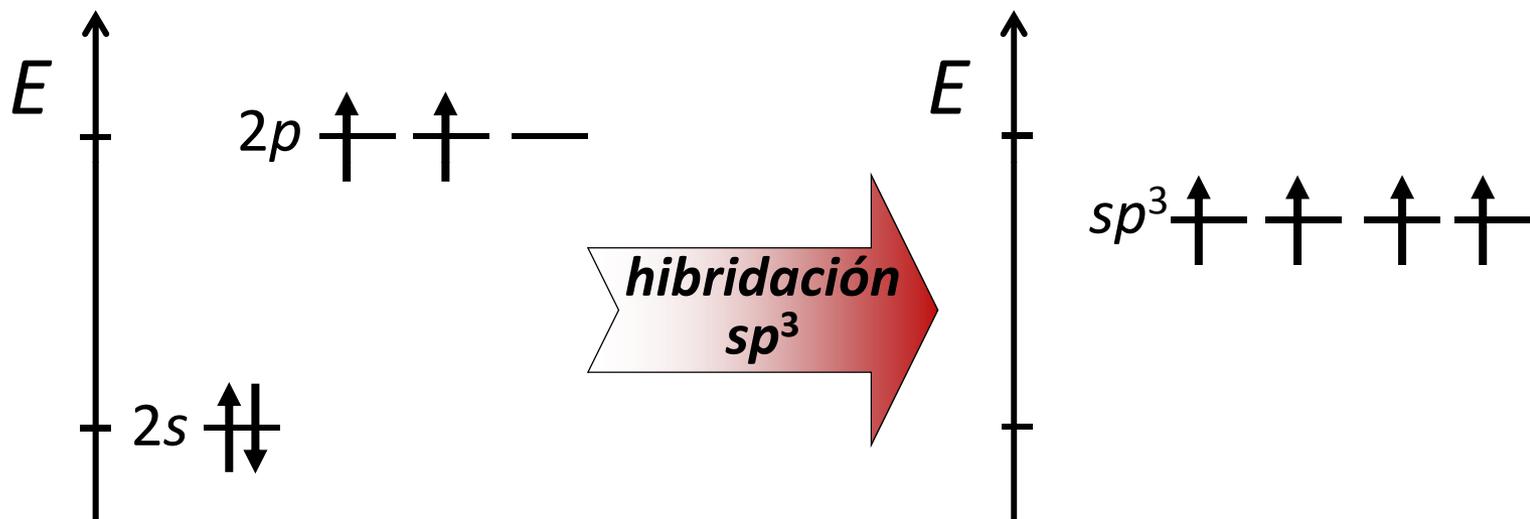
- Se pueden construir orbitales mejor adaptados a la descripción de los enlaces tomando combinaciones lineales independientes de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

$$\phi_i^{sp^3}(\vec{r}) = c_{2s,i} \phi_{2s}(\vec{r}) + c_{2p_x,i} \phi_{2p_x}(\vec{r}) + c_{2p_y,i} \phi_{2p_y}(\vec{r}) + c_{2p_z,i} \phi_{2p_z}(\vec{r})$$

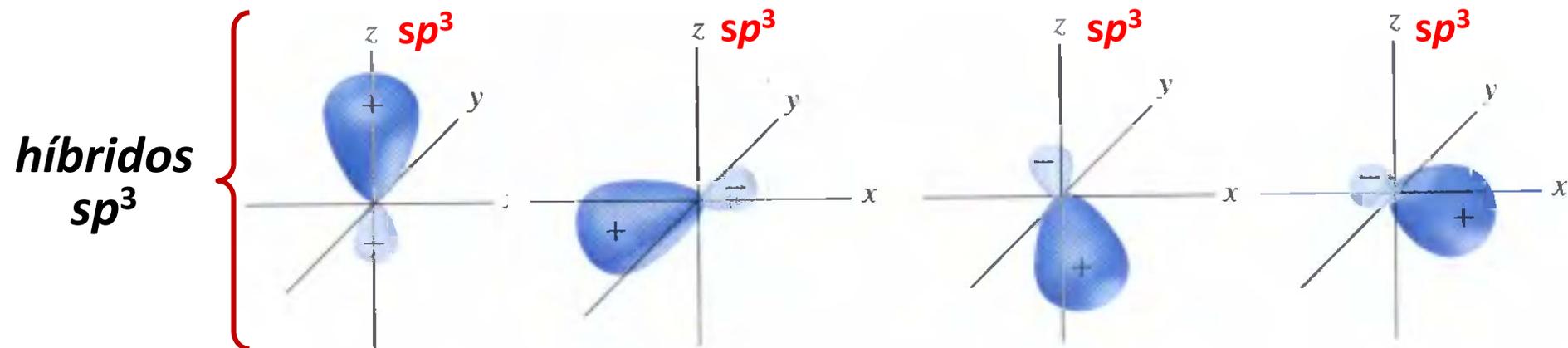
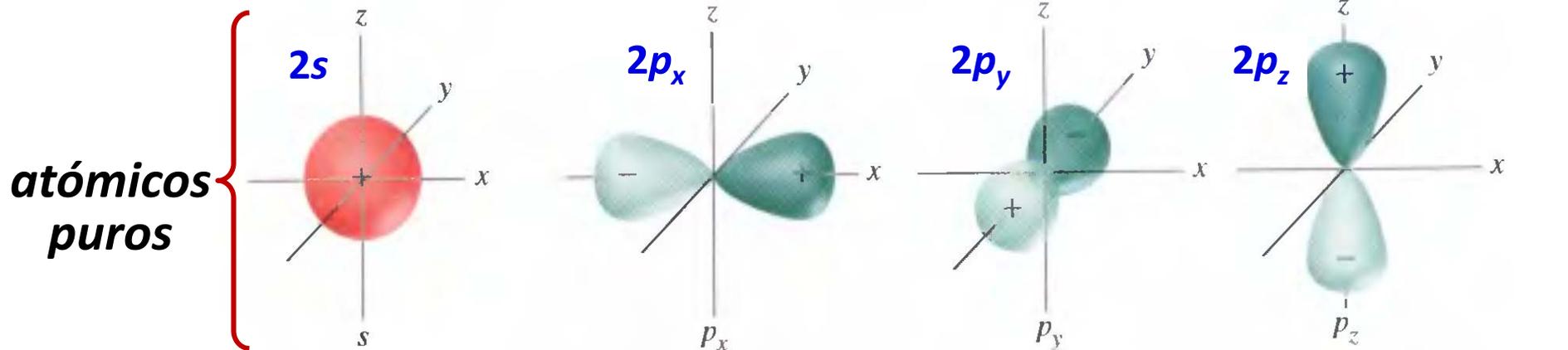
- De esta forma se obtienen 4 nuevos orbitales, dirigidos en forma tetraédrica y que tienen energías intermedias entre las de los $2s$ y los $2p$.
- Este proceso matemático de sustituir orbitales atómicos puros por orbitales atómicos redefinidos para los átomos enlazados se denomina **hibridación**, y los nuevos orbitales resultantes se denominan **orbitales híbridos**.

