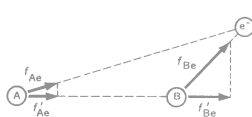
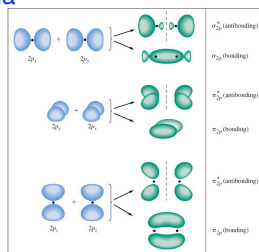


Tema 6 En enlace en las moléculas. II Enlace covalente

Estructura y Enlace de la Materia



Petrucci: tema 12, pp. 435-464, 2003.



Contenidos del tema

Parte I: Teoría de orbital molecular

- ◆ Introducción
 - TEV frente a TOM
 - ¿Por qué se forma un enlace químico? Molécula de H₂
 - Concepto de región de enlace y antienlace
- ◆ Modelo de OM
 - Características generales: método CLOA
 - ✓ Formación de OM enlazantes y antienlazantes
 - ✓ Energía de los OM formados
 - Ideas clave para el modelo de OM
 - Tipos de enlace según su simetría: sigma y pi
 - Diagrama de OM de moléculas diatómicas del 1er periodo
 - Análisis por OM de las moléculas diatómicas de 2º periodo
 - Moléculas diatómicas heteronucleares

Contenidos del tema

Parte II: Moléculas poliatómicas. Orbitales híbridos

- ◆ Introducción
 - Estrategias para su estudio
 - Solapamiento de OA puros
- ◆ Solapamiento de orbitales atómicos localizados:
 - PH₃
 - H₂O
- ◆ Concepto de hibridación de OA
 - OM bicéntricos en el BeH₂. Hibridación sp
 - OM bicéntricos en el BH₃. Hibridación sp²
 - OM bicéntricos en el CH₄. Hibridación sp³
 - OM bicéntricos en PCl₅. Hibridación sp³d
 - OM bicéntricos en SF₆. Hibridación sp³d²
 - Híbridos no equivalentes
- ◆ Orbitales híbridos y enlaces múltiples
 - Moléculas con enlace π localizado: eteno
 - Moléculas con enlace π deslocalizado: benceno

Limitaciones a la teoría de Lewis

La teoría de Lewis ofrece un modelo sencillo de enlace

- ◆ ventaja: aplicada conjuntamente con la teoría RPECV permite dilucidar geometrías moleculares
- ◆ modelo esencialmente incorrecto ya que asume que cada par de electrones enlazantes se localiza entre los dos átomos unidos. Modelo de **enlace localizado**

Limitaciones: No explica situaciones como:

- ◆ paramagnetismo del O₂
- ◆ moléculas con electrones desapareados como NO, iones o radicales
- ◆ el BF₂ es angular mientras que el BeH₂ es lineal
- ◆ resonancia

Necesidad de modelos más elaborados para analizar el enlace covalente

- ◆ Teoría de enlace de valencia: TEV
- ◆ Teoría de orbital molecular: TOM

Objetivos de una teoría de enlace

Explicar por qué se forman las moléculas

Explicar el origen de las fuerzas atractivas que se establecen entre los fragmentos atómicos y moleculares

Explicar la geometría molecular: longitud y ángulos de enlace

Predecir la estructura y propiedades de una molécula a partir del conocimiento de sus elementos constituyentes

Dar cuenta de la energía del enlace

TEV vs TOM

TEV:

- ◆ Concibe el enlace formado por compartición de pares electrónicos localizados entre los átomos enlazados. Implica un solapamiento de los orbitales atómicos
- ◆ Los pares solitarios se localizan sobre átomos concretos
- ◆ Sencilla pero bastante limitada: carece de capacidad predictiva

TOM: la teoría más moderna del enlace

- ◆ Los Orbitales Moleculares se generan mediante la combinación de Orbitales Atómicos. La ocupación neta de orbitales enlazantes permite justificar la estabilidad de la molécula
- ◆ Los electrones de valencia se sitúan en los OM's que se distribuyen sobre toda la molécula
- ◆ Resulta complicada cuando aborda moléculas grandes

moléculas diatómicas homonucleares

TOM

moléculas poliatómicas

TEV

¿Por qué se forma un enlace químico?

Formación del enlace en la molécula H₂

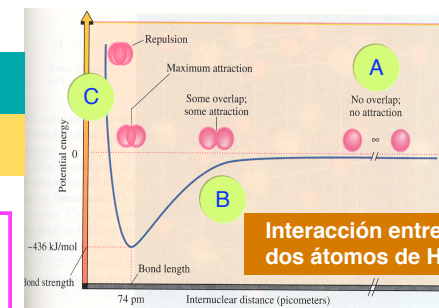
Conforme se acercan dos átomos de H desde el infinito

interacciones

Atractivas: los dos electrones son atraídos por ambos núcleos

Repulsivas: Entre los dos electrones y entre los dos núcleos

Hay una distancia (d_0) para la cual las fuerzas atractivas y repulsivas conducen a un mínimo de energía del sistema (d_0 =distancia de enlace H₂, 74 pm)
La energía potencial es la energía de disociación del enlace H-H (436 kJ/mol)



Interacción entre dos átomos de H

¿Por qué se forma un enlace químico? Molecula H₂

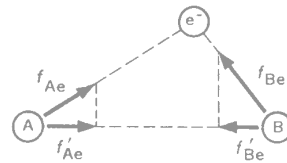
Solapamiento orbital

Cuando los dos átomos de H se aproximan las nubes electrónicas se superponen (se solapan)

Los 2 electrones son atraídos simultáneamente por ambos núcleos

¿Qué hace que sea más estable la molécula H₂ respecto a los átomos separados?

La densidad electrónica concentrada entre los núcleos

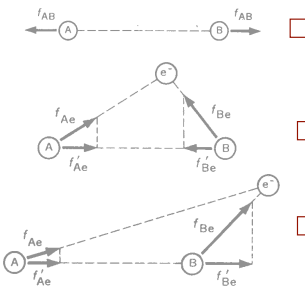


Región de enlace y de antienlace

■ Consideremos la entidad H₂⁺:

- ◆ Se genera cuando se somete H₂ a descargas eléctricas
- ◆ Datos experimentales: E_D = 257,5 kJ/mol, d₀ = 106 pm
- ◆ Sistema 1 electrón-2 núcleos
- ◆ Ecuación de ondas de Schrödinger se puede resolver exactamente para el ión-molécula H₂⁺ (sistema monoelectrónico)

Las fuerzas en H₂⁺:



Fuerza repulsiva núcleo-núcleo tiende a separarlos

Posición del electrón que contribuye a mantener juntos los núcleos

Posición del electrón que se opone al enlace

Si los núcleos se mantienen unidos (a pesar de la repulsión entre ellos) es porque los electrones deben ocupar preferentemente **la región de enlace**

Orbitales moleculares

- Un **orbital molecular** es la descripción matemática de la región espacial en la **molécula** donde la probabilidad de encontrar electrones es alta
- Los OM son a las moléculas lo que los _____ a los átomos
- En la Teoría del OM, los orbitales moleculares se forman por combinación de orbitales atómicos

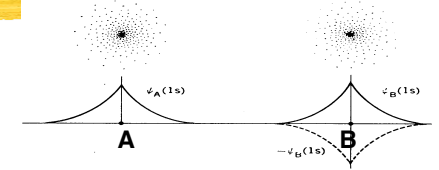
Teoría del Orbital Molecular

Características de los OM

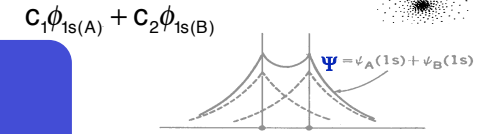
- Dos orbitales atómicos se combinan => dando dos orbitales moleculares
- Uno de los OM formados es el orbital molecular **enlazante**
 - ◆ su energía es menor que la del orbitales atómicos por separado
 - ◆ los electrones situados en un orbital enlazante **aumentan la estabilidad de la molécula**
- El segundo orbital es el orbital **antienlazante**
 - ◆ El OM antienlazante tiene una energía mayor que los OA de partida
 - ◆ Electrones situados en un OM antienlazante **disminuyen la estabilidad** de la molécula

Formación de los orbitales moleculares: H₂

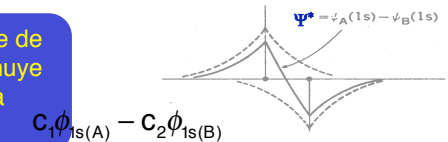
Funciones de onda de dos orbitales atómicos 1s de 2 átomos separados



Combinación en fase de las dos funciones de onda: aumenta la densidad electrónica en la zona internuclear



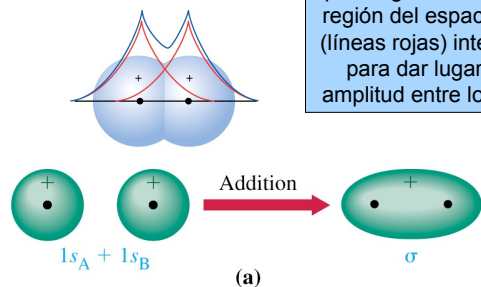
Combinación en oposición de fase de las dos funciones de onda: disminuye la densidad electrónica en la zona internuclear



