



República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año



Tema III: Enlace químico y geometría molecular

A ball-and-stick model of a trigonal planar molecule, showing a central carbon atom (black) bonded to three hydrogen atoms (white). The carbon atom is colored pink, and the bonds are also pink. The molecule is shown in a perspective view, with one hydrogen atom in the foreground and two in the background.

Prof. Luis E. Aguilar R.

1.- Estructura de los átomos

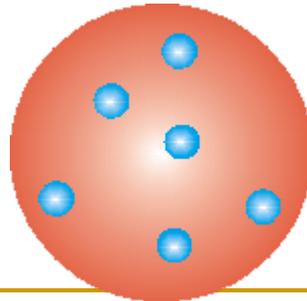
ESTRUCTURA MOLECULAR

ÁTOMOS

Durante prácticamente todo el siglo XIX la imagen del átomo era la propuesta por Dalton: una esfera maciza de materia. Podríamos denominarlo el átomo-bola

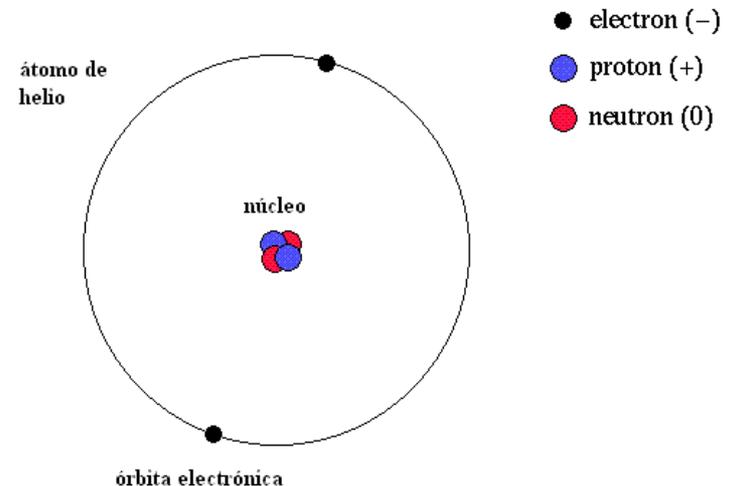


En 1897, Thomson descubre la primera partícula subatómica: el electrón, y propone un modelo de átomo que es conocido como el átomo-puding. Los electrones están insertos en una matriz de materia cargada positivamente, siendo el conjunto neutro



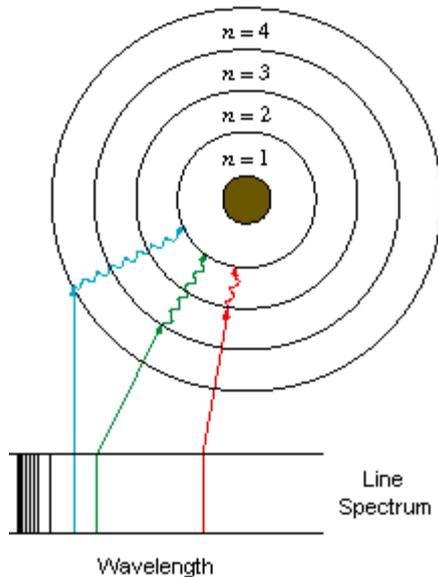
Las experiencias de Rutherford demostraron que la materia del átomo no estaba repartida sino que estaba concentrada en una región extremadamente pequeña: el núcleo, cargada positivamente. Los electrones se moverían en torno a él. Es el modelo planetario..

Modelo atómico de Rutherford



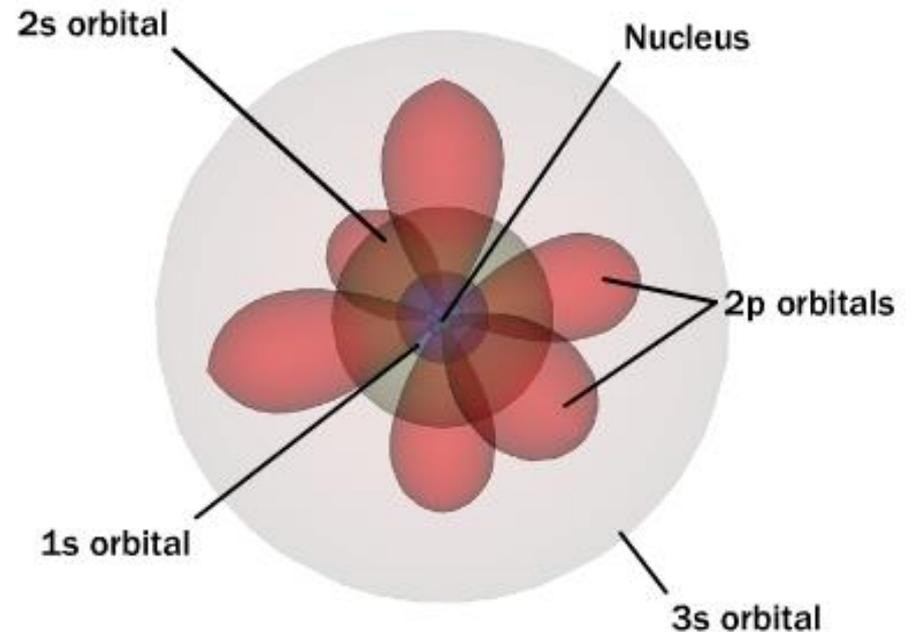
En 1913 Bohr explica el espectro de emisión del hidrógeno suponiendo que los estados del átomo estaban cuantizados, es decir, la energía y los radios de las órbitas electrónicas sólo podían tomar determinados valores.

Oregon University



En 1926 se dispone ya de un modelo de átomo plenamente cuántico (Schrodinger), donde han desaparecido dos conceptos básicos del modelo anterior:

Los electrones no son considerados como partículas sino como ondas
No existen órbitas electrónicas sino orbitales.



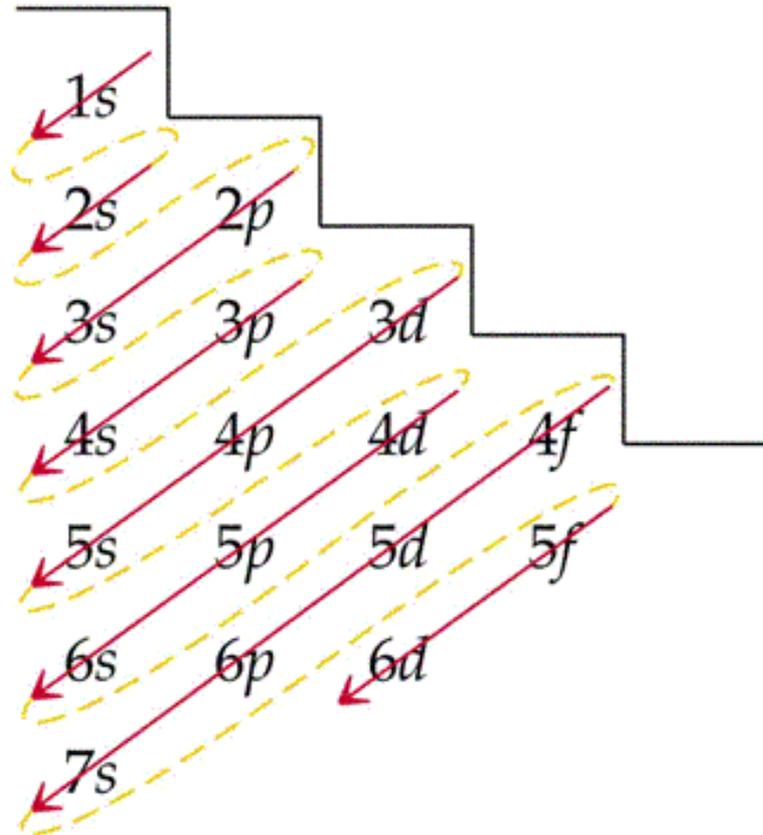
La limitación del modelo es evidente: sólo sirve para el hidrógeno

Cada orbital puede ser ocupado como máximo por dos electrones que se diferencian en el número cuántico de espín (s).

Número Cuántico	Rango de valores	Describe
Principal, n	1, 2, 3,	Nivel energético
Secundario, l,	Desde 0 hasta n-1	Forma del orbital
Magnético, m	Desde - l hasta + l	Orientación espacial
Espín, s	$\pm 1/2$	Espín del electrón

Principio de construcción (Aufbau):

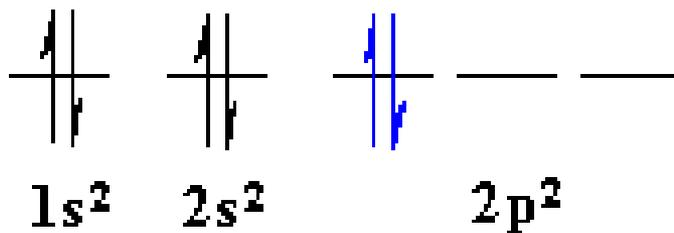
En su estado fundamental la distribución electrónica de un elemento se construye a partir del inmediato anterior, adicionándole un electrón de modo que le confiera la máxima estabilidad (menor energía)



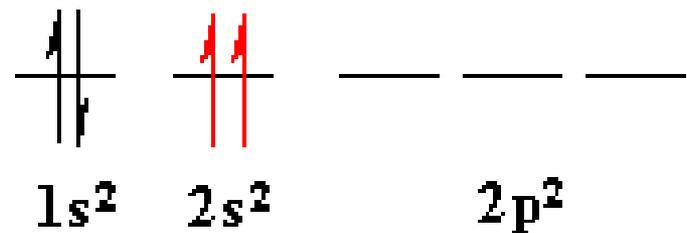
Principio de exclusión de Pauli:

En un determinado sistema cuántico (átomo o molécula) no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos idénticos. Por tanto, en un orbital sólo caben dos electrones que compartirían tres números cuánticos y se diferenciarían en el número cuántico de spin (s)

correct



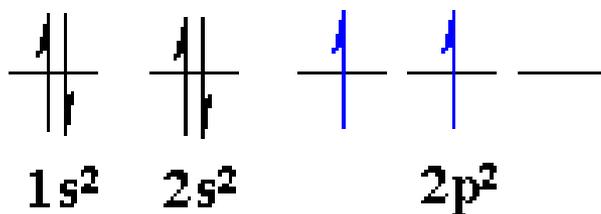
incorrect



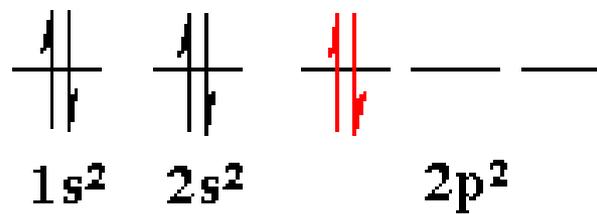
Regla de la máxima multiplicidad de Hund:

Cuando una serie de orbitales de igual energía (p, d, f) se están llenando con electrones, éstos permanecerán desapareados mientras sea posible, manteniendo los espines paralelos

correct

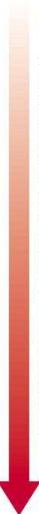


incorrect



PROPIEDADES PERIÓDICAS: RADIO ATÓMICOS

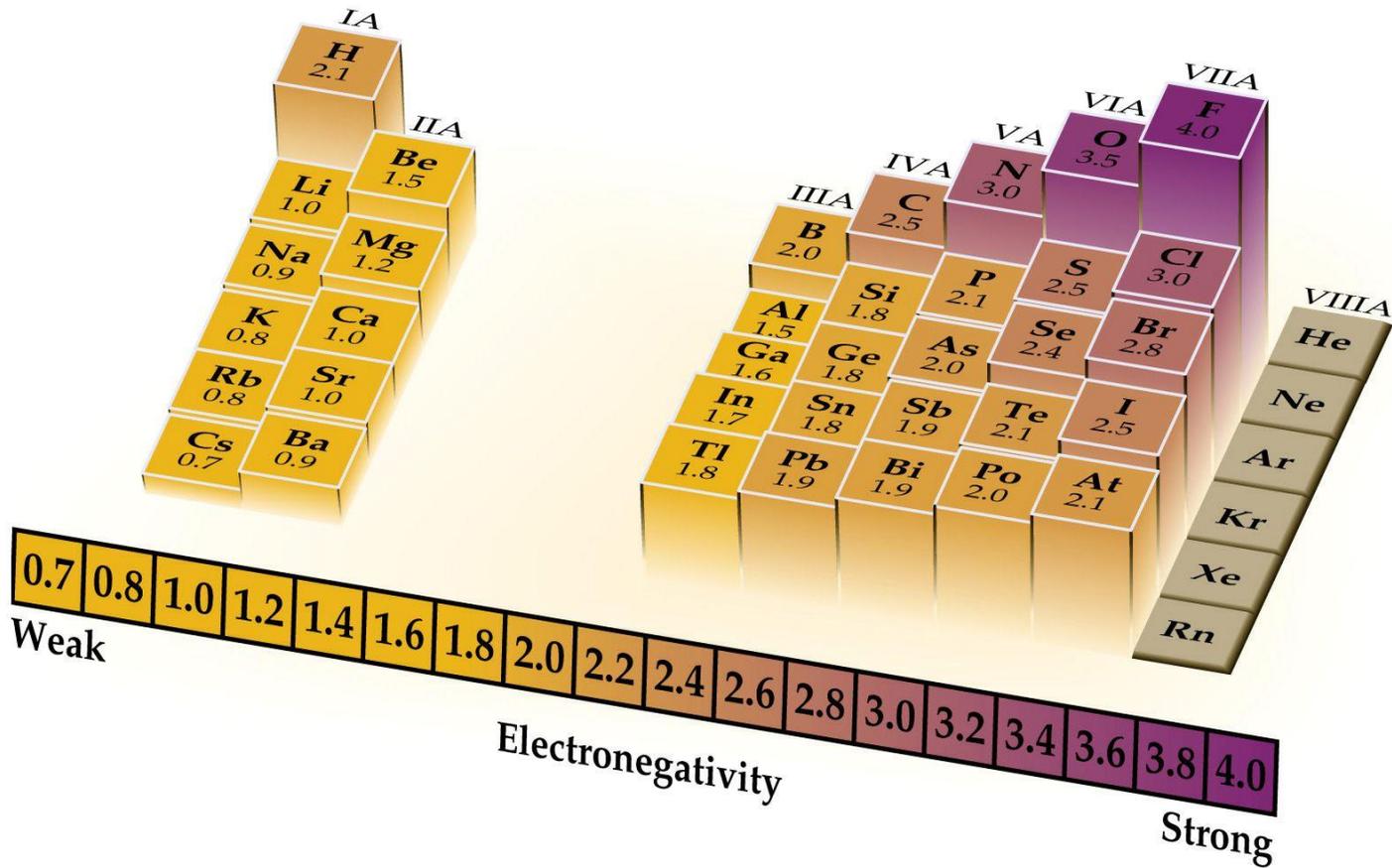
Relative atomic sizes of the representative elements

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1	 H							 He	
2	 Li	 Be	 B	 C	 N	 O	 F	 Ne	 Sizes of atoms tend to increase down a column
3	 Na	 Mg	 Al	 Si	 P	 S	 Cl	 Ar	
4	 K	 Ca	 Ga	 Ge	 As	 Se	 Br	 Kr	
5	 Rb	 Sr	 In	 Sn	 Sb	 Te	 I	 Xe	
6	 Cs	 Ba	 Tl	 Pb	 Bi	 Po	 At	 Rn	

Sizes of atoms tend to decrease across a period

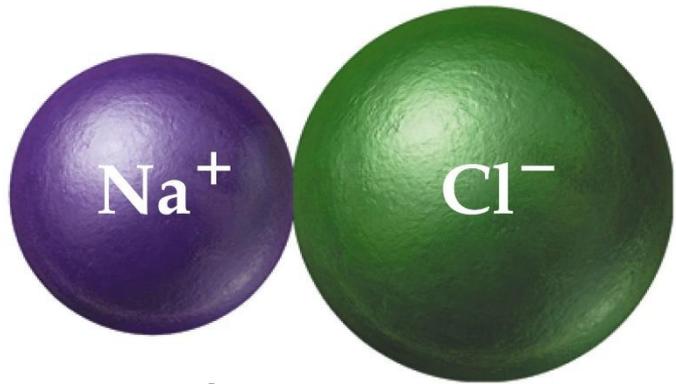


PROPIEDADES PERIÓDICAS: ELECTRONEGATIVIDAD



2.- Enlace y moléculas

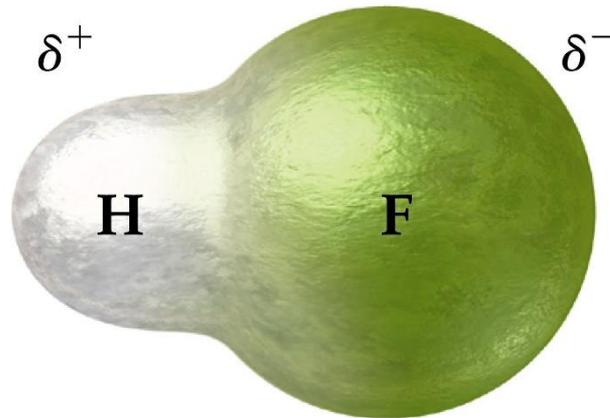
3.1.- ENLACE IÓNICO – ENLACE COVALENTE



IÓNICO



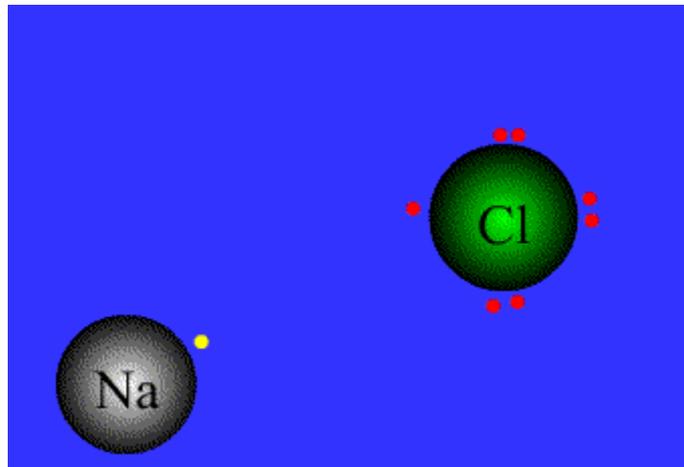
COVALENTE



COVALENTE POLAR

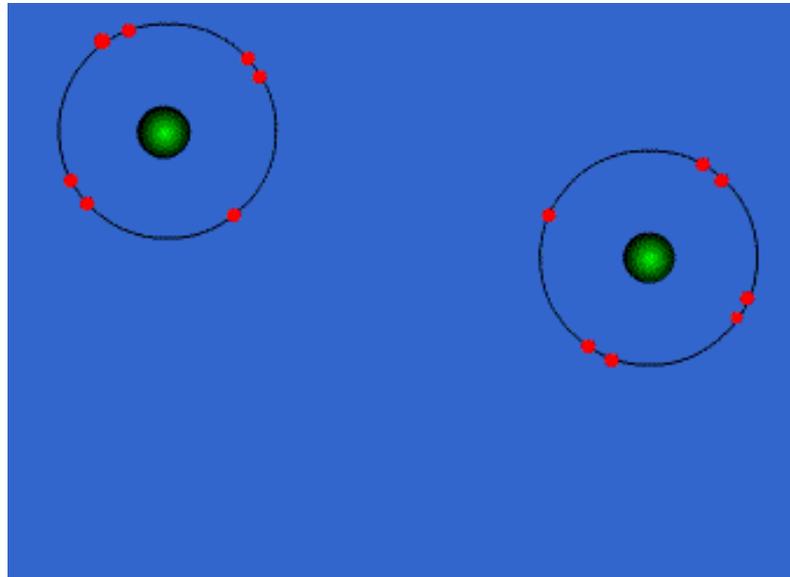
ENLACE IÓNICO

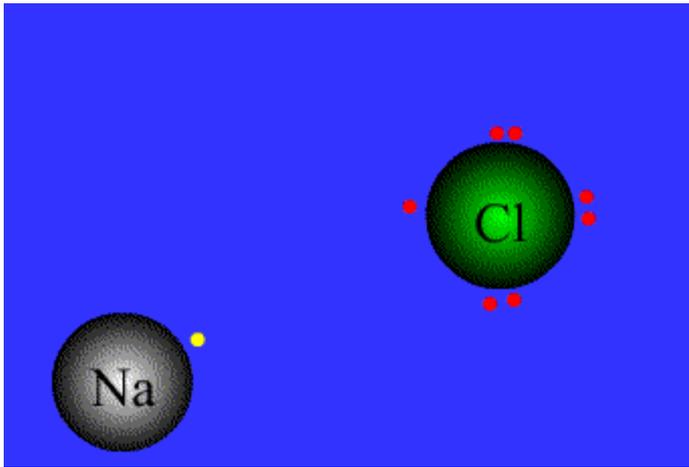
Se establece entre átomos de elementos metálicos y no metálicos (gran diferencia de electronegatividad). Puede entenderse como consecuencia de la cesión permanente de electrones entre átomos y la consiguiente atracción electrostática derivada de la formación de iones.



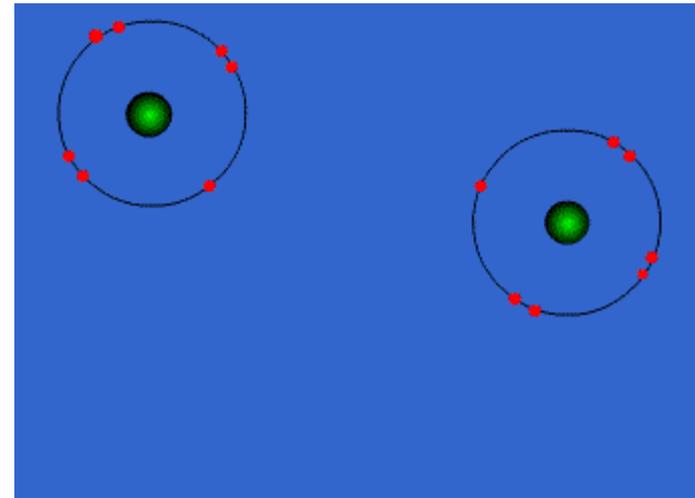
ENLACE COVALENTE

Se establece entre átomos de elementos no metálicos (poca diferencia de electronegatividad). Puede entenderse como consecuencia de la compartición de electrones entre átomos. Puede dar lugar a moléculas o a cristales atómicos





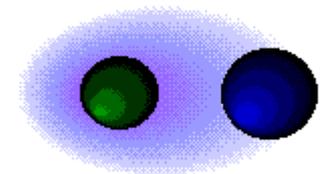
ENLACE IÓNICO



ENLACE COVALENTE

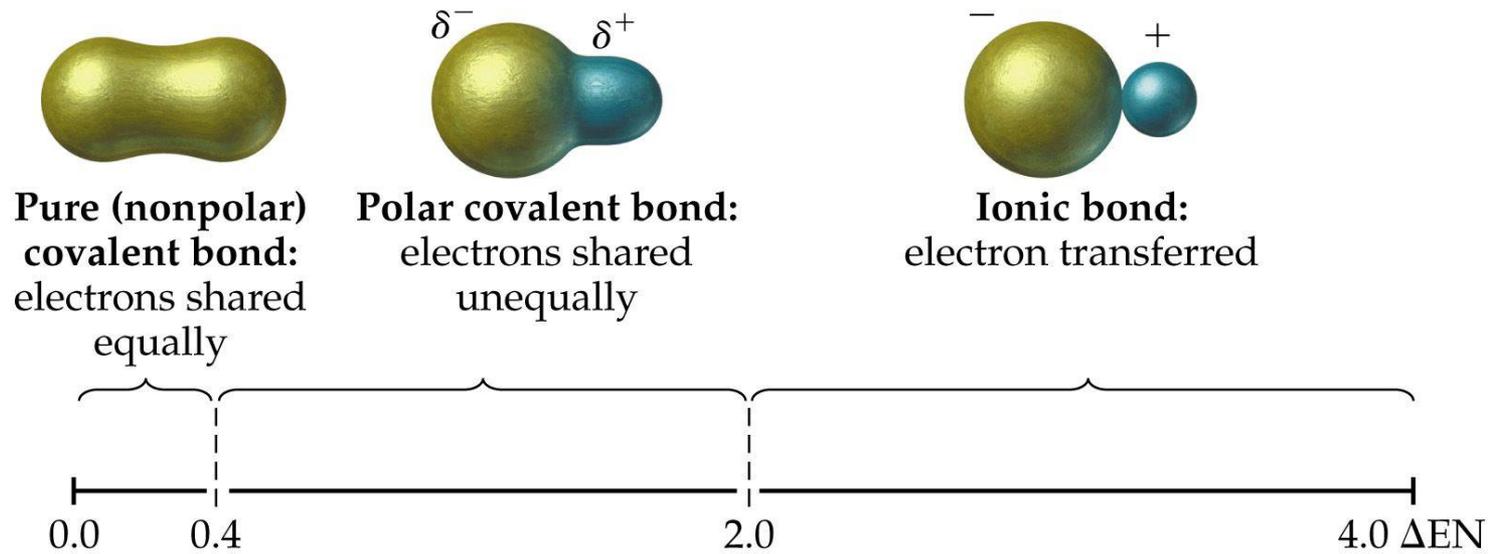


NO POLAR



POLAR

TIPO DE ENLACE Y ELECTRONEGATIVIDAD



3.2.-TEORÍAS QUE EXPLICAN LA FORMACIÓN DEL ENLACE COVALENTE Y LA GEOMETRÍA MOLECULAR

TEORÍA



GEOMETRÍA

OCTETO
ELECTRÓNICO

Lewis

Compartición de
electrones

Método de repulsión de
electrones de la capa
de valencia

ENLACE-VALENCIA

Heitler-London

Solapamiento de O.A.

