

Teoría de Orbitales Moleculares

*Profesor Cátedra: Sr. Ricardo Letelier
Profesor Auxiliar: Magín Torres*

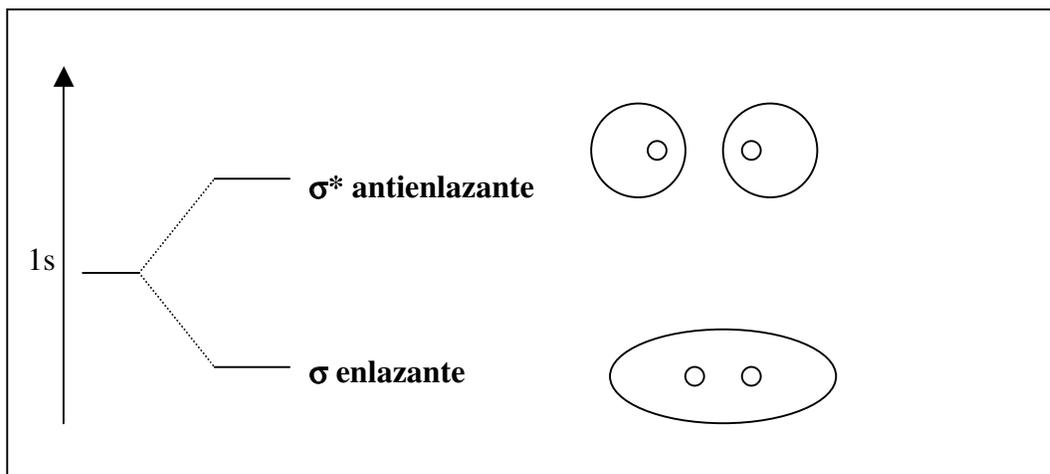
Los orbitales moleculares se forman por una combinación lineal de orbitales atómicos. Como los orbitales atómicos estaban definidos por una función de onda, las combinaciones entre ellos se tomarán como interferencias constructivas o destructivas. Ésto define tipos de orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes.

O.M. Enlazante	O.M. Antienlazante
Energía menor que el orbital de partida	Energía mayor que el orbital de partida
Interferencia constructiva	Interferencia destructiva
Genera Enlace Químico	Orbital Antienlazante (densidad electrónica baja entre núcleos)

La combinación de ciertos orbitales atómicos dará origen a diferentes tipos de orbitales moleculares.

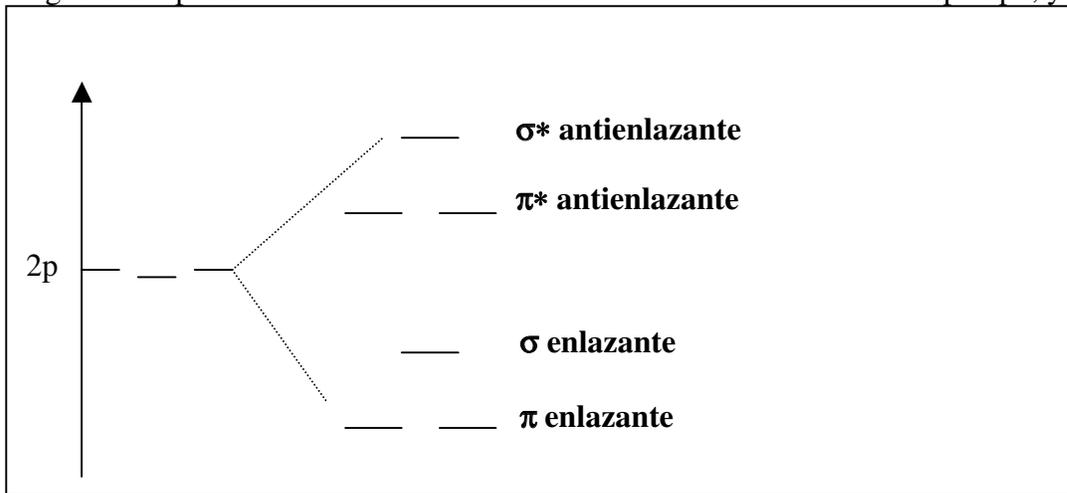
Orbitales tipo σ_s

Se generan a partir de una combinación lineal de dos orbitales atómicos tipo s.