Método del enlace de valencia

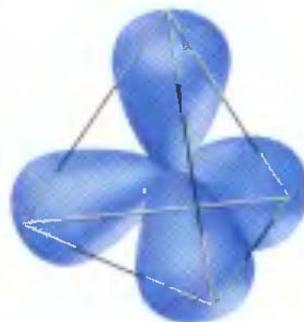
HIBRIDACIÓN



Método del enlace de valencia



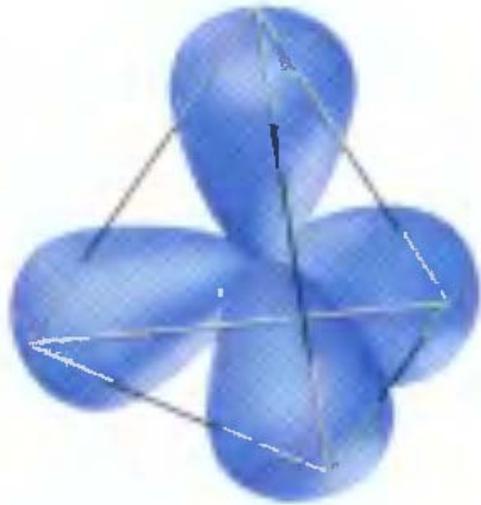
Representación conjunta
de los híbridos sp^3



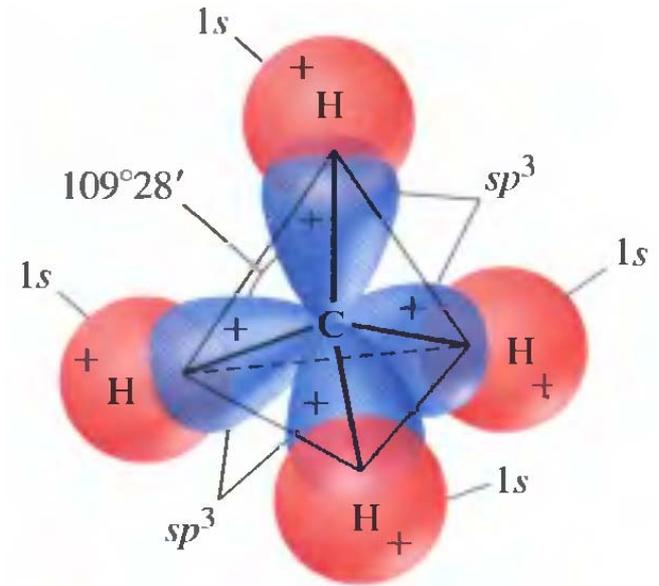
**Geometría
tetraédrica**

Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN



C



CH₄

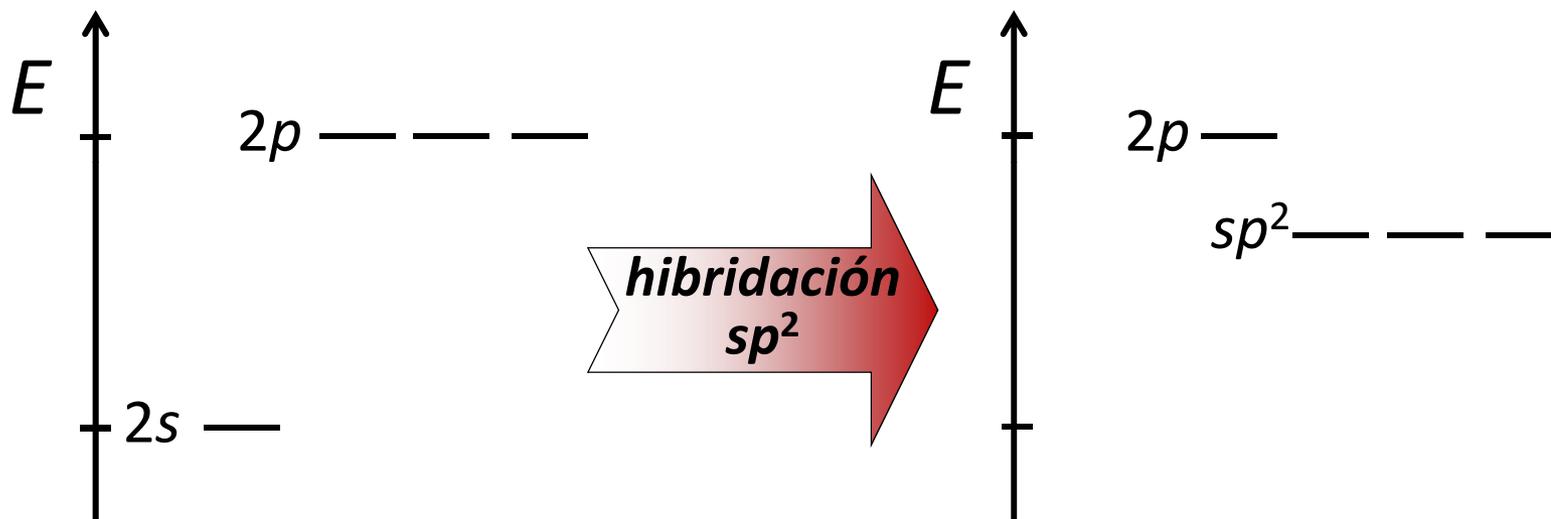
Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

- En el caso del CH_4 , los nuevos orbitales resultantes se denominan *orbitales híbridos sp^3* : hibridación de un orbital s y tres orbitales p .
- De forma similar, se obtienen otros orbitales híbridos:
 - **Orbitales híbridos sp^3** : 1 orbital s y 3 orbitales p .
 - **Orbitales híbridos sp^2** : 1 orbital s y 2 orbitales p .
 - **Orbitales híbridos sp** : 1 orbital s y 1 orbital p .
 - **Orbitales híbridos sp^3d** : 1 orbital s , 3 orbitales p y 1 orbital d .
 - **Orbitales híbridos sp^3d^2** : 1 orbital s , 3 orbitales p y 2 orbitales d .
 - ...

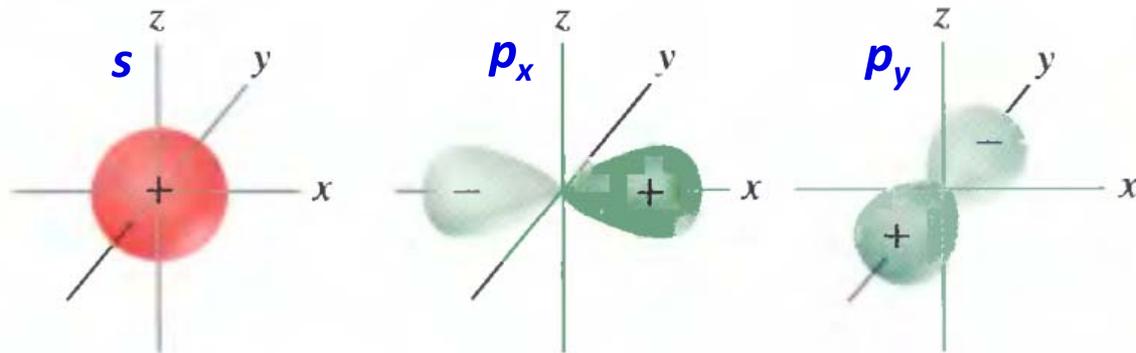
Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

