

# ENLACE COVALENTE

---

---

## INDICE

1.	ENLACE COVALENTE.....	2
1.1.	PROPIEDADES DEL ENLACE COVALENTE.....	2
2.	TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).....	3
3.	TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES (OM).....	9
4.	CRITERIOS DE ESTABILIDAD DE ORBITALES MOLECULARES.....	16
5.	ORBITALES MOLECULARES $\sigma$ , $\pi$ Y $\delta$ .....	17
6.	MOLÉCULAS DIATÓMICAS.....	18
6.1.	CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA.....	21
7.	MOLÉCULAS POLIATÓMICAS.....	22
7.1.	HIBRIDACIÓN.....	22
7.2.	DESLOCALIZACIÓN.....	26
8.	APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE GRUPOS A LOS OM.....	27
9.	PROBLEMAS.....	31

---

---

## BIBLIOGRAFIA

1. Bowser, J. R., **Inorganic Chemistry**, Brooks Cole Pub.Pacific Grove, **1993**.
2. Casabo J., **Estructura atómica y enlace químico**, Reverte, Barcelona, **1996**.
3. Day, M. C. y Selbin, J., **Theoretical Inorganic Chemistry**, 2ª edición, Reinhold, Nueva York, 1969.
4. Huheey, J. E., **Inorganic Chemistry. Principles of Structure and reactivity**, 3ª edición, Harper Int. SI editions, Nueva York, **1983**.
5. Jolly, W. L., **Modern Inorganic Chemistry**, McGraw-Hill, Nueva York, **1991**.
6. Mackay, K. M., y Mackay, R. A., **Introduction to Modern Inorganic Chemistry**, International Textbook Co., Londres, **1981**.
7. Manku, G. S., **Principios de Química Inorgánica**, McGraw-Hill, México, **1983**.
8. Miessler, G. L. y Tarr, D. A., **Inorganic Chemistry**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1999**.
9. Moeller, T., **Química Inorgánica**, Reverté, Barcelona **1988**.
10. Purcell, K. F. y Kotz, J. C., **Química Inorgánica**, Reverté, Barcelona, **1979**, (Vol. I).
11. Sharpe, A. G., **Química Inorgánica**, Reverté, Barcelona, **1988**.
12. Shriver, D. F., Atkins, P. W., **Inorganic Chemistry**, Oxford Univ. Press, Oxford, **1999**.

**Pablo Vitoria y Juan M. Gutiérrez-Zorrilla**

**qipguloj@lg.ehu.es**

Departamento de Química Inorgánica.

Facultad de Ciencias. UPV/EHU.

Apartado 644. E-48080 Bilbao.

## 1. ENLACE COVALENTE

**El enlace covalente se debe a la compartición de electrones, que experimentan simultáneamente atracciones de aproximadamente la misma magnitud, por dos o más átomos, la cual rebaja la energía y hace, por consiguiente, que el sistema resultante sea más estable que los átomos por separado.**

Toda teoría del enlace covalente debe ser capaz de explicar tres aspectos fundamentales del mismo:

- \* Las **proporciones** en que los átomos entran a formar parte de la molécula y el número total de átomos de ésta.
- \* La **geometría** de la molécula.
- \* La **energía** de la molécula.

Sólo mediante teorías cuánticas es posible abordar de manera satisfactoria el estudio del enlace covalente, porque la disminución de energía por formación del mismo es debida fundamentalmente a que es imposible localizar un cierto electrón en un determinado *sitio*, lo que origina el concepto de *compartición* de electrones. Las atracciones electrostáticas también intervienen en el enlace, pero en mucha menor medida.

En principio, el procedimiento correcto sería establecer la ecuación de Schrödinger del sistema y resolverla:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

donde

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + V \quad (1.2)$$

Pero, puesto que para sistemas de más de un electrón esta ecuación no se puede resolver exactamente, hay que recurrir a métodos aproximados. Existen dos fundamentales:

- \* TEORIA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV).
- \* TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES (OM). COMBINACION LINEAL DE ORBITALES ATOMICOS (CLOA)

Ambos métodos son radicalmente diferentes en cuanto al enfoque inicial del problema, pero conducen a resultados análogos y, frecuentemente, con una coincidencia cuantitativa muy notable entre ellos y con los datos experimentales.

### 1.1. PROPIEDADES DEL ENLACE COVALENTE

#### Orden de enlace

El orden de enlace, O.E., es un intento de estimar el número de enlaces entre pares de átomos en la molécula y de establecer una relación con la descripción de Lewis. La fórmula para calcular el orden de enlace:

$$O.E. = \frac{(n\hat{1} e^- \text{ enlazantes} - n\hat{1} e^- \text{ antienlazantes})}{2} \quad (1.3)$$

El orden de enlace está íntimamente relacionado con la longitud del enlace y la energía del mismo. En general, un mayor orden de enlace corresponde a una mayor energía de enlace y a una menor longitud del mismo.

### Distancia de enlace

La distancia de enlace de equilibrio de la molécula es *la separación internuclear en el mínimo de la curva de energía potencial molecular*. Esto no es exactamente lo mismo que la distancia de enlace medida experimentalmente, la cual es una media de las distancias de enlace medidas durante una vibración molecular. Sin embargo, se ignorará la diferencia, que es despreciable para la mayoría de los casos. Las longitudes de enlace se pueden medir espectroscópicamente o por técnicas de difracción.

En general, cuanto mayor son los radios de los átomos, mayores son las longitudes de enlaces que ellos forman. La suma de los radios covalentes de los átomos participantes en el enlace da, de manera aproximada, la longitud del enlace.

### Fuerza del enlace

La energía de disociación del enlace,  $D$ , se define como *la diferencia de energía entre el mínimo de la curva de energía potencial de la molécula diatómica y la energía de los átomos separados*. Cuanto mayor es la energía de disociación del enlace mayor es la fuerza de unión entre los átomos que forman dicho enlace. Esto es un aspecto importante a considerar cuando se estudien las reacciones que una molécula puede sufrir, pues una molécula cuyos átomos estén fuertemente unidos necesitará una energía de activación alta para poder reaccionar.

Cuando se hace uso de las fuerzas de enlace en ciclos termodinámicos, es más conveniente emplear la entalpía de disociación del enlace,  $\Delta H_d$ , que es la variación de entalpía para la reacción de disociación (1):



La entalpía de disociación del enlace difiere de la energía del enlace en  $RT$ .

## 2. TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA (EV)

Esta teoría parte de los átomos individuales situados a una distancia infinita unos de otros y los acerca hasta la distancia de enlace, calculándose las interacciones de todo tipo que se producen entre ellos. Para ello se toma una función de onda  $\Psi$  aproximada y se minimiza la energía de la misma para obtener el estado más estable.

Para el caso de la molécula de H<sub>2</sub> los núcleos se denominan A y B; y los electrones 1 y 2. Las distancias se indican en la figura 2.1:

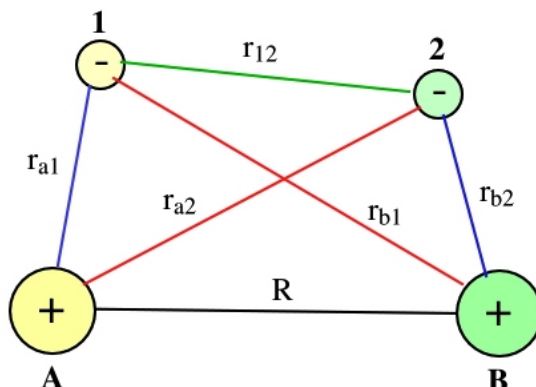


Figura 2.1. Coordenadas de la molécula H<sub>2</sub>.

A distancia infinita, tenemos dos átomos de H completamente separados e independientes, por lo que la energía del sistema será dos veces la de cada átomo aislado,  $E = 2E_0$ ; la función de onda que describe el sistema será el producto de las funciones 1s de cada H, referidas cada una de ellas a sus propias coordenadas:

$$\Psi_1 = \phi_A(1)\phi_B(2) \quad (2.1)$$

Al ir acercando los átomos, cuando se aproximan lo suficiente para formar una molécula, éstos se verán afectados el uno por el otro y aparecen una serie de interacciones:

- A. Interacciones electrostáticas.
- B. Fenómenos de canje (o resonancia).
- C. Otros efectos: efecto pantalla, polarización de orbitales, ...
- D. Participación de formas iónicas.

#### A. INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS

A distancias del orden de la longitud del enlace existen atracciones *núcleo A - electrón 1* y *núcleo B - electrón 2*; pero también existen atracciones *A - 2* y *B - 1*, así como repulsiones entre los dos electrones y los dos núcleos. Teniendo en cuenta estas interacciones el hamiltoniano se puede expresar como:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.2)$$

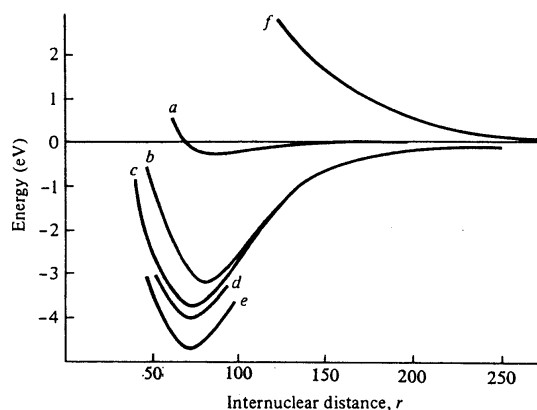
$$H = H_A + H_B - e^2 \left( \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) = H_A + H_B + H_Q \quad (2.3)$$

donde  $H_Q$  es la parte del hamiltoniano que representa las interacciones electrostáticas y  $H_A$ ,  $H_B$  son los hamiltonianos de los átomos A y B cuando son independientes.

