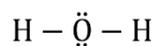


# ORDEN DE ENLACES

## La geometría molecular y las teorías de enlace

### Modelo de repulsión de pares de valencia

- La forma de una molécula determina alguna de sus propiedades.
- La estructura de Lewis no permite predecir la forma molecular, sólo ayudan a identificar el número de enlaces y de pares libres más probable.
- La predicción de la estructura tridimensional requiere otros conceptos.



La forma de algunas moléculas sencillas. (Ver figura 1 y 2)

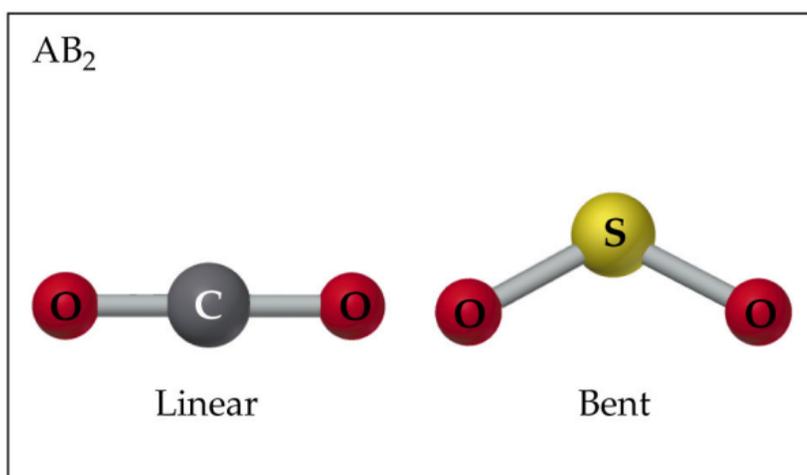


Figura 1. Geometría molecular "Lineal" y "Angular"

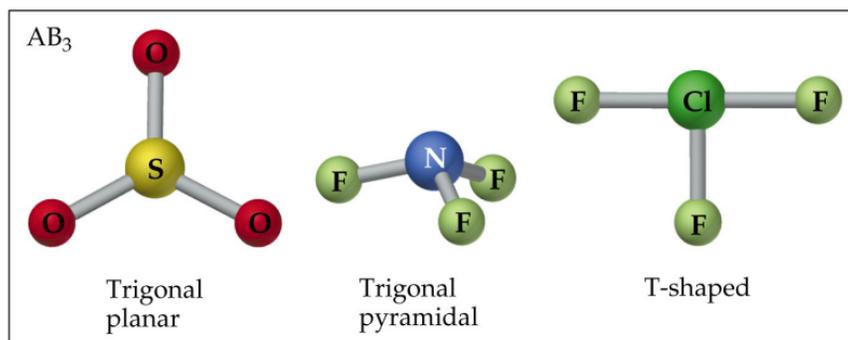


Figura 2. Geometría molecular "Triangular", "Pirámide triangular" y "Forma T"

- La repulsión entre los pares electrónicos.

El mejor arreglo de un conjunto de pares de electrones de un átomo es aquel en donde la repulsión es mínima. (Ver figura 3)

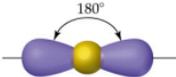
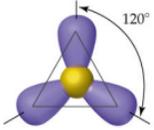
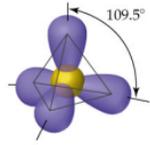
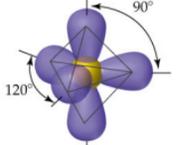
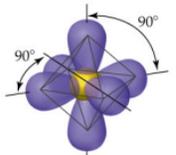
Number of Electron Domains	Arrangement of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Predicted Bond Angles
2		Linear	180°
3		Trigonal planar	120°
4		Tetrahedral	109.5°
5		Trigonal bipyramidal	120° 90°
6		Octahedral	90°

Figura 3. Repulsión entre pares electrónicos

- La predicción de la geometría molecular.