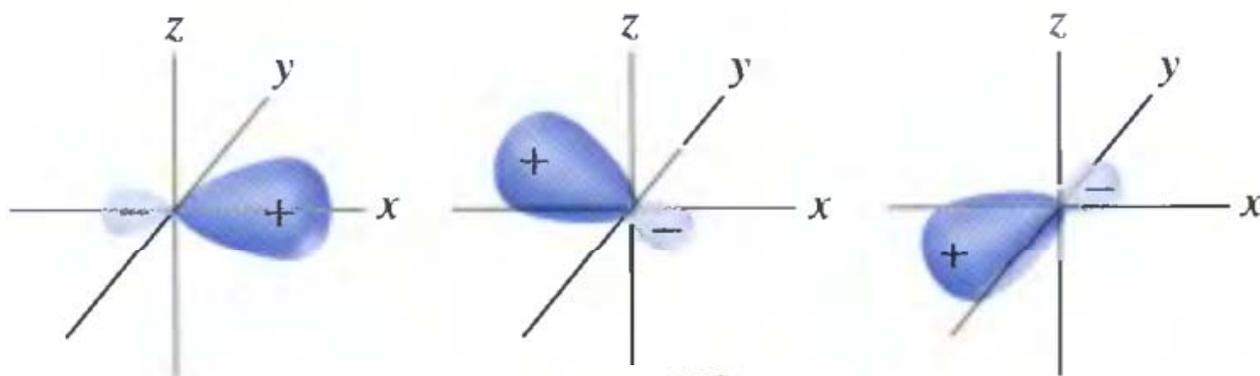


Método del enlace de valencia

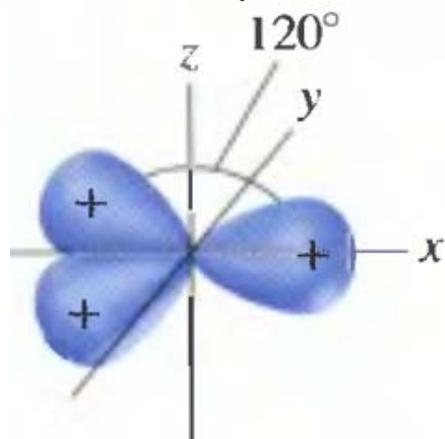
atómicos puros



híbridos sp^2



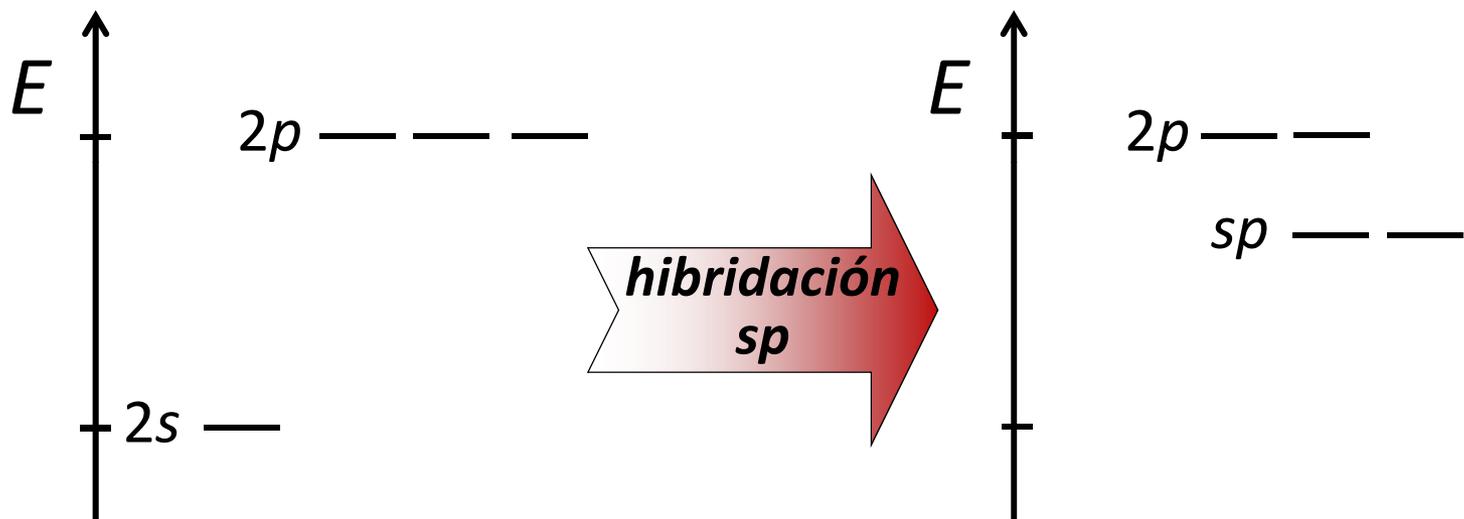
Representación conjunta de los híbridos sp^2



Geometría trigonal-plana

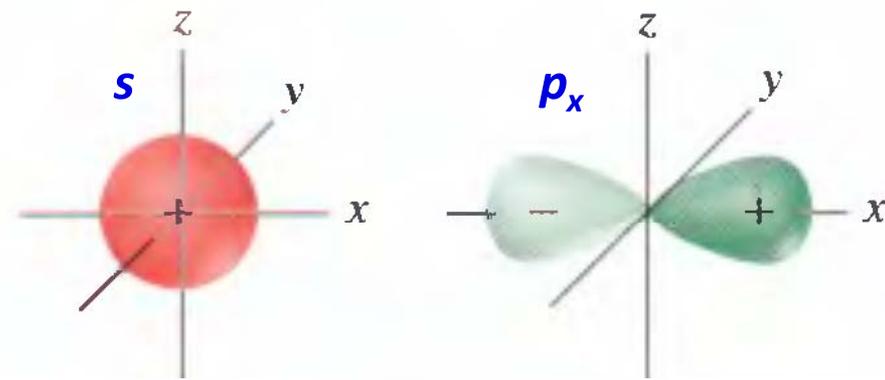
Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

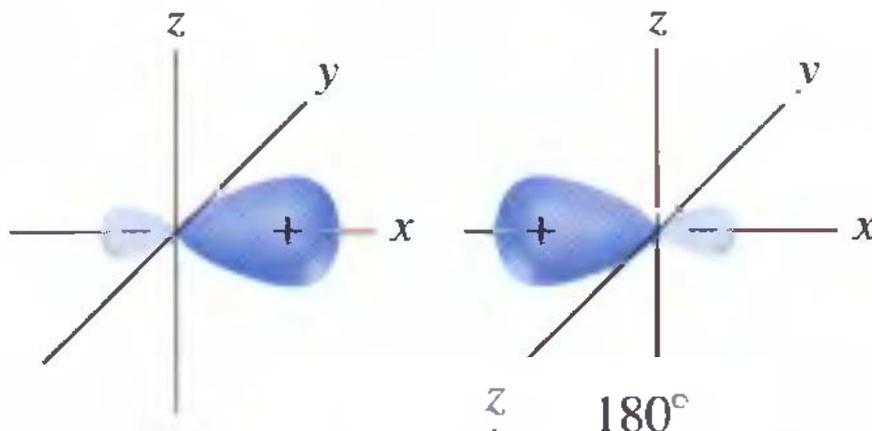


Método del enlace de valencia

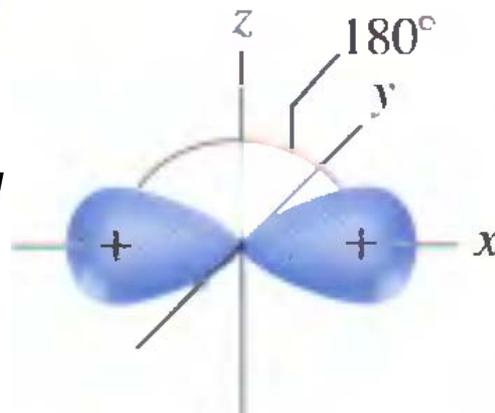
atómicos puros



híbridos sp



Representación conjunta de los híbridos sp



Geometría lineal

Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

- Geometría de algunos orbitales híbridos:

Orbitales híbridos	Geometría
sp	Lineal
sp^2	Trigonal-plana
sp^3	Tetraédrica
sp^3d	Bipirámide-trigonal
sp^3d^2	Octaédrica

Método del enlace de valencia

HIBRIDACIÓN

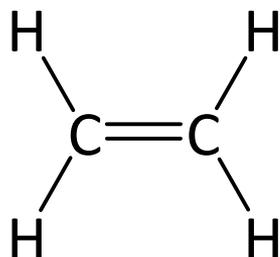
- Para determinar el esquema de hibridación de una molécula es necesario conocer previamente su geometría molecular. Esta puede ser estimada mediante la estructura de Lewis y la TRPEV.
- Por tanto, para describir el enlace en las moléculas según el método de enlace valencia, seguimos los siguientes pasos:
 - 1) Escribir la estructura de Lewis.
 - 2) Predecir la geometría de GRUPOS DE ELECTRONES mediante la TRPEV.
 - 3) Seleccionar el esquema de hibridación correspondiente a esa geometría.

Método del enlace de valencia

ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES

- Cuando se describen los enlaces múltiples por el método del enlace de valencia, aparecen dos tipos de solapamientos.

