

TEMA 3

EL ENLACE COVALENTE

1. Orbitales atómicos.
2. Teoría de orbitales moleculares (OM).
3. El enlace en la molécula de metano.
4. La molécula de etano.
5. La molécula de etileno.
6. La molécula de acetileno.

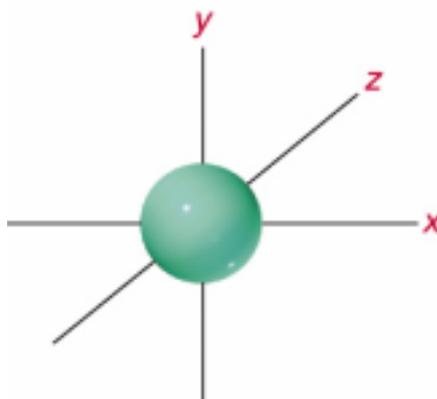
TEMA 3. EL ENLACE COVALENTE

1. Orbitales atómicos. 2. Teoría de orbitales moleculares (OM). 3. El enlace en la molécula de metano. 4. La molécula de etano. 5. La molécula de etileno. 6. La molécula de acetileno.

1. Orbitales atómicos.

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

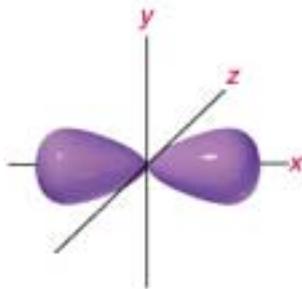
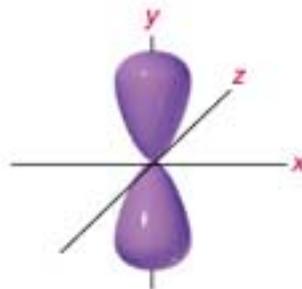
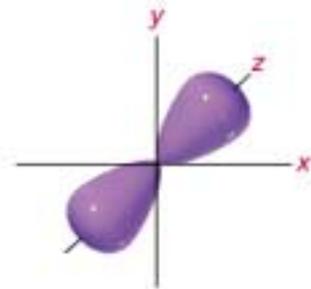
Según la mecánica cuántica, los electrones se colocan en regiones concéntricas al núcleo. Cada región, o nivel, contiene subregiones que son los orbitales atómicos. Cada orbital atómico tiene una energía característica que viene dada por la ecuación de Schrödinger. Así, la primera región contiene sólo al **orbital s** y consiste en una región esférica en cuyo centro se encuentra el núcleo¹.



Orbital atómico 1s

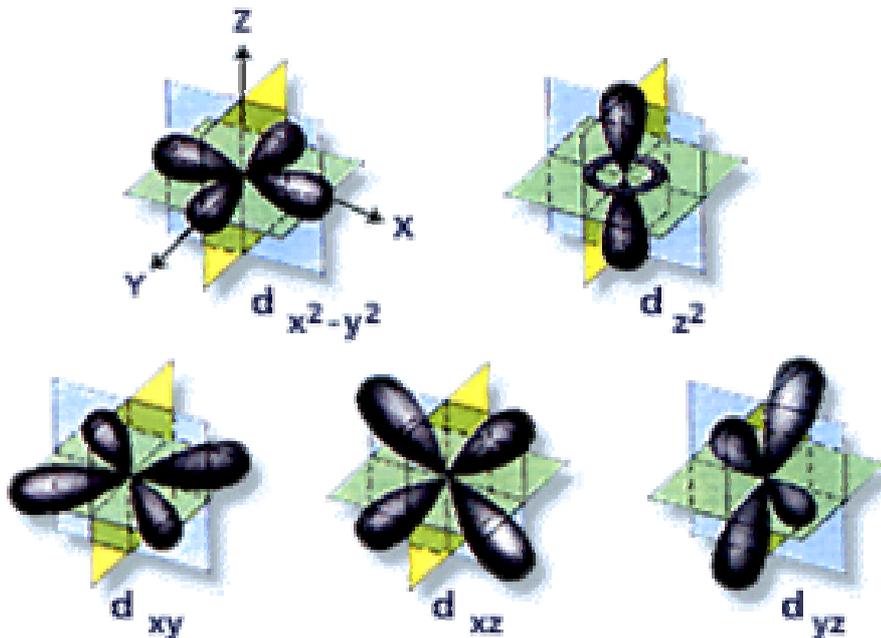
¹ El centro de la esfera que forma el orbital s corresponde a un NO