Suponiendo que  $\Psi_1$  siga siendo válida, lo que no será estrictamente cierto, se puede calcular la energía  $E$  del sistema mediante la ecuación de la mecánica cuántica:

$$E = \int \Psi_1 H \Psi_1 d\tau = \int \phi_A(1) \phi_B(2) (H_A + H_B + H_Q) \phi_A(1) \phi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.4)$$

Desarrollando la integral y teniendo en cuenta que los orbitales  $1s$  están normalizados, así como la definición de  $E_0$ , la energía queda como  $E = 2E_0 + Q$ . El término  $Q$  se conoce con el nombre de **integral de Coulomb** e incluye la contribución al enlace de todas las interacciones electrostáticas que no existen en los átomos aislados. Naturalmente la magnitud de interés es  $(E - 2E_0)$  ya que sólo si es menor que 0 se producirá el enlace. En la figura 2.2, *curva a*, puede verse una representación gráfica de la energía de enlace frente a la distancia internuclear. Hay un valor de  $R$  para el que no sólo  $(E - 2E_0) < 0$ , sino que además exhibe un mínimo que corresponde al valor estable de  $R$  (distancia de enlace), y que coincide bastante bien con la distancia experimental. No ocurre lo mismo con la energía de enlace calculada, que es demasiado pequeña; en realidad, el valor calculado es veinte veces menor que el observado experimentalmente.



**Figura 2.2.** Curvas teóricas de energía (a-d, f) para la molécula de  $H_2$ , comparadas con la curva experimental (e). Las curvas a-d muestran mejoras sucesivas de la función de onda. La curva f representa la repulsión de dos electrones del mismo spin. [Huheey, 1983, p 93]

## B. FENÓMENOS DE CANJE

Los electrones 1 y 2 son indistinguibles y es imposible saber cuál es el que está la mayor parte del tiempo sobre el átomo A, y cuál sobre el B. Por tanto, también se puede tomar

como función de prueba:

$$\Psi_2 = \phi_A(2) \phi_B(1) \quad (2.5)$$

Como no hay razones para preferir  $\Psi_1$  ó  $\Psi_2$ , lo lógico es tomar la combinación lineal de ambas:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 = c_1\phi_A(1)\phi_B(2) + c_2\phi_A(2)\phi_B(1) \quad (2.6)$$

El cálculo de la energía se realiza igual que en el apartado anterior pero usando ahora  $\Psi$  en lugar de  $\Psi_1$ . Minimizando E se llega a dos valores de energía:

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2} \quad (2.7)$$

donde J recibe el nombre de **integral de canje o de intercambio** y se origina en la indiscernibilidad de ambos electrones; y S es la **integral de solapamiento** de los orbitales de A y de B. Representa el grado en que los dos OA se han solapado u ocupan la misma región del espacio. La integral S suele ser pequeña por lo que en una aproximación bastante buena puede despreciarse:

$$E_{\pm} = 2E_0 + Q \pm J \quad (2.8)$$

El valor de J es negativo, lo que hace que  $E_+$  sea más negativa que en el cálculo puramente electrostático. Vemos, pues, que  $E - 2E_0$ , que es la magnitud de interés, consta de dos términos: Q, ya discutido, y J, debido a la indiscernibilidad de los dos electrones. Como  $J < 0$ , la solución simétrica  $\Psi_+$ , con una energía  $E_+$ , es la que corresponde al enlace. Como  $|J| \gg |Q|$ , esta solución simétrica da una energía considerablemente más baja, como puede verse en la figura 2.2, *curva b*. Luego el enlace se debe a la mayor **deslocalización** de los electrones.

La función antisimétrica  $\Psi_-$  tiene una energía mayor que la de los dos átomos por separado. Corresponde a un estado excitado y no tiene mínimo de energía, excepto para  $R = \infty$ , lo que quiere decir que si la molécula pasa a ese estado, se disocia espontáneamente.

### C. OTROS EFECTOS

#### Efecto pantalla

Una mejor aproximación puede llevarse a cabo si consideramos que en los átomos multielectrónicos, el número atómico efectivo para cada grupo de orbitales es igual al número atómico verdadero disminuido en un cierto valor (la constante de pantalla  $s_i$ ), para cada

electrón que se encuentre en el mismo grupo o en grupos precedentes.

$$Z^* = Z - \sum_i s_i \quad (2.9)$$

Si se ajustan las funciones de onda  $\phi_A$  y  $\phi_B$  para explicar el apantallamiento del segundo electrón obtenemos un valor de la energía, que representado frente a la distancia internuclear da la *curva c* de la figura 2.2, la cual se asemeja más a la experimental.

### Polarización de orbitales

Los orbitales atómicos se deforman en la presencia de otros átomos. Este efecto tiene menor importancia, pero aún así se tiene en cuenta modificando convenientemente las expresiones de los OA  $\phi_A$  y  $\phi_B$ .

### D. PARTICIPACIÓN DE FORMAS IONICAS

Es razonable suponer que la probabilidad de encontrar los dos electrones sobre el mismo átomo, aunque pequeña (especialmente en moléculas homonucleares), no es nula. Es decir existen formas iónicas, ya que ha habido una cesión del electrón de un átomo al otro. En el caso del  $H_2$  u otra **molécula homonuclear diatómica** las posibles formas son, con sus funciones de onda:

$$\begin{array}{cc} H_A^- H_B^+ & H_A^+ H_B^- \\ \phi_A(1)\phi_A(2) & \phi_B(1)\phi_B(2) \end{array}$$

Como ambas posibilidades son igualmente probables se puede tomar una función de onda iónica,  $\Psi_{ion}$ :

$$\Psi_{ion} = \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2) \quad (2.10)$$

con lo que la función de onda completa es:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda \Psi_{ion} \quad (2.11)$$

El parámetro  $\lambda$  mide la participación de las formas iónicas en el enlace. Para el  $H_2$ ,  $\lambda = 0.25$ , mostrando que incluso en una molécula homonuclear las formas iónicas tienen una participación apreciable, aunque el momento dipolar experimental sea nulo, ya que ambas formas iónicas se oponen entre sí. La representación de la energía frente a la distancia, obtenida con el uso de la anterior función de onda, nos da la *curva d* de la figura 2.2, en la que se aprecia una mayor proximidad al valor experimental.

Este es el primer ejemplo que se tiene del fenómeno de **resonancia** y se discutirá posteriormente con más detalle.

Para **moléculas diatómicas heteronucleares**, la participación de las dos estructuras iónicas es distinta. Sean M y X dos átomos, siendo X más electronegativo que M. Las tres estructuras posibles y sus funciones de onda son:

<b>M-X</b>	<b>M-X<sup>+</sup></b>	<b>M<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>
<b>covalente, I</b>	<b>iónica, II</b>	<b>iónica, III</b>
$\phi_{M(1)}\phi_{X(2)} + \phi_{M(2)}\phi_{X(1)}$	$\phi_{M(1)}\phi_{M(2)}$	$\phi_{X(1)}\phi_{X(2)}$

Puesto que X es más electronegativo que M, la forma III es mucho más importante que la II ya que, dada la tendencia de X a atraer un electrón, es muy poco probable la formación del ion X<sup>+</sup>. También, debido a la alta electronegatividad de X, la contribución de la forma iónica I será más importante frente a la de la covalente I, que en el caso de una molécula homonuclear como el H<sub>2</sub>. Por ello la función de onda puede escribirse como:

$$\Psi = c_1[\phi_{M(1)}\phi_{X(2)} + \phi_{M(2)}\phi_{X(1)}] + c_2[\phi_{M(1)}\phi_{M(2)}] + c_3[\phi_{X(1)}\phi_{X(2)}] \quad (2.12)$$

De lo anterior es evidente que  $c_3 \gg c_2$ , por lo que se puede suponer sin mucho error que  $c_2 = 0$ , comparado con  $c_3$ , es decir, que la forma II no interviene. Entonces podemos escribir:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda \Psi_{ion} \quad (2.13)$$

salvo por la constante de normalización.

El valor de  $\lambda$  está relacionada con la polaridad de la molécula, con el momento dipolar. Se dice que  $\lambda$  mide el grado de ionicidad del enlace; éste es un concepto intuitivo para indicar el carácter más o menos polar del enlace. Si  $\lambda = 0$ , el enlace es covalente puro (lo que nunca ocurre en una molécula heteronuclear); mientras que si  $\lambda = \infty$  tenemos un enlace iónico puro.

Existen refinamientos más sutiles con lo que se consiguen valores de E y R prácticamente coincidentes con los datos experimentales.