- Ejemplo: C_2H_4

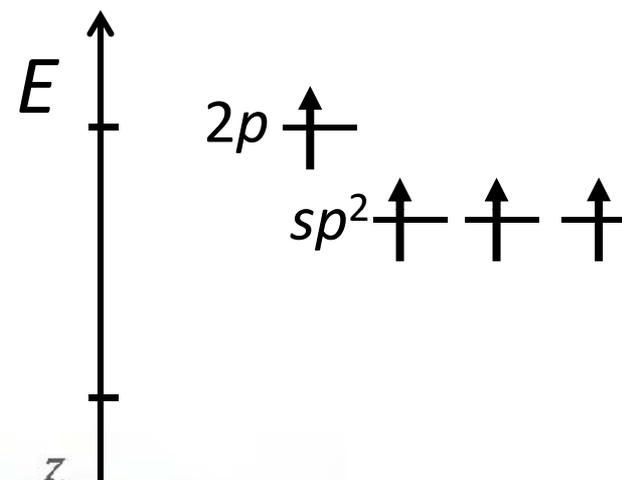
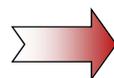
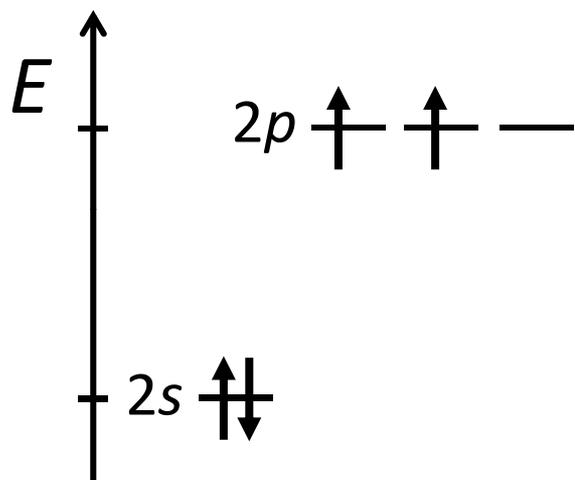


Según la TRPEV, cada átomo de C tiene una ordenación trigonal-plana y los ángulos de enlace H–C–H y H–C–C están en torno a 120°. Pero esta teoría no dice nada sobre la orientación relativa de los dos grupos –CH₂.

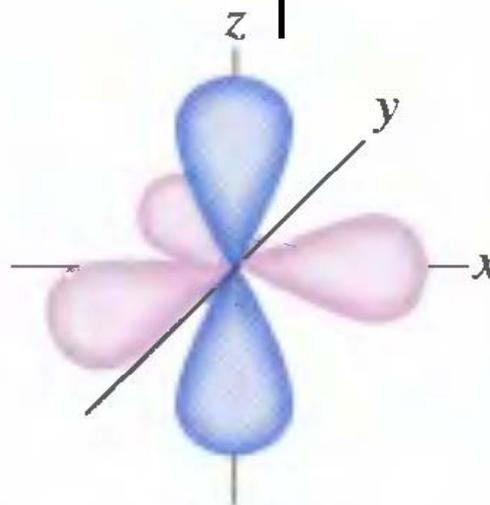
Método del enlace de valencia

ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES

- El esquema de hibridación para esta geometría es sp^2 :



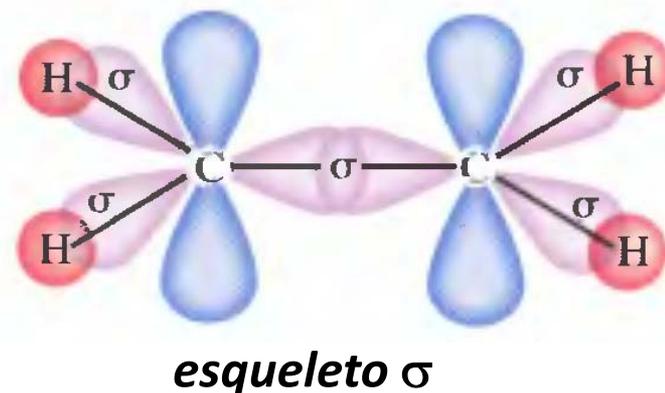
El resultado es un conjunto de orbitales sp^2+p .



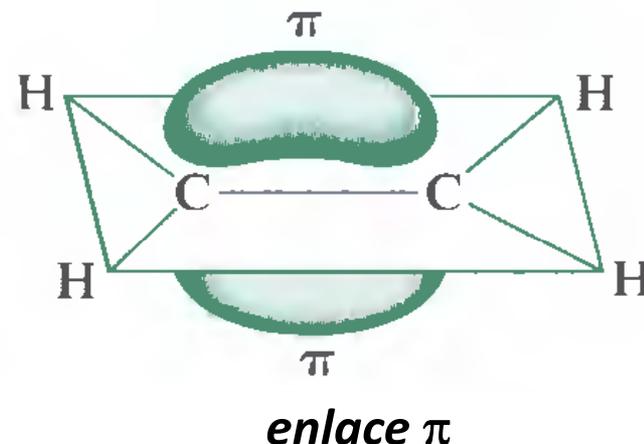
Método del enlace de valencia

ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES

- Uno de los enlaces C–C se forma por solapamiento de los orbitales híbridos sp^2 de ambos átomos, que tiene lugar a lo largo de la línea internuclear:
solapamiento frontal → ***enlace σ*** .



- Además, se forma un segundo enlace por solapamiento entre los orbitales p sin hibridar. En este caso el aumento de densidad electrónica tienen lugar por encima y debajo de la línea internuclear:
solapamiento lateral → ***enlace π*** .

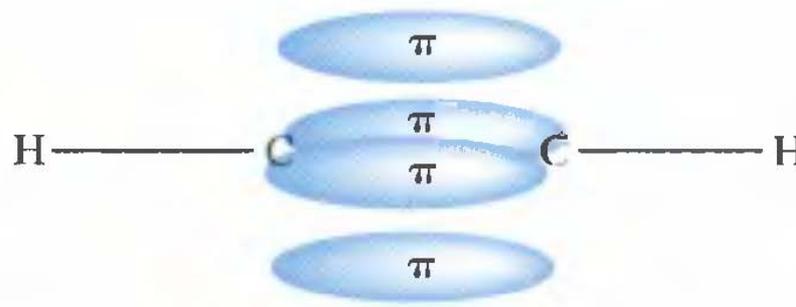
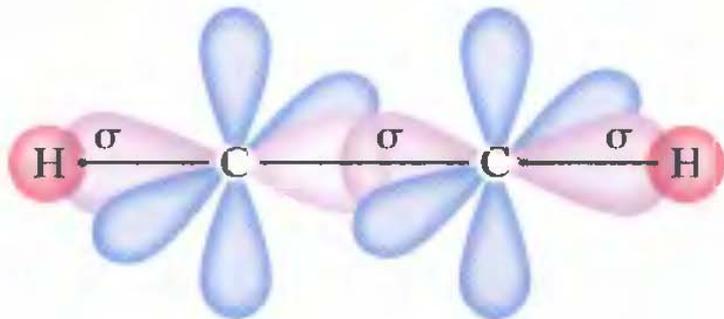


Método del enlace de valencia

ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES



Lineal \rightarrow hibridación sp \rightarrow conjunto de orbitales $sp+2p$.
Un enlace σ y dos enlaces π .



Método de orbitales moleculares

- Asigna los electrones de la molécula a una serie de orbitales que pertenecen a la molécula completa: **orbitales moleculares (OM)**.
- Los OM son el resultado de la interferencia entre orbitales atómicos al aproximarse los átomos para formar una molécula.
- Si la interferencia es constructiva da lugar a un **OM enlazante** ya que aumenta la densidad de carga electrónica entre los núcleos y, por tanto, reduce las repulsiones entre los núcleos.
- Si la interferencia es destructiva da lugar a un **OM antienlazante** con una densidad de carga electrónica entre los núcleos muy baja.

