



ENLACE QUÍMICO

Estamos acostumbrados a ver a nuestro alrededor muchas sustancias y compuestos, pero casi nunca sabemos como están formados interiormente. ¿Alguna vez nos pusimos a pensar que los forman átomos, moléculas o iones?. Pero ¿cómo se mantienen unidos estos átomos o los iones?, ¿Cuáles son las fuerzas que permiten estas uniones?, ¿Qué tipo de uniones se forman?.

Cuando se analizan las propiedades de las sustancias conocidas, ya sean simples o compuestas, inorgánicas u orgánicas, es posible verificar diferencias en el comportamiento, tanto desde el punto de vista de las propiedades físicas como de las propiedades químicas. Algunas tienen altos puntos de fusión y de ebullición, otras tienen bajos puntos de fusión y de ebullición; algunas son solubles en agua y otras son muy poco solubles en este solvente; algunas son termoestables, otras termolábiles; algunas conducen la corriente eléctrica y otras no son buenos conductores de la electricidad, algunas son fuertemente reactivas otras solamente reaccionan en condiciones enérgicas de reacción, entre otras propiedades.

Friedrich Wöhler, importante químico orgánico, en 1835 decía “... Hoy por hoy, la química orgánica está a punto de enloquecerme. Se me figura como un bosque tropical primitivo, lleno de las cosas más notables, una selva infinita, terrible, en la que uno no se atreve a penetrar porque parece que no hay salida...” Y Wöhler sólo se refería a las sustancias orgánicas, más allá que su número es muy superior al de las sustancias inorgánicas conocidas. La selva está allí y en ella hay aspectos aún más notables que los soñados por Wöhler. Sin embargo, podemos penetrar en ella sin el temor de perder nuestro camino puesto que tenemos un mapa: **la Teoría Estructural**, que es la base sobre la cual se han juntado millones de hechos acerca de miles de compuestos individuales, ordenándolos de forma sistemática. Es la base sobre la cual estos hechos pueden explicarse y comprenderse mejor.

La Teoría Estructural es el *armazón de ideas acerca de cómo se unen los átomos para formar moléculas*. Tiene que ver con el orden en que se juntan los átomos entre sí y con los electrones que, de alguna manera, los mantienen unidos. Tiene que ver con las formas y tamaños de las moléculas que generan estos átomos, o con los iones que pueden producir y la manera en la que los mismos se ubican en una estructura, entre otros aspectos.

La Teoría Estructural permite interpretar y predecir propiedades físicas, comportamiento químico, velocidades de reacción, tipos de reacción, entre otras posibilidades.

El **Enlace Químico** es la unión entre los átomos para formar sustancias simples o compuestas. Un enlace químico se forma entre dos átomos si la disposición resultante de los dos núcleos y sus electrones tiene una energía menor que la energía total de los átomos separados, en función de tener parámetros termodinámicos espontáneos.

La menor energía puede lograrse mediante la *transferencia completa* de uno o más electrones de un átomo a otro, proceso en el que se forman iones de carga opuesta, y el compuesto se forma por la atracción electrostática de estos iones. Esta atracción se denomina **Enlace Iónico**.



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

Por otra parte, la menor energía puede alcanzarse cuando los átomos comparten electrones: entonces los átomos se unen mediante un **Enlace Covalente** formándose moléculas individuales.

Un tercer tipo de enlace es el **Enlace Metálico** que se establece entre los átomos de los elementos metálicos que forman las sustancias simples monoatómicas denominadas metales.

Las actuales teorías sobre los enlaces químicos surgen de los trabajos que en 1916 desarrollaron Walther Kossel en Alemania para el Enlace Iónico y G. N. Lewis, en Estados Unidos, para el Enlace Covalente. Tanto Kossel como Lewis basaron sus ideas en el concepto que considera que el átomo está formado por un núcleo positivo que se halla rodeado de electrones que están en determinados niveles de energía (Modelo de Bohr). Cada nivel de energía se completa con un número máximo de electrones, alcanzándose la máxima estabilidad cuando se completa el nivel más externo, con ocho electrones, como lo hacen los elementos inértidos. Tanto el enlace iónico como el covalente se producen por la tendencia de los átomos a alcanzar la configuración electrónica estable del elemento inértido más cercano: **Teoría del Octeto Electrónico de Lewis**.

EL ENLACE IÓNICO

En 1916 fueron descritas

Los compuestos iónicos son un sistema eléctricamente neutro formado por cationes y aniones que, por la atracción entre ellos, se mantienen unidos. Esta atracción se conoce como "enlace iónico". También es llamado electrovalente.

"Un enlace iónico es resultado de la atracción electrostática entre iones de carga opuesta (cationes y aniones)".

Muchos son los factores que contribuyen a mantener unidos dos iones, por ello es difícil encontrar enlaces puramente iónicos. Pero este modelo nos permite explicar los enlaces de muchos, en particular aquellos que forman elementos del grupo s, como por ejemplo el óxido de magnesio.

Este tipo de unión involucra un necesario intercambio de energía, y en base éste, predecir o no la posibilidad de formación de este tipo de enlace. Por lo tanto, es necesario comprender los cambios energéticos que acompañan la formación de los iones y sus interacciones.

Consideremos por qué la energía de un cristal de cloruro de potasio es menor que la de un conjunto de átomos de potasio y de cloro separados. Podemos pensar que la formación del sólido se lleva a cabo en tres pasos: los átomos de potasio liberan electrones que son aceptados por los átomos de cloro y entonces los aniones y cationes resultantes se aglomeran formando un cristal.

Consideremos que pasa cuando se forma un par iónico, al unirse un átomo de potasio y uno de cloro. Esta situación y la liberación de energía producida, también ocurre en la formación de un sólido, donde intervienen un número enorme de iones, que nos permite aplicar estos conceptos a casos reales. El átomo de potasio tiene una muy baja Energía de Ionización y Afinidad Electrónica y transfiere un electrón al

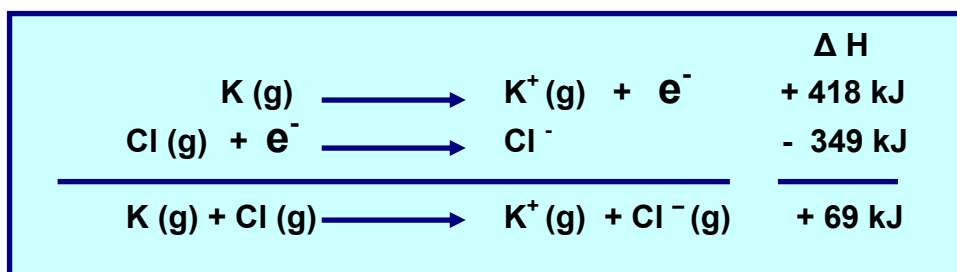


Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química
átomo de cloro, que tiene altos valores de Energía de Ionización y Afinidad Electrónica.

Al iniciarse esta unión los átomos de cloro y potasio se encuentra relativamente alejados, y comienzan a acercarse, hasta que a una cierta distancia el átomo de potasio cede un electrón que es capturado por el átomo de cloro. En este proceso tendremos la conversión del potasio al **cation K⁺** y del cloro al **anion Cl⁻**.

El intercambio de energía se debe a la “energía de ionización del potasio”, que permite la formación del **cation K⁺**, a la energía liberada al formarse el **anion Cl⁻**, que es la afinidad electrónica del cloro.

Ahora podemos calcular la energía puesta en juego para esta unión.



En este punto, el cambio neto de energía involucra un *aumento de energía* de 69 KJ. Hasta aquí no se observa que la formación del cloruro de potasio (KCl) esté favorecida.

Sin embargo, a estas dos contribuciones debe agregarse la “energía potencial”, dada por la *atracción coulombica* (de naturaleza electroestática) que proviene de la atracción entre los iones de carga opuesta en el sólido. Esta atracción depende de la distancia, **d** (expresada en pm, picómetros) entre los mismos y del valor de la carga de cada ión. Para un mol de pares iónicos, donde llamamos Z_A y Z_B a los números de carga de los iones potasio y cloro ($K^+ = +1$ y $Cl^- = -1$)

$$E = \frac{Z_A Z_B}{d} \times (1,39 \times 10^5 \text{ kJ})$$

La energía potencial de los iones es cero cuando no interaccionan por estar muy alejados. Para una distancia menor a 2000 pm (picómetros), por ejemplo 1900 pm, tendremos **E = -73 kJ**

$$E = \frac{Z_A Z_B}{1900} \times (1,39 \times 10^5 \text{ kJ}) = -73 \text{ kJ}$$



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

Cuando los dos iones en cada par están en contacto, es decir a una distancia de un diámetro iónico, que en este ejemplo corresponde a $d = 314 \text{ pm}$, la energía potencial es de -443 kJ .

Resumiendo podemos decir que la energía total intercambiada., debida a la energía necesaria para formar un los iones a partir de los átomos es de $+69 \text{ kJ}$ y la de atracción entre los iones está dada por -443 kJ , en la formación de un mol de pares iónicos, está dada por la suma algebraica entre ambas energías.

$$\Delta E = +69 \text{ kJ} + (-443 \text{ kJ}) = -374 \text{ kJ / mol.}$$

Dado que este valor representa una sustancial disminución de energía, podemos suponer que se verá favorecido que ocurra esta reacción.

Ahora podemos preguntarnos ¿cuándo se ve favorecida la formación de un sólido iónico?

Tratemos de responder esta pregunta al estudiar la formación de cloruro de potasio (KCl), a partir de K(s) y Cl (g)



Esta reacción tiene lugar en varios pasos.

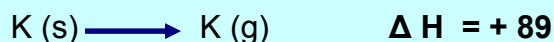
- Formación de un mol de potasio gaseoso.
- Ruptura del enlace (disociación) de las moléculas de cloro gaseoso
- Transferencia de electrones del potasio al cloro y formación de iones de signo opuesto.
- Unión de los iones potasio y cloro

El Ciclo de Born - Haber involucrará una serie de pasos o etapas, en cada uno de los cuales estará involucrada una determinada variación de entalpía.

Veamos como suceden estos pasos y la energía puesta en juego en cada uno de ellos. Los valores de la energía intercambiada se obtienen de tablas en libros y manuales y se aplican las Leyes de Hess derivadas de la Primera Ley de la Termodinámica.