*Resumiendo:*

**Según la teoría EV, el enlace se debe principalmente al apareamiento de los dos electrones, es decir, a la posibilidad de canje entre ellos, y a la mayor atracción que sufren por parte de los dos núcleos. El apareamiento sólo puede tener lugar si los electrones están desapareados en los átomos. De esta forma, los dos electrones que se aparean para formar el enlace están en libertad de**



**adoptar spines opuestos, condición indispensable para el enlace.**

**Tabla 2.1.** *Energía y distancia internuclear de la molécula H<sub>2</sub>, calculadas según la Teoría del Enlace de Valencia (EV) con diversas aproximaciones.*

<b>Función de prueba</b>	<b>Energía de disociación (eV)</b>	<b>Distancia internuclear (pm)</b>
Electrostática	0.25	90
Heitler-London (canje)	3.14	86.9
Apantallamiento	3.78	74.3
Polarización de los OA	4.04	74
Formas iónicas	4.12	75
Coolidge-James	4.7467	74.127
<b>Experimental</b>	<b>4.746(7)</b>	<b>74.1</b>

### 3. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES (OM)

Este método, desarrollado por Mulliken y Hund (1928), es una repetición a una escala más complicada del procedimiento empleado en la construcción de los orbitales atómicos. Es decir, se colocan los núcleos en sus posiciones, a la distancia de enlace, se escribe la ecuación de Schrödinger del sistema y se resuelve por métodos aproximados. Análogamente a los OA, se puede decir que:

1. Cada electrón de una molécula viene descrito por una función de onda  $\Psi$ , llamada **orbital molecular (OM)**.
2. A cada OM le corresponde una energía.
3. Para determinar la estructura electrónica de una molécula se calculan en primer lugar las energías de los posibles OM. A continuación se sigue el procedimiento del *aufbau*, introduciendo electrones en esos OM, con tal de no violar el principio de exclusión de Pauli (no más de dos electrones por orbital) y seguir la regla de la máxima multiplicidad spin de Hund (los electrones de OM degenerados tienden a adoptar spines paralelos mientras no violen el principio de exclusión).

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger se deben hacer ciertas suposiciones sobre la forma de las funciones de onda de los orbitales moleculares. De los distintos métodos de aproximación se discutirá sólo uno, la **combinación lineal de orbitales atómicos**, CLOA. Los principios fundamentales de la aproximación LCAO son los siguientes:

1. Los orbitales moleculares se forman por la combinación o interacción de orbitales atómicos procedentes de dos o más átomos.
2. Sólo los electrones de valencia están implicados en el enlace químico, y solamente los orbitales de valencia se combinan para formar orbitales moleculares.
3. Los orbitales se conservan durante el enlace químico. El número de orbitales que se combinan es siempre igual al número de orbitales moleculares que se forman.

4. Los orbitales moleculares exhiben propiedades similares a los orbitales atómicos. Por ejemplo, cumplen la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli.
5. Sólo los orbitales atómicos que tienen propiedades de simetría idénticas pueden interactuar entre sí.
6. La mezcla de los orbitales es más significativa cuando los orbitales atómicos tienen aproximadamente la misma energía. A medida que la diferencia de energía entre los orbitales atómicos se incrementa la efectividad del solapamiento disminuye.

En este método se toma como función de onda aproximada del electrón  $i$ ,  $\Psi_i$ , una combinación lineal de orbitales atómicos  $\phi_k$ , esto es:

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} \phi_k \quad (3.1)$$

Esta aproximación se basa en el hecho de que el electrón está confinado entre los núcleos y es de suponer que estará en cualquier momento más cerca de un núcleo que del otro, en cuyo caso el OM no diferirá mucho del OA para ese núcleo. Para ilustrar el método se desarrollarán los orbitales moleculares y sus energías para el caso de la molécula ion de hidrógeno,  $H_2^+$ , válido también para cualquier caso de un único electrón de valencia asociado a dos átomos (figura 3.1).

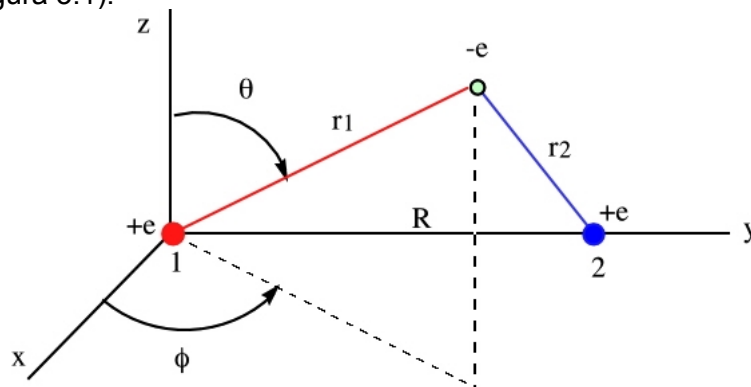


Figura 3.1. Coordenadas de la molécula ion hidrógeno.

Las únicas coordenadas de la molécula son  $r_1$ ,  $r_2$  y  $\phi$ , ya que  $\theta$  está relacionada con  $R$ ,  $r_1$  y  $r_2$  por la ley de los cosenos.

El operador Hamiltoniano para esta molécula será:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.2)$$

Ahora se puede escribir la ecuación de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , donde, según la aproximación CLOA:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (3.3)$$

$\phi_1$ ,  $\phi_2$  son las funciones de onda de los orbitales 1s de cada hidrógeno;  $c_1$  y  $c_2$  se han de calcular para que cumplan la condición de que la energía del sistema sea mínima. El valor de la energía según la Mecánica Cuántica viene dado por la expresión (3.4)

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) H (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2)^2 d\tau} =$$

$$= \frac{c_1^2 \int \phi_1 H \phi_1 d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_1 H \phi_2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2 H \phi_2 d\tau}{c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau} \quad (3.4)$$

Haciendo la sustitución:

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau \quad (3.5)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (3.6)$$

la expresión de E queda:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (3.7)$$

Puesto que la energía es función de  $c_1$  y  $c_2$ , éstas se han de calcular con la condición de que la energía sea mínima, es decir, se ha de cumplir:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (3.8; 3.9)$$

Realizando las derivadas e igualándolas a cero se obtienen las **ecuaciones seculares**:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (3.10)$$

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (3.11)$$

Es un sistema de dos ecuaciones con tres incógnitas E,  $c_1$  y  $c_2$ . Sin embargo, como es un sistema homogéneo aparece una nueva condición. Para que dicho sistema tenga soluciones distintas de cero el **determinante secular** de los coeficientes  $c_1$  y  $c_2$  ha de ser cero:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

Se van a estudiar los términos que aparecen en este determinante:

1.  $H_{11}$  y  $H_{22}$ , Integrales de Coulomb ( $E_C$ ). Representan la energía asociada al orbital atómico  $\phi_1$  o  $\phi_2$ . En el caso de la molécula ion de hidrógeno,  $\phi_1 = \phi_2 = \phi(\text{H:1s})$  y ambas integrales son iguales.
2.  $S_{11}$  y  $S_{22}$ . Si los orbitales atómicos  $\phi_1$  y  $\phi_2$  están normalizados, y entonces  $S_{11} = S_{22} = 1$ .
3.  $S_{12}$ , Integral de solapamiento (S). Representa el grado en que los dos orbitales atómicos se han solapado u ocupan la misma región del espacio.
4.  $H_{12}$ , Integral de resonancia ( $\beta$ ). Representa la energía de interacción de los dos orbitales atómicos. Su valor es:

$$\beta = S \left( E_o + \frac{e^2}{R} \right) + J \quad (3.13)$$

donde J recibe el nombre de integral de canje y representa el intercambio del electrón entre los dos núcleos. J siempre tiene un valor negativo y representa una energía favorable al enlace.

Sustituyendo los valores anteriores en el determinante:

$$\begin{vmatrix} E_C - E & \beta - ES \\ \beta - ES & E_C - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.14)$$

obtenemos la ecuación cuadrática :

$$(E - E_C)^2 = (\beta - ES)^2 \quad (3.15)$$

cuyas dos soluciones son:

$$E_+ = \frac{E_C + \beta}{1 + S} \quad (3.16)$$

$$E_- = \frac{E_C - \beta}{1 - S} \quad (3.17)$$

representan dos valores extremos de la energía. Sustituyendo en la ecuación (3.14)  $E = E_+$  se obtiene que  $c_1 = +c_2$ , y análogamente,  $E = E_-$  conduce a  $c_1 = -c_2$  y, por tanto, las correspondientes funciones de onda serán:

$$\Psi_+ = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 = c_1(\phi_1 + \phi_2) \quad (3.18)$$

$$\Psi_- = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 = c_1(\phi_1 - \phi_2) \quad (3.19)$$

Para calcular el valor absoluto de los coeficientes  $c_1$  y  $c_2$  se deben normalizar las funciones  $\Psi_+$  y  $\Psi_-$ .