Método de orbitales moleculares

- El número de OM que se forman es el mismo que el número de orbitales atómicos (OA) que se combinan.
- Cuando se combinan dos OA, se forman dos OM: un OM enlazante, que tiene menor energía que los OA de partida, y un OM antienlazante, cuya energía es mayor.
- En la configuración del estado fundamental de la molécula, los electrones se colocan en los OM disponibles de menor energía.
- *Principio de exclusión de Pauli*: el número máximo de electrones en un OM es dos (con distinto espín).
- *Regla de Hund*: en la configuración del estado fundamental los electrones se colocan en los OM degenerados de forma desapareada antes de emparejarse.

Método de orbitales moleculares

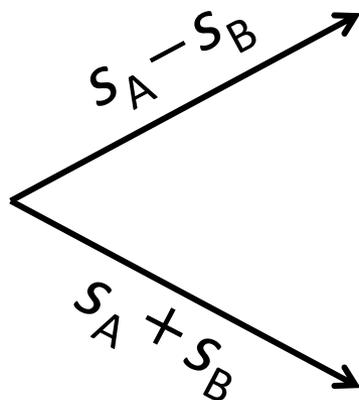
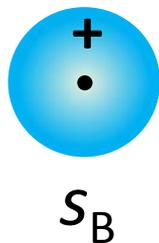
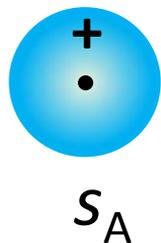
- Una molécula es estable si tiene más electrones en OM enlazantes que antienlazantes (orden de enlace > 0).

$$\text{Orden de enlace} = \frac{n^{\circ}_{\text{electrones en OM}_{\text{enlazantes}}} - n^{\circ}_{\text{electrones en OM}_{\text{antienlazantes}}}}{2}$$

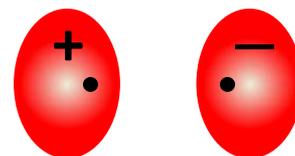
Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos s

Átomos separados A y B



Molécula AB



σ^* (*antienlazante*)

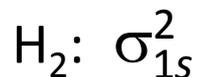
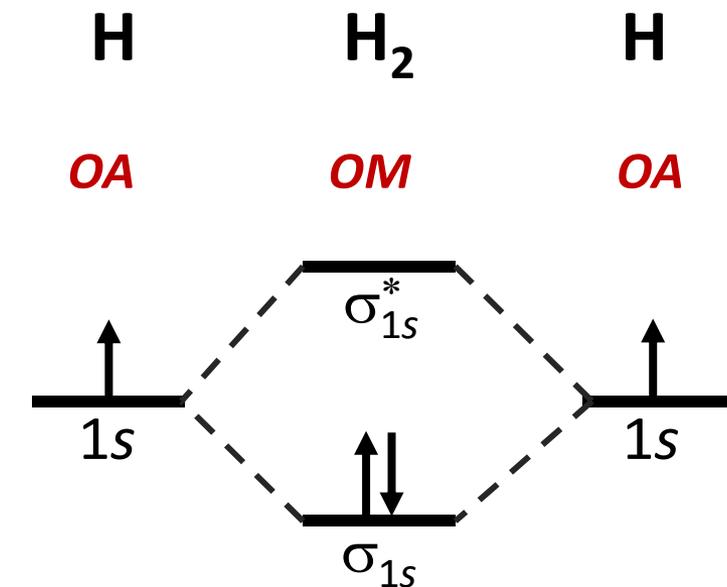
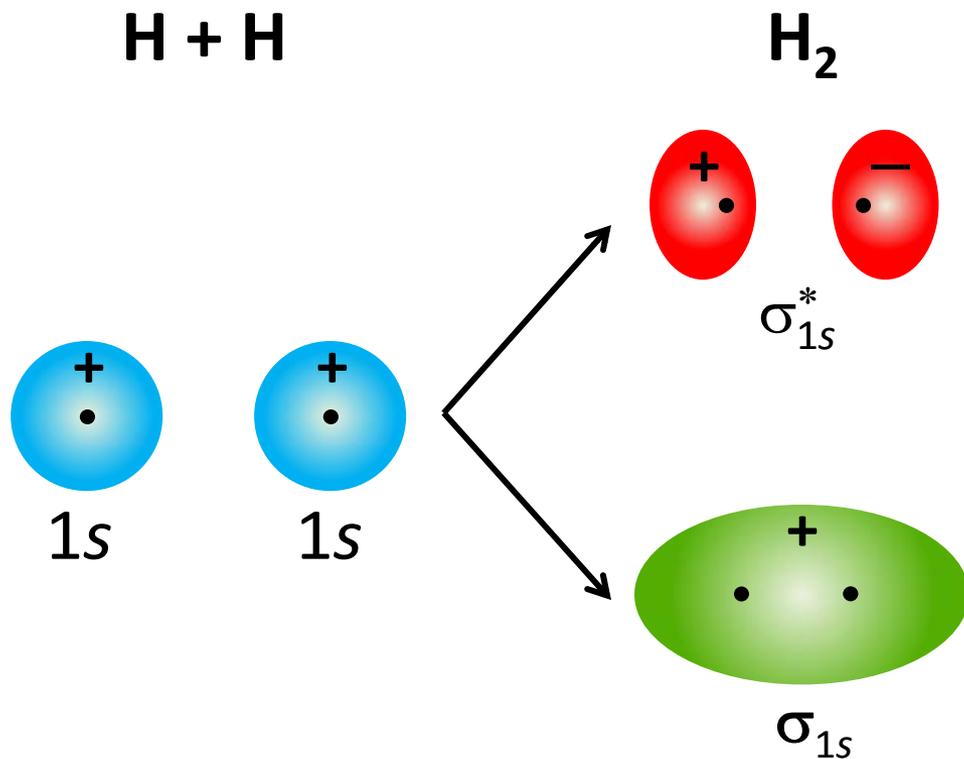


σ (*enlazante*)

Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos s

■ *Ejemplo:* H₂ (2 electrones)

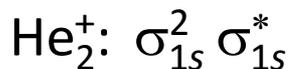
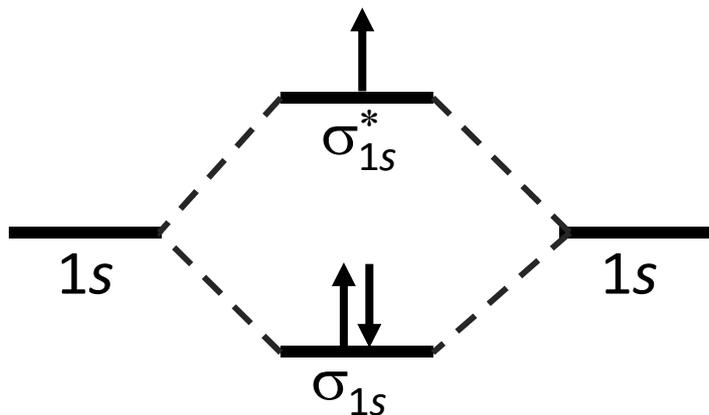


$$\text{Orden enlace} = \frac{2 - 0}{2} = 1 \rightarrow \text{H-H}$$

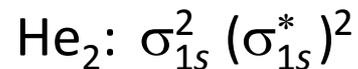
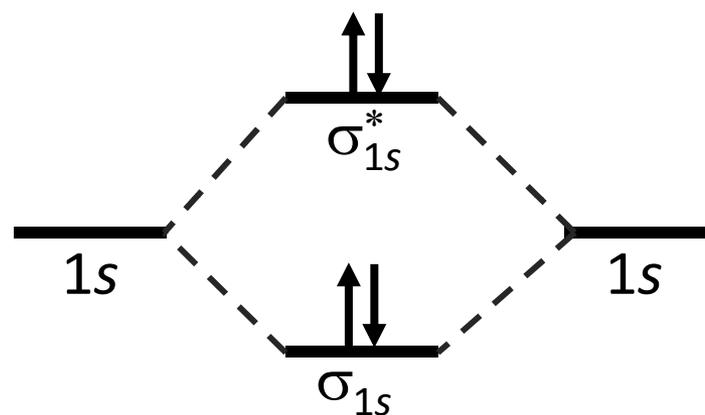
Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos s

