
QUÍMICA

Bachillerato Internacional

Química Estructural II Enlace Covalente

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. QUÍMICA ESTRUCTURAL II	2
1.1. ENLACE COVALENTE	2
1.1.1. TEORIA DE ELECTRONES DE VALENCIA, TEV	2
1.1.2. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES, TOM	3
1.2. GEOMETRIA MOLECULAR	5
1.2.1. HIBRIDACIÓN	5
1.2.1.1. HIBRIDACIÓN SP	5
1.2.1.2. HIBRIDACIÓN SP^2	6
1.2.1.3. HIBRIDACIÓN SP^3	6
1.2.2. TEORIA RPECV	7
1.3. FUERZAS INTERMOLECULARES	9
1.3.1. FUERZAS DE VAN DER WAALS	9
1.3.1.1. KEESON	9
1.3.1.2. DEBYE	9
1.3.1.3. LONDON	9
1.3.2. ENLACE DE HIDROGENO	9
1.4. TIPOS DE SUSTANCIAS CON ENLACE COVALENTE	10
1.4.1. SUSTANCIAS MOLECULARES	10
1.4.2. SUSTANCIAS COVALENTES, ATÓMICAS o RETICULARES	10
1.5. PROBLEMAS RESUELTOS	11

Capítulo 1

QUÍMICA ESTRUCTURAL II

1.1. ENLACE COVALENTE

Se produce por combinación de elementos no metálicos entre sí o entre elementos no metálicos y el hidrógeno. El enlace se produce por compartición de electrones entre los átomos implicados en el enlace, las moléculas formadas son agrupaciones de dos o n átomos, siendo n pequeño. La estabilidad se produce cuando ambos átomos tienen 8 electrones (o dos para el Hidrógeno) en la capa externa.

Los electrones que comparten se encuentran restringidos a la región que esta entre los núcleos de los átomos y se dice que son electrones localizados. Existen ocasiones que para lograr la estructura de gas noble los átomos deben compartir más de un par de electrones, apareciendo así, enlaces múltiples. También puede ocurrir que el par de electrones sea suministrado por un solo átomo, en este caso tenemos un enlace covalente coordinado o dativo. Y por último, si los electrones del enlace se encuentran deslocalizados en la molécula se habla entonces de enlace covalente resonante y da lugar a estructuras resonantes.

Actualmente, para la explicación del enlace covalente tenemos dos teorías en mecánica ondulatoria que parten de supuestos radicalmente distintos:

1.1.1. TEORIA DE ELECTRONES DE VALENCIA, TEV

Esta teoría fue propuesta por Heitler, London, Slater y Pauling en 1927, en ella se parte de que cada átomo tiene electrones desapareados en orbitales atómicos y posteriormente, al interaccionar ambos átomos para formar la molécula los electrones se aparean, de esta forma los átomos que constituyen la molécula mantienen su individualidad. Por tanto, el método consiste en suponer los átomos con sus electrones a distancia infinita para luego acercarlos y calcular todas las posibles interacciones

de los orbitales atómicos, intercambio electrónico, estructuras iónicas, formas disociadas, ...

El enlace se forma por solapamiento de orbitales atómicos con electrones desapareados para formar un orbital molecular (HCl , H_2). También es posible que el par de electrones a compartir sean puestos en juego por un orbital atómico lleno que solape con un orbital atómico vacío, dando lugar al enlace covalente coordinado o dativo.

En la TEV se forman tantos enlaces como electrones desapareados tiene el átomo teniendo entonces la posibilidad de formar enlaces múltiples. Por ejemplo, el O_2 formará un enlace doble. La denominación de enlace simple doble o triple viene dado por el solapamiento entre OA, así:

- Enlace σ : $s - s$, $s - p_z$, $s - d_{z^2}$, $p_z - p_z$, $p_z - d_{z^2}$, $d_{z^2} - d_{z^2}$
- Enlace π : $p_x - p_x$, $p_y - p_y$, $p_x - d_{xz}$, $p_y - d_{yz}$, $d_{xz} - d_{xz}$, $d_{yz} - d_{yz}$
- Enlace δ (*elementos de transición*) : $d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} - d_{xy}$

Así, (1σ) formaría un enlace simple, $(1\sigma + 1\pi)$ un enlace doble y $(1\sigma + 2\pi)$ un enlace triple. Siendo el orden creciente en la fortaleza del enlace $\sigma > \pi > \delta$.

