

GEOMETRÍA MOLECULAR Y TEORÍA DE ENLACE

- Teoría de orbitales moleculares y orden de enlace
- Propiedades moleculares y configuraciones electrónicas

Especies Poliatómicas: Conjunto de átomos, ordenados de modo particular y unidos mediante *enlaces químicos*.

En general podemos decir que 2 ó + átomos se unirán en determinada proporción para formar una especie poliatómica con una geometría dada siempre y cuando la energía de la agrupación formada sea menor que la suma de las energías de los átomos por separado.

Los enlaces se forman porque a pesar de disminuir la entropía (en comparación con los átomos libres) la energía potencial disminuye en mayor medida.

La energía potencial disminuye porque la suma de las energías asociadas con las nuevas repulsiones núcleo-núcleo y electrón-electrón es menor que la suma de las energías asociadas a las atracciones núcleo-electrón que surgen en la molécula.

Ejemplo: diatómica

<u>Atomo A</u> Atracciones e(A)-N(A) Repulsiones e(A)-e(A)	<u>Molécula AB</u>	
<u>Atomo B</u> Atracciones e(B)-N(B) Repulsiones e(B)-e(B)	Atracciones e(A)-N(A) Repulsiones e(A)-e(A) Atracciones e(B)-N(B) Repulsiones e(B)-e(B)	Atracciones e(A)-N(B) Atracciones e(B)-N(A) Repulsiones N(A)-N(B) Repulsiones e(A)-e(B)

Aspectos esenciales de cualquier teoría sobre enlace químico:

1. Tiene que explicar por qué se forman las especies poliatómicas.
2. Tiene que explicar por qué los átomos forman compuestos en proporciones definidas.
3. Tiene que explicar la geometría de los compuestos que se forman.
4. Tiene que explicar las propiedades de los compuestos que se forman.

La molécula de O_2 es paramagnética

Las teorías presentadas hasta ahora no explican este comportamiento

Teoría de Orbitales Moleculares:

Describe a los electrones en una molécula utilizando funciones de onda llamadas orbitales moleculares (OM).

Los OM se forman por combinación lineal entre orbitales atómicos (OA)

Estas combinaciones lineales representan el traslape entre OA cuando los átomos están en una molécula.

El número de OM formados es igual al número de OA combinados para formarlos.

Para moléculas diatómicas por cada par de OA, se forman 2 OM: uno de enlace y otro de antienlace.

El OM de enlace tiene menor energía que el OM de antienlace correspondiente.

Los OM pueden representarse en diagramas de niveles de energía, conocidos como diagramas de orbitales moleculares.

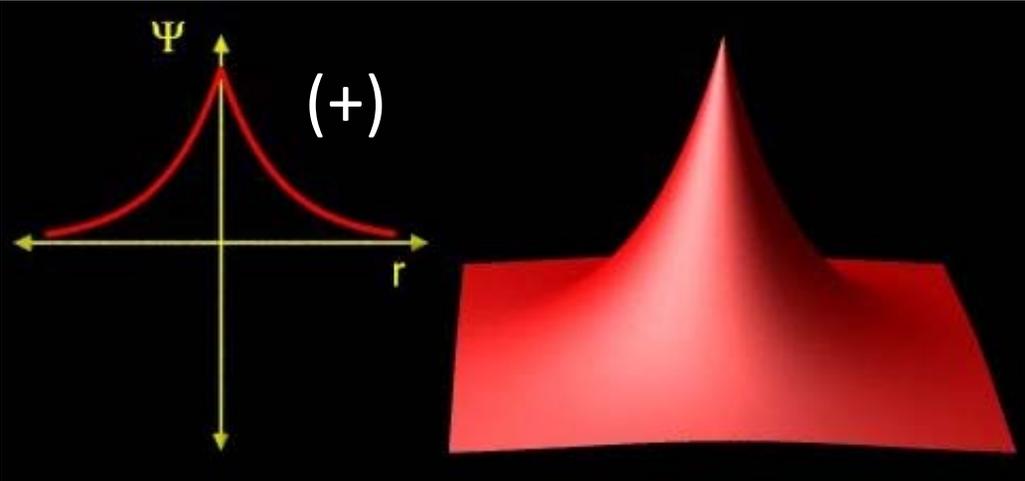
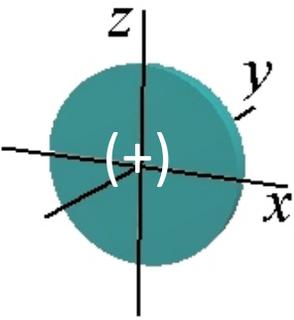
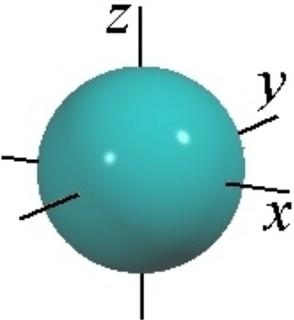
En estos diagramas los OA se ubican en los extremos y los OM en el centro.

Los OM cumplen, al igual que los OA, con el principio de exclusión de Pauli y con la regla de máxima multiplicidad de Hund.

Recordando

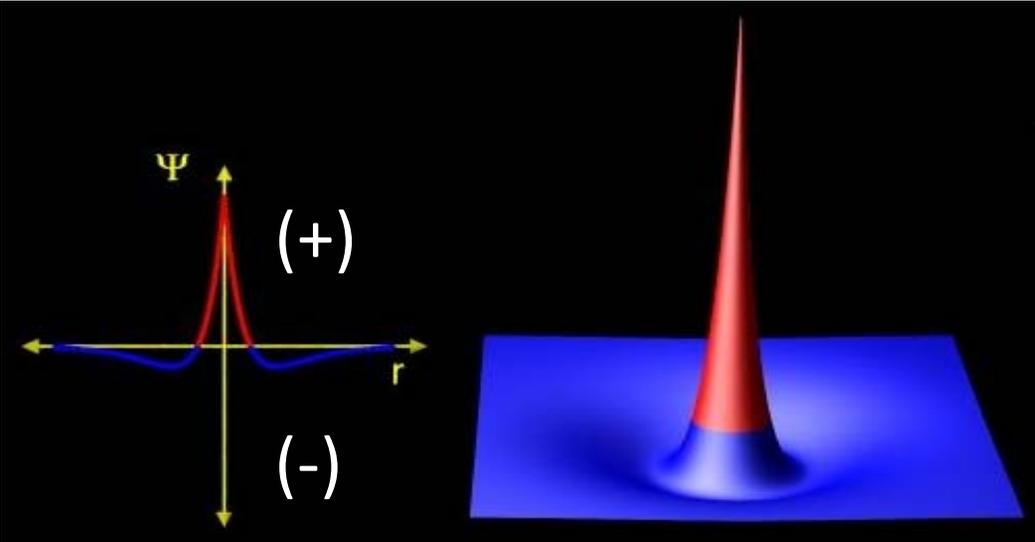
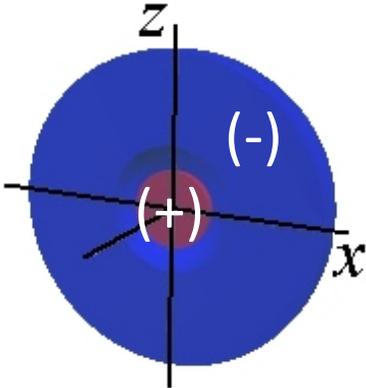
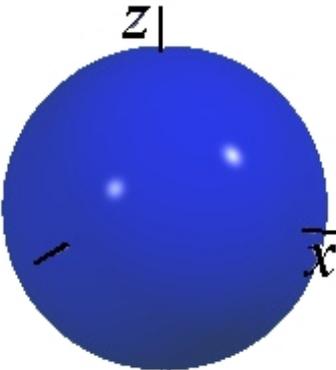
Orbitales s