- *Ejemplo:* He₂⁺ (3 electrones) y He₂ (4 electrones)



$$\text{Orden enlace} = \frac{2 - 1}{2} = \frac{1}{2}$$



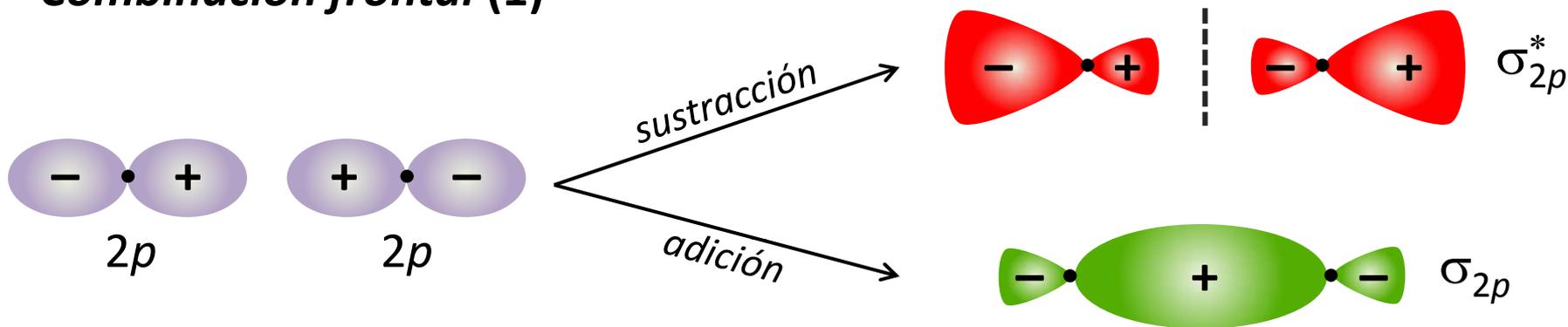
$$\text{Orden enlace} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$



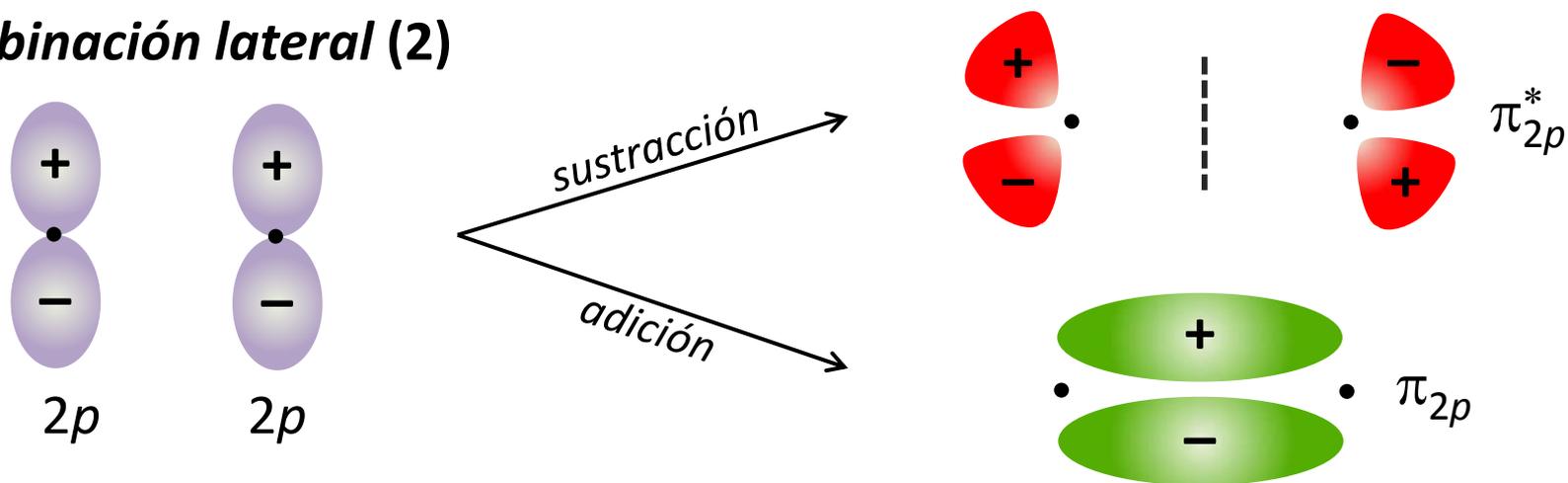
Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos p

Combinación frontal (1)



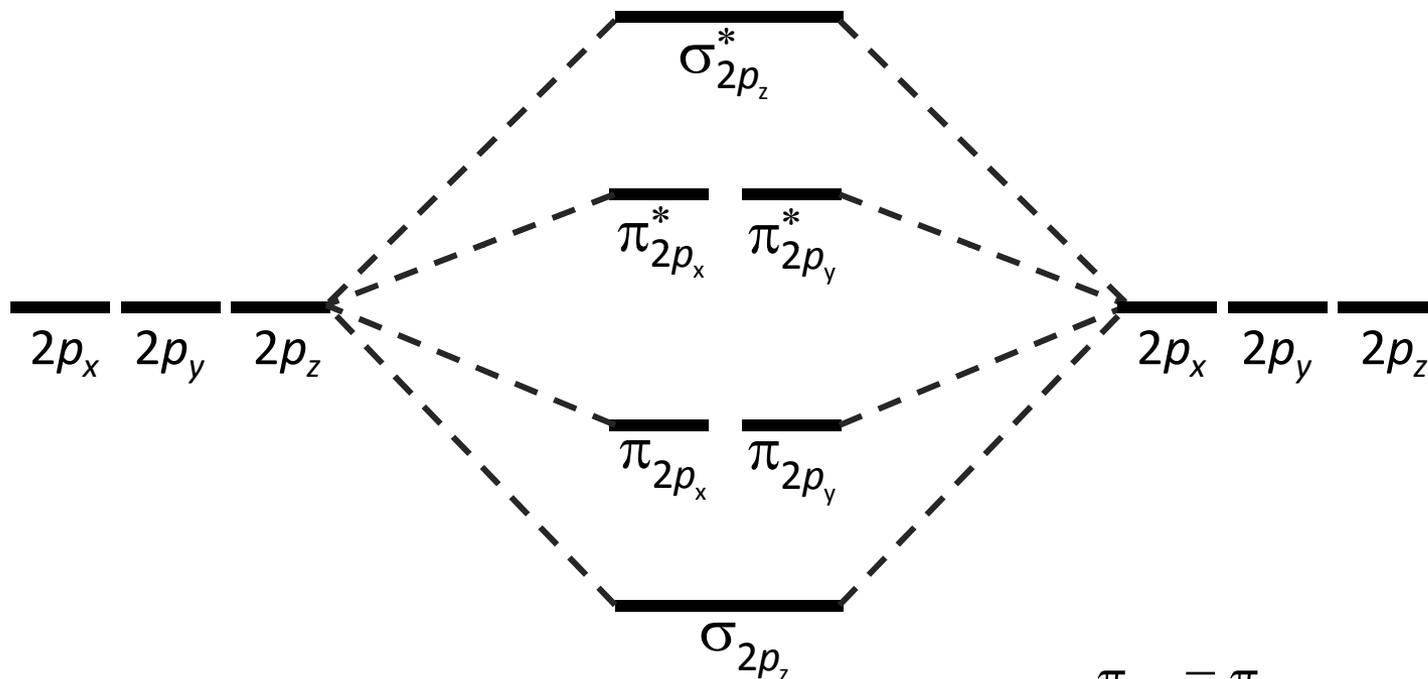
Combinación lateral (2)