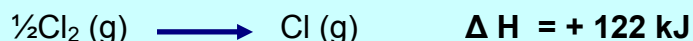
- Formación de un mol de potasio gaseoso.

Se produce a partir del potasio sólido que interviene en la reacción.



- Ruptura del enlace (disociación) de las moléculas de cloro gaseoso

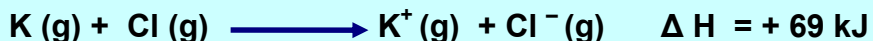
Donde una molécula de cloro gaseoso se disocia en dos átomos de cloro gaseoso.



En este instante imaginariamente tenemos un gas formado átomos de potasio y de cloro.

- Transferencia de electrones del potasio al cloro y formación de iones de signo opuesto.

En el gas formado comienzan a acercarse los átomos hasta una distancia tal que permite la transferencia de electrones del potasio al cloro y se forma un gas de iones, que se encuentran a una distancia que todavía no permite la unión entre los iones.



Las variaciones de entalpía producidas hasta este momento son todas endotérmicas, y suman $\Delta H = +280 \text{ kJ}$. Por lo tanto podemos asegurar +280 kJ es la variación de entalpía necesaria para formar un gas de iones a partir de potasio sólido y cloro gaseoso

- Unión de los iones potasio y cloro.

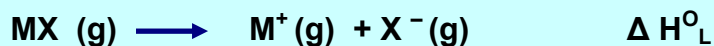
Los iones potasio y cloro se unen para formar un sólido, el cloruro de potasio, y al igual que en la formación de un par iónico se necesita una gran cantidad de energía, en este caso una disminución de gran importancia, debida a la atracción, que cada uno de los cationes y de los aniones presentes, y a la repulsión que se produce entre los mismos cuando cada uno actúa frente a todos los otros, cationes o aniones respectivamente. Se aplica siempre la ecuación expresada más adelante con los diferentes valores de d , dando como resultado neto $\Delta H = - 717 \text{ kJ}$, resultado de la suma de gran número de términos semejantes.





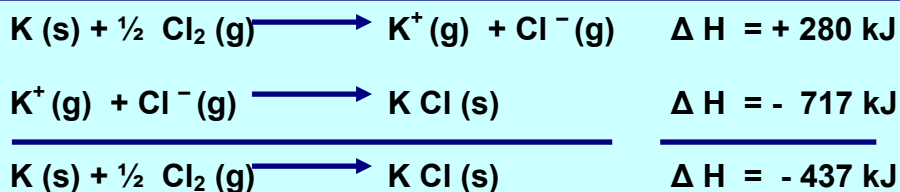
NOTA: Entalpía reticular

La variación de entalpía estándar para el proceso inverso, es decir la formación de un gas compuesto por iones a partir de un sólido, se denomina "entalpía reticular", ΔH°_L , de la sustancia que se ioniza.



Las entalpías reticulares son siempre endotérmicas, porque siempre es necesaria la entrega de calor para vencer las fuerzas de atracción entre las partículas que componen al sólido, para permitir la separación de los iones.

Resumiendo podemos calcular la entalpía global para la formación del cloruro de potasio sólido, como la suma de las variaciones de entalpía necesarias para la formación de un gas de iones a partir de las sustancias iniciales y la que hace falta para la formación del sólido a partir de dicho gas de iones.

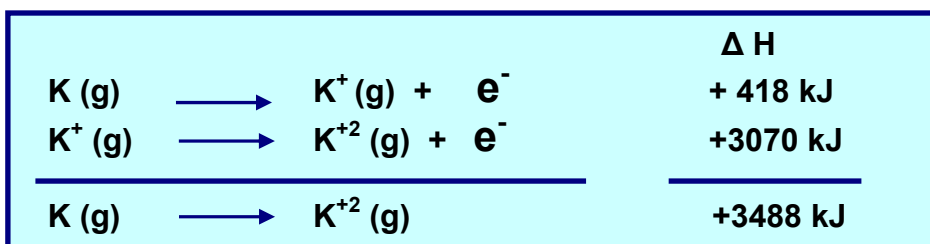


Comprobamos que se produce una gran disminución de la entalpía al formarse un mol de cloruro de potasio sólido a partir de las sustancias simples de sus átomos constituyentes.

También observamos que la formación del cloruro de potasio es una reacción exotérmica por las variaciones de entalpía puestas en juego.

Pero que es lo que ocurre si estudiamos la formación de un compuesto imaginario, formado por dos átomos de potasio y uno de cloro, KCl_2 , donde el potasio actúa como K^{+2} .

En este caso se debe considerar la primera y la segunda energía de ionización, para la formación del K^{+2} .





Aplicando nuevamente el ciclo de Born – Haber se determina que para este hipotético producto existirá una variación global de energía endotérmica y de +868 kJ, lo que hace muy improbable la formación de nuestro imaginario KCl_2

Por lo tanto podemos considerar los:

▪ **Factores que favorecen la formación de enlaces iónicos**

- Cuando la energía liberada en la formación de un sólido iónico, excede a la energía consumida a la de la formación de los iones reactivos.
- La entalpía de formación del ión, siempre que la energía de ionización del elemento que forma el catión no sea elevada.
- La afinidad electrónica del elemento que forma el anión no sea muy baja.

Es necesario señalar que no se considera que un sólido iónico esté unido por enlaces entre pares de iones específicos: **todos** los cationes interactúan en mayor o en menor medida con **todos** los aniones, **todos** los cationes se repelen entre sí, al igual que **todos** los aniones se repelen entre sí. Un enlace iónico es una característica **“global”** del cristal entero, que produce una disminución neta de la energía del sistema tomando en cuenta el cristal completo.

Es este punto es posible comprender la formación de un enlace iónico y a entender cuándo es posible esperar que se forme. Hay disminución neta de la energía cuando la atracción neta entre los iones es mayor que la energía necesaria para formar esos iones. Prácticamente, la mayor contribución a los requerimientos de energía viene de la energía de ionización del elemento que forma el catión. Típicamente, *sólo los elementos metálicos tienen Energías de Ionización lo bastante bajas como para que la formación de cationes monoatómicos sea energéticamente posible.*

“Los enlaces iónicos se limitan a los compuestos formados entre elementos con bajos valores de Energía de Ionización y de Afinidad Electrónica con elementos de elevados valores de Energía de Ionización y de Afinidad Electrónica”

Por lo tanto los compuestos iónicos generalmente se forman entre los elementos ubicados a la izquierda de la tabla periódica, que aportan los cationes cediendo electrones, y los de la derecha de ella, que aportan los aniones, ganando electrones.

Resumiendo, los elementos metálicos pueden ceder sus electrones externos más débilmente retenidos por el núcleo transformándose en cationes; mientras que los elementos no metálicos acomodan esos electrones en sus niveles más externos para transformarse en aniones.

El enlace iónico resulta de la **transferencia de electrones** desde un átomo con bajas energía de ionización y afinidad electrónica que los cede formando un catión a otro que los gana por tener una elevada energía de ionización y afinidad electrónica y forma un anión. La atracción electrostática entre los iones de carga opuesta es, como se ha mencionado, el enlace iónico.



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

Vemos que estamos hablando de los elementos del bloque **s**, los que forman cationes con número de oxidación coincidente con su número de grupo (K^+ ó Ca^{++}). Lo mismo ocurre con los elementos de la parte inferior del bloque **p**, que además forman cationes con número de oxidación igual al número de grupo menos dos (Sn^{4+} y Sn^{2+} ó Pb^{4+} y Pb^{2+}).

Los elementos de la parte superior derecha del bloque **p**, forman aniones, con número de oxidación igual al número de grupo menos ocho, (el O^{2-} ó el Cl^-)

Ejemplo: Predecir la fórmula del compuesto formado por Bario y Azufre.

¿El compuesto formado tendrá carácter iónico?

Si, ya que el Bario proviene del bloque **s**, y el Azufre se encuentra en la parte superior derecha del bloque **p**.

Por lo tanto podemos predecir que el Bario (Grupo II) formará un catión Ba^{2+} al ceder dos electrones y el Azufre (Grupo VI) formará el anión S^{2-} , al ganar dos electrones (que no deben porque ser del mismo átomo de Bario).

Y se obtiene la fórmula eléctricamente neutra dada por **BaS**.

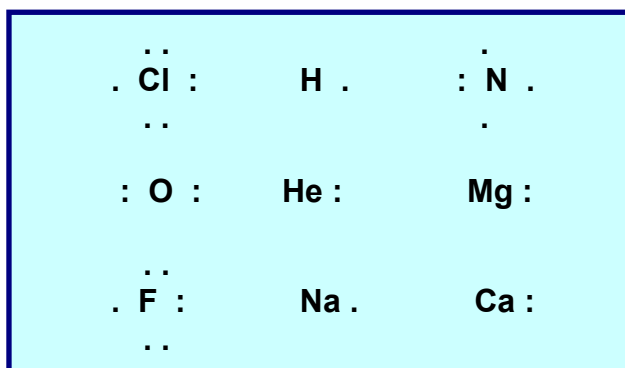
Ejemplo:

Predecir la fórmula del óxido que se formará al estar en contacto oxígeno y aluminio, en las condiciones necesarias para la reacción.

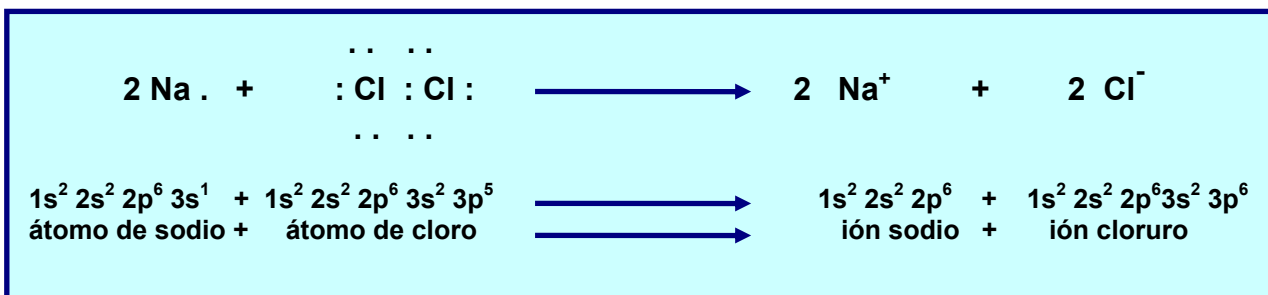
Respuesta: Al_2O_3

▪ Diagrama electrónico de puntos

Para representar los electrones del último nivel de energía de los átomos que participan de un enlace iónico se ideó el "diagrama electrónico de puntos". En él representamos al símbolo del elemento, rodeado por un punto por cada electrón de valencia. Por ejemplo:



Podemos utilizar este diagrama para representar la formación del cloruro de sodio, a partir de los átomos de cloro y sodio.