Formación de un OM enlazante

Orbital enlazante

cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan los mismos signos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas rojas) interfieren constructivamente para dar lugar a una región de mayor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



$$\Psi_{OM} = C_1\phi_{1s(A)} + C_2\phi_{1s(B)}$$

El OM σ_{1s} tiene una elevada densidad electrónica entre los núcleos. Esta densidad de carga es la responsable de la estabilización del sistema y explica la formación de la molécula

Características del OM σ_{1s}

σ_{1s} es un OM enlazante: de menor energía que los OA's de origen

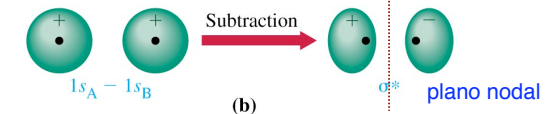
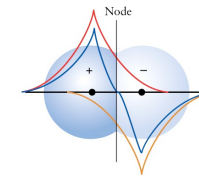
σ_{1s} es *gerade*

Los electrones del OM σ_{1s} mantienen unidos los átomos dando lugar a un enlace químico

Formación de un OM antienlazante

Orbital antienlazante

cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan signos opuestos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas roja y amarilla) interfieren destructivamente para dar lugar a una región de menor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



Sustracción de las 2 funciones de onda 1s para formar 1 orbital molecular σ^*_{1s} dirigido según el eje internuclear.

En el OM σ^*_{1s} la densidad electrónica se concentra en la región exterior a la internuclear

los electrones del OM σ^*_{1s} hacen que los átomos de la molécula tiendan a separarse (se oponen al enlace)

Se genera un Plano Nodal: zona del espacio donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula

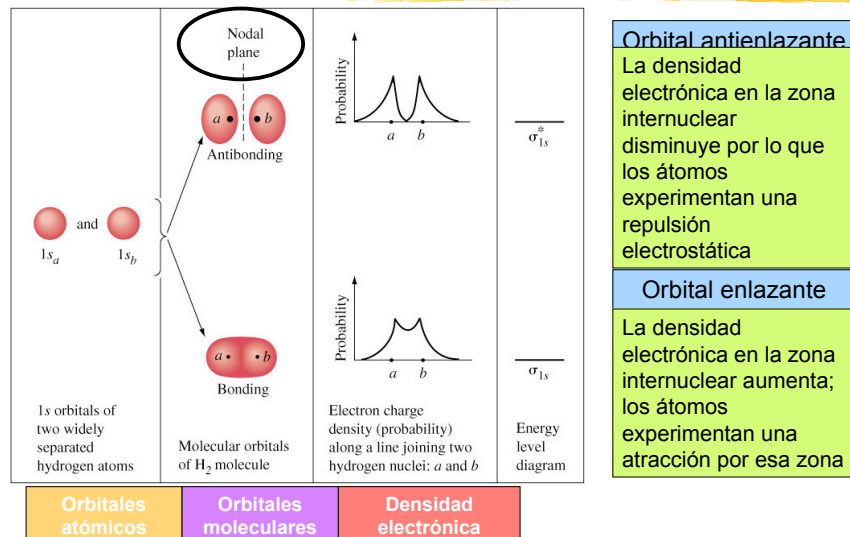
Características del OM σ^*_{1s}

σ^*_{1s} es un OM antienlazante: de mayor energía que los OA's de origen

σ^*_{1s} tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear

σ^*_{1s} es *ungerade*

Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes



Orbital antienlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear disminuye por lo que los átomos experimentan una repulsión electrostática

Orbital enlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear aumenta; los átomos experimentan una atracción por esa zona

Energías de los orbitales de H_2

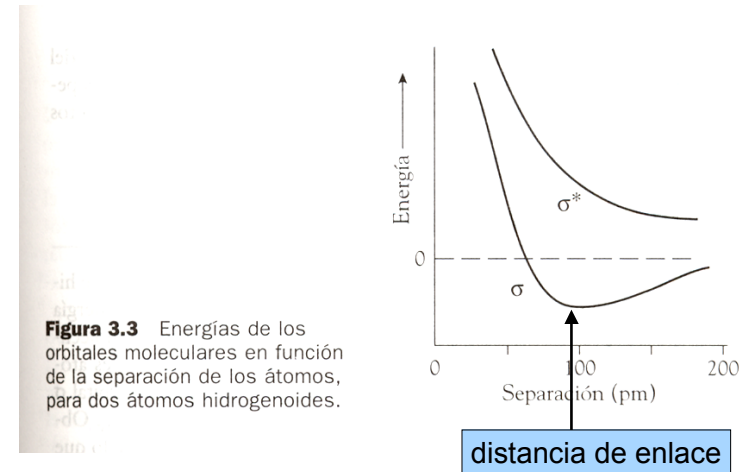


Figura 3.3 Energías de los orbitales moleculares en función de la separación de los átomos, para dos átomos hidrogenoides.

Ideas clave para la formación de OM

- Los orbitales moleculares, OM, se forman por **solapamiento** de orbitales atómicos, OA.
- El número de orbitales moleculares que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
- Los OM pertenecen a toda la molécula
- Para que los OA solapen, los **signos** de los lóbulos que solapan deben ser **idénticos**.
- Cuando dos OA se combinan, se forman dos OM: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El enlazante tiene una energía menor que el antienlazante.
- Para que dos OA se combinen deben tener una **energía similar** y una **simetría adecuada** para que su solapamiento sea eficaz.
- Cada OM formado puede alojar hasta un **máximo de $2e^-$** (P° de exclusión de **Pauli**) de modo que sus espines se orienten **antiparalelamente**.
- La configuración electrónica de la molécula se puede construir siguiendo el principio de **Aufbau** (rellenándose en una secuencia de menor a mayor energía).
- Cuando los electrones se sitúan en diferentes OM **degenerados** (de la misma energía), sus espines se orientan de forma paralela (Regla de **Hund**).
- El **orden de enlace** de una molécula se define como el número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes.
- La molécula será **estable** si hay un mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes, o dicho de otro modo, si el **orden de enlace es mayor que 0**.

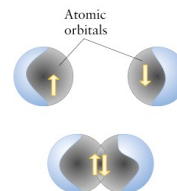
En la teoría de OM todos los electrones de valencia están deslocalizados sobre la molécula entera, no confinados a enlaces individuales

Tipos de enlace según su simetría

Enlaces sigma

Enlace sigma: el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos. Solapamiento *face-to-face*. **Simetría cilíndrica**

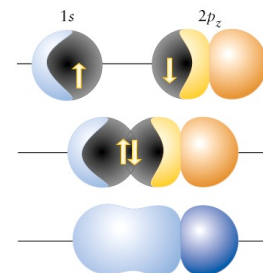
solapamiento s-s



Eje z: eje molecular

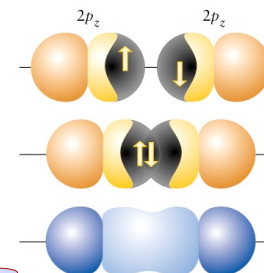
VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA

solapamiento s- p_z



EQEM

solapamiento $p_z - p_z$

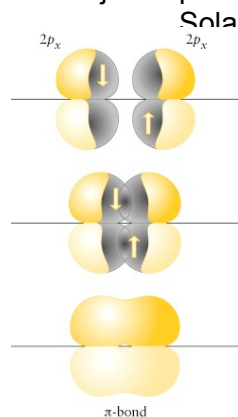


¿cuál es el solapamiento entre un orbital s y uno p_x ?

T-22

Enlaces pi

Enlace pi: el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos.