Hibridación de O.A

ORBITAL
MOLECULAR

Mulliken-Hund

Formación de O.M.

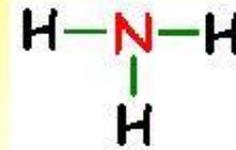
Orbitales moleculares

Estructuras de Lewis

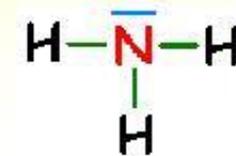
1. Se elige el átomo central.
Nunca H. Generalmente es el menos electronegativo.
2. Se cuentan los e⁻ de valencia.
3. Se forman enlaces entre el átomo central y los periféricos.
4. Los e⁻ restantes se sitúan como pares solitarios para completar los octetes.

Amoníaco, NH₃

1. N es central
2. e⁻ de valencia = $5 + 3 \cdot 1 = 8$ (4 pares)
- 3.



4.



En el establecimiento de las estructuras de Lewis es muy importante tener en cuenta tres aspectos

1.- Asignar cargas formales a los átomos

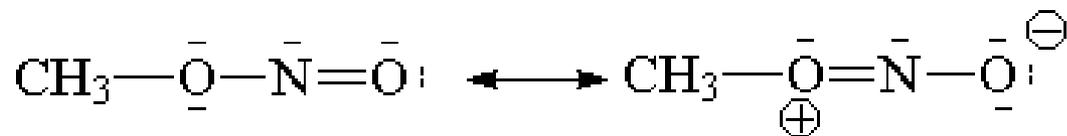
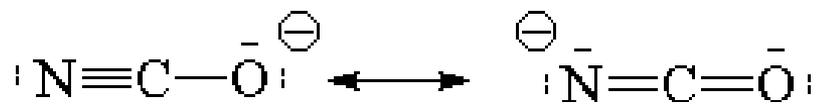
2.- Valorar la existencia de formas resonantes

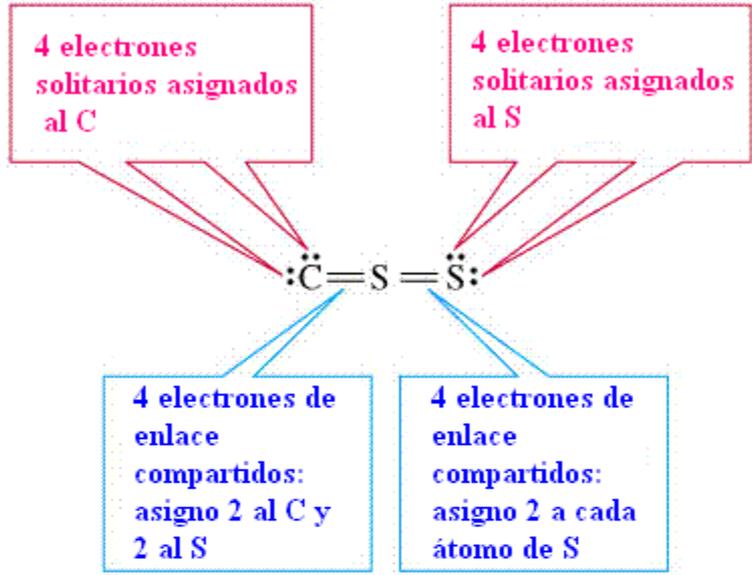
3.- Hay átomos que no cumplen la regla del octeto

Cargas formales

Para determinar cargas formales sobre los átomos:

$$\text{Carga Formal} = \text{Número e Capa valencia} - \left(\text{Número e Desapareados} + \text{Mitad e compartidos} \right)$$



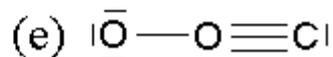


	C	S	S
Electrones valencia	4	6	6
Electrones asignados	6	4	6
Carga formal	-2	+2	0

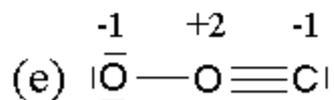
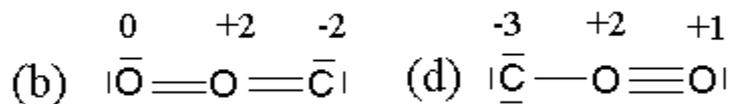
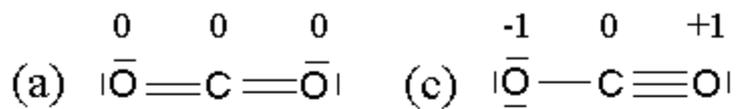
Carga Formal = Número e Capa valencia - (Número e Desapareados + Mitad e compartidos)

Ejercicio: Usar el concepto de carga formal para determinar la estructura de Lewis más estable para a) CO₂ b) N₂O

a) Diferentes estructuras de Lewis que satisfacen la regla del octeto

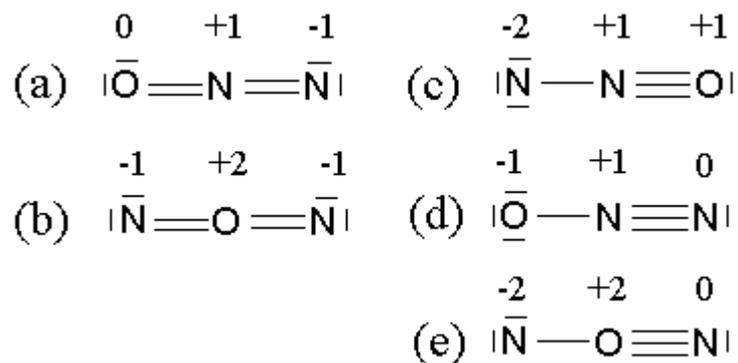


Para cada una de ellas se puede calcular la carga formal de cada átomo:



La carga formal se minimiza cuando el átomo de carbono se coloca en el centro y establece dobles enlaces con los átomos de oxígeno

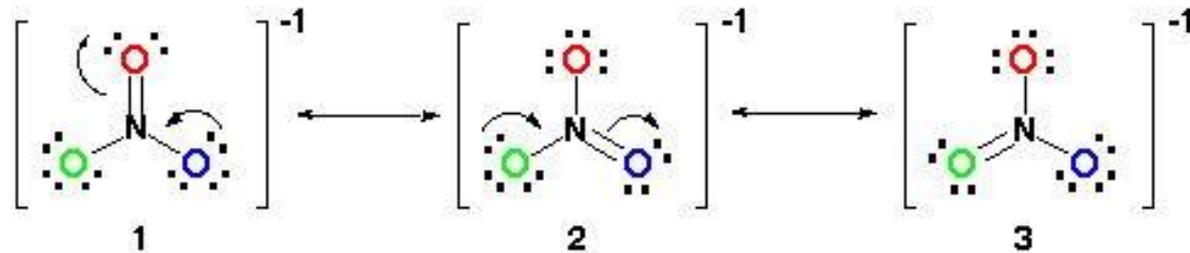
b) Para el N_2O las posibles estructuras de Lewis con cargas formales son las siguientes:



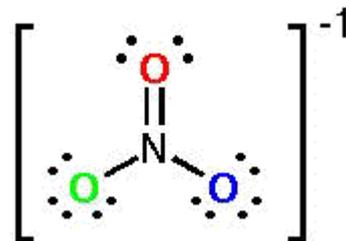
Se comprueba que las estructuras a) y d) son igual de buenas en cuanto a las cargas formales, sin embargo, habrá que convenir que la más importante (contribuye más al híbrido de resonancia) es la d) porque en ella la carga negativa está situada sobre el átomo de oxígeno, elemento más electronegativo que el nitrógeno.

Resonancia.

No siempre existe una única estructura de Lewis que pueda explicar las propiedades de una molécula o ión.



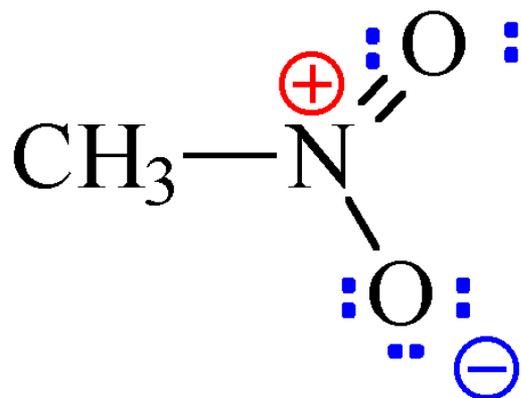
A cada una de ellas se le denomina forma resonante y al conjunto híbrido de resonancia



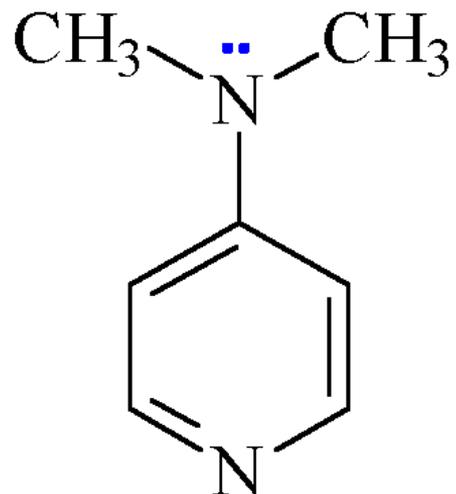
Condiciones para escribir formas resonantes:

- ➔ 1. Para pasar de una forma resonante a otra solamente puedo mover electrones, nunca átomos.
- ➔ 2. Todas las estructuras resonantes que yo escriba deben ser estructuras de Lewis válidas.
- ➔ 3. Las estructuras resonantes deben poseer el mismo número de electrones desapareados.
- ➔ 4. Las estructuras resonantes más importantes son las de menor energía potencial.

Ejercicio: Escribir las formas resonantes del nitrometano y DMAP



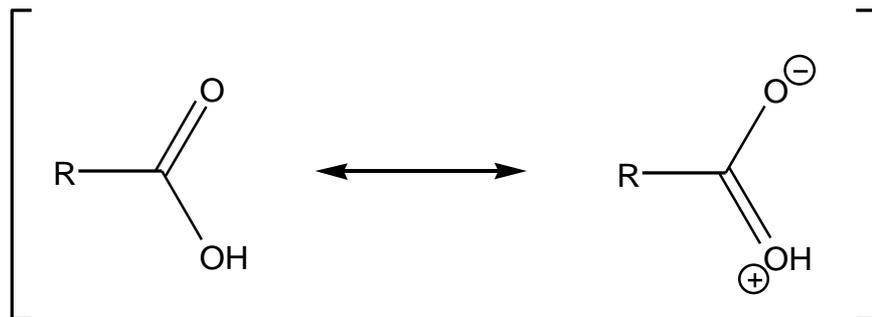
Nitrometano



(N,N-dimetilamino)piridina
DMAP

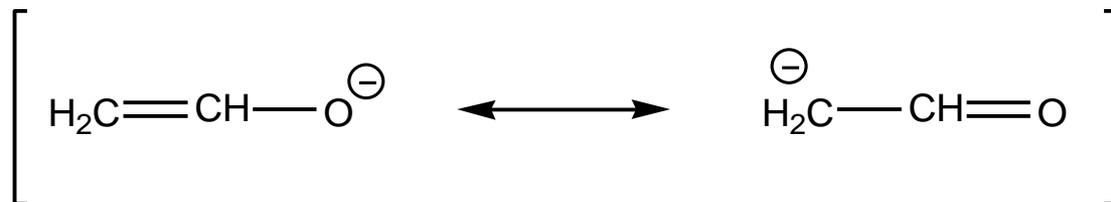
¿Cuál de todas las estructuras resonantes se parece más al compuesto real?

1. Aquella en la que todos los átomos tienen el octete completo.
2. Aquellas en las que no existe separación de carga es más importante que la que en la que existe separación de carga.



3. Cuando en dos formas resonantes existe separación de carga es más estable aquella que tiene las cargas más alejadas.
-

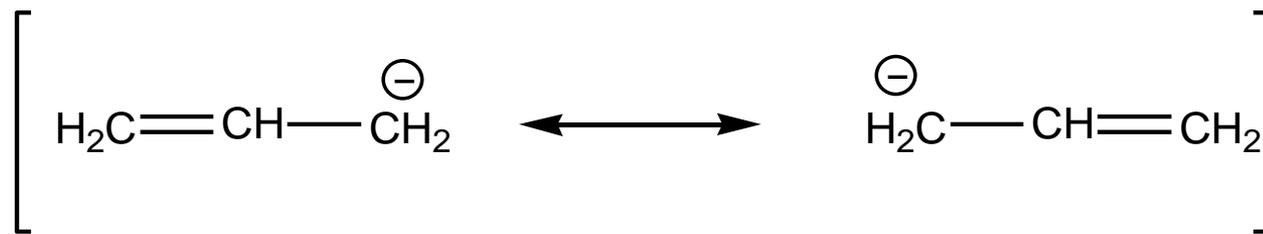
4. Las estructuras de resonancia que lleven carga negativa sobre un átomo electronegativo contribuye más que cuando esa carga va sobre otro átomo.



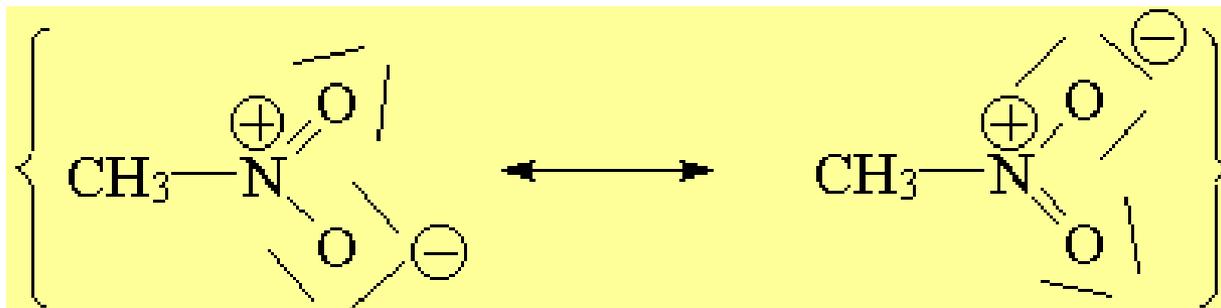
5. Si hay dos formas resonantes iguales la resonancia será más importante.

Cuando una forma resonante es muchísimo más estable que las demás la resonancia no existe y la molécula real se parece mucho a esta forma.

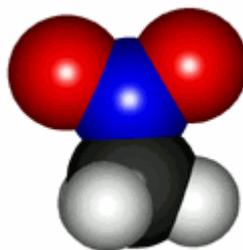
Cuando todas las formas resonantes son importantes, entonces la molécula real sí es un híbrido de todas las formas resonantes.



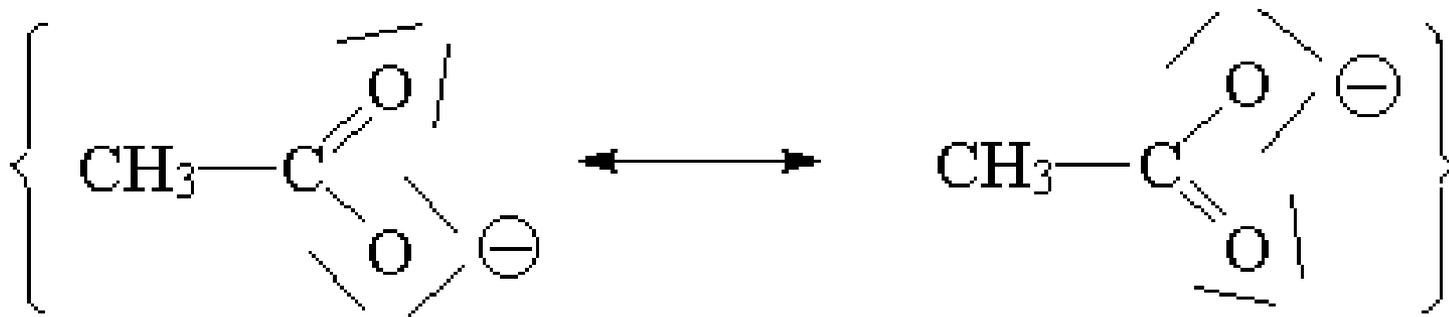
Ejercicio: Se sabe que en el nitrometano los oxígenos distan por igual (1.2 Å) del nitrógeno. ¿Cómo puede explicarse este hecho?



La molécula de nitrometano es un híbrido de resonancia de dos especies idénticas. El enlace N-O ni es simple ni doble, tiene un carácter intermedio en ambos extremos.

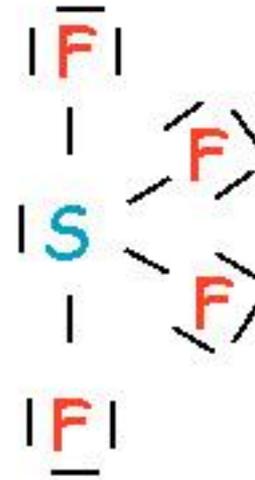


En el ion acetato sucede algo análogo ($d_{C-O}=1.26 \text{ \AA}$).



Las estructuras electrónicas reales del nitrometano y del ion acetato son estructuras compuestas, promedio de las dos estructuras de Lewis respectivas (**formas resonantes**), y se dice que la molécula es un **híbrido de resonancia**.

Hay incumplimientos de la regla del octeto



Elementos del tercer periodo como el fósforo se rodean de 10 electrones

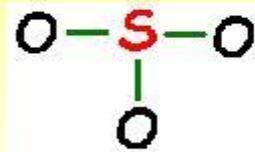
Los átomos con número impar de electrones suelen incumplir la regla

Ejercicio: Construir la estructura de Lewis del ión sulfito

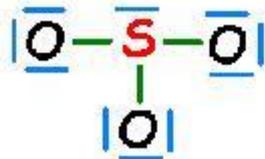
Ejemplos de estructuras de Lewis

Ion sulfito, SO_3^{2-}

1. S es central
2. e⁻ de valencia =
 $6 + 3 \cdot 6 + 2 = 26$ (13 pares)
- 3.



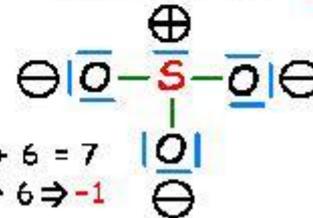
4.



Cargas formales:

Cada átomo tiene "en propiedad" la mitad de los e⁻ compartidos y la totalidad de sus pares solitarios.

S: tiene $6/2 + 2 = 5$
debe tener 6 $\Rightarrow +1$



O: tiene $2/2 + 6 = 7$
debe tener 6 $\Rightarrow -1$

Ejercicio: Construir la estructura de Lewis del dióxido de carbono

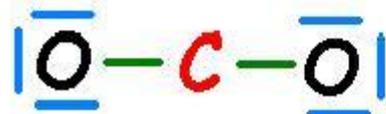
Ejemplos de estructuras de Lewis

Dióxido de carbono, CO_2

1. C es central
2. e⁻ de valencia =
 $4 + 2 \cdot 6 = 16$ (8 pares)
- 3.

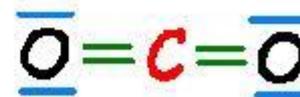
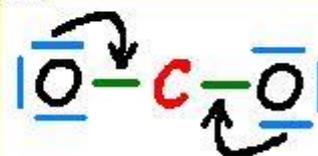


4.



Enlaces múltiples:

La estructura del CO_2 no cumple la regla del octeto, a no ser que...



¿Cómo es el CN?

Ejercicio: Construir la estructura de Lewis del dióxido de azufre

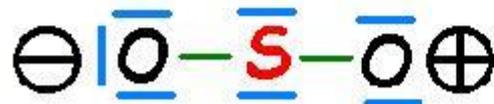
Ejemplos de estructuras de Lewis

Dióxido de azufre, SO_2

1. S es central
2. e⁻ de valencia =
 $6 + 2 \cdot 6 = 18$ (9 pares)
- 3.

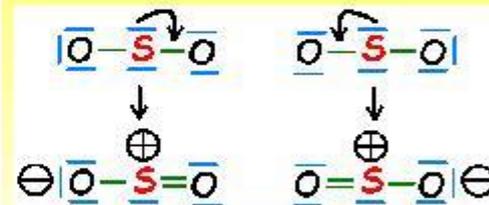


4.



Resonancia:

Para completar el octeto...



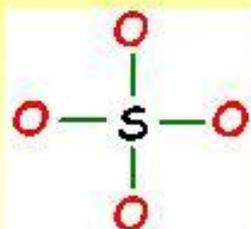
Las dos estructuras son equivalentes. La estructura real es un **hibrido de resonancia** entre las dos.

Violaciones de la regla del octeto

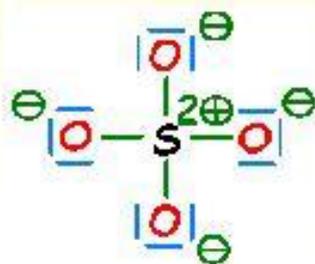
Ion sulfato, SO_4^{2-}

1. S es central
2. e⁻ de valencia =
 $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$ (16 pares)

3.

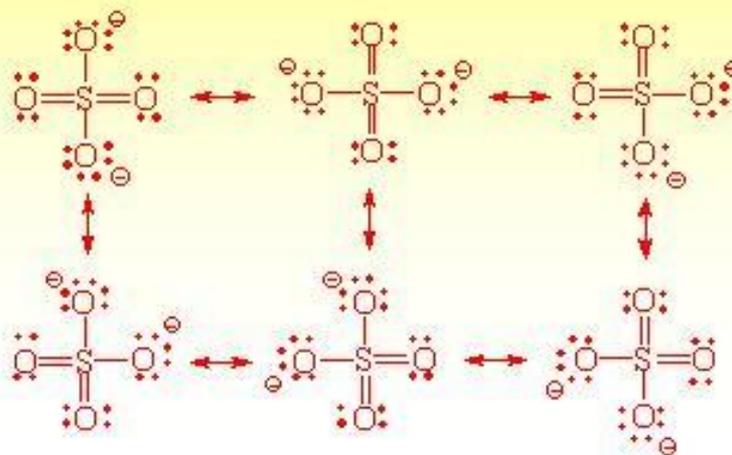


4.



Elementos con orbitales nd :

Las estructuras de Lewis deben escribirse con la menor separación de carga posible. Sólo los elementos del tercer período o superiores admiten más de cuatro pares de e⁻ a su alrededor:



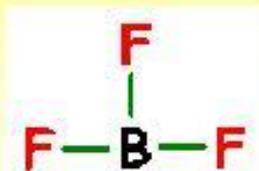
Ejercicio: Construir la estructura de Lewis del trifluoruro de boro
(Punto de vista de los orgánicos)

Violaciones de la regla del octeto

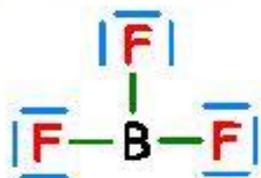
Trifluoruro de boro, BF_3

1. B es central
2. e⁻ de valencia =
 $3 + 3 \cdot 7 = 24$ (12 pares)

3.

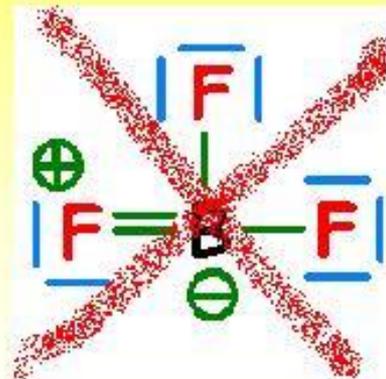


4.



