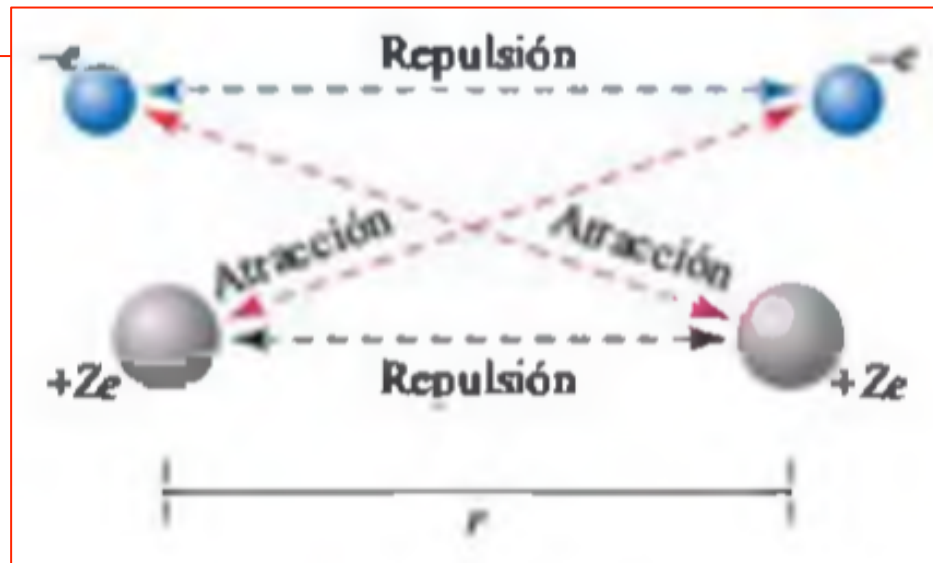


TEMA - 04

- Enlace Químico
- Teoría de Lewis
- Geometría Molecular. Modelo RPECV.
- Teoría del Enlace de Valencia (TEV).
- **Teoría de Orbitales Moleculares (MO).**

Objetivos de una teoría de enlace

- ◆ Explicar **porque se forman las moléculas**.
- ◆ Explicar el **origen de las fuerzas atractivas** que se establecen entre los fragmentos atómicos y moleculares. Justificar la **energía de enlace**.
- ◆ Explicar la **geometría molecular: longitud y ángulos de enlace**.
- ◆ Predecir la estructura y propiedades de una molécula a partir del conocimiento de sus elementos constituyentes.



Limitaciones a la teoría de Lewis

- ◆ La **teoría de Lewis** ofrece un modelo sencillo de enlace:
 - ventaja: aplicada conjuntamente con la teoría **RPECV** permite **dilucidar geometrías moleculares**.
 - modelo esencialmente incorrecto ya que asume que cada par de electrones enlazantes se localiza entre los dos átomos unidos. **Modelo de enlace localizado**.
- ◆ Limitaciones: No explica situaciones como:
 - paramagnetismo del O_2 .
 - la estabilidad de la especie H_2^+ .
 - resonancia.
- ◆ Necesidad de modelos mas elaborados para analizar el enlace covalente:
 - Teoría de enlace de valencia: **TEV**.
 - Teoría de orbital molecular: **TOM**.

TEV *versus* TOM

◆ TEV:

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

◆ TOM: La teoría más moderna del enlace.

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

moléculas diatómicas homonucleares

TOM

moléculas poliatómicas

TEV

Teoría del Orbital Molecular

Orbitales Moleculares

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

Teoría del Orbital Molecular

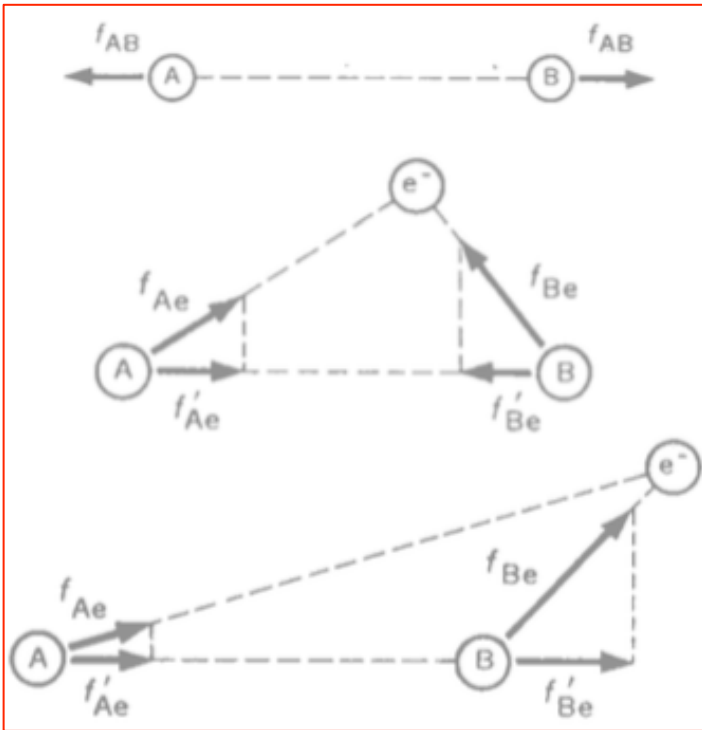
Características de los OM

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

Región de enlace y de antienlace

Consideremos la especie H_2^+ :

Las fuerzas en H_2^+



- ❑ Se genera H_2^+ cuando se somete H_2 a descargas eléctricas
- ❑ Datos experimentales: $E_D = 257,5 \text{ kJ/mol}$, $d_0 = 106 \text{ pm}$
- ❑ Sistema 1 electrón-2 núcleos
- ❑ Ecuación de ondas de Schrödinger se puede resolver exactamente para el ión-molécula H_2^+ (sistema monoelectrónico)