Dado que el solapamiento lateral es menos eficaz que el frontal, los enlaces pi son más débiles que los sigma

π -bond

VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA

EQEM

26/11/07

T-23

Etiquetas para los OM

- Se designan de forma similar a los orbitales hidrogenoideos
- Se utilizan letras griegas
- Otras convenciones:
 - ◆ Se utiliza el asterisco (*) para indicar que el orbital es antienlazante
 - ◆ La presencia de subíndice (g) o (u) indica que la función es simétrica o antisimétrica respecto del centro de inversión (si existe)
 - ◆ Para nombrar un OM se puede indicar los tipos de funciones atómicas (OA) que lo han originado

l	OA	Tipo de OM
0	s	$\sigma(1s)$, $\sigma^*(1s)$
1	p	$\pi(2p)$, $\pi(2s)$, $\pi^*(2p)$, $\pi^*(2s)$
2	d	$\delta(3d)$

VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA

EQEM

26/11/07

T-24

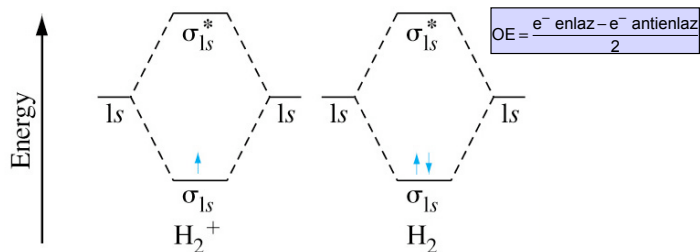
Diagrama de OM de moléculas diatómicas

moléculas del primer y segundo periodos

Ocupación de los orbitales moleculares

- Los electrones se acomodan en el OM de menor energía, después en los orbitales de energías cada vez mas alta
- De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada OM puede acomodar hasta dos electrones. Si dos electrones estan presentes en un OM, deben estar apareados
- Si hay disponible mas de un OM de la misma energía, los electrones se distribuyen de forma que ocupen el maximo de orbitales y adoptan espines paralelos (regla de Hund)

OM para H_2^+ y H_2



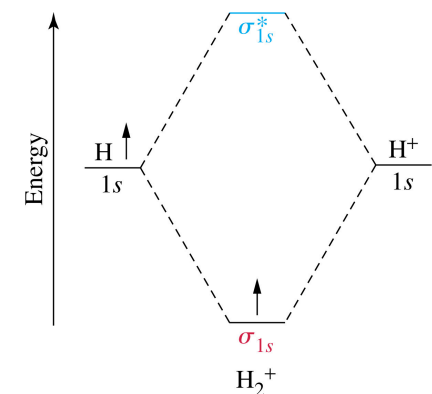
OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ.mol ⁻¹)	Distancia enlace (pm)
H_2^+	1	$(\sigma_{1s})^1$	1/2	257,6	106
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	436	74

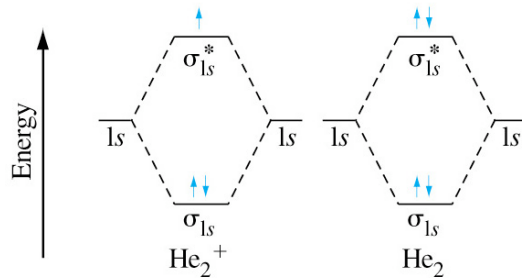
Por qué la $E_D(H_2) < 2 \cdot E_D(H_2^+)$

repulsión interelectrónica

La TOM justifica la formación de especies con un sólo electrón de enlace
¿Tiene sentido el concepto de enlace formado por un solo electrón?



OM para He₂⁺ y He₂



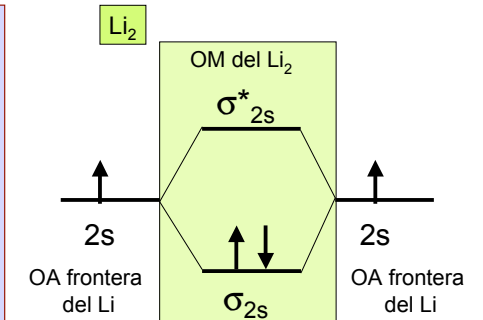
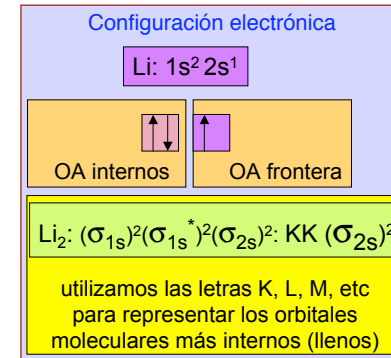
OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)	Distancia enlace (pm)
He ₂ ⁺	3	(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ¹	1/2	230	108
He ₂	4	(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ²	0	-	-

La molécula He₂ no es una especie estable

Moléculas diatómicas del segundo periodo

- Orbitales atómicos frontera: son los orbitales atómicos ocupados más externos. Son los que se combinan para formar el enlace.
- El Li es el elemento más sencillo de este segundo periodo. En fase sólida o líquida presenta un enlace metálico pero en fase gaseosa hay evidencias de la formación de la molécula Li₂(g).
 - el orbital 1s es un orbital interno. No participa en el enlace
 - el orbital 2s es el orbital frontera. Participa en el enlace

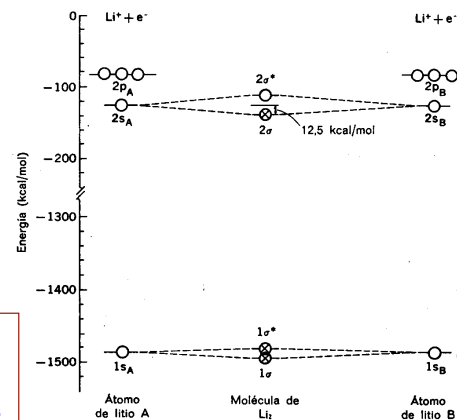


Molécula de Li₂

- $E_D(\text{Li}_2) = 104,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

¿Por qué $E_D(\text{Li}_2) < E_D(\text{H}_2)$?

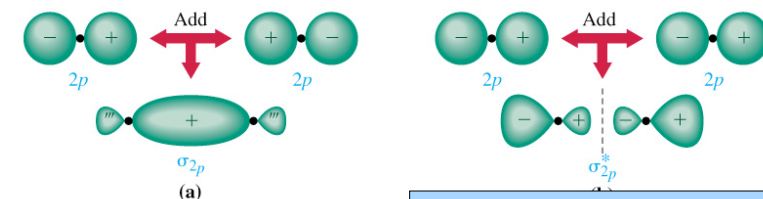
El radio promedio del orbital 2s es mayor que el del 1s. El orbital 2s es más difuso. El solapamiento 2s-2s es menos eficaz que el 1s-1s



Combinando orbitales p

- Los orbitales p se pueden combinar de dos formas diferentes:
 - De forma frontal: el solapamiento da lugar a OM de tipo σ
 - De forma lateral: solapamiento menos eficiente. Da lugar a OM de tipo π
- Por razones de disposición espacial, de cada conjunto de orbitales p (p_x, p_y, p_z) sólo uno de ellos es susceptible de combinarse de forma frontal. Los otros dos lo harán necesariamente de forma lateral.

Formación de OM de simetría sigma partir de OA tipo p. Solapamiento frontal

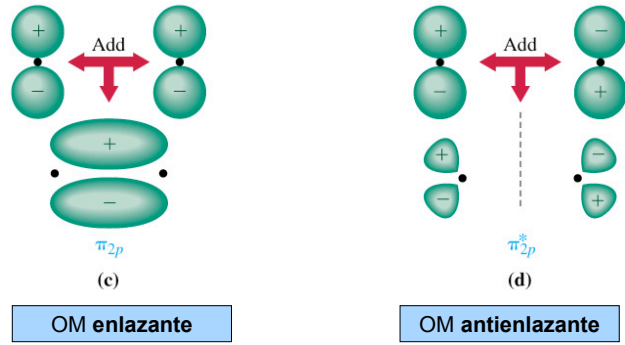


Todos los OM enlazantes aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

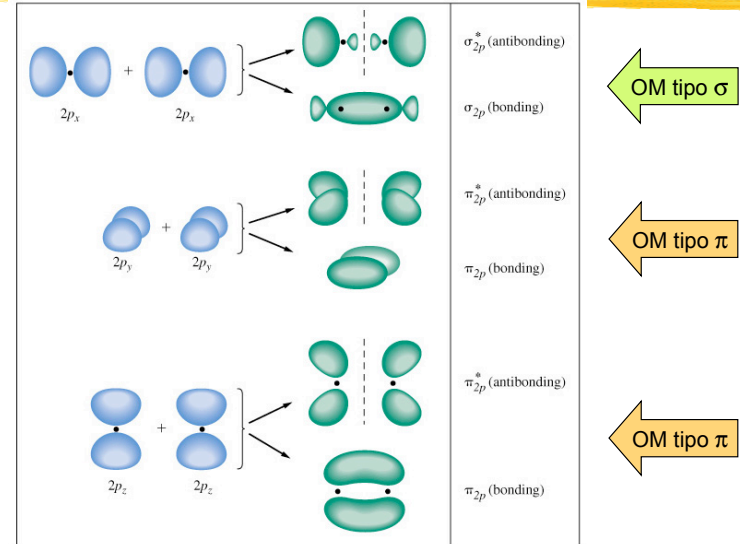
Todos los OM antienlazantes tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear

Combinando orbitales p

Formación de OM de simetría p, a partir de OA tipo p.
Solapamiento lateral



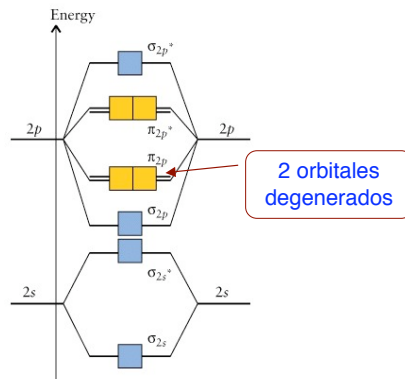
Combinando orbitales p



Moléculas diatómicas homonucleares del 2º periodo

- El diagrama de energías esperado está relacionado con la energía de los OA que se combinan
- Es razonable suponer energía de los orbitales $\sigma(p_z)$ va a ser menor que la de los OM $\pi(p_x, p_y)$ dado que el solapamiento frontal es más eficiente que el lateral

Diagrama de energía válido para átomos pesados ($Z \geq 8$): O_2 y F_2



¿Puedes imaginar cuál es la situación para el Ne_2 ?

Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados

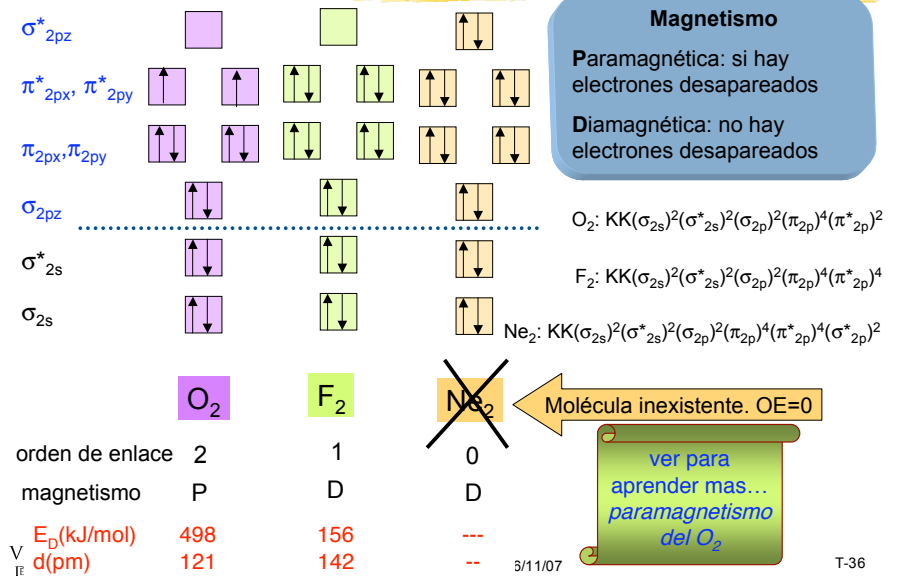
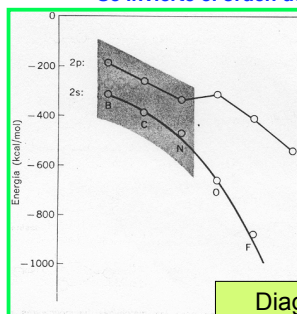


Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

- Para átomos pesados como F, con una elevada Z_{ef} , la diferencia de energía 2s—2p es 2,5 MJ·mol⁻¹; muy grande lo que asegura la no interacción entre estos OA.
- Para los átomos ligeros (comienzo del periodo) esta diferencia es de sólo 0,2 MJ·mol⁻¹. Los orbitales 2s y 2p están muy próximos en energía y pueden interactuar de un modo efectivo
- El diagrama de OM se altera.
Se invierte el orden de los orbitales $\sigma(2p)$ y $\pi(2p)$



ver para aprender mas...
espectroscopía
fotoelectrónica

Diagrama de energía válido para átomos ligeros ($Z \leq 8$): Li₂, ..., N₂

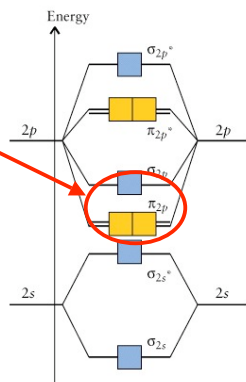
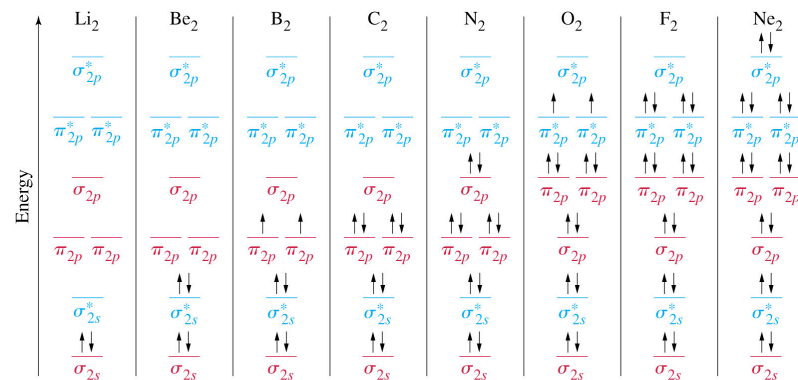


Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Los electrones rellenan los OM de la misma manera que los OA: de menor a mayor energía.

Molécula	electrones	configuración electrónica	O.E.	E(KJ/mol)	Distancia (pm)
N ₂	14	KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (π _{2p}) ⁴ (σ _{2p}) ²	3	710	109,4
N ₂ ⁺	13	KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (π _{2p}) ⁴ (σ _{2p}) ¹	2,5	624,4	115
O ₂ ⁺	15	KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π* _{2p}) ¹	2,5	610	115
O ₂	16	KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π* _{2p}) ²	2	498	121
O ₂ ⁻	17	KK(σ _{2s}) ² (σ* _{2s}) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π* _{2p}) ³	1,5	490	120,7

Cuando se arranca un electrón de la molécula de N₂, formándose el catión N₂⁺ el enlace se debilita y aumenta la distancia de enlace. Cuando se arranca un electrón del O₂, formándose el catión O₂⁺, el enlace se fortalece y la distancia se acorta.
¿Puedes explicar esta diferencia?

Datos adicionales

Molécula	Li ₂	Na ₂	K ₂	Rb ₂
E _D (kJ/mol)	104,5	73	49,5	45,1
d (pm)	268	308	392	----

Molécula	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
E _D (kJ/mol)	150,5	238,6	190	148,6
d (pm)	142	199	228	267

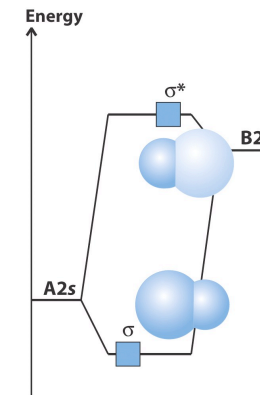
- Energía de enlace en moléculas A₂ del mismo grupo del SP:
 - disminuye al aumentar el número cuántico principal de los OA's que se solapan.
 - solapamiento de OA's menos efectivo al aumentar n

Moléculas diatómicas heteronucleares

- Tratamiento similar a las diatómicas homonucleares
- Los diagramas ya no son simétricos
 - ◆ si la molécula está formada por átomos con un Z similar (CO, NO, CN) la asimetría no es pronunciada y la estructura electrónica es similar a la de los homonucleares.

Diagrama OM's moléculas AB

Molécula diatómica heteronuclear AB donde $\chi_{(A)} > \chi_{(B)}$
 $Z(A) > Z(B)$



■ Características del diagrama de OM's:

- ◆ OA's de A (mayor Z) más profundos que los de B
- ◆ OM's enlazantes:
 - contribución mayor de los OA's del átomo de mayor χ
- ◆ OM's antienlazantes:
 - contribución mayor de los OA's del átomo de menor χ

Diagrama OM's moléculas AB

OM's	CN	CO	NO
σ_{2pz}^*	-	-	-
$\pi_{2px}^* \pi_{2py}^*$	-	-	↑
σ_{2pz}	↑	↑↓	↑↓
$\pi_{2px} \pi_{2py}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
O.E.	2,5	3	2,5
E_D (kJ/mol)	786	1069	677
d (pm)	118	113	115
Magnetismo	para-	dia-	para-

Diagrama OM's moléculas AB

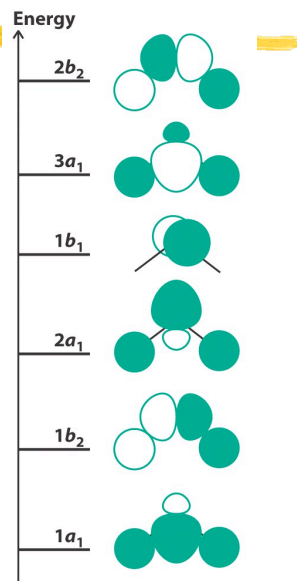
■ Molécula BN ($\chi_{(N)} > \chi_{(B)}$)

- ◆ Datos experimentales:
 - $E_D=385$ (kJ/mol); $d=128$ (pm), paramagnética
- ◆ Posibles configuraciones:
 - $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px}, \pi_{2py})^4 (\sigma_{2pz})^0 \rightarrow$ diamagnética
 - $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px}, \pi_{2py})^3 (\sigma_{2pz})^1 \rightarrow$ paramagnética
- ◆ diferencia de energía entre π_{2px}/π_{2py} y σ_{2pz} pequeña

- Energía de repulsión: favorece la configuración $\rightarrow (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px} = \pi_{2py})^3 (\sigma_{2pz})^1$
- La energía de promoción $\pi_{2px}, \pi_{2py} \rightarrow \sigma_{2pz}$, pequeña:
 - el factor determinante es la energía de repulsión interelectrónica.