1s



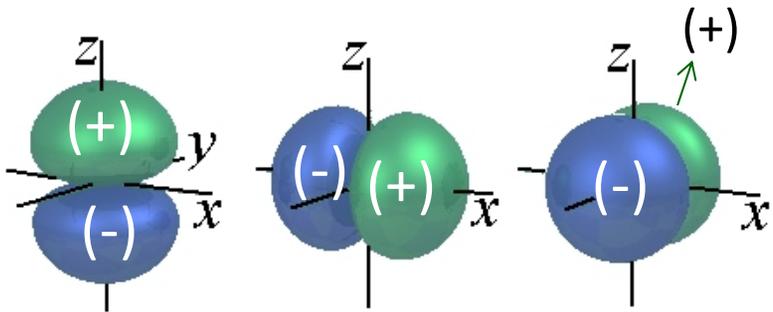
Orbitales s

2s

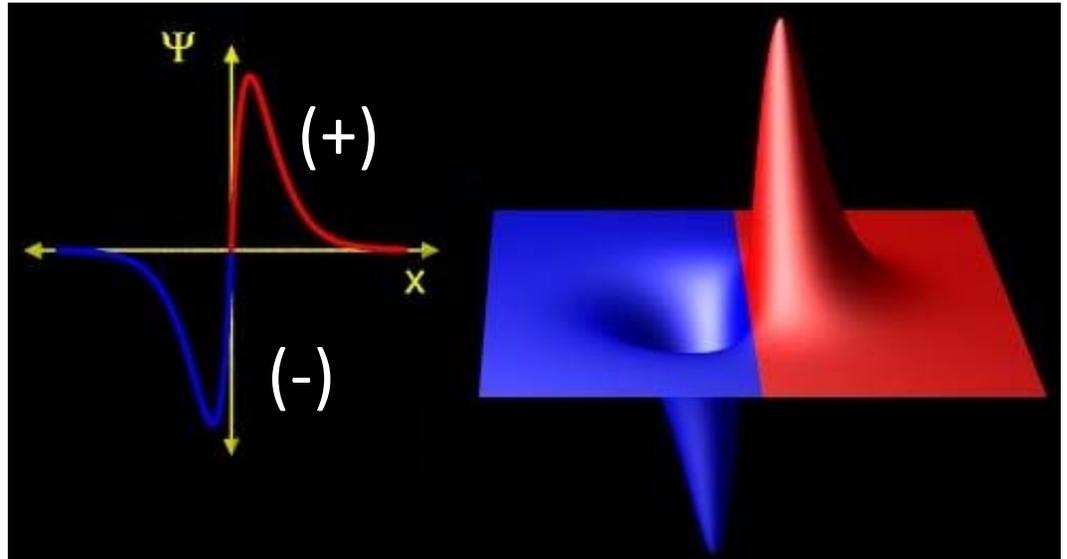


Orbitales p

2p

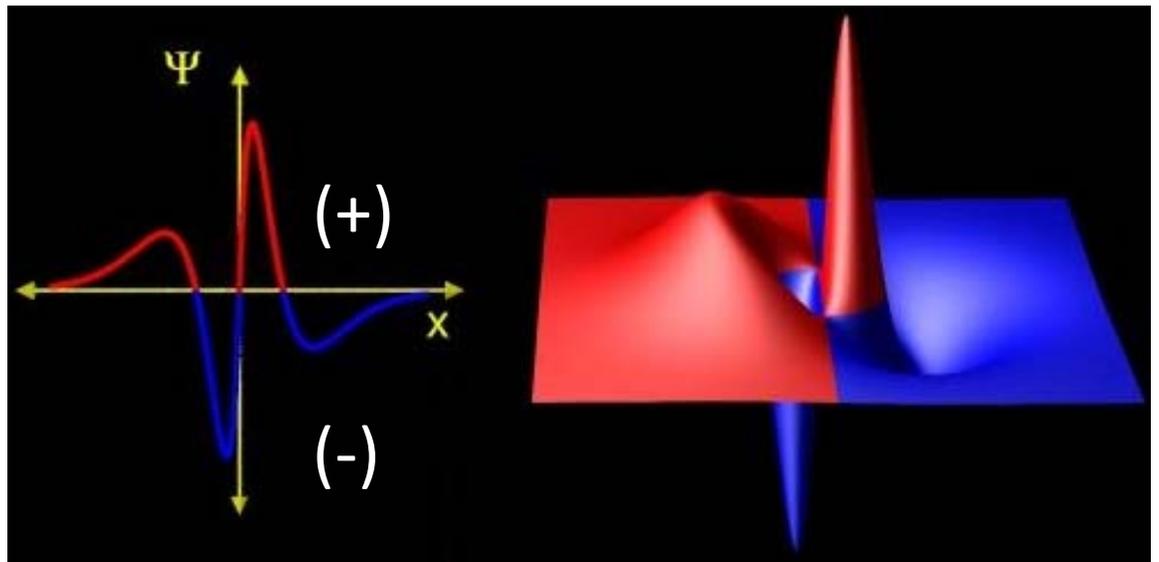
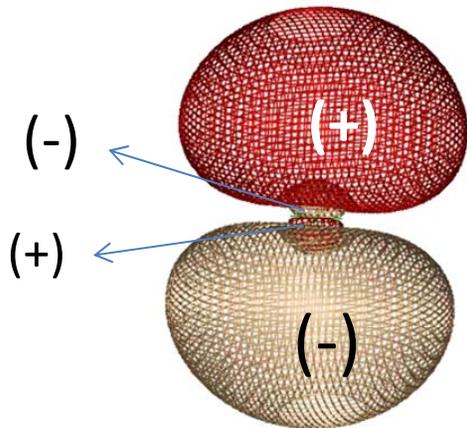


Recordando

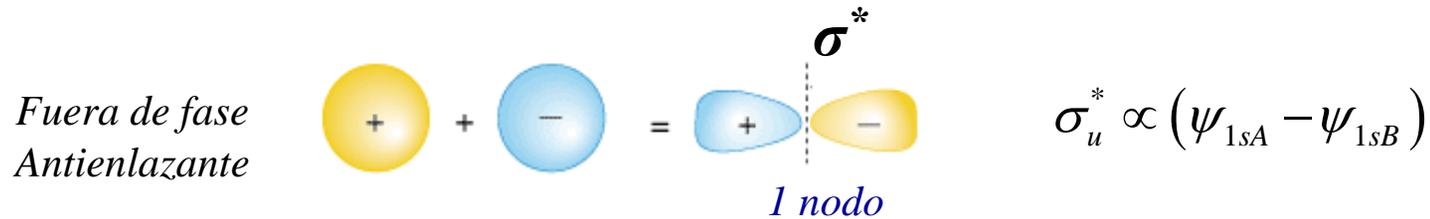
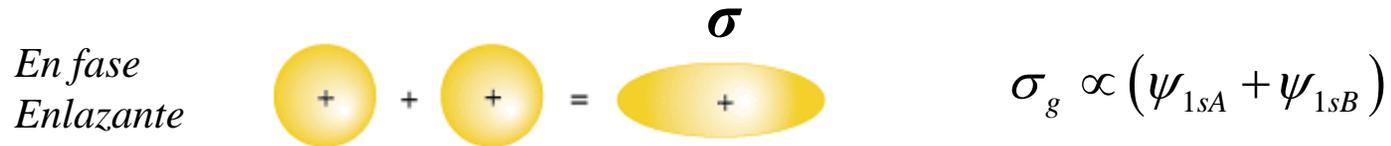


Orbitales p

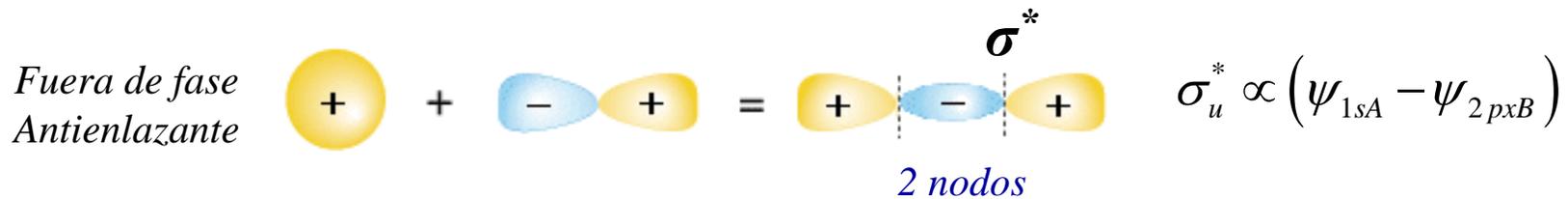
3p



Combinación s-s

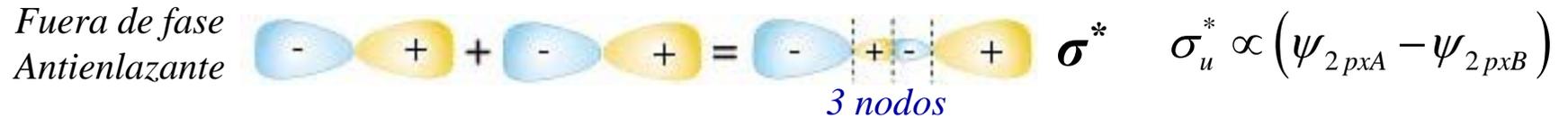
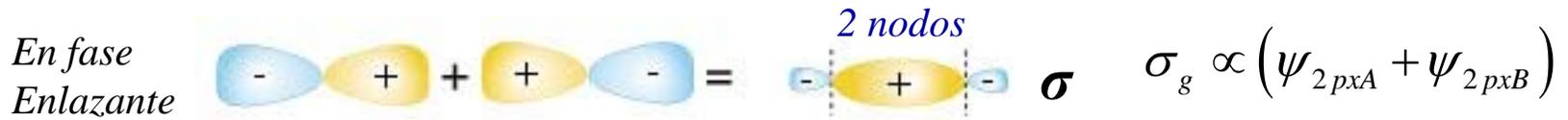


Combinación s-p

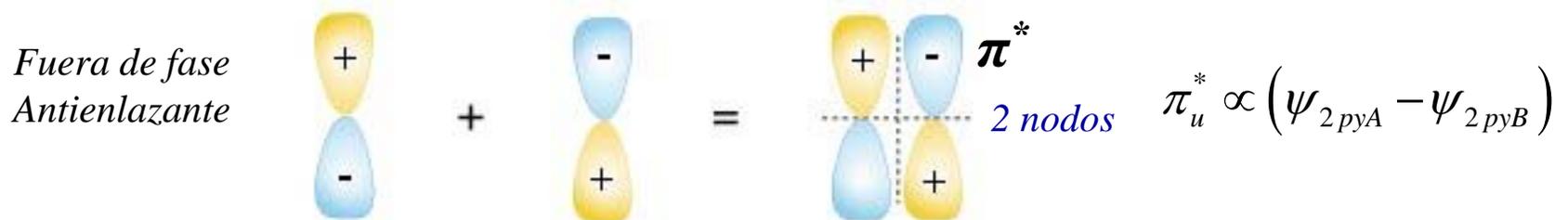
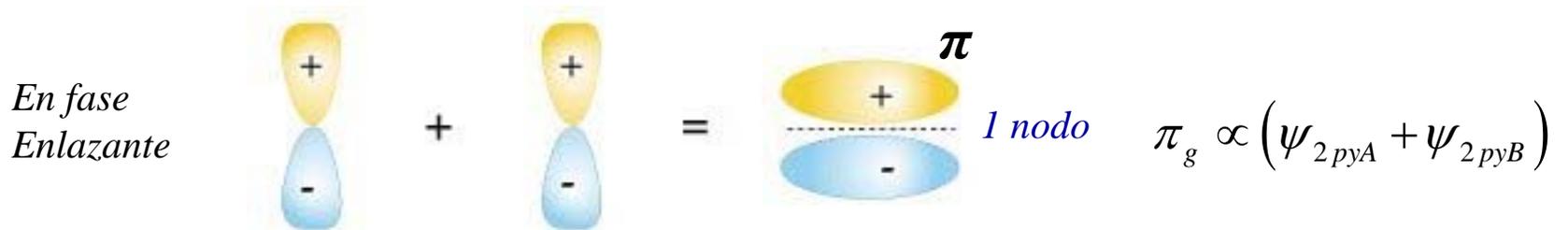


Combinación p-p

Traslape frontal (a lo largo del eje internuclear)



Traslape lateral (perpendicular al eje internuclear)



Cuando se suman dos funciones *con la misma fase* se suman *constructivamente*, esto es la función resultante tiene una amplitud mayor.

Cuando se suman dos funciones *con fases opuestas* se suman *destructivamente*, esto es se cancelan entre sí.

Las interacciones constructivas entre OA dan lugar a OM enlazantes, esto es con densidad electrónica aumentada entre los dos átomos que forman el enlace.