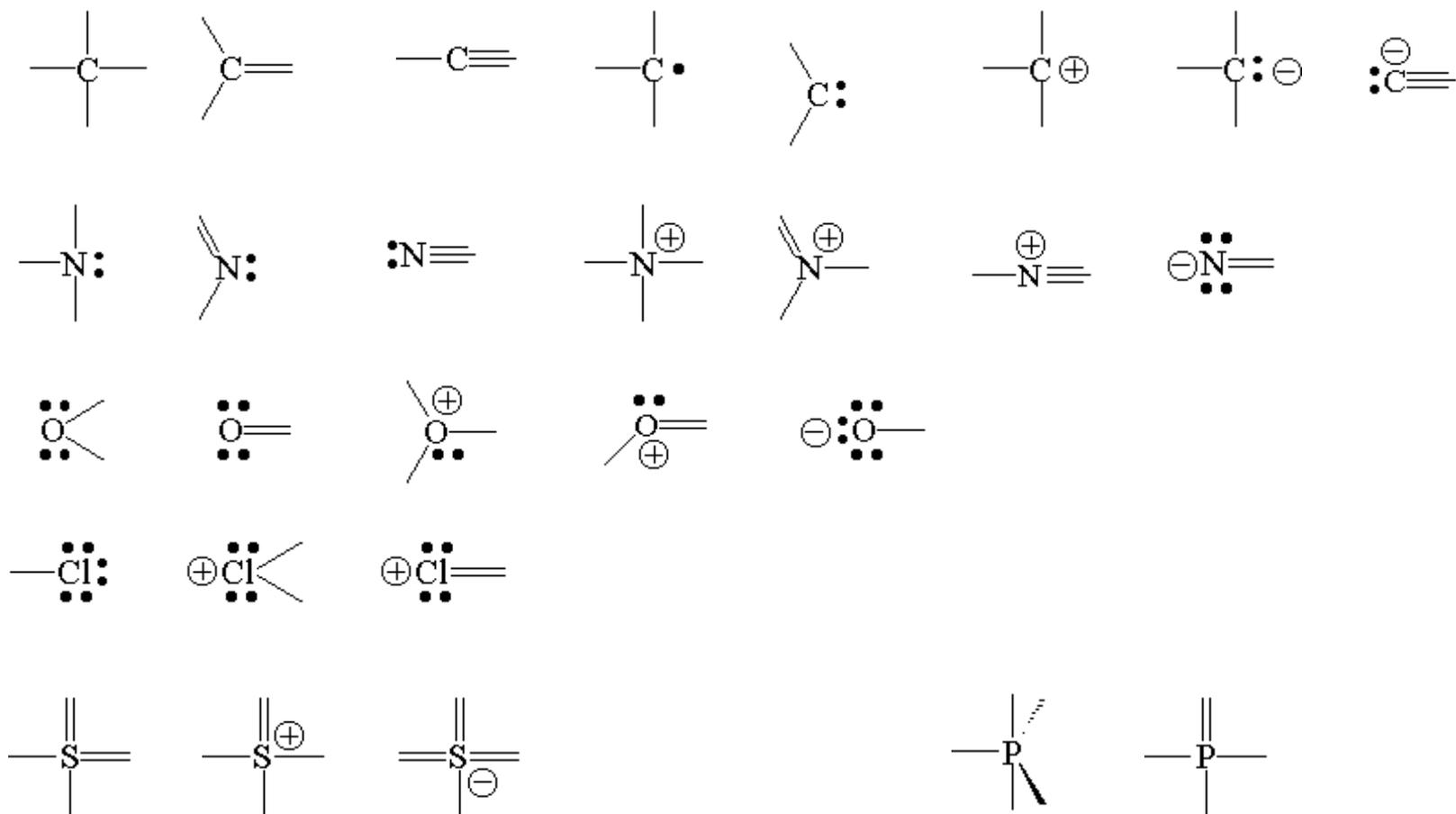
Separación de cargas:

Los elementos electronegativos no deben quedar con cargas formales positivas y viceversa:



**El Boro es a menudo
deficiente en electrones**

Las diferentes estructuras de Lewis de los átomos principales de las moléculas orgánicas, dependiendo de la estructura en la que estén involucrados, son:



Geometría molecular

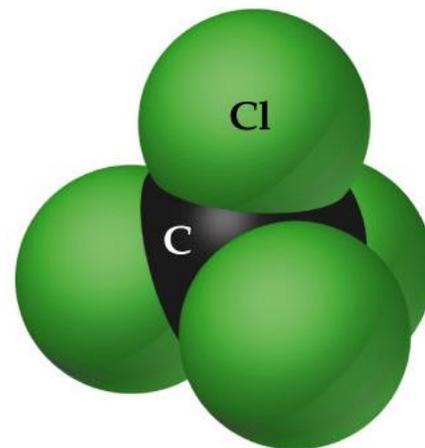
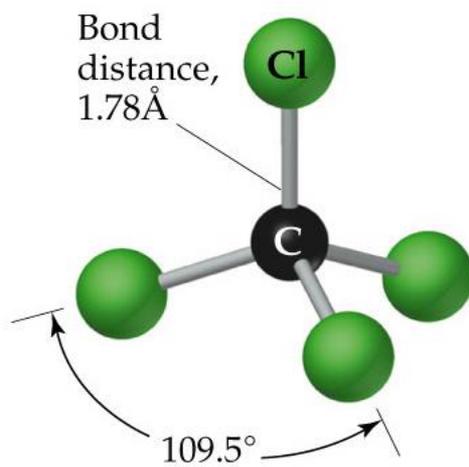
Limitaciones de estructuras de Lewis

- Las estructuras de Lewis no dan información de la forma de las moléculas. Tampoco sirven en general para determinar si la especie química existe.

La forma de las moléculas está determinada por los ángulos de enlace.

Ejemplo: molécula de CCl_4 , experimentalmente se encuentra que los ángulos de enlace Cl-C-Cl son todos iguales y de $109,5^\circ$

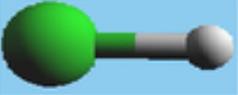
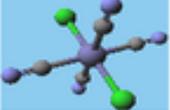
¿Puede ser plana la molécula de CCl_4 ?



Geometrías moleculares

Tipos de pares de electrones del átomo central		Forma molecular	Fórmula	Configuración más estable	Esquema de moléculas en el espacio	Ejemplos
2PE		lineal	AX_2	lineal		H_2, C_{12}, Cd, I_2
3PE		triangular	AX_3	triángulo equilátero		BF_3, BI_3, AlI_3
2PE	1PS		AX_2	forma de V		$SnCl_2, PbCl_2$
4PE		tetraédrica	AX_4	tetraédrica		$CH_4, [BF_4]^{-1}$
3PE	1PS		AX_3	piramidal trigonal		NH_3, H_3O^{+1}
2PE	2PS		AX_2	forma de V		H_2O, H_2S
5PE		bipiramidal trigonal	AX_5	bipiramidal trigonal		$PCl_5, SbCl_5, VO_3^{-1}$
4PE	1PS		AX_4	tetraedro irregular		$SF_4, TeCl_4, SeCl_2$
3PE	2PS		AX_3	en forma de T		ClF_3, BrF_3
2PE	3PS	octaédrica	AX_2	lineal		$[ICl_2]^{-1}, I_3^{-1}$
6PE			AX_6	octaédrica		$SF_6, [SiF_6]^{-2}, [PbCl_6]^{-2}$
5PE	1PS		AX_5	piramidal cuadrada		BrF_5, IF_5
4PE	2PS		AX_4	planar cuadrada		$[ICl_4]^{-1}, [BrF_4]^{-1}$

Geometrías moleculares

Geometría	Fórmula	N° enlaces	N° pares de electrones libres	Ejemplos	3-D
Lineal	AB	1	0	HCl, CO, HBr, etc.	
	AB₂	2	0	CO ₂ , HCN, etc.	
Angular	AB₂E_x	2	1 ó 2	H ₂ O, NO ₂ , SO ₂ , etc.	
Piramidal	AB₃E	3	1	NH ₃ , PF ₃ , H ₃ O ⁺ , etc.	
Trigonal Planar	AB₃	3	0	BF ₃ , AlH ₃ , CH ₃ ⁺ , etc.	
Tetraedral	AB₄	4	0	CH ₄ , SO ₄ ⁻² , NH ₄ ⁺ , etc.	
Cuadrada planar	AB₄E₂	4	2	Au(CN) ₄ ⁻² , PtCl ₄ ⁻² , etc.	
Octaedral	AB₆	6	0	XeF ₆ , SCl ₆ , Fe(CN) ₆ ⁻³ , etc.	

Teoría Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)

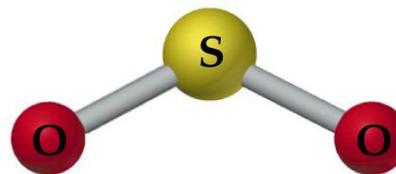
Ó TREPEV (teoría de repulsión de los pares electrónicos de valencia)

Se asume que los electrones de valencia se repelen entre sí. La forma o geometría tridimensional (3D) de la molécula será la que hace mínima las repulsiones.

AB₂

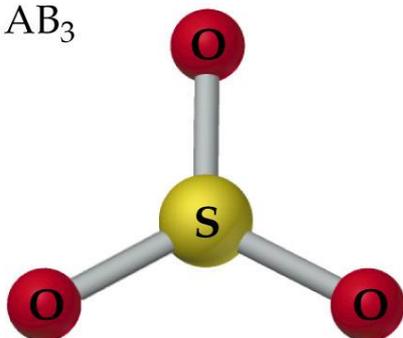


Linear

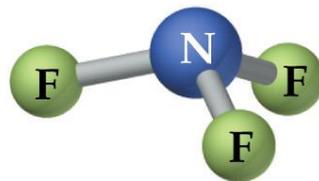


Bent

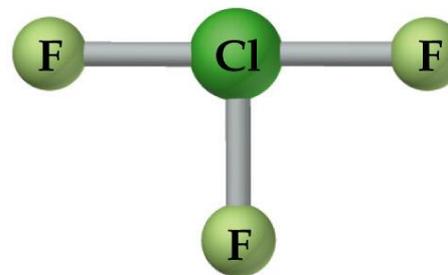
AB₃



Trigonal
planar



Trigonal
pyramidal



T-shaped

MODELO VSEPR (I)

- Para determinar la forma de una molécula se deben distinguir sobre el átomo central:
 - los electrones de los pares libres o pares no enlazantes,
 - los electrones de enlace o pares enlazantes (entre los átomos unidos).
 - Se define la geometría de los dominios de electrones por la posición en el espacio de **TODOS** los pares de electrones (de enlace y no enlazantes)
 - Los electrones adoptan una localización en el espacio de manera de minimizar la repulsión e- e-.
-

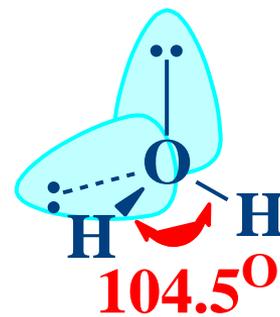
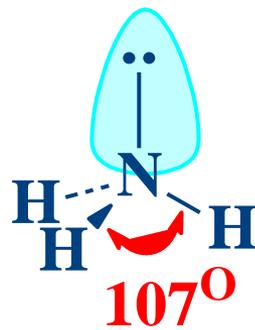
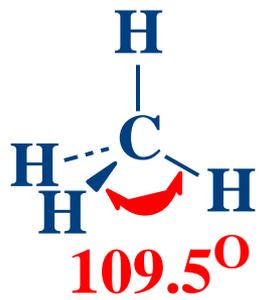
MODELO VSEPR (II)

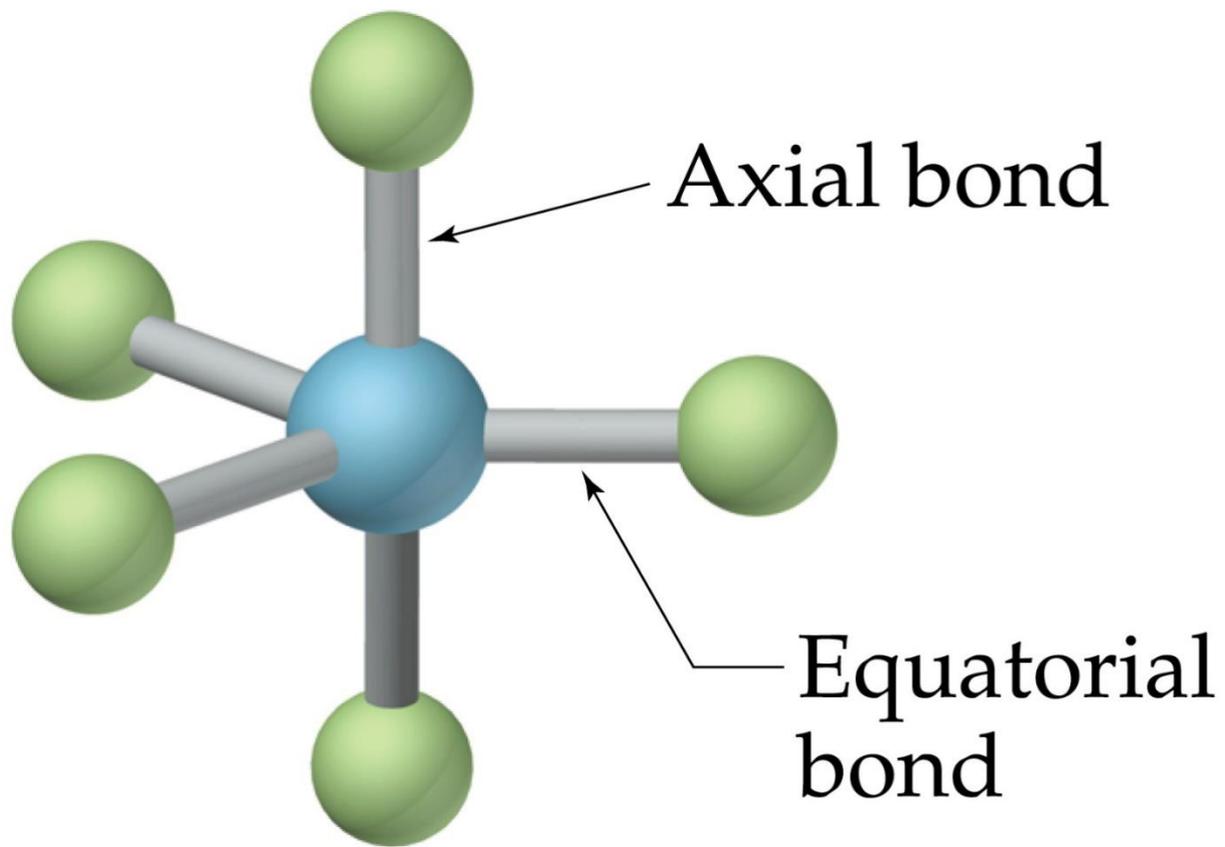
- ***Para determinar la geometría de los dominios de electrones:***
 - Dibujar la estructura de Lewis de la molécula,
 - contar el número total de pares de electrones alrededor del átomo central.
 - acomodar espacialmente los pares de electrones para minimizar la repulsión e--e-.
 - contar los enlaces múltiples como una única región.
-

MODELO VSEPR (III)

- Para determinar la geometría molecular sólo se tiene en cuenta la geometría de los átomos.
- La intensidad de la repulsión se ordena según:

par libre-par libre > par libre- par de enlace > par de enlace- par de enlace





Ejemplo:

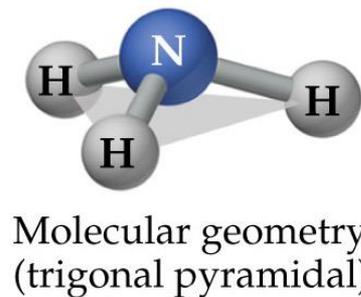
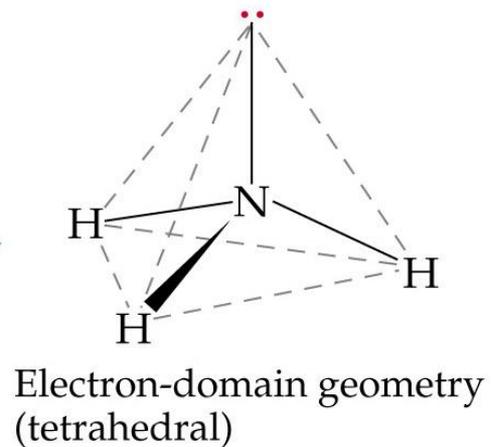
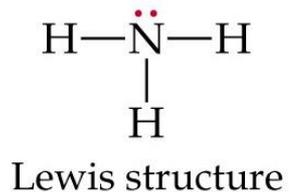


TABLE 9.2 Electron-Domain Geometries and Molecular Shapes for Molecules with Two, Three, and Four Electron Domains Around the Central Atom

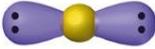
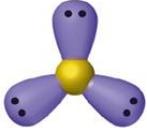
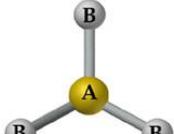
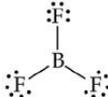
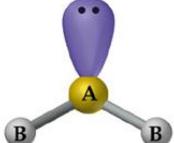
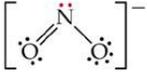
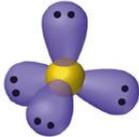
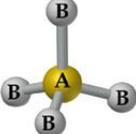
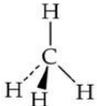
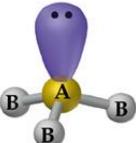
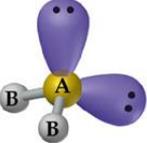
Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	
		2	1	 Bent	
4	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	
		3	1	 Trigonal pyramidal	
		2	2	 Bent	

TABLE 9.3 Electron-Domain Geometries and Molecular Shapes for Molecules with Five and Six Electron Domains Around the Central Atom

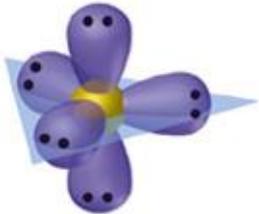
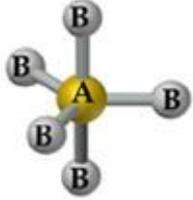
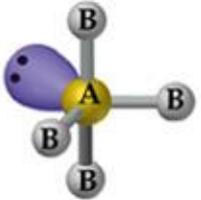
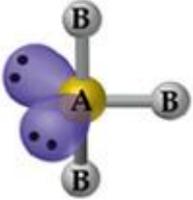
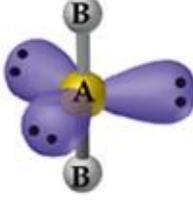
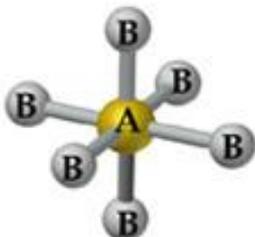
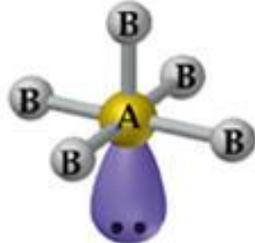
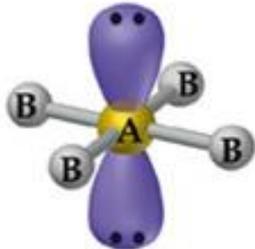
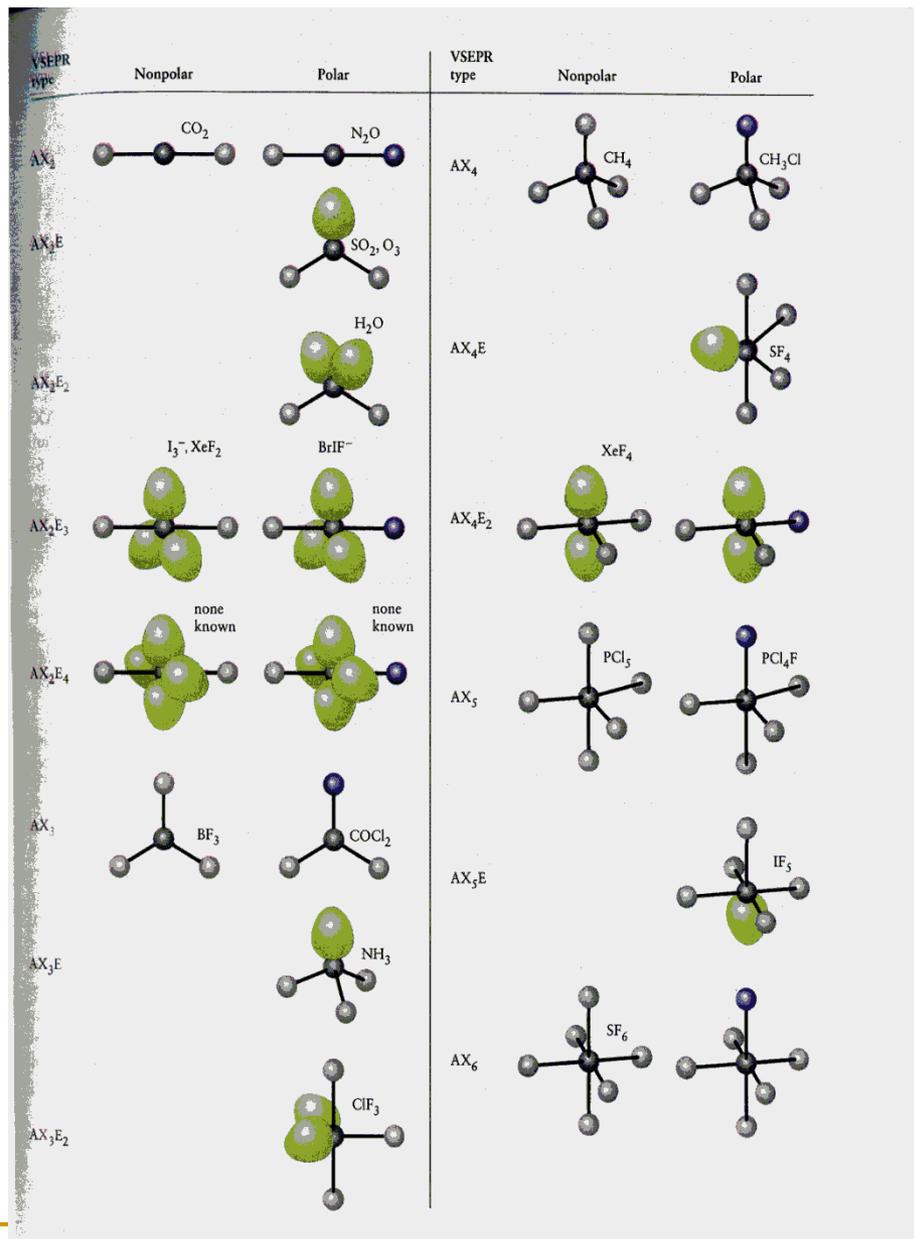
Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
5	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	5	0	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PCl ₅
		4	1	 <p>Seesaw</p>	SF ₄
		3	2	 <p>T-shaped</p>	ClF ₃
		2	3	 <p>Linear</p>	XeF ₂

TABLE 9.3 Electron-Domain Geometries and Molecular Shapes for Molecules with Five and Six Electron Domains Around the Central Atom

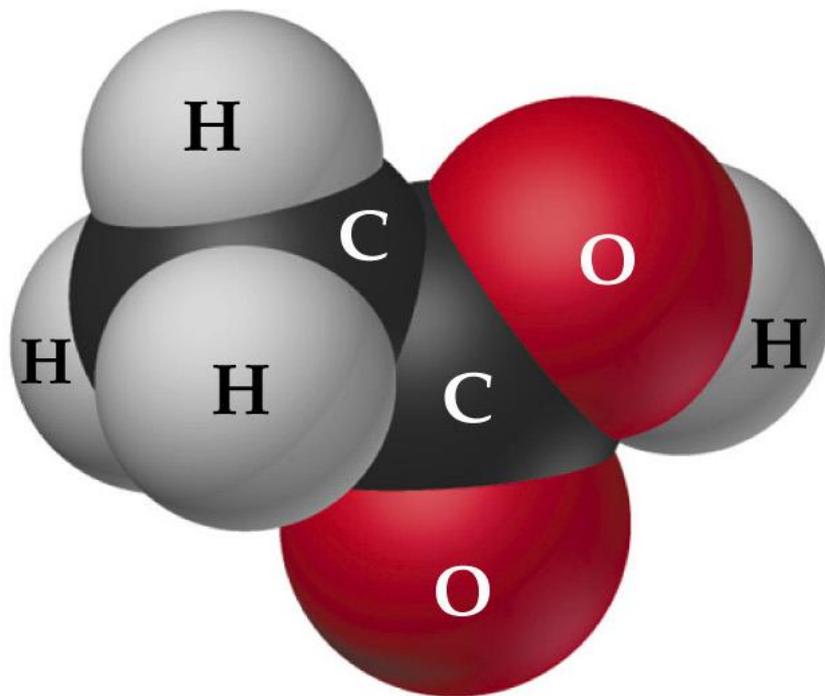
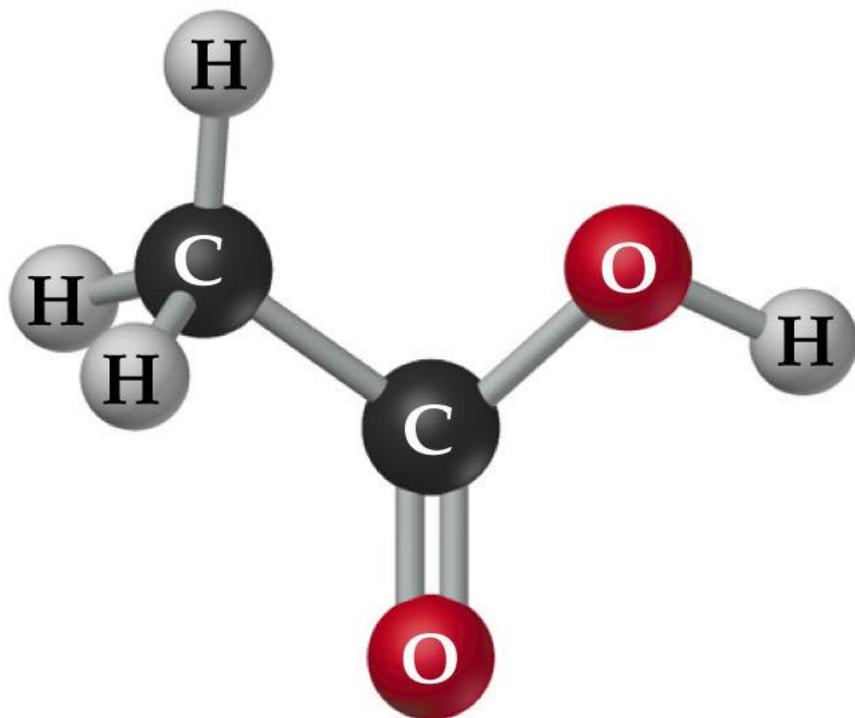
Total Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
6	 <p>Octahedral</p>	6	0	 <p>Octahedral</p>	SF_6
		5	1	 <p>Square pyramidal</p>	BrF_5
		4	2	 <p>Square planar</p>	XeF_4



MODELO VSEPR (IV):

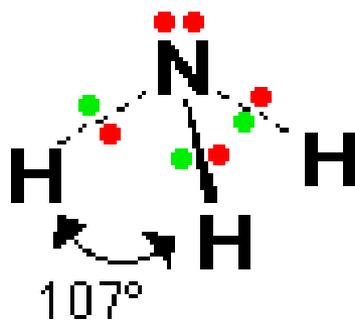
Moléculas con más de un átomo central

Se asigna la geometría a cada átomo central independientemente.