H₂O

- Los OM se extienden a toda la molécula
- 6OA: O2s, tres O2p, dos H1s
- Los orbitales están identificados según una notación convencional para moléculas triatómicas angulares

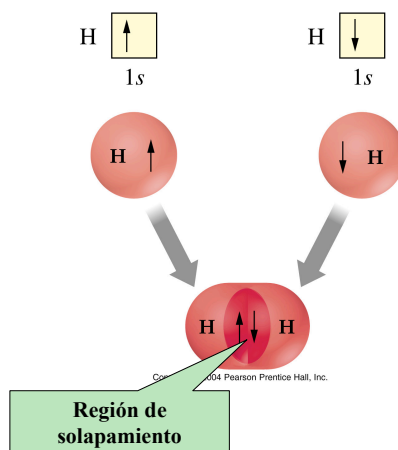


Moléculas poliatómicas. Orbitales híbridos

Parte II

Teoría del enlace de valencia

- En la TEV, enlace se forma por **solapamiento** entre orbitales atómicos
- Estos orbitales atómicos están normalmente semillenos
- En la región de enlace, se produce una elevada densidad electrónica
- Cuanto mayor es el solapamiento mayor es la fuerza del enlace
- Es un modelo de electrones **localizados**



Contenido

- Introducción
 - Estrategias para su estudio: CLOA
 - Solapamiento de OA puros
- Solapamiento de orbitales atómicos localizados:
 - buen ejemplo: PH₃
 - mal ejemplo: H₂O
- Concepto de hibridación de OA
 - OM bicéntricos en el BeH₂. Hibridación sp
 - OM bicéntricos en el BH₃. Hibridación sp²
 - OM bicéntricos en el CH₄. Hibridación sp³
 - OM bicéntricos en el PCI₅. Hibridación sp³d
 - OM bicéntricos en SF₆. Hibridación sp³d²
 - Híbridos no equivalentes
- Moléculas con enlace π localizado: eteno
- Moléculas con enlace π deslocalizado: benceno

¿Cómo abordamos las moléculas poliatómicas?

Método CLOA en moléculas poliatómicas

Los OM's estarían deslocalizados sobre los n núcleos de la molécula
El procedimiento no es inmediato: requiere conocimientos de simetría/teoría de grupos y complejos cálculos mecanico-cuánticos

Solapamiento entre los orbitales atómicos puros

no da resultados demasiado satisfactorios en general. La aplicaremos a PH_3

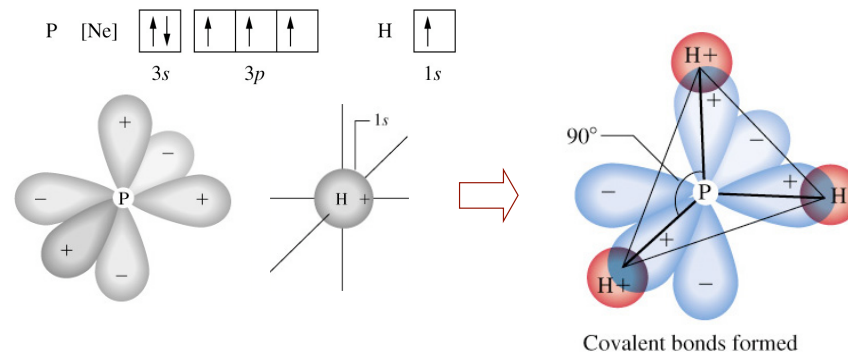
Alternativas

Hibridación de orbitales atómicos

Construir orbitales híbridos a partir de los orbitales atómicos del átomo central
Solapar estos híbridos con los orbitales de los átomos periféricos

Solapamiento entre orbitales atómicos

- **Parámetros estructurales de la molécula de PH_3 :**
 - ◆ Geometría piramidal
 - ◆ Ángulo de enlace H-P-H: $93,5^\circ$
- **Podemos describir la molécula utilizando OA puros: 3p del P y 1s de los H**

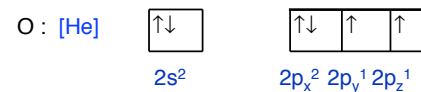


Molécula de PH_3

- **Distribución electrónica**
 - ◆ Los $3e^-$ p del P y los $3e^-$ 1s de los Ha, Hb, Hc ocupan completamente los 3 OA del P
 - ◆ El par solitario del P se encuentra en el orbital 3s del P
 - ocupa la región espacial del 3s más alejada de las direcciones de enlace
- **Problema**
 - ◆ incapaz de explicar la pequeña desviación del ángulo experimental $93,5^\circ$ en vez de 90°
- **Modelo de enlaces localizados:**
 - ◆ la mayor parte de los electrones de la molécula permanecen en los mismos orbitales que los que presenta el átomo aislado
 - ◆ Los electrones de enlace están localizados en la región de solapamiento orbital
 - ◆ Los orbitales con lóbulos (p, d, f) maximizan el solapamiento cuando el éste es face-to-face
- La utilización de OA puros funciona razonablemente bien para esta molécula pero... **¿podemos generalizar esta aproximación?**

Molécula de H_2O

- **Datos experimentales de la molécula H_2O**
 - ◆ molécula angular
 - ◆ ángulo H-O-H= $104,5^\circ$



Si utilizáramos OA puros, el ángulo de enlace sería de 90° , muy diferente del esperado

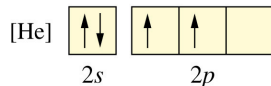
Cambio de estrategia

Debemos utilizar otro tipo de orbitales (otro tipo de funciones matemáticas)

ORBITALES HÍBRIDOS

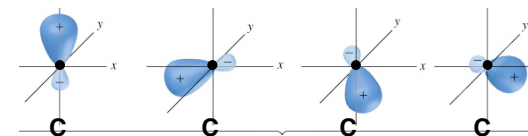
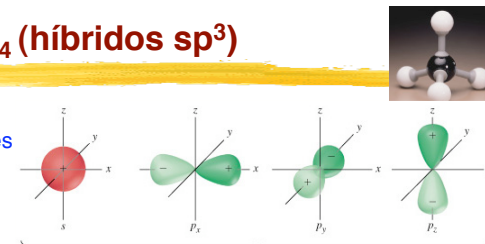
Hibridación de orbitales

- Los OA no son más que expresiones matemáticas de las ondas electrónicas de un átomo
- La **hibridación** es un **artificio matemático** que nos permite sustituir OA puros por otros cuyas energías son intermedias entre las de los OA que se hibridan
 - como todo artificio matemático, **carece de sentido físico**
- Molécula CH₄:
 - la molécula debería tener dos enlaces C-H
 - ángulo C-H debería ser de 90°
- Podemos hibridar los cuatro OA de valencia del C
 - los 4 OA (s+3p) se convierten en cuatro OA híbridos nuevos
 - los nuevos OA híbridos tienen la misma energía (degenerados) y contienen un solo electrón (regla de Hund)
 - Esta hibridación se denomina sp³

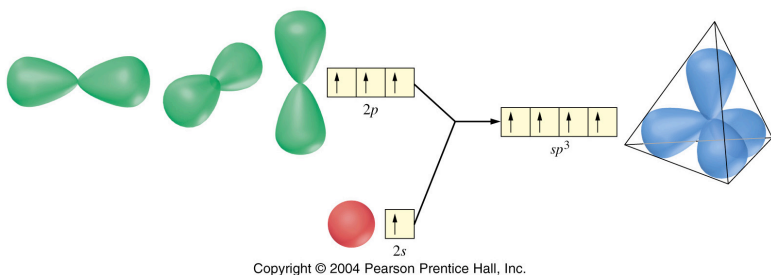


OM bicéntricos en CH₄ (híbridos sp³)

- Datos estructurales
 - 4 enlaces σ C-H equivalentes
 - molécula tetraédrica
 - ángulo H-C-H= 109,5°
- Objetivo:
 - Construir 4 orbitales híbridos de valencia del C que sean equivalentes (ángulo tetraédrico 109,5°)
- Estrategia:
 - Combinar los OA 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z del carbono para
 - generar 4 OH sp³
 - formando ángulos de 109,5°



Hibridación sp³



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

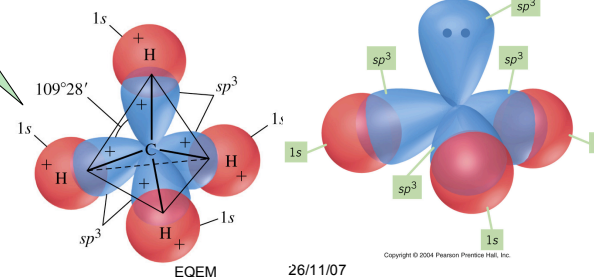
Cuatro AOs ...

... forman cuatro nuevos AOHs.

