

# TEORIAS SOBRE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

## 11.1 GEOMETRÍA MOLECULAR.

### Modelo de Repulsión de Pares

¿Es posible a priori predecir la geometría de algunas moléculas simples? La respuesta es que en algunos casos si es posible si se dispone de alguna información preliminar, como la conectividad por ejemplo, es decir qué átomo esta unido con cual otro, pero en general las variables que gobiernan la geometría de una molécula son mucho mas complejas. Mediante cálculos muy complicados derivados de la teoría cuántica es posible hacer predicciones muy cercanas a la realidad. El criterio utilizado para decidir una estructura es que la configuración geométrica alcanzada sea aquella que produce la mínima energía total molecular. Tales métodos no tienen una aplicación práctica simple, sin embargo hay otros métodos conceptualmente muy simples y que proporcionan una idea cualitativa y útil de la estructura molecular.

En el capítulo anterior se aclaró que los enlaces de tipo covalente son en general localizados. Esto quiere decir que los electrones en estos enlaces ocupan regiones definidas del espacio. En 1957, R.J.Guillespie y R.S. Nyholm desarrollaron un modelo basado en criterios electrostáticos para predecir geometría de moléculas y que funciona bien aún en enlaces con carácter iónico. En este modelo, denominado de **Repulsión de pares de electrones de valencia (RPEV)**, la idea central es que los pares de electrones de valencia en torno a un átomo tienden a ubicarse en las posiciones que minimizan la repulsión electrostática entre ellos.

Un par de electrones en un enlace covalente y aquellos pares de electrones que no forman enlaces, a los que se conoce como **pares solitarios**, se encuentran mayoritariamente confinados a una región pequeña y bien definida del espacio (por esta razón se dice que los enlaces covalentes son direccionales).

Supondremos que en la molécula hay un átomo central al cual se hayan unidos los otros átomos y en torno a este átomo hay electrones confinados a enlaces y pares solitarios. Estos pares (o grupos de pares si hay enlaces múltiples) de electrones se repelen entre si y buscamos la disposición geométrica de estos pares en la cual esta repulsión es mínima. Se designa con la letra **A** al átomo central, con la letra **X** a los átomos que rodean a **A** y con la letra **E** a un par solitario.

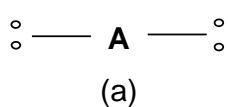
Para aplicar este modelo, empezamos por dibujar la estructura de Lewis de la molécula y seleccionamos el átomo central, luego se agrupan y cuentan los pares electrónicos que rodean al átomo central y se distinguen aquellos que pertenecen a un enlace con otros átomos (X) de los pares solitarios (E). Esto nos permite simbolizar la molécula en la forma



A continuación analizamos los posibles casos. En las figuras siguientes, la región que confina un par o grupo de pares de electrones la representamos por un lóbulo sombreado.

- **Dos pares o grupos de pares de electrones**

Dos pares de electrones sufren una repulsión mínima cuando se encuentran en lados opuestos del átomo central (fig.11.1). La molécula **AX<sub>2</sub>** por consiguiente es lineal.



Ejemplo

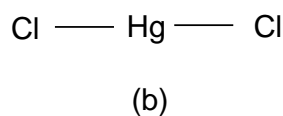
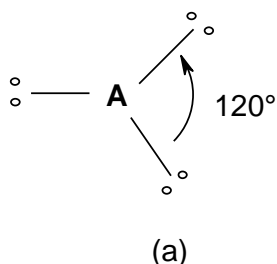


Figura 11.1

- **Tres pares o grupos de pares de electrones**

La repulsión mínima entre tres pares de electrones ocurre cuando éstos se sitúan en los vértices de un triángulo equilátero dejando al átomo **A** en el centro (fig.11.2a).

Si la molécula es del tipo **AX<sub>3</sub>**, la estructura es triangular plana y los enlaces se encuentran a 120°. Ejemplo: la molécula de trifluoruro de Boro (**BF<sub>3</sub>**).



Ejemplo

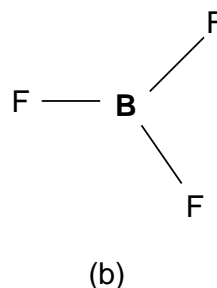


Figura 11.2a

Si la molécula es del tipo **AX<sub>2</sub>E**, es decir posee un par solitario, la estructura es doblada con un ángulo cercano a 120°. Ejemplo: cloruro de estaño(II) (**SnCl<sub>2</sub>**) ..

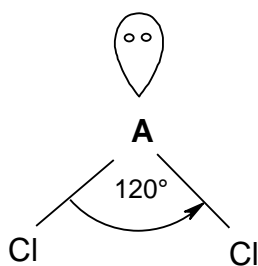


Figura 11.2b

- **Cuatro pares o grupos de electrones:**

La geometría óptima para la mínima repulsión entre cuatro pares se obtiene cuando los electrones se ubican en los vértices de un tetraedro. Cuando se forman enlaces, el ángulo entre ellos es de cercano a los 109° (el ángulo entre el centro del tetraedro y dos vértices). Se pueden dar varias situaciones:

1) la molécula es del tipo **AX<sub>4</sub>**, entonces la geometría molecular es **tetrahédrica**. Ejemplos de moléculas con esta estructura son Metano CH<sub>4</sub> (fig.11.3), también algunos iones como el ión Sulfato SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, el ión Clorato ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

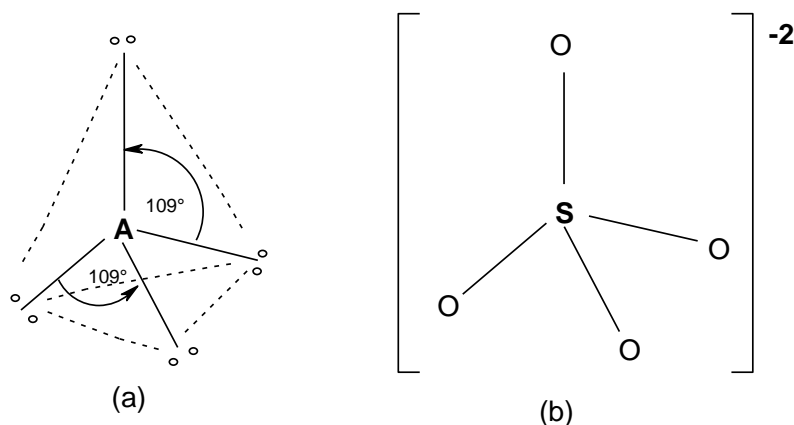


Figura 11.3

2) Si la molécula es del tipo **AX<sub>3</sub>E**, el par solitario apunta hacia un vértice del tetrahedro y la molécula presentará una estructura **trigonal piramidal**, con el átomo de **A** en el vértice (fig.11.4). Un ejemplo es la molécula de Amoníaco NH<sub>3</sub>. El ángulo experimental en NH<sub>3</sub> es de 107°, un poco menor que el ángulo tetrahédrico de 109°, lo que se podría explicar sobre la base de la repulsión que el par solitario ejerce sobre los enlaces.

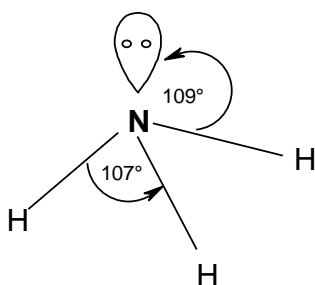


Figura 11.4

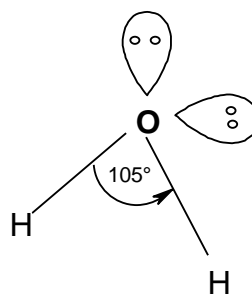


Figura 11.5

3) Si la molécula es del tipo **AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>**, la estructura de la molécula es angular puesto que los dos **pares solitarios no son "visibles"**. El ángulo debería ser de nuevo 109°. Un ejemplo lo constituye la molécula de agua H<sub>2</sub>O (fig. 11.5). El ángulo experimental en esta molécula es de sólo 105°. Que este ángulo sea menor aún que en amoníaco se explica en base a la mayor repulsión que existe entre los dos pares solitarios con los dos enlaces.

- **Cinco pares o grupos de pares**

En este caso la repulsión entre los pares es mínima cuando estos adquieren una geometría **trigonal bipyramidal** (dos pirámides de base triangular unidas por la base).

En esta geometría tres pares se ubican en el plano ecuatorial a  $120^\circ$ , y dos en el eje axial.

1) Un ejemplo de molécula **AX<sub>5</sub>** (fig.11.6) es la molécula PCl5.

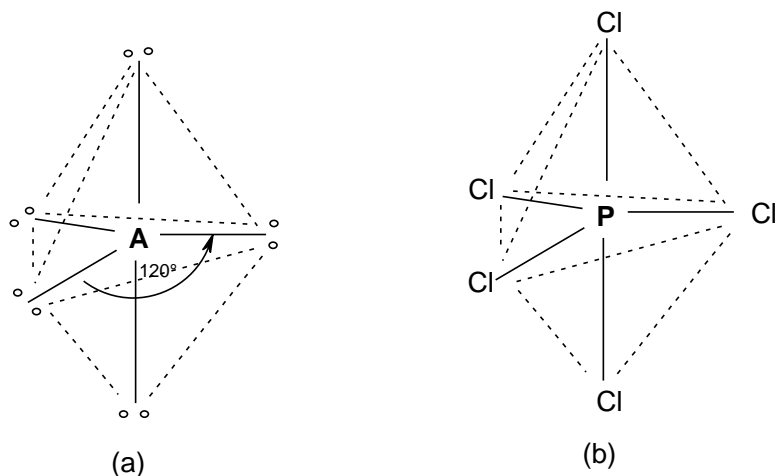


Figura 11.6

2) En una molécula tipo **AX<sub>4</sub>E**, el par solitario de electrones (no visible) tiene una repulsión mínima con los electrones de los enlaces, cuando se ubica en el plano ecuatorial. La molécula adquiere entonces una forma tetrahédrica deformada.

Por ejemplo la molécula de tetrafluoruro de azufre (SF4). En esta molécula el par solitario repele los electrones de los enlaces haciendo que el ángulo axial sea de  $173^\circ$  en lugar de  $180^\circ$  y el ángulo ecuatorial de  $102^\circ$  en lugar de  $120^\circ$ .

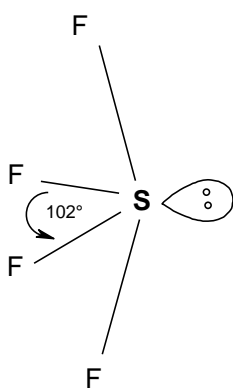


Figura 11.7

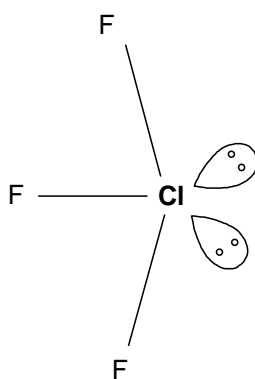


Figura 11.8

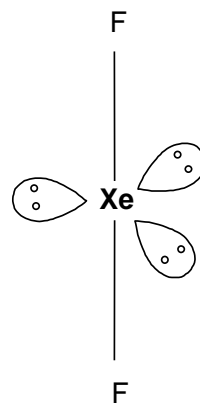


Figura 11.9

3) En una molécula tipo **AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>** nuevamente los pares solitarios tienden a ubicarse en posiciones ecuatoriales y la forma geométrica para esta molécula es en forma de una letra **T** (fig.11.8). Un ejemplo de este tipo de molécula es el trifluoruro de cloro (ClF3).

en esta molécula el ángulo axial F-Cl-F de  $174^\circ$ , es también menor que  $180^\circ$  debido nuevamente a la repulsión de estos enlaces con los pares solitarios ecuatoriales.

4) En una molécula **AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>** y debido a que los pares solitarios siempre tienden a ubicarse en posiciones ecuatoriales, la forma de la molécula es necesariamente lineal (fig.11.9). Un ejemplo de molécula de este tipo es el difluoruro de Xenón (XeF<sub>2</sub>).

- **Seis pares o grupos de pares**

Seis pares de electrones minimizan su interacción cuando se ubican en los vértices de un octaedro. La geometría **Octahédrica** puede visualizarse como dos pirámides regulares de base cuadrada pegadas por las bases. Todas las distancias son iguales y todos los ángulos entre pares de enlaces adyacentes es de  $90^\circ$  como en el cubo.