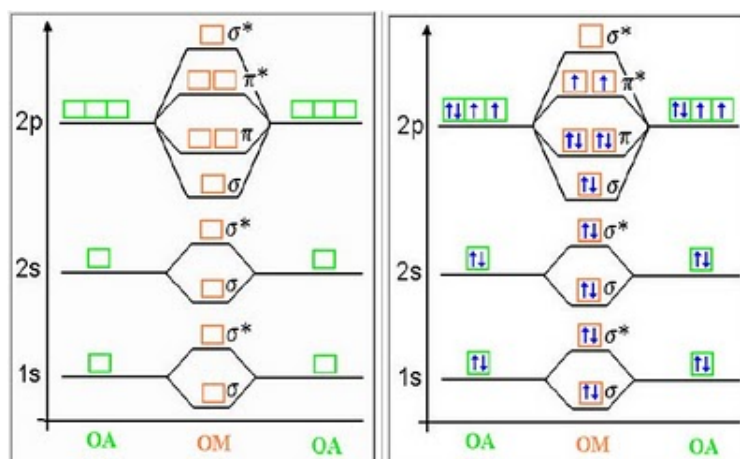
1.1.2. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES, TOM

Entre 1927-1932, Burrau, Mulliken y Lennard-Jones hicieron un tratamiento distinto. En este modelo se trata a las moléculas como si fueran átomos compuestos por varios núcleos, los electrones se sitúan en orbitales moleculares que engloban y unen los núcleos. Matemáticamente se utiliza un método de combinación lineal de los orbitales atómicos y finalmente se analiza con un método variacional (búsqueda de mínimos). Su solución da lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante que rebaja la energía y enlaza a los núcleos, y otro antienlazante, de mayor contenido energético que los orbitales atómicos y más inestable que los OA de partida.

Para que se dé una combinación efectiva de los orbitales atómicos, éstos deben tener energía y simetría en el eje internuclear similar. Los orbitales moleculares pueden ser:

- Orbitales σ : Si el solapamiento es frontal, $s - s$, $s - p_z$, $p_z - p_z$
- Orbitales π : Si el solapamiento es lateral, $p_y - p_y$, $p_x - p_x$

Así se obtiene un diagrama de energías de orbitales moleculares, por ejemplo, el O_2 .



El orden de variación de energía, considerando que estos OM provienen de moléculas diatómicas homonucleares es:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

Por ejemplo, para la molécula de N_2 , su configuración molecular será:

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \sigma_{2p_z}^2 \implies O.E = \frac{6}{2} = 3$$

y para el O_2 ,

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 \pi_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_x}^{*1} \pi_{2p_y}^{*1} \implies O.E = \frac{4}{2} = 2$$

Como podemos observar, hasta el N_2 los OM $\pi_{p_x p_y}$ se encuentran por delante del OM σ_{p_z} , sin embargo a partir del O_2 se produce su inversión, esto es consecuencia de que la carga nuclear estabiliza más los enlaces π laterales que los σ consecuencia también de la interacción que se produce entre los orbitales moleculares σ_{2s} y σ_{2p_z} .

El orden de enlace se define como el número de electrones en orbitales enlazantes menos el número de electrones en orbitales antienlazantes dividido por 2. Este orden nos da una idea de la fortaleza del enlace, cuanto mayor es, mayor es la energía de disociación de la molécula. Además, también nos da el número de enlaces de la moléculas e incluso si ésta existe o no. Por ejemplo, si el orden de enlace es 0 la molécula no existe, si es 1 tiene un enlace sencillo, si es 2 tiene un doble enlace,...

Por último, una sustancia será **paramagnética** si tiene electrones desapareados en sus orbitales moleculares, si no es así, todos sus electrones estarán apareados y será **diamagnética**.

1.2. GEOMETRIA MOLECULAR

Al aplicar estas teorías a las moléculas poliatómicas, ambas coinciden en la existencia de OM localizados e independientes para la unión de distintos átomos. Por ejemplo, para el NH_3 no tiene sentido el tratamiento global del enlace y se estudia por separado cada unión N-H. Esta forma de estudio recibe el nombre de valencia dirigida.