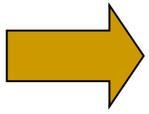
GEOMETRÍA MOLECULAR: MÉTODO DE REPULSIÓN DE LOS PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA

Los pares de electrones se disponen en torno al átomo central de modo que se minimicen las repulsiones eléctricas entre ellos

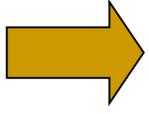
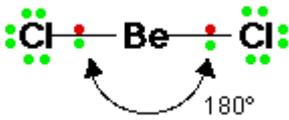


Cuatro pares de e rodeando el átomo de nitrógeno. Se dirigen hacia los vértices de un tetraedro
(Geometría electrónica)

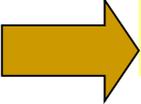
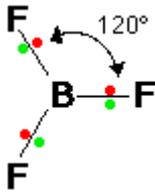
Como sólo se enlazan 3 de los 4 pares electrónicos, la forma de la molécula será piramidal
(Geometría molecular)



Dos pares de e enlazados: Molécula lineal



Tres pares de e enlazados: Molécula triangular plana

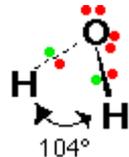
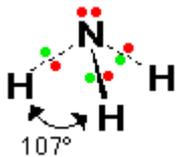
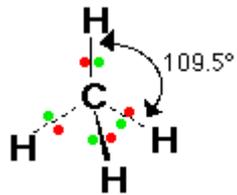


Cuatro pares de e:

Molécula tetraédrica
Cuatro enlazados

Molécula piramidal
Tres enlazados

Molécula angular
Dos enlazados



Enlazado-
Enlazado

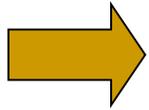


No enlazado-
Enlazado

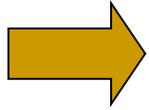
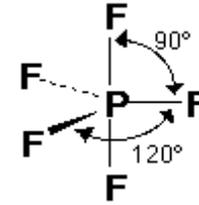


No enlazado-
No enlazado

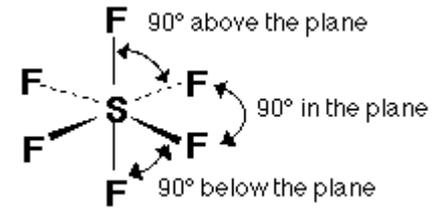
Repulsión
entre pares de
electrones



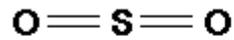
Cinco pares de e enlazados: Molécula bipiramidal triangular



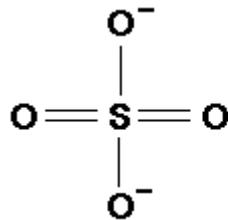
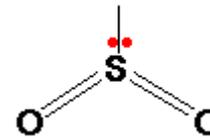
Seis pares de e enlazados: Molécula bipiramidal cuadrada



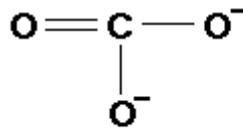
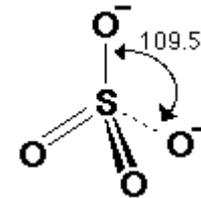
En cuanto a la geometría molecular, los enlaces múltiples son iguales que los simples



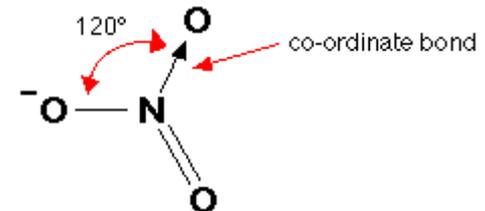
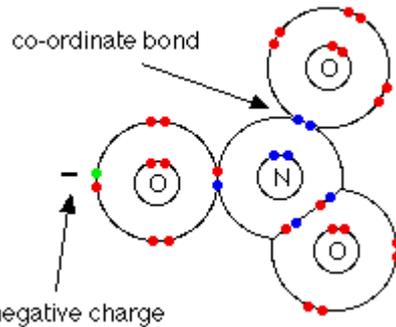
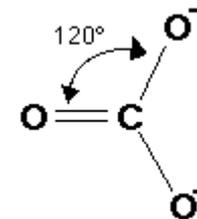
(shows bonding - not shape)



(shows bonding - not shape)



(shows bonding - not shape)

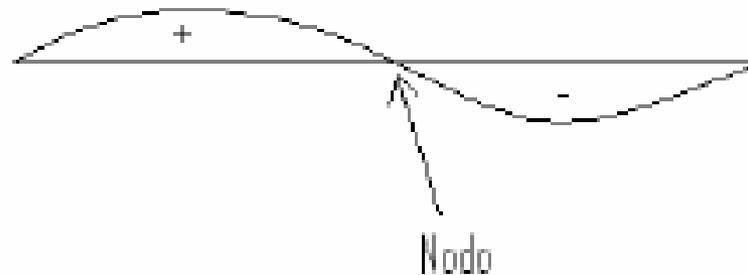


Propiedades ondulatorias de los electrones en los orbitales

- Un electrón en un orbital se comporta como una vibración estacionaria confinada.
 - Está descrito por su función de onda, descripción del tamaño, forma y orientación
 - Las ondas tienen signo positivo en un instante y negativo en el otro (amplitud).
 - Estos signos no son de carga sino de la función de onda.
-

Propiedades de las ondas

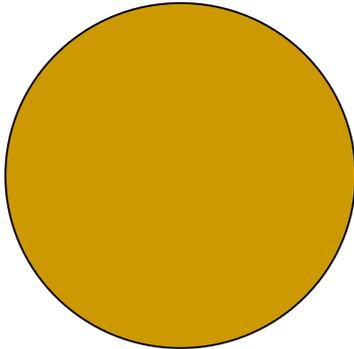
- El signo se refiere a la amplitud.
- En el nodo la amplitud es cero y cambia de signo.



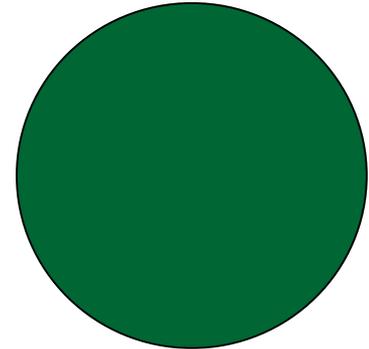
3.4.- TEORÍA DEL ENLACE-VALENCIA. HIBRIDACIÓN

Los enlaces covalentes se producen por solapamiento de orbitales atómicos semiocupados de distintos átomos

Orbital 1s semiocupado de un átomo de H

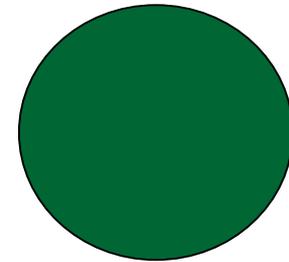
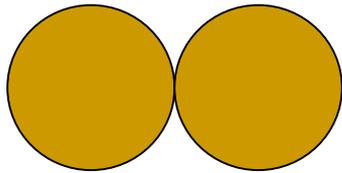


Orbital 1s semiocupado de un átomo de H

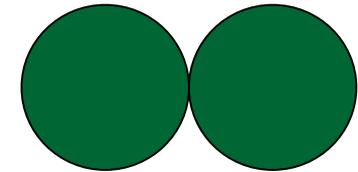
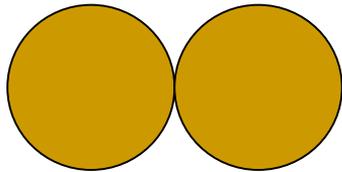


Molécula de hidrógeno

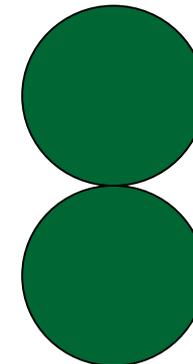
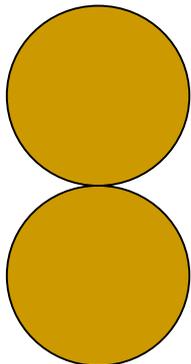
Tipos de enlace covalente según el solapamiento



Enlace tipo sigma σ : solapamiento frontal



Enlace tipo pi π : solapamiento lateral

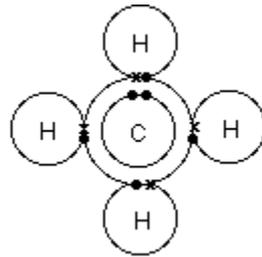


Combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)

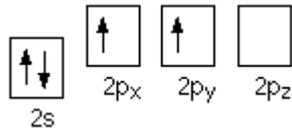
- Proceso de combinar y sobreponer para formar ondas permanentes más complejas.
 - El número de orbitales nuevos generados siempre es igual al número de orbitales iniciales.
-

3.4.- HIBRIDACIÓN: Geometría molecular según TEV

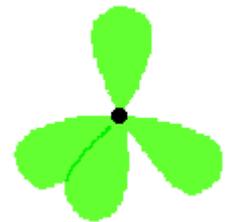
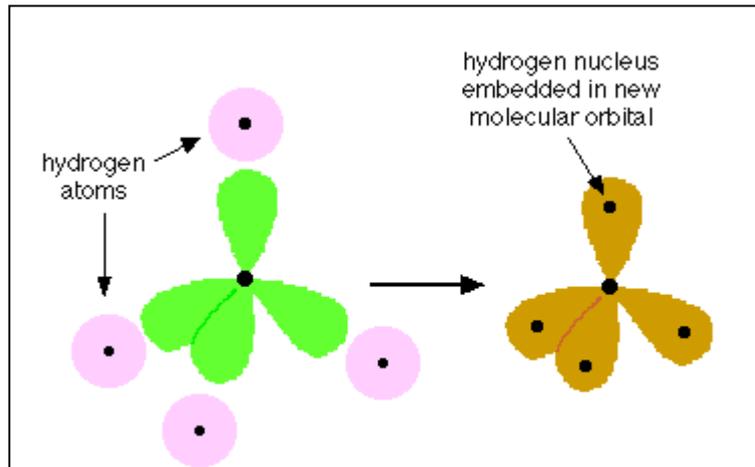
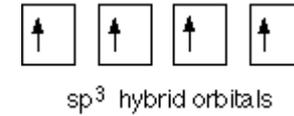
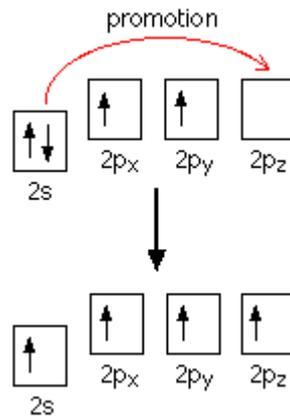
HIBRIDACIÓN sp^3 METANO

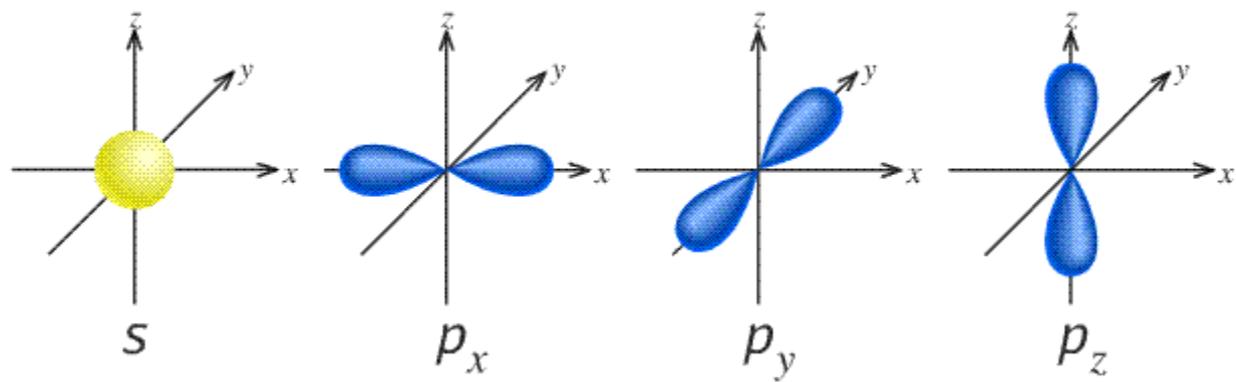


Todos los enlaces C-H del metano son idénticos

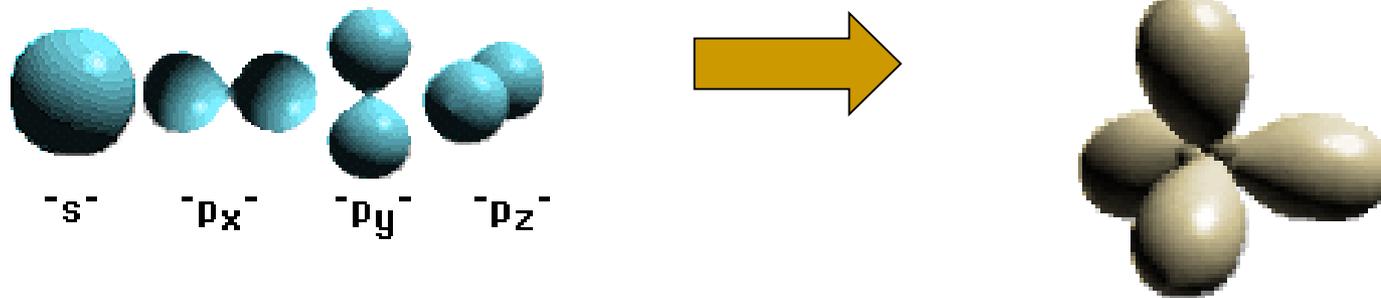


El carbono sólo podría formar dos enlaces C-H





sp^3



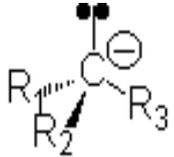
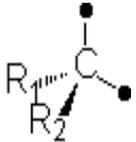
–4 enlaces sencillos. Ejemplo: metano

–3 enlaces sencillos + 1 par e^- sin compartir. Ej: NH_3

–2 enlaces sencillos + 2 par e^- sin compartir. Ej: H_2O

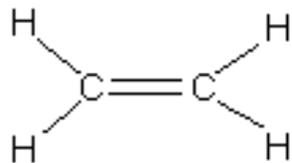
Un carbono unido a cuatro átomos siempre tendrá hibridación sp^3 y una estructura tetraédrica. Así son los alcanos, haluros de alquilo, alcoholes, éteres y aminas, entre otros. Todos estos compuestos tienen estabilidad suficiente como para poder ser almacenados sin problemas especiales.

Un carbono unido a menos de cuatro átomos también puede tener hibridación sp^3 pero la estructura variará dependiendo del número de sustituyentes:

Estructura		
Tipo de compuesto	Carbaniones	Carbenos
Geometría	Piramidal	Angular

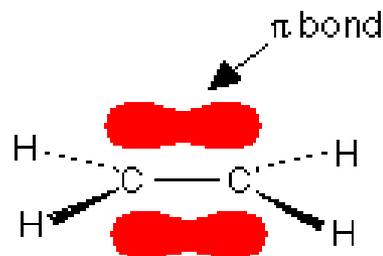
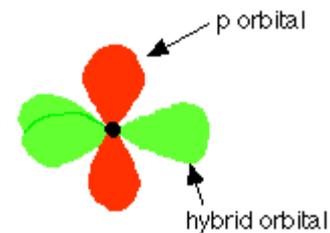
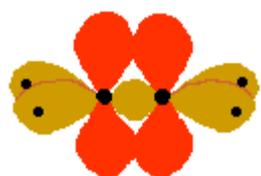
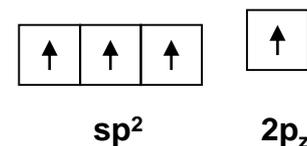
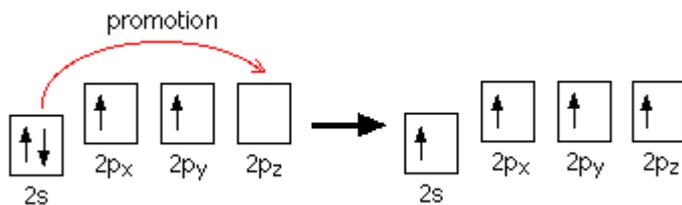
Los carbaniones y carbenos son especies altamente reactivas (intermedios de reacción) y en general tienen un tiempo de vida muy corto.

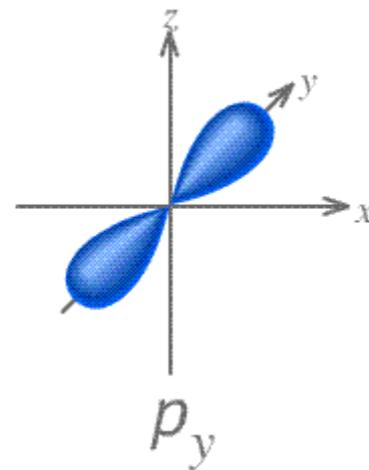
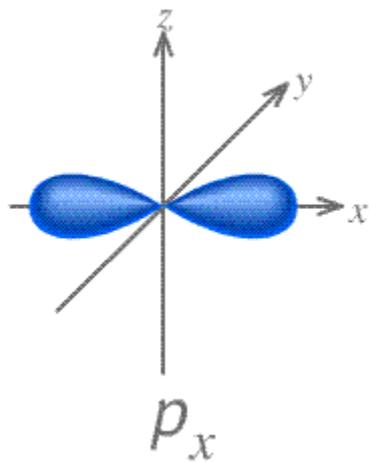
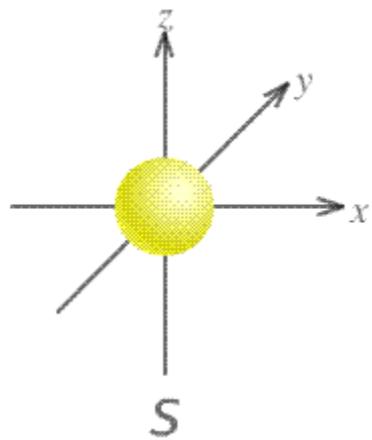
HIBRIDACIÓN sp^2 ETENO



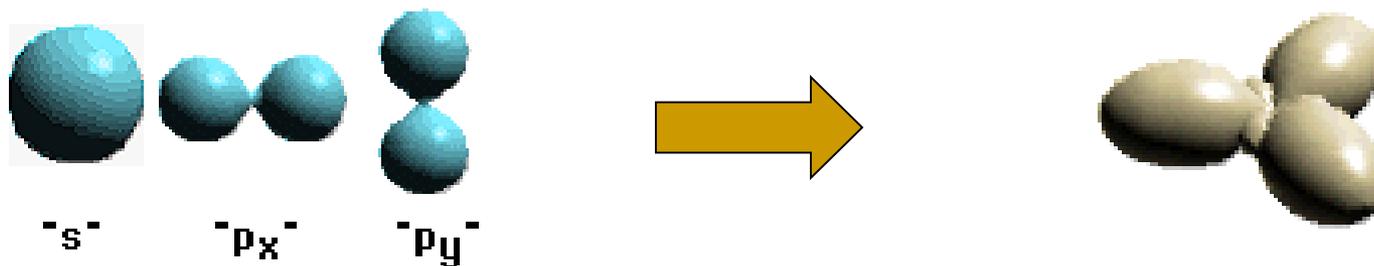
Hibridación

sp^2





sp^2

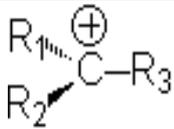
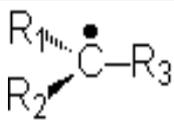


- 3 enlaces sencillos. Ejemplo: BF_3
- 1 enlace doble y 2 sencillos . Ejemplo: eteno

Un carbono unido a tres átomos, que mantiene un doble enlace con uno de ellos, siempre tendrá hibridación sp^2 y una geometría trigonal plana.

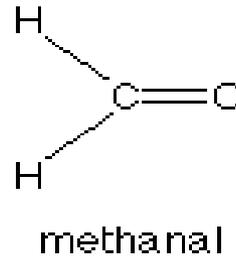
Así son compuestos estables tales como **olefinas, hidrocarburos aromáticos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos y derivados**, entre otros.

Existen otras situaciones donde un átomo de carbono unido a tres átomos también posee hibridación sp^2 :

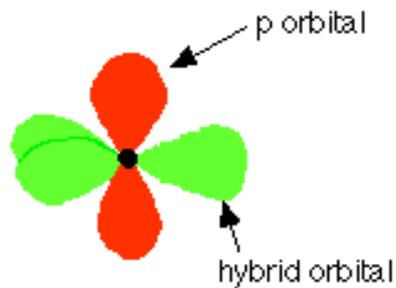
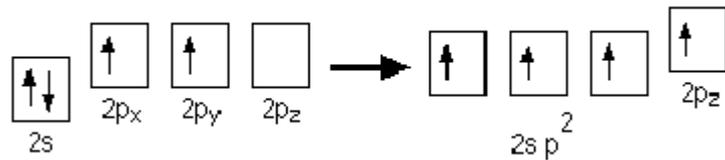
Estructura		
Tipo de compuesto	Carbocatión (ion carbenio)	Radical
Geometría	Trigonal plana	Trigonal plana

Carbocationes y radicales son especies altamente reactivas (intermedios de reacción) y en general tienen un tiempo de vida muy corto.