1) Un ejemplo de molécula **AX<sub>6</sub>** (fig. 11.10) es la molécula de hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>).

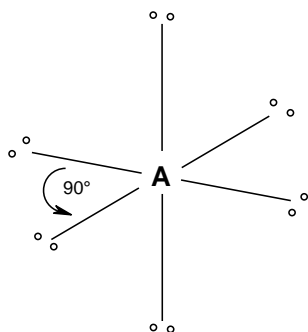


Figura 11.10

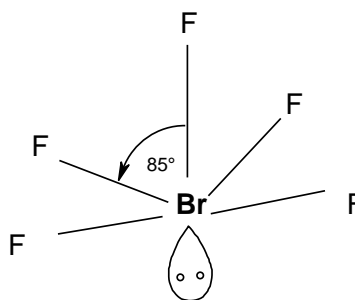


Figura 11.11

2) En una molécula tipo **AX<sub>5</sub>E** (fig. 11.11) con un sólo par solitario y debido a que todas las direcciones a partir del átomo central son idénticas, el par solitario puede estar dirigido hacia cualquier vértice. La forma de la molécula es la de una pirámide de base cuadrada. Un ejemplo de molécula de este tipo es el pentafluoruro de bromo (BrF<sub>5</sub>). En esta molécula, debido a repulsión del par con los enlaces ecuatoriales el ángulo **F<sub>axial</sub> — Br — F<sub>ecuatorial</sub>** es de solamente  $85^\circ$ , menor que los  $90^\circ$  del octaedro.

3) En una molécula tipo **AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>** (fig. 11.12), los pares solitarios de electrones, mucho más voluminosos que los electrones de un enlace, se ubican en las posiciones axiales en lados opuestos al átomo central. En esa configuración, la repulsión total es mínima. La molécula adquiere la forma cuadrada plana de la figura 11.12. Un ejemplo de moléculas de este tipo es el ión tetrfluoruro de yodo (IF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

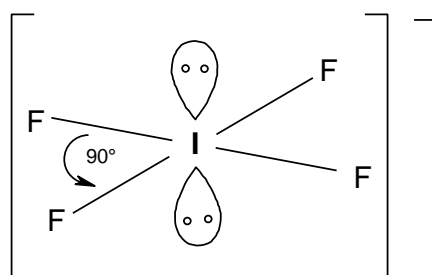


Figura 11.12

Al analizar estructuras simples por este método, hemos considerado un par o un grupo de pares (en el caso de enlaces múltiples debido) a que estos tienden a ocupar la misma región entorno al átomo central. Algo se puede decir sin embargo sobre las repulsiones entre grupos y sus consecuencias sobre los ángulos. Los enlaces dobles y triples son mas voluminosos y no solamente confinados **entre** átomos y por consiguiente se repelen mas fuertemente con un par solitarios que lo haría un enlace simple.

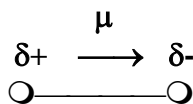
El modelo es aplicable también a moléculas mas complejas con varios átomos centrales. Se puede pensar en la molécula como formada por varios fragmentos y analizar cada entorno por separado. De este modo se pueden originar estructuras en cadenas o cíclicas.

### Polaridad de enlace y Polaridad de Moléculas Poliatómicas

Vimos anteriormente que la electronegatividad  $\chi$  de un átomo estaba relacionada con la facilidad con que un átomo tiende a atraer electrones en una molécula. Las escalas de electronegatividades relativas, nos permiten comparar esta capacidad cada átomo en relación a la de otro.

Cuando se forma una molécula diatómica a partir de átomos que tienen muy diferentes electronegatividades, es natural que se produzca asimetría en la distribución de electrones en la dirección del eje internuclear  $Z$ . Se generará una densidad de carga  $\delta^-$  en torno al átomo mas electronegativo y una carga  $\delta^+$  en torno al menos electronegativo (o más electropositivo), ambas cargas separadas por la distancia internuclear  $R_0$ .

Si tenemos una distribución de cargas asimétricas en el espacio, definimos el **Momento dipolar eléctrico**  $\mu$  a la suma vectorial del producto de estas cargas por distancias a un origen de coordenadas  $\mu = \sum q_i R_i$ . El vector  $\mu$  apunta en la dirección de las cargas positivas a las negativas. En el caso de una molécula diatómica, ubicamos el origen en el centro de la molécula ( $R_0/2$ )



Para moléculas diatómicas es simplemente  $\mu = |\delta| R_O$ . El momento dipolar eléctrico se mide en **Debye**, (un Debye=  $10^{-18}$  ue.cm).

Las moléculas se dicen ser **polares** cuando poseen un dipolo eléctrico responden a o interactúan con un campo eléctrico ya sea externo o producido por otras moléculas como se muestra en la figura 11.13.

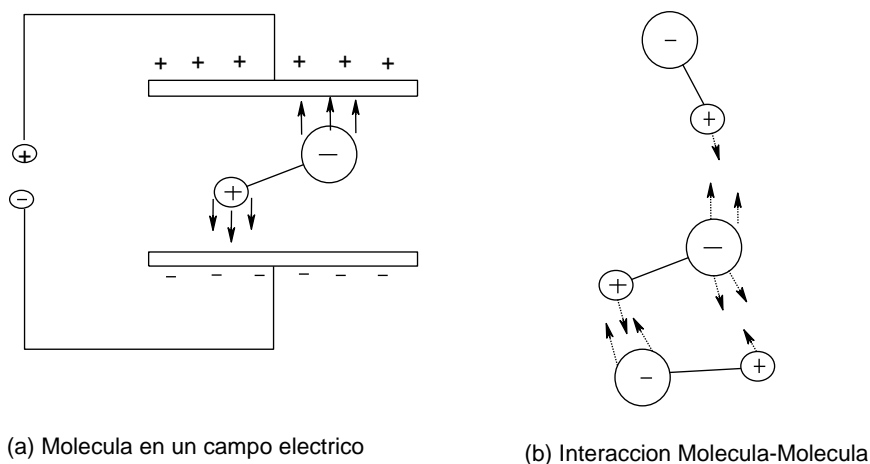


Figura 11.13

La polaridad de los enlaces en las moléculas determina su carácter iónico y tiene gran incidencia en su propiedades físicas y químicas. Una molécula **homuclear** formada por dos átomos iguales es apolar, no tiene momento dipolar eléctrico por simetría. La polaridad de moléculas **heteronucleares** es variable depende de las diferencias de electronegatividades y estas moléculas pueden formar compuestos iónicos.

El conocimiento de la geometría espacial de una molécula y de las electronegatividades de los átomos constituyentes, permite establecer fácilmente si una molécula es polar o no.

En la figura 11.14, cada enlace CO tiene un momento dipolar que apunta hacia el Oxígeno. Como la molécula es lineal, el momento resultante  $\mu=0$ .

Para el agua por otra parte, debido a que la molécula es doblada, la suma vectorial de los momentos  $\mu_{OH}=1.51$  D en cada enlace que forman un ángulo de  $104^\circ$  da origen a un momento dipolar  $\mu=1.84$  D en la dirección del Oxígeno.

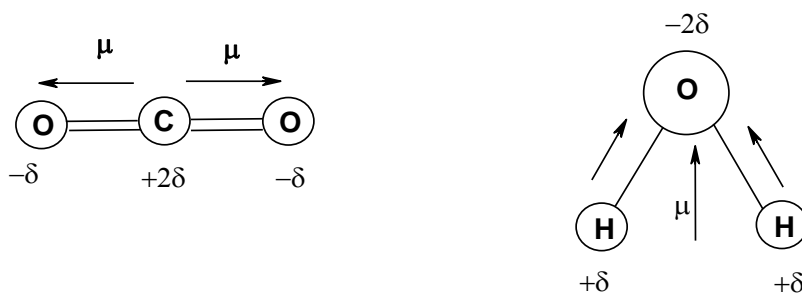
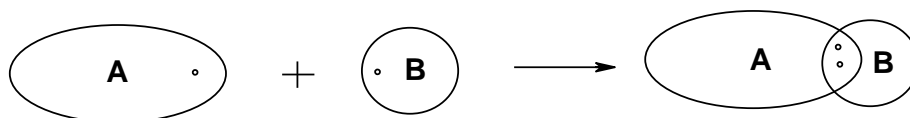


Figura 11.14

## 11.2.- LA TEORÍA DEL ENLACE-VALENCIA

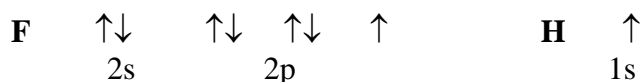
Hay dos formas de enfocar el enlace químico, ambos basados en la teoría cuántica. Uno de ellos es la teoría del **Orbital Molecular** en la cual la principal característica es la de considerar una molécula como un conjunto de núcleos y electrones que se ubican en orbitales que se extienden por toda la molécula. El otro enfoque es la teoría del **Enlace-Valencia (EV)**.

En el método del Enlace-Valencia, el postulado básico es que en la formación de un enlace covalente, **se traslapa un orbital de cada uno de los átomos que se enlazan y un par de electrones quedan "compartidos" en la región de traslapo**. De este modo se produce un aumento de la densidad electrónica a lo largo del eje que une ambos átomos. La fuerza del enlace así formado, es proporcional a la magnitud del traslapo. Esto es equivalente a decir que los átomos en la moléculas tienden a ubicarse de manera de maximizar el traslapo.



Normalmente cada átomo proporciona uno de los electrones para el enlace, es decir cada átomo que se enlaza tiene orbital atómico semi-lleño, o lo que es lo mismo, con un electrón desapareado. Esto no siempre es así, pues hay casos en que los dos electrones que forman el enlace los proporciona un sólo átomo. Cuando esto ocurre se dice que el enlace es **Dativo** o **Covalente Coordinado**.

Consideremos la formación de una molécula como H—F. Al observar la capa de valencia del flúor y del hidrógeno



se encuentra que el Flúor posee un orbital 2p ocupado con un sólo electrón que puede en consecuencia formar enlace con Hidrógeno por traslapo con el orbital parcialmente lleno 1s de este último. La teoría predice correctamente entonces la existencia de la molécula HF.

Consideremos un segundo ejemplo. Las molécula de agua H<sub>2</sub>O y de amoníaco NH<sub>3</sub> y examinemos sus capas de valencia



de acuerdo con el método de enlace-valencia, el Nitrógeno debe poder formar enlaces con tres átomos de Hidrógenos y el Oxígeno con dos. En otras palabras, la teoría EV predice la existencia de las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O correctamente.



Los orbitales  $2p$  forman ángulos de  $90^\circ$  entre ellos, así es que se espera que la molécula  $\text{NH}_3$  tenga forma piramidal con el átomo de nitrógeno en el vértice y que la molécula  $\text{H}_2\text{O}$  tenga forma angular. Todos los ángulos entre los enlaces, en ambos casos, de  $90^\circ$ . En la figura 11.15<sup>a</sup> se muestra la formación de estas moléculas por traslapo de los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  semillenos del átomo central con el orbital  $1s$  de átomos de hidrógeno que se aproximan en las direcciones X, Y y Z respectivamente.

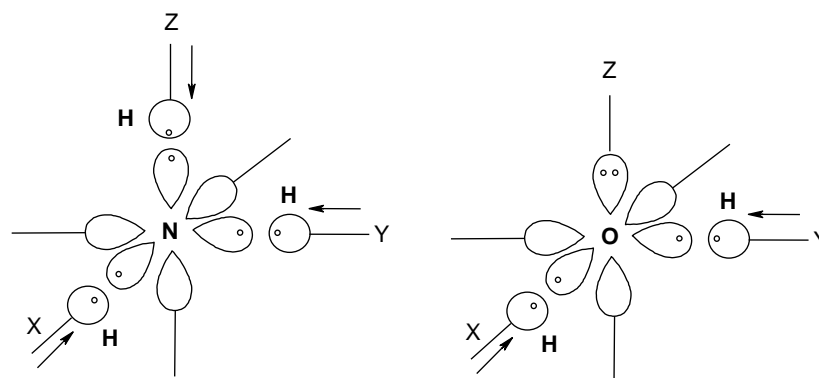


Figura 11.15a

Lo anterior parece una buena predicción y un éxito del método, porque experimentalmente se ha observado la forma piramidal para  $\text{NH}_3$  y angular para  $\text{H}_2\text{O}$ . (figura 11,15b) Sin embargo, los ángulos observados son  $109^\circ$  y  $105^\circ$  respectivamente. Esta diferencia en los ángulos es demasiado grande y difícil de explicar sobre la base de repulsión entre los hidrógenos, que por diferencia de electronegatividad adquieren una carga positiva.