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

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

El tercer nivel cuántico posee 1 orbital s , 3 orbitales p y 5 **orbitales d** , cuya forma y orientación se da en la siguiente figura:

Caracter direccional de los orbitales atómicos $3d$



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

2. Teoría de orbitales moleculares (OM)

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



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

Durante la formación del enlace, los dos orbitales se acercan uno a otro y comienzan a solapar, liberándose energía a medida que el electrón de cada átomo es atraído por la carga positiva del núcleo del otro átomo. Cuanto mayor sea el solapamiento, mayor será el desprendimiento de energía y, por tanto, menor será la energía del Orbital Molecular (OM). Si el proceso de aproximación de los átomos continua, los núcleos atómicos pueden llegar a repelerse mutuamente, lo cual hace que la energía del sistema aumente. Esto significa que la máxima estabilidad (mínima energía) se alcanza cuando los núcleos se encuentran a una distancia determinada que se conoce con el nombre de longitud de enlace.

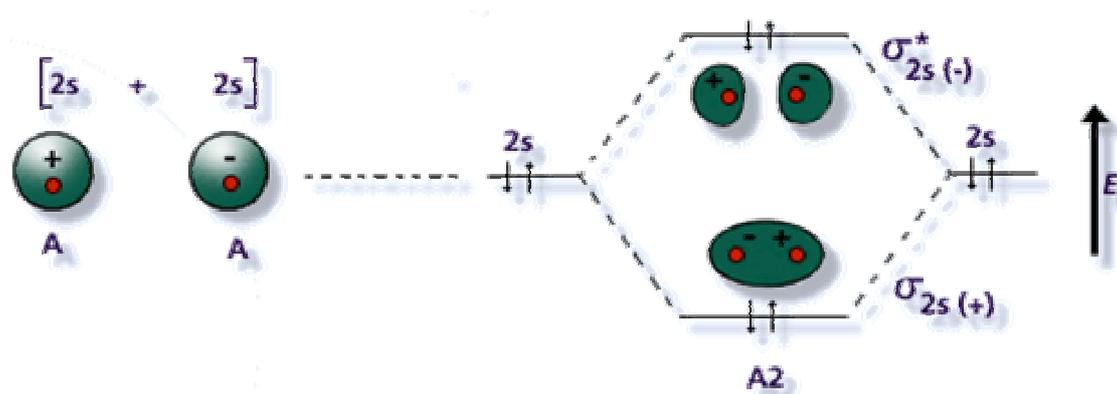
Según la teoría de Orbitales Moleculares (OM) el número de éstos es igual al número de orbitales atómicos (OA) que se solapan. En el caso de la molécula de hidrógeno se solapan dos OA y por tanto se formarán dos nuevos OM. El OM de menor energía se forma cuando se solapan los dos OA que están en fase.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

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

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

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

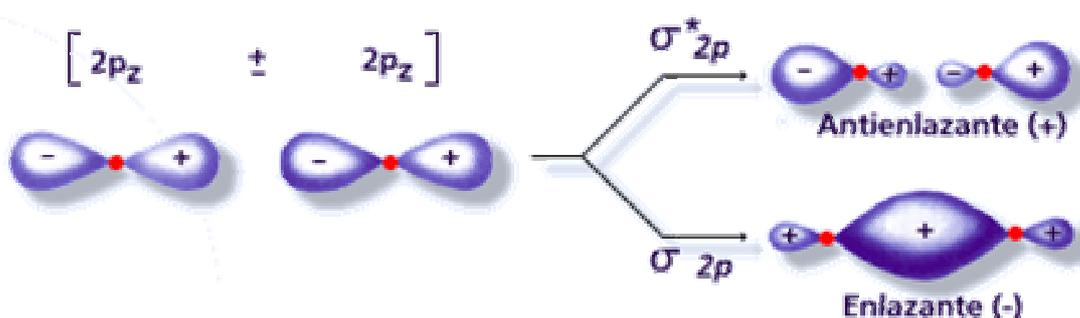
Formación de los OM en la molécula de hidrógeno