El átomo de sodio cede un electrón que es tomado por el átomo de cloro para formar los iones sodio y cloruro respectivamente. Esto ocurre cuando ambos átomos se acercan a una distancia dada, se produce una reacción cuyo resultado es la formación de un ión sodio (Na^+) y un ión cloruro (Cl^-), ambas partículas están cargadas eléctricamente.

“En un compuesto iónico, las cargas positivas y negativas se neutralizan entre sí”

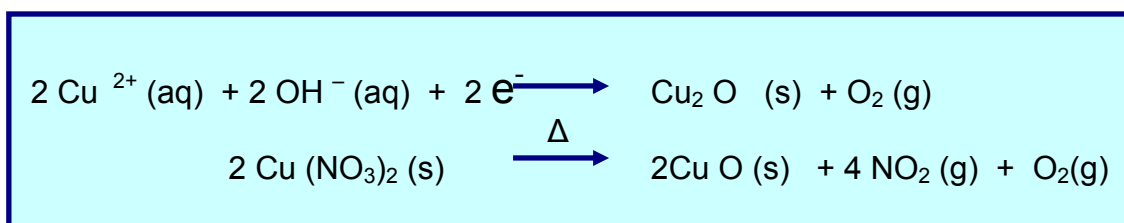
Elementos con más de un número de oxidación posible

Ya hemos visto situaciones en las que un mismo elemento puede actuar con más de un número de oxidación para formar iones. En el caso preciso del bloque **p**, unas líneas más arriba y, agregamos a hora que lo mismo sucede con los elementos del bloque **d**. Podemos decir que actúan con “valencia variable”

El bloque d

El cobre forma el ión Cu^+ al ceder un electrón **4s**, pero por su relativamente baja segunda energía de ionización puede ceder un segundo electrón y formar un ión Cu^{2+} Permitiéndole formar el óxido de cobre (I) (Cu_2O), de color rojo y el óxido de cobre (II) (CuO), de color negro.

Por ejemplo:



El cobre pierde fácilmente un electrón **d** para dar $\text{Cu}(\text{II})$. El óxido de $\text{Cu}(\text{I})$ en solución diluida de ácido sulfúrico no forma sulfato de cobre (I) sino que reacciona dando sulfato de cobre (II) y cobre metálico. Reacción de dismutación. Estas reacciones se caracterizan por que en ellas una misma sustancia sufre un proceso de oxidación y simultáneamente uno de reducción.



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química



La reacción que se produce es la siguiente:



Esto también ocurre con los otros elementos del grupo del cobre, como la plata y el oro.

El bloque p

Entre los elementos próximos al margen izquierdo de este grupo se presenta la posibilidad de valencia variable.

La misma proviene de la diferencia de energía entre los sub – niveles **s** y **p** y de la energía adicional para extraer dos electrones de valencia luego ceder los electrones **p**. Esta característica permite justificar las propiedades de los elementos metálicos en la tabla periódica.

Por lo expuesto, *se puede predecir la fórmula de los compuestos formados por iones monoatómicos de los elementos de los principales grupos asumiendo que los átomos que forman los cationes han cedido sus electrones menos retenidos, de valencia, mientras que los átomos que forman los aniones han ganado electrones en sus niveles externos, de valencia, de modo tal que los iones formados adquieren la configuración electrónica externa con ocho electrones (octeto electrónico) o el doblete en el caso de los elementos H, Li y Be. Los átomos de muchos metales del bloque d y muchos no metales anfóteros del bloque p forman más de un catión.*



EL ENLACE COVALENTE

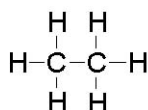
1. Representación de Lewis de las moléculas orgánicas.

Según Lewis un átomo con todos sus niveles de energía completos y con el nivel externo con el octeto electrónico externo es especialmente estable y los átomos transfieren o comparten electrones para tratar de alcanzar la estructura electrónica estable similar a la del gas noble más próximo, que normalmente contiene 8 electrones en su capa más externa, con excepción del Helio. La tendencia de los átomos a adquirir la configuración electrónica externa de 8 electrones se la conoce como **Regla del Octeto**.

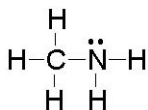
Cuando dos átomos comparten dos electrones entre sí se forma entre ellos un **enlace covalente**. Los átomos, de acuerdo con su configuración electrónica, pueden cumplir la regla del octeto con pares de electrones compartidos (electrones enlazantes) y pares de electrones sin compartir (electrones no enlazantes).

Las estructuras de Lewis utilizan un punto para representar a un electrón de valencia, y un par de puntos o una línea para representar a pares de electrones. A continuación, se indica la representación de Lewis de algunas moléculas orgánicas, como el etano, la metilamina, el metanol y el clorometano. Nótese que estas tres últimas contienen átomos que consiguen su octeto electrónico mediante la suma de electrones enlazantes y no enlazantes, como el caso del átomo nitrógeno de la metilamina, del átomo de oxígeno del metanol, o del átomo de cloro del clorometano.

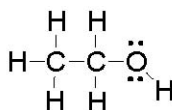
Representación de Lewis de algunos compuestos orgánicos



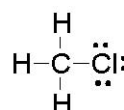
Etano



Metilamina



Etanol



Clorometano

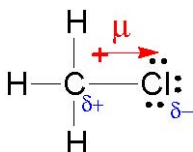
Como se acaba de ver, cuando se comparte un par de electrones entre dos átomos se forma un enlace simple. Muchas moléculas orgánicas contienen átomos que comparten dos pares electrónicos, como la del etileno, y se dice que estos átomos están unidos mediante un **enlace doble**. También hay estructuras orgánicas con átomos que comparten tres pares de electrones, como los de la molécula de acetileno, y en este caso se dice que el enlace entre los átomos es un **triple enlace**.

4. Electronegatividad y polarización del enlace.

Cuando dos átomos comparten por igual los dos electrones del enlace covalente se dice que el enlace es **no polar**, como ocurre en el enlace covalente de la molécula de hidrógeno, en el enlace covalente de la molécula de cloro, o en el enlace covalente carbono-carbono del etano. Sin embargo, la mayor parte de los enlaces covalentes están formados por dos átomos diferentes, de manera que los electrones del enlace son atraídos con mayor intensidad por uno de los dos átomos que forman el enlace. Cuando esto ocurre el enlace covalente se denomina **enlace polar**. Por ejemplo, cuando el carbono se enlaza al cloro el par de electrones del enlace se encuentra



Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química
atraído con más intensidad por el átomo de cloro, de manera que sobre el átomo de carbono aparece una pequeña carga parcial positiva y sobre el átomo de cloro aparece una cantidad igual de carga negativa. En la siguiente figura se indica el enlace covalente polar C-Cl de la molécula de clorometano. La polaridad del enlace se indica con una flecha que dirige su punta hacia el extremo negativo del enlace polar y un signo mas (+) en el extremo positivo del enlace.



Clorometano

La polaridad del enlace se mide mediante su **momento dipolar** (μ) que se define como la cantidad de diferencia de carga multiplicada por la longitud del enlace. El símbolo δ^+ quiere decir una pequeña cantidad de carga positiva y el símbolo δ^- quiere decir una pequeña cantidad de carga negativa.

A fin de predecir si un enlace covalente va a ser polar se recurre a la comparación de las electronegatividades de los átomos que forman el enlace. La **electronegatividad** se define como la tendencia del núcleo atómico a la atracción de electrones.

Pauling desarrolló una escala de electronegatividades relativas para la mayoría de los átomos. En el Sistema Periódico la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y disminuye al bajar en una columna, por lo que el flúor es el elemento más electronegativo. A continuación, se da una tabla de electronegatividades para los principales átomos de interés en Química Orgánica.

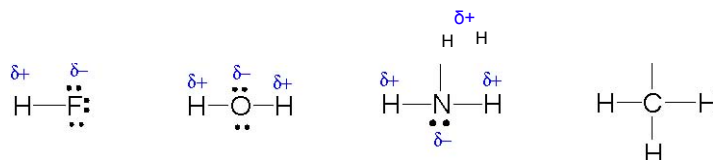
| | | | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| H 2.2 | | | | | | |
| Li 1.0 | Be 1.6 | B 1.8 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.4 | F 4.0 |
| Na 0.9 | Mg 1.3 | Al 1.6 | Si 1.9 | P 2.2 | S 2.6 | Cl 3.2 |
| | | | | | | Br 3.0 |
| | | | | | | I 2.7 |

Como se deduce de la tabla anterior, un enlace C-H debería estar muy poco polarizado, puesto que la electronegatividad del hidrógeno y del carbono es similar. Sin embargo, los halógenos, el oxígeno y el nitrógeno, que son



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

heteroátomos que suelen aparecer en las estructuras orgánicas, son más electronegativos que el carbono y, por tanto, los enlaces C-halógeno, C-O y C-N son polares. A continuación, se representan las estructuras de Lewis de las moléculas de fluoruro de hidrógeno (HF), agua (H₂O) y amoníaco (NH₃) con indicación de la polaridad de los enlaces. La molécula de metano se puede considerar que está constituida por enlaces C-H muy poco polarizados:



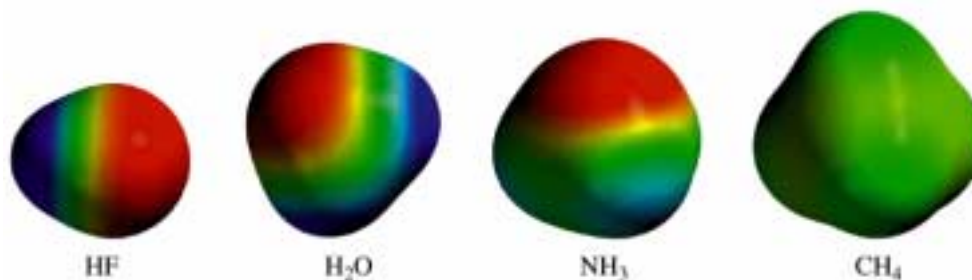
fluoruro de agua amoníaco metano hidrógeno

En algunos de los temas de esta asignatura se dará una representación del contorno de densidad electrónica de determinadas moléculas. La asimetría en la distribución de carga se indicará con un sistema de colores que varía de tonalidad según el valor del potencial electrostático: el color rojo indica una zona de la estructura con elevada densidad de carga negativa, debido a presencia de átomos muy electronegativos, mientras que un color azul indica una zona de la estructura con déficit de carga debido a la presencia de átomos poco electronegativos. En la siguiente figura se muestra esta variación del color respecto al signo del potencial:

rojo < naranja < amarillo < verde < azul

potencial electrostático potencial electrostático más negativo más positivo

En la siguiente figura se muestran los contornos de potencial electrostático que presentan las moléculas descritas anteriormente:





Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química

El enlace H-F del fluoruro de hidrógeno está fuertemente polarizado y la densidad de carga a lo largo del enlace entre el flúor y el hidrógeno está desplazada hacia el átomo más electronegativo (flúor) creando un potencial electrostático negativo alrededor de dicho átomo (color rojo) y en consecuencia un potencial electrostático positivo alrededor del hidrógeno (color azul).