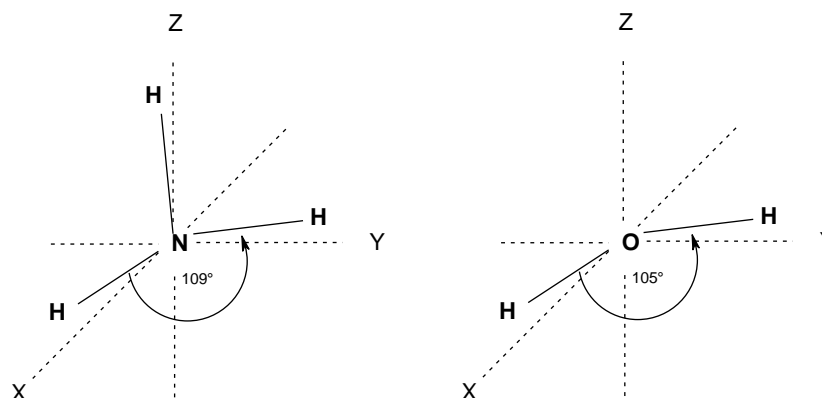
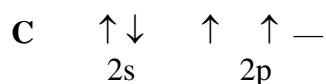


Figura 11.15b

El uso de orbitales atómicos puros en el método de enlace valencia resulta más catastrófico aún cuando se examina el enlace en Carbono. En el estado fundamental su capa de valencia es



De acuerdo a esta distribución de electrones, se esperaría que Carbono formara dos enlaces con Hidrógeno y en tal caso, la estructura de la molécula debería ser doblada (similar al caso del  $\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, la especie  $\text{CH}_2$  **no existe** (existe en la forma de un radical muy inestable); en cambio, se sabe que el Carbono forma con hidrógeno el compuesto  $\text{CH}_4$  (Metano) en el cual, experimentalmente se ha determinado que los cuatro enlaces son **equivalentes**, es decir tienen la misma energía de enlace y que la estructura geométrica del Metano es **tetrahédrica**.

La solución a este dilema se encuentra en la teoría cuántica y en el significado y características de lo que denominamos como un orbital atómico.

## Orbitales híbridos

Para poder explicar la estructura del  $\text{CH}_4$  y las diferencias geométricas en  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  dentro del contexto del método del enlace-valencia, es necesario recordar que las soluciones de la ecuación de Schrödinger  $\Psi_{nlms}$  son funciones matemáticas. La función al cuadrado nos representaba una distribución de probabilidad o de densidad electrónica, pero las funciones solas no tienen un significado físico, son sólo eso, funciones matemáticas y como tales las podemos combinar para generar otras funciones matemáticas con propiedades diferentes.

Como la energía, en un átomo hidrogenoide, sólo depende de el número cuántico principal **n**, entonces cualquier combinación lineal dentro del grupo de funciones con el mismo **n**, por ejemplo el grupo de orbitales (2s,2p) ó el grupo (3s,3p,3d) sigue, en principio, siendo una autofunción de la ecuación de Schrödinger con el mismo valor de energía. La ventaja es que estas combinaciones lineales de orbitales, que llamamos **orbitales híbridos**, tienen propiedades direccionales, **las que nosotros queramos darles**, que permiten explicar la estructura geométrica de muchas moléculas.

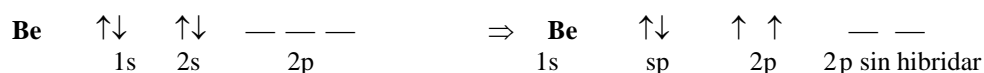
## Híbridos sp

Consideremos la molécula de Hidruro de Berilio,  $\text{BeH}_2$ . Experimentalmente se ha determinado que se trata de una molécula lineal, de la forma  $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$ .

Si examinamos la capa de valencia del átomo de Berilio, notamos que su estructura electrónica es de capa cerrada ( $1s^2 2s^2$ ) y por lo tanto, de acuerdo a la teoría EV, no podría formar enlaces.

Para formar dos enlaces covalentes equivalentes con H, el átomo de Be debe mostrar dos orbitales semillenos o con electrones no apareados, más aún, para que la molécula sea lineal, estos orbitales deben estar en lados opuestos del átomo Be.

Lo anterior es posible de conseguir creando un par de nuevos orbitales, formados mediante una combinación lineal del orbital 2s con el orbital 2p que apunta en la dirección del átomo de Hidrógeno. Estos dos nuevos orbitales se denominan **híbridos sp** y son completamente equivalentes. Luego redistribuimos los dos electrones que se encontraban en el orbital 2s, colocando un electrón en cada uno de los orbitales híbridos. Esquemáticamente, representamos este proceso de la siguiente manera



Si escogemos el eje Z como eje internuclear, haremos participar el orbital  $2p_z$  y el  $2s$  en la hibridación, los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  permanecen sin hibridar.

Un orbital híbrido formado como una combinación lineal de un orbital tipo **ns** y uno tipo **np** se denomina un híbrido **sp**. La forma matemática de estos orbitales híbridos queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} sp_1 &= 2s + 2p_z \\ sp_2 &= 2s - 2p_z \end{aligned} \quad (11.1)$$

La figura 11.16 muestra esquemáticamente la forma de los híbridos luego de hacer tal combinación:

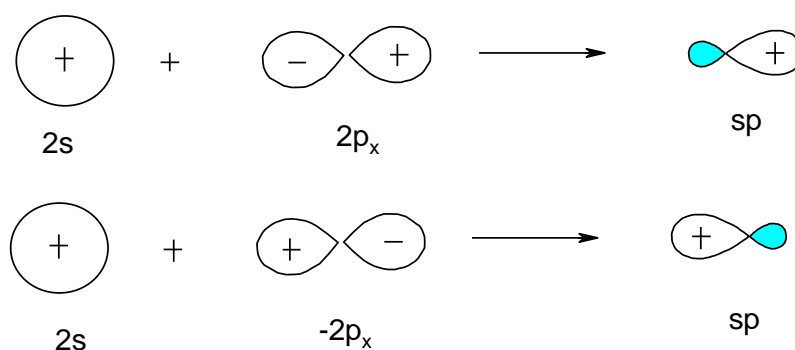


Figura 11.16. Híbridos sp

Note en esta figura, que en las regiones en que las funciones  $2s$  y  $2p$  tienen la misma fase (mismo signo), la combinación refuerza la función resultante. Por contrario, en las regiones en que se combinan con distinta fase, las funciones se aniquilan entre sí y en estas regiones, la función resultante da como resultado una pobre o muy pequeña densidad electrónica. Al hacer la combinación de un orbital  $2s$  alternativamente con  $+2p_z$  y luego con  $-2p_z$ , los orbitales resultantes apuntan en direcciones opuestas del eje internuclear.

La formación de enlaces con estos orbitales híbridos **sp** da origen a una **molécula lineal**.

## Híbridos $sp^2$

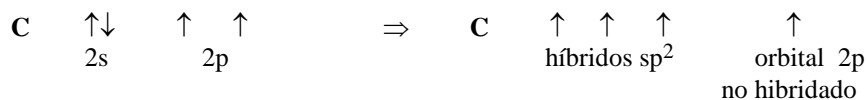
En un híbrido  $sp^2$ , tomamos el orbital **ns** y dos orbitales **np**, es decir tres funciones matemáticas linealmente independientes, para formar tres orbitales híbridos hechos también como combinaciones lineales independientes. Las combinaciones lineales que da como resultado los orbitales que se muestran en la figura 11.17 tienen la siguiente forma matemática

$$\begin{aligned} sp_1^2 &= 2s + 2p_x \\ sp_2^2 &= 2s + \cos(120^\circ) 2p_x + \sin(120^\circ) 2p_y \\ sp_3^2 &= 2s + \sin(120^\circ) 2p_x + \cos(120^\circ) 2p_y \end{aligned} \quad (11.2)$$

Puede verse fácilmente que estos orbitales híbridos se encuentran todos en el plano XY y están orientados a  $120^\circ$  uno con respecto a otro.

Un ejemplo típico de este tipo de hibridación se da en el enlace en la molécula de Etileno  $C_2H_4$ .

Representamos esquemáticamente la formación de híbridos en Carbono de la siguiente manera:



Estos orbitales híbridos se escogen todos en un plano y apuntando hacia los vértices de un triángulo equilátero como se muestra en la siguiente figura.

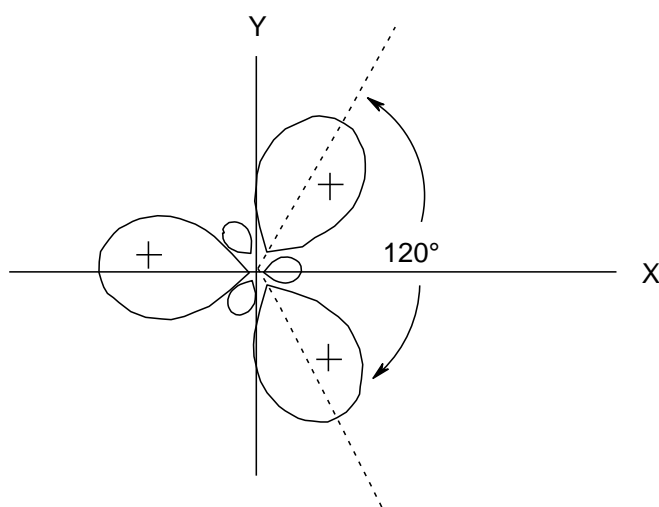


Figura. 11.17

En el ejemplo dado para carbono, queda un orbital **p** semilleno que puede también formar un enlace, por ejemplo por traslape con otro orbital **p** paralelo de otro átomo de Carbono adyacente que tenga la misma hibridación  $sp^2$ . Este enlace, por ser perpendicular al plano de los híbridos  $sp^2$  será de naturaleza diferente. Este tipo de enlace se le denomina **enlace  $\pi$** .

Si acercamos dos átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  se formará un enlace  $\sigma$  (sigma) entre híbridos  $sp^2$  (ver figura 11.18a) y un enlace  $\pi$  entre los orbitales **p** (figura

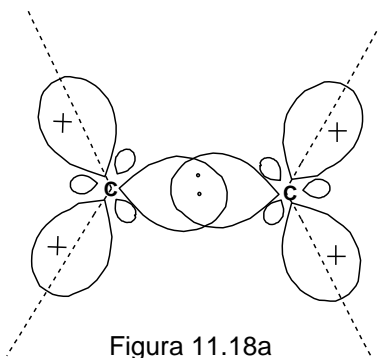


Figura 11.18a

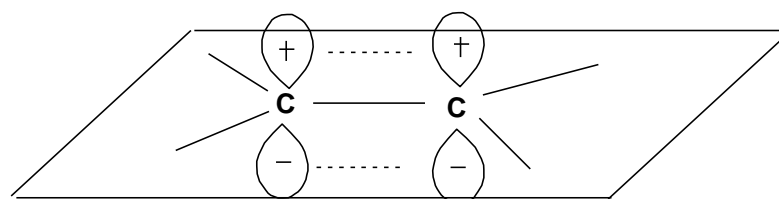


Figura 11.18b

### Híbridos $sp^3$

Volviendo al problema de la estructura del metano  $CH_4$ , la estructura tetrahédrica se puede explicar si se construyen 4 orbitales híbridos, equivalentes y orientados en la dirección de los vértices de un tetrahedro, mediante una combinación lineal de el orbital  $2s$  con los tres orbitales  $2p$ . Esta combinación se representa esquemáticamente de la siguiente manera:



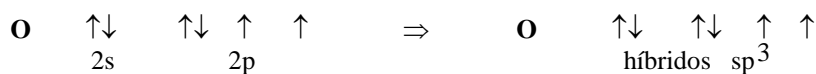
La forma matemática de estos híbridos, bastante simple, es como sigue:

$$\begin{aligned}
 sp_1^3 &= 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z \\
 sp_2^3 &= 2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z \\
 sp_3^3 &= 2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z \\
 sp_4^3 &= 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z
 \end{aligned}
 \tag{11.3}$$

Estos orbitales híbridos dan origen a una molécula tetrahédrica, con cuatro enlaces totalmente equivalentes, como se aprecia en las ecs.(11.3). (ver fig.11.19a)

También es posible explicar mediante esta hibridación la geometría de la molécula de agua. Vimos que el ángulo en  $H_2O$  es de  $105^\circ$ , lo que sugiere que éste está mucho mas cerca del ángulo tetrahédrico ( $109^\circ$ ) que el que forman entre sí dos orbitales  $p$  ( $90^\circ$ ).