El enlace covalente de la molécula de flúor (F_2) también se puede explicar mediante la teoría de Orbitales Moleculares. En este caso el OM enlazante resulta del solapamiento de dos orbitales atómicos $2p$ de cada uno de los átomos de flúor. Al igual que los orbitales s los orbitales p pueden solaparse de dos formas distintas. Si los dos orbitales p se encuentran sobre el mismo eje, y están en fase, se solapan frontalmente y se forma un OM enlazante que genera un **enlace tipo sigma (σ)**. Si los lóbulos están desfasados se forma un **OM antienlazante (σ^*)**, que se caracteriza por situar entre los dos núcleos dos lóbulos pequeños que están en fases opuestas.

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

Formación de los OM en la molécula de flúor

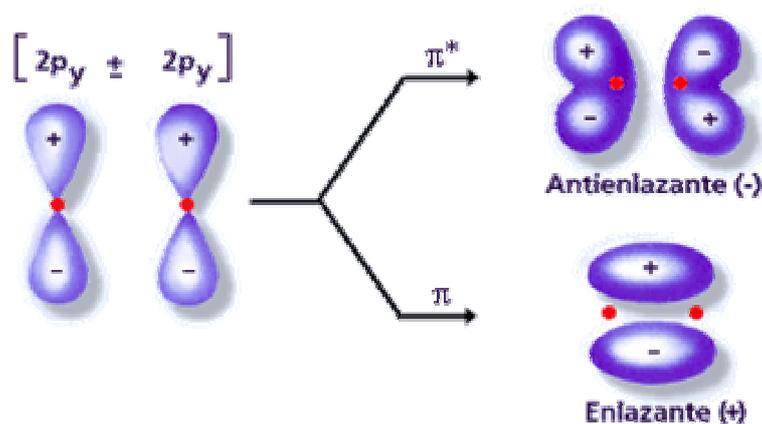


Como se acaba de ver en el caso de la molécula de F_2 el solapamiento frontal de dos orbitales atómicos p forma dos nuevos orbitales moleculares de tipo σ . Además del solapamiento frontal, los orbitales atómicos p también pueden solaparse lateralmente. Cuando esto ocurre se forman **orbitales moleculares de tipo π** . Si el solapamiento lateral de los orbitales p tiene lugar cuando estos están en fase el orbital

molecular π que se forma es de carácter enlazante. Por el contrario, si los orbitales p que solapan no están en fase se origina un **orbital molecular π antienlazante (π^*)**.

En la figura que se da a continuación se describe la forma y orientación con respecto de los núcleos de los orbitales moleculares π y π^* :

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

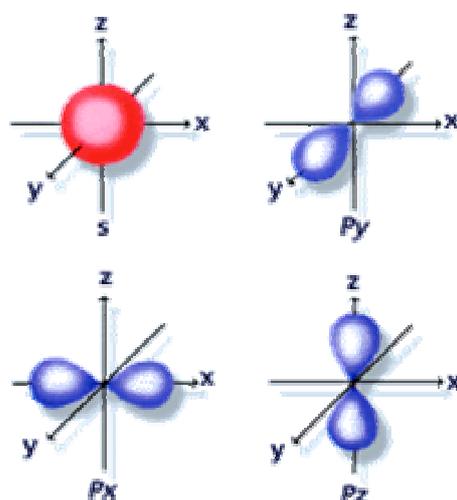


3. El enlace en la molécula de metano.

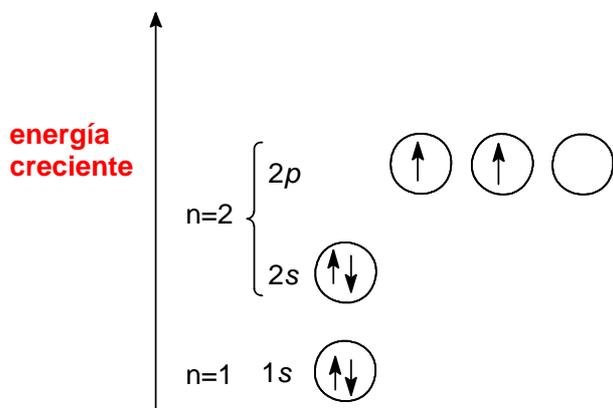
El hidrocarburo saturado más simple es el metano, cuya fórmula molecular es CH_4 . Desde el siglo pasado se había demostrado mediante hechos experimentales que la forma del metano era tetraédrica. Sin embargo, la justificación de esta estructura no pudo hallarse hasta el desarrollo de la teoría mecanocuántica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