Normalización de  $\Psi_+$ :

$$\int \Psi_+^2 d\tau = \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 d\tau = 1$$

$$c_1^2 + 2c_1^2 S + c_2^2 = 1$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (3.20)$$

Operando análogamente con  $c_1 = -c_2$  se obtiene el coeficiente de normalización de  $\Psi_-$ :

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (3.21)$$

Por tanto, los dos orbitales moleculares (OM) normalizados que describen al electrón de la molécula ion de hidrógeno (o cualquier otra molécula homonuclear con un solo electrón de enlace) son:

Función **simétrica**  $\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_1 + \phi_2)$  (3.22)

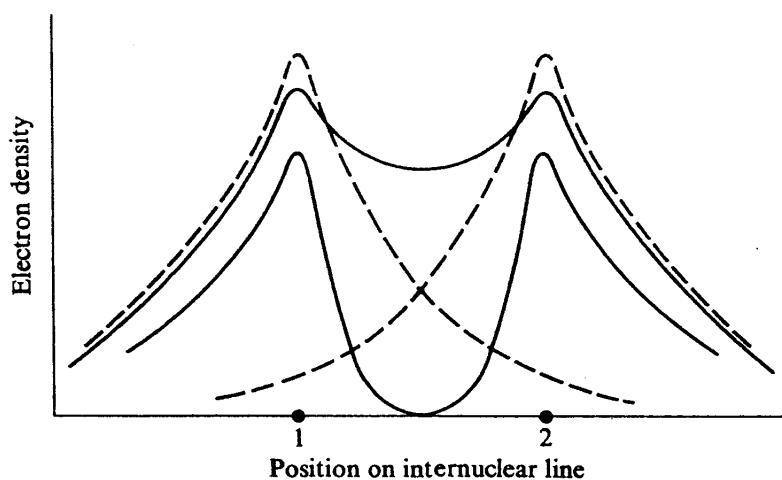
Función **antisimétrica**  $\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_1 - \phi_2)$  (3.23)

A partir de las funciones de onda anteriores se puede determinar la distribución de carga electrónica en la molécula; y de las expresiones de la energía (3.16 y 17) se pueden calcular los niveles energéticos moleculares. Considerando primero la distribución de carga, puesto que el valor de  $S$  es despreciable frente a 1, entonces el cuadrado de las funciones, que representa la probabilidad de encontrar los electrones en un elemento de volumen determinado, se puede describir como:

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2}(\phi_1^2 + \phi_2^2 + 2\phi_1\phi_2) \quad (3.24)$$

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2}(\phi_1^2 + \phi_2^2 - 2\phi_1\phi_2) \quad (3.25)$$

En la figura 3.2 se observa que la función simétrica conduce a un incremento de la densidad de carga en la región comprendida entre los dos átomos que es mayor que la suma de las densidades de carga de los átomos tomados individualmente, descritas por  $\phi_1^2$  y  $\phi_2^2$ . Por el contrario, la función antisimétrica conduce a una disminución de la densidad de carga.



**Figura 3.2.** Diagrama de densidad electrónica de los orbitales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  (líneas discontinuas),  $\Psi_+$  (línea continua superior),  $\Psi_-$  (línea continua inferior) a lo largo del eje internuclear.

Es evidente que el orbital enlazante (simétrico) favorece una distribución de carga que se halla concentrada entre los núcleos, mientras que el antienlazante tiende a disminuir la densidad de carga en esta región y a concentrarla alrededor de los átomos individuales. Puesto que se considera que la formación de un enlace covalente va asociada a un aumento de carga en la región del enlace parece que sólo la función simétrica conduce a la formación de una molécula estable.

En la figura 3.3 se representa el diagrama de energía de los orbitales moleculares. Las integrales de solapamiento son generalmente pequeñas, entre 0.2 y 0.3, por lo que el OM antienlazante se desestabiliza aproximadamente la misma cantidad que se estabiliza el OM enlazante.

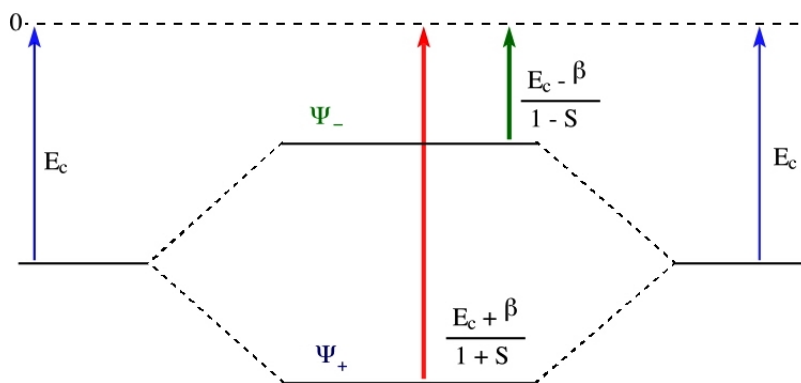


Figura 3.3. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares en una molécula homonuclear.

Para el caso de un enlace heteronuclear de un solo electrón,  $\text{LiH}^+$ , el determinante secular conduce, si despreciamos  $S$ , a la expresión:

$$(E_{c1} - E)(E_{c2} - E) = \beta^2 \tag{3.26}$$

Resolviendo, el valor de la energía es:

$$\begin{aligned} E &= \frac{E_{c1} + E_{c2}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_{c1}^2 + E_{c2}^2 - 2E_{c1}E_{c2} + 4\beta^2} \\ &= \frac{E_{c1} + E_{c2}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta E_c^2 + 4\beta^2} \end{aligned} \tag{3.27}$$

El correspondiente diagrama de energía se representa en la figura 3.4. Hay que destacar que la energía del OM enlazante es menor que la del OA más estable en el mismo valor que la energía del OM antienlazante sobrepasa a la del OA más inestable. Si  $|\beta|$  es muy pequeño, lo que implica una débil interacción de los orbitales la separación energética entre los niveles enlazante y antienlazante es sólo un poco mayor que la que existe entre los orbitales atómicos puros y los OM son, esencialmente, OA ligeramente perturbados. Este caso se presenta cuando la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos es elevada.

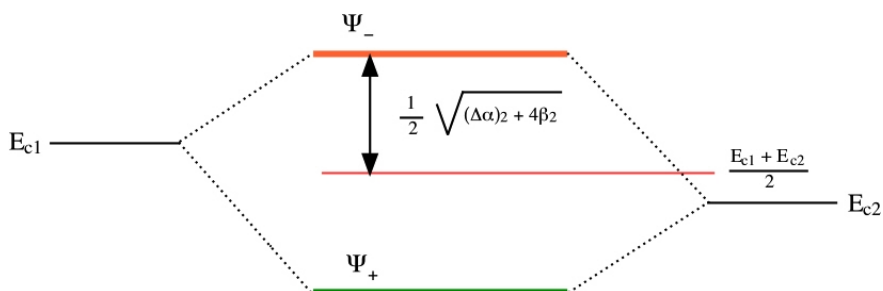


Figura 3.4. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares formados a partir de orbitales atómicos distintos en una molécula heteronuclear.

Hasta ahora los orbitales moleculares tratados contienen un electrón y las energías calculadas sólo son válidas para este caso. Sin embargo, los resultados obtenidos son aplicables, desde un punto de vista cualitativo, a sistemas multielectrónicos. Por tanto, los diagramas de energía representados en las figuras 3.3 y 3.4 se pueden emplear para predecir configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas de hasta cuatro electrones.

#### 4. CRITERIOS DE ESTABILIDAD DE ORBITALES MOLECULARES

La energía  $-\beta$  se puede tomar como una medida aproximada de la energía del enlace covalente. La teoría OM supone que  $-\beta$  es proporcional a la correspondiente integral de solapamiento  $S$  y a la energía media de los orbitales atómicos. Por tanto, los enlaces covalentes estables e forman siempre que  $S$  sea grande. Los tres criterios siguientes se deben cumplir para asegurar altos valores de  $S$ :

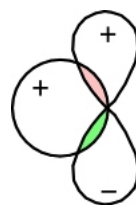
1. Las energías de los orbitales atómicos ( $E_C$ ) deben ser comparables. Como el tamaño está íntimamente ligado a la energía, un pequeño valor de  $E_C$  corresponde a un OA grande y difuso, y un gran valor corresponde a un OA pequeño y compacto. Dos orbitales con valores muy diferentes de  $E_C$  se solapan en poca extensión, como se indica en el siguiente diagrama:



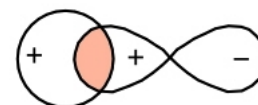
2. Los orbitales atómicos deben estar posicionados de tal forma que permitan un buen solapamiento.

3. Los orbitales atómicos deben tener la misma, o aproximadamente la misma simetría, con respecto al eje de enlace. Por ejemplo, consideremos el solapamiento entre dos orbitales sobre átomos cuyo eje  $z$  se halla a lo largo del eje de enlace. El caso de un orbital  $s$  y un orbital  $p_y$ , el elemento de volumen solapado sobre un lóbulo del orbital  $p$

tiene la misma magnitud pero de signo opuesto que en el otro lóbulo. Así, la integración sobre todo el espacio es exactamente cero, es decir,  $S = 0$ . Se dice entonces que los orbitales atómicos son ortogonales. Por otra parte, el solapamiento de un orbital  $s$  y un orbital  $p_z$  es finito y  $S \neq 0$ . Tales orbitales son no ortogonales.



**Orbitales ortogonales**



**Orbitales no ortogonales**



### 5. ORBITALES MOLECULARES SIGMA PI Y DELTA

Un OM se puede clasificar en función del número de superficies nodales que atraviesan al menos uno de los núcleos atómicos.