Si utilizamos orbitales híbridos  $sp^3$  para explicar el enlace en  $H_2O$ , tendremos para el oxígeno la siguiente distribución de electrones en los orbitales híbridos:



como el Oxígeno tiene 6 electrones de valencia, deberán quedar dos orbitales híbridos llenos que no participan en enlace y permanecen como **pares solitarios** y dos semillenos que son los responsables de la formación de dos enlaces, como se muestra en la figura

11.19b. La molécula por lo tanto debería ser doblada con un ángulo de  $109^\circ$ . Existe, por lo demás, una fuerte repulsión entre los dos pares solitarios y los electrones localizados en los enlaces, lo que tiende a cerrar un poco este ángulo. De acuerdo a este análisis, el ángulo esperado debe ser menor que los  $109^\circ$ , un resultado concordante con el experimental.

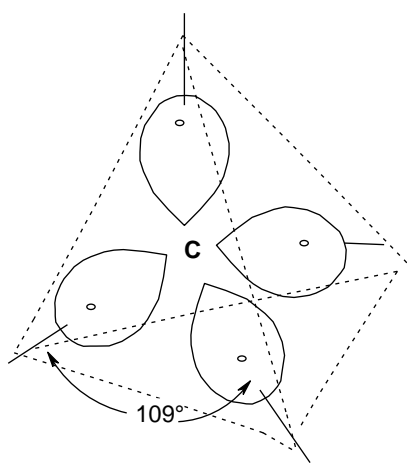


Figura 11.19a  
Híbridos  $sp^3$

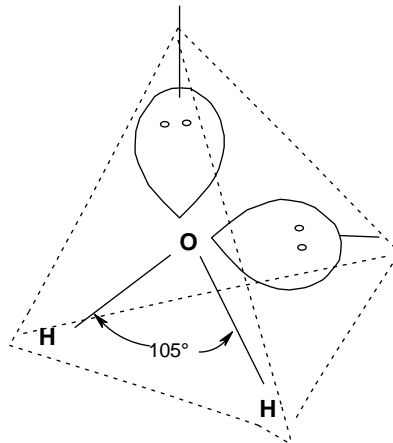


Figura 11.19b  
Hibridación  $sp^3$  en  $H_2O$

### Híbridos $dsp^2$

Existe otra manera de obtener 4 enlaces equivalentes pero con una geometría molecular cuadrada plana, es decir que los cuatro enlaces apunten en la dirección de los vértices de un cuadrado.

Para conseguir una geometría plana, resulta evidente de la discusión anterior, que los orbitales atómicos  $s$  y  $p$  a mezclar de los mismos que dan origen a una hibridación del tipo  $sp^2$  (por ejemplo  $3s$  con  $3p_x$  y  $3p_y$ ) además de orbitales tipo  $d$  que se encuentren en el plano  $XY$  (por ejemplo los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ). La combinación lineal de estos orbitales da como resultado 4 orbitales híbridos que apunten en la dirección de los vértices de un cuadrado (fig. 11.20)

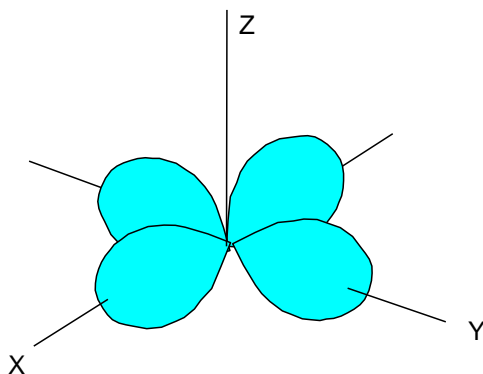


Figura 11.20  
Hibridación  $dsp^2$

### Híbridos $dsp^3$

Los elementos Azufre, Selenio y Teluro forman con Flúor o Cloro los respectivos tetrahalogenuros de geometría muy particular. Para tener un compuesto como  $TeCl_4$  ó  $SF_4$ , se necesitan 4 orbitales híbridos semillenos. Debido a que los elementos de este grupo tienen 6 electrones en su capa de valencia, claramente la hibridación  $sp^3$  es insuficiente porque deja sólo dos orbitales semillenos que podrían participar en enlace (ver el ejemplo de la molécula de  $H_2O$ ).

Para obtener un mayor número de orbitales híbridos y acomodar mas electrones es necesario incorporar los orbitales **d** en el esquema de hibridación. Por ejemplo para obtener 5 híbridos con simetría **Trigonal bipyramidal** (dos pirámides de base triangular unidas por las bases), se puede utilizar un orbital **d** (por ejemplo el  $dz^2$ ). Este proceso lo representamos esquemáticamente de la siguiente manera:



En el compuesto Tetrafluoruro de Azufre ( $SF_4$ ), hay formación de un par solitario. Este par solitario tenderá siempre a ubicarse de manera de minimizar la repulsión con los electrones de los enlaces, lo que ocurre en el plano ecuatorial, como en el ejemplo que se muestra en la figura 11.21b para el  $TeCl_4$ . La molécula resultante exhibe entonces una geometría similar a la de un tetraedro distorsionado.

Compuestos con 5 enlaces equivalentes en hibridación  $dsp^3$  y simetría trigonal bipyramidal lo forman típicamente también elementos que tienen 5 electrones en su capa de valencia. En el ejemplo de la figura 11.21a, se muestra la geometría de la molécula  $PCl_5$ .

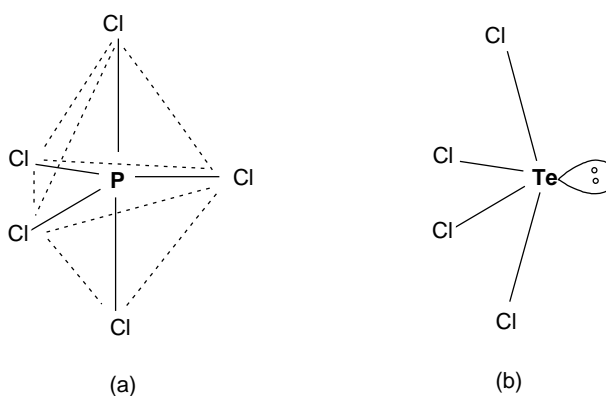


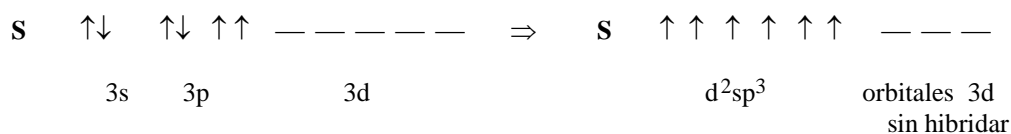
Figura 11.21

### Híbridos $d^2sp^3$

Como último ejemplo, consideremos la molécula Hexafluoruro de Azufre ( $SF_6$ ). La geometría de esta molécula se sabe experimentalmente que es octaédrica, es decir, 6 enlaces de igual longitud dirigidos hacia los vértices de un cubo.

Recordemos que el Azufre tiene 6 electrones de valencia. Para formar 6 enlaces covalentes equivalentes se debe disponer de 6 orbitales híbridos semillenos. Estos

híbridos se logran mediante la combinación de el orbital **3s** con los 3 orbitales **3p** mas 2 orbitales **3d** (por ejemplo los orbitales **dz<sup>2</sup>** y **dx<sup>2-y<sup>2</sup></sup>**), lo que representamos esquemáticamente a continuación



La geometría de la molécula SF<sub>6</sub> se muestra en la figura 11.22.

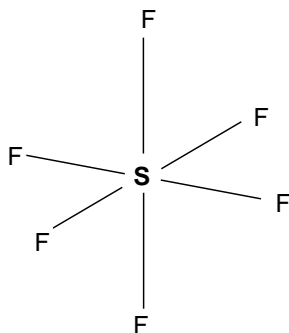


Figura 11.22

En moléculas en las que el átomo central tiene un gran número de electrones (ejemplos donde no se cumple la regla del octeto), como en la molécula Pentafluoruro de yodo (IF<sub>5</sub>) y en el ión [ICl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> el número de electrones alrededor del Yodo es 12 y debido al número de enlaces formados se espera la aparición de pares solitarios. Como ya lo hemos visto, los pares solitarios se tienden a ubicarse de manera de minimizar la repulsión con los enlaces.

En el caso de la simetría **cúbica**, un **par solitario** da origen a una geometría molecular tetrahédrica irregular, con la forma de una pirámide irregular de base cuadrada. Un ejemplo de esta geometría se da en la molécula IF<sub>5</sub> como se muestra en la figura 11.23a. Un **segundo par solitario** en simetría cúbica, adopta la geometría axial, que es la que produce la menor interacción par-enlace. La geometría de la molécula resulta ser cuadrada plana (compare con la hibridación **dsp<sup>2</sup>**). Esta geometría la presenta el ión [ICl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> como se muestra en la figura 11.23b.

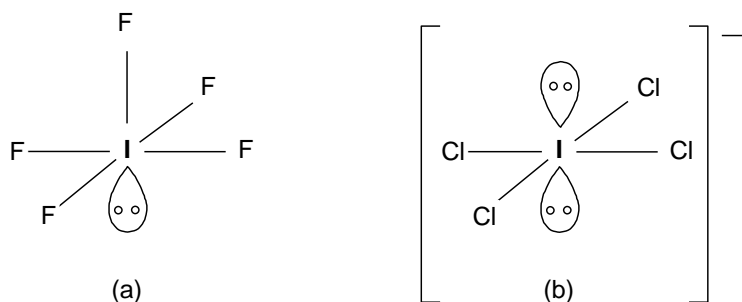


Figura 11.23



### Enlace Valencia en Benceno. Orbitales Localizados.

Una de las moléculas más importante en química estructural es el hexágono plano de átomos de carbono  $C_6H_6$  conocido como Benceno. En esta molécula, cada átomo de carbono tiene hibridación  $sp^2$ . Los seis átomos de Carbono unidos mediante estos orbitales híbridos forman el **esqueleto plano** de enlaces  $\sigma$ . El enlace en cada carbón consiste en dos enlaces Carbono—Carbono de tipo  $\sigma$  y un enlace también tipo  $\sigma$  Carbono—Hidrógeno como se muestra en la figura 11.24.

Además de los enlaces descritos en Benceno, hay en cada Carbono un electrón en un

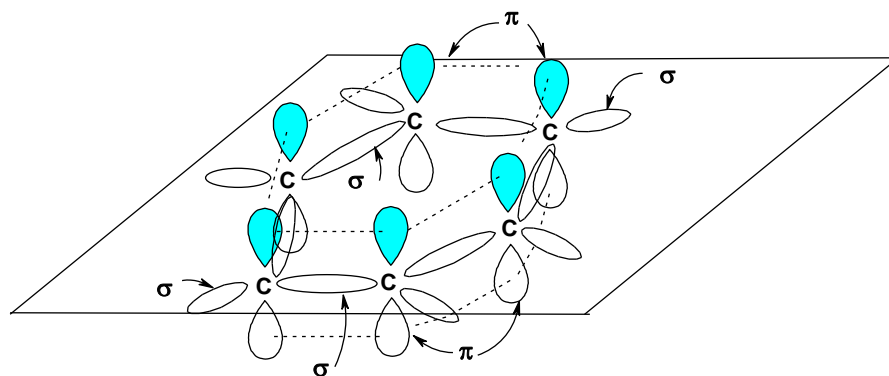


Figura 11.24

orbital **2p** no hibridado y que es perpendicular al plano de la molécula. Mediante traslape de estos orbitales **p**, es posible en principio construir tres enlaces  $\pi$  localizados. Esto quiere decir que el par de electrones del enlace  $\pi$  se encuentran confinados permanentemente entre esos dos átomos de Carbono, dando origen a tres **dobles enlaces alternados** en la molécula de Benceno.

Sin embargo, hay más de una manera de construir estos enlaces  $\pi$  como se puede ver en la figura 11.25.