Orbitales tipo π_p, σ_p

Se generan a partir de una combinación lineal de dos orbitales atómicos tipo np_x , y np_y .



*Nota importante: Después del Nitrógeno ($Z=7$) el orden entre orbitales enlazantes se invierte (primero viene el sigma y después el pi).

Tipos de Moléculas Diatómicas:

Homonucleares: Poseen los mismos núcleos (H_2, Li_2, O_2, N_2)

Heteronucleares: Poseen núcleos distintos ($HLi, CN, NO, CO, BN, LiH, HHe$)

Paramagnéticas: Poseen electrones desapareados, se ven afectadas por campos magnéticos.

$$m = \sqrt{n(n+2)}$$

Diamagnéticas: Poseen todos sus electrones apareados y no se ven afectadas por campos magnéticos ($m=0$).

Polares: Su vector momento dipolar es distinto de cero, son afectadas por campos eléctricos (Moléculas heteronucleares).

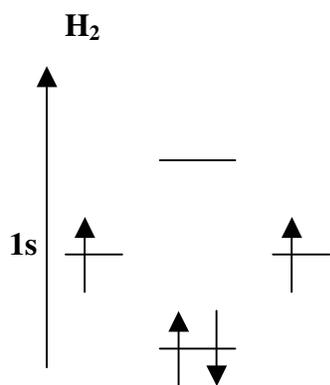
Apolares: Su vector momento dipolar es igual a cero, no se ven afectadas por campos eléctricos (Moléculas homonucleares).

Vector momento dipolar: Vector cuya magnitud está determinada por la diferencia de electronegatividades entre átomos, cuya dirección está definida por el ángulo definido por la geometría de la molécula y cuyo sentido está definido desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo.

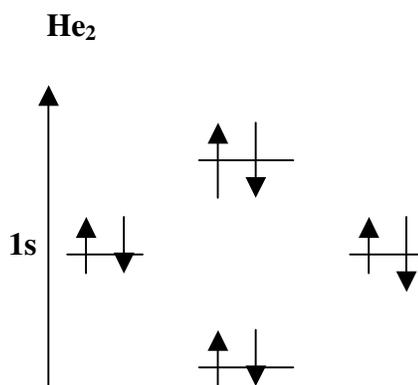
Orden de enlace: El orden de enlace determina el número de enlaces que tiene la molécula. En caso de ser cero, ésta no existe. Se calcula con la siguiente fórmula:

$$OE = \frac{1}{2} (n^{\circ} \bar{e} \text{ enlazantes} - n^{\circ} \bar{e} \text{ antienlazantes})$$