Lo mismo ocurre en el caso de la molécula de agua, en el que la mayor electronegatividad del oxígeno provoca la polarización de los enlaces O-H.

El caso del amoníaco es similar al de la molécula de agua: el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno y, por tanto, los tres enlaces N-H son polares. La densidad de carga se halla desplazada hacia el nitrógeno lo cual se ve perfectamente en el diagrama de contorno de potencial electrostático por la aparición de una zona de color rojo en la parte superior de la figura (posición del nitrógeno), y la aparición de una zona de color azul en la parte inferior donde se encuentran los tres átomos de hidrógeno.

Por último, en el metano no existen enlaces polares debido a la similar electronegatividad del átomo de carbono y el de hidrógeno. La distribución simétrica de la densidad de carga conlleva la aparición de un potencial electrostático más bien neutro (verde) alrededor de todos los átomos de la molécula.

5. Carga formal.

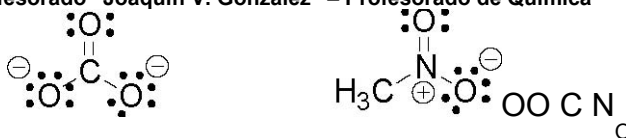
En los enlaces polares las cargas parciales sobre los átomos son reales. Sin embargo, cuando se dibujan determinadas estructuras químicas, según la representación de Lewis, aparecen cargas eléctricas asociadas a algunos átomos, denominadas **cargas formales**. Las cargas formales permiten contar el número de electrones de un átomo determinado de una estructura., y se calculan según la siguiente ecuación:

$$\text{Carga formal} = \frac{\text{n}^\circ \text{ electrones enlazantes}}{\text{electrones capa de valencia}} - \left(\frac{\text{n}^\circ \text{ electrones no compartidos}}{2} + \right)$$

A continuación, aparecen indicadas las estructuras de Lewis del anión carbonato y del nitrometano. Se puede apreciar que sobre dos de los átomos de oxígeno del anión carbonato aparecen una carga formal negativa y en la molécula de nitrometano aparece una carga formal positiva sobre el átomo de nitrógeno y una carga parcial negativa sobre uno de los dos átomos de oxígeno.



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química



O O H₃C

Anión carbonato Nitrometano

En la siguiente figura se indica el cálculo de la carga formal de cada uno de los átomos que integran el anión carbonato:

10 Tema 1

$$\text{carga formal} = 6 - (4 + \frac{4}{2}) = 0$$

$$\text{carga formal} = 4 - (0 + \frac{8}{2}) = 0$$

$$\underline{2}) = -12$$

El mismo cálculo se indica a continuación para los átomos, excepto H, que componen la molécula de nitrometano:

$$\text{carga formal} = 6 - (4 + \frac{4}{2}) = 0 \quad \text{carga formal} = 4 - (0 + \frac{8}{2}) = 0$$
$$\text{carga formal} = 5 - (0 + \frac{8}{2}) = +1$$

$$\text{carga formal} = 6 - (6 + \frac{2}{2}) = -1$$

2

Algunas moléculas orgánicas, aunque eléctricamente neutras, están compuestas en realidad por átomos con cargas formales neutralizadas entre sí, como se acaba de ver en el caso del nitrometano.

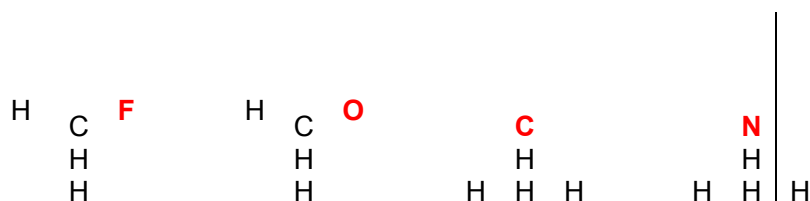
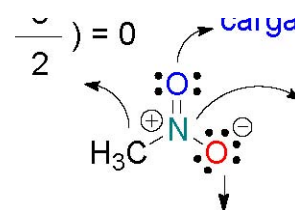
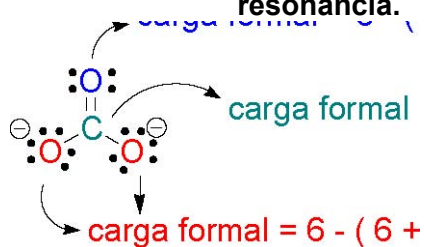
Dos átomos diferentes que poseen la misma configuración electrónica en la capa de valencia, aunque posean distinta carga formal, se denominan átomos



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

isoelectrónicos. Por ejemplo, el átomo de fluor del fluorometano y el átomo de oxígeno del anión metóxido son átomos isoelectrónicos, al igual que el átomo de carbono del metano y el átomo de nitrógeno del catión amonio.

Átomos isoelectrónicos Átomos isoelectrónicos 6. Estructuras de resonancia.



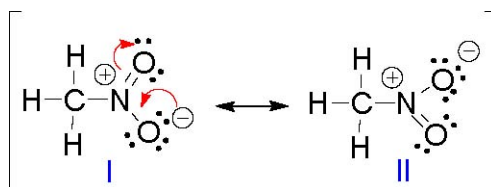


Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química
Fluorometano Anión metóxido Metano Cation amonio

Algunas moléculas orgánicas se pueden representar mediante dos o más estructuras de Lewis, que difieren entre sí únicamente en la distribución de los electrones, y que se denominan **estructuras resonantes**. En estos casos, la molécula tendrá características de ambas estructuras y se dice que la molécula es un **híbrido de resonancia** de las estructuras resonantes. El método de la resonancia permite saber, de forma cualitativa, la estabilización que puede conseguir una molécula por deslocalización electrónica. Cuanto mayor sea el número de estructuras resonantes mediante las que se pueda describir una especie química mayor será su estabilidad.

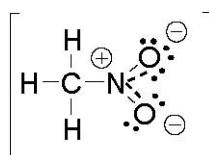
El concepto de estructuras resonantes se puede aplicar en la descripción del nitrometano, que se puede representar mediante las dos estructuras de Lewis que se indican a continuación:

Estructuras resonantes del nitrometano



En realidad, el nitrometano no es la estructura resonante I ni tampoco la estructura resonante II, sino la estructura que resultaría al mezclar las características asociadas a la estructura I y a la II, tal y como se indica a continuación:

Híbrido de resonancia del nitrometano



El problema de dibujar los compuestos orgánicos como híbridos de resonancia reside en la imposibilidad de contar el número de electrones sobre algunos átomos. Por ejemplo, en la estructura de híbrido de resonancia del nitrometano se hace difícil saber el número de electrones sobre el átomo de nitrógeno o sobre los átomos de oxígeno. Aunque los híbridos de resonancia dan una imagen más real del orden de enlace y de la distribución electrónica de la molécula no se suelen utilizar con asiduidad por el problema acabado de comentar. Una forma de escribir el híbrido de resonancia, que sí permite el conteo de los electrones en cada átomo, consiste en

12 Tema 1

encerrar entre corchetes a todas las estructuras resonantes conectándolas entre sí



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química

mediante una flecha de doble punta, tal y como se ha descrito más arriba.

6.1. Contribución de las estructuras resonantes.

La mayor o menor contribución de las estructuras resonantes a la descripción de la molécula se puede relacionar con la mayor o menor estabilidad que teóricamente puede atribuirse a cada estructura. De forma cualitativa se puede evaluar esta mayor o menor estabilidad teniendo en cuenta los siguientes puntos:

- 1 Una estructura resonante será tanto más estable cuanto mayor sea el número de enlaces formales que posea.
- 2 Las estructuras iónicas con separación de cargas son más inestables que las no cargadas.
- 3 Entre dos estructuras resonantes con separación de cargas, y en igualdad de otras condiciones, será más estable la estructura con la carga negativa en el átomo más electronegativo.
- 4 Las estructuras resonantes con octetos completos en todos los átomos de la segunda fila del Sistema Periódico son particularmente estables, aunque ello suponga la presencia de una carga positiva en un átomo electronegativo.

6.2. Cómo dibujar estructuras resonantes.

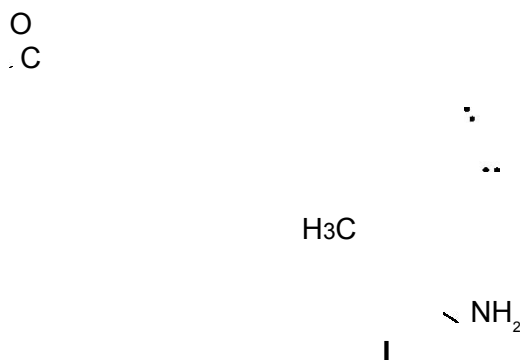
Para dibujar correctamente las estructuras resonantes de un compuesto conviene seguir las siguientes reglas:

- 1 Dibujar una estructura de Lewis para el compuesto en cuestión.
- 2 Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis de manera que:

- a) Todos los núcleos mantengan su posición original.
- b) Se mantenga el mismo número de electrones apareados.