La figura 11.25a muestra las dos estructuras posibles de obtener cuando el enlace tipo  $\pi$  se establece solamente entre dos átomos de Carbono adyacentes. Estas dos estructuras fueron propuestas por el químico alemán August Kekulé (1865). Entre esas dos estructuras, la única diferencia que hay es que los tres dobles enlaces se desplazaron sobre el enlace sigma siguiente y por lo tanto, ambas estructuras son de igual energía.

¿Cuál de las dos estructuras es la que existe? La respuesta es ambas y ninguna al mismo tiempo. Si una estructura prevaleciera sobre la otra, el Benceno tendría los enlaces dobles mas cortos que los enlaces simples y sería un hexágono deformado. Sin embargo, se ha determinado experimentalmente que los seis enlaces en Benceno son todos iguales y de una longitud de enlace ( $1.397 \text{ \AA}$ ) intermedia entre un enlace **simple** y uno **doble**.

Lo anterior se explica si la molécula pasa alternativamente y rápidamente de una estructura a la otra. Este fenómeno, de gran importancia en Química, se conoce como **Resonancia** y es responsable de conferir estabilidad extra a las especies químicas. ambas estructuras de la figura 11.25a que son las más conocidas para la molécula de benceno.

Si además de las estructuras de Kekulé, se permite en Benceno el traslape entre orbitales **p** de átomos que no son adyacentes, se puede escribir las tres estructuras resonantes adicionales propuestas por Michael Dewar (fig.11.25b). Los dobles enlaces en estas

estructuras son más débiles y contribuyen en menor medida a la estabilización molecular.

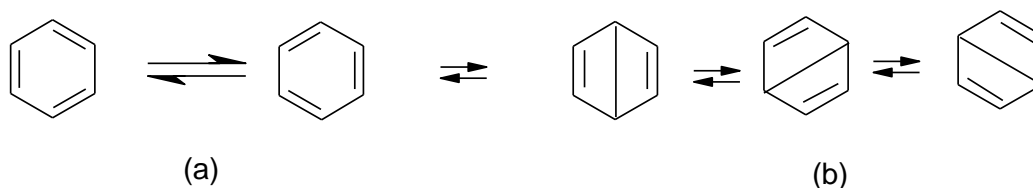


Figura 11.25 Estructuras resonantes de Kekulé en benceno

Las **estructuras resonantes** de Benceno son posibles de concebir bajo la teoría del Enlace-Valencia. Los enlaces obtenidos de esta manera son localizados. Sin embargo, hay otra forma de entender la estructura electrónica del Benceno, bajo el contexto de enlaces no-localizados, en la teoría del orbital molecular.

### 11.3.- TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

Una **molécula** es un **agregado estable de átomos** que posee propiedades distintas y distinguibles de los átomos que la constituyen. No hay en principio limitación al número de átomos que componen una molécula ni que ésta deba ser estable necesariamente bajo condiciones ordinarias. En este capítulo estudiaremos algunos aspectos mas formales de la estructura electrónica de las moléculas.

Las moléculas se forman debido a la aparición de **enlaces** entre los átomos. ¿Que es un enlace? Evidentemente dos átomos separados constituyen un sistema entrópicamente (o probabilísticamente) mas favorable. Por lo tanto, no es una mayor probabilidad termodinámica lo que hace unirse a los átomos mediante enlaces para constituir moléculas y sin embargo los átomos se unen. Debe ser entonces que una molécula es una entidad energéticamente mucho mas favorable que átomos dispersos.

#### El Enlace y la Molécula Diatómica

Hemos visto en el Capítulo 8, que a nivel microscópico se cumple una importante relación entre los valores promedio de la energía cinética y potencial (ver por ejemplo, la ec.(8.7))

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (11.4)$$

Esta importante relación es conocida en la teoría cuántica como **Teorema del Virial**.

En nuestro caso la utilizaremos para analizar los cambios energéticos que ocurren cuando tomamos dos átomos infinitamente separados (llamaremos a esta situación **estado inicial**) y dos átomos formando ya una molécula (**estado final**).

Utilizamos el símbolo  $\Delta$  (delta) para representar una variación en cualquier cantidad, por ejemplo  $\Delta T$  representa la variación en energía cinética,  $\Delta T = (E_f - E_i)$ . Luego se puede ver que la ec.(11.4) puede también escribirse como:

$$\langle \Delta E \rangle = -\langle \Delta T \rangle = \frac{1}{2} \langle \Delta V \rangle \quad (11.5)$$

El resultado importante de la ec.(11.5) es que la variación en energía total tiene el mismo signo que la variación en energía potencial.

¿Qué cambios hacen bajar la energía potencial en la formación de un enlace? Consideremos un caso simple de la molécula de  $\text{H}_2^+$  (el ión de la molécula de Hidrógeno).

Esta molécula consiste de dos protones enlazados por un electrón. Es un ión y por esa razón una molécula muy reactiva. Sólo es posible de observar en tubos de descarga eléctrica.

Consideremos el sistema de 3 partículas, 2 protones y 1 electrón como el de la figura:

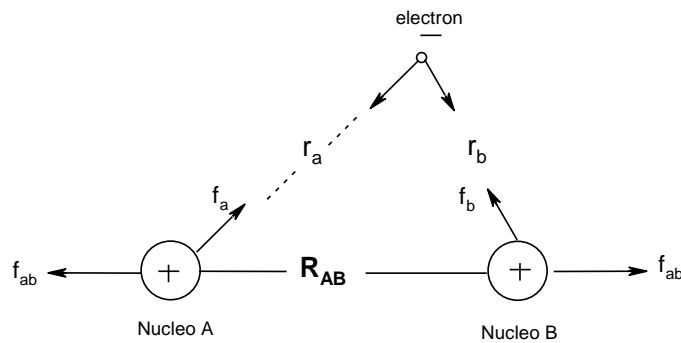


Figura 11.26a

La energía potencial en este sistema es puramente electrostática. La energía potencial total consiste de términos positivos que corresponden a la repulsión entre los núcleos de igual carga y términos negativos que dan cuenta de las atracciones núcleo-electrón

$$V_{\text{total}} = +\frac{q^2}{r_{AB}} - \frac{q^2}{r_{Ae}} - \frac{q^2}{r_{Be}} \quad (11.6)$$

Si mantenemos la distancia núcleo<sub>A</sub>-núcleo<sub>B</sub> fija, va a existir una fuerza de repulsión fija  $f_{AB}$ , como se ve en la en la figura 11.26a.

Podemos pensar en ubicar el electrón en varias posiciones con respecto a los dos núcleos.

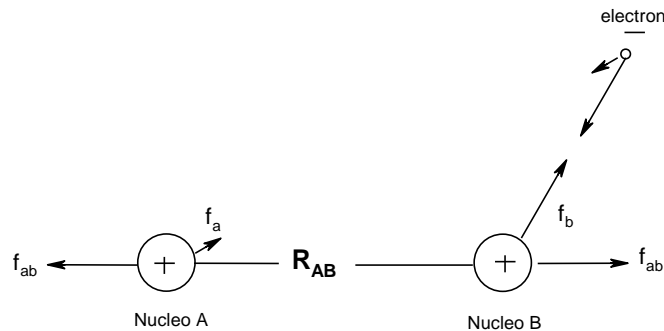


Figura 11.26b

Unas harán que  $V_{\text{total}}$  en la ec.(11.6) sea negativa, y por lo tanto la energía total decrece (figura 11.26b). El efecto que produce el tener un electrón en esta región es producir una fuerza de atracción neta entre los núcleos y estabilizar el conjunto al hacer decrecer la energía total. Esta región se denomina **Enlazante**.

Hay otras regiones del espacio (figura 11.26c) donde, al ubicar un electrón ahí la energía potencial total,  $V_{\text{total}}$  de la ec.(11.6) será positivo. La energía total aumenta y el efecto neto del electrón en esa posición es contribuir a separar los núcleos y desestabilizar el sistema. Estas regiones se denominan **Antienlazantes**.

Podemos separar ambas regiones mediante una superficie para la cual  $V_{\text{total}} = 0$ . Las regiones enlazante y antienlazante en una molécula diatómica tienen el aspecto que se muestra en la figura 11.27

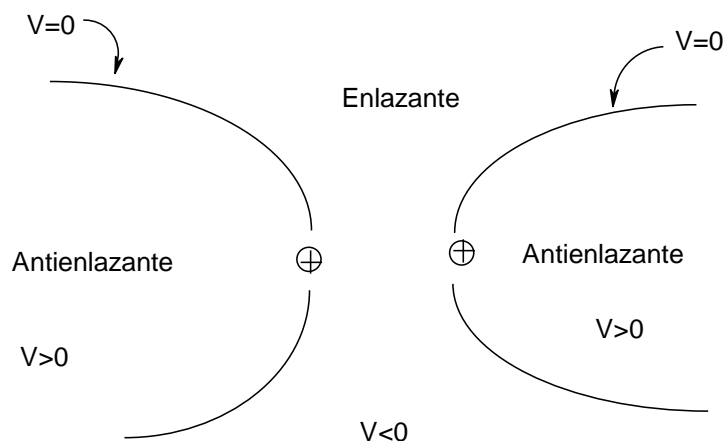


Figura 11.27 Lugar geométrico de energía potencial cero en una molécula diatómica.

Note que un electrón enlazante tiende a ubicarse **entre** los núcleos y uno antienlazante se encuentra con mayor probabilidad **detrás** de los núcleos. Este comportamiento resulta ser característico en la casi totalidad de las teorías sobre enlaces.

## El Orbital Molecular en la Molécula Diatómica

De acuerdo a la mecánica cuántica, para conocer cómo están distribuidos los electrones en una molécula, debemos escribir su Hamiltoniano correspondiente, el que es más complejo aún que para un átomo polieletrónico y luego resolver la ecuación de Schrödinger. Las soluciones son los **niveles de energía molecular** y las autofunciones se denominan **orbitales moleculares**. La ecuación de onda para moléculas, igual que para átomos, sólo se puede resolver en forma aproximada, usando funciones que bien representen la Física del sistema.

Imaginemos una molécula diatómica simple, por ejemplo, el ión positivo de la molécula de Hidrógeno, en la que los núcleos se encuentran a una distancia de equilibrio  $R_{\text{eq}}$  y comenzamos a separar los núcleos. Cuando la distancia internuclear se hace infinita tendremos un átomo y un ión (+) de Hidrógeno distintos. Este límite es conocido como de **átomos separados**. El patrón de niveles de energía en un átomo de Hidrógeno es conocido y se muestra en el sector derecho de la figura 11.28

Si por otra parte, acercamos los núcleos hasta interpenetrarlos, habremos formado un átomo con dos protones, es decir un átomo de Helio. Este límite es conocido como de **átomos unidos**. También el patrón de niveles de energía del Helio es conocido y se muestra en el sector izquierdo de la figura 11.28.

La molécula de Hidrógeno  $H_2^+$  es obviamente una situación intermedia, como se ve en la misma figura y su patrón de niveles también es intermedio.

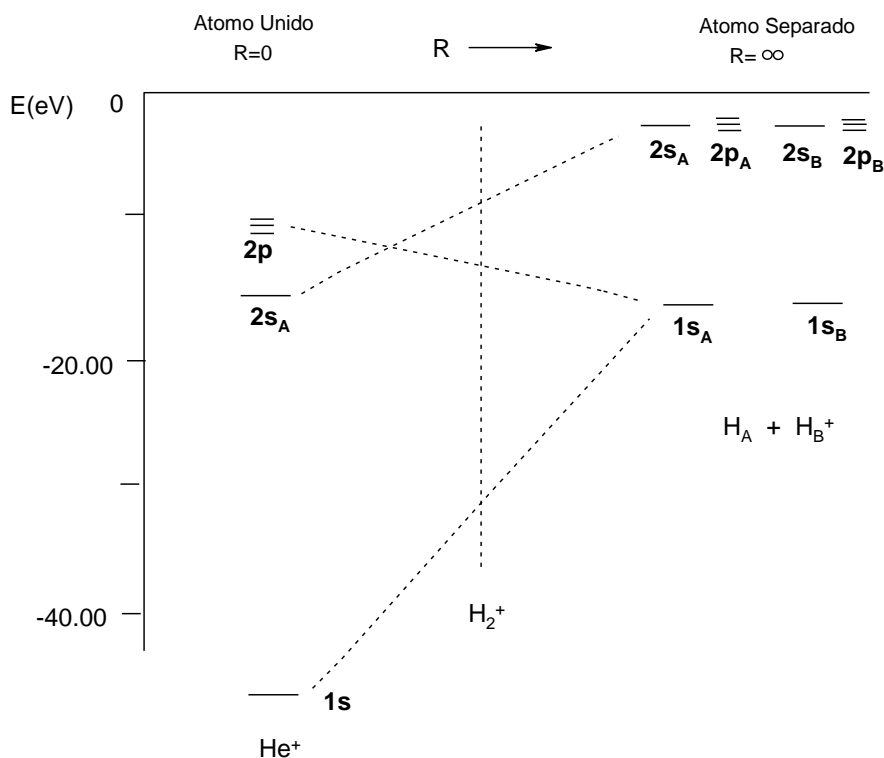


Figura 11.28. Diagrama de correlación átomo unido-átomo separado

¿Cómo podríamos diseñar funciones que representen los orbitales en una molécula tales que se transformen suave y continuamente en los correspondientes orbitales atómicos en ambos límites?