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

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

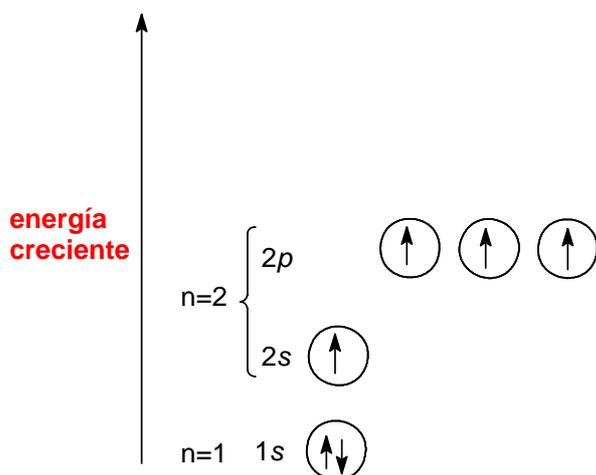


Un átomo de carbono en su estado fundamental tendría dos electrones desapareados, tal y como se indica a continuación:



estado electrónico fundamental del carbono

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



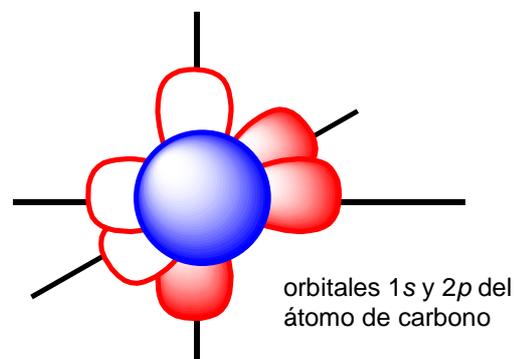
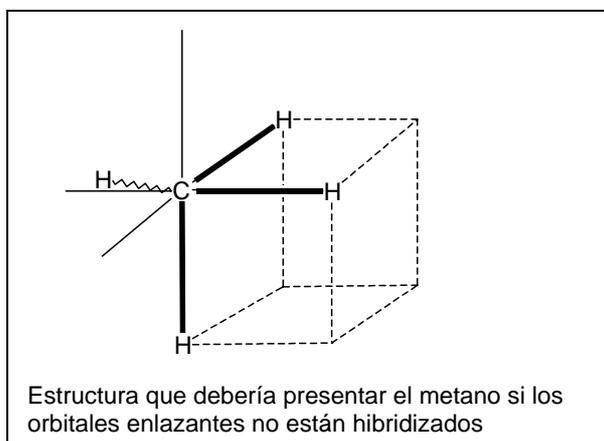
estado electrónico del átomo de carbono excitado