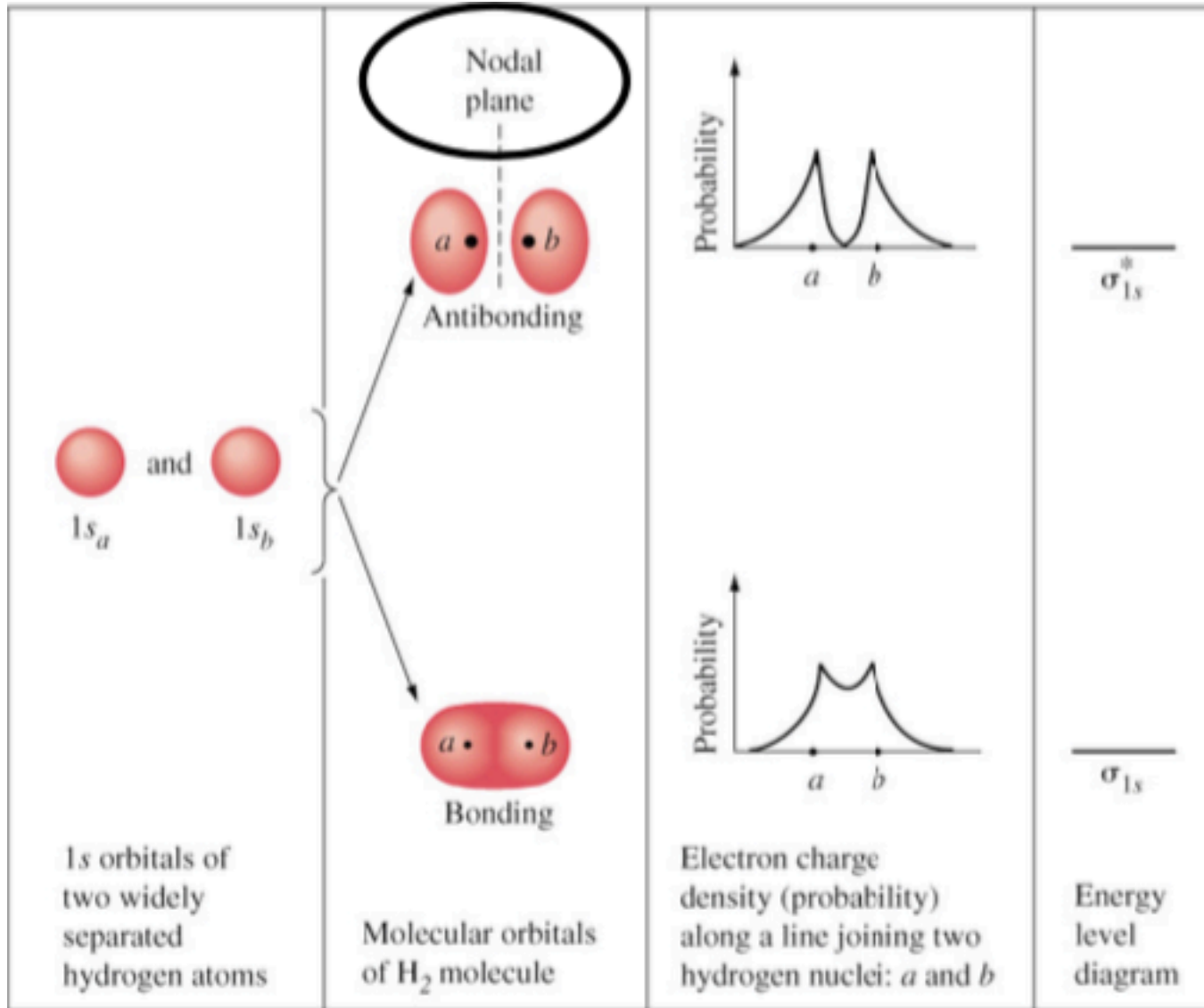
Fuerza repulsiva núcleo - núcleo tiende a separarlos

Posición del electrón que contribuye a mantener juntos los núcleos

Posición del electrón que se opone al enlace

Los núcleos se mantienen unidos (a pesar de la repulsión entre ellos) porque los electrones ocupan **preferentemente la región de enlace**

Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes



Orbitales
Atómicos

Orbitales
Moleculares

Densidad
Electrónica

Orbital antienlazante

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

Orbital enlazante

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

Ideas clave para la formación de OM

- Los **orbitales moleculares**, OM, se forman por **combinación de orbitales atómicos**, OA.
- El numero de orbitales moleculares que se forman es **igual al numero de orbitales atómicos** que se combinan.
- Los **OM pertenecen a toda la molécula**.
- Para que los OA solapen, **los signos de los lóbulos** que solapan deben ser **idénticos**.
- Cuando **dos OA se combinan, se forman dos OM**: uno **enlazante y otro antienlazante**. El enlazante tiene una energía menor que el antienlazante.
- Para que dos OA se combinen deben tener una **energía similar y una simetría adecuada** para que su solapamiento sea **eficaz**.

Ideas clave para la formación de OM

- Cada OM formado puede alojar hasta un máximo de $2e^-$ (P^0 de exclusión de Pauli) de modo que sus espines se orienten antiparalelamente.
- La **configuración electrónica** de la molécula se puede construir siguiendo el principio de Aufbau (rellenándose en una **secuencia de menor a mayor energía**).
- Cuando los electrones se sitúan en **diferentes OM degenerados (de la misma energía)**, sus **espines se orientan de forma paralela** (Regla de Hund).
- La molécula será **estable** si hay un **mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes**, o dicho de otro modo, si el orden de enlace es mayor que 0.

Orden de Enlace

$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

El **orden de enlace** de una molécula se define como el **número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes**.

O.E. > 0 → molécula **estable**

O.E. < 0 → molécula **NO estable**

Ideas clave para la formación de OM

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

Clasificación de los tipos de enlace según su simetría: sigma σ y pi π

Etiquetas para OM

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

- Se designan utilizando **letras griegas** (σ , π).
- Se utiliza el **asterisco (*)** para indicar que el orbital **es antienlazante**.
- La presencia de subíndice (g) o (u) indica que la función es simétrica o anti-simétrica respecto del centro de inversión (si existe).
- Para nombrar un OM se puede indicar los tipos de funciones atómicas (OA) que lo han originado.