Una superficie nodal es una superficie donde la función de onda de OM tiene amplitud cero, como resultado del cambio de signo al pasar de una parte a otra de la superficie. En moléculas simples o muy simétricas las superficies nodales son planas. Un orbital molecular sigma ( $\sigma$ ) no tiene plano nodal que pase por un núcleo. Un orbital molecular pi ( $\pi$ ) tiene un plano nodal que pasa al menos por uno de los núcleos. Un orbital delta ( $\delta$ ) tiene dos planos nodales. Otra forma de definir los tipos es la siguiente: aquellos orbitales que tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear se llaman orbitales sigma; si el eje internuclear está situado en un plano nodal resulta un orbital pi; en los orbitales delta el eje internuclear está situado en la intersección de dos planos nodales perpendiculares entre si. Todos los orbitales antienlazantes poseen además un plano nodal adicional que es perpendicular al eje internuclear y se haya situado entre los dos núcleos.

Una propiedad interesante de los orbitales moleculares es su simetría con respecto al centro de inversión de la molécula. Así, serán orbitales *gerade* (g) aquellos en los que el signo de la función de onda sea el mismo en cualquier par de puntos relacionados por el centro de inversión. Serán orbitales del tipo *ungerade* (u) aquellos orbitales en los que la función tenga distinto signo para cualquier par de puntos relacionados por el centro de inversión.

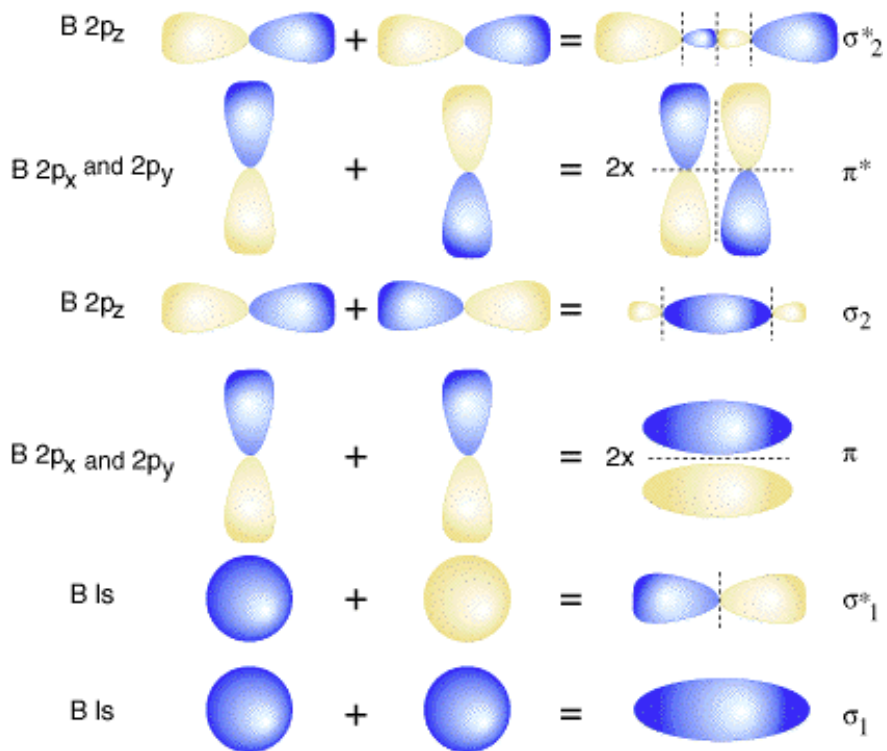
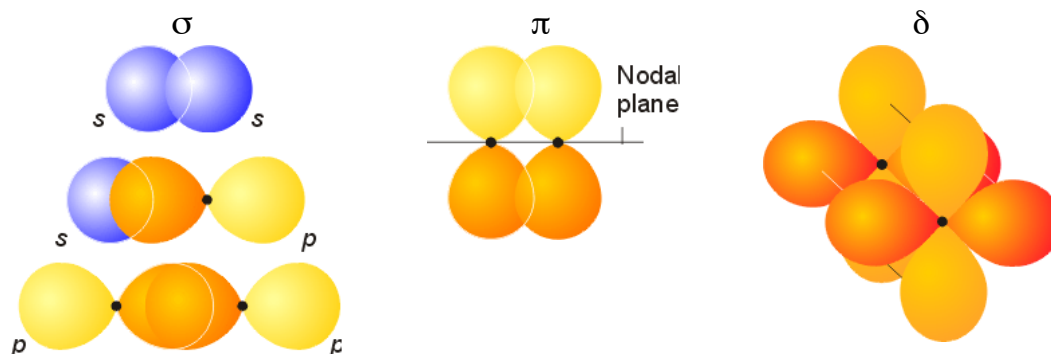


Figura 5.1. Simetría de los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos.

Considerando los OM enlazantes y antienlazantes que resultan de la interacción de dos átomos y tomando el eje internuclear como eje z, entonces se forman orbitales  $\sigma$  a partir de orbitales atómicos del tipo  $s + s$ ,  $s + p_z$ ,  $p_z + p_z$ ,  $p_z + d_{z^2}$ , .... Los orbitales  $\pi$  se forman por solapamientos del tipo  $p_x + p_x$ ,  $p_y + p_y$ ,  $p_y + d_{yz}$ , .... Los relativamente raros orbitales  $\delta$  se forman por solapamientos entre orbitales d, como  $d_{xy} + d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$ .



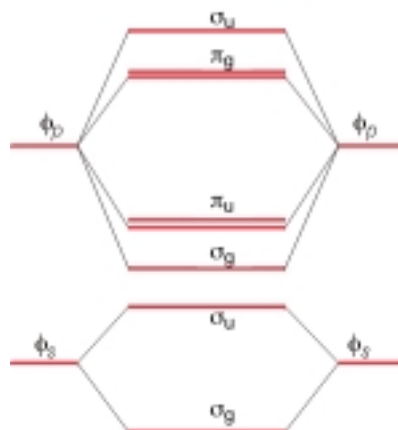
## 6. MOLECULAS DIATÓMICAS

El **conjunto básico de orbitales** es el conjunto más pequeño de orbitales atómicos a partir de los cuales se pueden construir orbitales moleculares. En las moléculas diatómicas constituidas por elementos del segundo periodo, el conjunto básico está formado por un orbital s y tres orbitales p de cada átomo. De acuerdo con el tratamiento cuántico del enlace, la combinación de N orbitales atómicos siempre da lugar a N orbitales moleculares. La configuración electrónica del estado fundamental se determina aplicando las reglas de Pauli y Hund.

A continuación se presenta el método de construcción de ocho orbitales moleculares a partir de ocho atómicos.

La combinación lineal de dos OA conduce a la formación de un OM sigma enlazante ( $\sigma$ ) y otro antienlazante ( $\sigma^*$ ). En el caso de los orbitales p, los dos  $p_z$  dan lugar a un orbital  $\sigma$  y un orbital  $\sigma^*$  y los otros cuatro a dos pi enlazantes degenerados ( $\pi$ ) y dos antienlazantes degenerados ( $\pi^*$ ).

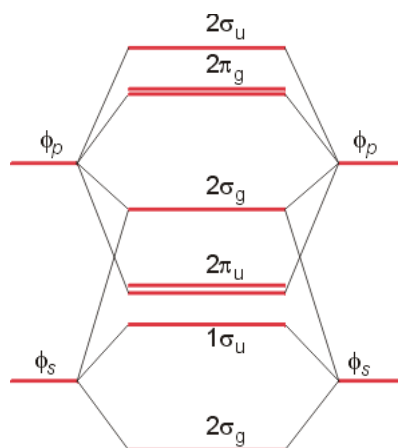
Un diagrama cualitativo de niveles de energía para **moléculas diatómicas homonucleares** se muestra en la figura 6.1. Etiquetamos los orbitales  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ , ... ó  $1\pi$ ,  $2\pi$ , ..., dependiendo del tipo, comenzando con el de menor energía. Se añade un subíndice al símbolo del orbital, que depende del carácter gerade (*g*) o ungerade (*u*) del mismo. Hay que tener en cuenta que un orbital  $\sigma$  enlazante es *g* y uno antienlazante es *u*. Por el contrario, un orbital  $\pi$  enlazante es *u* y uno antienlazante, *g*. Opcionalmente se podrá añadir un \*, como superíndice, en los OM antienlazantes.