La forma más sencilla de hacer esto formar los **orbitales moleculares** como **combinaciones lineales de los orbitales atómicos** de los átomos participantes en la molécula. Esta combinación lineal debe necesariamente correlacionar, es decir convertirse de manera continua en los orbitales del átomo unido y viceversa. A la distancia  $R_{eq}$  (la distancia de equilibrio de la molécula) los orbitales de la molécula, que contienen los electrones deben retener también estas características.

En la figura 11.29, se muestra en que se transforman las dos combinaciones lineales independientes posibles de hacer con los orbitales **1s** de los átomos de Hidrógeno separados.

La combinación **en fase** (es decir con el mismo signo)  **$1s_a + 1s_b$**  no tiene un plano nodal (un plano donde la función se anule) y por lo tanto, en el límite de átomos unidos, esta combinación lineal se debe transformar en el orbital atómico **1s** de Helio. (fig. 11.29a)

Por el contrario, la combinación fuera de fase  **$1s_a - 1s_b$**  tiene un plano nodal entre los dos núcleos y éste debe persistir en la correlación aún cuando los núcleos se interpenetren,

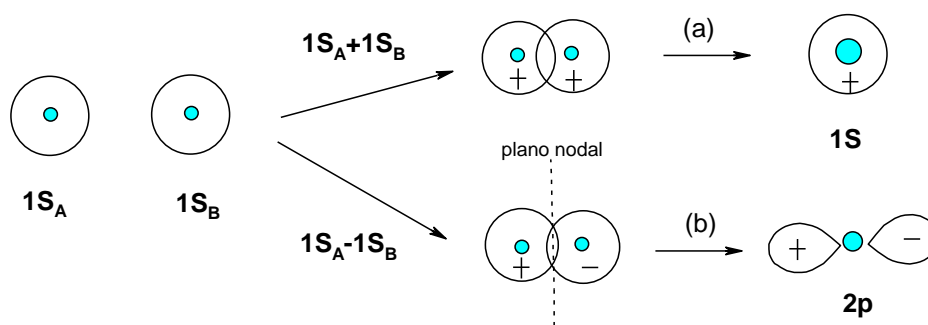


Figura 11.29 Los límites átomo unido-átomos separado de la combinación de dos orbitales tipo ns.

por lo tanto, en el límite de átomos unidos, esta combinación lineal debe transformarse en el orbital **2p** de mas baja energía (fig. 11.29b)

A la distancia intermedia  $R_{eq}$ , los orbitales moleculares tienen el espectro que se muestra en la figura 11.29. Se nota claramente que la combinación en fase  **$1s_a + 1s_b$**  es **enlazante** y la combinación fuera de fase  **$1s_a - 1s_b$**  es **antienlazante**.

### Orbitales tipo $\sigma$

Los orbitales moleculares de menor energía que podemos construir con orbitales  **$ns_A$**  y  **$ns_B$**  son dos combinaciones lineales, pensando que son funciones matemáticas que al combinarlas con su signo, pueden reforzarse sin las fases coinciden o aniquilarse cuando el signo es diferente. Estas combinaciones se muestran en la ec.(11.7), por ejemplo, utilizando orbitales 1s.

$$\begin{aligned}
 \Psi_+ &= \frac{1}{2}(\Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}) \\
 (\Psi_{1sA}, \Psi_{1sB}) &\rightarrow \\
 \Psi_- &= \frac{1}{2}(\Psi_{1sA} - \Psi_{1sB})
 \end{aligned}
 \tag{11.7}$$

En la función  $\Psi_+$  de la ec. (11.7) tomamos los orbitales 1s, que son positivos en todo el espacio y los combinamos en fase, es decir ambos con el mismo signo, produciendo un reforzamiento de la densidad de probabilidad en la región de traslape como se muestra en la figura 11.30.

El resultado es un orbital de extensión molecular, el **orbital molecular**, que engloba los dos núcleos. Este orbital no tiene superficies en la cual la función se haga cero y concentra la densidad electrónica **entre** los núcleos por lo que es enlazante y más estable, es decir de menor energía, que los orbitales 1s que lo forman.

Si escogemos el **eje Z** como el **eje internuclear**, vemos que tiene simetría cilíndrica con respecto a este eje y no existe ningún plano nodal (donde la función se anule) que contenga a este eje. Los orbitales que tienen esta característica se les denomina **orbitales tipo  $\sigma$** . En nuestro ejemplo orbital  **$\sigma_{1s}$** .

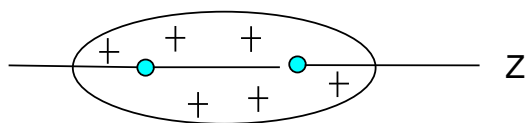


Figura 11.30 El orbital  $\sigma_{ns}$

La función  $\Psi_-$  es una combinación fuera de fase (con diferente signo) de los orbitales 1s por consiguiente en la región de translapo, entre los núcleos, las funciones de onda se aniquilan entre si y existe un plano (nodal), perpendicular al eje internuclear, en el cual la función resultante  $\Psi_-$  cambia de signo como se muestra en la figura 11.31

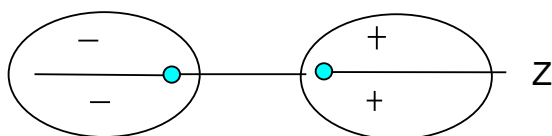


Figura 11.31 El orbital  $\sigma_{ns}^*$

La función resultante sigue teniendo simetría cilíndrica con respecto al eje internuclear y no hay un plano nodal que contenga a este eje, por lo que este orbital es también tipo  $\sigma$  pero concentra la densidad electrónica **detrás** de los núcleos de manera que es antienlazante, se le designa con el símbolo  $\sigma_{1s}^*$  para indicar la naturaleza de la combinación y mucho menos estable, es decir, de energía más alta que los orbitales 1s que lo forman.

Se pueden construir orbitales moleculares tipo  $\sigma$  utilizando orbitales atómicos 2s, 3s, etc. Estos orbitales son de energía mas alta y existirá siempre una combinación enlazante  $\sigma_{2s}, \sigma_{3s}$  etc. y su correspondiente combinación antienlazante  $\sigma_{2s}^*, \sigma_{3s}^*$ , etc.

Otro tipo de orbital molecular de tipo  $\sigma$ , que tiene simetría cilíndrica con respecto al eje internuclear Z, puede generarse a partir de combinaciones entre los orbitales  $np_{ZA}$  y  $np_{ZB}$ , como se muestra en la ec.(11.8) para el caso de orbitales **2p**.

$$\Psi_+ = \frac{1}{2}(\Psi_{p_{ZA}} + \Psi_{p_{ZB}}) = \sigma_p^* \quad (11.8)$$

$$(\Psi_{p_{ZA}}, \Psi_{p_{ZB}}) \rightarrow$$

$$\Psi_- = \frac{1}{2}(\Psi_{p_{ZA}} - \Psi_{p_{ZB}}) = \sigma_p$$

En este caso, la combinación en fase da origen a un orbital molecular antienlazante debido a la combinación cabeza-cola de los orbitales **p**. El orbital resultante se muestra en la figura 11.32 y se observa que tiene 3 planos nodales perpendiculares al eje internuclear Z y que tiende a concentrar la densidad electrónica detrás de los núcleos. Este orbital es antienlazante y de muy alta energía y se le designa como  $\sigma_p^*$

Por otra parte la combinación fuera de fase origina un orbital enlazante, debido a la naturaleza cabeza-cabeza de la combinación, como se muestra en la figura 11.32. Este orbital, tiene dos planos nodales por lo que es de energía superior al orbital  $\sigma_{1s}^*$  pero de energía inferior a los orbitales  $\sigma_{2s}$ .

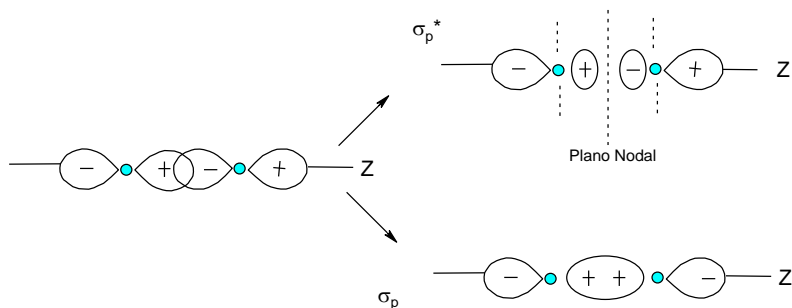


Figura 11.32 Orbitales tipo  $\sigma_{np}$

### Orbitales tipo $\pi$

Con esta denominación se conocen aquellos orbitales moleculares que resultan de las combinaciones lineales entre orbitales atómicos que tienen el número cuántico  $|m_l| = 1$ . Así por ejemplo, si los orbitales atómicos son tipo **np** con  $l=1$  y  $|m_l| = 1$  (por ejemplo los orbitales **px** y **py**) se denominan **p $\pi$**  (o simplemente  **$\pi$** ) y si los orbitales atómicos son tipo **nd** con  $l=2$  y  $|m_l| = 1$  (por ejemplo los orbitales **dxz** y **dyz**) se les denomina **d $\pi$** , etc.

Los orbitales deben tener además la simetría correcta para combinarse. Por ejemplo, no es posible combinar un orbital **px** de un átomo con un orbital **py** del otro pues son ortogonales.

La combinación entre orbitales tipo **px** da como resultado

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \frac{1}{2}(\Psi_{p_{xA}} + \Psi_{p_{xB}}) = \pi_x \\ (\Psi_{p_{xA}}, \Psi_{p_{xB}}) &\rightarrow \\ \Psi_- &= \frac{1}{2}(\Psi_{p_{xA}} - \Psi_{p_{xB}}) = \pi_x^* \end{aligned} \quad (11.8)$$

La característica principal de los orbitales moleculares tipo  **$\pi$**  es la de poseer un plano, que contiene el eje internuclear Z, y sobre el cual la función de onda se anula y que se extiende por encima y a ambos lados del eje internuclear. Desde este punto de vista, se trata de un enlace mucho menos localizado que el enlace sigma. Es menos enlazante que el enlace sigma y de energía un poco mas alta. Sin embargo es mas estable (de energía menor) que los orbitales **p** de los cuales se origina.

En la figura 11.33 se muestran los orbitales moleculares  **$\pi_x$**  y  **$\pi_x^*$**  contruídos a partir de los orbitales atómicos **px**.



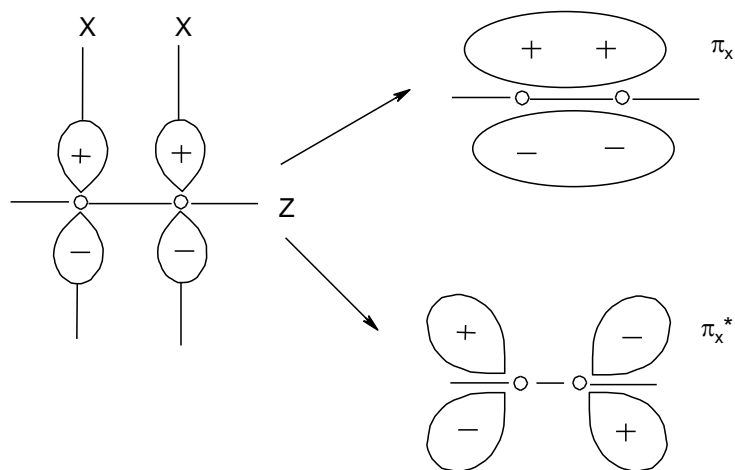


Figura 11.33 Orbitales tipo  $\pi$

Exactamente de la misma manera que construimos los orbitales  $\pi_x$  y  $\pi_x^*$ , podemos construir los equivalentes apartir de los orbitales  $p_y$  de ambos átomos. El resultado es un conjunto de dos orbitales  $\pi_y$  y  $\pi_y^*$ , idénticos en aspecto y características a los anteriores y de la misma energía, pero rotados en  $90^\circ$ . Los orbitales  $\pi$  entonces forman un par de orbitales **degenerados**.