Determinar el número total de pares de electrones de la capa de valencia, tanto de enlace como no compartidos. (Ver figura 4)

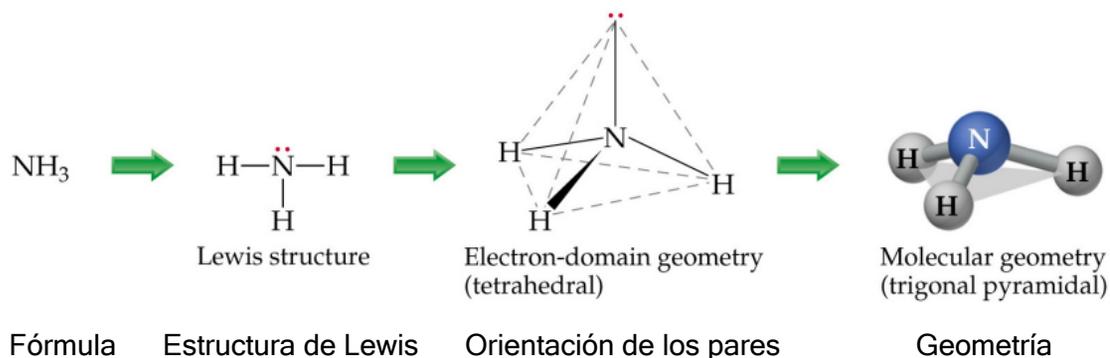


Figura 4. Predicción de la geometría molecular

1. Escribir la estructura de Lewis de la especie.
2. Determinar el número total de pares de electrones alrededor del átomo central (un enlace múltiple cuenta como un par de electrones sólo para este fin).
3. Identificar la orientación de los pares para minimizar la repulsión mutua.
4. Descripción de la geometría molecular por la orientación de los pares de enlace.

Los pares libres (no enlazantes) ejercen una repulsión más intensa sobre los pares adyacentes. (Ver figura 5)

Los electrones de los enlaces múltiples ejercen una repulsión mayor que los electrones de un enlace sencillo (más electrones). (Ver figura 6)

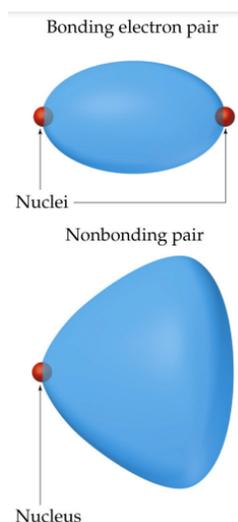


Figura 5. Los pares libres (no enlazantes)

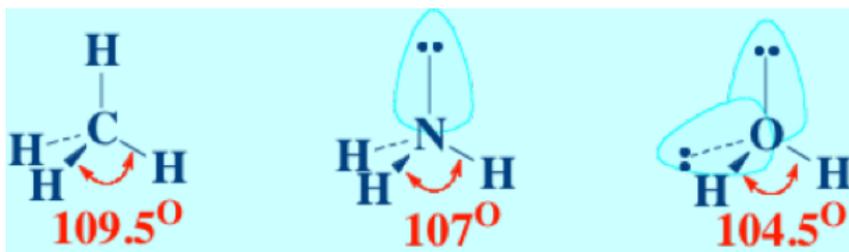


Figura 6. Electrones de un enlace sencillo (más electrones)

Para moléculas con átomos que cumplen la regla del octeto, el átomo central tiene cuatro pares de electrones y hay pocas opciones en la geometría molecular.

Cuando se excede el octeto se presentan opciones adicionales. (Ver figura 7)

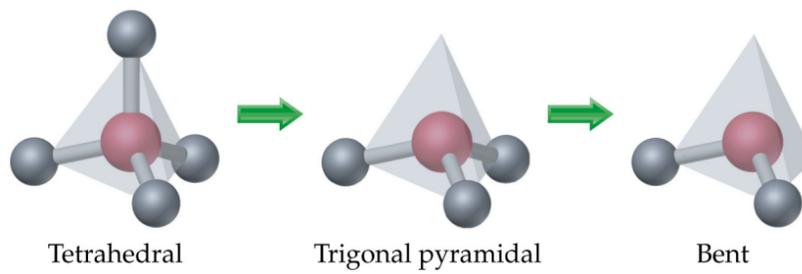


Figura 7. Moléculas con átomo central

- Los casos más comunes. (Ver figura 8 y 9)

