

Tema 10 (II)

Enlace químico

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

1

10.6 Teoría de orbitales moleculares

10.7 Moléculas poliatómicas: Hibridación

10.8 Orbitales moleculares deslocalizados

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

2

10.6 Teoría de orbitales moleculares

La **estructura de Lewis** y la **teoría VSEPR** forman una poderosa combinación para describir el enlace covalente y las estructuras moleculares.

A veces se necesita una mayor información de la que estos métodos aportan. Por ej. explicar los **espectros electrónicos de las moléculas**, explicar el **paramagnetismo (existencia de e- desapareados)** o la **estabilidad de las especies**.

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

3

Para responder a estas cuestiones, se describe el enlace químico mediante un método diferente:

Teoría de orbitales moleculares

Es la **aplicación rigurosa de la Mecánica Cuántica al problema del enlace químico**.

Para **toda molécula** se puede plantear su **correspondiente ecuación de Schrödinger** que al resolverla nos da la **energía** y las **funciones de onda moleculares**.

Cada una de **esas funciones de onda** es un **orbital molecular**.

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

4

La ecuación de **Schrödinger** **no se puede resolver exactamente** para moléculas con varios electrones, pero sí para la molécula ión de hidrógeno H_2^+ .

De esa **solución exacta** se obtienen **orbitales moleculares que sirven como referencia en las soluciones aproximadas** para las moléculas polieletrónicas

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

5

Los **OM** de moléculas polieletrónicas obtenidos al **resolver la ecuación de Schrodinger aproximadamente** son muy parecidos a lo que **resultaría de combinar OA**. Como sucede con los OA, un OM sólo puede contener 2 electrones, y estos electrones deben tener **espines opuestos**.

Para escribir la configuración electrónica de una molécula se seguirá el **Principio de Aufbau** (ver Tema 9).

Cuando los átomos se aproximan, las funciones de onda de cada átomo **interfieren de forma constructiva o destructiva**.

28/03/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10

6

La **INTERFERENCIA CONSTRUCTIVA** corresponde a la adición de las dos funciones matemáticas (el signo positivo = ondas en fase).

Orbitales atómicos $1s_A$ + $1s_B$ → Orbital molecular σ_{1s}

La **INTERFERENCIA DESTRUCTIVA** corresponde a la sustracción de las dos funciones matemáticas (el signo negativo = ondas en desfase).

Orbitales atómicos $1s_A$ - $1s_B$ → Orbital molecular σ^*_{1s}

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 7

¿Cómo interpretamos estos 2 tipos diferentes de combinación de funciones de onda?

La **interferencia constructiva** de las 2 funciones de onda conduce a una mayor probabilidad de encontrar el e^- entre los núcleos.

Ψ^2 Orbital enlazante

a, b posiciones de los núcleos

El aumento de la densidad de carga electrónica entre los núcleos hace que se atraigan más entre sí, formando un **ENLACE QUÍMICO**.

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 8

El resultado de esta interferencia constructiva es un **ORBITAL MOLECULAR ENLAZANTE**.

Un orbital molecular **enlazante** tiene **menos energía** que los orbitales atómicos de los que procede, dando lugar a un **enlace** entre los átomos.

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 9

El orbital molecular formado por la sustracción de los 2 orbitales 1 s conduce a una probabilidad electrónica reducida entre los núcleos.

Esto produce un **ORBITAL MOLECULAR ANTIEENLAZANTE** porque produce una densidad electrónica muy baja entre los núcleos.

Ψ^2 Orbital antienlazante

a, b posiciones de los núcleos

Un orbital molecular **antienlazante** tiene **mayor energía** que los orbitales atómicos de los que procede.

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 10

Un orbital **enlazante** tiene ~ la misma energía que los orbitales atómicos. **No interviene en el enlace**

Siempre deben formarse tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos tuviéramos de partida

2 orbitales atómicos → 2 orbitales moleculares
 3 orbitales atómicos → 3 orbitales moleculares
 N orbitales atómicos → N orbitales moleculares