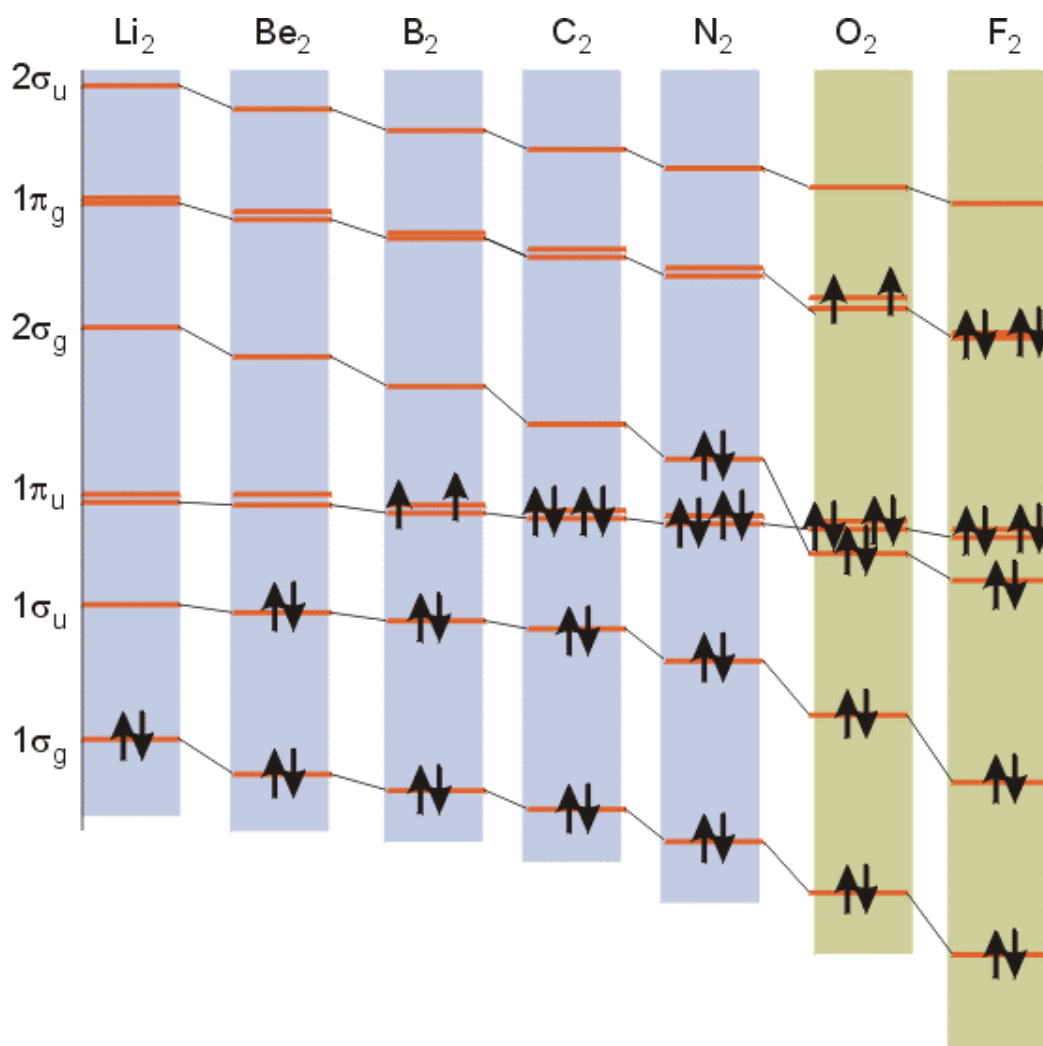
**Figura 6.1.** Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo sin tener en cuenta la mezcla de orbitales sp.

Se ha dibujado el diagrama de la figura 6.1 suponiendo que los orbitales s y  $p_z$  contribuyen a orbitales  $\sigma$  separados. Sin embargo, puesto que todos tienen simetría cilíndrica con respecto al eje internuclear, en realidad se pueden mezclar en cierta extensión que depende de sus energías relativas. Cuando se tiene en cuenta esta mezcla, las energías de los orbitales  $\sigma$  se ven modificadas (Figura 6.2). Las energías relativas de los orbitales s y p dependen de la molécula y varían a lo largo del periodo 2.

En la figura 6.3 se muestra la variación de las energías de los OM de las moléculas diatómicas del segundo periodo, en las que se aprecia claramente la disminución de la mezcla de orbitales s y p al aumentar Z, debido a que cuanto mayor es la electronegatividad de los átomos mayor es la diferencia entre las energías de los orbitales s y p.



**Figura 6.2.** Disposición alternativa de orbitales moleculares encontrada en algunas moléculas diatómicas que presentan mezcla sp.



**Figura 6.3.** Variación de las energías de los OM para las moléculas diatómicas homonucleares del periodo 2.

Los orbitales moleculares de las **moléculas diatómicas heteronucleares** difieren de los de las homonucleares en tener contribuciones distintas de cada orbital atómico. Cada orbital molecular tiene la forma:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (6.1)$$

al igual que las moléculas homonucleares, pero, en este caso  $c_1$  y  $c_2$  tiene valores diferentes. Si  $c_1 > c_2$ , el orbital se compone principalmente de  $\phi_1$  y un electrón que ocupe el orbital molecular pasará más tiempo cerca del átomo 1 que del 2. El orbital atómico con menor energía es el de átomo más electronegativo y contribuirá en mayor medida al orbital molecular enlazante. Por el contrario, el orbital molecular antienlazante tendrá un mayor carácter del orbital atómico del átomo menos electronegativo. Una segunda diferencia con las moléculas homonucleares es que, al ser diferentes las energías de los orbitales atómicos que se combinan, la disminución de energía como consecuencia del solapamiento es menos pronunciado que en una molécula homonuclear. Sin embargo, esto no quiere decir que el enlace en una molécula AB sea más débil que en AA ya que en enlace de AB intervienen

otros factores que contribuyen a su estabilización. En la figura 6.4 se presenta el diagrama de orbitales moleculares del CO.

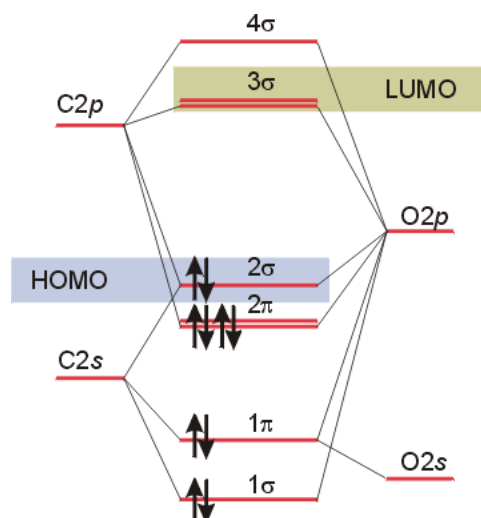


Figura 6.4. Diagrama de orbitales moleculares del CO, con mezcla sp.

### 6.1. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

Para determinar la configuración electrónica de las moléculas diatómicas se disponen los electrones en los orbitales moleculares en orden creciente de energía y se aplican las reglas de Pauli y Hund. Las configuraciones electrónicas de las moléculas se escriben como para los átomos: los orbitales se listan en orden de energía creciente, y el número de electrones de cada uno se indica con un superíndice.

Con muy pocas excepciones estas reglas conducen a la configuración del estado fundamental de las moléculas diatómicas del periodo 2. Por ejemplo, la configuración electrónica del  $N_2$ , con 10 electrones de valencia, teniendo en cuenta los niveles de energía de la figura 6.1, es:  $N_2 KK1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ .

El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO: *highest occupied molecular orbital*) es el orbital molecular que se ocupa en último lugar de acuerdo con el principio de aufbau. El orbital molecular vacío de menor energía (LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*) es el orbital molecular inmediatamente superior en energía al HOMO. En conjunto estos dos orbitales son los *orbitales frontera* de la molécula. En el caso de  $N_2$ , el HOMO es el orbital  $3\sigma_g$  y el LUMO el  $2\pi_g$ .

El orbital molecular ocupado de mayor energía (**HOMO**: *highest occupied molecular orbital*) es el orbital molecular que se ocupa en último lugar de acuerdo con el principio de aufbau. El orbital molecular vacío de menor energía (**LUMO**: *lowest unoccupied molecular orbital*) es el orbital molecular inmediatamente superior en energía al HOMO. En conjunto estos dos orbitales son los *orbitales frontera* de la molécula. En el caso de  $N_2$ , el HOMO es el orbital  $3\sigma_g$  y el LUMO el  $2\pi_g$ .

## 7. MOLECULAS POLIATÓMICAS

En los apartados precedentes se han estudiado los principios que rigen el enlace químico y su aplicación al caso de las moléculas diatómicas. Al abordar ahora el estudio de las moléculas poliatómicas, van a utilizarse los mismos principios y conceptos anteriores. Además se tratarán algunos conceptos nuevos característicos de las moléculas con más de dos átomos: localización y deslocalización de los enlaces, hibridación, ...

### 7.1. HIBRIDACIÓN

Para el estudio de las moléculas poliatómicas se empleará el concepto de hibridación.

*La hibridación es una combinación lineal de orbitales atómicos pertenecientes a un mismo átomo para formar otros orbitales atómicos que reciben el nombre de orbitales híbridos.*

Teniendo en cuenta únicamente los orbitales s y p se estudiarán tres tipos de hibridación: digonal o lineal ( $sp$ ), trigonal ( $sp^2$ ) y tetraédrica ( $sp^3$ ).

#### 7.1.1. Hibridación digonal, $sp$ .

Consideremos el caso del  $BeCl_2$ . Puesto que los orbitales 2s y  $2p_x$  del Be tienen energías parecidas, podremos combinarlos linealmente para obtener otras nuevas funciones de onda:

$$\Psi_1 = a_1\phi(2s) + b_1\phi(2p_x) \quad (7.1)$$

$$\Psi_2 = a_2\phi(2s) + b_2\phi(2p_x) \quad (7.2)$$

Abreviadamente:

$$\Psi_1 = a_1s + b_1p_x \quad (7.3)$$

$$\Psi_2 = a_2s + b_2p_x \quad (7.4)$$

Los nuevos  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , que se obtienen mezclando s y p de un mismo átomo son los orbitales híbridos. Puesto que s tiene simetría esférica, cada uno de los dos nuevos orbitales híbridos tendrá sus máximos en la misma dirección que los  $p_x$  es decir en el eje x, que será también su eje de revolución.

El problema es determinar el valor de las cuatro constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ , para lo cual es necesario que los nuevos orbitales cumplan unas determinadas condiciones:

1. Normalización.
2. Ortogonalidad.
3. Equivalencia.

Las dos primeras condiciones se resumen en la ecuación (7.5).