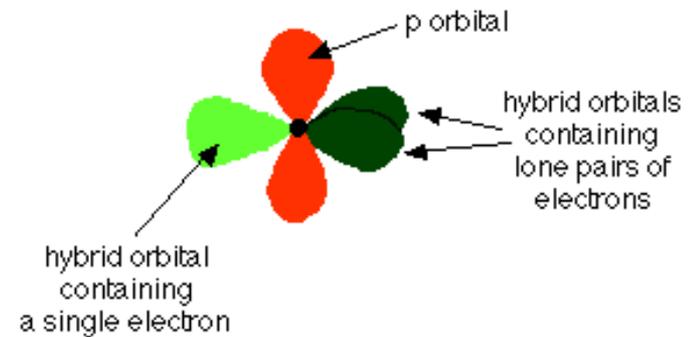
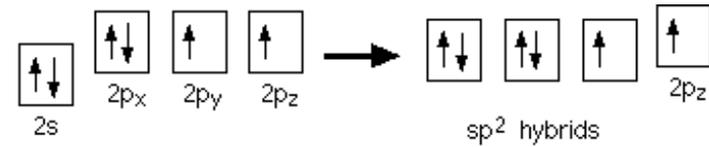
HIBRIDACIÓN sp² GRUPO CARBONILO

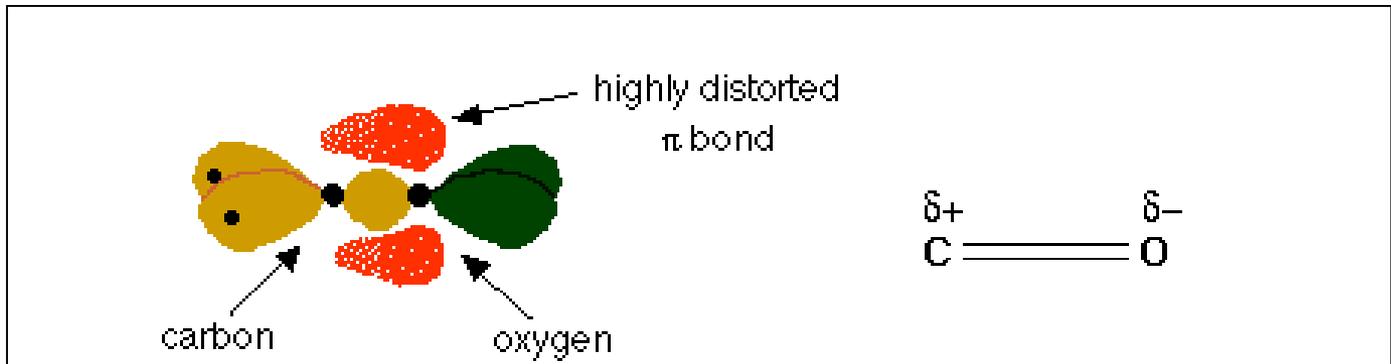
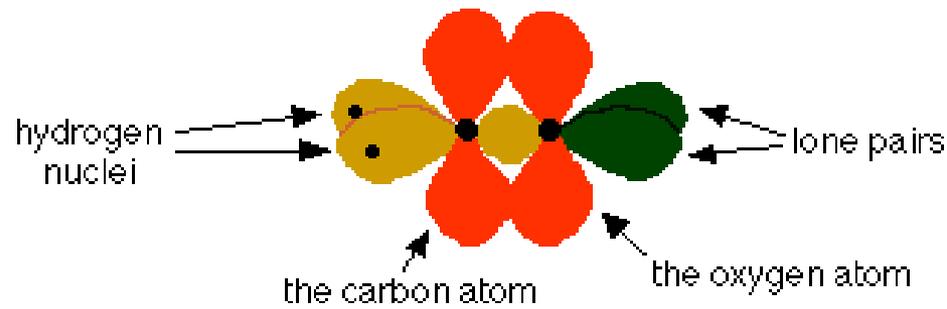
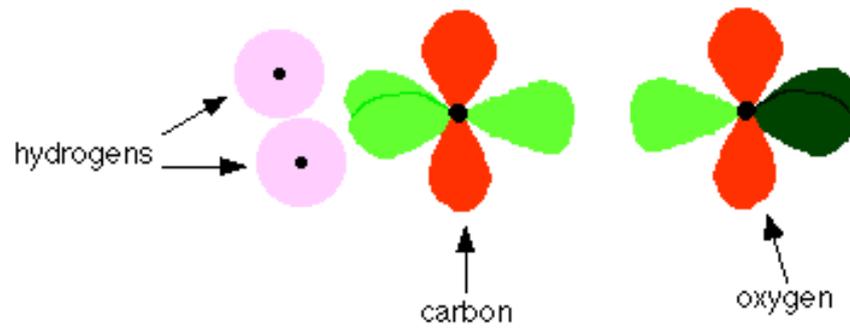


Átomo carbono: Hibridación sp²



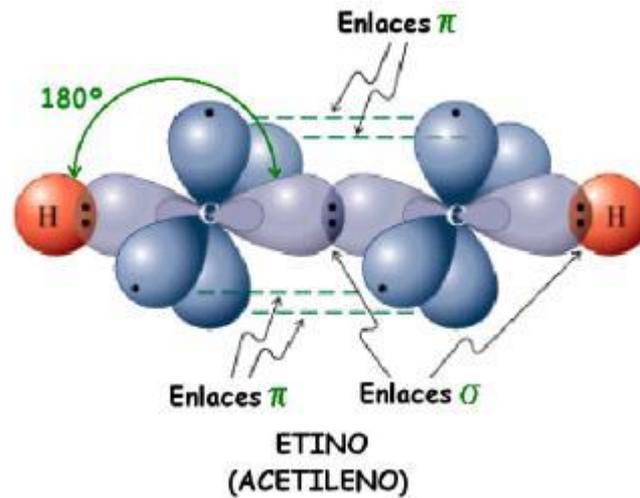
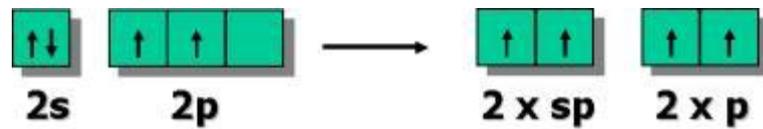
Átomo oxígeno: Hibridación sp²

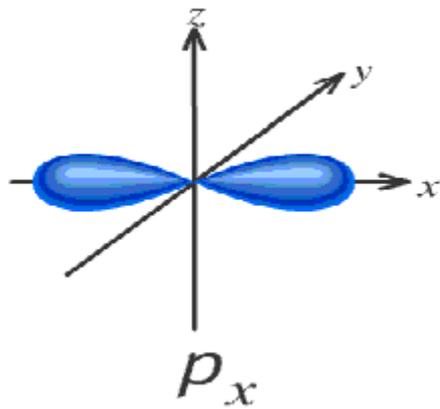
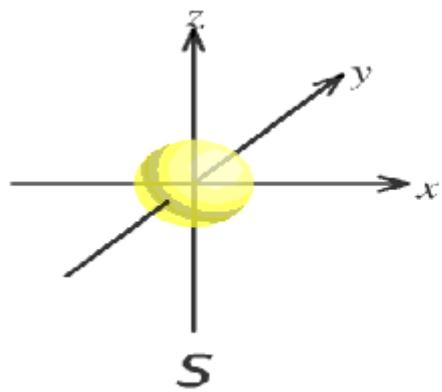




HIBRIDACIÓN sp ACETILENO

(Dos regiones de densidad electrónica alrededor del C)

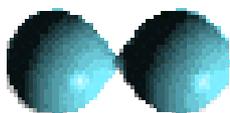




sp



"s"



"p_x"



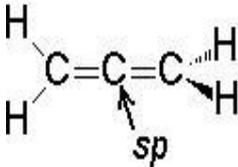
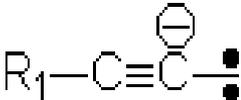
–2 enlaces sencillos. Ejemplo: BeF_2

–2 enlaces dobles. Ejemplo: CO_2

–1 enlace triple y 1 sencillo. Ejemplo: etino

Un carbono unido a dos átomos, que mantiene un triple enlace con uno de ellos, siempre tendrá una hibridación sp y una estructura lineal.

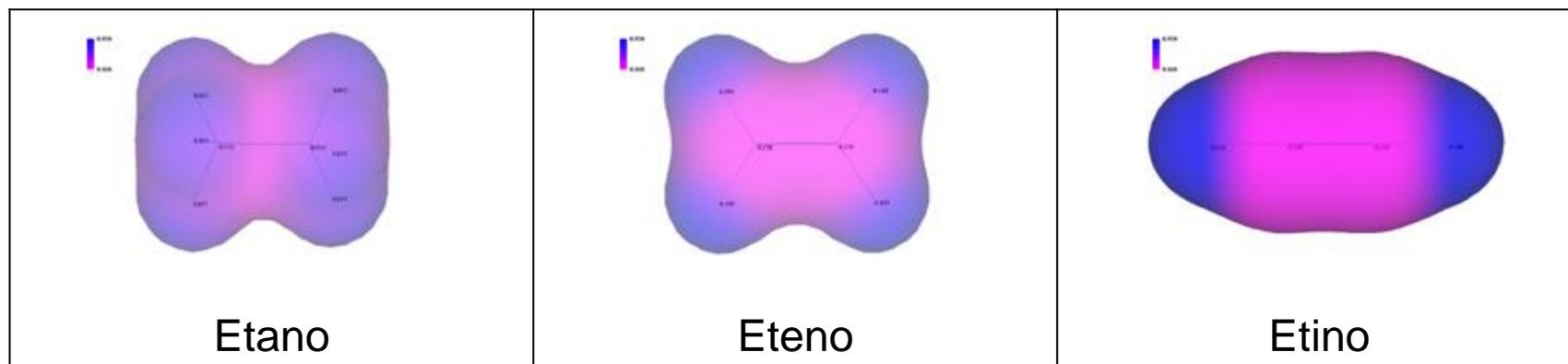
Existen otras posibilidades:

Estructura		
Tipo de compuesto	Aleno	Acetiluro
Geometría	Lineal	Lineal

Los alenos son compuestos estables. Los acetiluros son especies reactivas (intermedios de reacción).

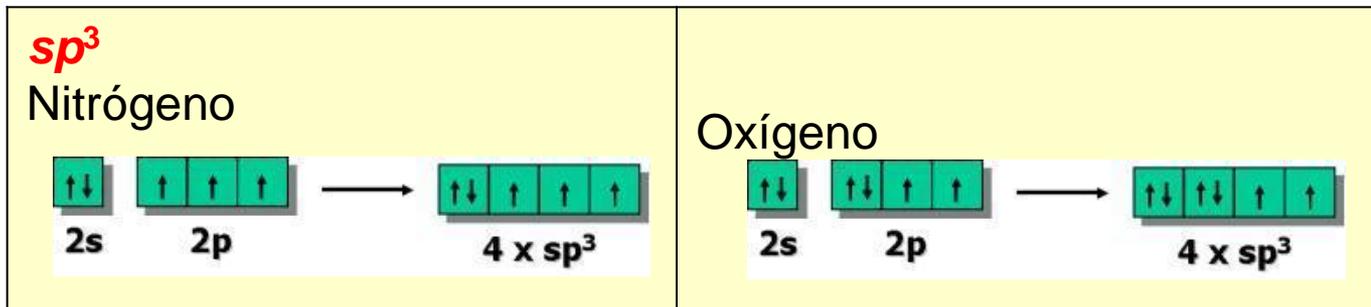
Electronegatividad del carbono en función de su hibridación

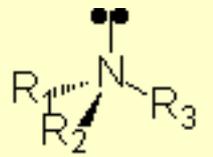
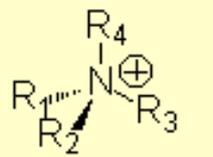
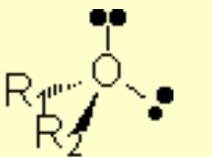
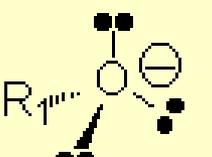
El carbono tiene mayor electronegatividad a medida que aumenta el carácter s de la hibridación. Por tanto los carbonos del etano (sp^3) son menos electronegativos que los del eteno (sp^2) y éstos a su vez menos electronegativos que los del etino (sp). El cálculo de las densidades electrónicas en estos tres compuestos refleja claramente este hecho:
(azul +, rojo -)



Los hidrógenos tienen una coloración azul más acusada desde el etano al etino, prueba de su menor densidad electrónica como consecuencia de la electronegatividad creciente del carbono.

HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS EN NITRÓGENO Y OXÍGENO



Estructura				
Tipo	Aminas	Sales de amonio	Alcoholes Éteres	Alcóxidos
Geometría	Piramidal	Tetraédrica	Angular	-

Las aminas, sales de amonio, alcoholes y éteres son especies estables. Los alcóxidos son especies muy reactivas (intermedios de reacción).

sp^2

Nitrógeno



Oxígeno



Estructura			
Tipo	Iminas	Sales de imonio	Carbonilos
Geometría	Trigonal plana	Trigonal plana	Trigonal plana

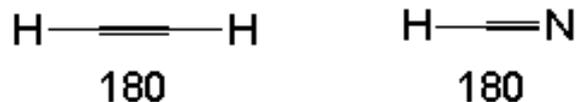
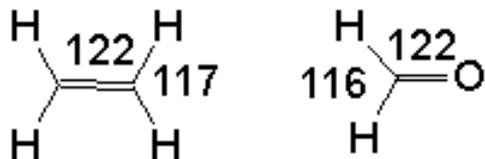
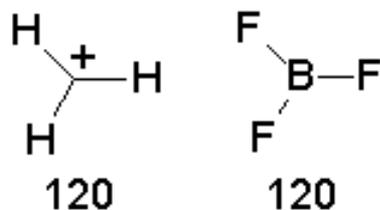
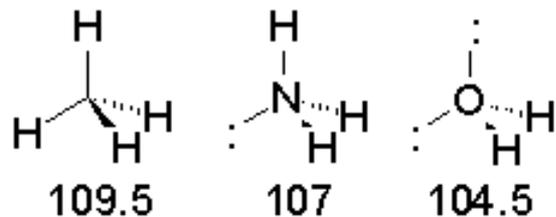
Los tres tipos de compuestos tienen en general estabilidad suficiente como para poder almacenarse sin problemas especiales. Los compuestos con grupos carbonilo son muy variados: pueden ser aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, haluros de ácido, anhídridos, ésteres y amidas, entre otros.

<p><i>sp</i> Nitrógeno</p> <p>2s 2p → 2 x sp 2 x p</p>	Estructura	$\text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\text{C}-\text{R}$
	Tipo	Nitrilos
	Geometría	Lineal

Los nitrilos son compuestos estables

PARÁMETROS DE ENLACE

Angulos de enlace

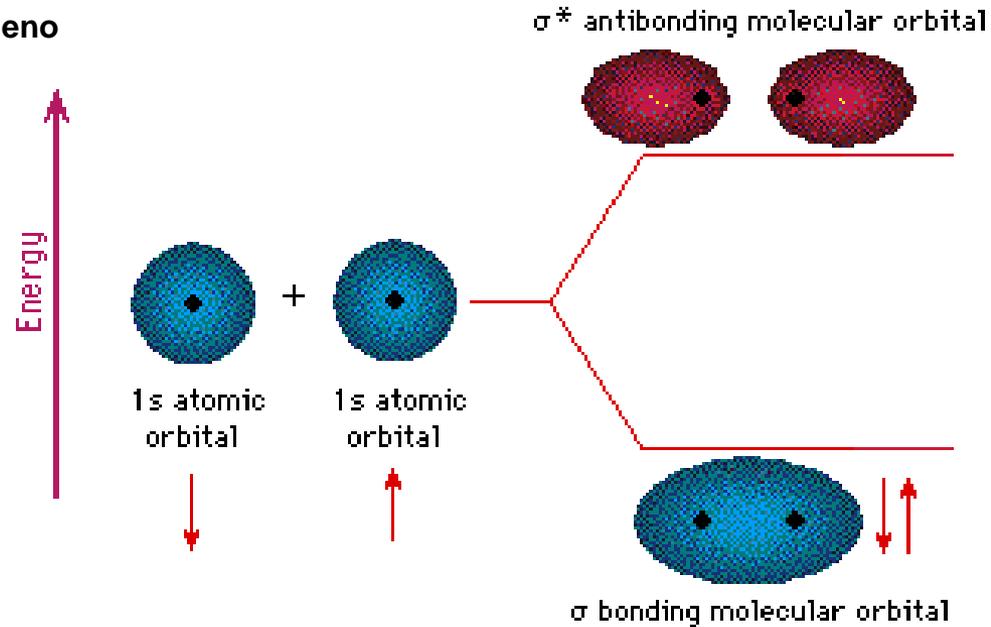


Enlace	Longitud típica (A)	Momento dipolar (D)	Energía de disociación (kcal/mol)
C-H	1.07	0.40	99
X-H	1.01(N) 0.96(O)	1.31(N) 1.51(O)	93(N) 111(O)
C-C	1.54	0	83
C=C	1.33	0	146
C≡C	1.20	0	200
C-N	1.47	0.22	73
C=N	1.30	1.90	147
C≡N	1.16	3.50	213
C-O	1.43	0.74	86
C=O	1.23	2.30	184
C-Cl	1.78	1.46	81
C-Br	1.93	1.38	68
C-I	2.14	1.19	51

3.5.-TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

La mezcla de N orbitales atómicos da lugar a N orbitales moleculares

Ej.: Hidrógeno



La combinación de dos orbitales atómicos 1s da lugar a un orbital molecular enlazante σ y a un orbital antienlazante σ^* .

Los dos electrones de la molécula ocupan el orbital molecular enlazante

IDEA PRINCIPAL

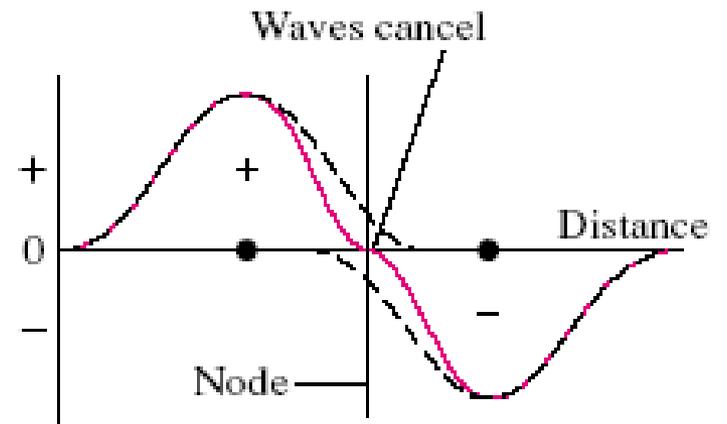
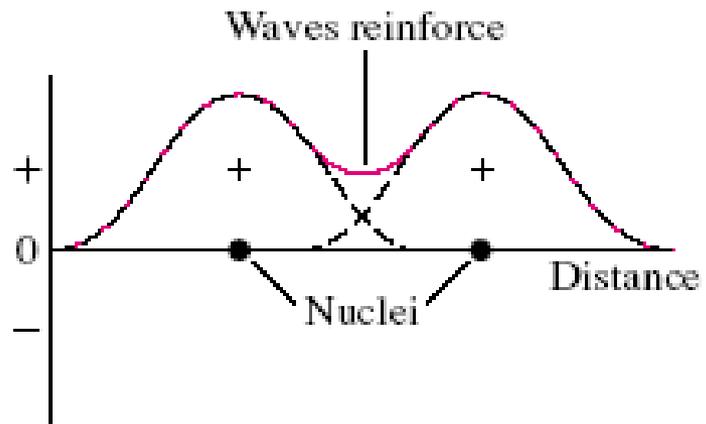
- Los electrones en una molécula ocupan orbitales Moleculares de manera similar como lo hacen en un átomo, dos electrones por orbital molecular.
 - Los OM se expresan como combinación de OA
-

OM en el átomo de H₂

El método de combinación lineal de función de onda expresa el OM como la suma y diferencia de funciones De ondas de OA

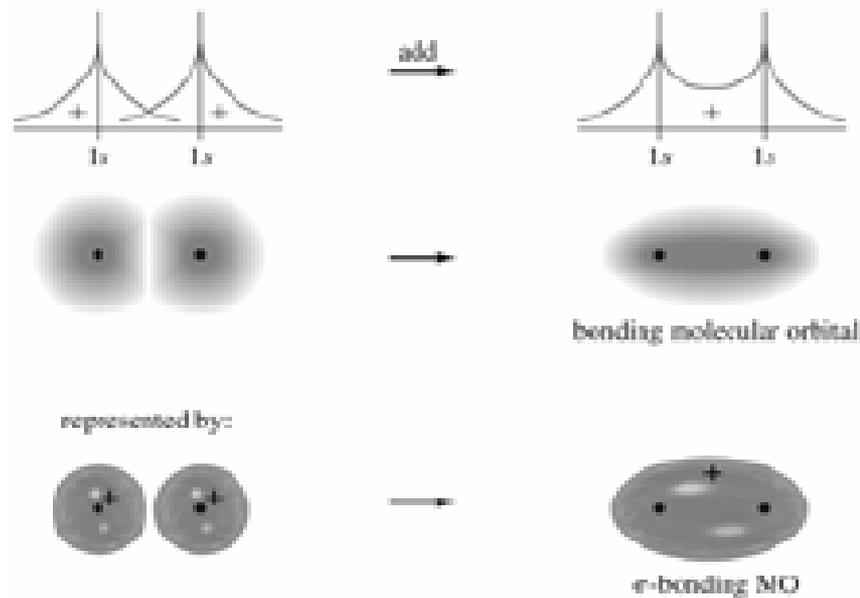
- Dos OA generan dos OM
- Combinación enlazante combinación antienlazante

$$\square \psi_{MO} = \psi(H)_{1s} + \psi(H')_{1s} \quad \psi'_{MO} = \psi(H)_{1s} - \psi(H')_{1s}$$



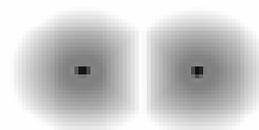
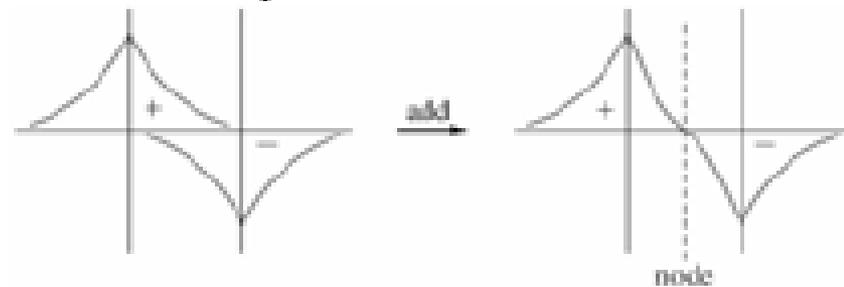
OM enlazante

Ondas que están en fase se suman.
La amplitud aumenta. 2 hidrógenos, 1s
solapamiento constructivo.

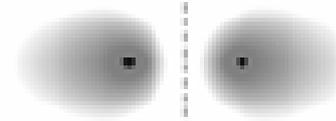
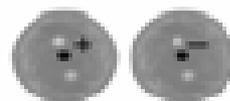


OM Anti-enlazante

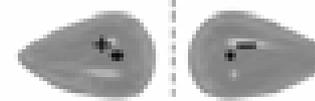
Ondas que no están en fase se cancelan. Solapamiento destructivo



represented by:



antibonding molecular orbital



σ^* antibonding MO

Diagrama de energia para OM H_2

1s —
OA

— 1s
OA

Diagrama de energía para OM H₂

OM

— σ^* antiantienlazante

— σ enlazante

OM

Diagrama de energía para OM H₂

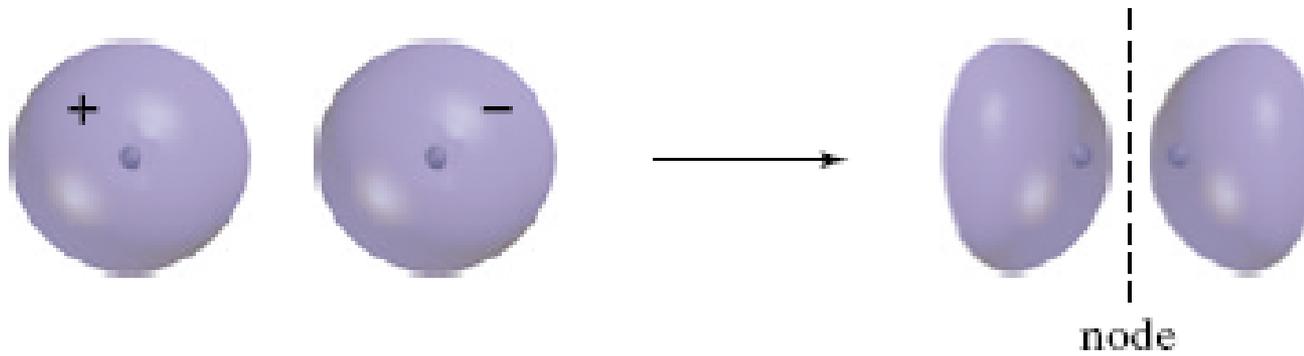
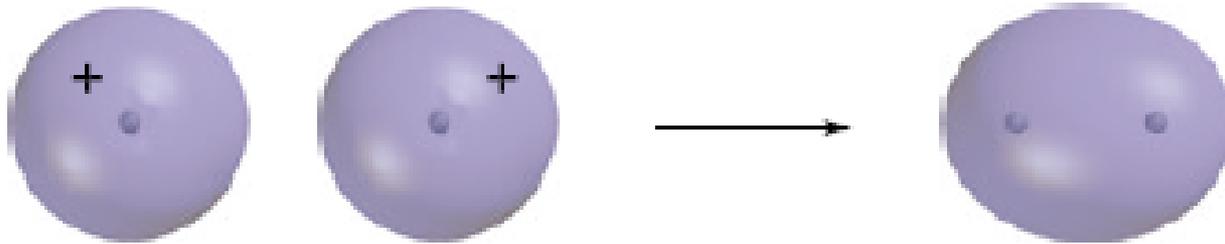
OM