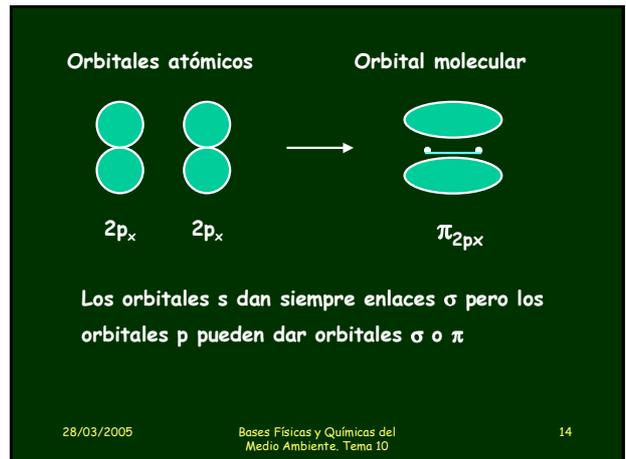
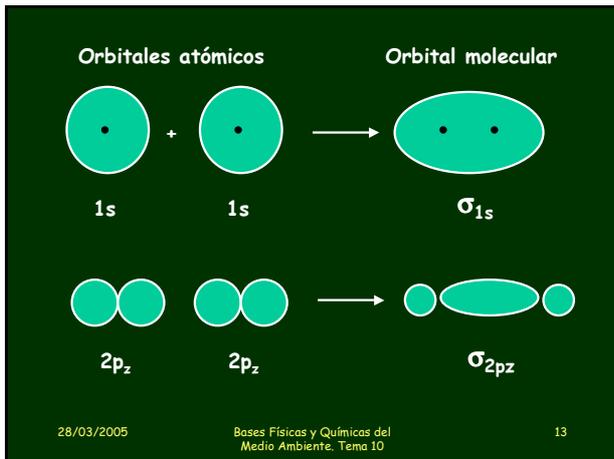
28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 11

Tipos de orbitales moleculares:

Orbitales tipo σ : el solapamiento se produce preferentemente a lo largo de la línea que une los dos átomos.

Orbitales tipo π : el solapamiento se produce preferentemente fuera de la línea que une los dos átomos.

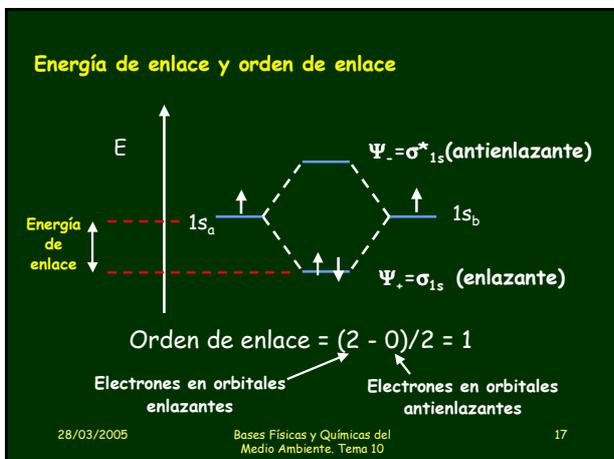
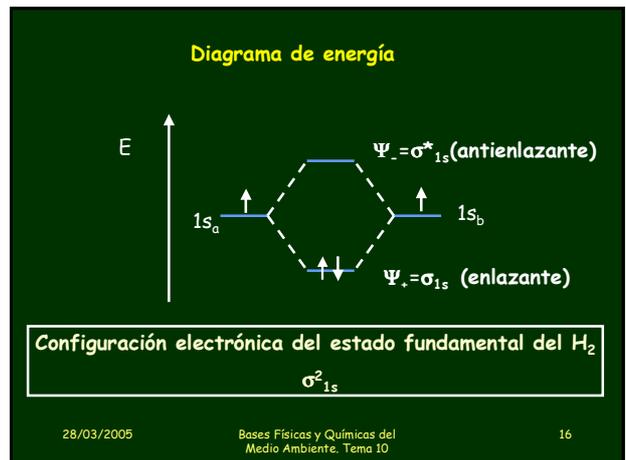
28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 12



De la misma manera que la configuración electrónica de un átomo es la lista de los orbitales atómicos donde ponemos los electrones, **la configuración electrónica de una molécula es la lista de los orbitales moleculares que tengan al menos un electrón.**

Al llenar los orbitales siguen siendo válidos el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