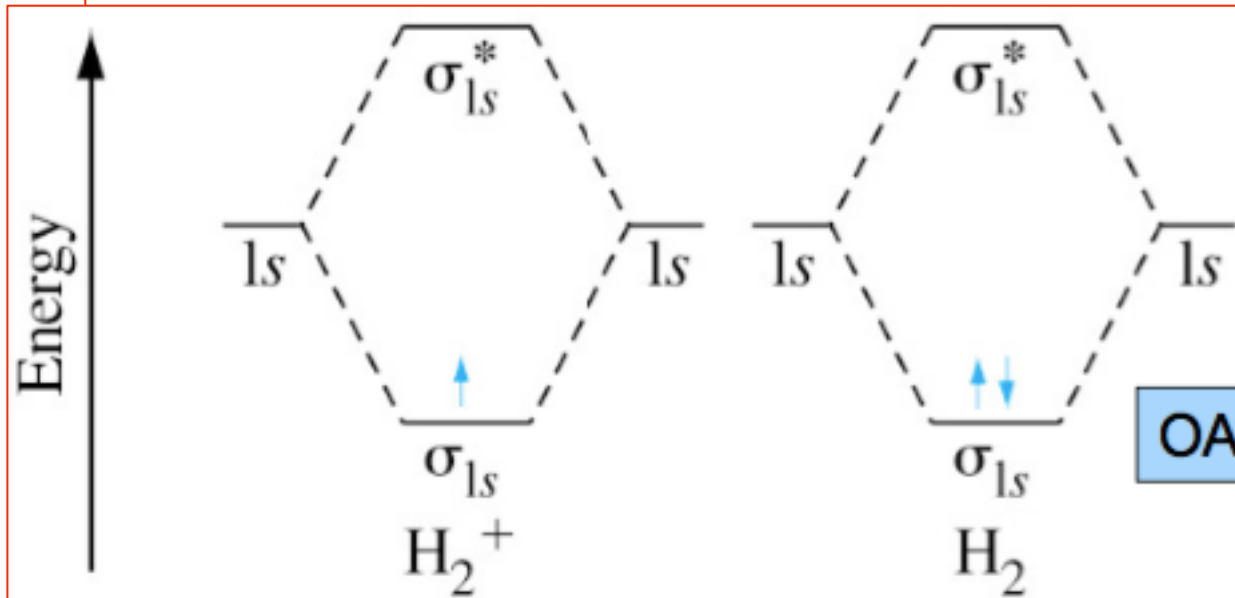
Diagrama de OM de moléculas diatómicas

Moléculas del primer y segundo periodos.