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

La formación de un enlace covalente produce un descenso de energía en el

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

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



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

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

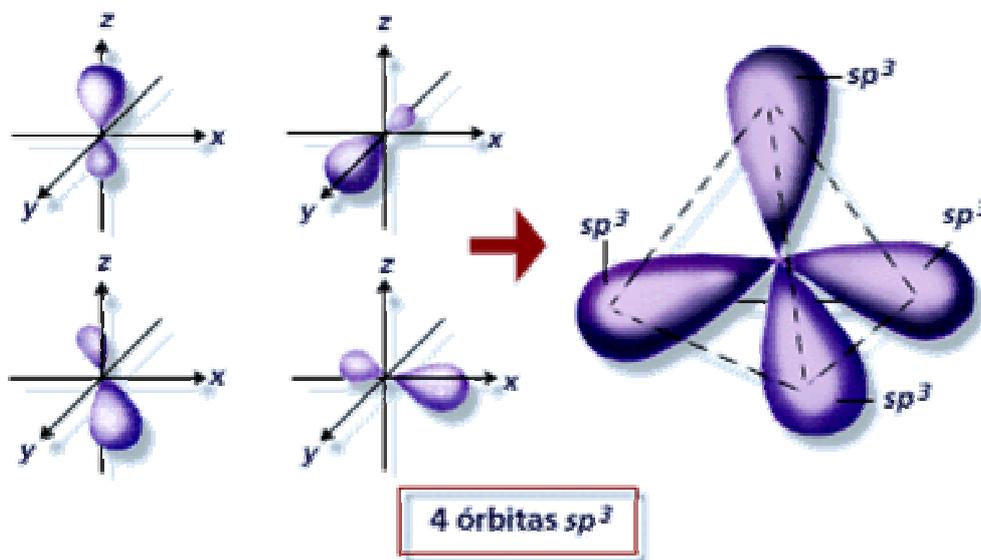


Para formar un enlace fuerte es necesario que los electrones estén situados entre los núcleos de los átomos. Un orbital sp^3 puede situar mucha más densidad electrónica, en una dirección determinada, que la que sitúa un orbital s o un orbital p . Por consiguiente, un enlace covalente que se forme con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

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

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

Formación de los orbitales híbridos sp^3

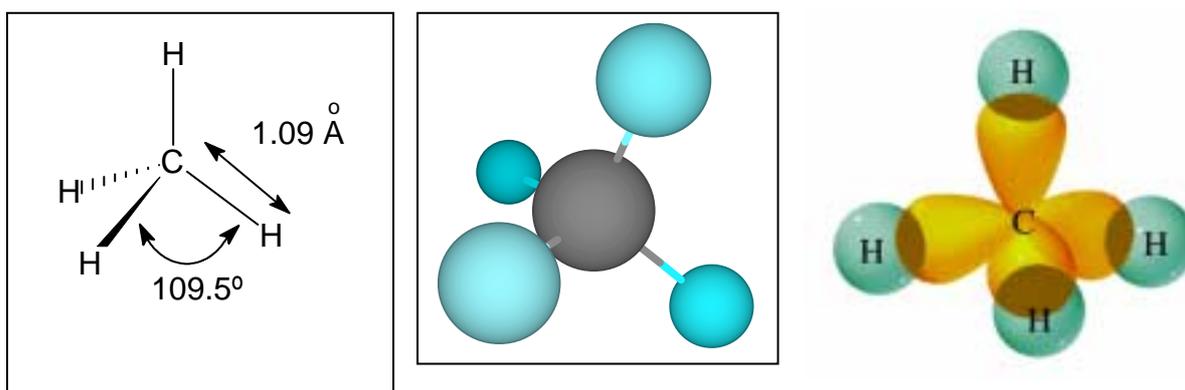


Los orbitales híbridos sp^3 dan la mejor explicación para la formación de enlaces en el metano porque el átomo de carbono tiene la misma energía, tanto si está hibridizado como si no lo está, pero la configuración hibridizada puede formar enlaces más fuertes. Además, la geometría tetraédrica permite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

interacciones desestabilizantes que se establecen entre los cuatro núcleos cargados positivamente.

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

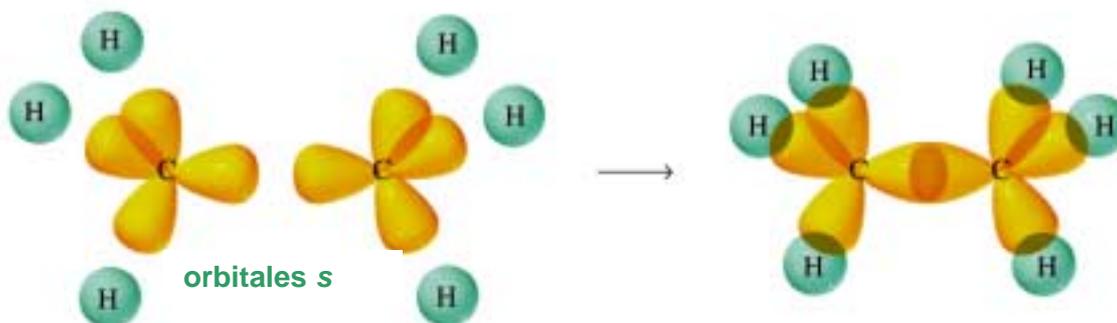
Distancias y ángulos de enlace en la molécula de metano