Las interacciones destructivas entre OA dan lugar a OM antienlazantes, o sea formando un nodo entre los dos átomos que forman el enlace.

Los orbitales moleculares no están asignados a un átomo (o par de átomos) sino que pertenecen a toda la molécula.

Los enlaces se forman por la combinación de los orbitales atómicos de todos los átomos en la molécula.

Reglas para la formación de orbitales moleculares y la manera en que se distribuyen los electrones:

1. El número de OM formados es igual al número de OA que se combinan para formarlos.
2. Los OA se combinan mejor con otros OAs de energía similar.
3. La eficacia con la que se combinan los OA es proporcional a su grado de traslape (a mayor traslape menor energía para el OM enlazante y mayor para el antienlazante correspondiente)
4. El llenado de OM se hace en orden creciente de energía.
5. Cada OM puede dar cabida, como máximo, a 2 electrones con sus espines antiparalelos (principio de exclusión de Pauli)
6. Cuando se ocupan OM de igual energía primero entra un electrón por orbital, con el mismo espín, antes del apareamiento (Regla de Hund)

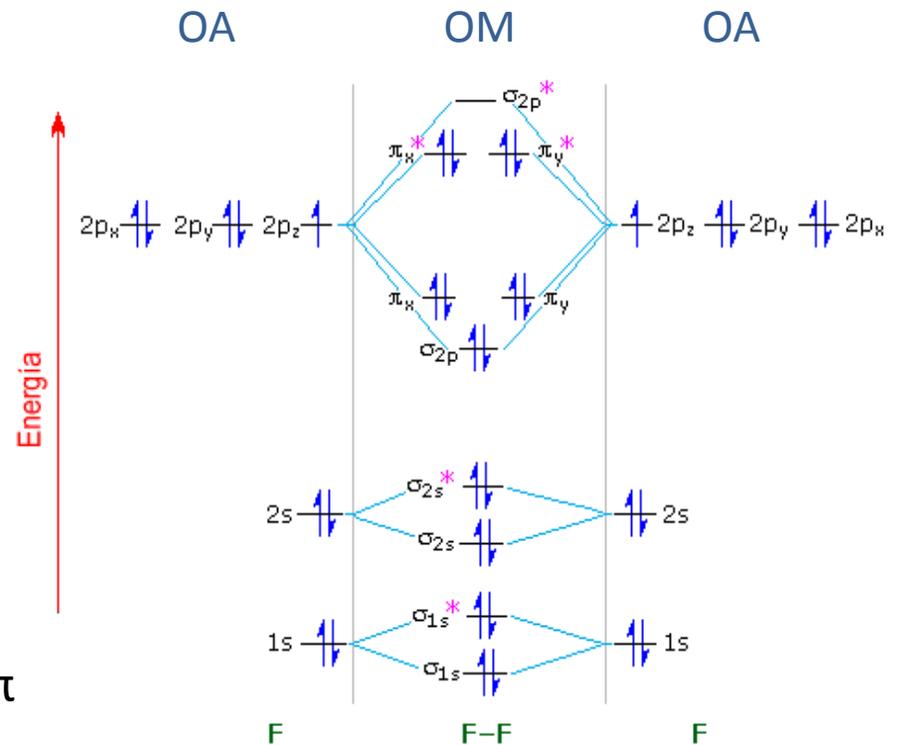
El orden de enlace (OE) es proporcional a la fortaleza del enlace y se puede estimar como:

$$OE \approx \frac{1}{2} \left(\text{Num. de } e^- \text{ en OM}^{\text{enlazantes}} - \text{Num. de } e^- \text{ en OM}^{\text{antienlazantes}} \right)$$

Si ignoramos la interacción entre orbitales s y p se pueden establecer algunas reglas generales para construir el diagrama de niveles de energía para moléculas diatómicas homonucleares:

- Los orbitales atómicos $2s$ tienen menor energía que los $2p$, \therefore los OM resultantes de OA $2s$ tienen menor energía que los resultantes de OA $2p$.
- El traslape frontal entre orbitales p es mayor que el traslape lateral, lo que causa que los OM σ_{pp} tengan menor energía que los π , y los σ_{pp}^* tengan mayor energía que los π^* .
- Los orbitales π y π^* están doblemente degenerados, es decir hay dos orbitales π y dos orbitales π^* con igual energía.

En estos diagramas los OA se ubican en los extremos y los OM en el centro.

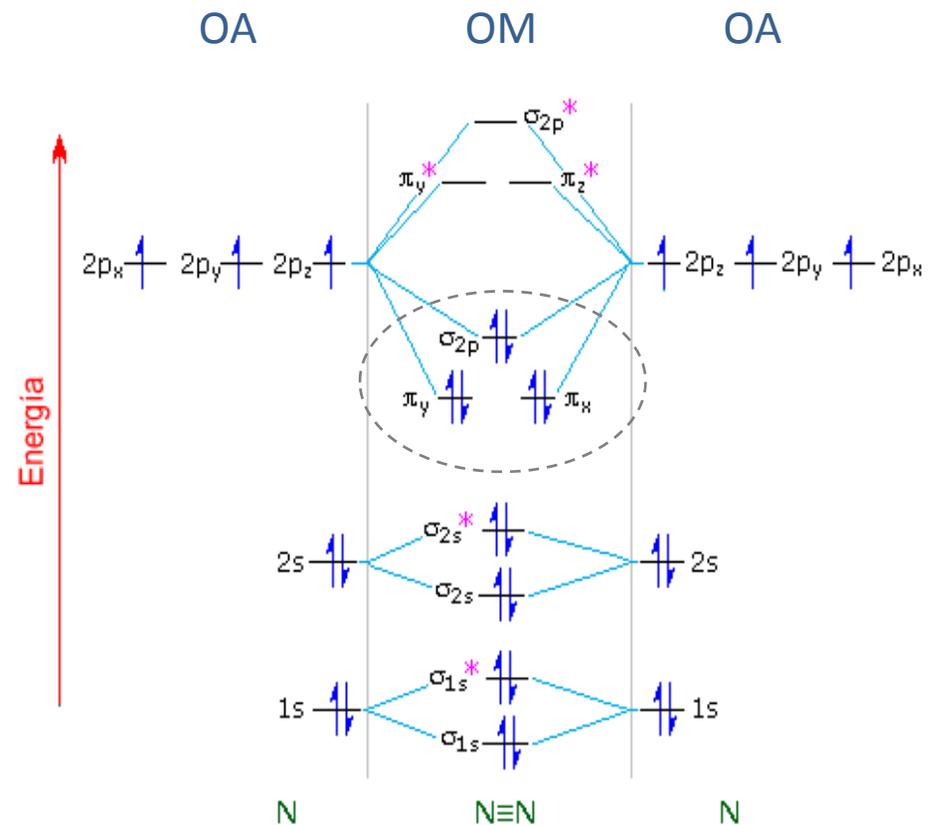


Sin embargo debido a que las diferencias de energía entre OA 2s y 2p son relativamente pequeñas, pueden ocurrir interacciones entre los OM formados a partir de estos OA (σ_{2s}^* y σ_{2p}).

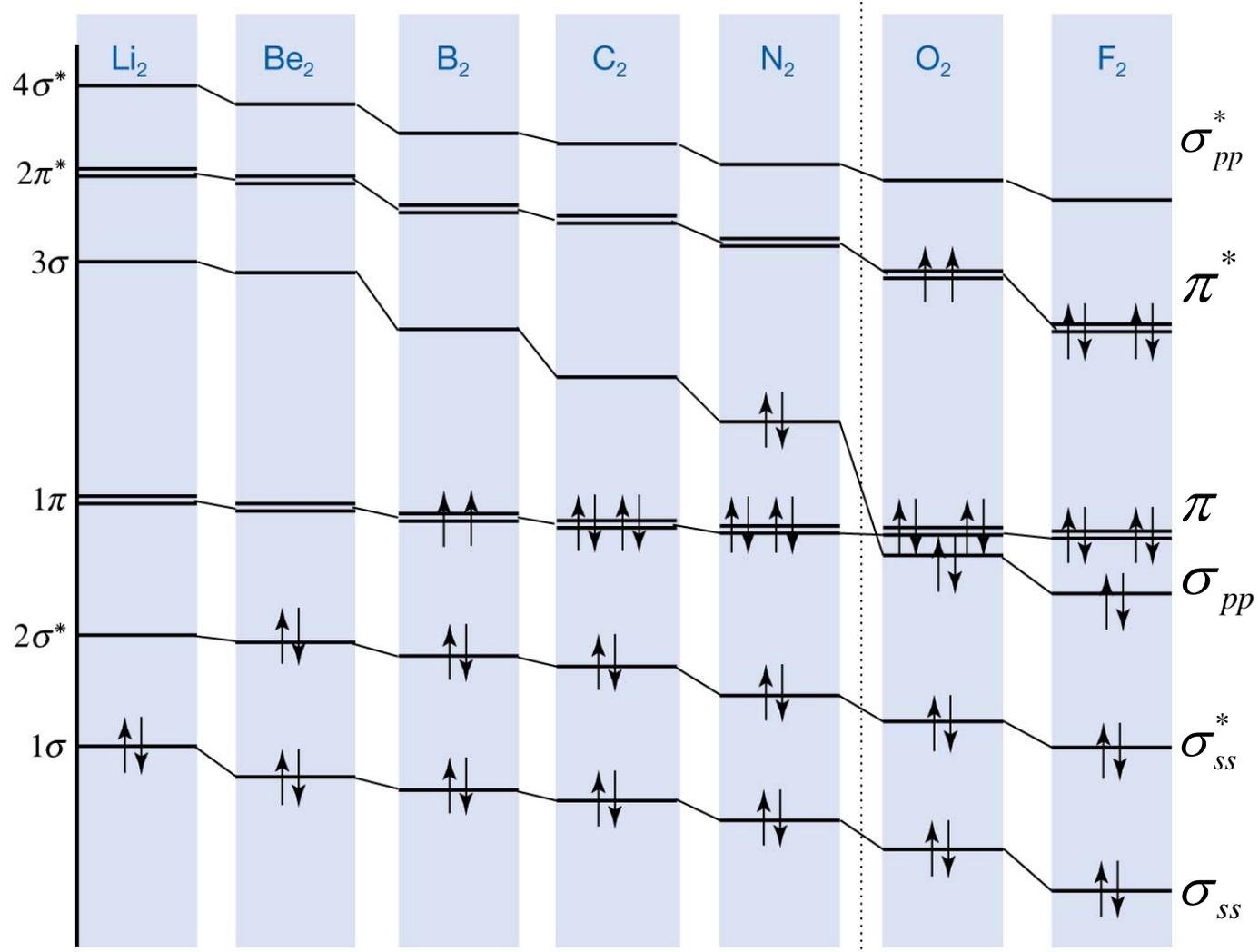
El resultado neto de esta interacción es la estabilización de los orbitales π_{2p} y π_{2p}^* a expensas del aumento de energía de los orbitales σ_{2p} y σ_{2p}^* .