Ocupación de los orbitales moleculares

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

Construimos OM para H_2^+ y H_2

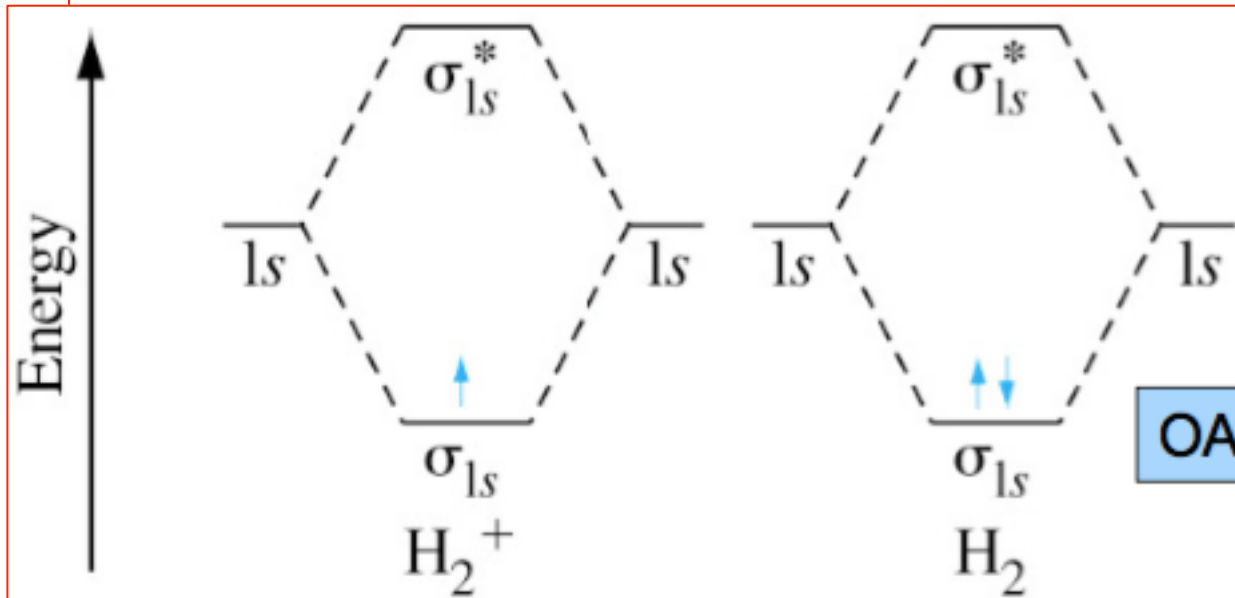


OA disponibles para el enlace: 1s

$$\text{OE} = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

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

Construimos OM para H_2^+ y H_2



OA disponibles para el enlace: 1s

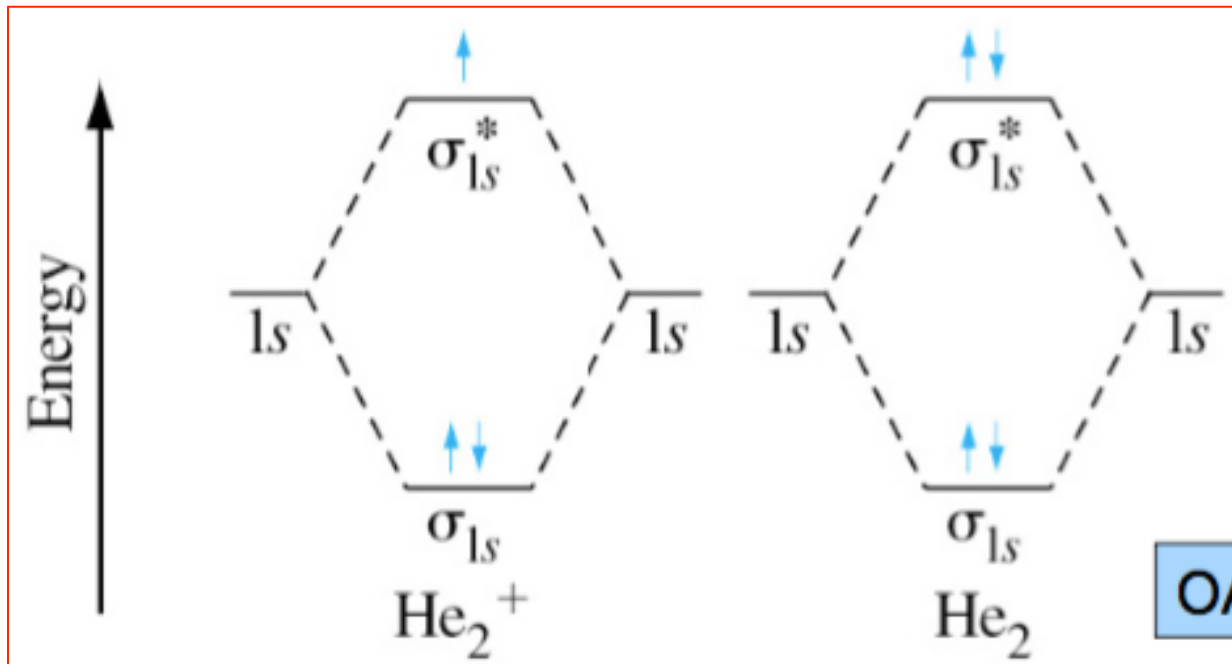
$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

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

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

repulsión
interelectrónica

Construimos OM para He_2^+ y He_2



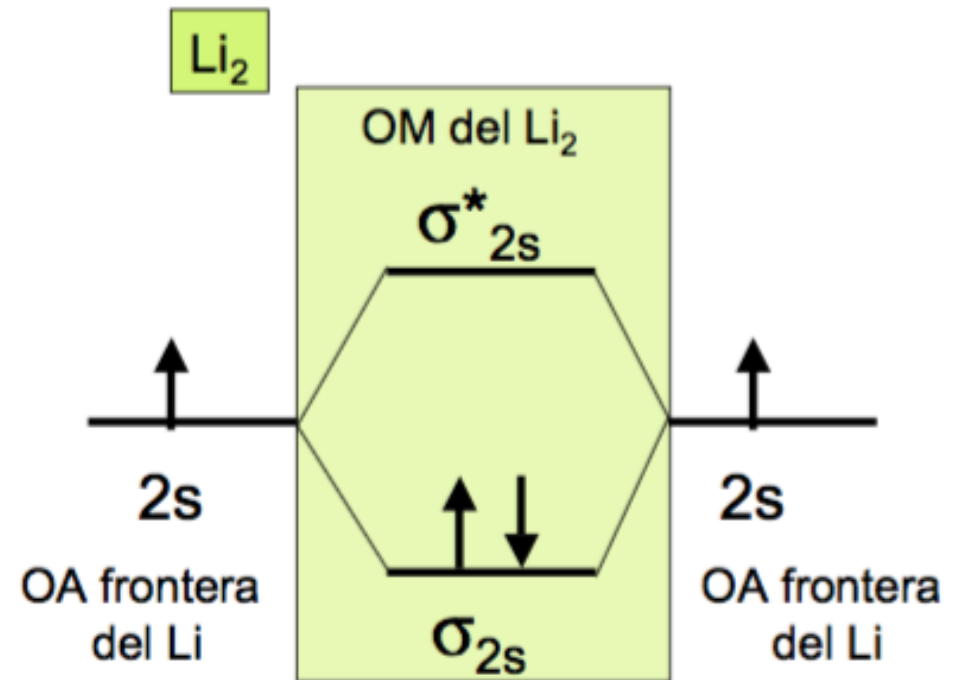
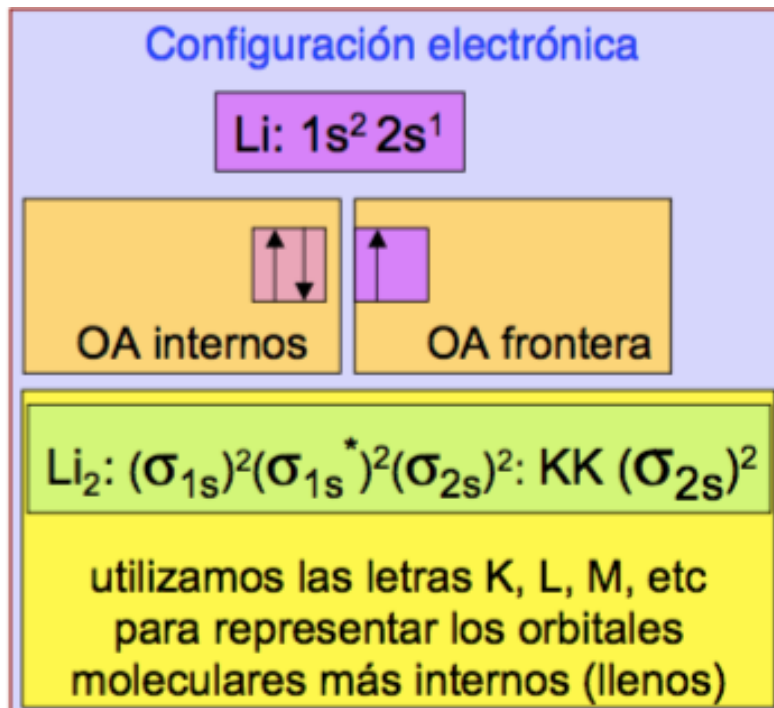
OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Distancia enlace (pm)
He_2^+	3	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	1/2	230	108
He_2	4	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	0	-	-