4. La molécula de etano.

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

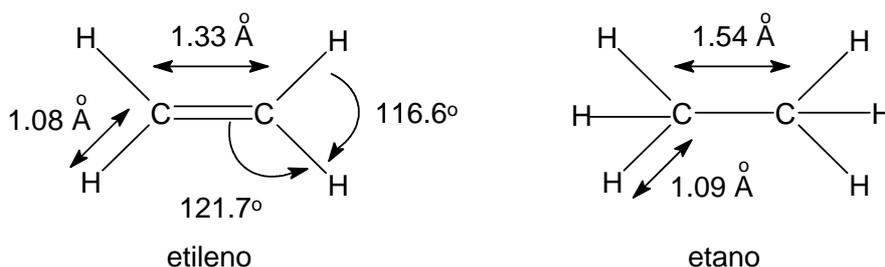
Formación de enlaces en la molécula de etano



5. La molécula de etileno.

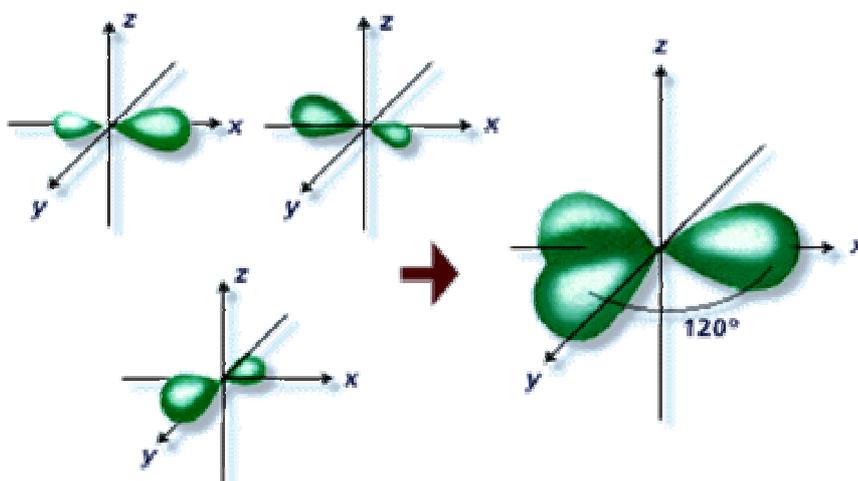
El concepto de hibridación también puede explicar la formación de enlaces múltiples en las moléculas orgánicas. Por ejemplo, el etileno, cuya fórmula molecular es C_2H_4 , es una molécula plana con una longitud de enlace C-C de 1.33 Å, inferior a la longitud del enlace simple C-C del etano, que es de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

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



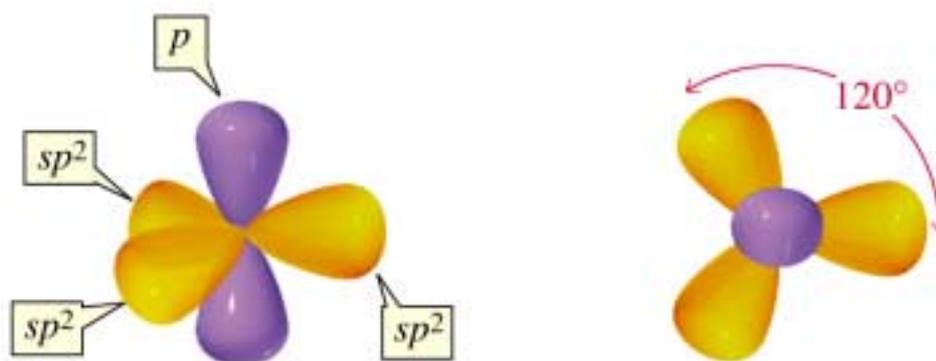
Estas distancias y ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo que los dos átomos de carbono que forman el enlace C-C de la molécula de etileno presentan una hibridación sp^2 . Estos orbitales híbridos se forman por combinación de un orbital $2s$ con dos orbitales $2p$. En este proceso se generan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