De modo que el orden energético de los OM cambia.

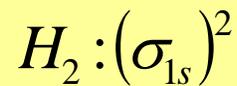
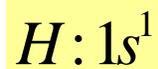
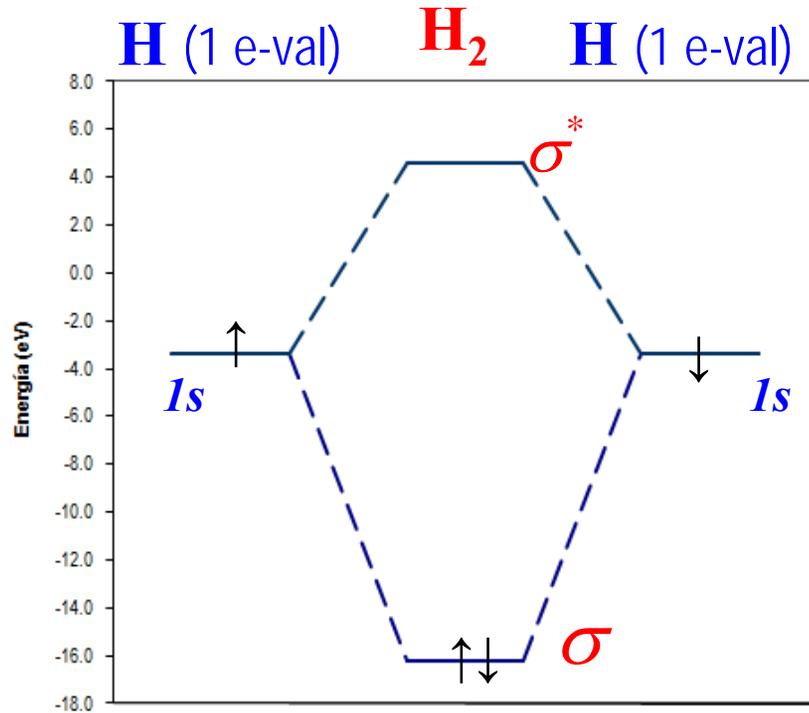
Esto no sucede siempre y depende de la ubicación en la tabla periódica de los elementos químicos involucrados en el enlace.



Variación de la energía de los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo

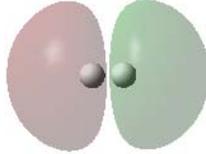


Molécula H₂



Diamagnético

$$OE \approx \frac{2-0}{2} = 1$$

		σ
E (eV)	-16.23	4.57
	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>
		σ^*

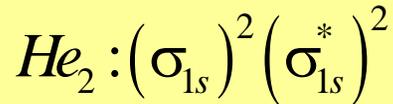
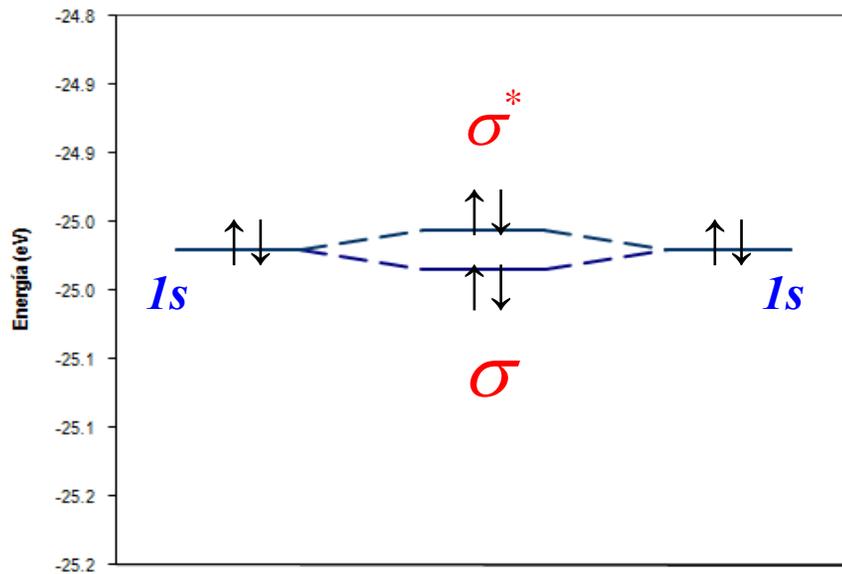
La energía disminuye por formación de un orbital enlazante.

La energía de H₂ es más baja que la de 2H.

\therefore La molécula es estable

Molécula He₂

He (2 e-val) He₂ He (2 e-val)



$$OE \approx \frac{2-2}{2} = 0$$

No hay traslape, a pesar de tener igual fase



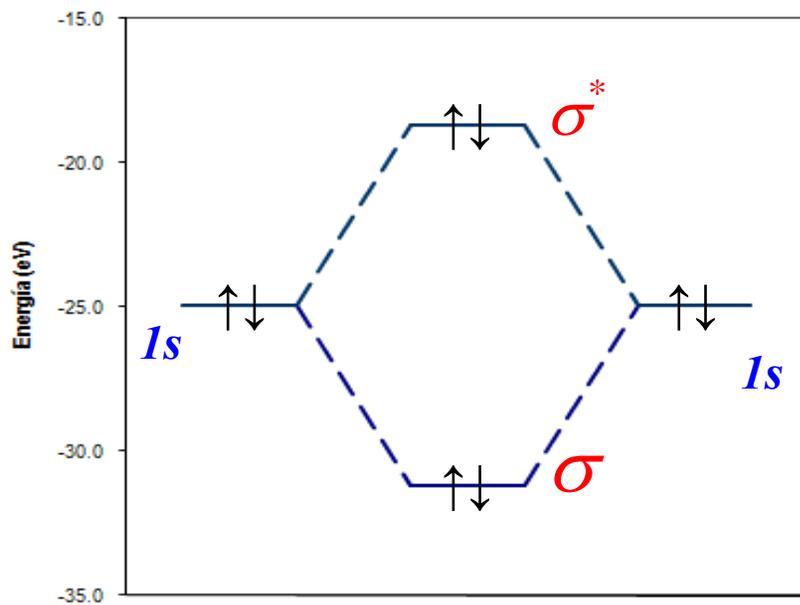
El incremento de E por ocupación del orbital σ* es de igual magnitud que la disminución de E por ocupación del orbital σ.

La energía de He₂ no es más baja que la de 2 átomos de He.

∴ La molécula de He₂ no se forma

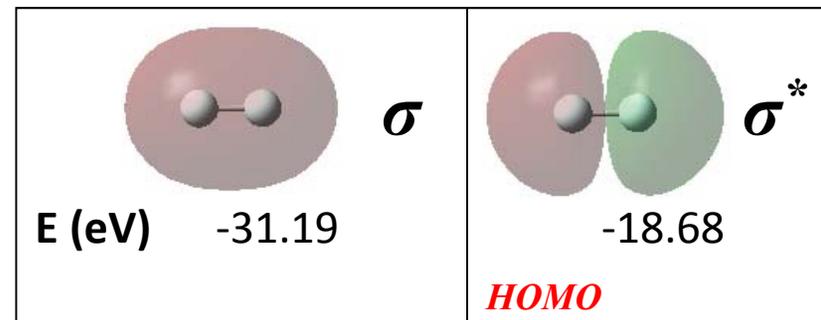
Molécula He₂

He (2 e-val) He₂ He (2 e-val)



$$OE \approx \frac{2 - 2}{2} = 0$$

Distancia de enlace fija (1 Å)

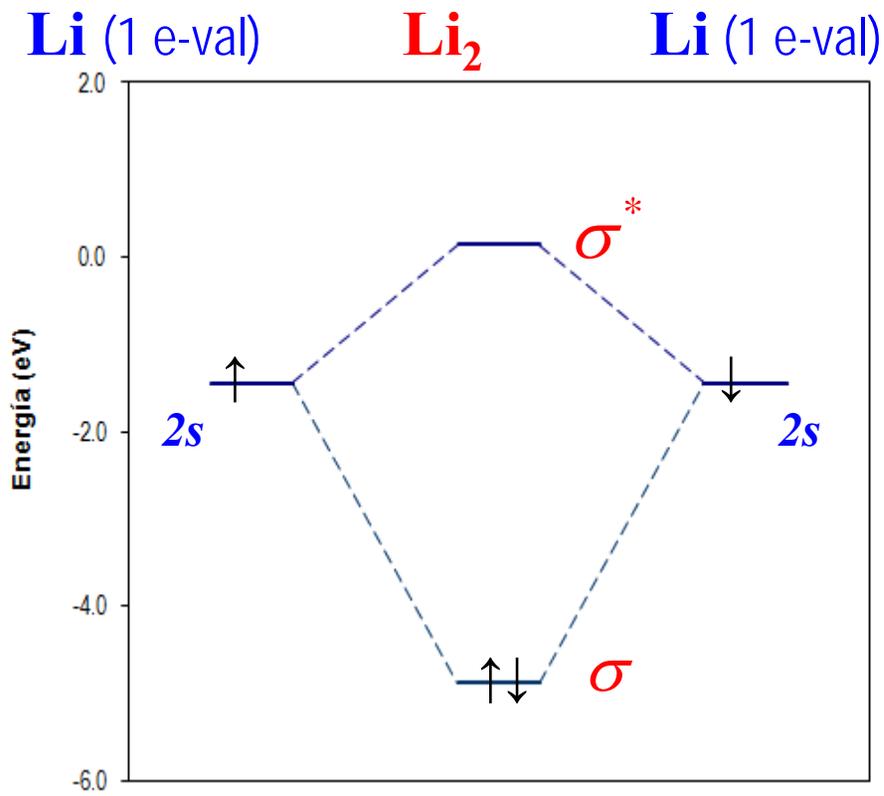
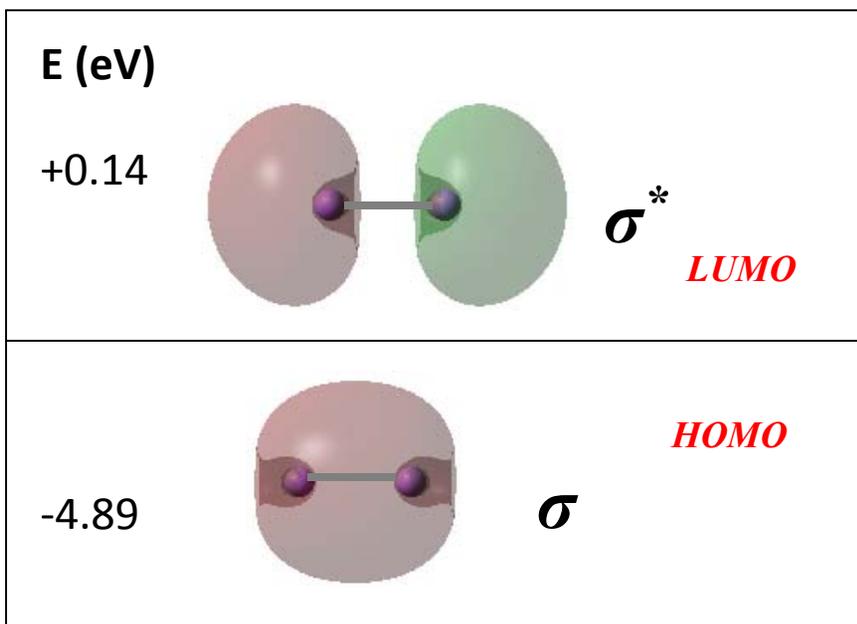