— σ^* antiantienlazante

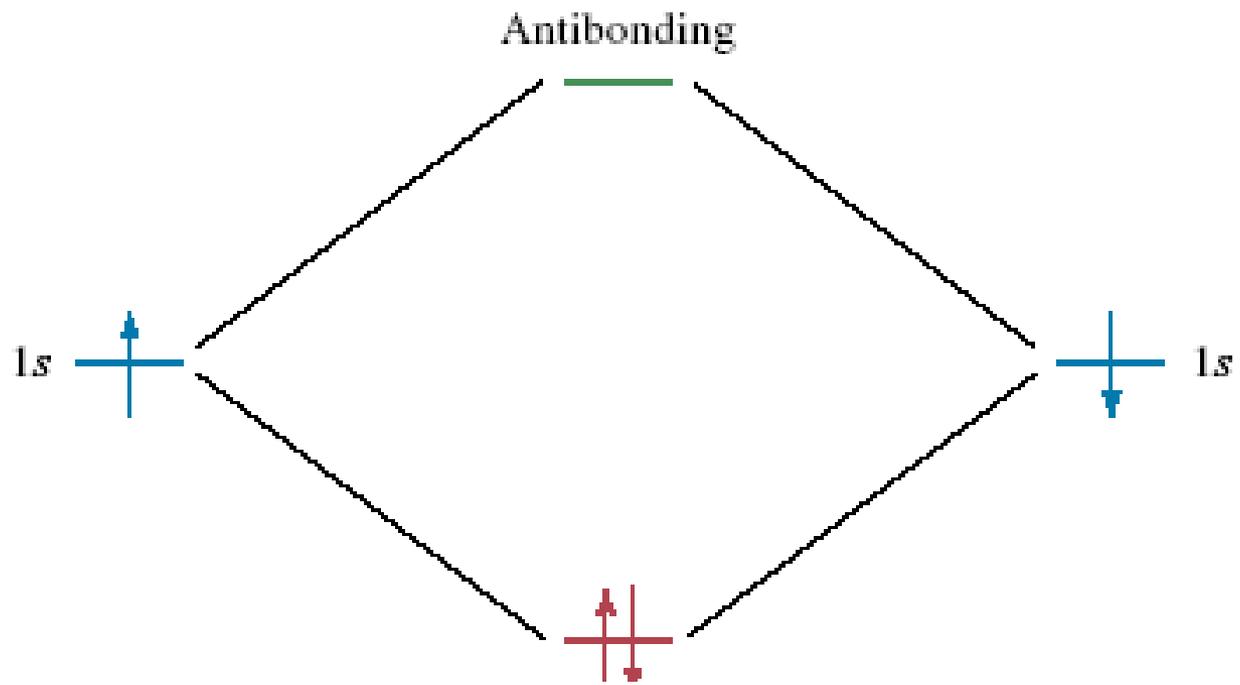


σ enlazante

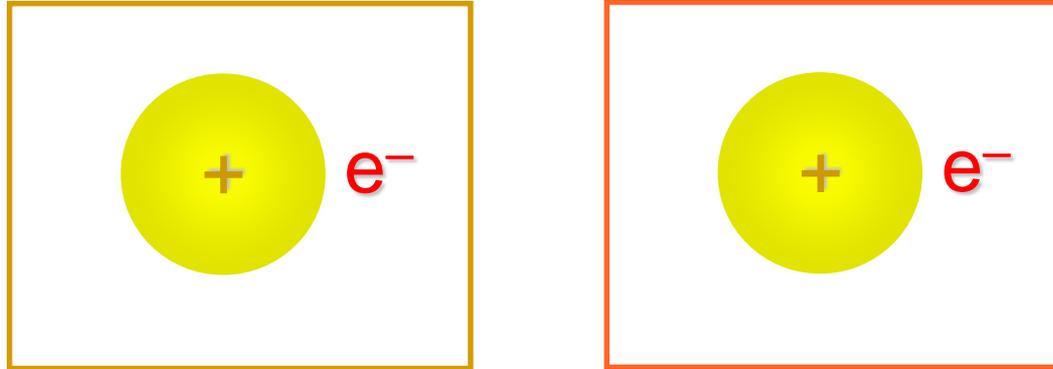
OM



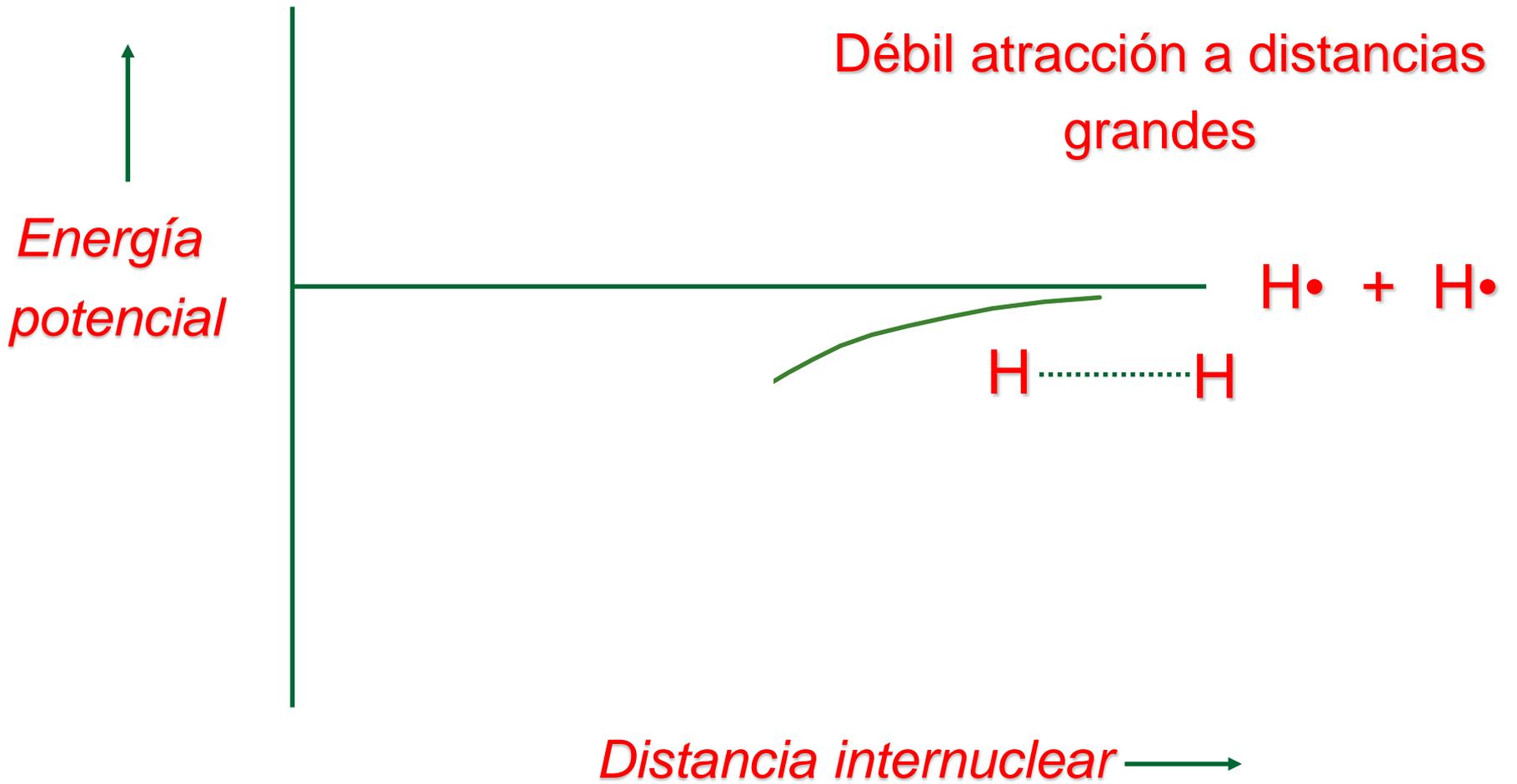
Increasing energy ↑

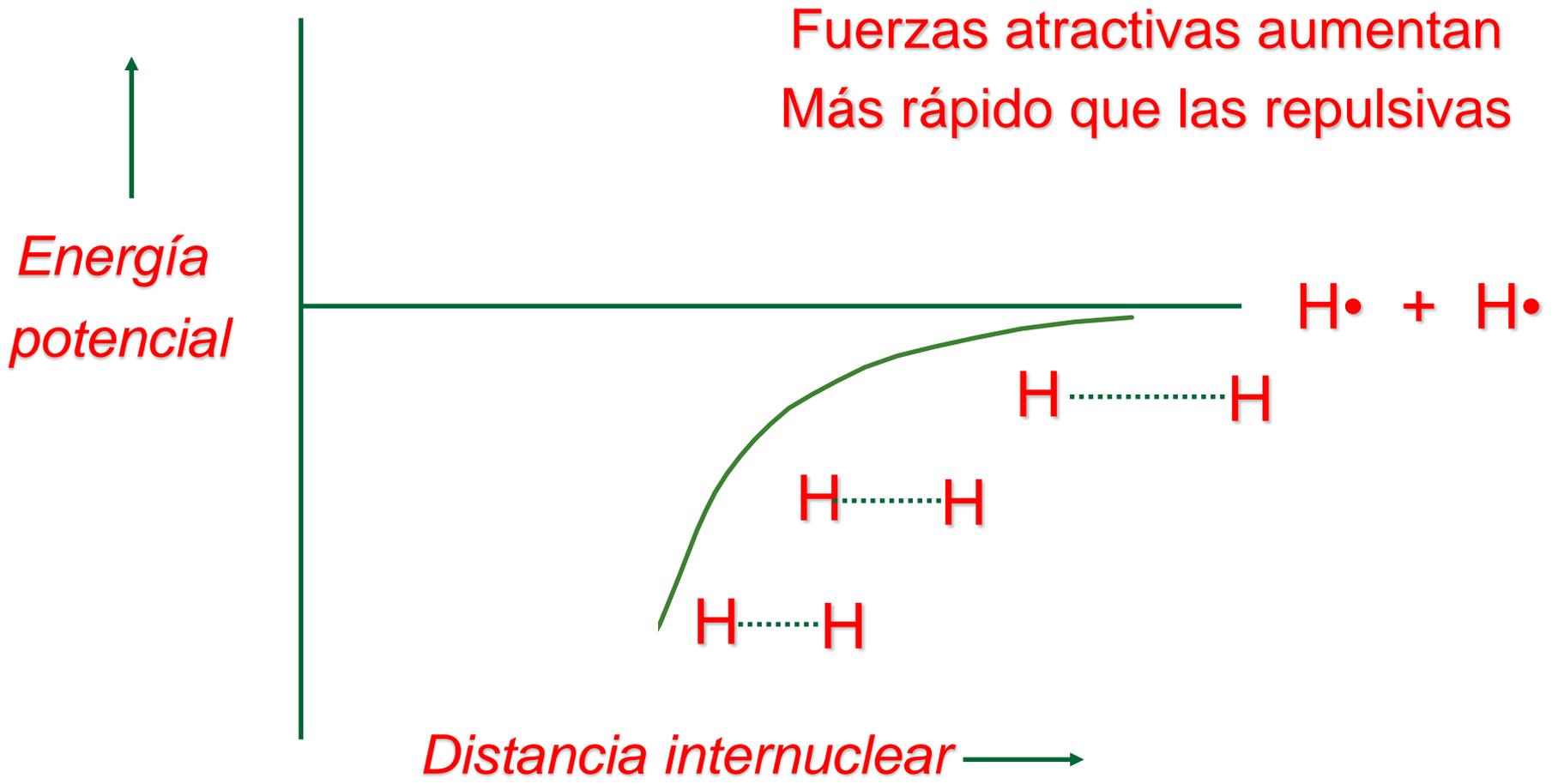


FORMACION H₂



- Fuerzas electrostáticas:
atracción entre electrones y núcleos
- Repulsión entre núcleos
- Repulsión entre electrones





Fuerzas atractivas aumentan
Más rápido que las repulsivas

Energía
potencial

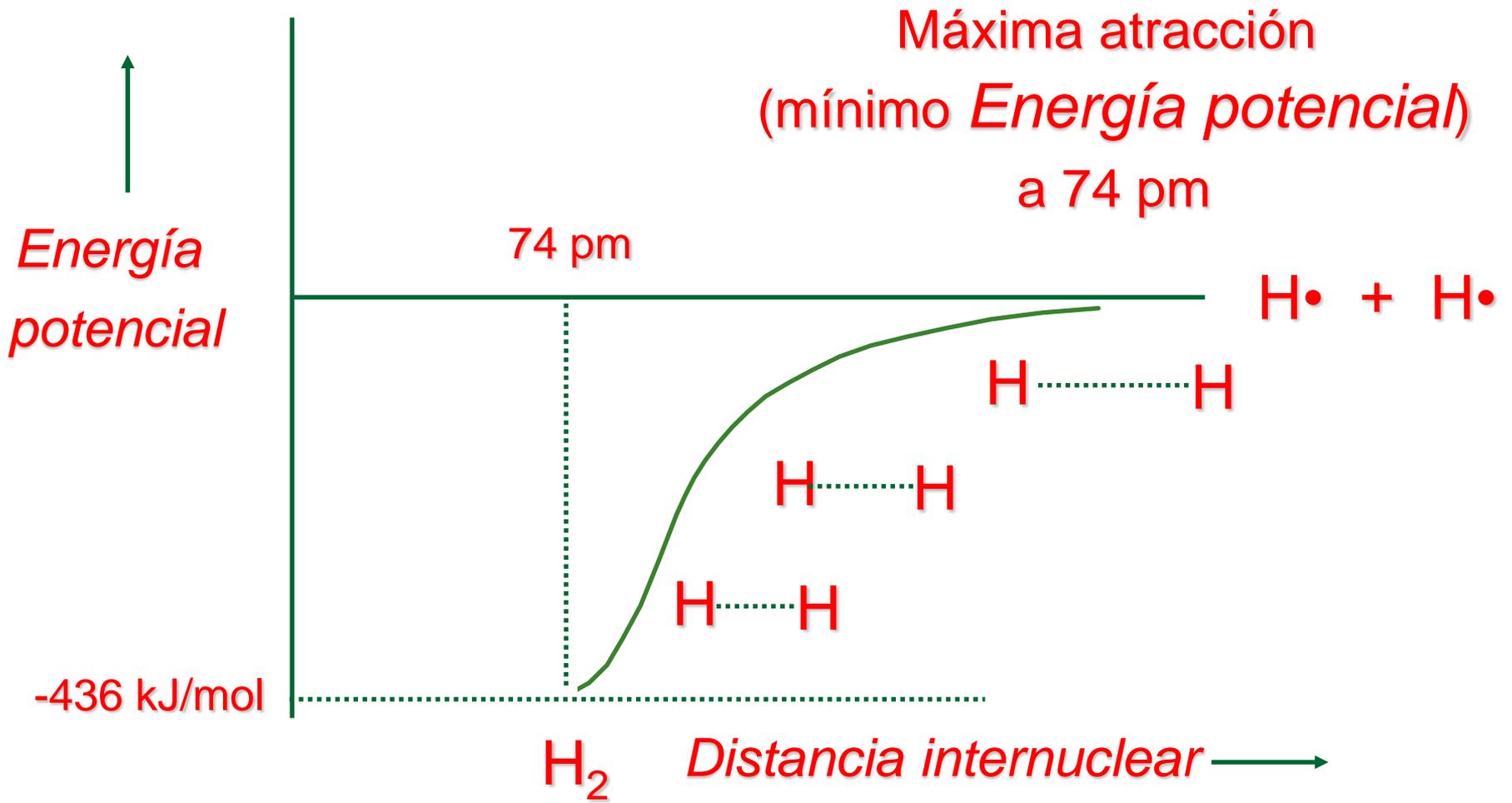
H• + H•

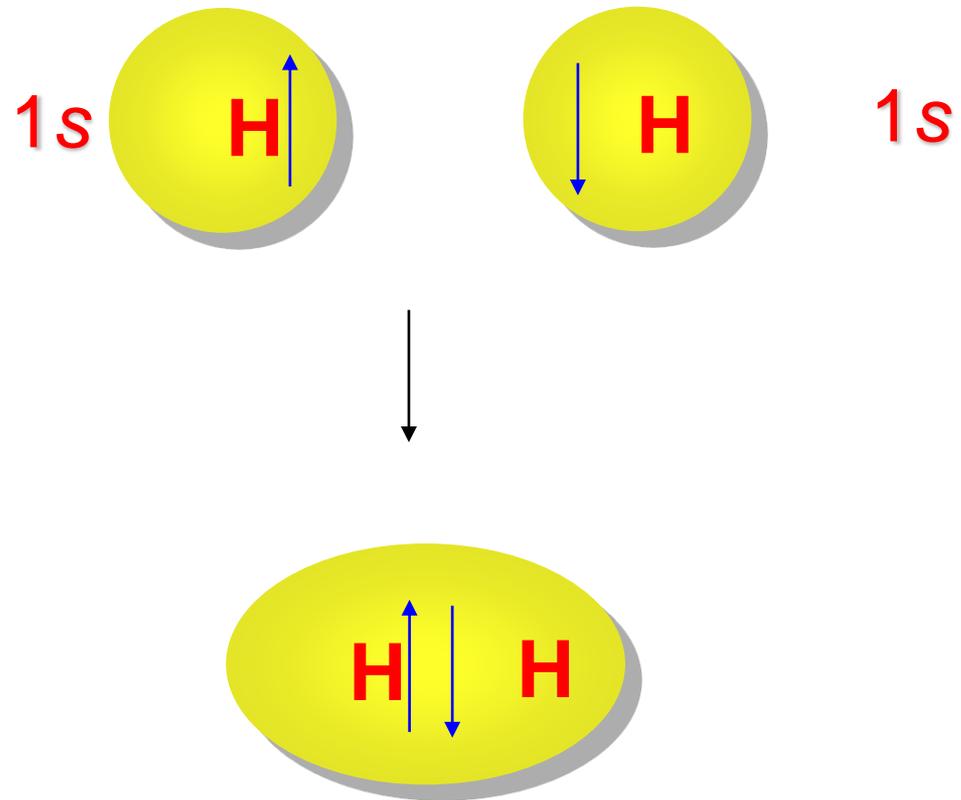
H·····H

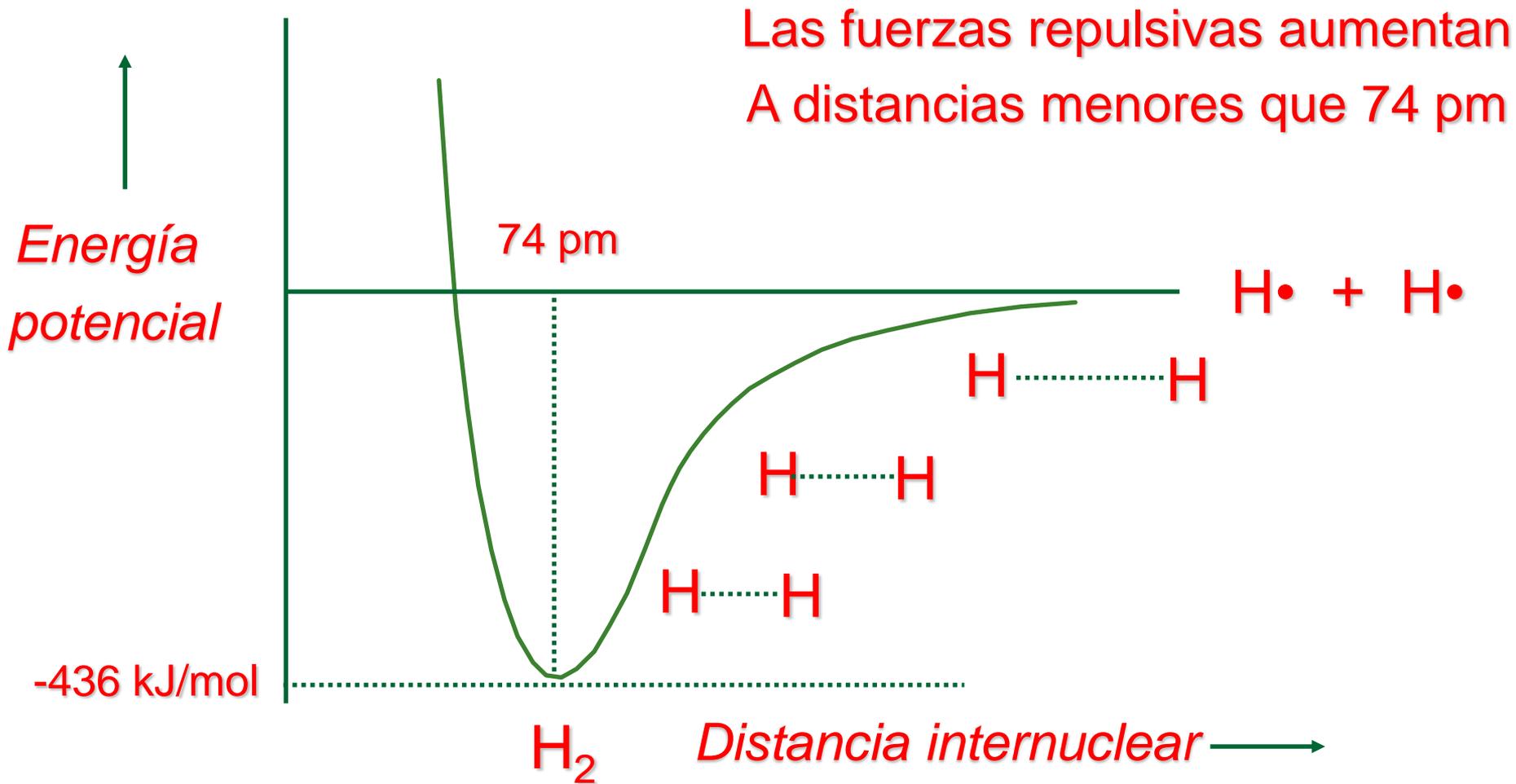
H·····H

H·····H

Distancia internuclear



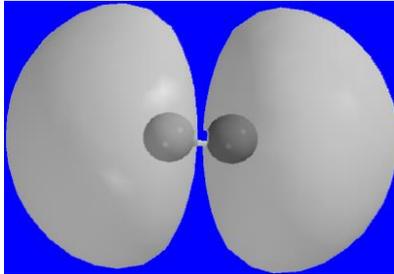




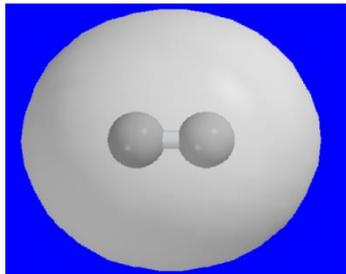
El enlace sigma

- La densidad electrónica reside entre los núcleos.
- Un enlace se puede formar entre s-s, p-p, s-p, u orbitales híbridos solapados.
- El OM enlazante es mas bajo en energía que el orbital atómico original.
- El OM anti-enlazante es mas alto en energía que el orbital atómico original.

Diagrama de energía para OM H_2



OM
— σ^* antienlazante

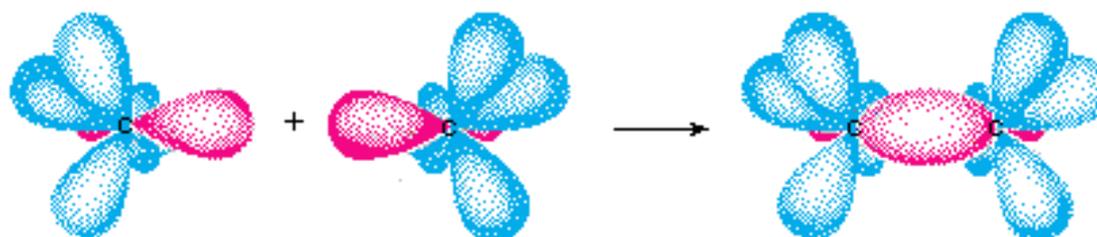


σ enlazante
OM

Los orbitales moleculares tipo σ también se pueden formar por solapamiento frontal de orbitales p o de orbitales híbridos



A σ -orbital formation from two p-orbitals



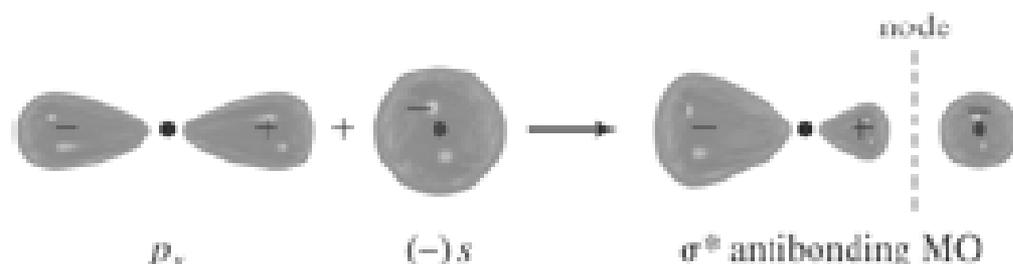
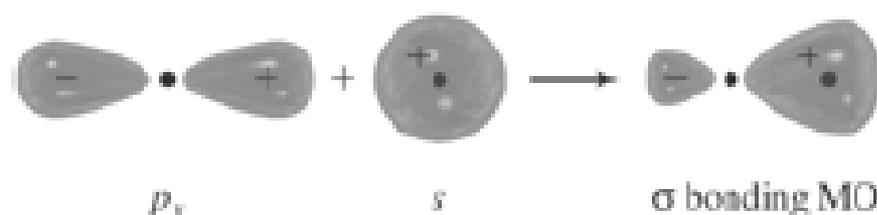
sp^3 carbon atom sp^3 carbon atom
in each case one sp^3 orbital is colored red

a sigma molecular orbital
the six remaining sp^3 orbitals are blue

B σ -orbital formation from two sp^3 orbitals

HCl: solapamiento s - p

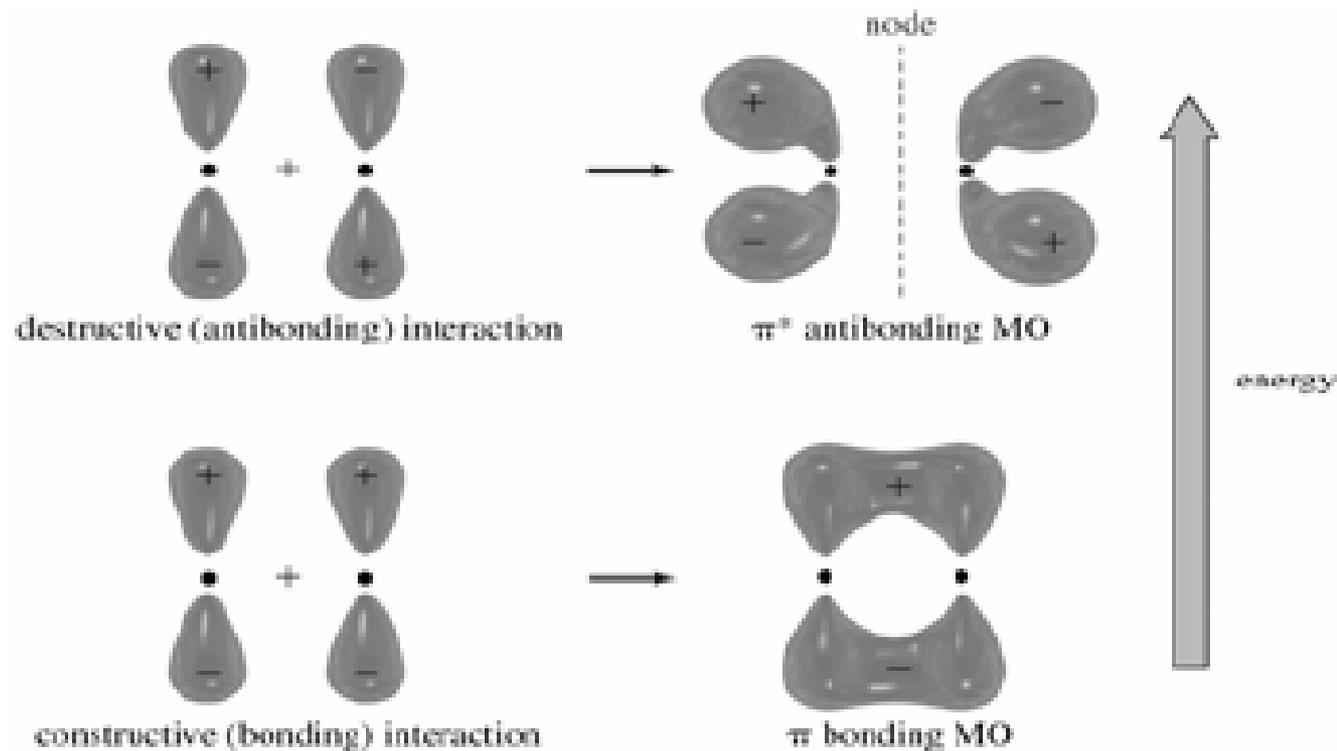
Pregunta: ¿Cuál es la forma predecida para el MO enlazante y MO antienlazante de las moléculas de HCl?