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	

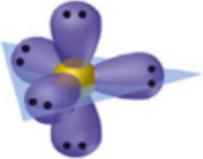
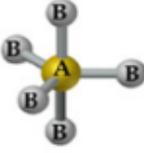
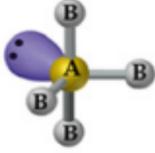
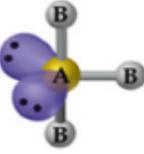
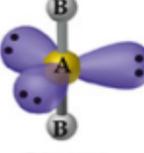
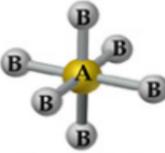
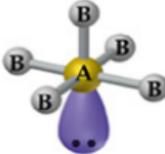
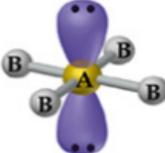
5	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	5	0	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	$\text{PCl}_5$
		4	1	 <p>Seesaw</p>	$\text{SF}_4$
		3	2	 <p>T-shaped</p>	$\text{ClF}_3$
		2	3	 <p>Linear</p>	$\text{XeF}_2$
6	 <p>Octahedral</p>	6	0	 <p>Octahedral</p>	$\text{SF}_6$
		5	1	 <p>Square pyramidal</p>	$\text{BrF}_5$
		4	2	 <p>Square planar</p>	$\text{XeF}_4$

Figura 9. Tabla de geometría molecular

Cuando hay varios átomos centrales, se debe analizar la orientación alrededor de cada uno de ellos. (Ver figura

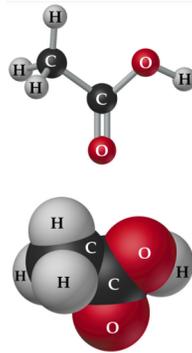


Figura 10. Molécula con dos o más átomos centrales

### La forma y la polaridad

La forma de una molécula y la polaridad de sus enlaces determinan el momento dipolar molecular.

- Las moléculas diatómicas

La polaridad del enlace es igual a la de la molécula.



- Las moléculas poliatómicas

El dipolo de cada enlace se suma vectorialmente para obtener el momento dipolar de la molécula. (Ver figura 11, 12 y 13)

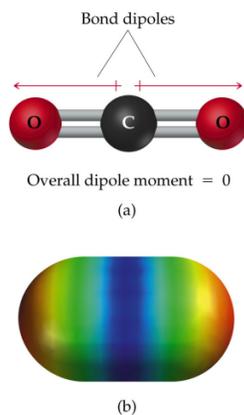


Figura 11. Moléculas poliatómicas

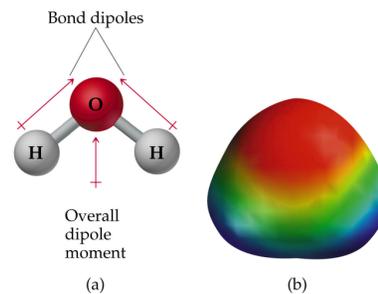


Figura 12. Molécula dipolar

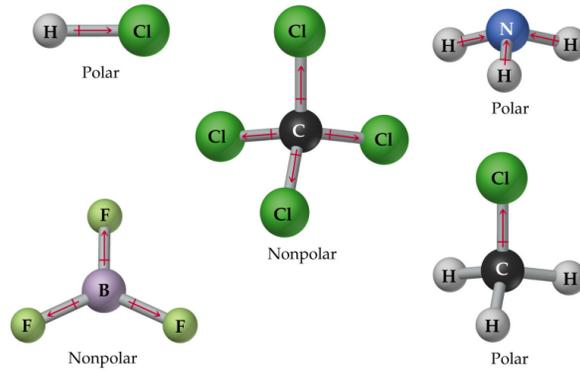


Figura 13. Molécula No Polar

En las moléculas con alta simetría, si los sustituyentes son iguales, el momento dipolar es cero.

Un enlace se forma cuando los orbitales de los átomos tienen un traslape. (Ver figura 14)

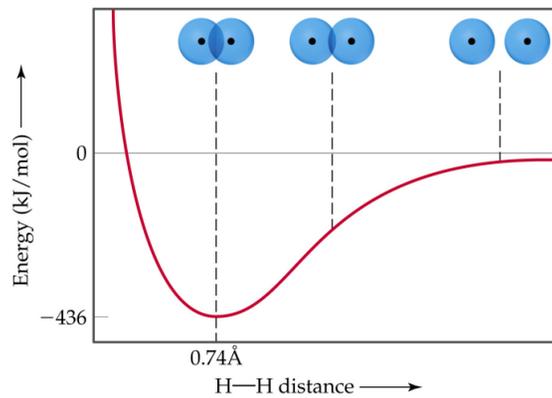


Figura 14. Gráfica de simetría molecular

Este modelo relaciona a los orbitales de los átomos con los orbitales de enlace y con la geometría molecular. (Ver figura 15)