La molécula He_2 no es una especie estable

Moléculas diatómicas del segundo periodo

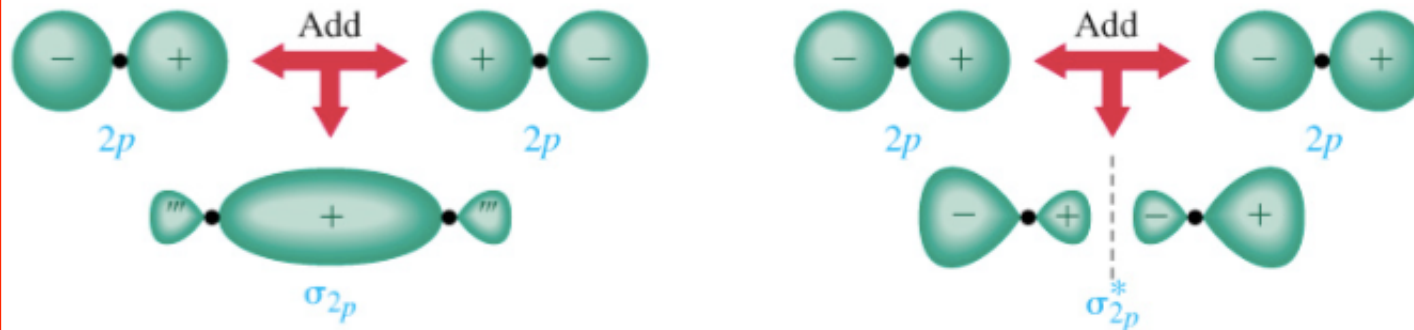
- **Orbitales atómicos frontera:** son los **orbitales atómicos ocupados más externos**. Son los que se combinan para **formar el enlace**.
- El Li es el elemento más sencillo de este segundo periodo. En fase sólida o líquida presenta un enlace metálico pero **en fase gaseosa hay evidencias de la formación de la molécula discreta $\text{Li}_2(\text{g})$** .
 - el orbital **1s** es un orbital **interno**. No participa en el enlace.
 - el orbital **2s** es el orbital **frontera**. Participa en el enlace.



Combinando orbitales p

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

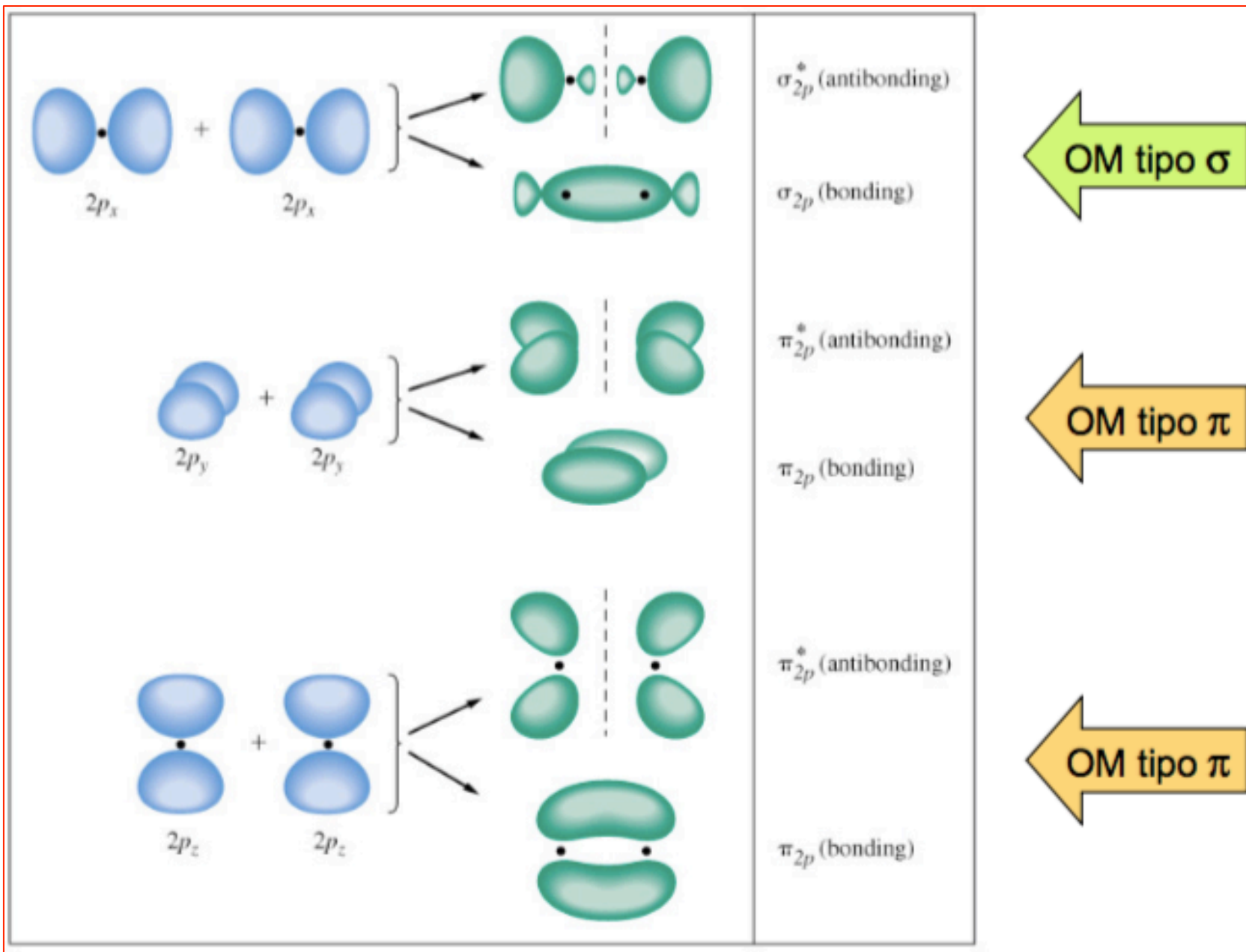
Formación de OM de simetría sigma partir de OA tipo p. Solapamiento frontal



Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

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

Combinando orbitales p



Moléculas diatómicas homonucleares del 2º periodo

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

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

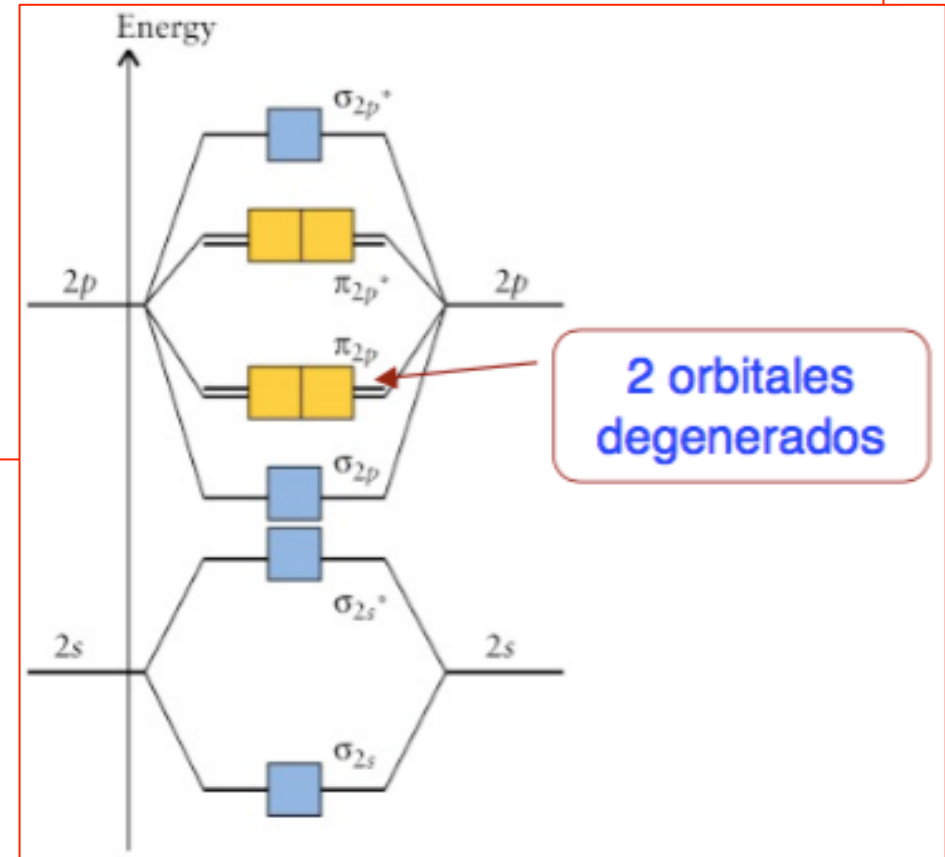
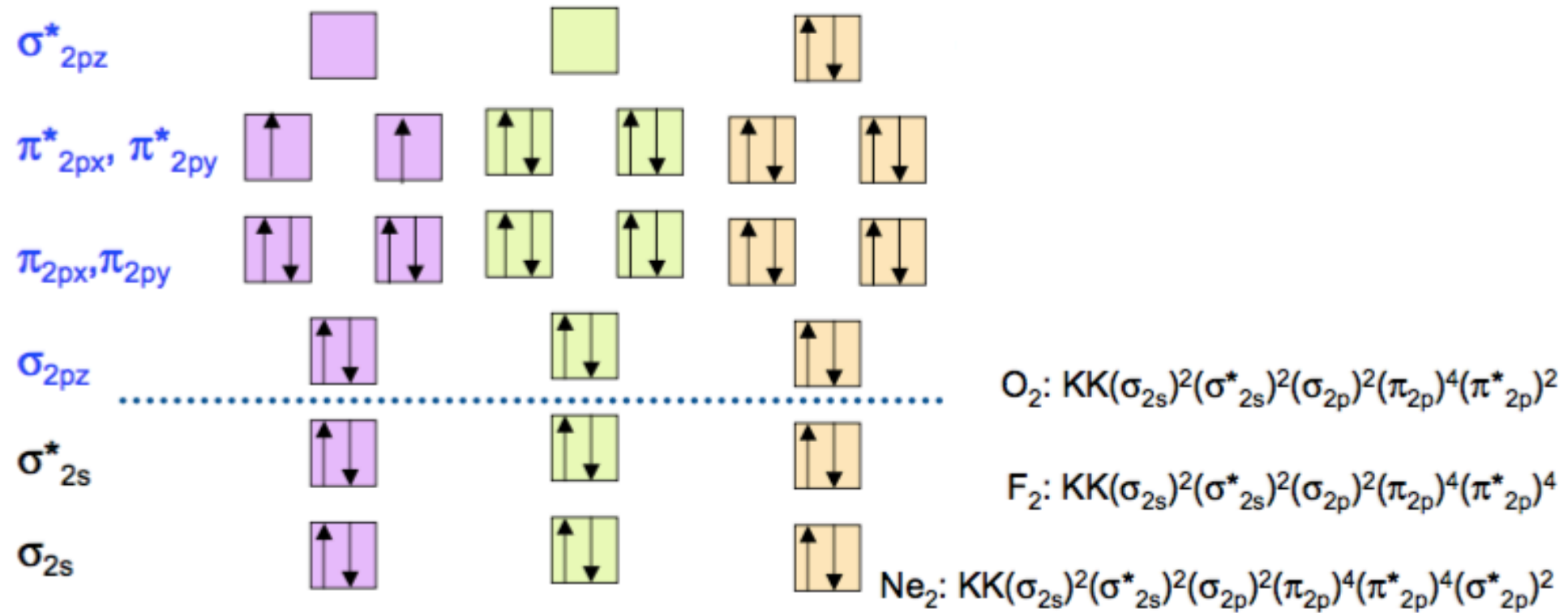