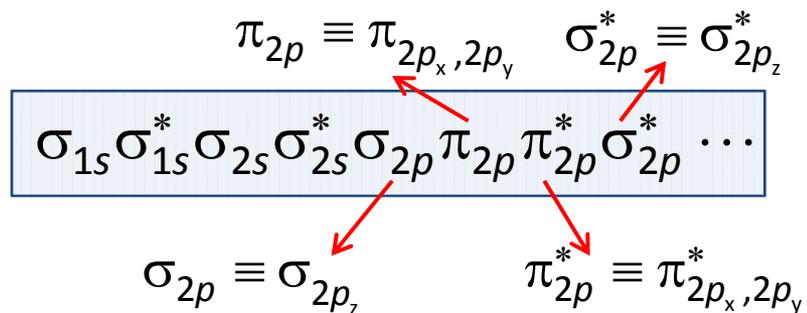
Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos p

- Esquema energético de OM para $Z \geq 8$:



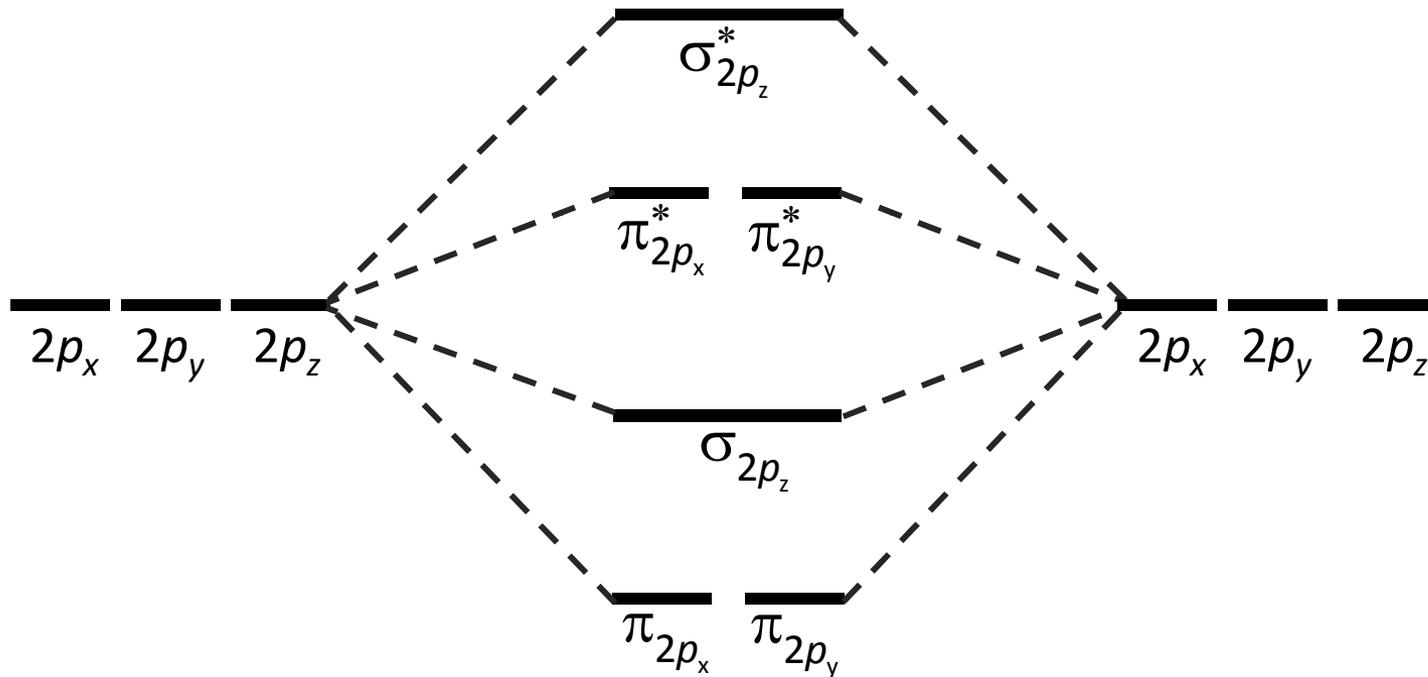
- Orden energético de OM para $Z \geq 8$:



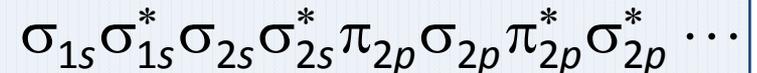
Método de orbitales moleculares

Combinación de orbitales atómicos p

- Esquema energético de OM para $Z \leq 7$:



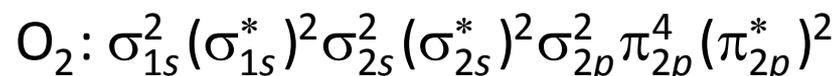
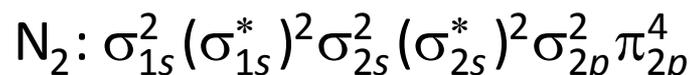
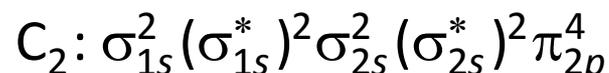
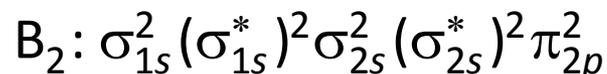
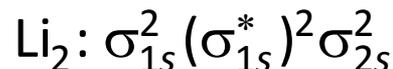
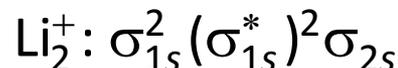
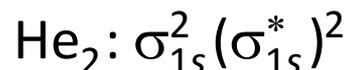
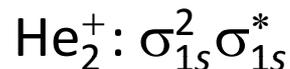
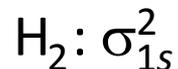
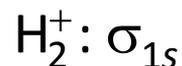
- Orden energético de OM para $Z \leq 7$:



Método de orbitales moleculares

Configuraciones electrónicas

■ Moléculas diatómicas homonucleares:



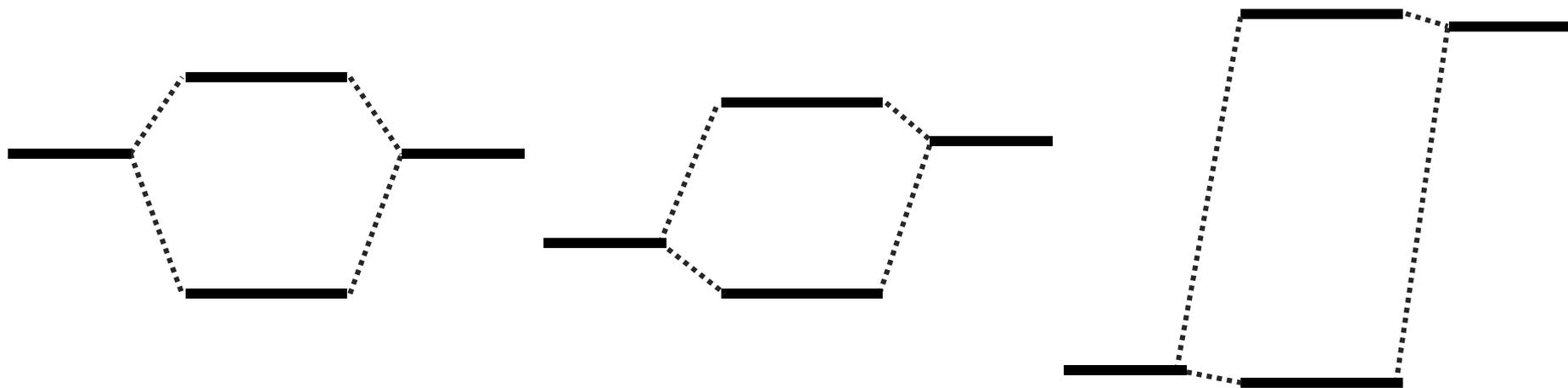
...

Método de orbitales moleculares

Configuraciones electrónicas

■ Moléculas diatómicas heteronucleares:

- Los OA que se combinan son aquellos que tienen energías más parecidas entre sí y que pertenezcan a la misma simetría.
- Eso no siempre sucede para OA de dos heteroátomos con los mismos valores de n, ℓ . Depende de lo alejados que estén los átomos en el sistema periódico.