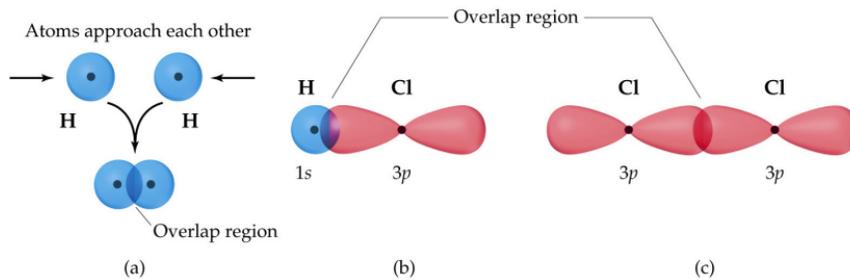


Figura 15. Orbitales de enlace y con la geometría molecular

## Los orbitales híbridos y los enlaces múltiples

- Los orbitales híbridos

Cuando la geometría molecular no corresponde con la orientación de los orbitales del átomo central, se recurre al concepto de los orbitales híbridos. (Ver figura 16, 17 y 18)

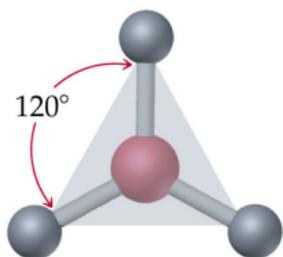


Figura 16. Orbitales híbridos.

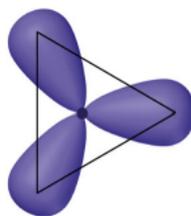


Figura 17. Orbitales híbridos

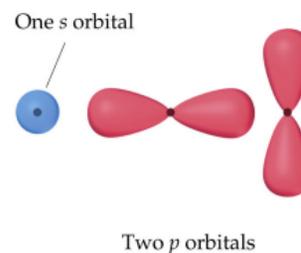


Figura 18. Orbitales híbridos

Los orbitales híbridos  $sp^2$ . Geometría triangular. (Ver figura 19)

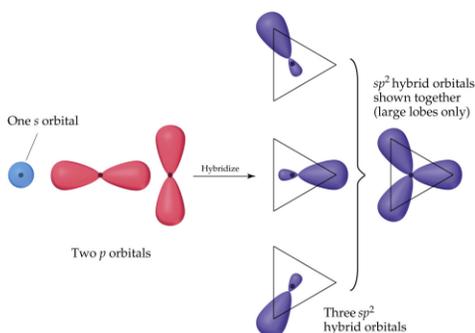
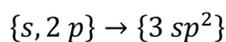


Figura 19. Geometría triangular

Los orbitales híbridos  $sp^3$ . Geometría tetraédrica  $\{s, 3 p\} \rightarrow \{4 sp^3\}$

Así, un átomo de carbono puede formar enlaces covalentes con un máximo de cuatro átomos. (Ver figura 20)

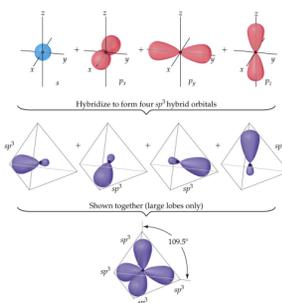


Figura 20. Geometría tetraédrica

Los orbitales híbridos  $sp$ . Geometría lineal  $\{s, p\} \rightarrow \{2 sp\}$ . (Ver figura 21)

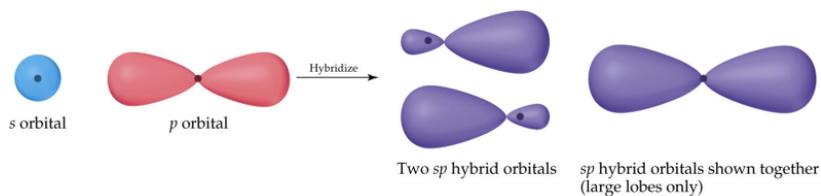


Figura 21. Geometría lineal

Los orbitales híbridos. Aquellos casos en donde se excede el octeto. Corresponden con geometrías con cinco y seis pares de valencia. (Ver figura 22 y 23)

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
$s, p$	Two $sp$	<p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
$s, p, p$	Three $sp^2$	<p>Trigonal planar</p>	$\text{BF}_3, \text{SO}_3$
$s, p, p, p$	Four $sp^3$	<p>Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$

Figura 22. Tabla de características de disposiciones geométricas de conjuntos orbitales híbridos.