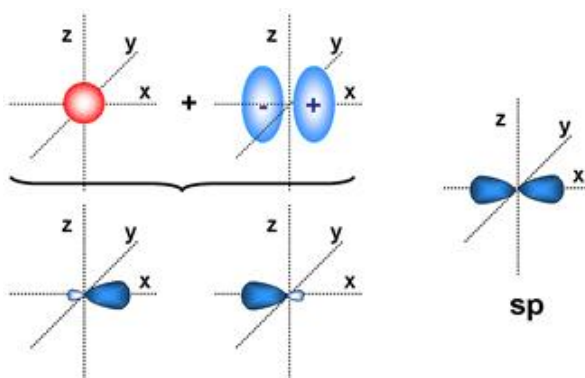
El ángulo de enlace (ángulo que existe entre dos enlaces de un átomo), la longitud de enlace (distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados) o incluso la energía de enlace (mayor con la multiplidad del enlace) son parámetros moleculares que dependen de la existencia de pares de electrones compartidos o no, ya que si no están compartidos, su volumen es mayor y cierra los enlaces, de igual forma, si hay varios compartidos existirán enlaces múltiples, la longitud será menor y la energía por enlace mayor.

1.2.1. HIBRIDACIÓN

En la hibridación se produce una evolución de los OA puros en cuanto a su forma y orientación para dar otros orbitales denominados orbitales híbridos, iguales en forma y contenido energético. Los OH dan una concentración mayor de la nube electrónica en ciertas direcciones que la producida por los OA puros de procedencia, esto provoca que los OH sean capaces de mejorar el solapamiento entre orbitales y por tanto, que el enlace sea más fuerte.

1.2.1.1. HIBRIDACIÓN sp

Los orbitales atómicos s y p evolucionan para formar 2 orbitales híbridos de igual geometría y energía.

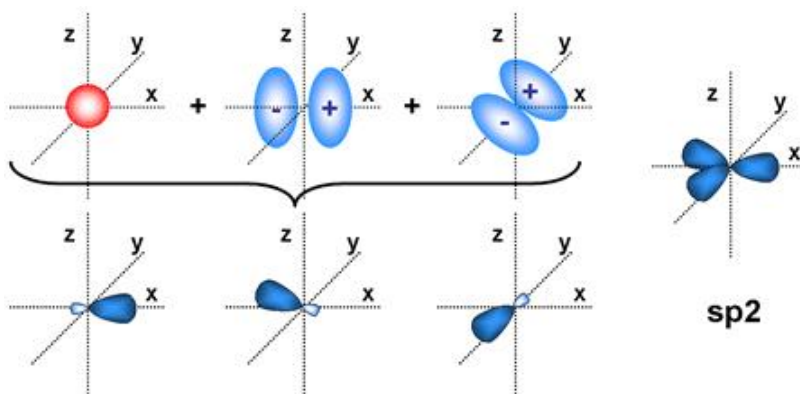


La forma de los lóbulos sp es asimétrica, los 2 OH se orientan asimétricamente mientras que los p puros lo hacen perpendicular a ellos y entre si. **La geometría**

de las moléculas con hibridación sp es lineal.

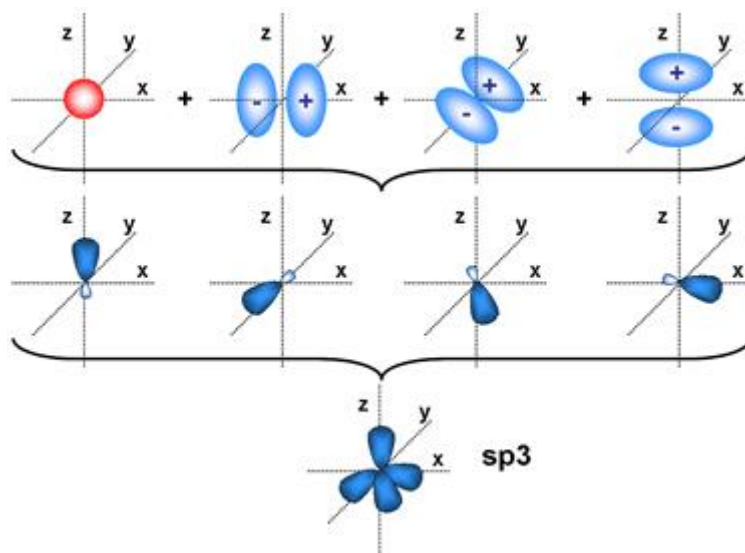
1.2.1.2. HIBRIDACIÓN sp^2

Los orbitales híbridos sp^2 se distribuyen en un plano formando ángulos de 120° , el orbital p puro que queda se distribuye perpendicular a dicho plano, la **geometría es trigonal plana**.