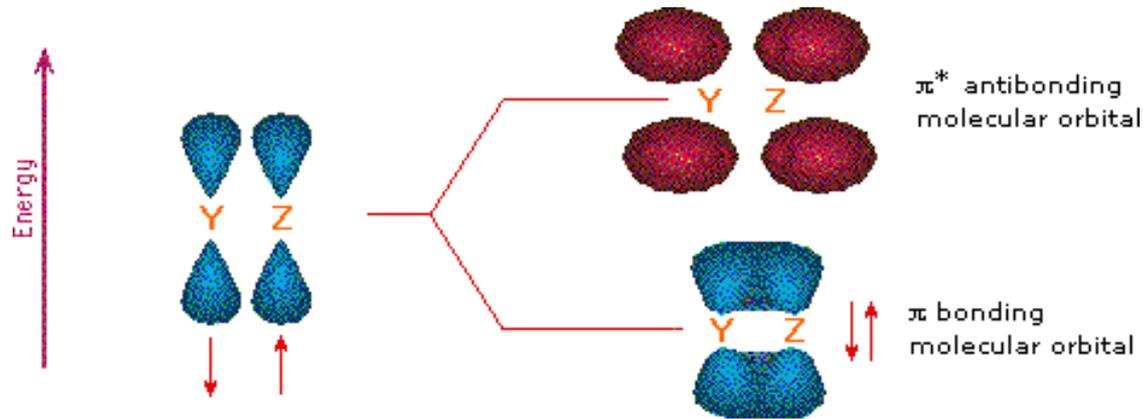
\Rightarrow

El enlace pi

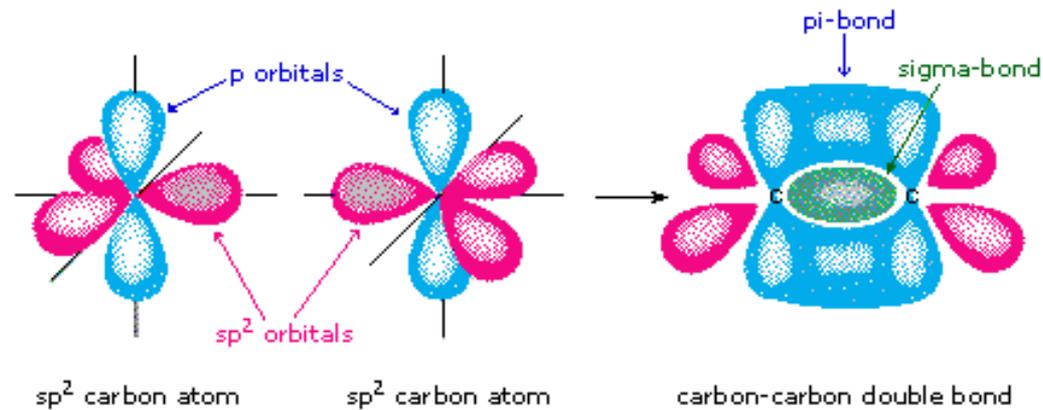
- Enlace pi se forma después del enlace sigma
- Solapamiento lateral de orbitales p paralelos



Los orbitales moleculares tipo π se producen por solapamiento lateral de orbitales p

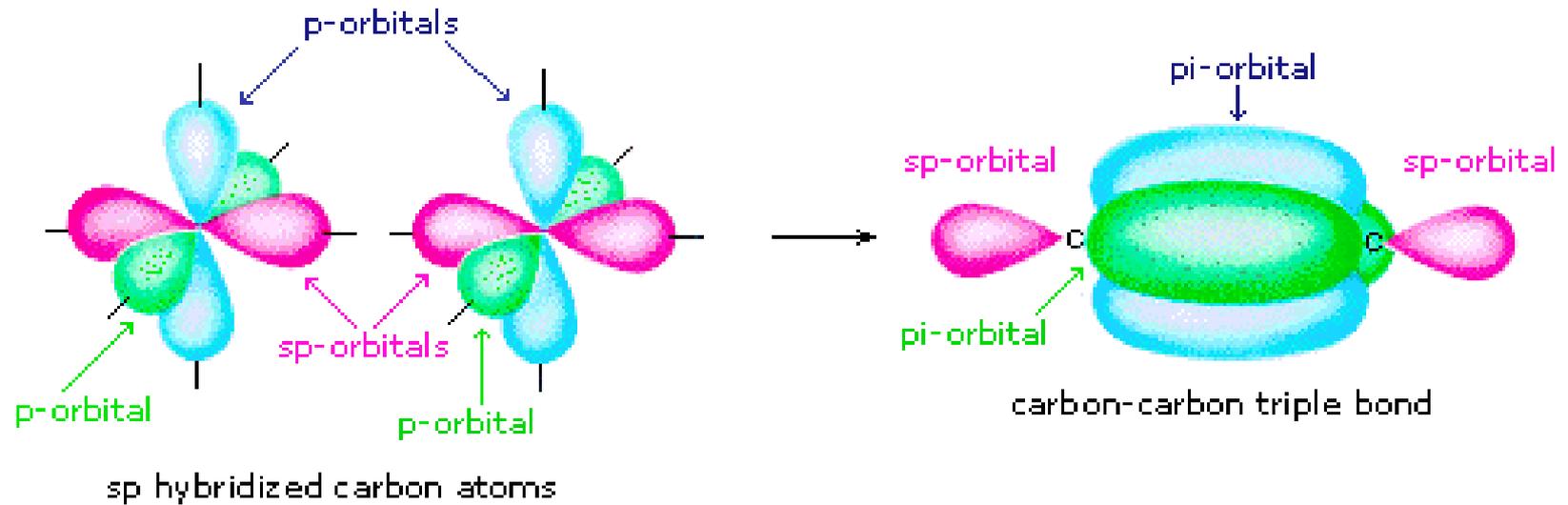


A π -orbital formation from two p-orbitals



B Formation of σ - and π - molecular orbitals from two sp^2 hybridized carbon atoms

Formación de dos orbitales π por solapamiento lateral de orbitales p. Triple enlace carbono-carbono.

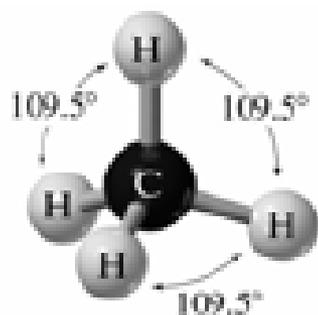


Formas Moleculares

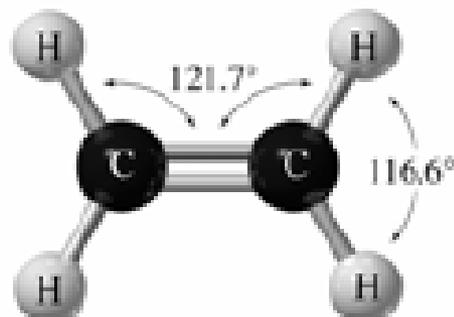
- Los ángulos de enlace no se pueden explicar simplemente con orbitales s y p. Se usa la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR).
- Los orbitales híbridos son bajos en energía debido a que los pares de electrones están separados.
- La hibridación es CLOA dentro de un átomo, justo antes de enlazarse.

=>

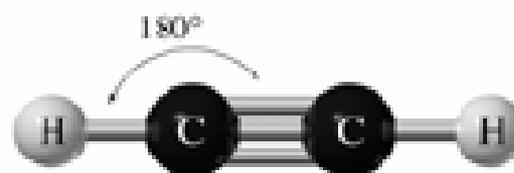
Hibridación y geometría



methane, 109.5°



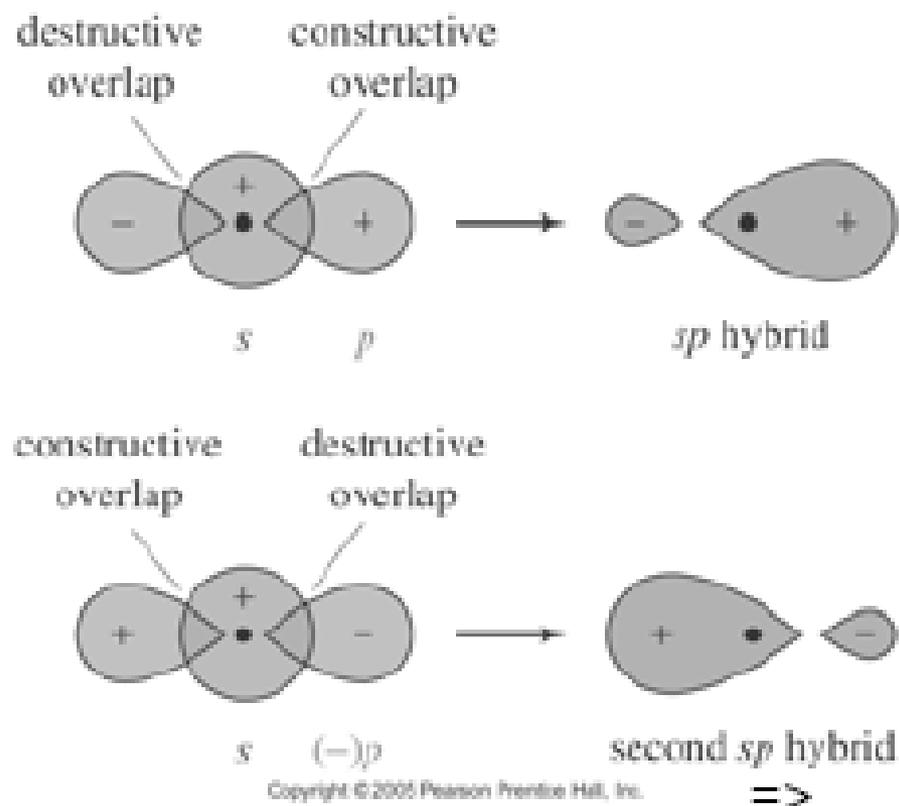
ethylene, close to 120°



acetylene, 180°

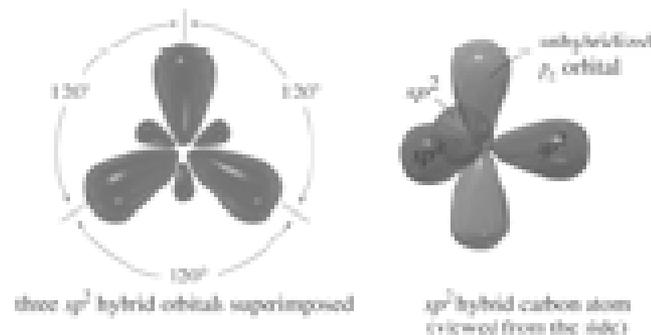
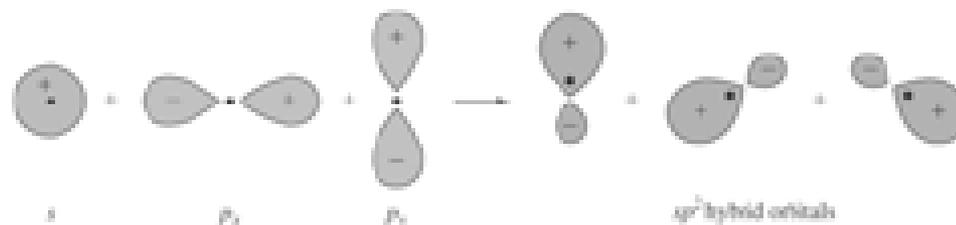
Orbitales Híbridos sp

- 2 pares VSEPR
- Geometría lineal
- Ángulos de enlace: 180°



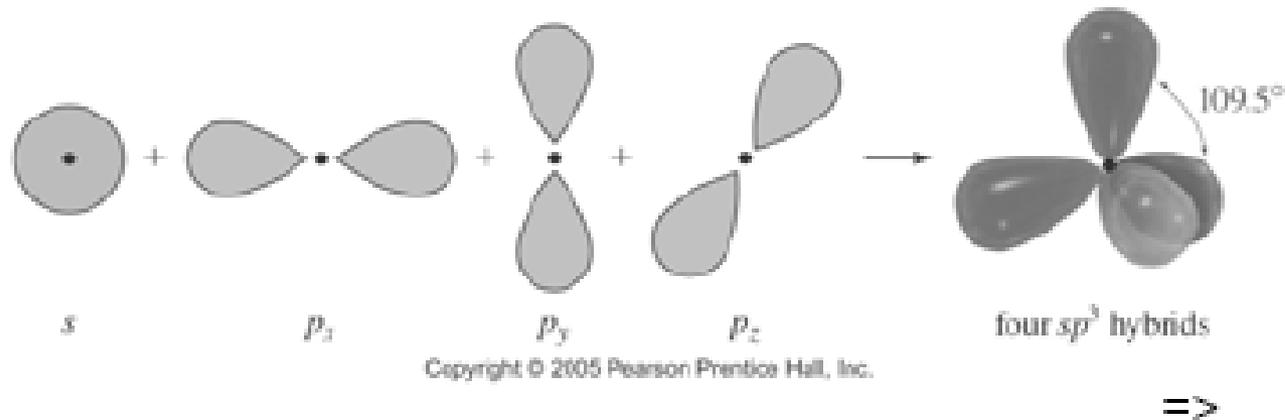
Orbitales Híbridos sp^2

- 3 pares VSEPR
- Geometría Trigonal Planar
- Ángulos de enlace: 120°

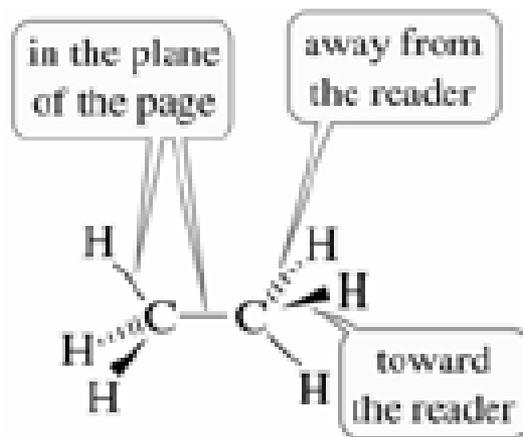


Orbitales Híbridos sp^3

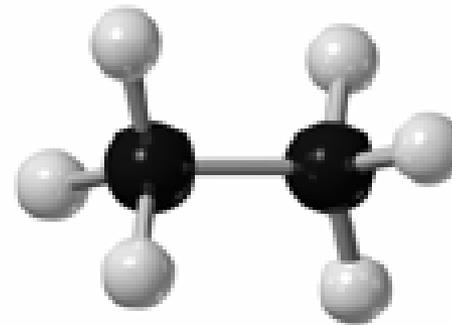
- 4 pares VSEPR
- Geometría Tetrahedral
- Ángulos de enlace: 109.5°



Etano

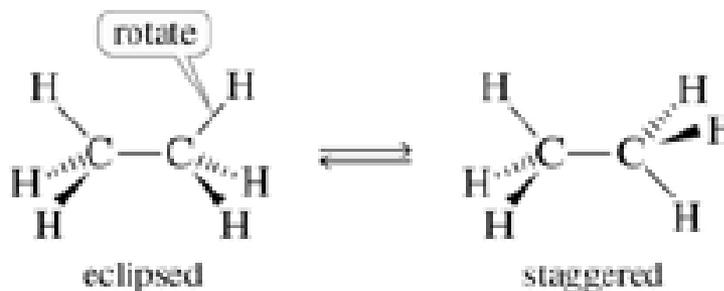
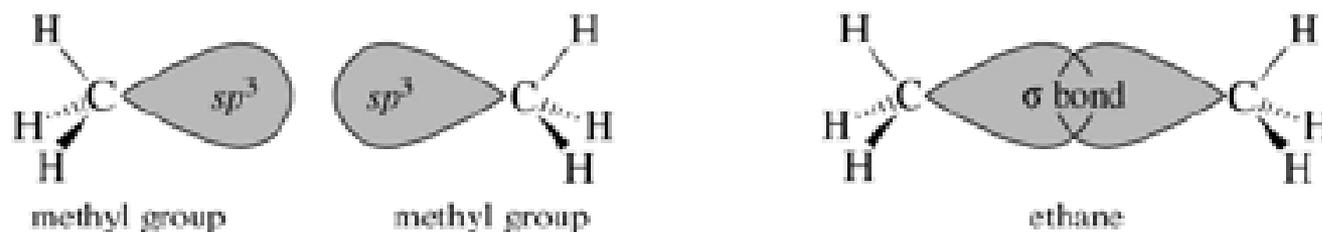


ethane



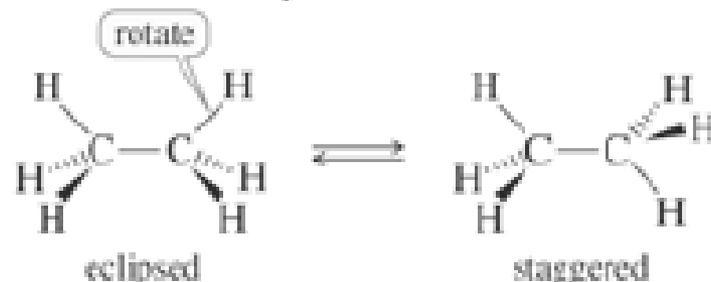
ethane

Rotación de enlaces sencillos



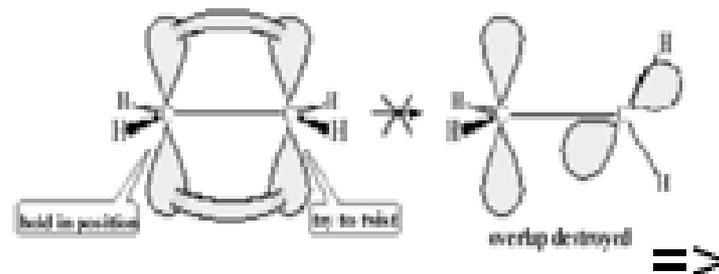
Rotación alrededor de los enlaces

- Enlaces simples rotan libremente.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

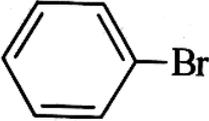
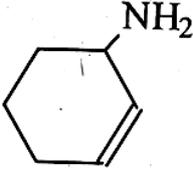
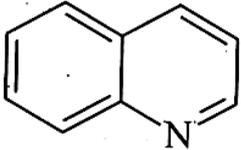
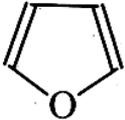
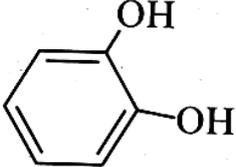
- Dobles enlaces no pueden rotar, a menos que estos se rompan previamente.



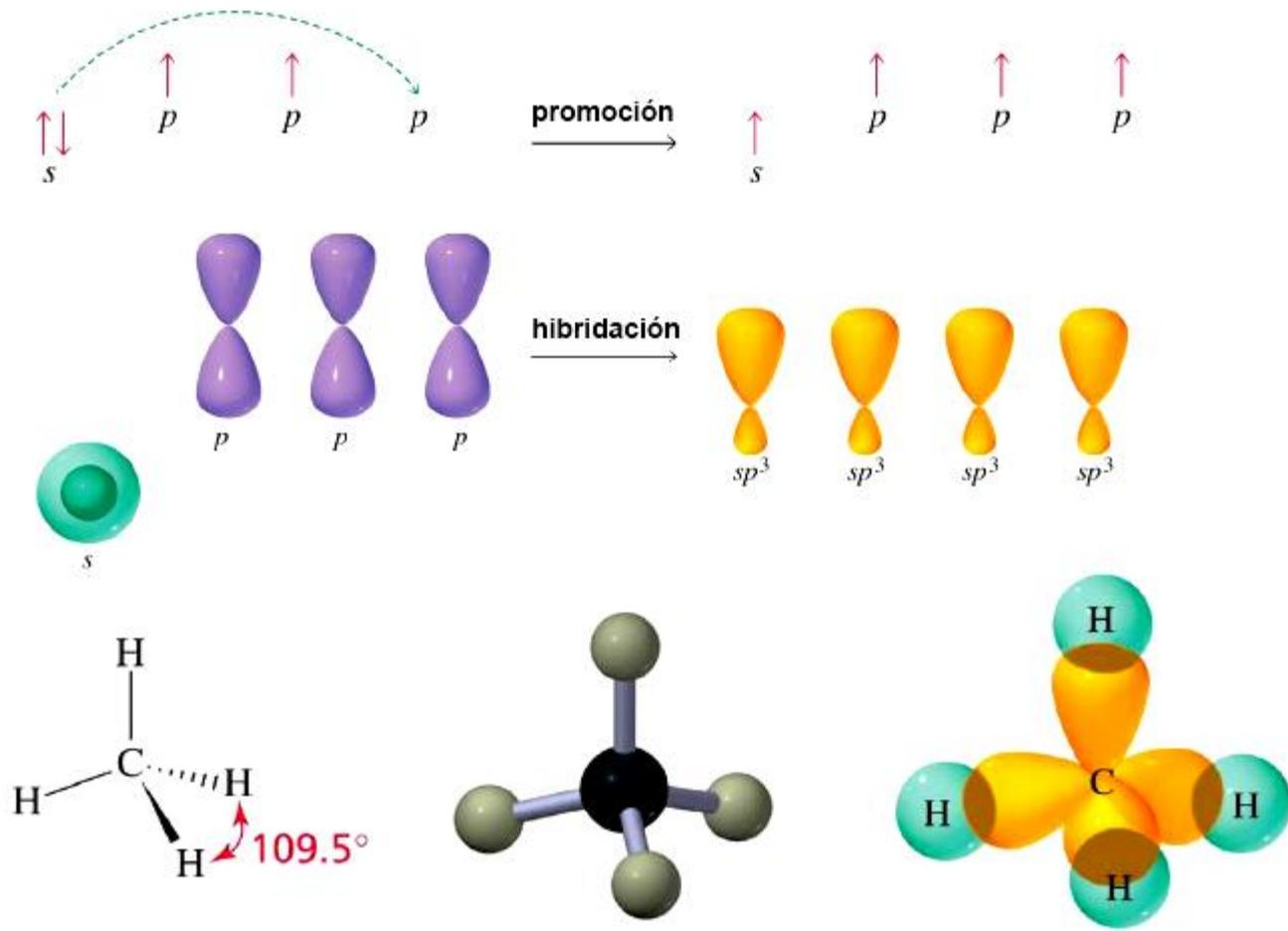
INDICE DE DEFICIENCIA DE HIDROGENO

	INDICE DE DEFICIENCIA DE HIDROGENO	CARACTERISTICAS
C_nH_{2n+2}	0	SATURADO
C_nH_{2n}	1	UN ANILLO O UN DOBLE ENLACE
C_nH_{2n-2}	2	DOS ANILLOS, TRIPLE ENLACE, DOS DOBLES ENLACES

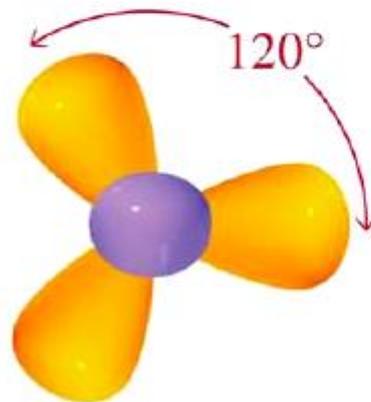
$$C+1-(H+X-N)/2$$

	FORMULA	FORMULA DEL COMPUESTO PATRON	INDICE DE DEFICIENCIA DE HIDROGENO	IDENTIFICACION DE SUBESTRUCTURA
	C_6H_5Br	$C_6H_{13}Br$	4	3 C=C 1 ANILLO
	$C_6H_{11}N$	$C_6H_{15}N$	2	1 C=C 1 ANILLO
	C_9H_7N	$C_9H_{21}N$	7	4 C=C 1 C=N 2 ANILLOS
	C_4H_4O	$C_4H_{10}O$	3	2 C=C 1 ANILLO
	$C_6H_6O_2$	$C_6H_{14}O_2$	4	3 C=C 1 ANILLO