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
$s, p, p, p, d$	Five $sp^3d$	<p>Trigonal bipyramidal</p>	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
$s, p, p, p, d, d$	Six $sp^3d^2$	<p>Octahedral</p>	$\text{SF}_6, \text{ClF}_3, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

Figura 23. Tabla de características de disposiciones geométricas de conjuntos orbitales híbridos.

El enlace covalente se forma por el traslape de los orbitales híbridos del átomo central con los orbitales del átomo enlazado. (Ver figura 24)

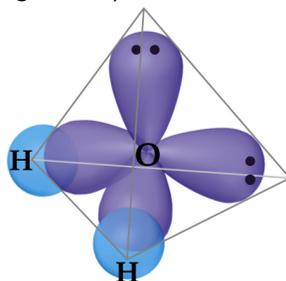


Figura 24. Enlace covalente

Por ejemplo, en el amoníaco los enlaces se forman entre los orbitales híbridos  $sp$  del nitrógeno con los orbitales  $1s$  del hidrógeno. (Ver figura 25)

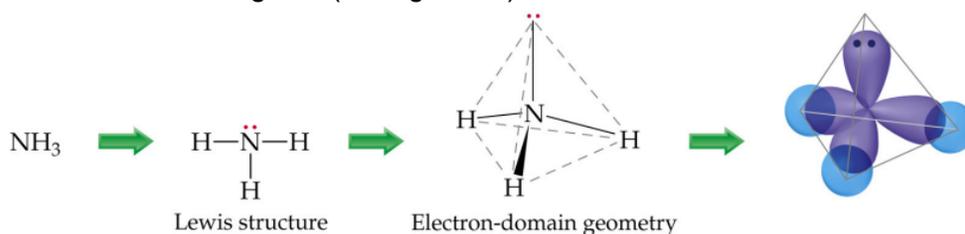


Figura 25. Enlace de molécula de amoníaco

### Los enlaces múltiples

A un enlace sencillo se le denomina enlace  $\sigma$  y el traslape ocurre en el eje internuclear.

En los enlaces múltiples, además de un enlace  $\sigma$ , también hay traslape entre otros orbitales.

(Ver figura 26).

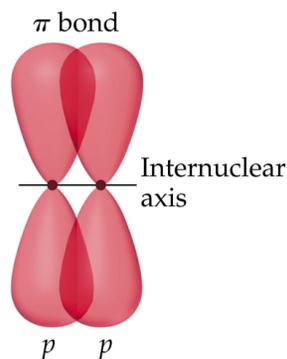
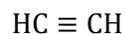


Figura 26. Enlace múltiple

- El enlace triple

Un enlace triple contiene un orbital de enlace  $\sigma$  y dos orbitales de enlace  $\pi$ . (Ver figura 27)



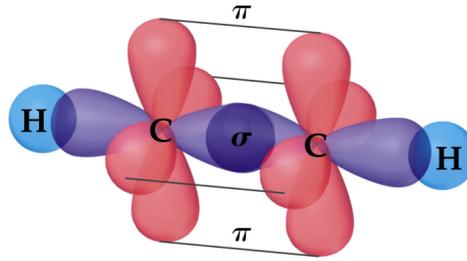


Figura 27. Enlace triple

- Las moléculas con estructuras resonantes

Los enlaces están deslocalizados en más de dos átomos. (Ver figura 28)