El incremento de E por ocupación del orbital σ* es ligeramente de mayor magnitud que la disminución de E por ocupación del orbital σ.

La energía de He₂ es más alta que la de 2 átomos de He.

∴ La molécula de He₂ no se forma

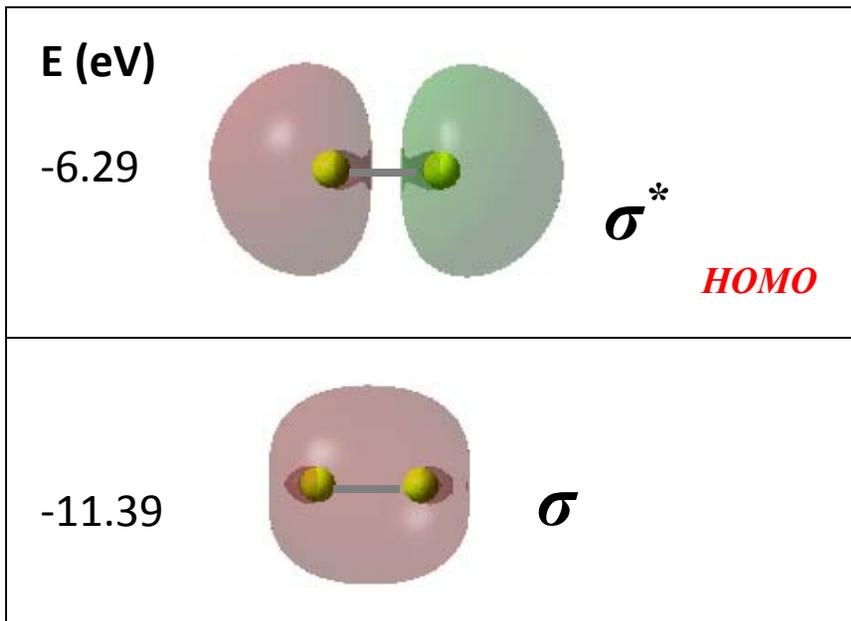
Molécula Li₂



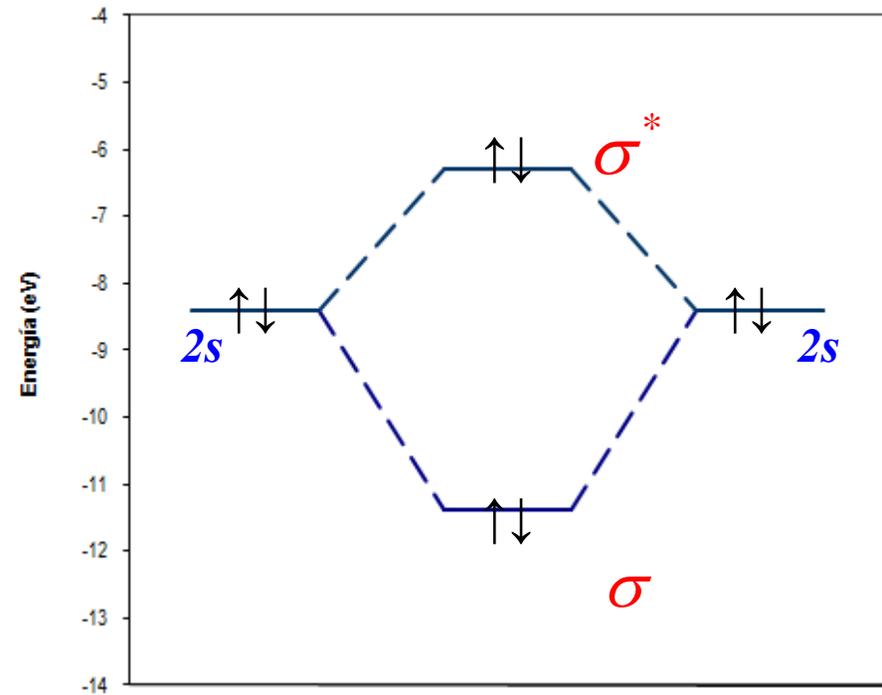
$OE \approx \frac{2-0}{2} = 1$

Diamagnético

Molécula Be₂



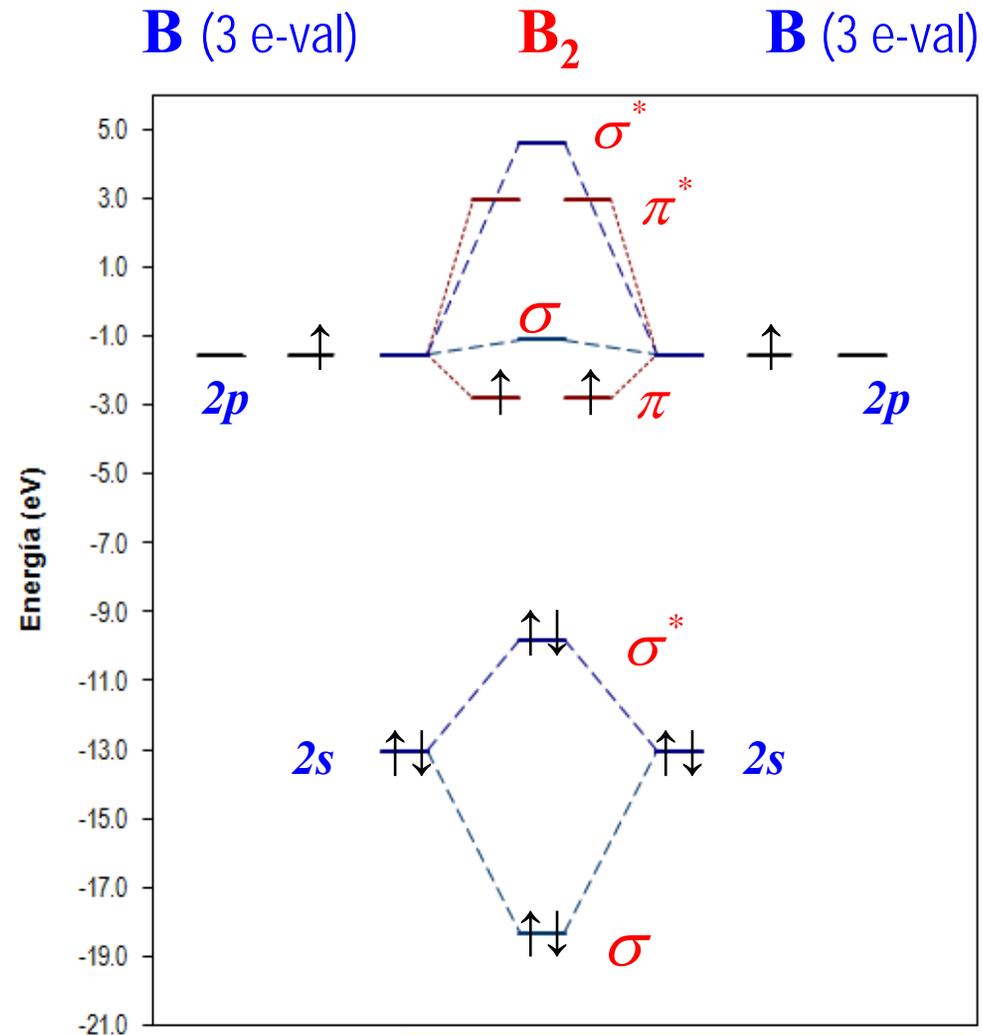
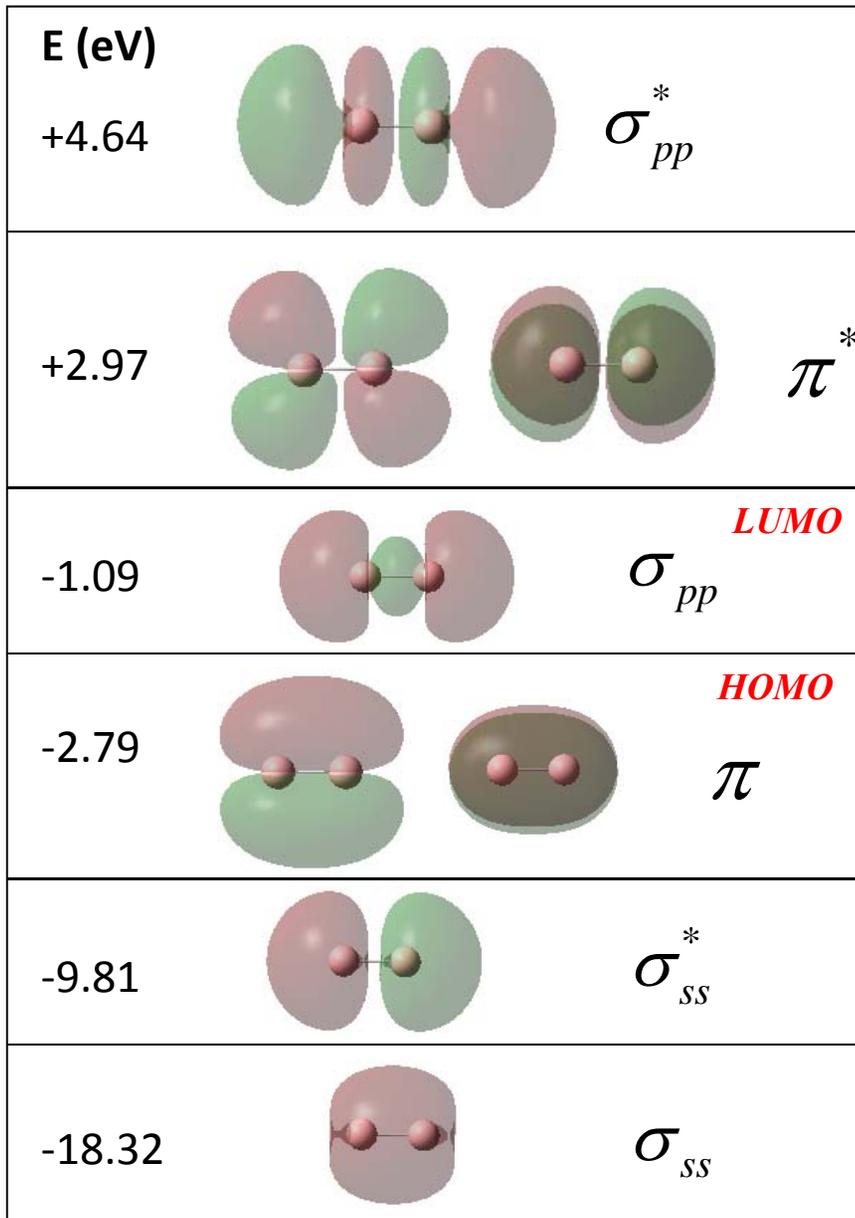
Be (2 e-val) Be₂ Be (2 e-val)