A continuación se aplican estas reglas para el dibujo de las estructuras resonantes de la acetamida:

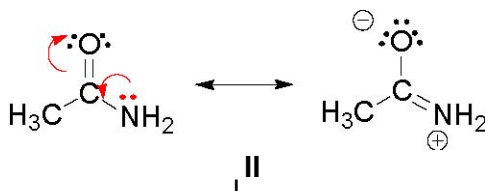
1. Se dibuja la estructura de Lewis de la acetamida:





Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química

2. Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis que mantenga los núcleos en la misma posición y que contenga el mismo número de electrones apareados que la primera, tal y como se indica a continuación.



El método de las estructuras resonantes permite describir a la acetamida como un híbrido de resonancia entre las estructuras resonantes I y II. De las dos estructuras resonantes la que contribuye en mayor proporción en la composición del híbrido de resonancia es la I porque tiene un mayor número de enlaces y porque no comporta separación de cargas. Sin embargo, la estructura resonante II, aunque contribuye poco a la hora de determinar las propiedades físicas y químicas de la acetamida, pone de manifiesto que el enlace C-N de este compuesto debe tener un cierto carácter de doble enlace, como así ocurre en realidad.

1. Orbitales atómicos.

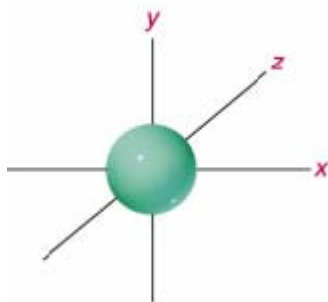
En química general suele estudiarse detenidamente el concepto de orbital, por tanto bastará con recordar que **orbital** es una región tridimensional alrededor del núcleo atómico donde existe mayor probabilidad de encontrar un electrón. El principio de incertidumbre de Heisenberg indica que la posición y el momento de un electrón no pueden conocerse simultáneamente. Esto significa que nunca podemos saber con total certeza donde se encuentra el electrón pero sí podemos describir su posible localización. El contorno orbital indica la existencia de más de un 90% probabilidad de encontrar al electrón en el espacio definido por dicho contorno.

Según la mecánica cuántica, los electrones se colocan en regiones concéntricas al núcleo. Cada región, o nivel, contiene subregiones que son los orbitales atómicos. Cada orbital atómico tiene una energía característica que viene dada por la ecuación de Schrödinger. Así, la primera región contiene sólo al **orbital s** y consiste en una región esférica en cuyo centro se encuentra el núcleo ¹.

Orbital Atómico 1s

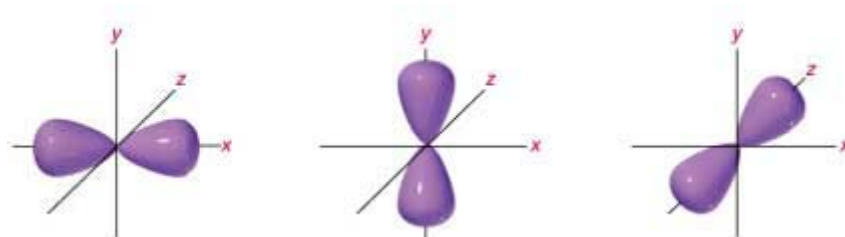


Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química



La segunda región contiene 1 orbital s (esférico) y 3 **orbitales p**, que son mutuamente perpendiculares entre sí. En la siguiente figura se indica la forma de cada uno de los orbitales $2p$.

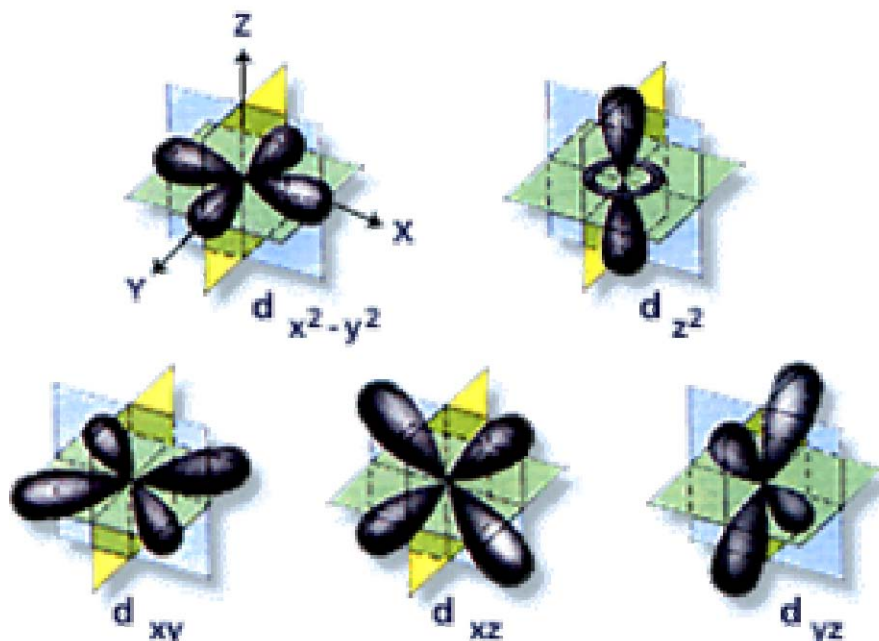
Orbital atómico $2p_x$ Orbital atómico $2p_y$ Orbital atómico $2p_z$



El tercer nivel cuántico posee 1 orbital s, 3 orbitales p y 5 **orbitales d**.



Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química
Caracter direccional de los orbitales atómicos 3d



El cuarto nivel cuántico contiene 1 orbital *s*, 3 orbitales *p*, 5 orbitales *d* y 7 orbitales *f*.

2. Teoría de orbitales moleculares (OM)

Según la teoría de orbitales moleculares (OM), los enlaces covalentes de las moléculas se forman por solapamiento de orbitales atómicos, de manera que los nuevos orbitales moleculares pertenecen a la molécula entera y no a un átomo sólo. Para comprender mejor esta teoría describiremos primero el enlace en una molécula de H₂.



En esta molécula el orbital 1s de uno de los átomos de hidrógeno se solapa con el orbital 1s del otro hidrógeno formándose un orbital molecular. La densidad electrónica del OM es mayor en la región de solapamiento. El enlace que se forma cuando dos orbitales *s* solapan se denomina enlace sigma (σ). Los electrones en un enlace σ se encuentran simétricamente distribuidos alrededor de un eje internuclear.

Durante la formación del enlace, los dos orbitales se acercan uno a otro y comienzan a solapar, liberándose energía a medida que el electrón de cada átomo es atraído por la carga positiva del núcleo del otro átomo. Cuanto mayor sea el solapamiento, mayor será el desprendimiento de energía y, por tanto, menor será la energía del Orbital Molecular (OM). Si el proceso de aproximación de los átomos

continua, los núcleos atómicos pueden llegar a repelerse mutuamente, lo cual hace que la energía del sistema aumente. Esto significa que la máxima estabilidad (mínima energía) se alcanza cuando los núcleos se encuentran a una distancia determinada que se conoce con el nombre de longitud de enlace.

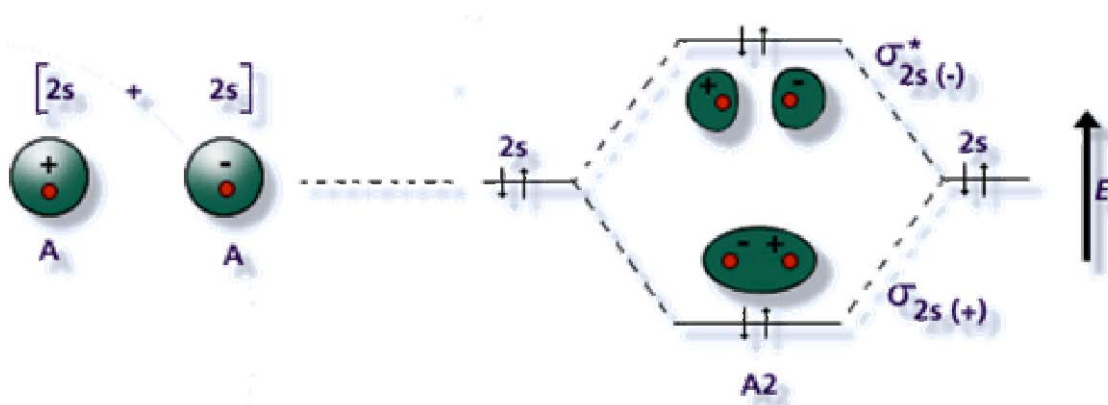
Según la teoría de Orbitales Moleculares (OM) el número de éstos es igual al número de orbitales atómicos (OA) que se solapan. En el caso de la molécula de hidrógeno se solapan dos OA y por tanto se formarán dos nuevos OM. El OM de menor energía se forma cuando se solapan los dos OA que están en fase. Este orbital contiene a los dos electrones y mantiene a los dos átomos unidos, por lo que se denomina **OM enlazante**.

El otro OM de la molécula de hidrógeno se forma cuando los dos OA que se solapan no están en fase. Cuando esto ocurre los OA se cancelan mutuamente y se forma un nodo entre los dos núcleos. Este OM se denomina **antienlazante** y su energía es superior a la suma de las energías de los OA separados.

Siguiendo el principio de Aufbau y el de Pauli, los dos electrones que forman el enlace covalente de la molécula de hidrógeno ocupan completamente el OM menos energético, dando lugar a un enlace covalente y por tanto a una molécula estable.