Moléculas Diatómicas Homonucleares

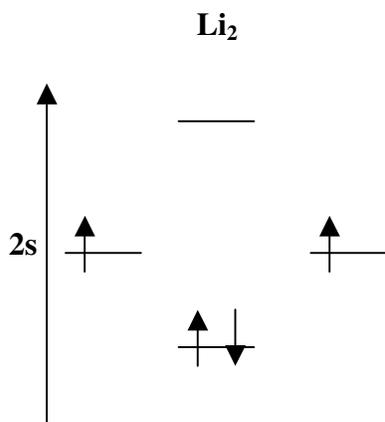


OE=1
diamagnética
 $\mu=0$

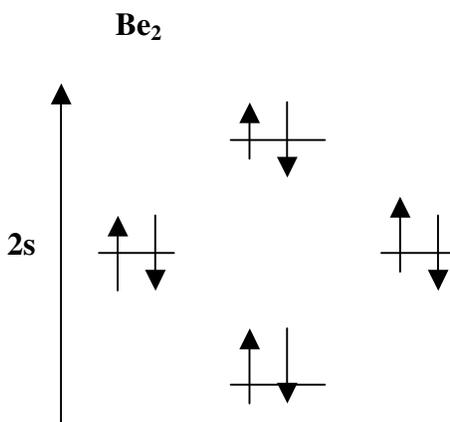


OE=0 (no existe)
diamagnética
 $\mu=0$

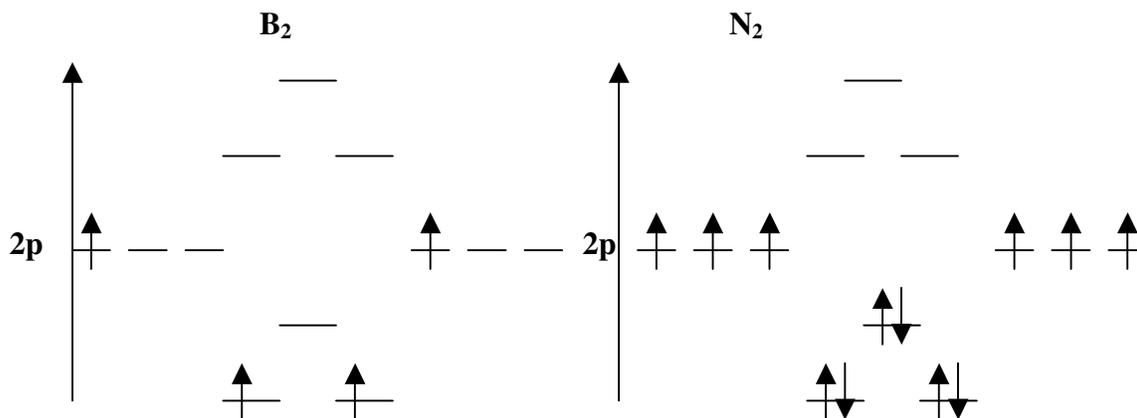
* Noten que las reglas para llenar los orbitales moleculares son las mismas de las de orbitales atómicos: Principio de mínima energía, principio de exclusión de Pauli, Regla de Hund.