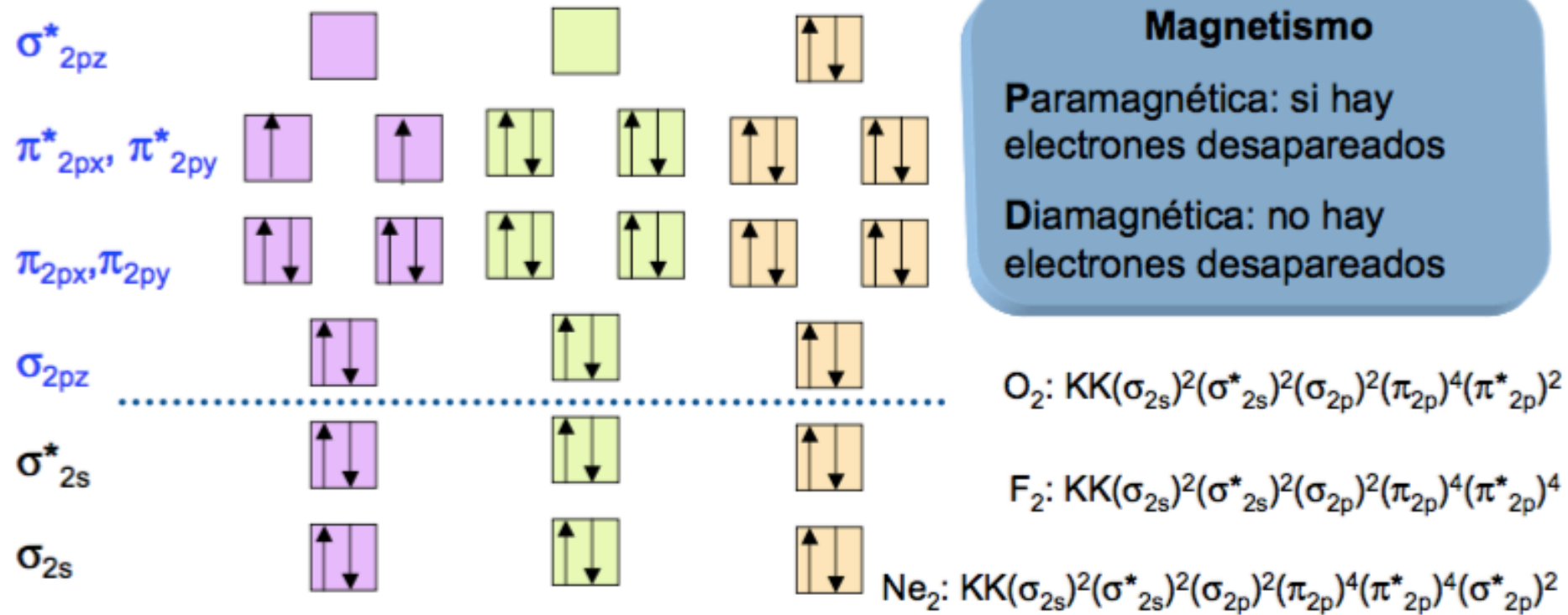
Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados



	O₂	F₂	Ne₂
orden de enlace	2	1	0
magnetismo	P	D	D
E_D (kJ/mol)	498	156	---
d(pm)	121	142	--

Molécula inexistente. OE=0

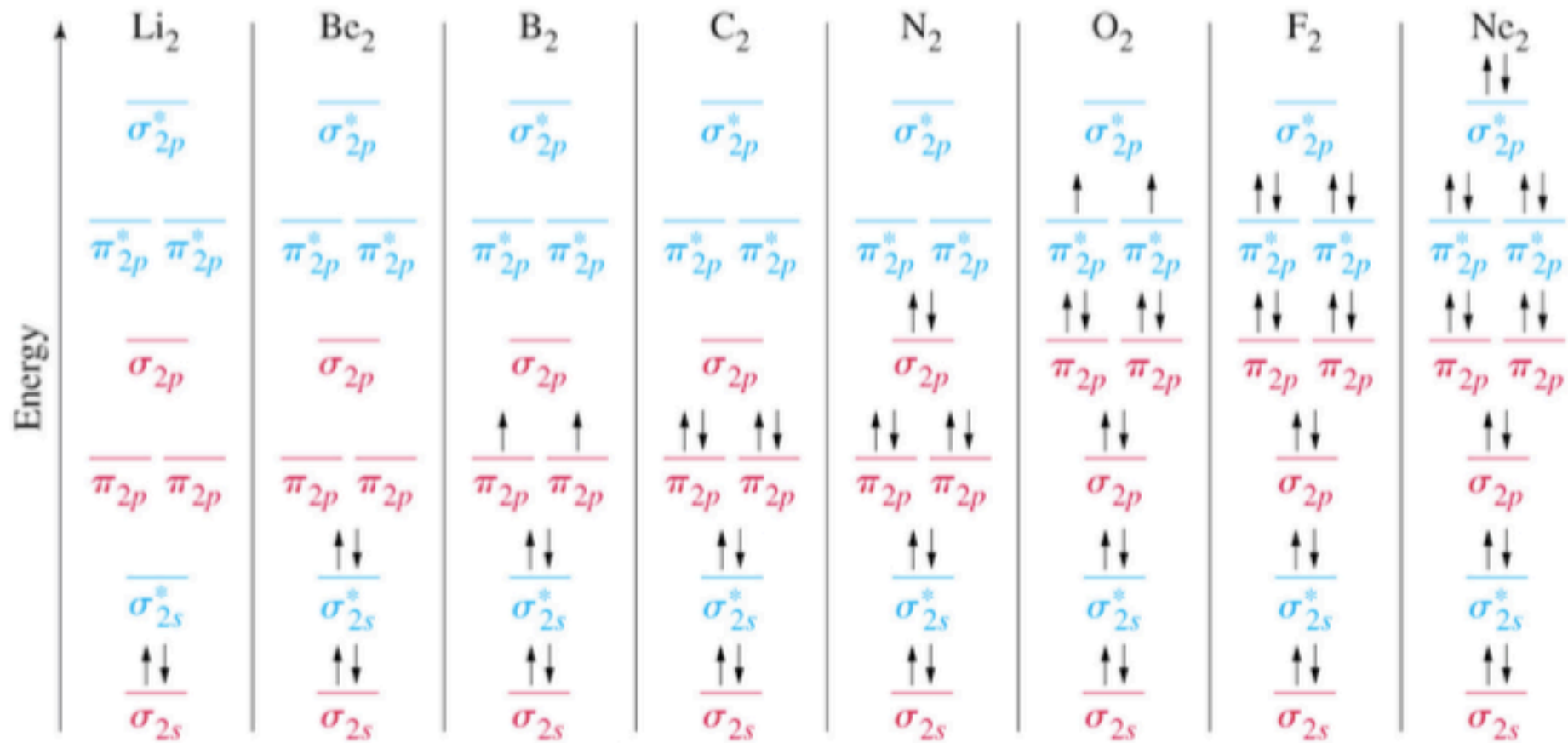
Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados



	O₂	F₂	Ne₂
orden de enlace	2	1	0
magnetismo	P	D	D
E_D (kJ/mol)	498	156	---
d(pm)	121	142	--

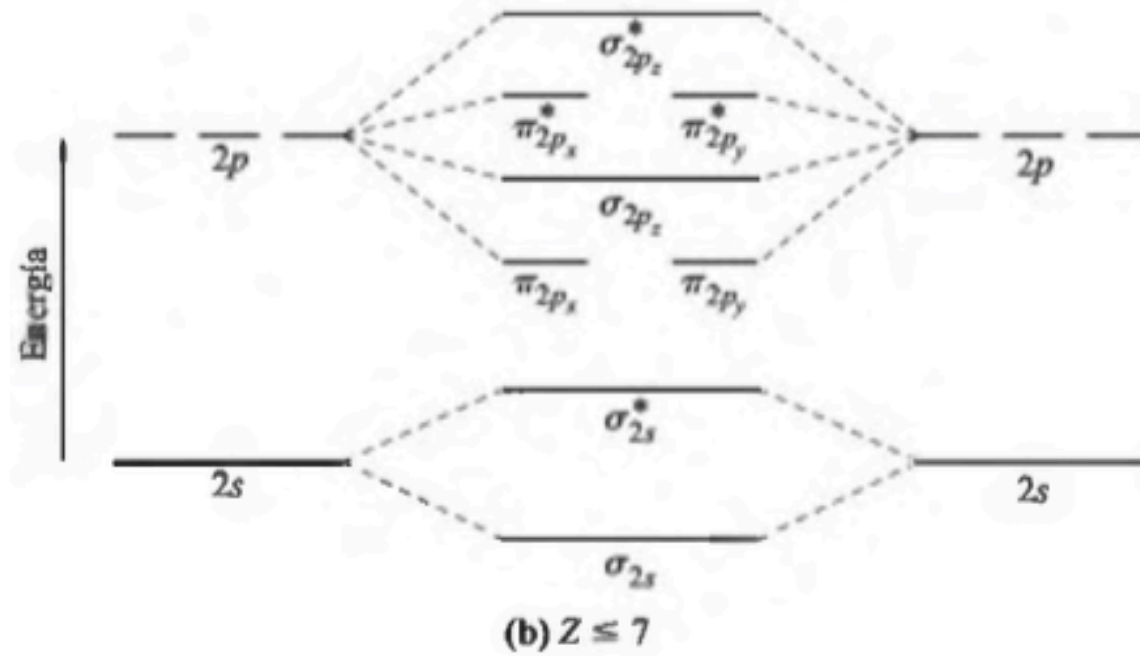
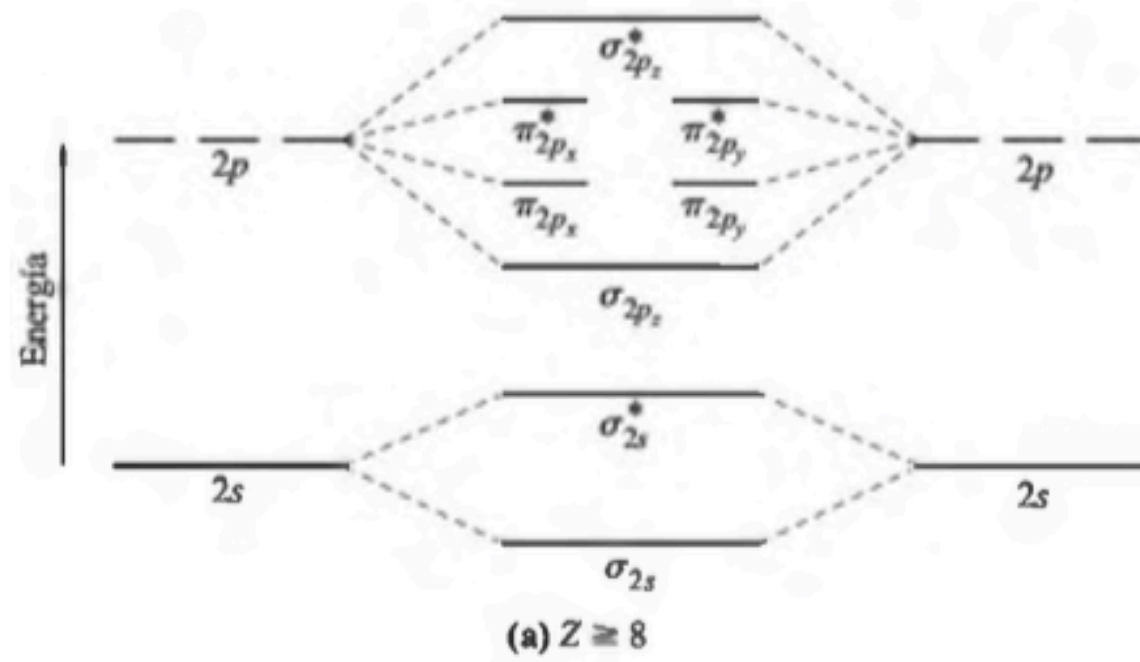
← Molécula inexistente. OE=0

Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo.



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

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



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

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

¿Puedes explicar esta diferencia?