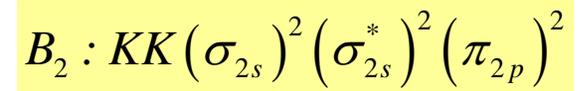
$OE \approx \frac{2-2}{2} = 0$

Sin embargo...
Hay enlace

Diamagnético



$$OE \approx \frac{4-2}{2} = 1$$



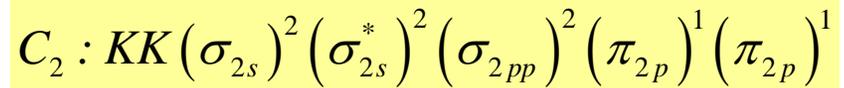
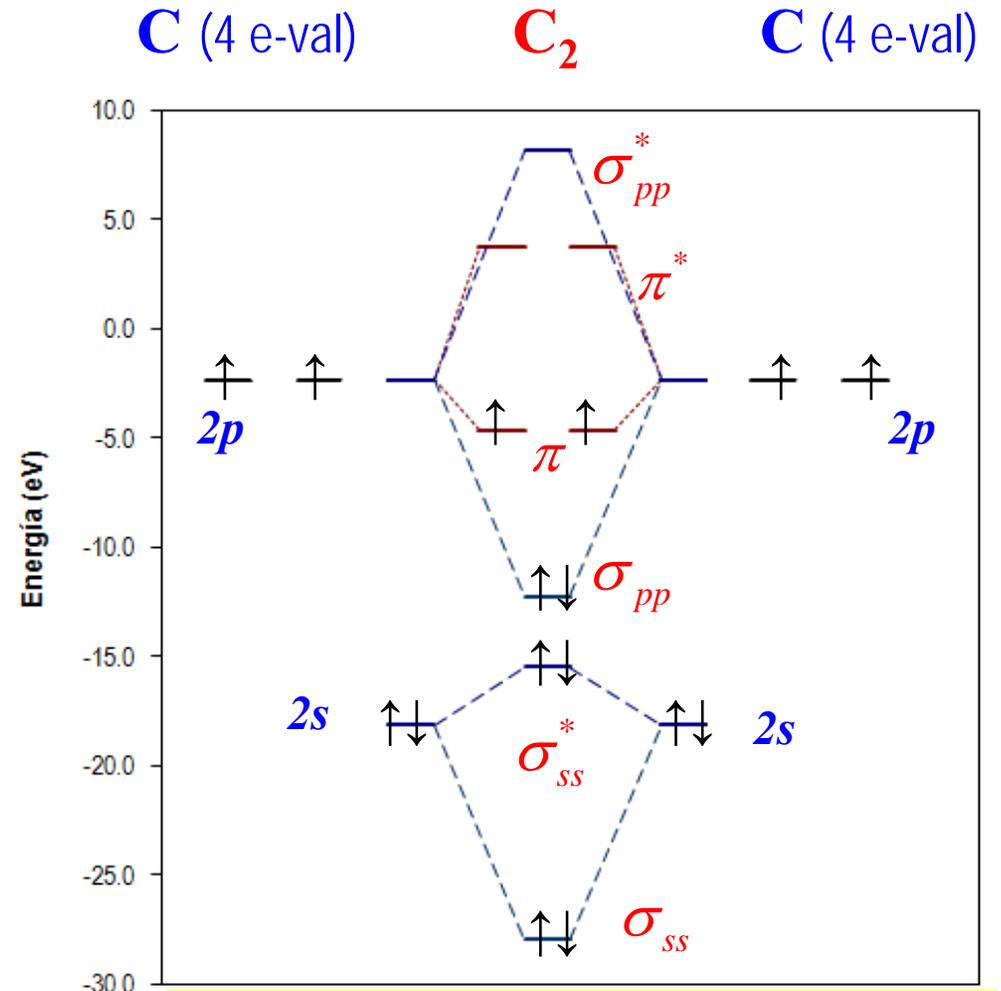
Paramagnético

Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula C₂

Estructura

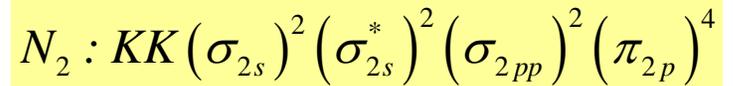
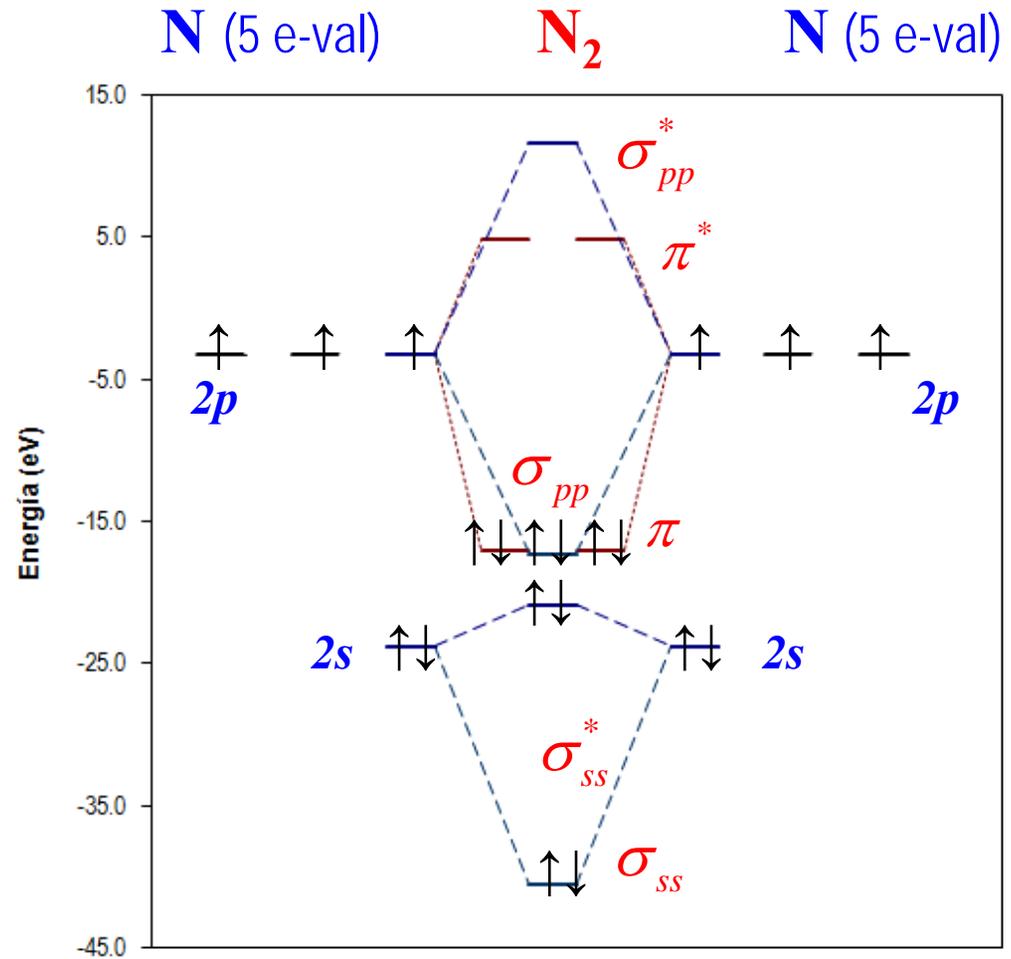
E (eV)		σ_{pp}^*
+8.14		π^* <i>LUMO</i>
+3.72		π <i>HOMO</i>
-4.66		σ_{pp}
-22.27		σ_{ss}^*
-15.47		σ_{ss}
-27.97		σ_{ss}



$$OE \approx \frac{6-2}{2} = 2$$

Paramagnético

E (eV) +11.66		σ_{pp}^*
+4.82		π^* <i>LUMO</i>
-17.02		π <i>HOMO</i>
-17.28		σ_{pp}
-20.88		σ_{ss}^*
-40.60		σ_{ss}