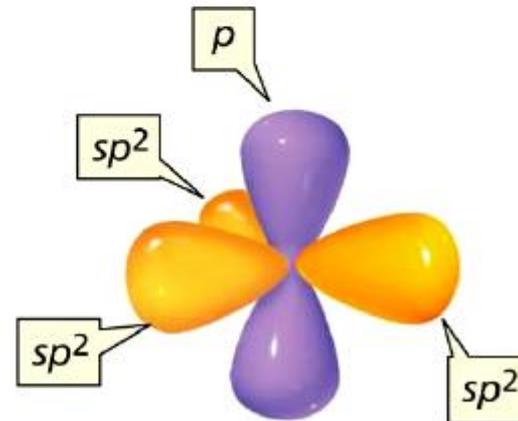
Molécula de metano



Hibridación sp^2 : la molécula de etileno

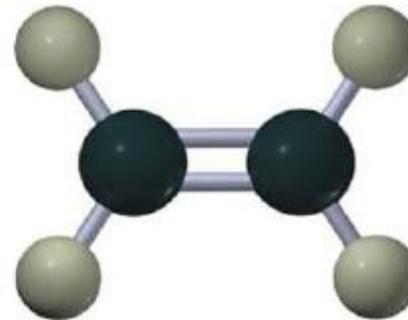
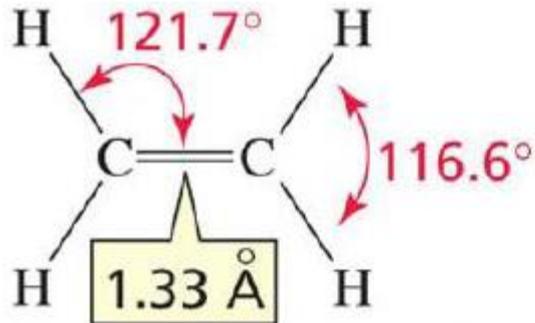
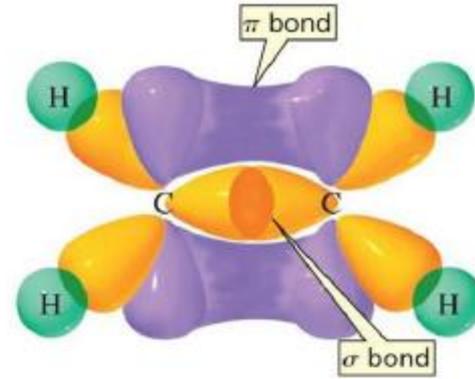
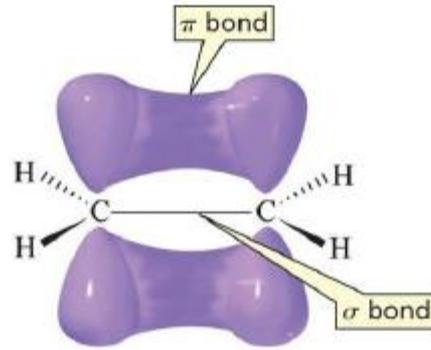
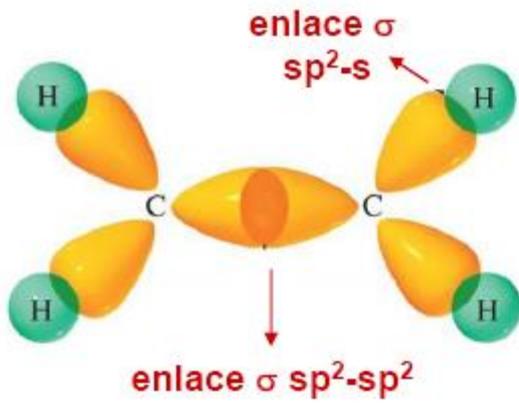


vista desde arriba

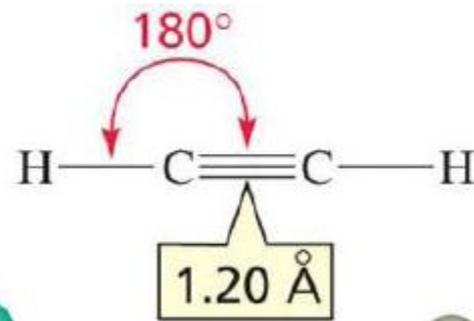
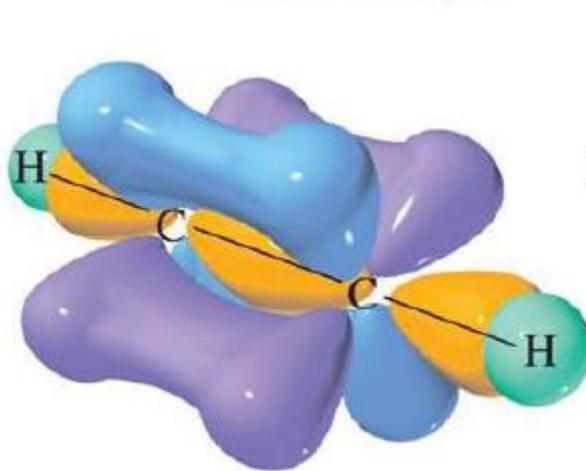
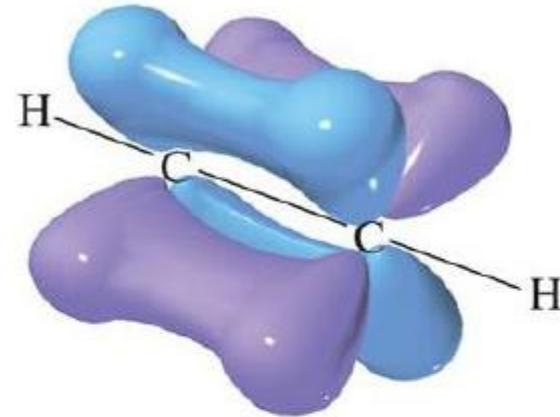
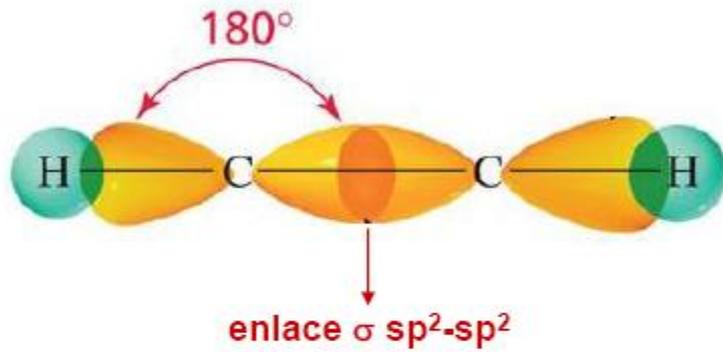


vista lateral

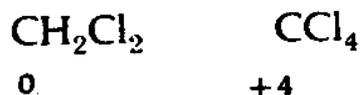
Etileno



Acetileno

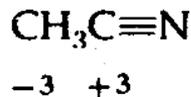


- 1 El estado de oxidación de un átomo de carbono varía en -1 por cada **enlace** con un átomo de hidrógeno.
- 2 El estado de oxidación de un átomo de carbono varía en $+1$ por cada **enlace** con un átomo más electronegativo.
- 3 Los enlaces dobles y triples con un heteroátomo se cuentan dos y tres veces, respectivamente.
- 4 Los enlaces entre carbonos no se tienen en cuenta en la determinación del estado de oxidación.

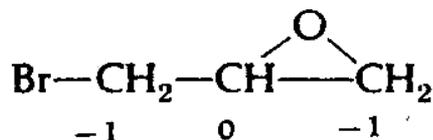


0

+4



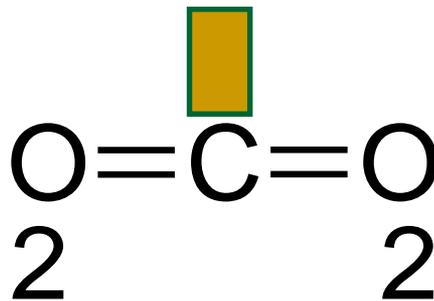
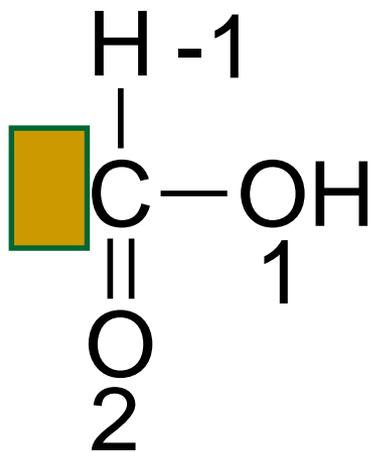
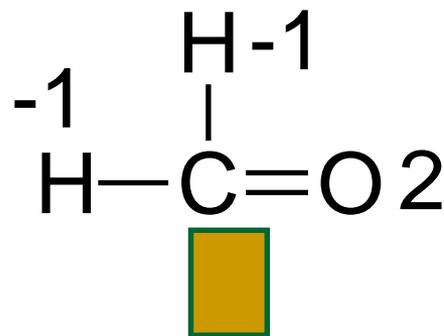
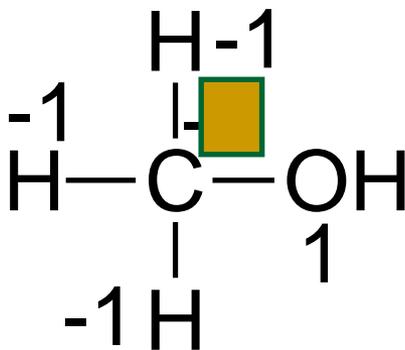
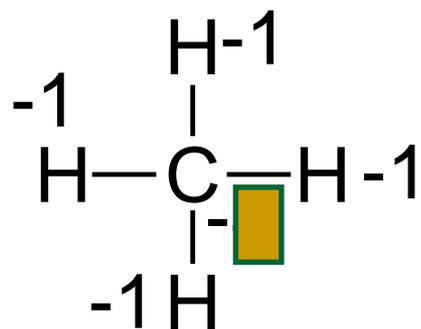
-3 +3



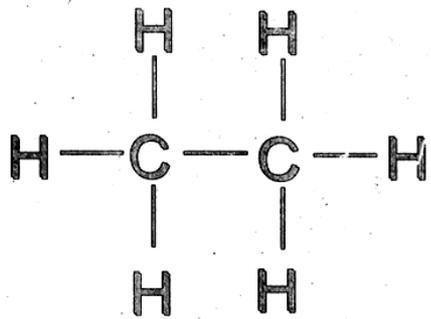
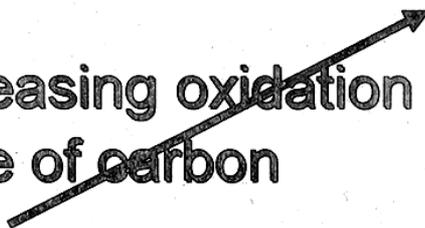
-1

0

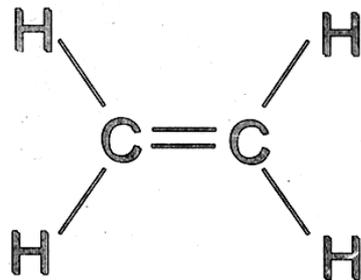
-1



increasing oxidation
state of carbon



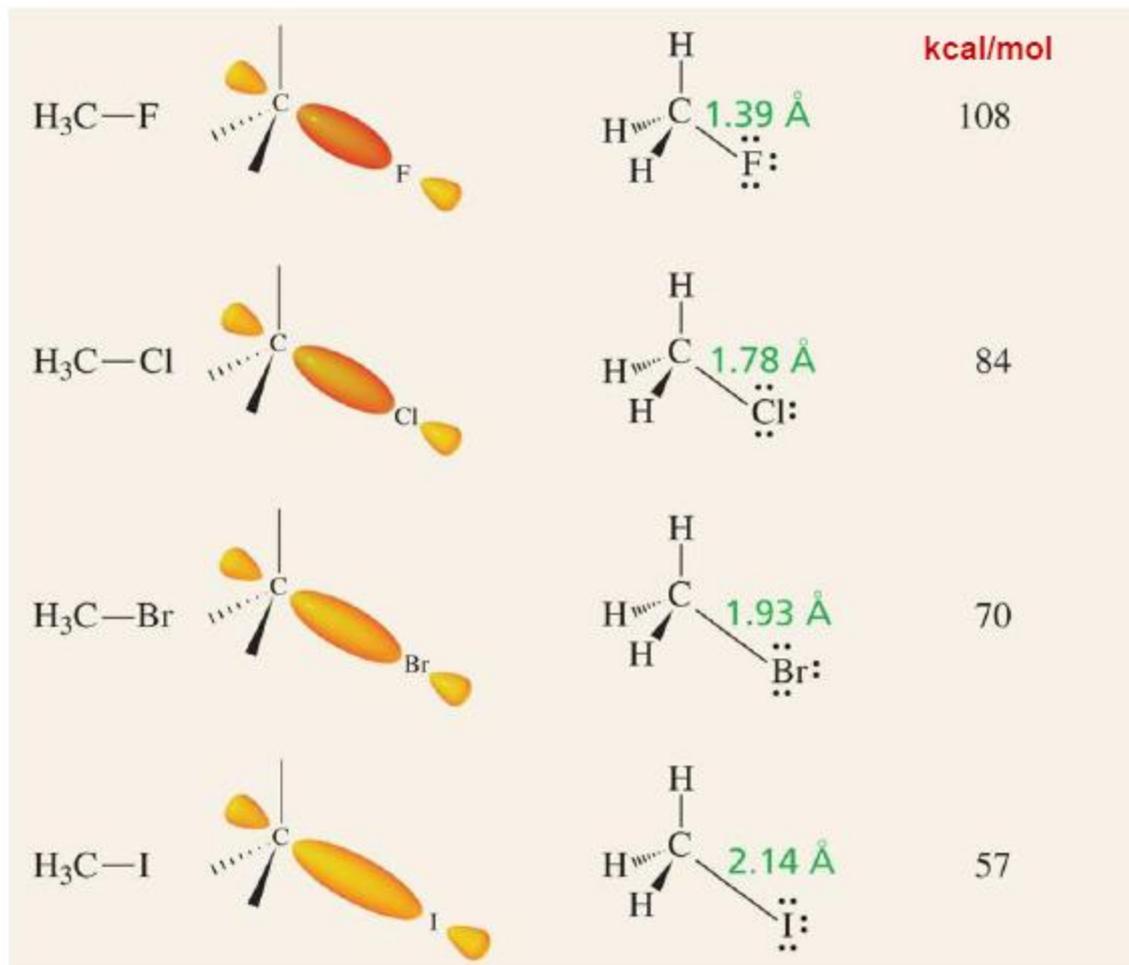
-3



-2

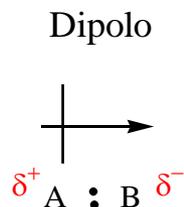
-1

Enlace en haluros de hidrógeno



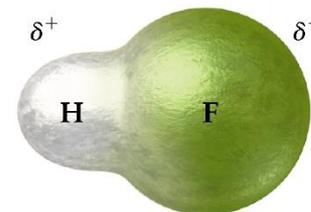
Enlace	Longitud típica (A)	Momento dipolar (D)	Energía de disociación (kcal/mol)
C-H	1.07	0.40	99
X-H	1.01(N) 0.96(O)	1.31(N) 1.51(O)	93(N) 111(O)
C-C	1.54	0	83
C=C	1.33	0	146
C≡C	1.20	0	200
C-N	1.47	0.22	73
C=N	1.30	1.90	147
C≡N	1.16	3.50	213
C-O	1.43	0.74	86
C=O	1.23	2.30	184
C-Cl	1.78	1.46	81
C-Br	1.93	1.38	68
C-I	2.14	1.19	51

Cada enlace tiene un momento dipolar “ μ ” (magnitud vectorial que depende la diferencia de electronegatividad entre los átomos cuya dirección es la línea que une ambos átomos y cuyo sentido va del menos electronegativo al más electronegativo).



Menos electro-
negativo

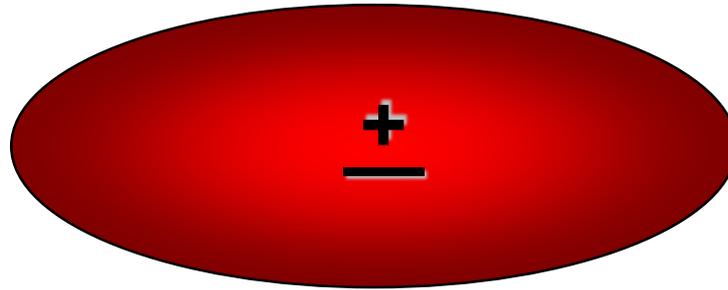
Más electro-
negativo



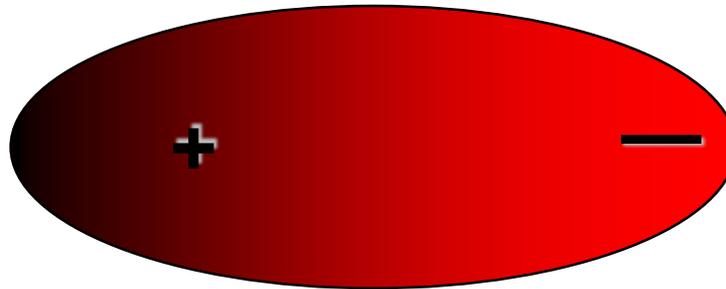
Electronegatividades de algunos elementos						
H						
2.2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
K						Br
0.8						3.0
						I
						2.7

Valores establecidos por L. Pauling y revisados por A. L. Allred (*Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, 17, 215).

- $\mu = e \times d$
- se expresa en Debye



no polar



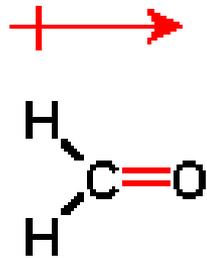
polar

Momentos Dipolares de enlaces			
Enlace	Momento Dipolar, D	Enlace	Momento Dipolar, D
H-F	1.7	C-F	1.4
H-Cl	1.1	C-O	0.7
H-Br	0.8	C-N	0.4
H-I	0.4	C=O	2.4
H-C	0.3	C=N	1.4
H-N	1.3	C≡N	3.6
H-O	1.5		

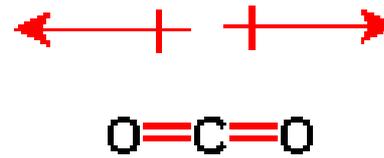
La dirección del momento dipolar es hacia el átomo más electronegativo.

La polaridad de las moléculas depende de dos factores:

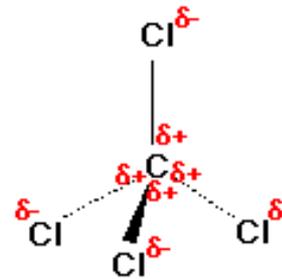
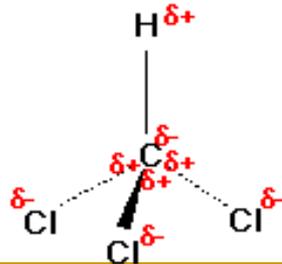
- La existencia de enlaces covalentes polares
- Una geometría que lo permita



$$\mu = 2.2 \text{ D}$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$



Moléculas polares.

Tienen $\Sigma \mu$ no nulo:

Moléculas con un sólo enlace covalente. Ej: HCl.

Moléculas angulares, piramidales,
Ej: H₂O, NH₃

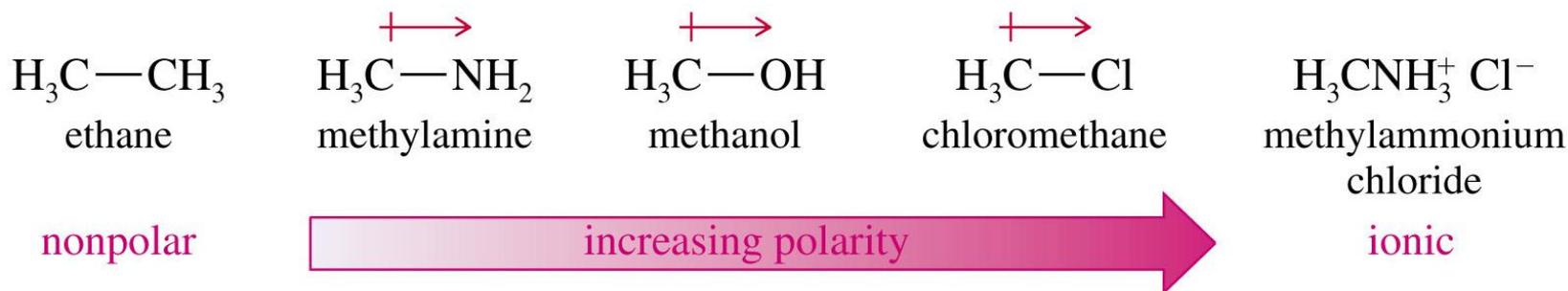
Moléculas apolares.

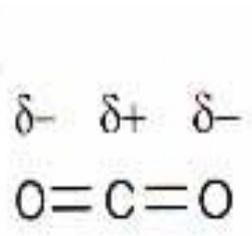
Tienen $\Sigma \mu$ nulo:

Moléculas con enlaces apolares.

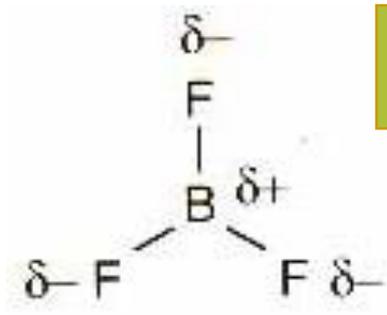
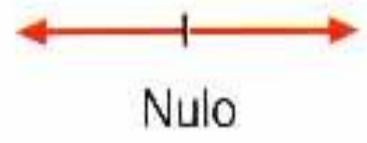
Ej: H₂, Cl₂.

Moléculas simétricas $\Sigma \mu = 0$.
Ej: CH₄, CO₂.

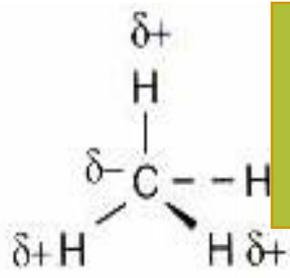
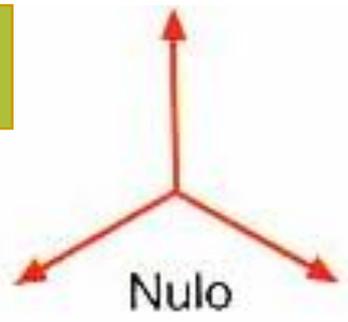




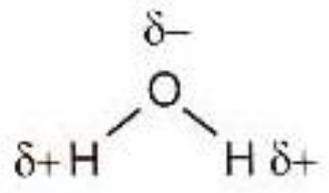
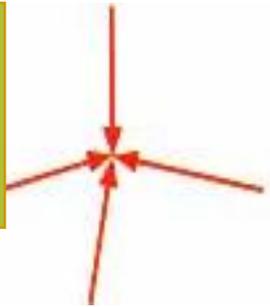
CO
2



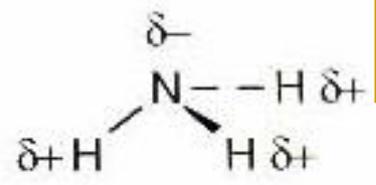
BF₃



CH₄
4

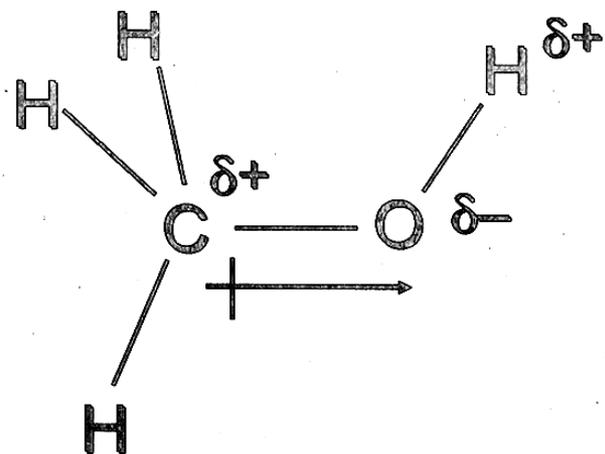


H₂O

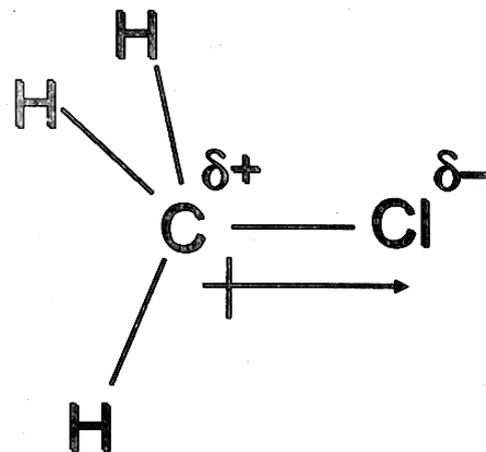


NH₃





$$\mu = 1.7 \text{ D}$$



$$\mu = 1.9 \text{ D}$$