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \begin{cases} 0 \rightarrow i \neq j & \text{(ortogonalización)} \\ 1 \rightarrow i = j & \text{(normalización)} \end{cases} \quad (7.5)$$

La condición de normalización aplicada a  $\Psi_1$ , exige que:

$$\int \Psi_1^2 d\tau = \int (a_1 s + b_1 p_x)^2 d\tau = 1$$

$$a_1^2 \int s^2 d\tau + b_1^2 \int p_x^2 d\tau + 2a_1 b_1 \int s p_x d\tau = 1 \quad (7.6)$$

y puesto que los orbitales atómicos son ortogonales la ecuación (7.6) se reduce a

$$a_1^2 + b_1^2 = 1 \quad (7.7)$$

Análogamente, la condición de normalización aplicada a  $\Psi_2$  conduce a

$$a_2^2 + b_2^2 = 1 \quad (7.8)$$

Resumiendo

$$\int \Psi_i^2 d\tau = a_i^2 \int s^2 d\tau + b_i^2 \int p_x^2 d\tau = a_i^2 + b_i^2 \quad (i=1, 2) \quad (7.9)$$

La integral indica la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio.

La condición de ortogonalidad exige que

$$\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau = 0 \quad (7.10)$$

Desarrollando la expresión y teniendo en cuenta que  $s$  y  $p_x$  son ortogonales se obtiene la siguiente condición:

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0 \quad (7.11)$$

La condición de equivalencia quiere decir que los dos orbitales  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , aparte de su orientación en el espacio, han de ser iguales y, por tanto, han de poseer ambos el mismo porcentaje de carácter  $s$  y  $p_x$ .

$$a_1^2 = a_2^2 = \frac{1}{2}; \quad b_1^2 = b_2^2 = \frac{1}{2}; \quad (7.12-13)$$

Los dos nuevos orbitales híbridos son:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \quad (7.14)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \quad (7.15)$$

La forma de estos orbitales se puede obtener fácilmente como se indica en la figura 7.1, en la que se han representado los orbitales atómicos por trazos. Los valores de  $\Psi_{sp}$  se obtienen sumando a  $\phi_{2s}$  los valores de  $\phi_{2p_x}$ . En la figura no se ha tenido en cuenta la constante de normalización.

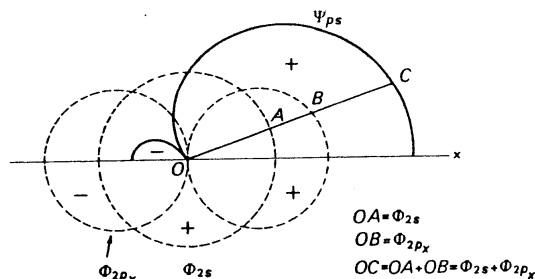


Figura 7.2. Obtención del híbrido sp por combinación de los orbitales s y p.

Según esto es fácil explicar la formación de la molécula de  $\text{BeCl}_2$ , en la que ahora, debido a que los dos orbitales sp son equivalentes y forman un ángulo de  $180^\circ$ , los dos enlaces Be-Cl se formarán por solapamiento de los orbitales  $3p_x$  del Cl con cada uno de estos híbridos.

### 7.1.2. Hibridación trigonal, $sp^2$ .

Se tomará como ejemplo el  $\text{BF}_3$ , que es plana con tres enlaces equivalentes, formando ángulos de  $120^\circ$ . La configuración electrónica del boro es  $1s^2 2s^2 2p^1$ , y si se pasa el átomo a un estado excitado obtenemos la configuración  $1s^2 2s^1 2p^2$  en la que se hallan tres electrones desapareados, 2s,  $2p_x$  y  $2p_y$ . Se dispone ahora de estos tres orbitales que se han de mezclar, mediante combinación lineal, para formar tres híbridos equivalentes, del tipo:

$$\Psi_i = a_i s + b_i p_x + c_i p_y \quad (i = 1, 2, 3) \quad (7.16)$$

Los tres híbridos están situados en el plano xy y se adopta como convenio que  $\Psi_1$  está orientado a lo largo del eje x, en cuyo caso no contiene a  $p_y$ ; es decir, los tres híbridos son:

$$\Psi_1 = a_1 s + b_1 p_x \quad (7.17)$$

$$\Psi_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y \quad (7.18)$$

$$\Psi_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y \quad (7.19)$$

De la aplicación de las condiciones de normalización, ortogonalidad y equivalencia se obtienen las siguientes funciones de onda para los orbitales híbridos  $sp^2$ .

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x \quad (7.20)$$



$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{p}_x + \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{p}_y \quad (7.21)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{p}_x - \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{p}_y \quad (7.22)$$

### 7.1.3. Hibridación tetraédrica, $sp^3$ .

En la molécula de metano los cuatro enlaces son equivalentes y están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro con centro en el átomo de carbono. Para obtener cuatro orbitales híbridos equivalentes por mezcla de los tres orbitales p y el s se forman las siguientes combinaciones lineales entre ellos.

$$\Psi_i = a_i \mathbf{s} + b_i \mathbf{p}_x + c_i \mathbf{p}_y + d_i \mathbf{p}_z \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (7.23)$$

Aplicando las condiciones de normalización, ortogonalidad y equivalencia se obtienen las cuatro funciones de onda de los orbitales híbridos  $sp^3$ .

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{s} + \mathbf{p}_x + \mathbf{p}_y + \mathbf{p}_z) \quad (7.24)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{s} - \mathbf{p}_x - \mathbf{p}_y + \mathbf{p}_z) \quad (7.25)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} (\mathbf{s} + \mathbf{p}_x - \mathbf{p}_y - \mathbf{p}_z) \quad (7.26)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\mathbf{s} - \mathbf{p}_x + \mathbf{p}_y - \mathbf{p}_z) \quad (7.27)$$

Estas funciones de onda representan a los cuatro orbitales híbridos dirigidos desde el centro hacia los vértices de un tetraedro formando ángulos entre sí de  $109.5^\circ$ .

El concepto de hibridación requiere un desarrollo más avanzado para tratar con moléculas cuyo número de coordinación es mayor que cuatro. La solución a este problema se obtiene mediante la inclusión de orbitales d en el conjunto inicial a partir del cual se forman los orbitales híbridos. En la tabla 7.1 se esquematizan los principales tipos de hibridación, la geometría asociada a cada tipo y el resto de orbitales p y d que tienen una simetría adecuada para formar enlaces \_ entre átomos unidos por enlace \_.

**Tabla 7.1** Orbitales híbridos apropiados a las geometrías más comunes..

Número de Coordinación	Geometría Molecular	OH $\sigma$ -simetría	OA $\pi$ -simetría	Ejemplos
<b>2</b>	lineal	sp dp	$p^2d^2$ $p^2d^2$	BeCl <sub>2</sub>
<b>3</b>	trigonal plana	sp <sup>2</sup> dp <sup>2</sup>	pd <sup>2</sup> pd <sup>2</sup>	BF <sub>3</sub>
<b>4</b>	tetraédrica plano cuadrada	<b>sp<sup>3</sup></b> d <sup>3</sup> s <b>dsp<sup>2</sup></b> d <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> pd <sup>2</sup> d <sup>3</sup> p d <sup>3</sup> p	CH <sub>4</sub>
<b>5</b>	bipirámide trigonal pirámide cuadrada pentagonal plana	<b>dsp<sup>3</sup></b> d <sup>3</sup> sp d <sup>2</sup> sp <sup>2</sup> d <sup>4</sup> s d <sup>3</sup> p <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> d <sup>2</sup> d d pd <sup>2</sup>	PF <sub>5</sub> IF <sub>5</sub>
<b>6</b>	octaédrica prisma trigonal	<b>d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup></b> d <sup>4</sup> sp	d <sup>3</sup> p <sup>2</sup> d (débil)	SF <sub>6</sub>
<b>7</b>	bipirámide pentagonal prisma trigonal ampuntado	d <sup>3</sup> sp <sup>3</sup> d <sup>4</sup> sp <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> (débil) dp (débil)	[ZrF <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>
<b>8</b>	dodecaédrica antiprisma cuadrado	d <sup>4</sup> sp <sup>3</sup> d <sup>5</sup> p <sup>3</sup>	d -	[Mo(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>
<b>9</b>	prisma monoapuntado	d <sup>5</sup> sp <sup>3</sup>	-	[ReH <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>

## 7.2. DESLOCALIZACIÓN

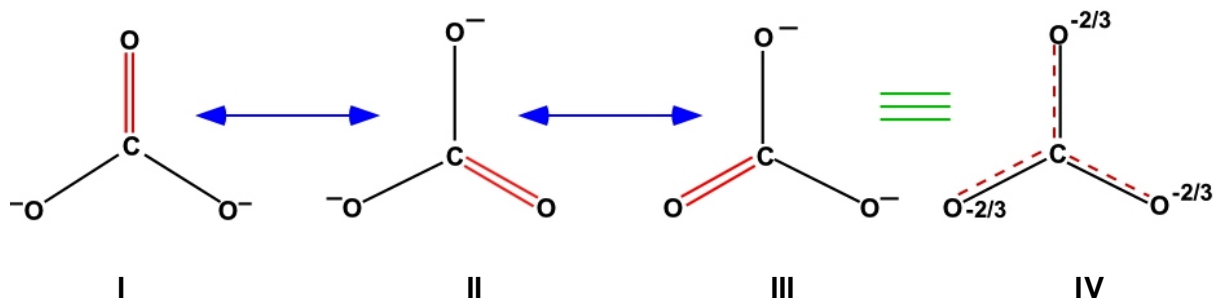
Cuando se emplea la teoría del enlace de valencia se encuentra a menudo que una molécula presenta más de una estructura aceptable o, más precisamente, más de una función de onda. Esto ya se ha visto en el caso de la molécula de hidrógeno, la cual se podía formular bien como H-H o H<sup>+</sup>H<sup>-</sup>. Las dos son estructuras aceptables, pero la segunda tiene una energía considerablemente mayor. Sin embargo, se puede escribir la función de onda para la molécula como una combinación lineal de las funciones iónica y covalente:

$$\Psi = (1 - \lambda) \Psi_{\text{cov}} + \lambda \Psi_{\text{ion}} \quad (7.28)$$

Cuando se aplica esto, se encuentra que la nueva función de onda tiene una energía inferior a la de cualquiera de las estructuras que contribuyen. Este es el caso de la **resonancia iónico-covalente**.