En la siguiente figura se describen los OM de la molécula de hidrógeno y sus niveles relativos de energía:

Formación de los OM en la molécula de hidrógeno

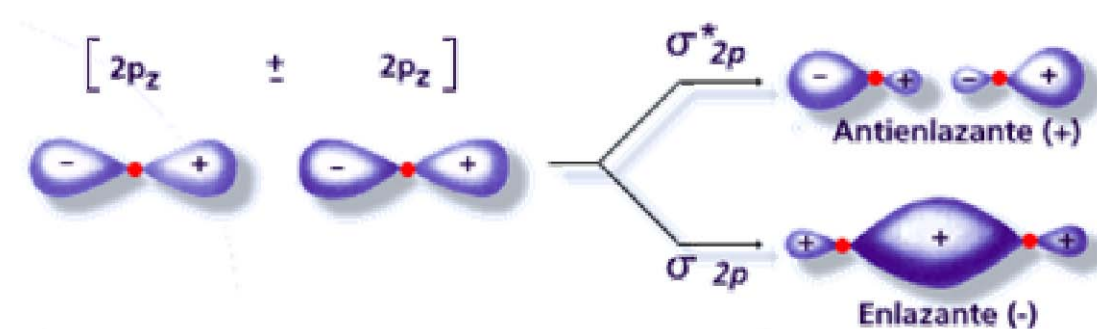


El enlace covalente de la molécula de flúor (F_2) también se puede explicar mediante la teoría de Orbitales Moleculares. En este caso el OM enlazante resulta del solapamiento de dos orbitales atómicos $2p$ de cada uno de los átomos de flúor. Al igual que los orbitales s los orbitales p pueden solapar de dos formas distintas. Si los

dos orbitales p se encuentran sobre el mismo eje, y están en fase, se solapan frontalmente y se forma un OM enlazante que genera un **enlace tipo sigma (σ)**. Si los lóbulos están desfasados se forma un **OM antienlazante (σ^*)**, que se caracteriza por situar entre los dos núcleos dos lóbulos pequeños que están en fases opuestas.

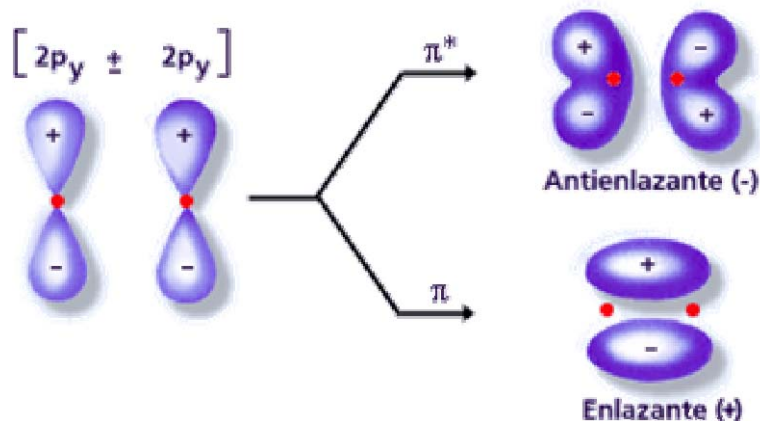
En la siguiente figura se describe gráficamente el proceso de formación de los OM σ y σ^* de la molécula de F_2 .

Formación de los OM en la molécula de flúor



Como se acaba de ver en el caso de la molécula de F_2 el solapamiento frontal de dos orbitales atómicos p forma dos nuevos orbitales moleculares de tipo σ . Además del solapamiento frontal, los orbitales atómicos p también pueden solaparse lateralmente. Cuando esto ocurre se forman **orbitales moleculares de tipo π** . Si el solapamiento lateral de los orbitales p tiene lugar cuando estos están en fase el orbital molecular π que se forma es de carácter enlazante. Por el contrario, si los orbitales p que solapan no están en fase se origina un **orbital molecular π antienlazante (π^*)**. En la figura que se da a continuación se describe la forma y orientación con respecto de los núcleos de los orbitales moleculares π y π^* :

Formación de orbitales moleculares π y π^* por solapamiento lateral de OA p

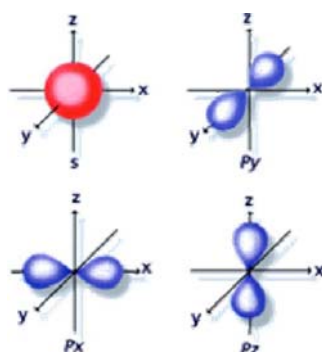


3. El enlace en la molécula de metano.

El hidrocarburo saturado más simple es el metano, cuya fórmula molecular es CH_4 . Desde el siglo pasado se había demostrado mediante hechos experimentales que la forma del metano era tetraédrica. Sin embargo, la justificación de esta estructura no pudo hallarse hasta el desarrollo de la teoría mecanocuántica entre los años 1920 y 1930.

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. El contorno de densidad electrónica de los orbitales s y p se indica en la siguiente figura:

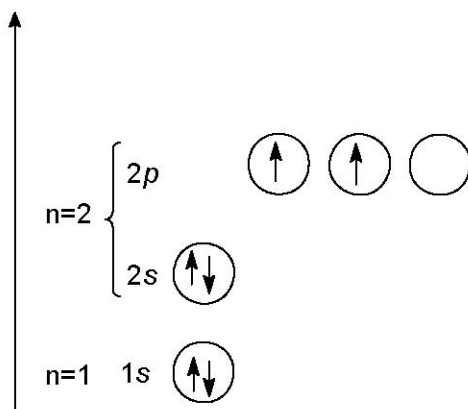
Orbitales atómicos del nivel cuántico $n=2$ del átomo de carbono



Un átomo de carbono en su estado fundamental tendría dos electrones desapareados, tal y como se indica a continuación:

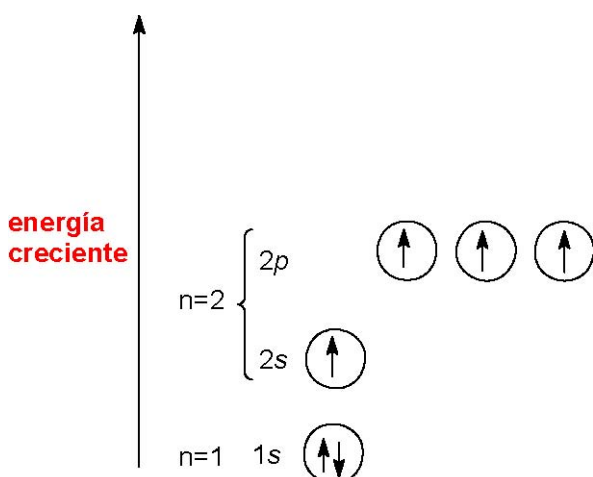


Instituto Superior del Profesorado "Joaquín V. González" – Profesorado de Química
Energía Creciente



estado electrónico fundamental del carbono

Como el átomo de carbono en su estado fundamental sólo contiene dos electrones desapareados se debería esperar que, en lugar de formar CH_4 , el carbono se uniera sólo a dos átomos de hidrógeno y formara un compuesto de fórmula CH_2 , dejando vacío un orbital $2p$. El CH_2 es una especie química conocida, llamada **carbano**, pero es una sustancia muy reactiva y de tiempo de vida media muy corto. Por adición de 96 kcal/mol de energía a un átomo de carbono, uno de los electrones $2s$ puede promocionarse hasta alcanzar el orbital vacío $2p$, dando lugar a la configuración electrónica indicada a continuación:



Estado electrónico del átomo de carbono excitado

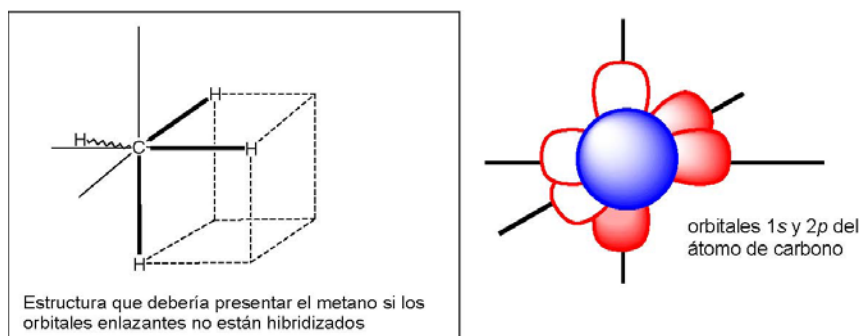
Al promocionar un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ el átomo de carbono tiene disponibles cuatro electrones para formar cuatro enlaces covalentes y de esta forma puede conseguir la configuración electrónica de gas noble.



Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química

La formación de un enlace covalente produce un descenso de energía en el sistema, que en el caso de un enlace C-H se cifra en 87 kcal/mol. Por tanto, la formación de dos enlaces covalentes más en el átomo de carbono provocará un descenso de 174 kcal/mol de energía (2×87 kcal/mol), que compensa sobradamente los 96 kcal/mol que se requieren para promover al átomo de carbono desde el estado fundamental al estado excitado.

Este razonamiento explica por qué el átomo de carbono tiende a ser tetravalente en lugar de divalente. Sin embargo, no explica la forma tetraédrica de la molécula de metano. Si admitimos que el átomo de carbono en la molécula de metano participa con el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$, hay que concluir que se formarán tres enlaces covalentes por solapamiento $C_{2p}-H_{1s}$, y el cuarto enlace covalente se formará por solapamiento $C_{2s}-H_{1s}$. Esto significaría que tres de los ángulos H-C-H serían de 90° , y los otros quedarían indeterminados, tal y como se representa a continuación:



El sistema de un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$, mutuamente perpendiculares, es una solución satisfactoria aproximada para la ecuación de Schroedinger para la capa $n=2$, pero pueden formularse combinaciones lineales de estos cuatro orbitales que también sean soluciones satisfactorias para la ecuación de Schroedinger. Matemáticamente está permitido combinar los orbitales $2s$ y $2p$ de cualquier modo, con la condición de que en la formación de los cuatro orbitales nuevos se empleen exactamente un orbital s y tres p . Una forma de llevar a cabo tal combinación consiste en formar cuatro orbitales nuevos, cada uno de los cuales tiene $\frac{1}{4}$ de carácter s y $\frac{3}{4}$ de carácter p . Los cuatro orbitales híbridos son entonces equivalentes entre sí y, teniendo en cuenta que contienen triple carácter p que s , se les denomina híbridos sp^3 .

El contorno de densidad electrónica de un orbital sp^3 presenta dos lóbulos, como un orbital p , pero en este caso los lóbulos son bastante desiguales en tamaño.