$$OE \approx \frac{8-2}{2} = 3$$

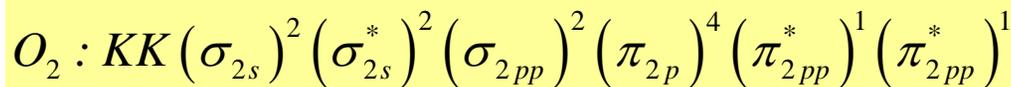
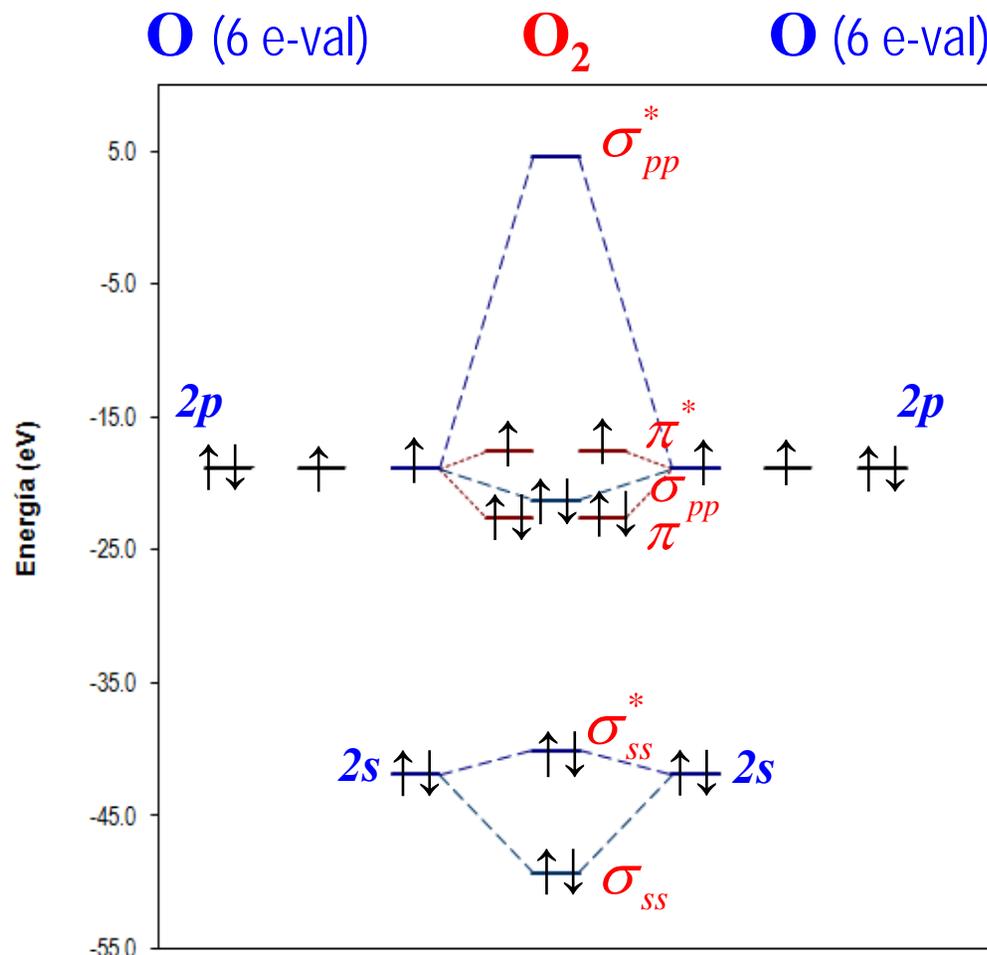
Diamagnético

Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula O₂

Enlace Químico

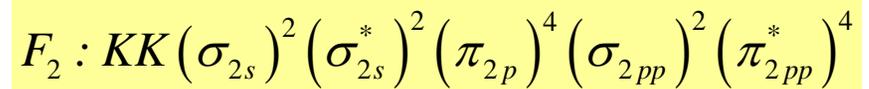
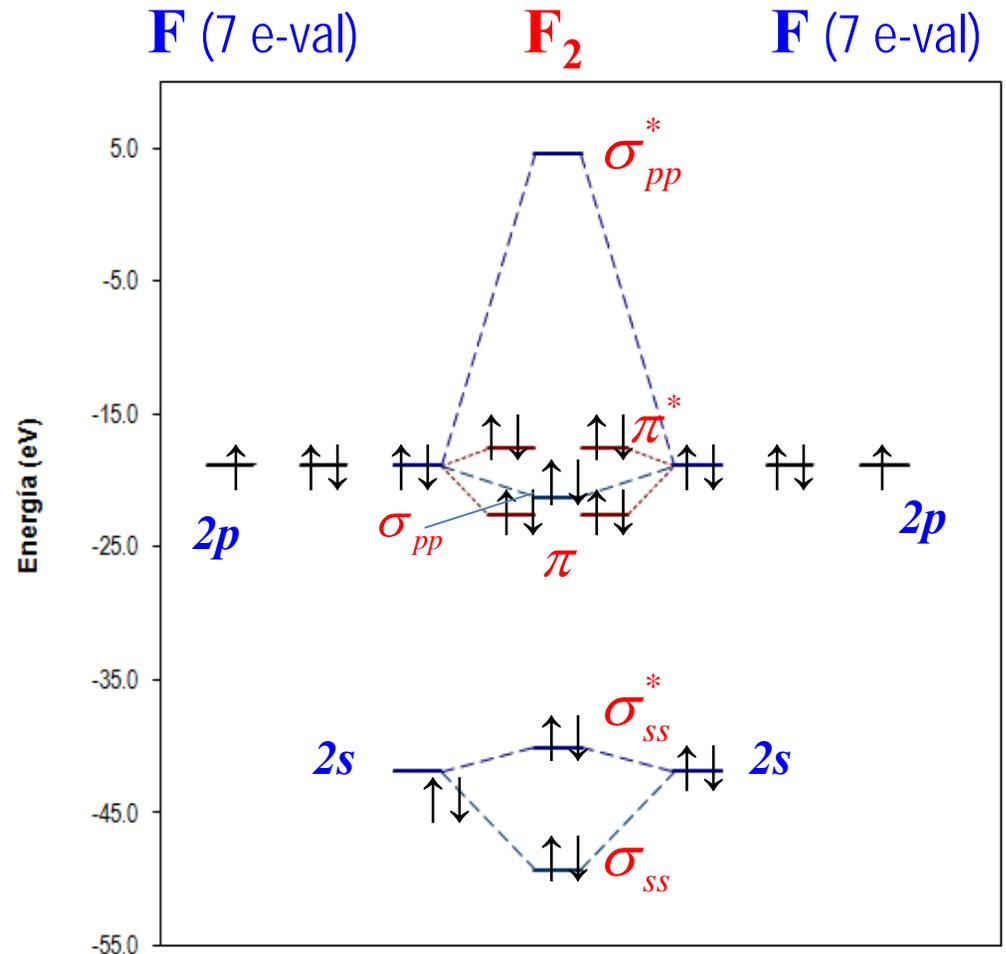
E (eV) +11.77		σ_{pp}^* <i>LUMO</i>
-3.33		π^* <i>HOMO</i>
-18.77		π
-20.05		σ_{pp}
-28.52		σ_{ss}^*
-45.80		σ_{ss}



$$OE \approx \frac{8-4}{2} = 2$$

Paramagnético

E (eV) +4.51		σ_{pp}^* <i>LUMO</i>
-17.59		π^* <i>HOMO</i>
-21.28		σ_{pp}
-22.54		π
-40.08		σ_{ss}^*
-49.28		σ_{ss}



$$OE \approx \frac{8-6}{2} = 1$$

Diamagnético

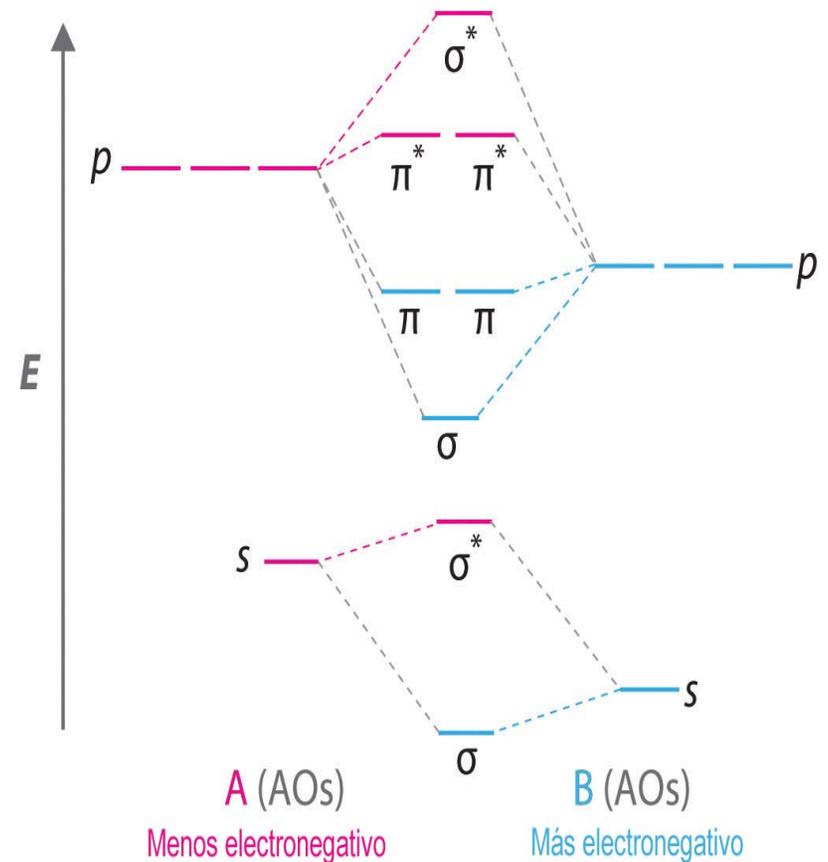
Moléculas diatómicas heteronucleares

Aplican los mismos principios que se usan para construir OM en diatómicas homonucleares.

Si las electronegatividades de los átomos en una molécula diatómica heteronuclear no son muy diferentes la descripción no cambiará mucho.

Sin embargo una diferencia importante es que los OA del átomo más electronegativo tendrán menor energía que las del menos electronegativo.

Otra diferencia importante es que los OMs, aun cuando siguen siendo una combinación de OA, en enlaces heteronucleares tendrán mayor contribución del OA que sea más cercano en energía.