Otro tipo de resonancia se presenta en el caso del ion carbonato. La estructura de Lewis sugiere que el ion debe tener 3 enlaces  $\sigma$  y un  $\pi$ . Sin embargo en lo que concierne al emplazamiento del enlace  $\pi$ , resulta obvio que no hay una manera única de dibujar el enlace. No existe ninguna razón a priori para elegir uno u otro átomo de oxígeno como participante del

enlace  $\pi$ . Los datos experimentales demuestran que los tres átomos de oxígeno son equivalentes. Se pueden dibujar tres estructuras equivalentes para el ion carbonato:



Cada una de estas estructuras puede describirse con una función de onda,  $\Psi_I$ ,  $\Psi_{II}$  y  $\Psi_{III}$ . La verdadera estructura del ion no es ninguna de las mencionadas, sino un híbrido de resonancia formado por combinación lineal de las tres estructuras canónicas, cuya función de onda es:

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} + c\Psi_{III} \quad (7.29)$$

para el caso del ion carbonato  $a = b = c$ , ya que las energías de los tres híbridos son idénticas.

La contribución de una estructura canónica a la estructura de la molécula es inversamente proporcional a su energía. Se pueden establecer una serie de reglas para determinar el grado de contribución de una estructura canónica.

1. La estructura canónica propuesta debe tener un número máximo de enlaces consistente con las otras reglas.
  2. La estructura canónica propuesta debe ser consistente con la localización de los átomos en la molécula.
  3. La distribución de cargas debe ser razonable.
- 1 Las formas contribuyentes deben tener el mismo número de electrones desapareados.

## 8. APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE GRUPOS A LOS ORBITALES MOLECULARES

El enlace covalente en moléculas poliatómicas también se puede abordar desde la teoría de grupos. El proceso de formación de OM se puede desglosar en las siguientes etapas:

- 1 Identificar la simetría de la molécula. Debemos encontrar el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula.
- 2 Asignar coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a los átomos. El eje de rotación de mayor orden se elige como eje  $z$  del átomo central.
- 3 Hallar los caracteres de la representación para la combinación de todos los orbitales de valencia de los átomos periféricos. Estos se mezclarán posteriormente con los correspondientes orbitales del átomo central. Cualquier orbital que cambie de posición con

la aplicación de una operación de simetría contribuye **cero** al carácter de la representación resultante, cualquier orbital que permanezca en su posición original contribuye **1** y cualquier orbital que permanezca en su posición original con sus signos cambiados contribuye **-1**.

- Reducir la representación obtenida en el apartado anterior a sus representaciones irreducibles. Esto es lo mismo que encontrar los grupos de orbitales o los SALC<sup>\*</sup> de los orbitales.
- Encontrar los orbitales atómicos del átomo central con las mismas representaciones irreducibles que las encontradas en el apartado 4.
- Combinar los orbitales atómicos del átomo central con los de los átomos periféricos que tengan la misma simetría para formar los orbitales moleculares.

### Molécula de H<sub>2</sub>O

- El agua es una molécula triatómica angular que pertenece al grupo puntual C<sub>2v</sub>.

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xz)	σ <sub>v</sub> (yz)	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z, x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub> , xy
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub> , xz
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub> , yz

- El eje C<sub>2</sub> se elige como eje z. Puesto que los orbitales 1s de los hidrógenos no tienen direccionalidad, no es necesario asignar ejes a los hidrógenos.
- Los orbitales 2s de los hidrógenos, tomados como un par, se ensayan con las operaciones de simetría del grupo C<sub>2v</sub>.

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xz)	σ' <sub>v</sub> (yz)	
Γ	2	0	2	0	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x

La operación identidad deja a los dos orbitales del hidrógeno inalterados con un carácter de 2. El eje binario intercambia los orbitales así que contribuyen con cero. El plano de reflexión de la molécula σ<sub>v</sub>(xz) deja a los dos hidrógenos inalterados, con un carácter de 2; el plano de reflexión σ'<sub>v</sub>(yz) intercambia los dos orbitales con lo que el carácter de la representación es cero.

- La representación Γ puede reducirse a las representaciones irreducibles A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub>. La suma de los dos orbitales de los hidrógenos, c[φ(H<sub>a</sub>) + φ(H<sub>b</sub>)], tiene simetría A<sub>1</sub>, y la

\* SALC = *symmetry adapted linear combinations*, combinaciones lineales de orbitales adaptadas a la simetría.

diferencia,  $c[\phi(H_a) - \phi(H_b)]$ ,  $B_1$ . Cada uno de estos grupos de orbitales es tratado como un orbital simple cuando se combina con los orbitales del oxígeno.

5. El mismo tipo de análisis se puede aplicar a los orbitales del oxígeno. Cada orbita se trata independientemente:

Orbital s: simetría  $A_1$ .

Orbital  $p_z$ : simetría  $A_1$ .

Orbital  $p_x$ : simetría  $B_1$ .

Orbital  $p_y$ : simetría  $B_2$ .

6. Los orbitales atómicos o grupos de orbitales con la misma simetría se combinan para dar los correspondientes orbitales moleculares. El grupo de orbitales de los hidrógenos  $A_1$  se combina con los orbitales s y  $p_z$  del oxígeno para formar tres orbitales moleculares uno enlazante,  $\Psi_1$ , otro prácticamente no enlazante,  $\Psi_3$  y otro antienlazante  $\Psi_5$ . El grupo de orbitales de los hidrógenos  $B_1$  se combina con el orbital  $p_x$  del oxígeno para dar dos orbitales moleculares uno enlazante,  $\Psi_2$ , y otro antienlazante  $\Psi_6$ .

**Tabla 8.1.** Orbitales moleculares del agua

Simetría	Orbitales moleculares	OA del O	SACL de los H	orbitales	Descripción
$A_1$	$\Psi_1 =$	$c_1\phi(s) +$	$c_2[\phi(H_a) + \phi(H_b)]$		Enlazante ( $c_2$ positivo)
$B_1$	$\Psi_2 =$	$c_7\phi(p_x) +$	$C_8[\phi(H_a) - \phi(H_b)]$		Enlazante ( $c_8$ positivo)
$A_1$	$\Psi_3 =$	$c_3\phi(p_z) +$	$C_4[\phi(H_a) + \phi(H_b)]$		Casi no enlazante ( $c_4$ muy pequeño)
$B_2$	$\Psi_4 =$	$\phi(p_y) +$			No enlazante
$A_1$	$\Psi_5 =$	$c_5\phi(s) +$	$C_6[\phi(H_a) + \phi(H_b)]$		Antienlazante ( $c_6$ negativo)
$B_1$	$\Psi_6 =$	$c_9\phi(p_x) +$	$C_{10}[\phi(H_a) - \phi(H_b)]$		Antienlazante ( $c_{10}$ negativo)



**PROBLEMAS**

1. Calcular el orden de enlace para las moléculas diatómicas  $X_2$  de los elementos del tercer periodo desde el  $Na_2$  hasta el  $Cl_2$ . Comparar los resultados para P y S con la estimación del orden de enlace para las especies  $P_4$  y  $S_8$ . Por qué son más estables las especies más grandes? ¿Qué factores electrónicos impiden al N y al O formar las moléculas análogas  $N_4$  y  $O_8$ ?
2. Escribir la configuración electrónica de OM para el ion  $NO^-$ . **a.** ¿Cuál es el orden de enlace? **b.** ¿Será el enlace más corto o más largo que en el NO? **c.** Indicar el número de electrones desapareados. **d.** ¿En que átomo estarán más tiempo los electrones desapareados? Explicar.
3. Escribir las estructuras de resonancia de las moléculas  $ClO_3^-$ ,  $O_3$ ,  $SO_3$  y  $NO_2$ .
4. Cuando un átomo de He absorbe un fotón y pasa al estado excitado  $1s^1 2s^1$  ( $He^*$ ) se forma la molécula  $HeHe^*$ . Construir el correspondiente diagrama de OM.
5. Dedúzcase la hibridación de los átomos y los orbitales que se utilizan para la formación de enlaces s y p en  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $XeO_2F_4$ ,  $XeF_4$ ,  $IO_4^-$ .