1.2.1.3. HIBRIDACIÓN sp^3

En esta hibridación se obtiene un **geometría tetraédrica** y no existen orbitales atómicos p vacíos, todos forman un orbital híbrido. Forma ángulos de 109° .

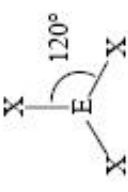
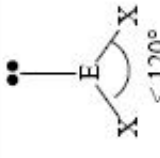
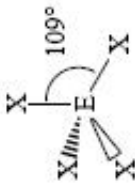
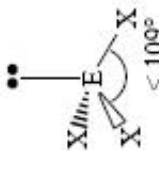
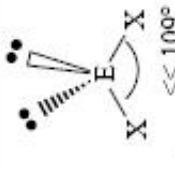
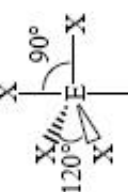
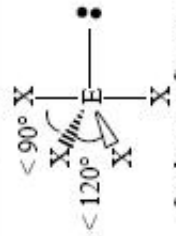
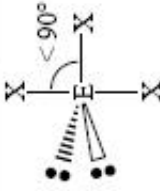
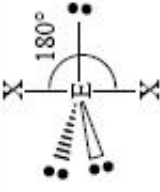
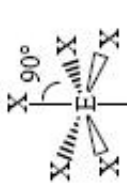
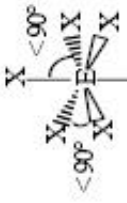
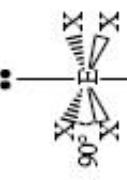
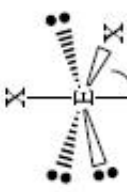
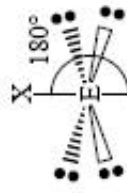


De esta forma, el carbono en sus distintas combinaciones puede presentar hibridación sp (enlace triple), sp^2 (enlace doble) o sp^3 (enlace simple). Existen otro tipo de hibridaciones correspondientes a átomos con orbitales d.

1.2.2. TEORIA RPECV

La teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia, RPECV, sin base matemática, considera la repulsión electrónica entre los pares de electrones de la capa de valencia del átomo central partiendo de una distribución de simetría esférica de estos pares entorno al núcleo.

Para determinar el número de pares de electrones compartido se parte de la estructura de Lewis, por tanto, la disposición depende del número total de pares de electrones de la capa de valencia del átomo E. En su tratamiento primero se cuentan los electrones de la capa de valencia y se colocan los enlaces σ , se resta del total de electrones en juego y con el resto se completan los OA de los átomos en juego. Posteriormente se observa la deficiencia o exceso de cargas y se propone una simetría. Tomando dos elementos diferentes, E y X, donde E es el átomo central (generalmente el menos electronegativo y donde nunca será el hidrógeno), podemos obtener las siguientes orientaciones descritas en el diagrama:

VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramidal	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramidal	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramidal	 Square Planar	 T-shape	 Linear

1.3. FUERZAS INTERMOLECULARES

Estas interacciones se establecen entre moléculas y su energía es menor que la correspondiente al enlace covalente. Estas fuerzas son las responsables del estado de agregación de las sustancias. Podemos tener:

1.3.1. FUERZAS DE VAN DER WAALS

Existen tres tipos pero todas ellas se deben a la formación de dipolos moleculares.

1.3.1.1. KEESON

Este tipo de interacciones se produce entre las moléculas que presentan dipolos, es decir, son interacciones entre dipolos permanentes.

1.3.1.2. DEBYE

En éstas, las interacciones tienen lugar entre dipolos permanentes y dipolos inducidos, es decir, dipolos formados por interacción con otras moléculas polares o con iones.