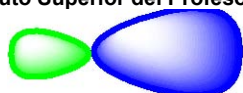


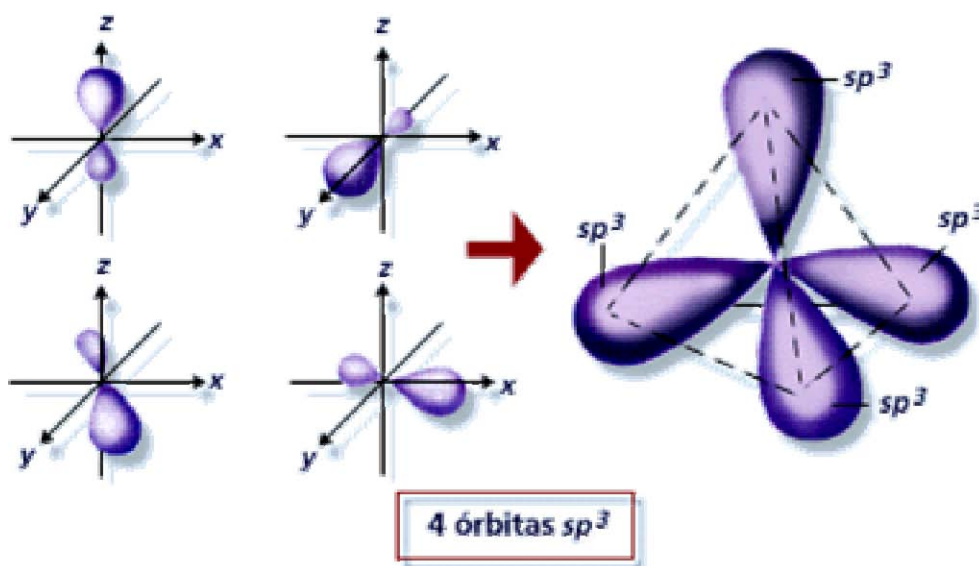
Diagrama de contorno de densidad electrónica de un orbital híbrido sp^3

Para formar un enlace fuerte es necesario que los electrones estén situados entre los núcleos de los átomos. Un orbital sp^3 puede situar mucha más densidad electrónica, en una dirección determinada, que la que sitúa un orbital s o un orbital p . Por consiguiente, un enlace covalente que se forme con la participación de un orbital sp^3 del átomo de carbono será más fuerte que un enlace covalente en el que participe un orbital p o un orbital s .

La energía de un enlace covalente que se forma mediante el solapamiento entre el orbital híbrido sp^3 del carbono y el orbital $1s$ del hidrógeno es de 103 kcal/mol, mientras que los enlaces covalentes correspondientes $C_{2p}-H_{1s}$ y $C_{2s}-H_{1s}$ tienen una energía de 60 kcal/mol y 80 kcal/mol.

Los cuatro orbitales híbridos sp^3 del carbono se sitúan en direcciones tales que forman entre ellos ángulos de 109.5° , como si se dirigieran hacia los vértices de un tetraedro regular:

Formación de los orbitales híbridos sp^3



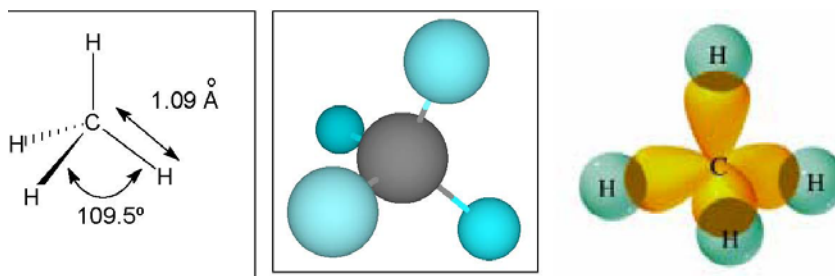


Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química

Los orbitales híbridos sp^3 dan la mejor explicación para la formación de enlaces en el metano porque el átomo de carbono tiene la misma energía, tanto si está hibridizado como si no lo está, pero la configuración hibridizada puede formar enlaces más fuertes. Además, la geometría tetraédrica permite alejar lo máximo posible a los núcleos de los cuatro átomos de hidrógeno, lográndose de esta forma disminuir las interacciones desestabilizantes que se establecen entre los cuatro núcleos cargados positivamente.

En conclusión, la participación de los orbitales híbridos sp^3 permite explicar la forma de la molécula del metano, que es un tetraedro perfecto con distancias de enlace C-H de 1.09 Å y ángulos de enlace de 109.5°, tal y como se indica en las figuras que se dan a continuación:

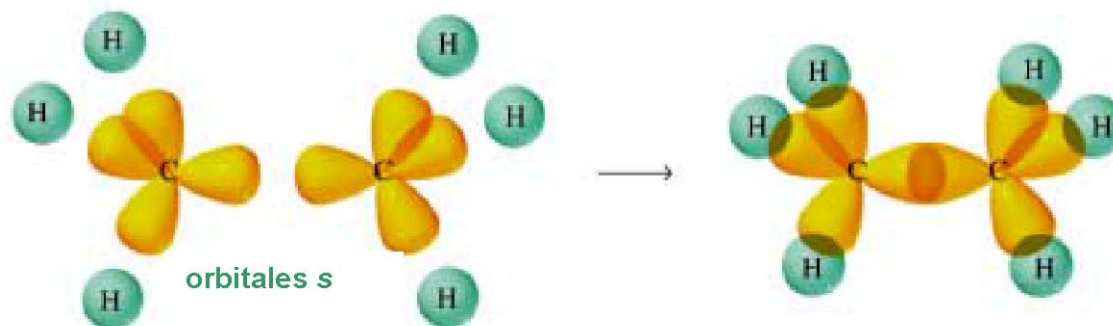
Distancias y ángulos de enlace en la molécula de metano



4. La molécula de etano.

El etano es un hidrocarburo de fórmula molecular C_2H_6 . Su estructura se puede explicar admitiendo que los dos átomos de carbono presentan hibridación sp^3 , de manera que el enlace covalente C-C se forma por solapamiento de dos orbitales híbridos sp^3 , uno de cada átomo de carbono, quedando en cada uno otros tres orbitales híbridos para solapar con los orbitales s de los seis átomos de hidrógeno. Como en el caso del metano cada átomo de carbono se sitúa en el centro de un tetraedro cuyos vértices lo ocupan ahora tres átomos de hidrógeno y el otro carbono.

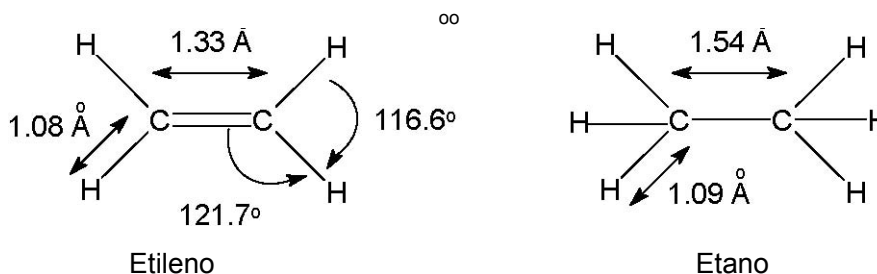
Formación de enlaces en la molécula de etano



5. La molécula de etileno.

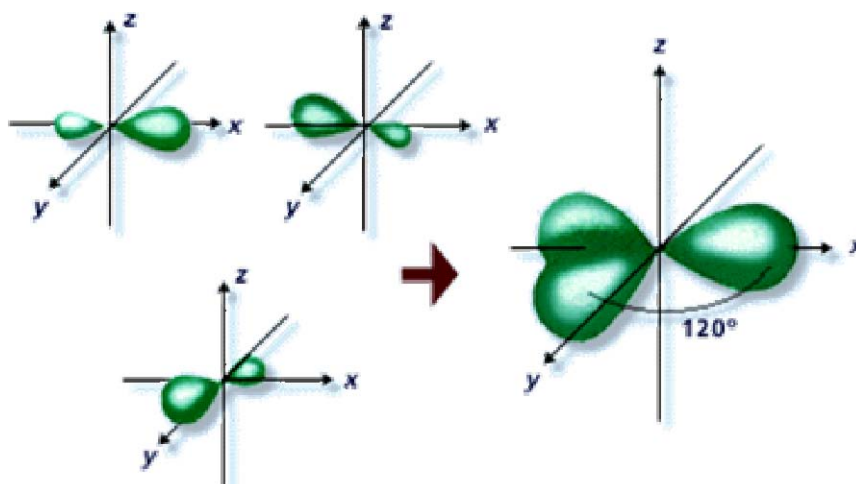
El concepto de hibridación también puede explicar la formación de enlaces múltiples en las moléculas orgánicas. Por ejemplo, el etileno, cuya fórmula molecular es C_2H_4 , es una molécula plana con una longitud de enlace C-C de 1.33 Å, inferior a la longitud del enlace simple C-C del etano, que es de 1.54 Å. La longitud del enlace C-H en el etileno es de 1.08 Å, también ligeramente menor que el enlace C-H del etano, que es de 1.09 Å. Los ángulos de enlace de C-C-H y H-C-H en el etileno son de 121.7° y 116.6° respectivamente.

Comparación de distancias y ángulos de enlace en el etileno y etano

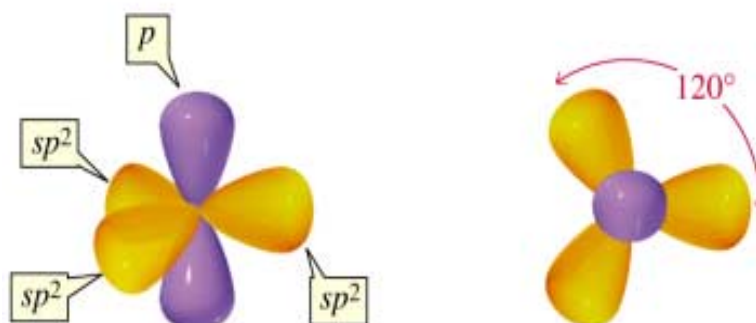


Estas distancias y ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo que los dos átomos de carbono que forman el enlace C-C de la molécula de etileno presentan una hibridación sp^2 . Estos orbitales híbridos se forman por combinación de un orbital 2s con dos orbitales 2p. En este proceso se generan tres orbitales híbridos sp^2 que contienen un 33.33% de carácter s y un 66.66% de carácter p. Los tres orbitales híbridos sp^2 son idénticos y se encuentran en un plano formando un ángulo de 120° entre ellos. El orbital p libre, que no se ha empleado en el proceso de hibridación, se coloca perpendicular al plano que contiene a los tres híbridos sp^2 . En la siguiente figura se indica la forma y orientación de los orbitales híbridos sp^2 .