Hibridación sp³: CH₄ y NH₃

- Características de los OH formados:
 - 4 orbitales atómicos híbridos (ángulo 109,5°)
 - cada orbital híbrido tiene 1/4 de carácter s y 3/4 de carácter p
- CH₄: Formación de los OM bicéntricos C-H: Cada híbrido sp³ se solapa con un orbital 1s de H
 - 4 OM's σ enlazantes
 - Cada OM s localizado C-H, ocupado por 2e-

En metano, cada orbital híbrido es un orbital enlazante

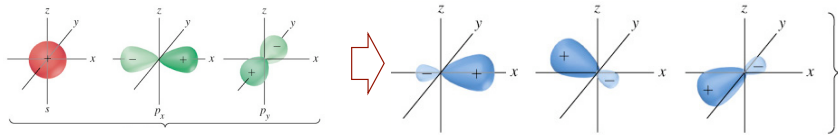


En el NH₃, uno de los orbitales híbridos contiene el par solitario centrado en el N

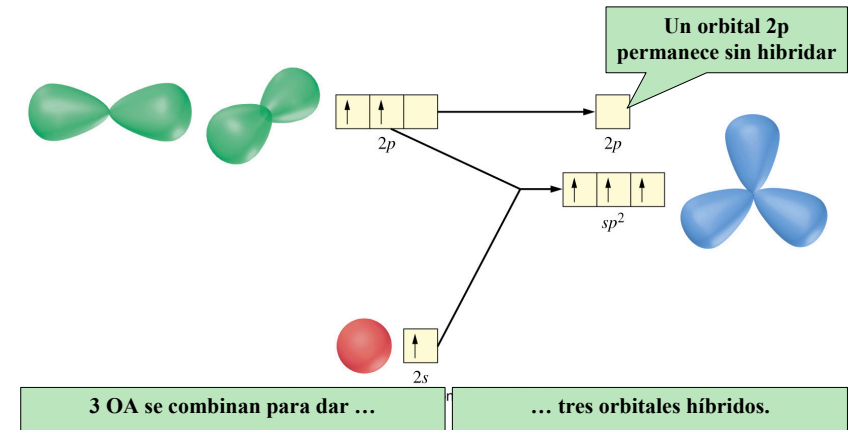
OM bicéntricos en BH₃ (híbridos sp²)



- Datos estructurales
 - ◆ fragmento del diborano (B₂H₆), detectado mediante espectrometría de masas
 - ◆ molécula triangular plana (equilátera)
 - ◆ ángulo H-B-H= 120°
- Objetivo: construir **3 OH** de valencia del B que sean equivalentes en el plano xy (ángulos 120°)
- Estrategia: combinando (hibridando) los OA 2s, 2p_x y 2p_y del B para de este modo:
 - ◆ generar 2 OH sp² en el plano xy
 - ◆ formando ángulos de 120°



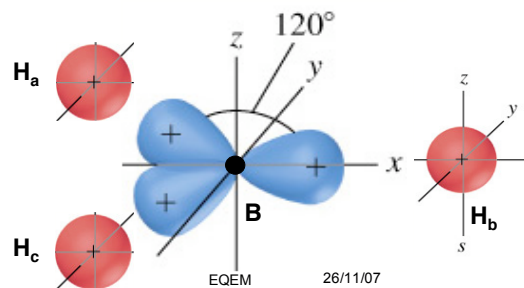
Hibridación sp²



OM bicéntricos en BH₃ (híbridos sp²)



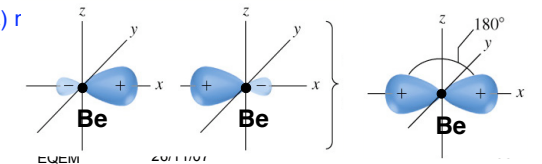
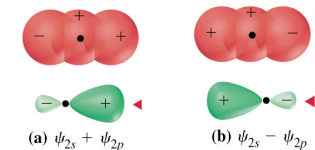
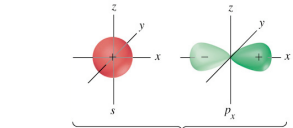
- Los OH generados tienen las siguientes características:
 - ◆ 3 orbitales atómicos híbridos equivalentes en el plano xy
 - ◆ **cada orbital híbrido tiene 1/3 de carácter s y 2/3 de carácter p**
- El OA p_z no implicado en la hibridación mantiene su identidad (perpendicular al plano xy)
- Cada híbrido sp² se solapa con un orbital 1s de H
 - ◆ 3 OM's σ enlazantes
 - ◆ Cada OM σ localizado B-H, ocupado por 2e⁻



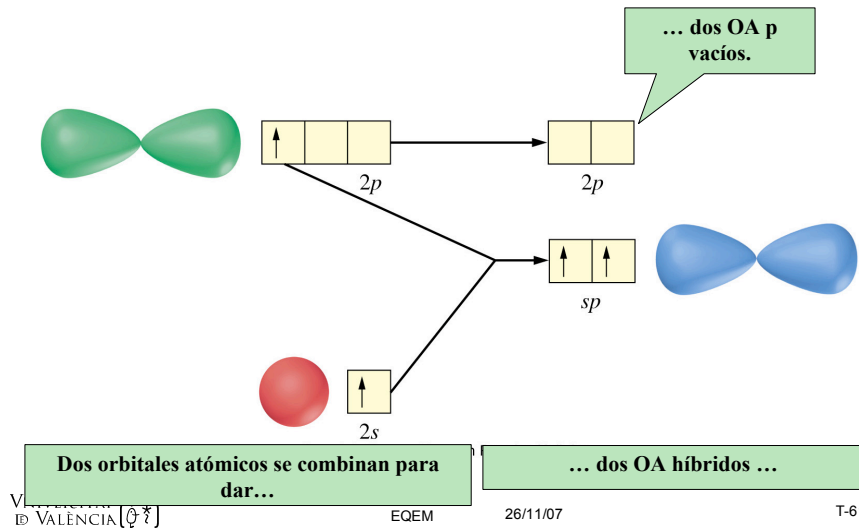
Híbridos sp: molécula BeH₂



- Datos estructurales:
 - ◆ molécula lineal, ángulo H-Be-H= 180°
 - ◆ ambos enlaces Be-H idénticos
- Construcción de orbitales híbridos
 - ◆ combinamos los OA 2s y 2p_x del Be para de este modo:
 - generar 2 orbitales **híbridos sp**
 - dirigidos según el eje internuclear
- Los orbitales atómicos híbridos se generan por combinación matemática (adición/sustracción) de las funciones de onda que describen los OA's puros del Berilio
 - ◆ Cada OH tiene 50% de carácter s y 50% de carácter p
- Los OA no hibridados (p_z y p_y) r identidad

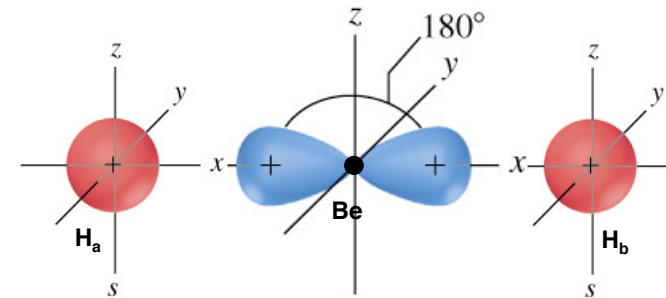


Esquema de hibridación sp para el B



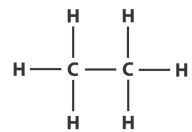
Formación de enlaces bicéntricos en el BeH₂

- Cada híbrido sp_x se solapa con un orbital 1s de H
 - ◆ Cada OM s localizado Be-H, ocupado por 2e⁻
- El Be tiene 2 OA's no utilizados vacíos (p_z y p_y)
 - ◆ El BeH₂ es un aceptor electrónico (ácido de Lewis)



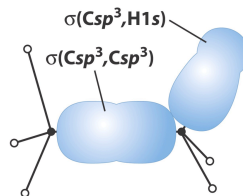
Molécula de etano

Cuando hay mas de un átomo central nos concentramos sobre cada átomo y le aplicamos VSPR

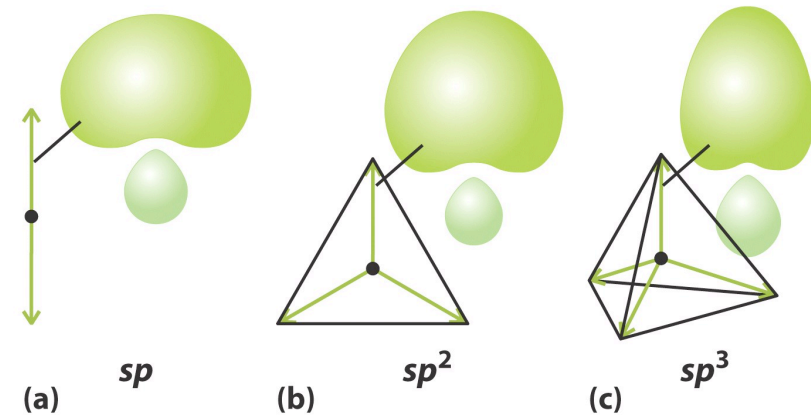


39 Ethane, CH₃CH₃

Los dos C son centrales



Modelos de hibridación para el C



Orbitales híbridos conteniendo orbitales d

- Esta hibridación permite explicar el enlace en moléculas con cuyo átomo central presenta un octeto expandido
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 1 orbital d = híbrido sp^3d
 - Esta hibridación distribuye los OH en una bipirámide trigonal
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 2 orbitales d = híbrido sp^3d^2
 - Esta hibridación distribuye los OH en un octaedro



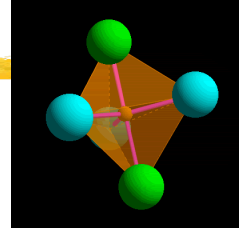
Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.