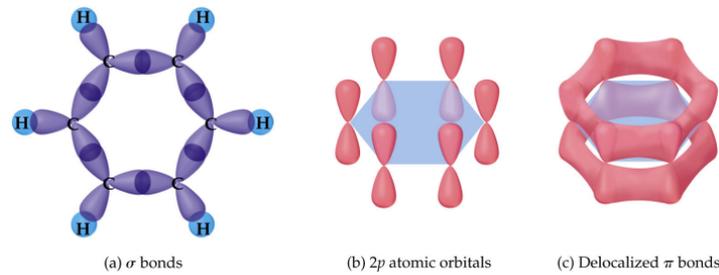
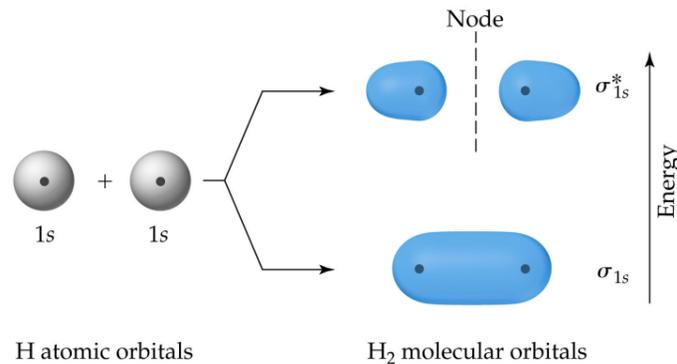


Figura 28. Moléculas con estructuras resonantes

- Los orbitales moleculares

Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger de una molécula. Pueden tener hasta dos electrones con espines apareados. Se ocupan en orden creciente de energía. Cuando hay orbitales degenerados, se ocupan primero con espín.

Son una combinación de los orbitales atómicos. Al combinar dos orbitales atómicos se obtienen dos orbitales moleculares, uno es la suma y otro la diferencia. En un orbital de enlace los electrones están entre los núcleos; en uno de antienlace no. (Ver figura 29)

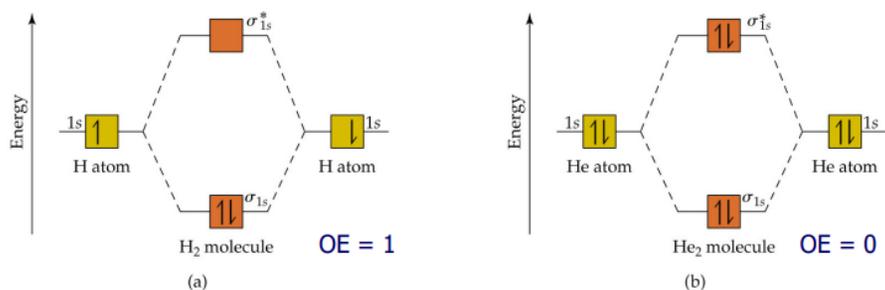


H atomic orbitals

H<sub>2</sub> molecular orbitals

Figura 29. Orbitales moleculares

Orden de enlace =  $\frac{1}{2} \times (\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace})$ . (Ver figura 30 y 31)



Configuración electrónica:  $\text{H}_2: \sigma_{1s}^2$

$\text{He}_2: \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

Figura 30. Orden de la configuración electrónica

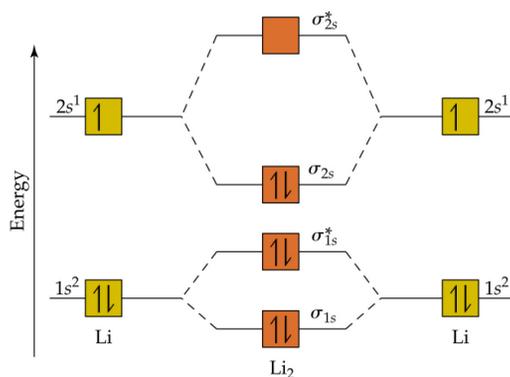


Figura 31. Orden de la configuración electrónica

Los orbitales moleculares formados con los orbitales atómicos  $p$ .

Un orbital  $\sigma$  se encuentra localizado en el eje internuclear.