Formación de orbitales híbridos sp^2



A continuación, se representa la configuración orbitálica de un átomo de carbono sp^2 . La visión frontal permite apreciar la colocación perpendicular del orbital atómico p con respecto del plano que contiene a los tres orbitales híbridos sp^2 .



Cuando dos átomos de carbono con hibridación sp^2 se solapan frontalmente se forma un enlace sigma (σ) carbono-carbono, quedando sobre cada átomo de carbono dos orbitales híbridos sp^2 y un orbital $2p$ no hibridizado. En la molécula de etileno los orbitales híbridos sp^2 que no se han empleado en la construcción del enlace C-C se solapan con los orbitales $1s$ de cuatro átomos de hidrógeno dando lugar a cuatro enlaces σ Csp^2-H1s .

Sobre cada átomo de carbono queda un orbital $2p$, que consta de dos lóbulos a los que se les asigna el signo + y el signo -. Estos signos no representan cargas sino



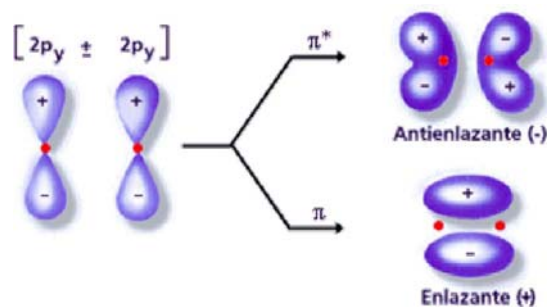
Instituto Superior del Profesorado “Joaquín V. González” – Profesorado de Química

el signo algebraico de la función de onda en las dos regiones o lóbulos que constituyen el orbital atómico p . En la página 5 ya se ha explicado que el solapamiento lateral de dos orbitales atómicos p origina dos orbitales moleculares, uno de carácter enlazante (π) y uno de carácter antienlazante (π^*). Para que los orbitales $2p$ se puedan solapar en la molécula de etileno se tienen que orientar paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura de los enlaces σ . Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces σ tiene que ser coplanar: los seis núcleos atómicos implicados en el enlace de la molécula de etileno tienen que estar situados en el mismo plano. En este caso, los dos orbitales p se sitúan paralelamente y están lo suficientemente cerca para poderse solapar. El solapamiento puede tener lugar de dos formas diferentes:

a) Si los dos orbitales $2p$ que se solapan están en fase se forma el orbital molecular enlazante π .

b) Si los dos orbitales $2p$ que se solapan no están en fase se forma el orbital molecular antienlazante π^* .

En la siguiente figura se describe la formación de los orbitales moleculares π y π^* por interacción entre los dos orbitales atómicos p .

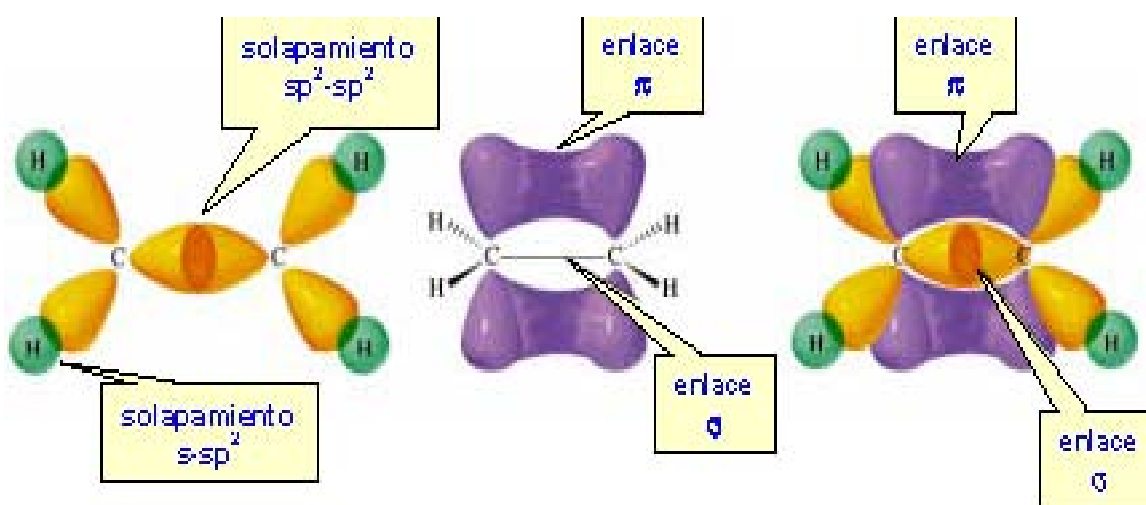


En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace π entre los átomos de carbono se sitúan en el orbital molecular enlazante π .

El solapamiento de los orbitales p es menos eficaz que el solapamiento frontal sp^2-sp^2 , que forma el enlace σ . Por consiguiente un enlace π es más débil que un enlace σ .

La longitud del enlace C-H es menor en el etileno que en el etano por dos razones: Primera, el enlace σ del etileno está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^2 del carbono (33.3% de carácter s), mientras que el enlace σ en el etano está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^3 (25% de carácter s). Segunda, el solapamiento de los orbitales p que forman el enlace π aproxima a los dos átomos de carbono.

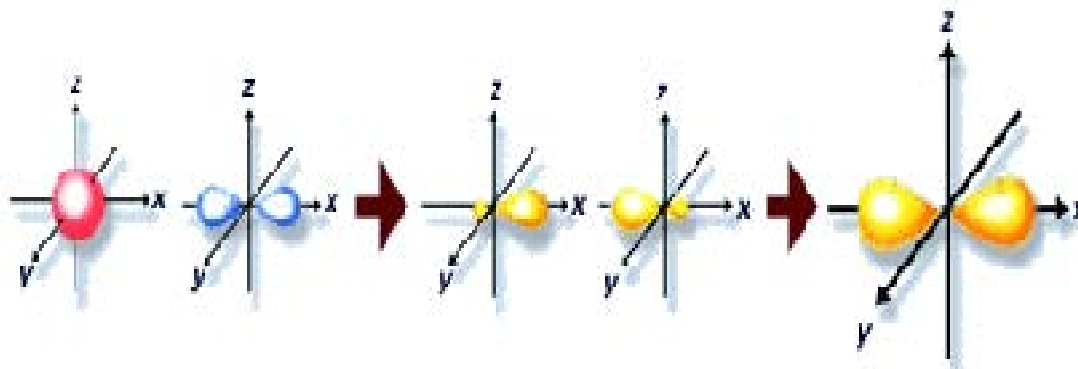
En la siguiente figura se indican los tres tipos de enlaces covalentes de la molécula de etileno: un enlace σ (solapamiento Csp^2-Csp^2), un enlace σ (solapamiento Csp^2-H1s) y el enlace π (solapamiento $Cp-Cp$):



6. La molécula de acetileno.

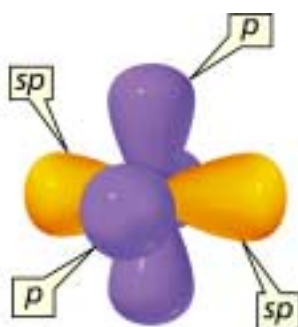
El acetileno es un gas de fórmula molecular C_2H_2 . La molécula de acetileno es lineal que se puede explicar admitiendo que cada átomo de carbono presenta una hibridación sp . Los orbitales híbridos sp se forman por combinación de un orbital atómico $2s$ con un orbital atómico $2p$, quedando sin hibridizar los otros dos orbitales atómicos $2p$. Para disminuir la repulsión entre los electrones de los orbitales híbridos sp éstos se colocan en el mismo plano formando entre ellos un ángulo de 180° , tal y como se indica en la siguiente figura.

Formación de dos orbitales híbridos sp por combinación de un orbital s y un orbital p



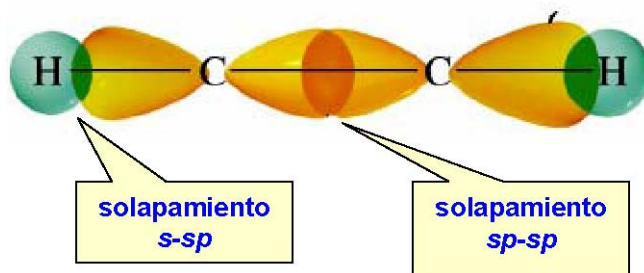
Los dos orbitales atómicos $2p$ que no se han empleado en el proceso de hibridación se colocan perpendiculares entre sí y perpendiculares al sistema de orbitales híbridos sp , tal y como se indica en la figura que se da a continuación:

Configuración orbitalica de un átomo de carbono con hibridación sp



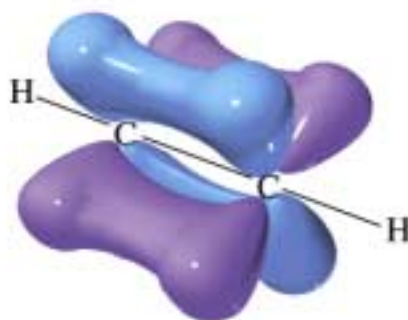
El solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp genera el enlace σ C-C de la molécula de acetileno. Los dos orbitales híbridos sp restantes se solapan con los orbitales $1s$ de dos átomos de hidrógeno para dar lugar a dos enlaces covalentes C-H de tipo σ . El sistema de orbitales σ de la molécula de acetileno se indica a continuación:

Orbitales σ de la molécula de acetileno



Sobre cada átomo de carbono quedan dos orbitales atómicos p que se solapan lateralmente para dar lugar a dos enlaces de tipo

Densidad electrónica π en la molécula de acetileno



Los tres tipos de enlaces que constituyen la molécula de acetileno, enlace σ (solapamiento $Csp-Csp$), enlace σ (solapamiento $Csp-H1s$) y enlaces π (solapamiento $Cp-Cp$) se representan en la figura que se da a continuación:

Sistema de enlaces σ y π de la molécula de acetileno