OE: 1
diamagnética
 $\mu=0$

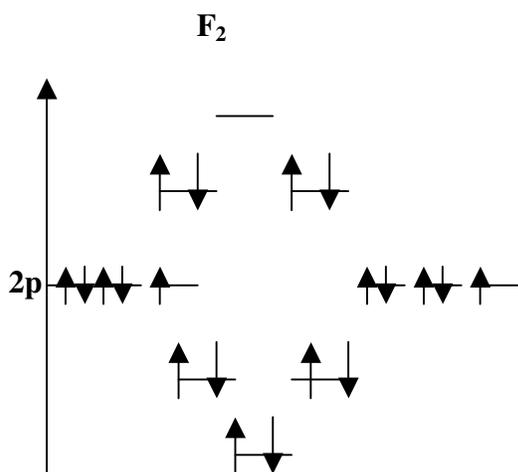


OE: 0 (no existe)
diamagnética
 $\mu=0$

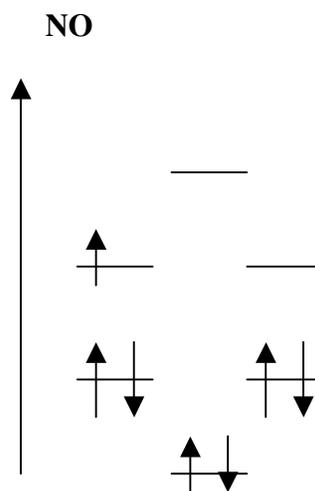


OE: 1
paramagnética
 $\mu=0$

OE: 3
diamagnética
 $\mu=0$

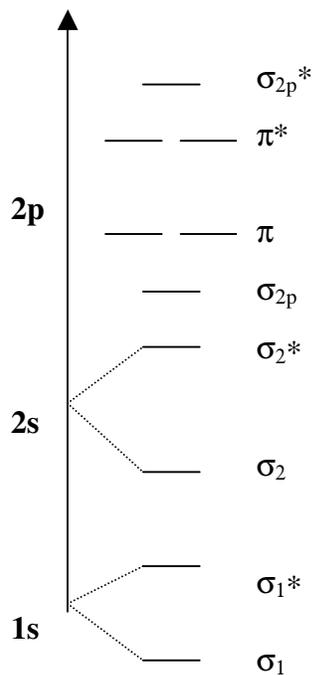


OE: 0.5
paramagnética
 $\mu=0$
 Ambos Flúor Otorgan 9 electrones



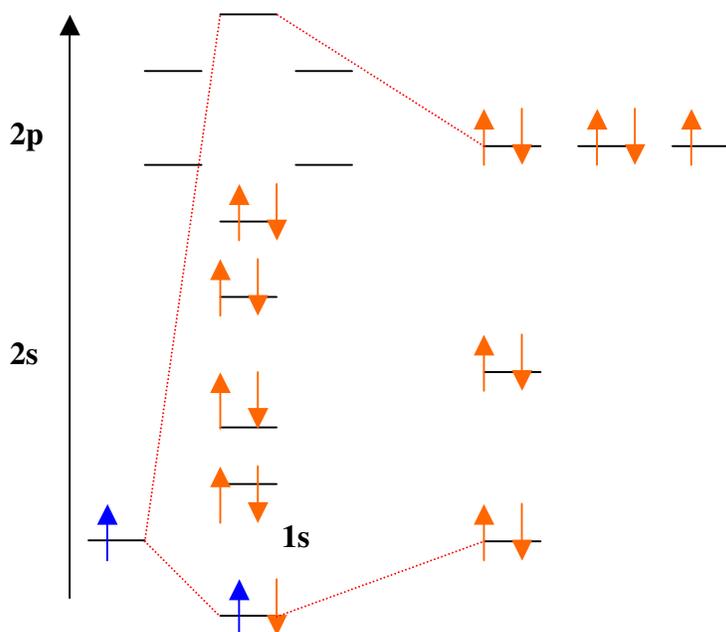
OE: 1.5
paramagnética
 $\mu > 0$
 En total se aportan (7+8) electrones, 7 del Nitrógeno y 8 del Oxígeno.

En general, la regla para llenar las moléculas es la siguiente...



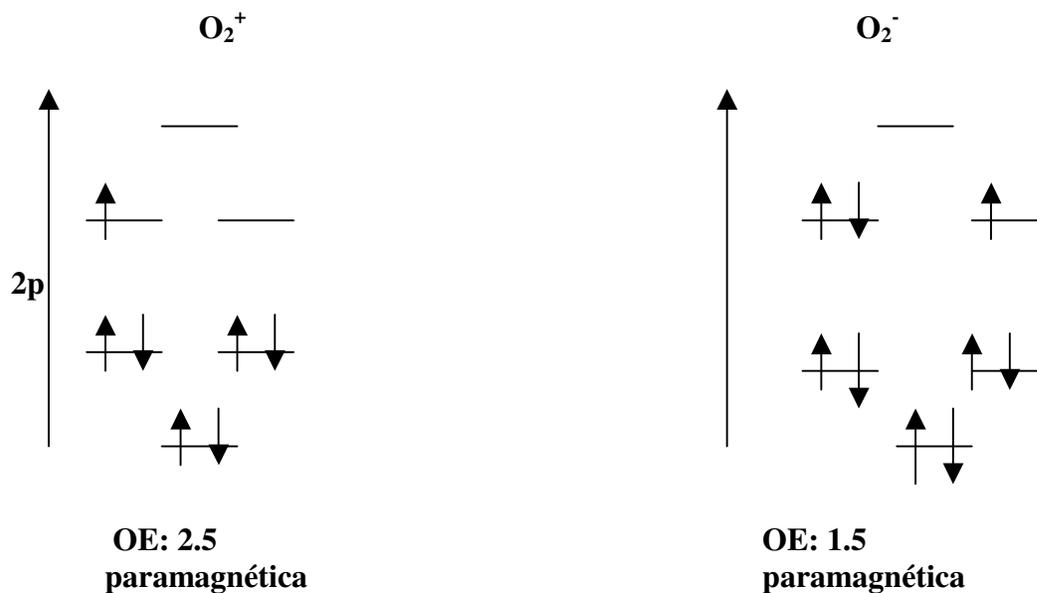
Más ejemplos...

HF (Ácido Fluorhídrico): El Flúor otorga 9 electrones y el Hidrógeno 1. Debemos llenar los OM con 10 electrones.