1.3.1.3. LONDON

Las interacciones de London son las responsables del estado sólido o líquido de las moléculas **apolares**, O_2 , N_2 , ...; son aquellas interacciones atractivas que se producen entre dipolos instantáneos y dipolos inducidos.

1.3.2. ENLACE DE HIDROGENO

Interacción producida entre un átomo de hidrógeno de una molécula con un elemento muy electronegativo de otra molécula distinta. Su energía es muy superior a las de F.V.W. y es localizado, de ahí que se denomine enlace. A diferencia de las F.V.W. los puentes de hidrógeno son direccionales y asimétricos. Gracias a él, el agua presenta altos puntos de fusión y de ebullición, y su estado es líquido en una franja termométrica vital para la vida en la tierra.

Se puede considerar que el enlace de hidrógeno es una interacción extrema de tipo Keeson; así por ejemplo, la energía del enlace de hidrógeno es del orden de 20 kJ/mol y sin embargo las de Keeson son bastante más débiles, del orden de menor de 2 kJ/mol.

1.4. TIPOS DE SUSTANCIAS CON ENLACE COVALENTE

Hay que distinguir entre las moléculas que intermolecularmente tienen enlace covalente de las que tienen un tipo de fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno.

1.4.1. SUSTANCIAS MOLECULARES

Están constituidas por moléculas y cada una de estas por átomos unidos por enlace covalente, pueden ser apolares (H_2 , CH_4 , ...) o polares (H_2O , SO_2 , ...).

Las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas son débiles, lo cual, da puntos de fusión y ebullición bajos. Mayoritariamente se encuentran en estado gaseoso (O_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , ...), aunque dependiendo de las fuerzas intermoleculares podemos tener líquidas (H_2O , Br_2 , ...) o sólidas (I_2 , $C_6H_{12}O_6$, ...).

Los sólidos son blandos y no mecanizables. No conducen la electricidad y las moléculas polares son solubles en disolventes polares (H_2O) y las apolares en disolventes orgánicos (éter, benceno, ...). Su conductividad es nula ya que no tienen cargas eléctricas netas.

1.4.2. SUSTANCIAS COVALENTES, ATÓMICAS o RETICULARES

En este caso todos sus átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes. Sus puntos de fusión y ebullición son altos, además son duros, aislantes e insolubles en todos los disolventes. Las sustancias covalentes forman redes cristalinas atómicas, como por ejemplo el diamante o el cuarzo.

1.5. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Dadas las moléculas CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas

- a) En la molécula C_2H_4 los dos átomos de carbono presentan hibridación sp^3 .
 - b) El átomo de carbono de la molécula CH_4 posee hibridación sp^3 .
 - c) La molécula de C_2H_2 es lineal.
- a) La hibridación sp^3 tiene lugar entre un orbital s y los 3 p del átomo de carbono, dando lugar a 4 orbitales híbridos de igual energía, lobulares y asimétricos, pero de igual tamaño en distintas direcciones del espacio. La geometría correspondiente para esta hibridación es tetraédrica. Gracias a estos cuatro orbitales, el átomo de carbono se puede enlazar a otros cuatro átomos mediante enlaces sencillos.

Sin embargo, la hibridación sp^2 ocurre entre un orbital s y 2 orbitales p , dando lugar a 3 orbitales híbridos de igual energía, lobulares y asimétricos, y de igual tamaño en distintas direcciones del espacio. Como consecuencia existe un orbital p que no ha formado parte de la hibridación y que es susceptible de formar enlaces π para dar lugar a los enlaces dobles que impiden la rotación de la molécula. La geometría de la molécula sería trigonal plana. Como la molécula de eteno, (C_2H_4), tiene un doble enlace, la afirmación es falsa ya que los carbonos presentan hibridación sp^2 .

- b) Por lo expuesto en el anterior apartado, la molécula de etano, (CH_4), con 4 enlaces sencillos, presenta hibridación sp^3 .
- c) En la hibridación sp se hibridan un orbital s y un orbital p , dando lugar a 2 orbitales híbridos de igual energía, lobulares y asimétricos, en direcciones contrarias del espacio. Como consecuencia existe dos orbitales p que no ha formado parte de la hibridación y que pueden formar enlaces π para dar lugar a los enlaces triples. La geometría de la molécula es lineal. Como la molécula de etino, (C_2H_2), tiene un triple enlace, presentan hibridación sp y es lineal.