Un orbital  $\pi$  tiene un plano nodal que contiene al eje internuclear. (Ver figura 32)

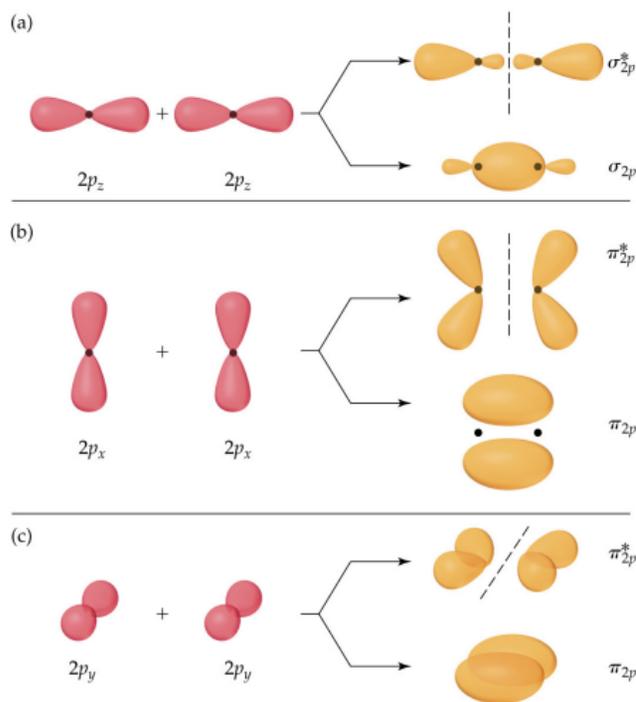


Figura 32. Orbitales moleculares formados con los orbitales atómicos p.

El orden de los orbitales moleculares. (Ver figura 33)

	Large 2s-2p interaction			Small 2s-2p interaction		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
$\pi_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
$\pi_{2p}$	<input checked="" type="checkbox"/>					
$\sigma_{2s}^*$	<input checked="" type="checkbox"/>					
$\sigma_{2s}$	<input checked="" type="checkbox"/>					
Bond order	1	2	3	2	1	0
Bond enthalpy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

Figura 33. Orden de los orbitales moleculares

Los orbitales moleculares del O<sub>2</sub> al Ne<sub>2</sub>. (Ver figura 34)

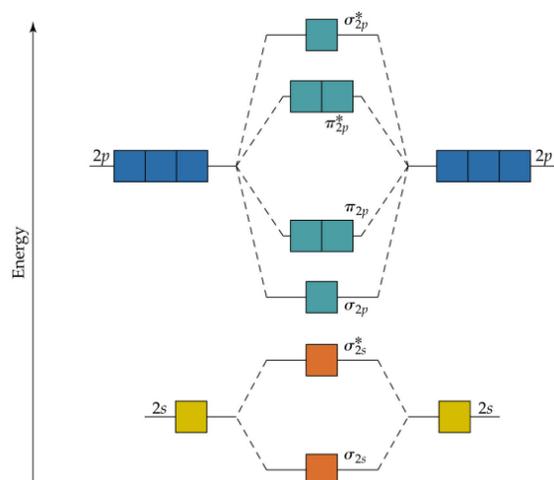


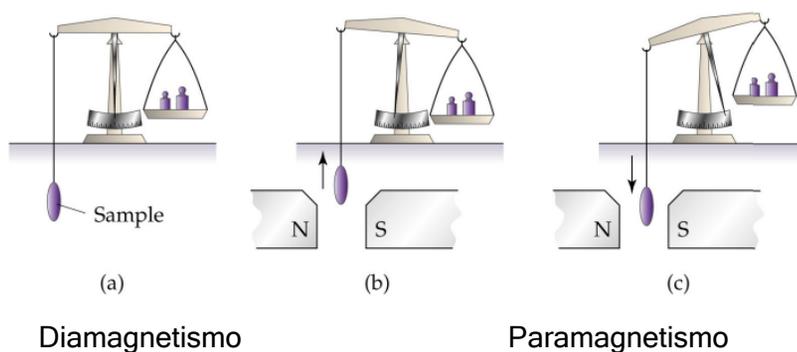
Figura 34. Orbitales moleculares (de oxígeno al neón)

Una especie diamagnética:

- No tiene electrones desapareados.
- Siente una repulsión débil con un campo magnético.

Una especie paramagnética:

- Tiene electrones desapareados.
- Es atraída por un campo magnético.
- La intensidad de la atracción depende del número de electrones desapareados. (Ver figura 35)



Diamagnetismo

Paramagnetismo

Figura 35. Especies paramagnéticas

**Referencia:**

Cedillo, A. (2020). 4. La geometría molecular y las teorías de enlace. [PDF]. Universidad Autónoma Metropolitana. <https://www.fqt.izt.uam.mx/cedillo/em4.pdf>