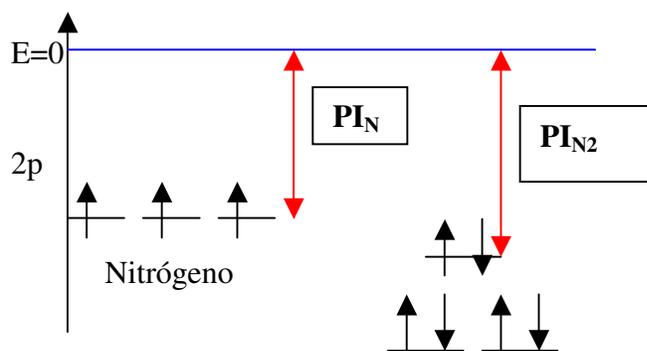
OE: $0.5 \cdot (6-4)=1$, Diamagnética y Momento dipolar distinto de cero.

Para moléculas con carga positiva, recuerden que se resta un electrón...
 Para moléculas con carga negativa, se agrega un electrón...

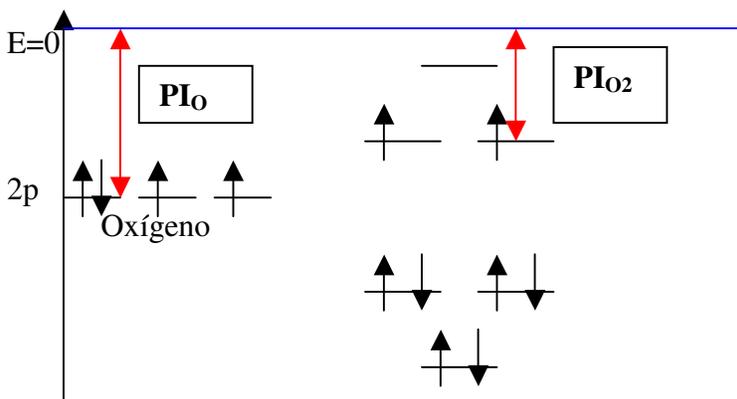


(P3 Examen 2004/1) El Potencial de Ionización del Oxígeno atómico es mayor que el PI del Oxígeno diatómico. A su vez el PI del Nitrógeno atómico es menor que el PI del Nitrógeno diatómico. Explique.

Solución: Hacemos el diagrama energético...



Recordemos que los orbitales enlazantes poseen MENOR energía que los orbitales de partida. Ahora para el Oxígeno...



Acá recordemos que los orbitales antienlazantes poseen MAYOR energía que los orbitales de partida.

Otros conceptos:

- El orden de enlace aparte de determinar el tipo de enlace que posee la molécula y saber si ésta existe o no. También nos entrega la longitud del tipo de enlace. A medida que el orden de enlace aumenta, la longitud de enlace disminuye. O sea un enlace triple es más corto que un enlace simple.
- La propiedad de paramagnetismo se puede aplicar a átomos... Por ejemplo, la configuración electrónica del Nitrógeno: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ posee electrones desapareados, por lo tanto el Nitrógeno atómico es paramagnético.

Suponga que el oxígeno diatómico puede ganar o perder 2 o más electrones. Con esto, ordene las moléculas de mayor a menor longitud de enlace.

$$O_2^{-2} = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^2 (\pi_{2py}^*)^2 OE = 1$$

$$O_2^- = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^2 (\pi_{2py}^*)^1 OE = 1.5$$

$$O_2 = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1 OE = 2$$

$$O_2^+ = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 OE = 2.5$$

$$O_2^{+2} = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 OE = 3$$

$$O_2^{+2} < O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{-2}$$

Científicos han descubierto un meteorito compuesto por elementos X,Y,M. Los datos que poseen los científicos son los siguientes...

- **M se ve afectado por campos magnéticos y su número de protones varía entre 18 y 20.**
- **El número de protones de X e Y varían entre 6 y 8.**
- **X₂ es diamagnética y X₂⁻ es menos estable que su forma neutra.**
- **XY es isoelectrónica con X₂⁺.**

Para M

Ar(Z=18) es diamagnético

K(Z=19) es paramagnético (sirve)

Ca(Z=20) es diamagnético.

M=K (Potasio).

X e Y pueden ser C, N u O.

C₂ es diamagnética

N₂ es diamagnética

O₂ es paramagnética (no sirve)

C₂⁻ no puebla orbitales antienlazantes (estable)

N₂⁻ puebla orbitales antienlazantes (inestable)

$$N_2^- = (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1$$

X=N (Nitrógeno)

N₂⁺ posee 13 electrones en su configuración...

NO posee 15 electrones

CN posee 13 electrones

Y=C (Carbono)