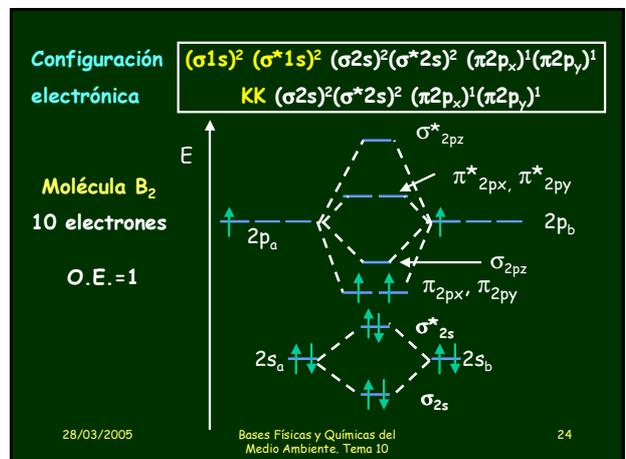
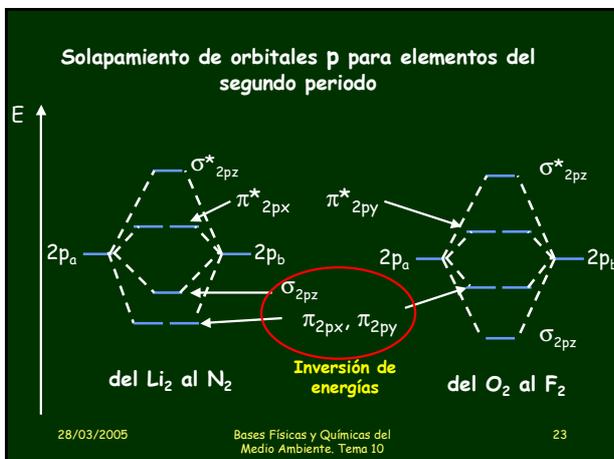
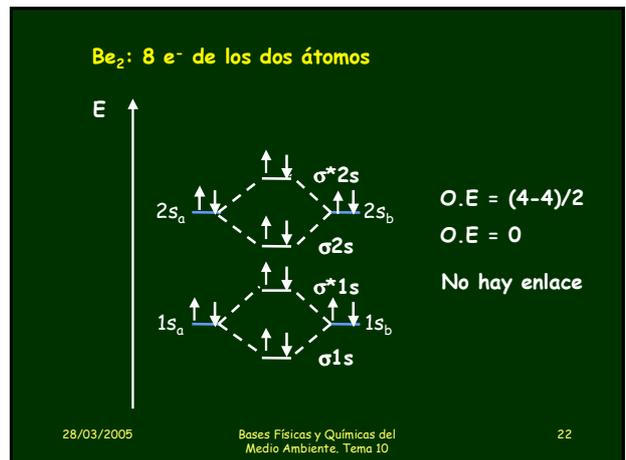
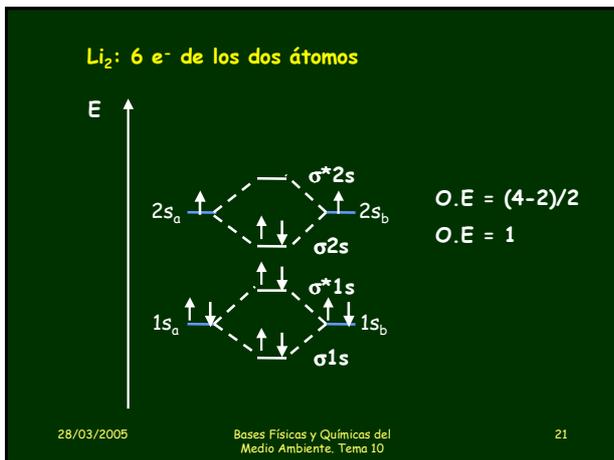
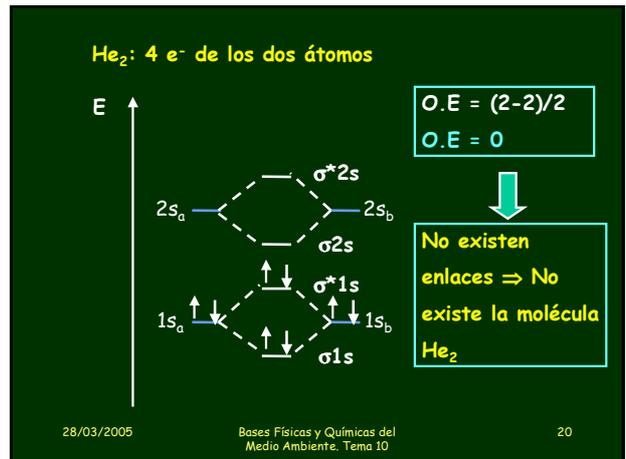
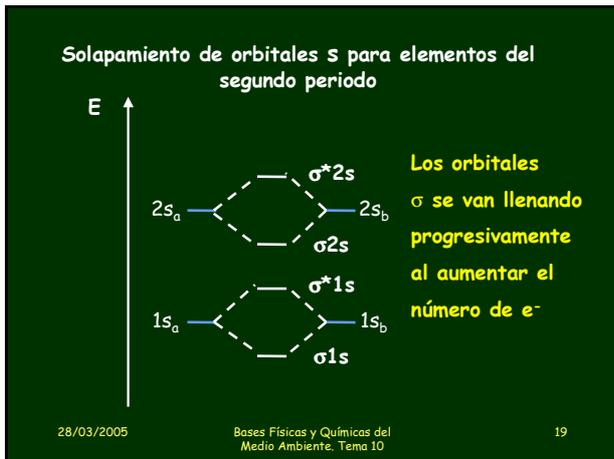
28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 15