Formación de orbitales híbridos sp^2



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

Vista frontal y vista superior de un átomo de carbono con hibridación sp^2



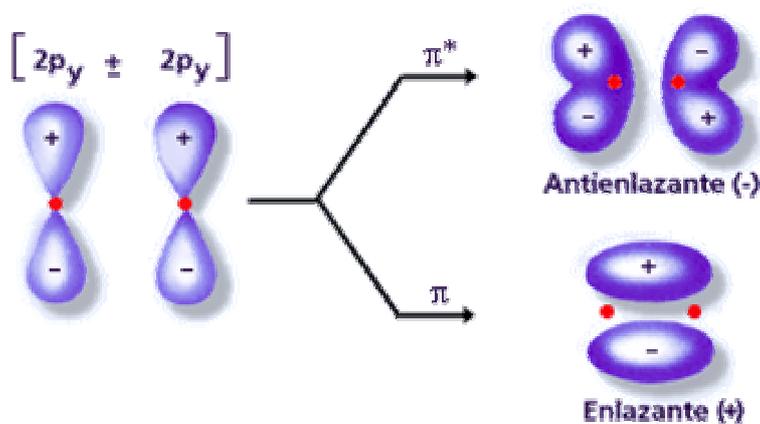
Cuando dos átomos de carbono con hibridación sp^2 se solapan frontalmente se forma un enlace sigma (σ) carbono-carbono, quedando sobre cada átomo de carbono dos orbitales híbridos sp^2 y un orbital $2p$ no hibridado. En la molécula de etileno los orbitales híbridos sp^2 que no se han empleado en la construcción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

Sobre cada átomo de carbono queda un orbital $2p$, que consta de dos lóbulos a los que se les asigna el signo + y el signo -. Estos signos no representan cargas sino el signo algebraico de la función de onda en las dos regiones o lóbulos que constituyen el orbital atómico p . En la página 5 ya se ha explicado que el solapamiento lateral de dos orbitales atómicos p origina dos orbitales moleculares, uno de carácter enlazante (π) y uno de carácter antienlazante (π^*). Para que los orbitales $2p$ se puedan solapar en la molécula de etileno se tienen que orientar paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura de los enlaces σ . Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces σ tiene que ser coplanar: los seis núcleos atómicos implicados en el enlace de la molécula de etileno tienen que estar situados en el mismo plano. En este caso, los dos orbitales p se sitúan paralelamente y están lo suficientemente cerca para poderse solapar. El solapamiento puede tener lugar de dos formas diferentes:

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

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

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

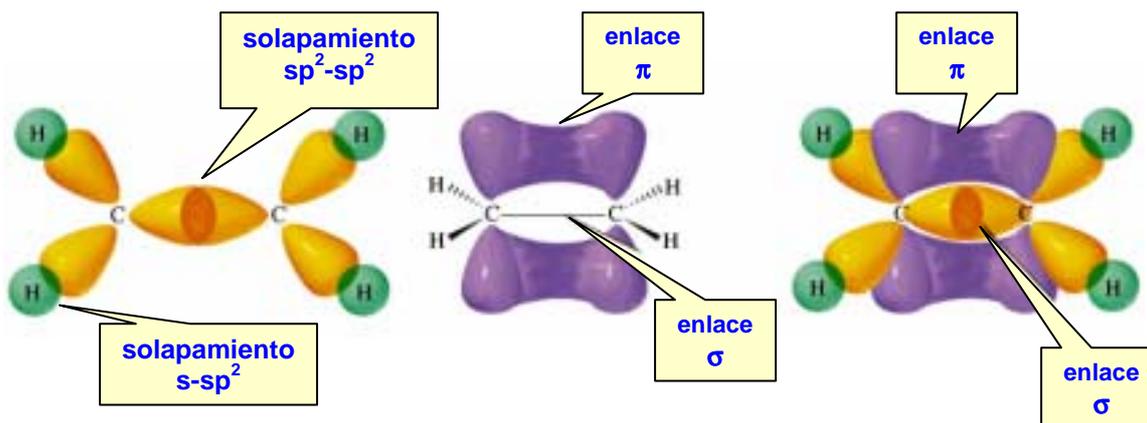


En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace π entre los átomos de carbono se sitúan en el orbital molecular enlazante π .