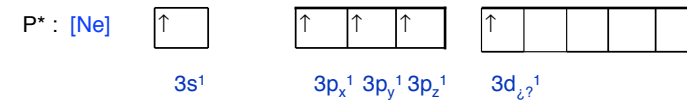
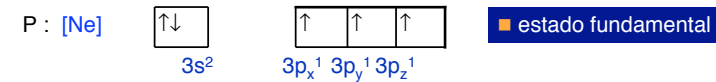
Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5

- Datos estructurales
 - distancias axiales y ecuatoriales no idénticas
 - ángulos:
 - $(X-P-X)_{ec} = 120^\circ$
 - $(X-P-X)_{ax} = 90^\circ$
- ¿Orbitales híbridos a generar?: 5

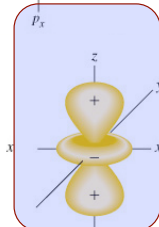
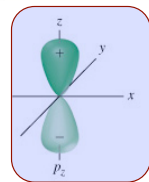
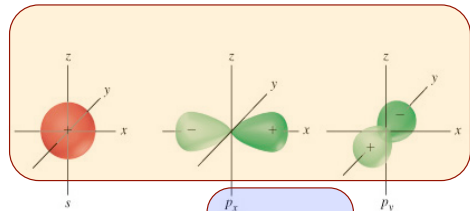


	$d(O-X_{ax})$	$d(O-X_{ec})$
PF_5	1,577	1,534
PCl_5	2,140	2,02
AsF_5	1,711	1,656



Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5

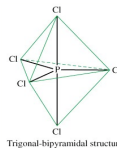
- Orbitales híbridos
 - Para los enlaces ecuatoriales: 3 orbitales híbridos sp^2 : $sp_x p_y$
 - Para los enlaces axiales: 2 orbitales híbridos pd : $p_z d_{z^2}$



d_{z^2}

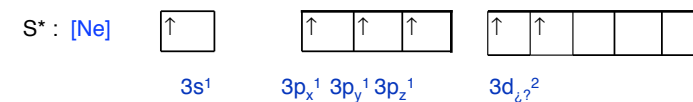
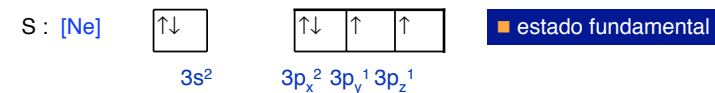


Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.



Hibridación sp^3d^2 : molécula SF_6

- Datos estructurales:
 - ángulo F-S-F = 90°
 - Molécula octaédrica
- ¿Orbitales híbridos a generar?
 - seis híbridos equivalentes: sp^3d^2



Hibridación sp^3d^2 : molécula SF_6

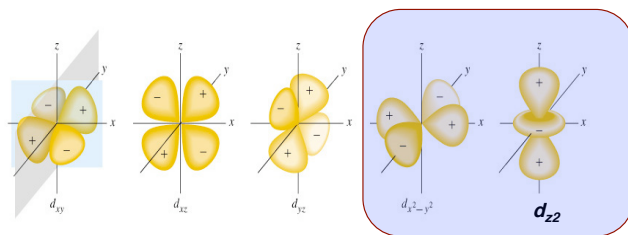
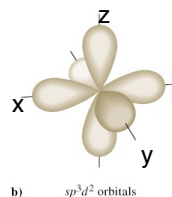
¿Orbitales d utilizados?

◆ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Orbitales Moleculares localizados

◆ Cada híbrido sp^3d^2 se solapa con un OA p semilleno de cada F

- 6 OM's s enlazantes llenos
- 6 OM's s* antienlazantes vacíos



Hibridación y forma molecular

TABLE 3.2 Hybridization and Molecular Shape*

Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetrahedral	4	sp^3	4
trigonal bipyramidal	5	sp^3d	5
octahedral	6	sp^3d^2	6

*Other combinations of s-, p-, and d-orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

Híbridos equivalentes y no equivalentes

- Los Orbitales Híbridos equivalentes permiten racionalizar el enlace en las moléculas con ángulos estandar

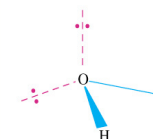
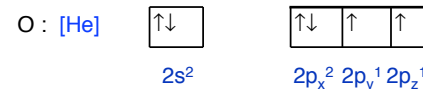
Hibridación	sp	sp^2	sp^3	OA p (puros)
Ángulo entre OH	180°	120°	$109,5^\circ$	90°
Carácter p	50%	66%	75%	100%

- Hemos utilizado OH no equivalentes en las moléculas AX_5
 - ◆ 5 OH sp^3d
- ¿Cuándo se requieren híbridos no equivalentes?
 - ◆ el átomo central forma enlaces no-equivalentes ($HCCl_3$)
 - ◆ grupos de electrones no equivalentes alrededor del átomo central

Híbridos no equivalentes

Átomo de Oxígeno H_2O

- ◆ 4 orbitales híbridos no equivalentes " sp^3 "
- ◆ 2 híbridos con mayor carácter p (>75%) que se solapan con los 1s de cada H
- ◆ 2 híbridos con menor carácter p donde se situarán los Pares Solitarios



ángulo:
HOH = $104,5^\circ$

Orbitales híbridos y enlaces múltiples

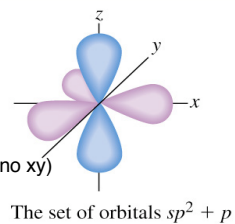
Enlaces múltiples

- Los enlaces covalentes formados por solapamiento de orbitales frontales se denominan enlaces **sigma (σ)**
 - ◆ Todos los enlaces sencillos son sigma
- Un enlace formado por un solapamiento paralelo de orbitales, forman enlaces **pi (π)**.
- Un doble enlace está formado por un enlace sigma y otro pi
- Un triple enlace está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

Moléculas con enlace π localizado: C_2H_4

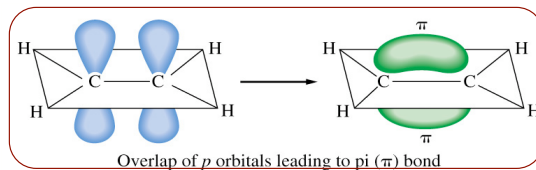
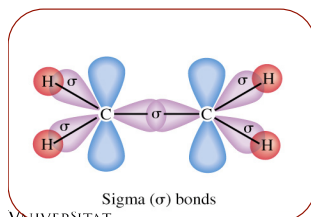
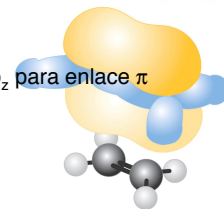
■ Formación de enlaces σ en C_2H_4

- ◆ Cada átomo de carbono
 - usa híbridos "sp²" (sp_xp_y) para los enlaces C-C y C-H (plano xy)
- ◆ 5 enlaces σ en el plano xy
 - se sitúan 10 electrones en los OM's σ enlazantes

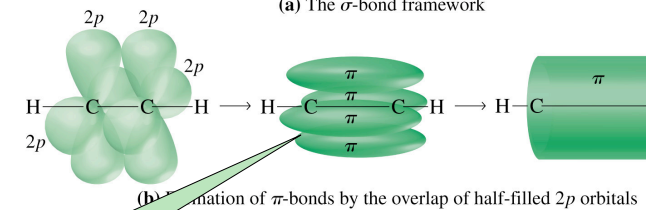
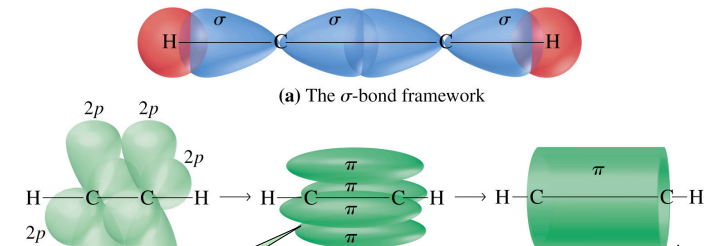


■ Formación de enlace π en C_2H_4

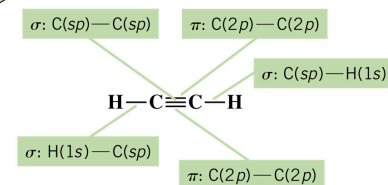
- ◆ Cada átomo de carbono dispone de un orbital atómico p_z para enlace π



Etino (acetileno)



Dos enlaces π a partir del solapamiento 2p-2p
...