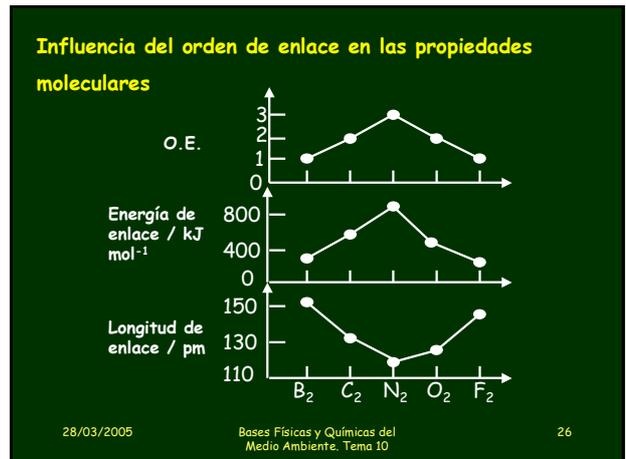
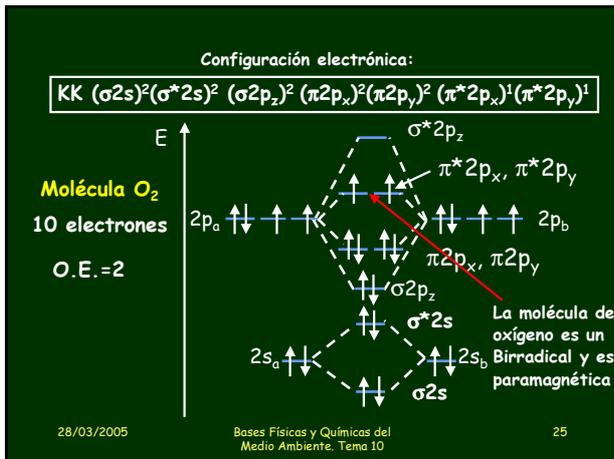


La **energía de enlace** es la diferencia entre la energía de la molécula enlazada y la de los átomos de partida. **Si hay enlace siempre es negativa**

El **orden de enlace** da una idea de la fortaleza del enlace. Si el o.e = 1 el enlace es simple, si o.e = 2 el enlace es doble, etc. **Si el o.e. = 0 no hay enlace**