Método de orbitales moleculares

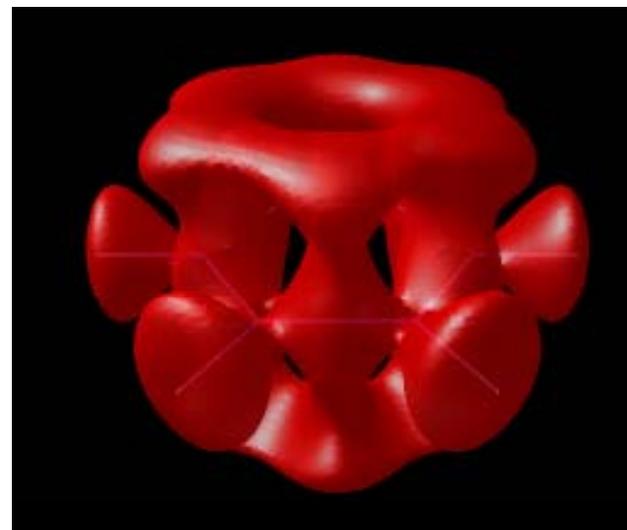
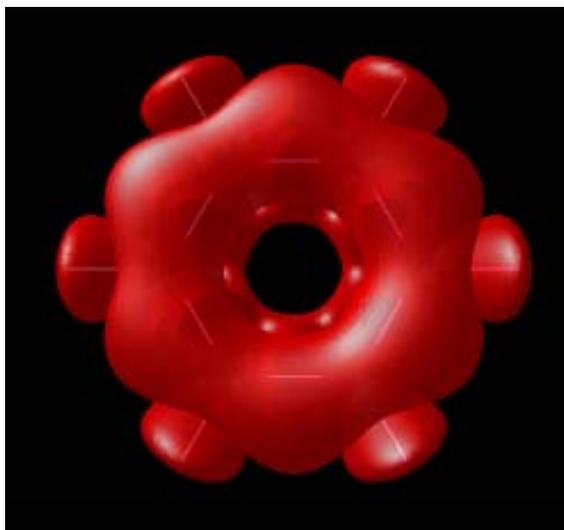
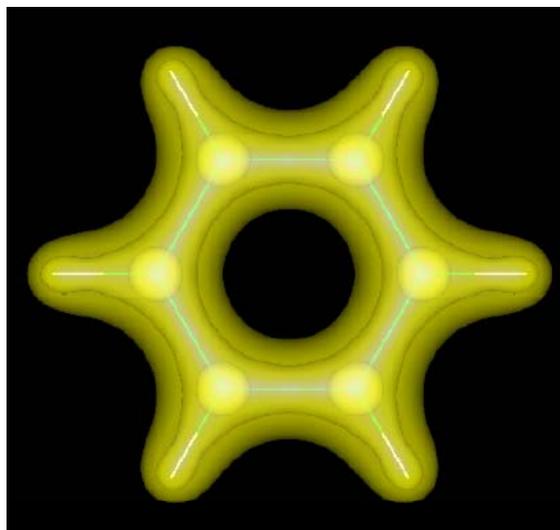
Moléculas poliatómicas

- Es necesario calcular en cada caso los OM y su ordenamiento energético.
- Estos cálculos se hacen con programas informáticos desarrollados para ello.

Método de orbitales moleculares

Electrones deslocalizados – benceno

- El método de OM permite explicar la deslocalización de parte de la nube electrónica en las moléculas aromáticas, como el benceno.
- Densidad electrónica del benceno:



Enlace metálico: teoría de bandas



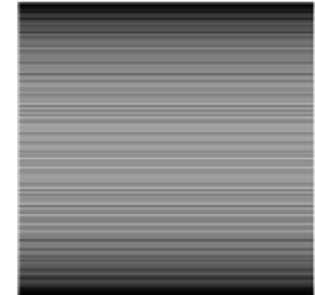
2 átomos



5 átomos



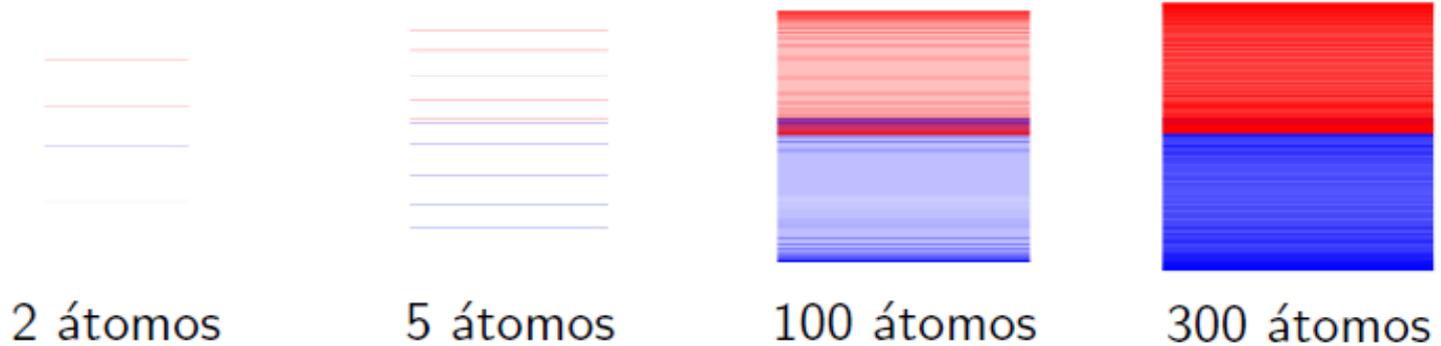
100 átomos



300 átomos

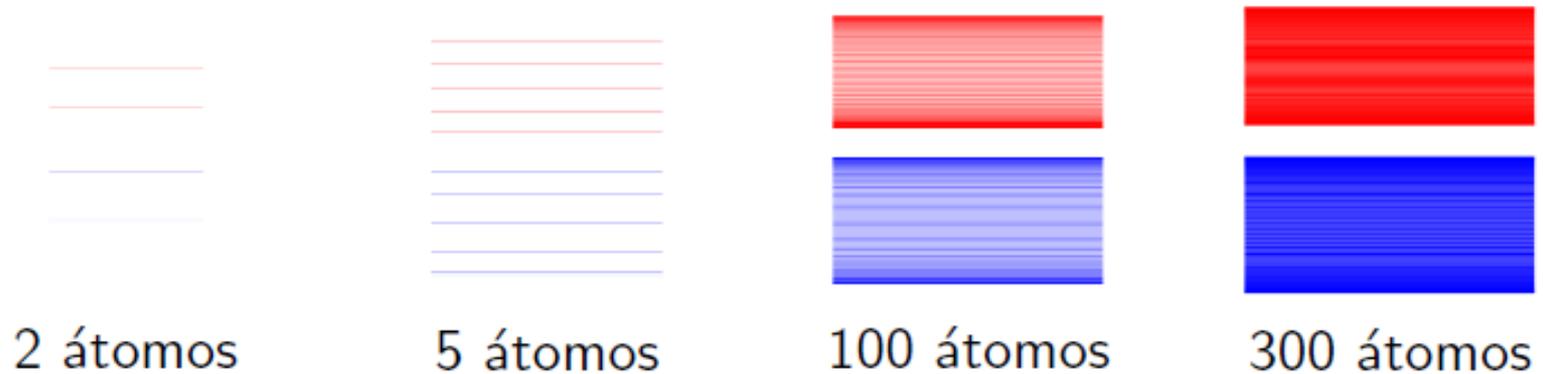
Enlace metálico: teoría de bandas

Bandas de metales alcalinotérreos



Enlace metálico: teoría de bandas

Bandas de semiconductores intrínsecos



Enlace metálico: teoría de bandas

Bandas de semiconductores extrínsecos

Semiconductor de tipo n



Semiconductor de tipo p

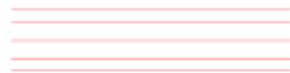


Enlace metálico: teoría de bandas

Bandas de aislantes



2 átomos



5 átomos



100 átomos



300 átomos