... forman un cilindro de densidad electrónica alrededor de los dos C

ver ...para aprender más un ejemplo de molécula con enlaces π deslocalizados: el Ozono

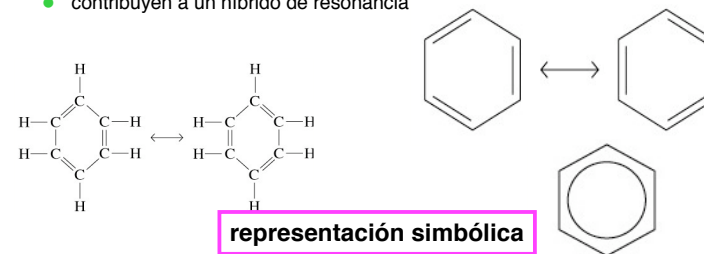
Moléculas con enlace π deslocalizado: C_6H_6

Datos estructurales:

- ◆ Ángulo C-C-C=120°
- ◆ Distancias C-C= 140pm [d(C=C)=134pm; d(C-C)=154pm]

Propuesta de F. Kekulé para Benceno (1865)

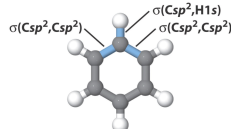
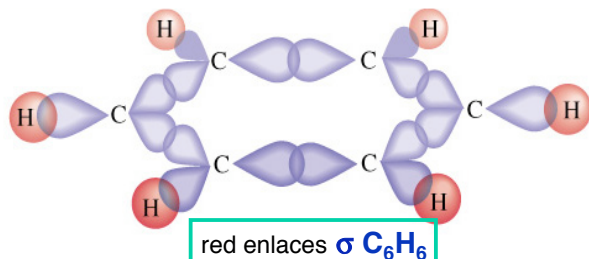
- ◆ Estructura cíclica: anillo plano hexagonal de 6 átomos de C unidos entre sí por enlaces simples y dobles alternativos: todos los enlaces C-C son semejantes
 - enlaces simples y dobles oscilan continuamente de una posición a otra
 - cada átomo de C unido también a uno de H.
- ◆ Las dos estructuras propuestas por F. Kekulé
 - contribuyen a un híbrido de resonancia



Esqueleto sigma en la molécula de C_6H_6

Formación del esqueleto de enlaces σ en C_6H_6

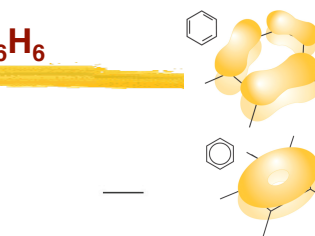
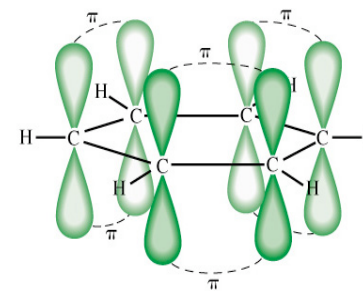
- ◆ Electrones de valencia disponibles: $6 \times 4 + 6 \times 1 = 30$
- ◆ Cada átomo de C
 - usa híbridos sp^2 ($sp_x p_y$) para el enlace C-C y C-H (plano xy)
 - Los orbitales híbridos sp^2 de un C se solapan:
 - ✓ con un OA 1s de un H
 - ✓ con híbridos sp^2 de otros dos C vecinales
- Se forman un total de 12 enlaces σ : 6 C-C y 6 C-H (total 24 e⁻)



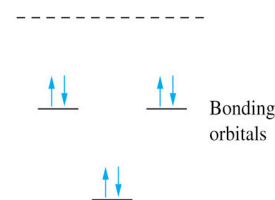
Esqueleto π en la molécula de C_6H_6

Formación de enlaces π en C_6H_6

- ◆ Electrones disponibles: $30 - 24 = 6$
- ◆ Cada átomo de carbono
 - dispone de un orbital atómico p_z para enlace π
- ◆ Solapamiento de 6 OA's generan 6 OM's
 - 3 OM π enlazantes y 3 OM π antienlazantes



Antibonding orbitals



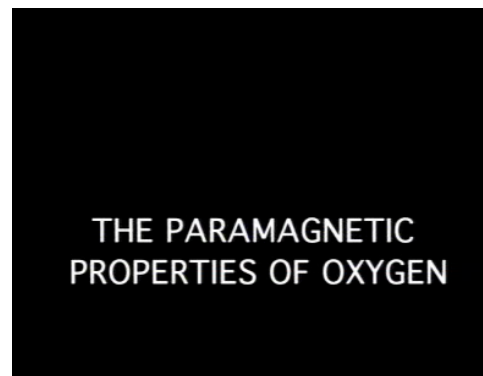
orden de enlace = $1 + (3/6) = 1,5$

... para aprender más

-1-

O₂ paramagnético

- En 1845, M. Faraday demostró que el oxígeno molecular es paramagnético por lo que debería tener electrones desapareados.
- La TOM pone de manifiesto que la molécula de O₂ tiene un doble enlace (OE=2) y dos electrones desapareados.



... para aprender más

-2-

Espectroscopia fotoelectrónica

¿Cómo podemos estar seguros de que las energías de los orbitales moleculares son efectivamente las que calcula la TOM?

La energía de los orbitales se puede medir por medio de una técnica que se conoce como:

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA ULTRAVIOLETA
UV-PES (siglas en inglés)

Espectro fotoelectrónico

- Es el resultado de irradiar la molécula con radiación UV de alta frecuencia, arrancándose diversos electrones con energías específicas
- En el caso de N_2 permite confirmar la inversión de los niveles s(2p) frente a los p(2p)

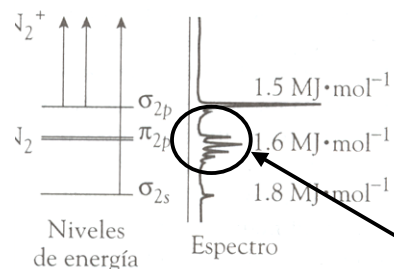


Figura 3.14 Correspondencia entre los tres orbitales moleculares ocupados de más alta energía de la molécula de dinitrógeno y su espectro fotoelectrónico.

las múltiples líneas que corresponden a los orbitales p(2p) son producto de las vibraciones moleculares

... para aprender más

-3-

Moléculas con enlace π deslocalizado: O_3

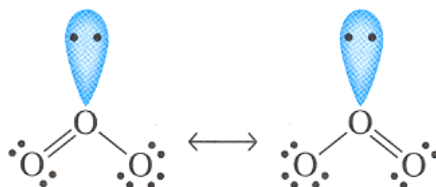
Datos estructurales de la molécula de Ozono

◆ Experimental

- Angulo O-O-O = 117°
- 2 Enlaces idénticos:
 - ✓ d(O-O) = 128pm (intermedio entre simple, 148pm, y doble, 121pm)

◆ Lewis + Predicción Modelo RPECV

- ✓ Orden de enlace 1,5
- Molécula angular



Enlaces σ en el O_3

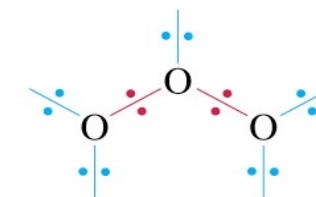
■ Formación de enlaces σ en O_3

◆ Cada átomo de oxígeno

- usa híbridos "sp²" (sp_xp_y) para el enlace O-O (plano xy)
- O terminales hibridación sp² (no es necesaria pero simplifica)
- cada oxígeno le queda un OA p_z disponible

■ De los 18 electrones de valencia se asignan:

- ◆ 4 e⁻ para enlaces sigma
- ◆ 10 e⁻ para los pares solitarios
- ◆ Quedan 4 electrones para los OM's π



❖ red de enlaces σ del O_3

Enlaces π en el O_3

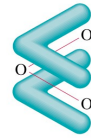
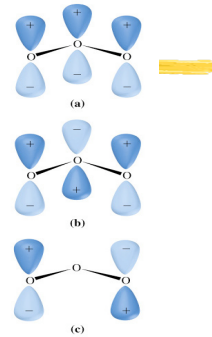
Formación de enlace π en O_3

- ◆ Cada átomo de oxígeno
 - dispone de un orbital atómico p_z para enlace π
- ◆ Solapamiento de 3 OA's generan 3 OM's
 - $\pi^b = \Psi p_{zA} + \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$
 - $\pi^* = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$
 - $\pi^{\text{no enlazante}} = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zC}$
- ◆ Ocupación de los orbitales π :
 - 2 electrones en el enlazante π^b
 - 2 electrones en el no-enlazante π^{nb}

$$\text{—} \quad \pi^* = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$$

$$\uparrow\downarrow \quad \pi^{\text{nb}} = \Psi p_{zA} - \Psi p_{zC}$$

$$\uparrow\downarrow \quad \pi^b = \Psi p_{zA} + \Psi p_{zB} + \Psi p_{zC}$$



(b) Delocalized π molecular orbital

$$\text{orden de enlace} = 1 + (1/2) = 1,5$$