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

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

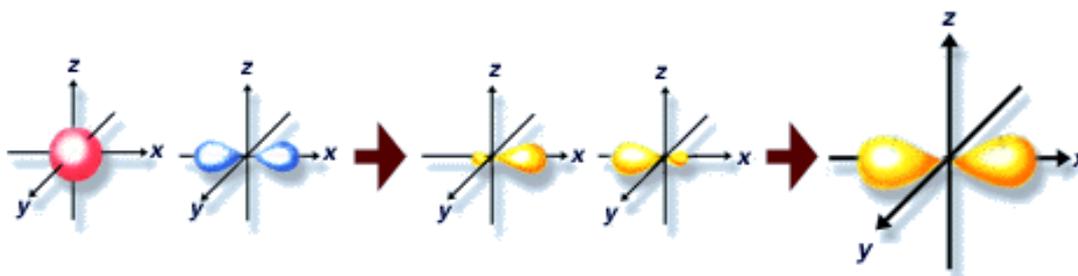
En la siguiente figura se indican los tres tipos de enlaces covalentes de la molécula de etileno: un enlace σ (solapamiento Csp^2-Csp^2), un enlace σ (solapamiento Csp^2-H1s) y el enlace π (solapamiento $Cp-Cp$):



6. La molécula de acetileno.

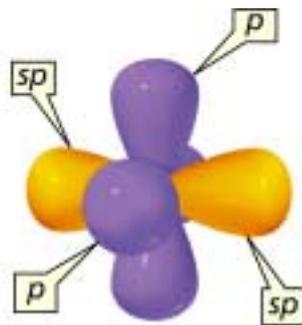
El acetileno es un gas de fórmula molecular C_2H_2 . La molécula de acetileno es lineal que se puede explicar admitiendo que cada átomo de carbono presenta una hibridación sp . Los orbitales híbridos sp se forman por combinación de un orbital atómico $2s$ con un orbital atómico $2p$, quedando sin hibridizar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

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



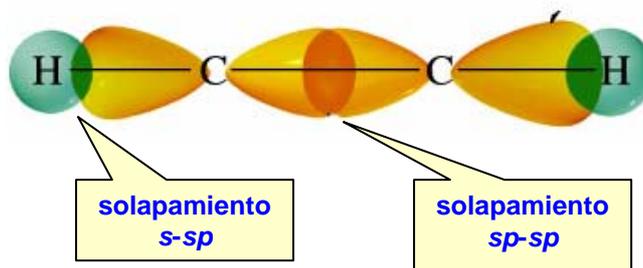
Los dos orbitales atómicos $2p$ que no se han empleado en el proceso de hibridación se colocan perpendiculares entre sí y perpendiculares al sistema de orbitales híbridos sp , tal y como se indica en la figura que se da a continuación:

Configuración orbital de un átomo de carbono con hibridación sp



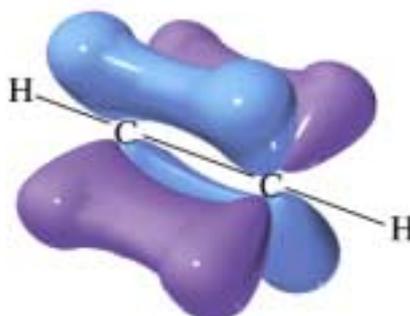
El solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp genera el enlace σ C-C de la molécula de acetileno. Los dos orbitales híbridos sp restantes se solapan con los orbitales $1s$ de dos átomos de hidrógeno para dar lugar a dos enlaces covalentes C-H de tipo σ . El sistema de orbitales σ de la molécula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

Orbitales σ de la molécula de acetileno



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

Densidad electrónica π en la molécula de acetileno



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

Sistema de enlaces σ y π de la molécula de acetileno