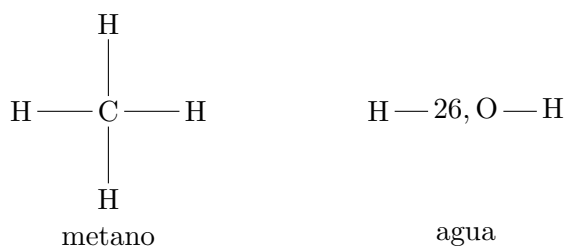
2. En función del tipo de enlace explique por qué:

- a) El NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4 .
 - b) El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl_2 .
 - c) El CH_4 es insoluble en agua y el KCl es soluble.
 - d) El NH_3 es soluble en agua.
-
- a) Ambas moléculas presentan enlace covalente, sin embargo las fuerzas intermoleculares, responsables de los puntos de fusión y ebullición, son distintas. La molécula de amoníaco es polar y presenta fuerzas dipolo-dipolo, mientras que el metano es una molécula apolar y tienen fuerzas de London, más débiles que las anteriores y por eso, el punto de ebullición del amoníaco es mayor.
 - b) En este caso, la molécula de cloro presenta enlaces intramoleculares covalentes pero al ser apolar, sus fuerzas intermoleculares son de London, más débiles que las que presenta el KCl que es un cristal iónico.
 - c) Semejante disuelve a semejante. El CH_4 es una molécula apolar y no se disuelve en un disolvente polar como el agua. Sin embargo, el KCl que es un compuesto iónico, formado por iones, es decir, de extrema polaridad, se disuelve en agua dando lugar a los iones cloruro y potásico.
 - d) De igual forma, el NH_3 tiene enlaces intramoleculares covalentes pero su geometría es pirámide trigonal como consecuencia de su par electrónico desapareado. Esto confiere a la molécula una polaridad que hace que sea soluble en agua (compuesto polar).

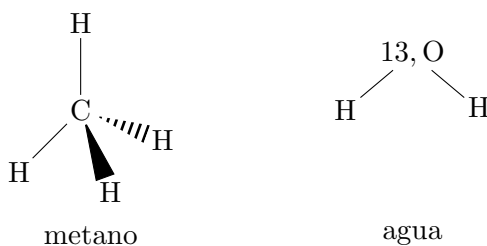
3. Dadas las especies moleculares CH_4 y H_2O .

- a) Determine las estructuras de Lewis de cada una de las moléculas.
- b) Determine su geometría mediante la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia
- c) Razone si los enlaces serán polares.
- d) Razone si las moléculas presentarán momento dipolar.

- a) Teniendo en cuenta los electrones de valencia de cada átomo en la molécula y la regla del octeto, la estructura de Lewis para cada una de las moléculas sería,



- b) La molécula de metano con todos los pares de electrones apareados tiene estructura AX_4 , tetraédrica. Sin embargo, al agua, con dos pares de electrones desapareados que provocan una deformación en la estructura tetraédrica forma una estructura angular. La estructura viene dada por los átomos periféricos al central y por los pares de electrones desapareados.



- c) Todos los enlaces serán polares puesto que unen átomos con distinta electronegatividad.
- d) Que las moléculas presenten momento dipolar dependerá de la geometría de la molécula, si los momentos dipolares de los distintos enlaces se cancelan geométricamente tendremos una molécula apolar, si no es así, la molécula será polar. De ahí, que la molécula de metano sea apolar y la de agua polar.

4. Indica, razonándolo, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) Las fuerzas de Van der Waals se dan exclusivamente entre moléculas polares.
- b) El enlace de hidrógeno presente entre las moléculas de metano permite explicar que sea gaseoso a temperatura ambiente.

- a) Falso. Las moléculas apolares también presentan fuerzas de Van der Waals tipo London, molécula apolar con molécula apolar.
- b) Falso. La molécula de metano no presenta enlace de hidrógeno. El enlace de hidrógeno tan sólo se da con átomos muy electronegativos como son el Fluor, el Oxígeno y en menor medida el Nitrógeno.