### Diagramas de Orbitales Moleculares y Energías

Hemos visto como se pueden construir orbitales para una molécula diatómica a partir de los familiares orbitales atómicos de los átomos que la constituyen. También hemos visto, que los niveles de energía molecular asociados difieren entre sí. Hemos dado algunas razones cualitativas que consideran el carácter enlazante o antienlazante y el número de nodos que presenta la función.

¿Cuál es el orden relativo de los niveles de energías de los orbitales moleculares así formados? Este es variable y dependerá mucho del tipo de átomos que forman la molécula, pero se pueden representar de manera también cualitativa.

En general se acostumbra a representar los niveles de energía de los orbitales moleculares (**OM**) de una molécula diatómica en un diagrama en el que ponemos los niveles de los orbitales atómicos (**OA**) que los originan a ambos lados y en el centro el nivel correspondiente al **OM** resultante, como se muestra en la figura 11.34.

El patrón de niveles que se muestra en esta figura, es una de las posibles ordenaciones de niveles OM. Aquí los **OM,s tipo  $\pi$**  se encuentran mas altos en energía que los orbitales tipo  **$\sigma_p$** . Este patrón se presenta en algunas moléculas diatómicas como  **$O_2$**  y  **$NO$** .

En algunas otras moléculas este patrón se invierte, es decir, los niveles de los orbitales  $\pi$  se encuentran por debajo de los  **$\sigma_p$** , como ocurre en las moléculas de  **$C_2$** ,  **$CN$** ,  **$N_2$**  y  **$CO$** .

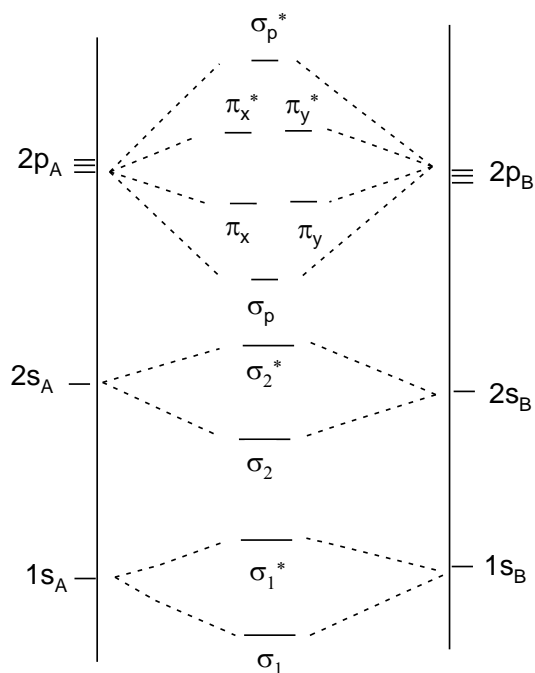


Figura 11.34 Diagrama de Orbitales moleculares

Este ordenamiento es de gran importancia para determinar las propiedades eléctricas y magnéticas de la molécula.

### El Principio de construcción en moléculas

Cada nivel de energía en una molécula tiene asociado un orbital molecular, es decir, una función de onda molecular. Si fuéramos construir una molécula de muchos electrones usando el principio Aufbau distribuyendo electrones en estos niveles, no podríamos poner mas de dos electrones por nivel o subnivel (si se trata de orbitales moleculares degenerados) debido a que los electrones son fermiones. El principio de Pauli rige nuevamente aqui. La función de onda que describe **cada** electrón debe ser diferente. Podemos tener, al igual que en átomos, dos electrones en el mismo orbital molecular pero que difieren en su función de spin. Asi si  $\Psi_{\mathbf{m}}$  representa un orbital molecular de un nivel o subnivel, entonces podemos tener

$$\Psi_{\mathbf{m}} \alpha \quad \uparrow \quad \text{ó} \quad \Psi_{\mathbf{m}} \beta \quad \downarrow$$

Esta forma de construir moléculas diatómicas polieletrónicas tiene varias consecuencias importantes en las propiedades físicas de la molécula.

Los electrones iran llenando niveles en orden creciente de energía y ocupando orbitales enlazantes o antienlazantes según orden de aparición. Veamos los ejemplos de enlace y ocupación orbital en dos moléculas sencillas y sus respectivos iones que se muestran en la tabla 11.1:

**Tabla 11.1.- Enlace en las moléculas de Hidrógeno y Helio**

	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
Orbital $\sigma_{1s}^*$	—		$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
Orbital $\sigma_{1s}$	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Energía de Enlace (KJ/mol)	269.6	451.4	300.9	0.08
Orden de enlace	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0

Los datos de energía de enlace que se muestran en esta tabla y la distribución de electrones en las moléculas de  $H_2$ ,  $He_2$  y sus respectivos iones, sugieren que la fortaleza de un enlace está relacionado con el número de electrones que ocupan orbitales enlazantes y antienlazantes.

### Orden de Enlace

Definimos una cantidad, llamada **Orden de Enlace (OE)**, que nos da la proporción de electrones enlazantes en relación a los antienlazantes

$$BO = \frac{1}{2} \left\{ \sum \text{electrones enlazantes} - \sum \text{electrones antienlazantes} \right\} \quad (11.10)$$

En el ejemplo anterior la molécula de  $H_2$  tiene dos electrones en el orbital enlazante  $\sigma_{1s}$  y ninguno en el orbital antienlazante (OE=1) por lo tanto tiene un enlace simple completo. Resulta ser el enlace mas fuerte.

Por otra parte, la molécula de  $He_2$  tiene tantos electrones en orbitales enlazantes como en antienlazantes y su orden de enlace es cero y no tiene un enlace formal. Esto quiere decir, que la molécula de  $He_2$  **no existe**.

La fortaleza de un enlace también se relaciona con otras propiedades. Para entender esto pensemos en como se forma el enlace partiendo con dos átomos infinitamente separados.

Comencemos a acercar los átomos y grafiquemos la energía total en función de la distancia entre los dos núcleos, como se muestra en las figuras 11.35 para  $H_2^+$  y  $H_2$ . Las varias interacciones, atracción electrón-núcleo mayor que la repulsión núcleo-núcleo a distancias grandes, hacen que la energía total vaya bajando (una molécula es mas estable que los átomos separados), hasta alcanzar una energía mínima a una distancia internuclear  $R_0$ , la distancia de **equilibrio**.

Si los núcleos se acercan demasiado la repulsión entre ellos predomina y hará que la energía del sistema aumente bruscamente

El mínimo de energía corresponde al fondo de un **pozo de energía potencial** en el cual los núcleos oscilan. La molécula se comporta como dos masas unidas por un resorte que oscilan en torno a esta distancia mínima. La profundidad de este pozo se denomina  $D_0$  y corresponde a la energía requerida para separar los núcleos nuevamente a infinita distancia, es decir la energía necesaria para romper el enlace o **energía de enlace**. Mientras mas fuerte es el enlace (o el orden de enlace) mas profundo es el pozo y más pequeña es la distancia  $R_0$ , lo que hace que la curvatura en el fondo del pozo sea mas pronunciada.

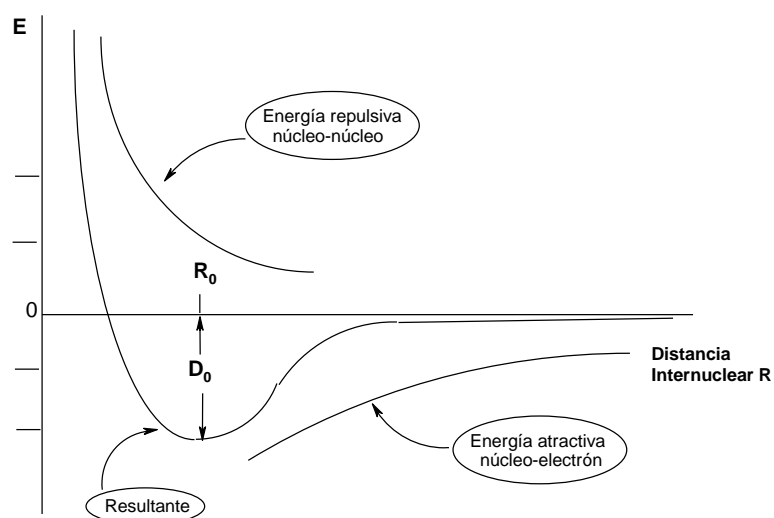


Figura 11.35 Energía como función de la distancia internuclear en un molécula diatómica

En la figura 11.36 se grafican estas consideraciones para las moléculas  $H_2^+$  y  $H_2$ . En esta figura se correlaciona la distancia de enlace  $R_0$  y la curvatura del pozo de potencial con los ordenes de enlace de 0.5 para  $H_2^+$  y de 1.0 para  $H_2$ .

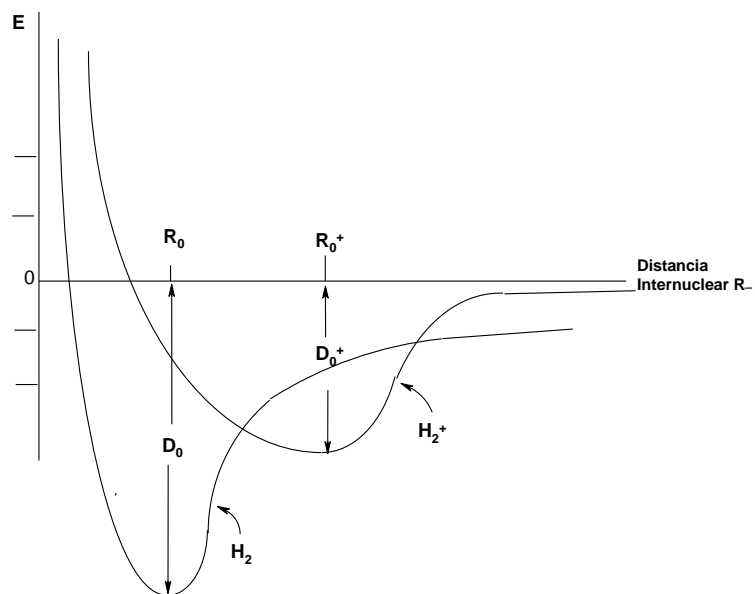


Figura 11.36 Energía potenciales de las moléculas  $H_2$  y  $H_2^+$

Si imaginamos la molécula diatómica como dos masas que oscilan unidas por un "resorte", por ejemplo en que la energía potencial obedece la ley de Hooke

$$V = \frac{1}{2} K \Delta r^2 \quad (11.11)$$

En esta ecuación, K es la constante de fuerza del resorte y está directamente relacionada con la curvatura de la curva de potencial en el fondo del pozo. A su vez K también está relacionada con la frecuencia de la vibración  $\nu$  mediante la relación

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (11.12)$$

En la ec.(11.12)  $\mu$  representa la masa "reducida" que se define como

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

De estas figuras se desprende que se puede correlacionar varias propiedades como energías de enlace, distancias de enlace, frecuencias vibracionales, momento de inercia (que dependen de las distancias de enlace), etc. con el orden de enlace. Este a su vez depende del número de electrones que hay en la molécula, ocupación y característica del nivel molecular ocupado.

Veremos a continuación, que estas no son las únicas propiedades que el diagrama de niveles de energía nos proporciona, porque algunas características eléctricas y magnéticas de las moléculas también pueden inferirse de estos diagramas.

### Moléculas Diatómicas mas complejas.

Se puede formar moléculas diatómicas con muchos electrones haciendo uso del principio de construcción o aufbau y del diagrama de energías y orbitales moleculares presentado en la figura 11.34.

Consideremos, a modo de ejemplo, la molécula de Oxígeno  $O_2$ . Cada átomo de Oxígeno aporta 8 electrones en total (recuerde que el diagrama de la fig.11.34 parte con los orbitales 1s) haciendo un total de 16 electrones que se deben repartir entre los OM,s en orden ascendente de energía.