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 18





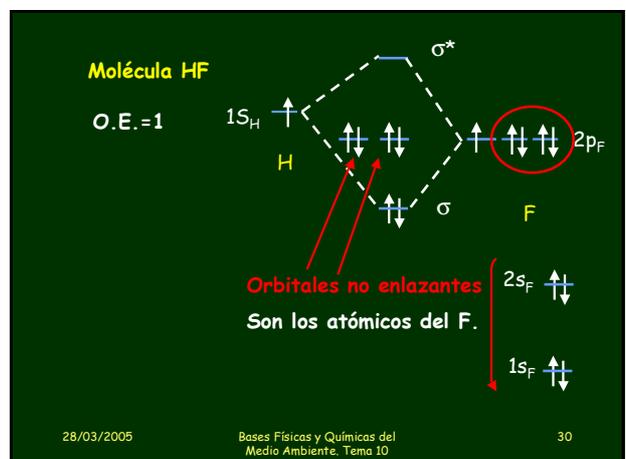
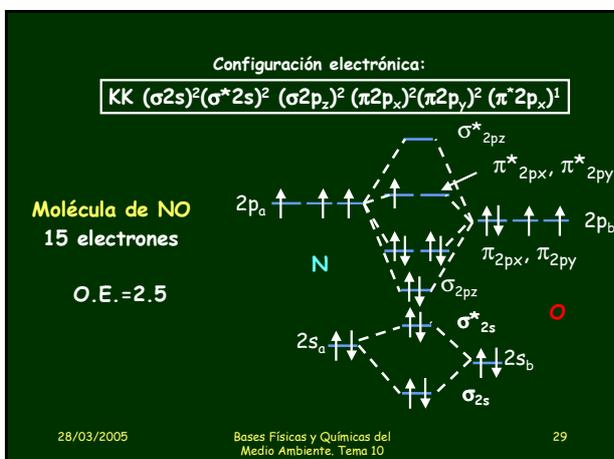
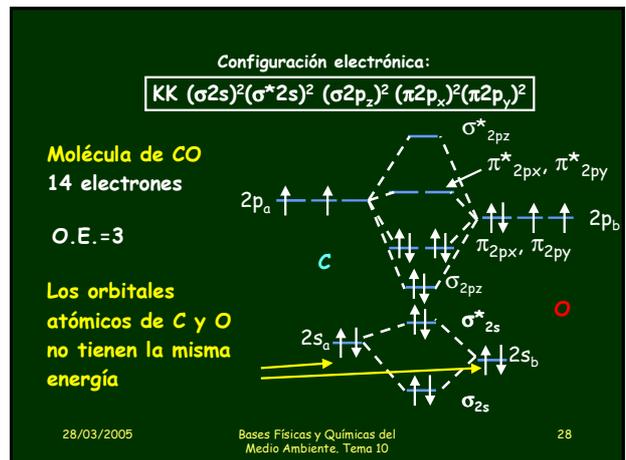
MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES

Los orbitales moleculares se forman por combinación de orbitales atómicos de energías próximas entre ellos.

Cuando la diferencia de números atómicos es pequeña el tratamiento de O.M. es parecido al de moléculas homonucleares (CO, NO, ...).

Para moléculas como HF o HCl los orbitales son diferentes a los de moléculas homonucleares.

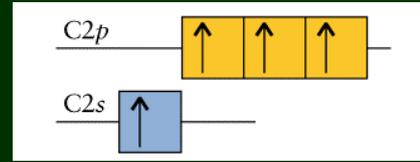
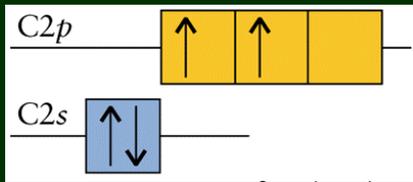
28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 27



10.7 Moléculas poliatómicas: Hibridación

Orbitales próximos en energía pueden combinarse entre sí para formar enlaces → **HIBRIDACIÓN**

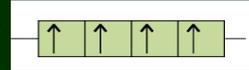
Ejemplo: el átomo de carbono Estado fundamental



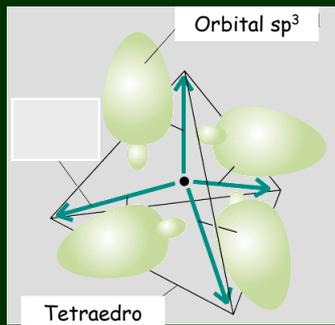
aún a costa de un incremento de energía se incrementa el número de electrones desapareados

HIBRIDACIÓN ↓ **Combinación de orbitales**

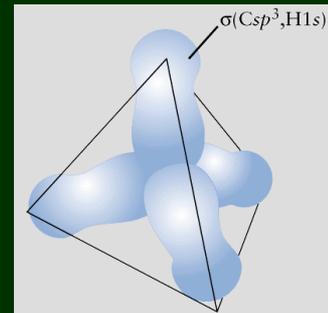
4 orbitales sp^3



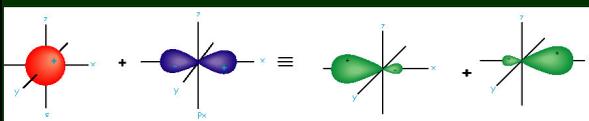
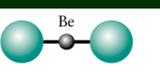
Geometría de la hibridación sp^3