Los primeros 14 electrones llenarán completamente los 7 primeros orbitales de la siguiente manera

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 \quad (11.13)$$

conformando lo que denominamos una **capa cerrada**, es decir todos los orbitales llenos con todos los electrones apareados. El siguiente orbital desocupado es un  $\pi^*$  que tiene capacidad para acomodar 4 electrones. ¿Cómo entran los últimos dos electrones? Hay dos maneras de repartir esos dos electrones en este orbital doblemente degenerado que pueden esquematizarse de la siguiente manera



En el primer caso, ambos electrones ocupan el mismo orbital y deben necesariamente estar apareados. En el segundo caso, ocupan orbitales diferentes, luego pueden tener igual componente de spin o diferente. Al igual que en átomos, la configuración de menor energía es la de spin paralelo (recuerde la regla de Hund de máxima multiplicidad).

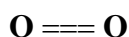
De lo anterior podemos concluir que debería haber dos estados para el  $O_2$ . Estos dos estados están razonablemente cercanos en energía, uno con Spin total = 0 conocido como **Singlete** donde los espines electrónicos son antiparalelos o apareados y otro con Spin total = 1 de espines paralelos llamado **Triplete** pero donde los electrones se encuentran en orbitales diferentes. El estado singlete es un poco más alto en energía que el triplete debido a repulsión interelectrónica ya que los electrones comparten la misma región del espacio.

Estas dos formas de Oxígeno tienen propiedades físicas similares (energía de enlace, constante de fuerza y longitud de enlace) pero difieren notablemente en sus propiedades **magnéticas**. Como vimos anteriormente, cuando existen electrones con spin no apareado en un átomo o molécula, ésta presenta un momento magnético y es afectada por un campo eléctrico. De hecho la molécula de **Oxígeno triplete** se comporta como un pequeño imán, es paramagnética y responde a campos magnéticos. La configuración más estable del oxígeno es entonces la del triplete que se muestra a continuación

### Configuración de Oxígeno Triplete

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$$

El orden de enlace OE en esta molécula es igual a 2, lo que significa que si representamos cada enlace por una línea que une ambos átomos, podemos representar la molécula de Oxígeno como teniendo un **doble** enlace de la siguiente manera:



Consideremos como ejemplo adicional la molécula de Nitrógeno  $N_2$ . Esta molécula tiene un total de 14 electrones (7 electrones aportados por cada Nitrógeno) y tiene una configuración electrónica de capa cerrada casi igual a la dada por la expresión (11.13). Existe si una diferencia radicada solamente en el orden en que se presentan los dos últimos orbitales.

### Configuración de Nitrógeno

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_{2p})^2$$

Note que en esta molécula, los orbitales  $\sigma_p$  son de mayor energía que los orbitales  $\pi$ . En este caso como la molécula tiene ambos orbitales completamente llenos, esta diferente ordenación de orbitales es irrelevante. Pero en otros casos puede ser muy importante.

La molécula  $N_2$  tiene todos sus electrones apareados, con un spin total  $S_{total}=0$  y por lo tanto es diamagnética o no-magnética. El orden de enlace en esta molécula ahora es igual a 3, es decir, tiene 6 electrones netos en orbitales enlazantes y la podemos representar como teniendo un **triple** enlace



En la siguiente tabla se muestran algunos valores que permiten comparar propiedades y enlaces en ambas moléculas:

**Tabla 11.2.-**

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Energía de Enlace KJ/mol	940.5	493.2
Longitud Enlace (Å)	1.10	1.21
Constante Fuerza (mdina/Å)	22.4	11.4
¿Magnética?	No	Si

La teoría del orbital molecular puede, en principio, ser aplicada a cualquier molécula, no importa su complejidad. Lógicamente a medida que aumenta el tamaño molecular aumenta considerablemente la dificultad de resolver, aún en forma aproximada, la ecuación de Schrödinger. Sin embargo algunas conclusiones cualitativas se pueden alcanzar con solamente la forma de las combinaciones lineales que dan origen a los orbitales moleculares. Veremos como ejemplo, una molécula mas compleja y de extraordinaria importancia en Química.

### **Orbitales $\pi$ deslocalizados. Orbitales Moleculares en Benceno**

Esta es una molécula cuyo enlace lo estudiamos anteriormente desde el punto de vista de la teoría del enlace-valencia. En ese enfoque, vimos que la molécula consta de seis átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  donde cada átomo está enlazado a otros dos mediante enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ .

Si bien en el enfoque de la teoría del orbital molecular se puede analizar todo el enlace en la molécula de Benceno, nos concentraremos solamente en los orbitales tipo  $\pi$ .

Para definir el tipo de orbital atómico que escogeremos para formar los orbitales moleculares, escogemos el eje Z como el eje perpendicular al plano de la molécula, como se muestra en la figura 11.38.

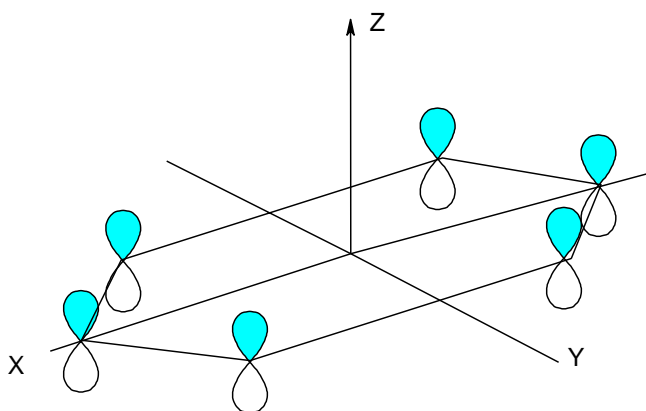


Figura 11.38

En la teoría del orbital molecular, estos se construyen como combinaciones lineales entre los seis orbitales 2pz de Carbono. Estas combinaciones lineales producen orbitales que se extienden por toda la molécula. Un orbital molecular es precisamente eso, un orbital cuya extensión cubre toda la molécula, aunque puede mostrar cierto grado de localización. Las reglas para construir estos orbitales moleculares se basan en ciertas propiedades de simetría de la molécula.

Llamaremos  $\Phi_a$  a la función que representa al orbital atómico 2pz que se encuentra centrado en el átomo de Carbono **a**,  $\Phi_b$  el orbital centrado en el átomo **b**, etc. La forma matemática de los orbitales moleculares se describe a continuación. La fase o signo de la función de onda resultante para cada uno de ellos puede verse en la figura 11.39

a) El orbital mas enlazante y de menor energía (el mas estable de todos) y que además concentra la densidad electrónica entre todos los núcleos es el orbital  $\Psi_1$  de la ecuación (11.14)

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Phi_a + \Phi_b + \Phi_c + \Phi_d + \Phi_e + \Phi_f) \quad (11.14)$$

b) A continuación hay dos orbitales que tienen igual energía (forman un par de orbitales moleculares degenerado) pero difieren en la forma y orientación. Estos dos orbitales que designamos como  $\Psi_{2a}$  y  $\Psi_{2b}$  son de carácter menos enlazante que el orbital  $\Psi_1$  pero aún así mas estables que el átomo aislado.

$$\begin{aligned} \Psi_{2a} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\Phi_a + \Phi_b - \Phi_c - 2\Phi_d - \Phi_e + \Phi_f) \\ \Psi_{2b} &= \frac{1}{2}(\Phi_b + \Phi_c - \Phi_e - \Phi_f) \end{aligned} \quad (11.15)$$

c) Los orbitales siguientes también forman un par de orbitales  $\pi$  degenerados. Estos orbitales tienen carácter aun mas antienlazante debido a muestran un mayor número de nodos que los dos tipos de orbitales anteriores

$$\begin{aligned} \Psi_{3a}^* &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\Phi_a - \Phi_b - \Phi_c + 2\Phi_d - \Phi_e - \Phi_f) \\ \Psi_{3b}^* &= \frac{1}{2}(\Phi_b - \Phi_c + \Phi_e - \Phi_f) \end{aligned} \quad (11.16)$$

d) El último orbital  $\pi$  es la combinación lineal más antienlazante y por consiguiente la mas inestable. Su característica principal es que presenta nodos entre todos los núcleos de Carbono, su forma matemática es como sigue

$$\Psi_4^* = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Phi_a - \Phi_b + \Phi_c - \Phi_d + \Phi_e - \Phi_f) \quad (11.17)$$



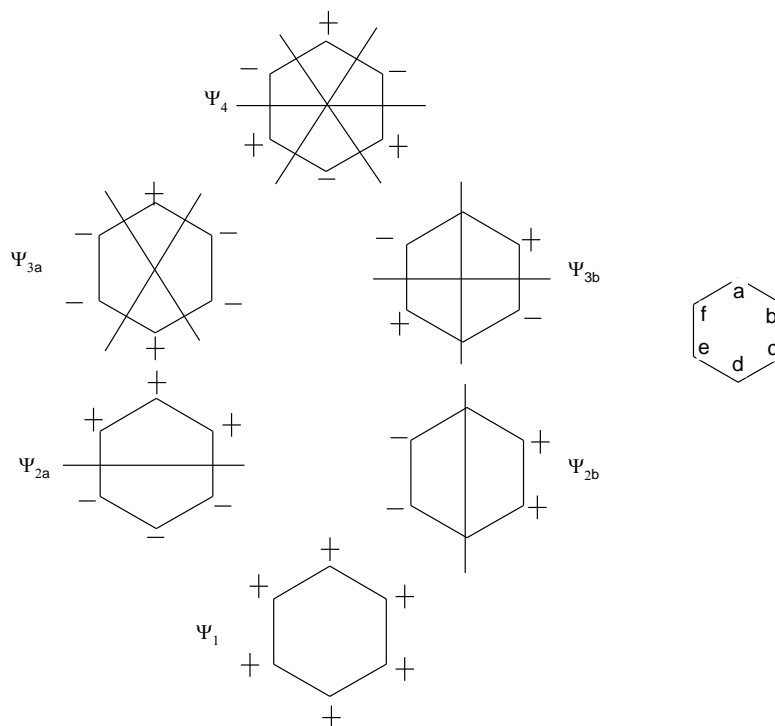


Figura 11.39 Las fases de los orbitales moleculares del sistema  $\pi$  de benceno.

Las respectivas energías de los orbitales de la figura 11.39 se muestran diagramáticamente en la figura 11.40. En este diagrama la línea punteada representa la energía de un orbital **2p** de Carbono libre, es decir el punto de referencia en energía.

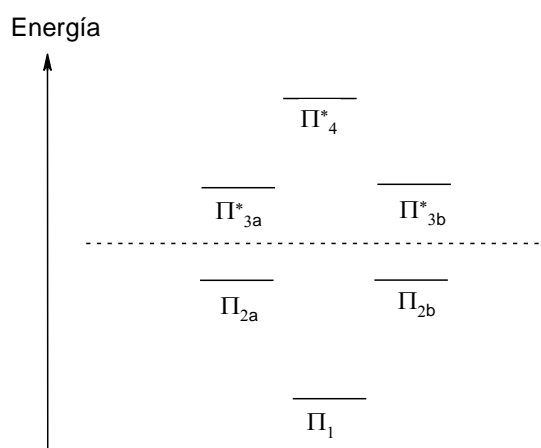


Figura 11.40 Diagrama de niveles de energía del sistema  $\pi$  de beneceno.

De los 30 electrones a distribuir en orbitales moleculares en Benceno (cada Carbono proporciona 4 electrones de valencia y el Hidrógeno proporciona 1), 24 de ellos se distribuyen en enlaces tipo sigma, ya sea Carbono-Carbono o Carbono-Hidrógeno. Los 6 electrones restantes participan en los enlaces tipo  $\pi$ , de mayor energía.

Si tomamos solamente en cuenta solamente los electrones distribuidos en enlaces  $\pi$  podemos escribir que el estado fundamental de benceno correspondería a

$$(\pi_1)^2(\pi_{2a})^2(\pi_{2b})^2$$

En esta molécula, cada enlace C—C consiste de un enlace sigma completo y "medio" enlace pi (debido a la naturaleza delocalizada de los orbitales  $\pi$ ), de manera que la longitud del enlace C—C en  $\text{C}_6\text{H}_6$  es de 1.397 Å. y está entre las longitudes de un enlace simple y uno doble.