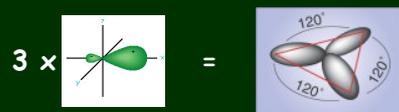
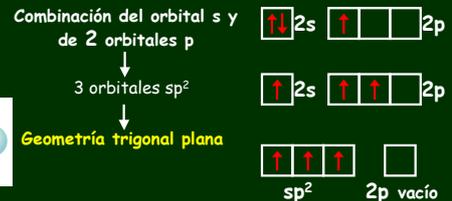
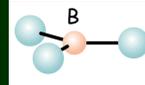
La molécula de metano



Hibridación sp

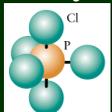


Hibridación sp^2



Otras hibridaciones

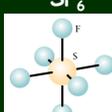
PCl₅



geometría bipiramidal triangular
Hibridación sp³d

↑↓	↑↑↑	□□□□
3s	3p	3d
↑	↑↑↑	↑□□□
sp ³ d		3d vacíos

SF₆



geometría octaédrica
Hibridación sp³d²

↑↓	↑↓↑	↑↑↑	□□□□
3s	3p	3d	
↑	↑↑↑	↑↑↑	↑□□□
sp ³ d ²			3d vacíos

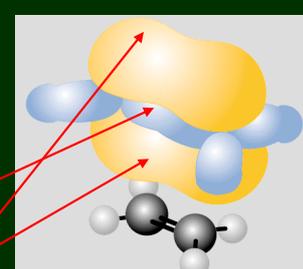
28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
37

Enlaces múltiples carbono-carbono

La molécula de etileno: CH₂=CH₂

C: 2 s² p²

↑↑	↑↑	↑
sp ²		2p _z

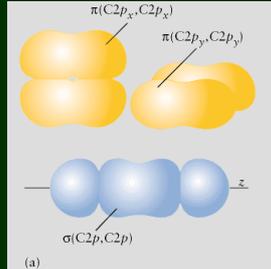


28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
38

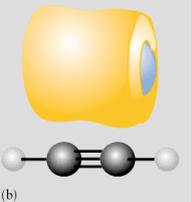
Acetileno: CH≡CH

C: 2 s² p²

↑↑	↑↑
sp	2 p _y p _z



(a)



(b)

28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
39

10.8 Orbitales moleculares deslocalizados

Aunque la densidad electrónica (probabilidad de encontrar un e⁻) de los orbitales pueda localizarse entre dos átomos, esto no tiene por qué ser así.

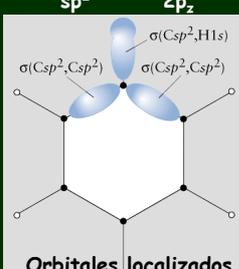
Un orbital molecular puede estar repartido entre varios (muchos o pocos) átomos dando lugar a un orbital deslocalizado.

28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
40

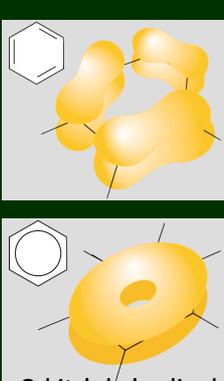
La molécula de benceno

C

↑↑↑	↑
sp ²	2p _z



Orbitales localizados



Orbital deslocalizado

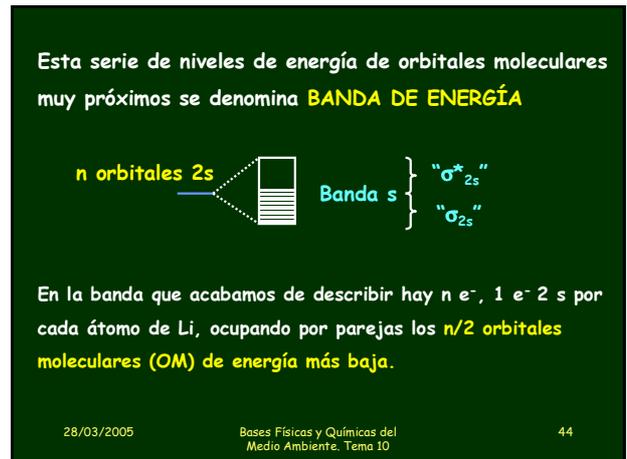
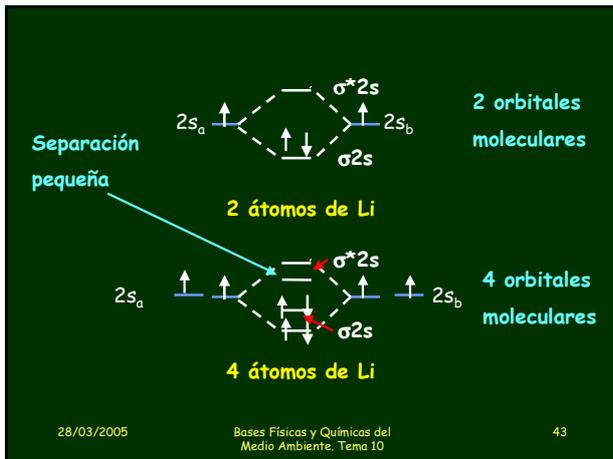
28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
41

EL ENLACE EN LOS METALES. Teoría de Bandas

Los orbitales moleculares para el Li (2s¹), se van formando a partir de 2 átomos de Li. Los e⁻ del Li se sitúan en orbitales moleculares semillenos. Es decir, llenan el orbital σ_{2s} y dejan el σ*_{2s} vacío.

Podemos extender este proceso a un n^o n de átomos y obtendríamos un conjunto de n orbitales moleculares con una separación muy pequeña.

28/03/2005
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10
42



Estos e^- son los responsables del enlace de los átomos de Li entre sí. Son los e^- de valencia y la banda en la que se encuentran se llama **BANDA DE VALENCIA**.

Debido a que en la banda de valencia las **diferencias de energía** entre los niveles ocupados y sin ocupar son tan **pequeños**, los e^- pueden **excitarse** fácilmente desde los **niveles llenos** más altos a los **vacíos**, que se encuentran inmediatamente por encima de ellos. Esta excitación, que tiene el efecto de producir e^- **móviles** se consigue aplicando una diferencia de potencial.

Así es como la Teoría de bandas explica la capacidad de los **metales de conducir la corriente eléctrica**.

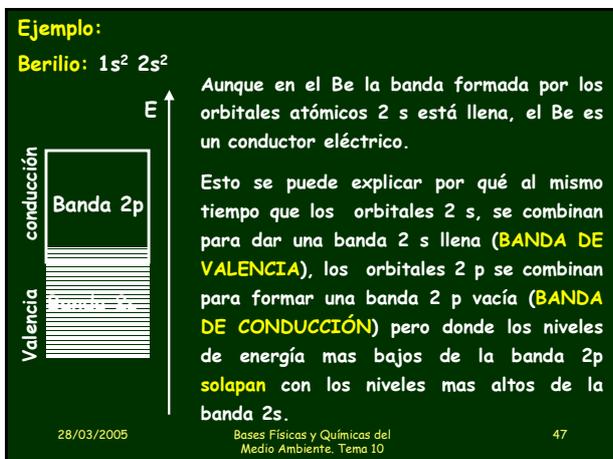
28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 45

Por tanto, la característica principal para la **conductividad eléctrica** es una **banda de energía** que sólo está **parcialmente llena con e^-** . Esta banda de energía se denomina **BANDA DE CONDUCCIÓN**.

En el Li, la banda 2 s es al mismo tiempo **BANDA DE VALENCIA** y de **CONDUCCIÓN**.

La **conductividad eléctrica** también puede darse con una **banda de energía** totalmente llena de e^- y otra totalmente vacía. En este caso la **BANDA DE VALENCIA** y de **CONDUCCIÓN SON DISTINTAS** (ver ejemplo)

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 46



SEMICONDUCTORES Por ej. Si

The diagram shows two energy bands: a lower 'Valencia' band and an upper 'conducción' band. The energy difference between them is labeled ΔE . A vertical axis on the right is labeled 'E'.

En un **semiconductor** ΔE es lo suficientemente pequeño para que **algunos e^- salten a la banda de conducción** a temperatura ambiente

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 49

Aislantes y semiconductores

The diagram shows two energy bands: a lower 'Valencia' band and an upper 'conducción' band. The energy difference between them is labeled ΔE . A vertical axis on the right is labeled 'E'. A curved arrow labeled 'temperatura' points to the gap.

Al pasar los e^- a la banda de conducción los **semiconductores** pueden conducir la electricidad, pero no tan fácilmente como los metales

*Otra forma de adquirir energía para que los e^- salten es mediante el suministro de luz.

28/03/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 10 50