Teoría de Orbitales Moleculares

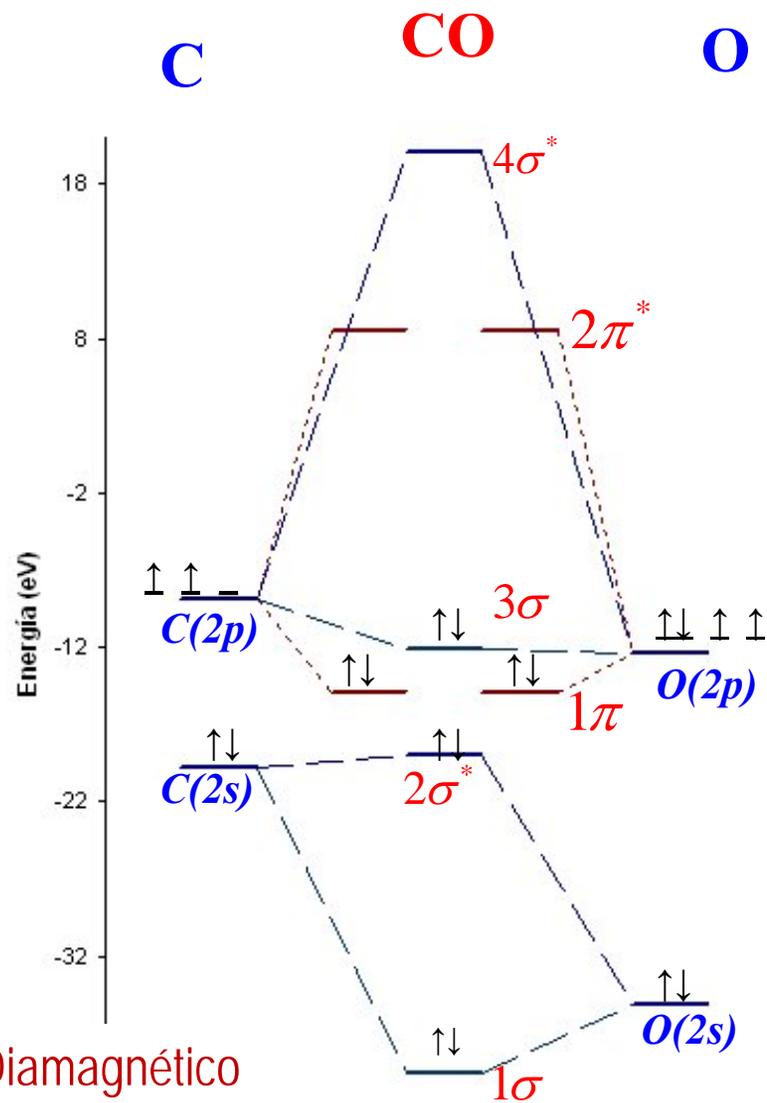
Molécula CO

Enlace Químico

C: 6 electrones
4 en la capa de valencia

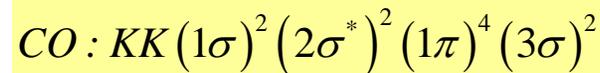
O: 8 electrones
6 en la capa de valencia

+20.01		σ_{pp}^*
+8.46		<i>LUMO</i> π^*
-12.13		<i>HOMO</i> σ_{pp}
-14.89		π
-19.01		σ_{ss}^*
-39.59		σ_{ss}



Diamagnético

$$OE \approx \frac{8-2}{2} = 3$$



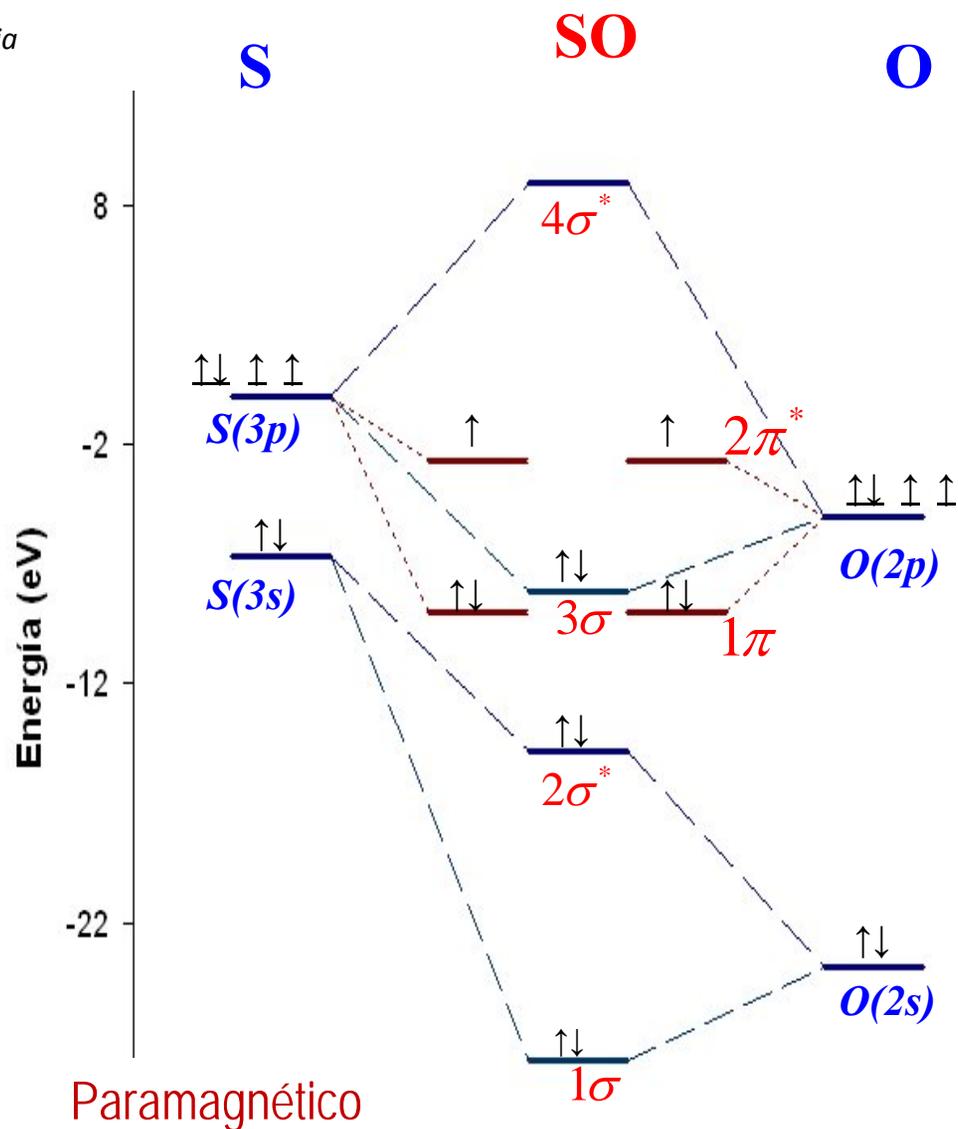
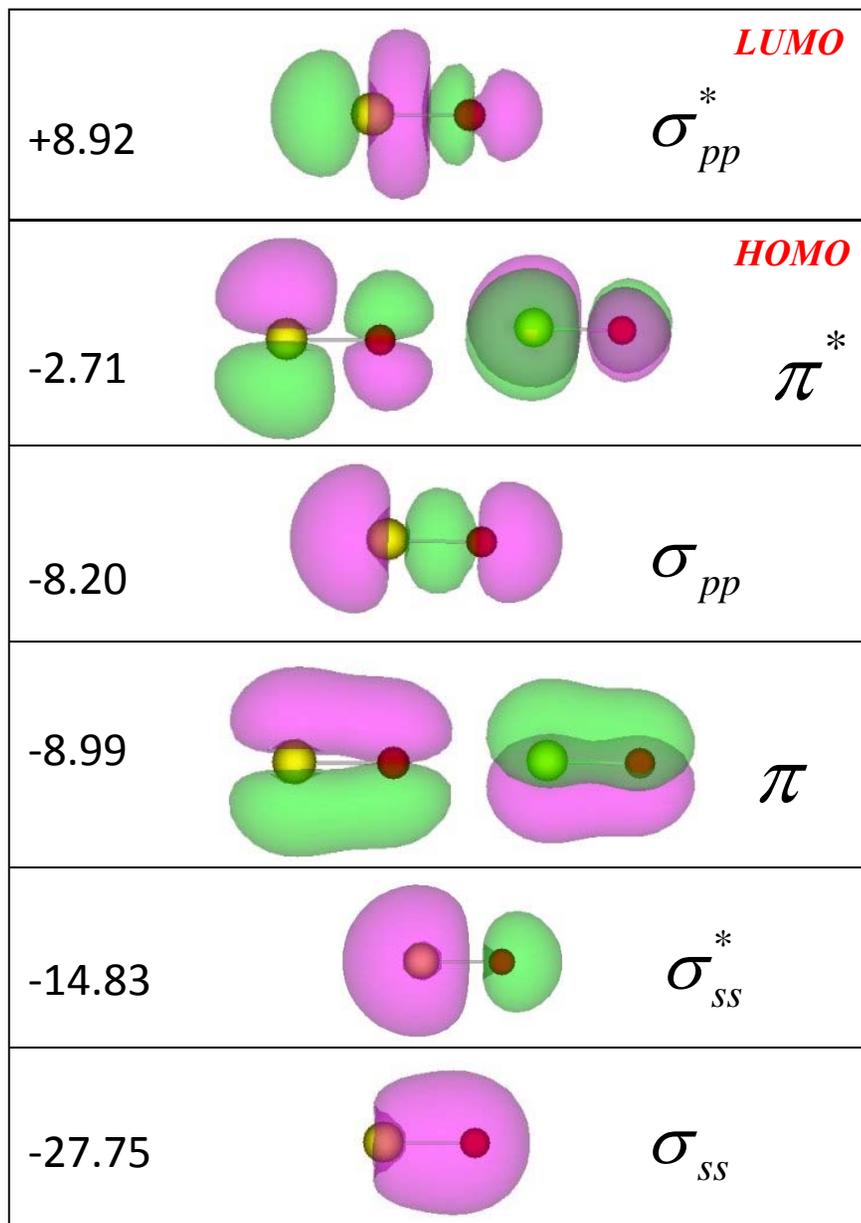
Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula SO

Enlace Químico

S: 16 electrones
6 en la capa de valencia

O: 8 electrones
6 en la capa de valencia



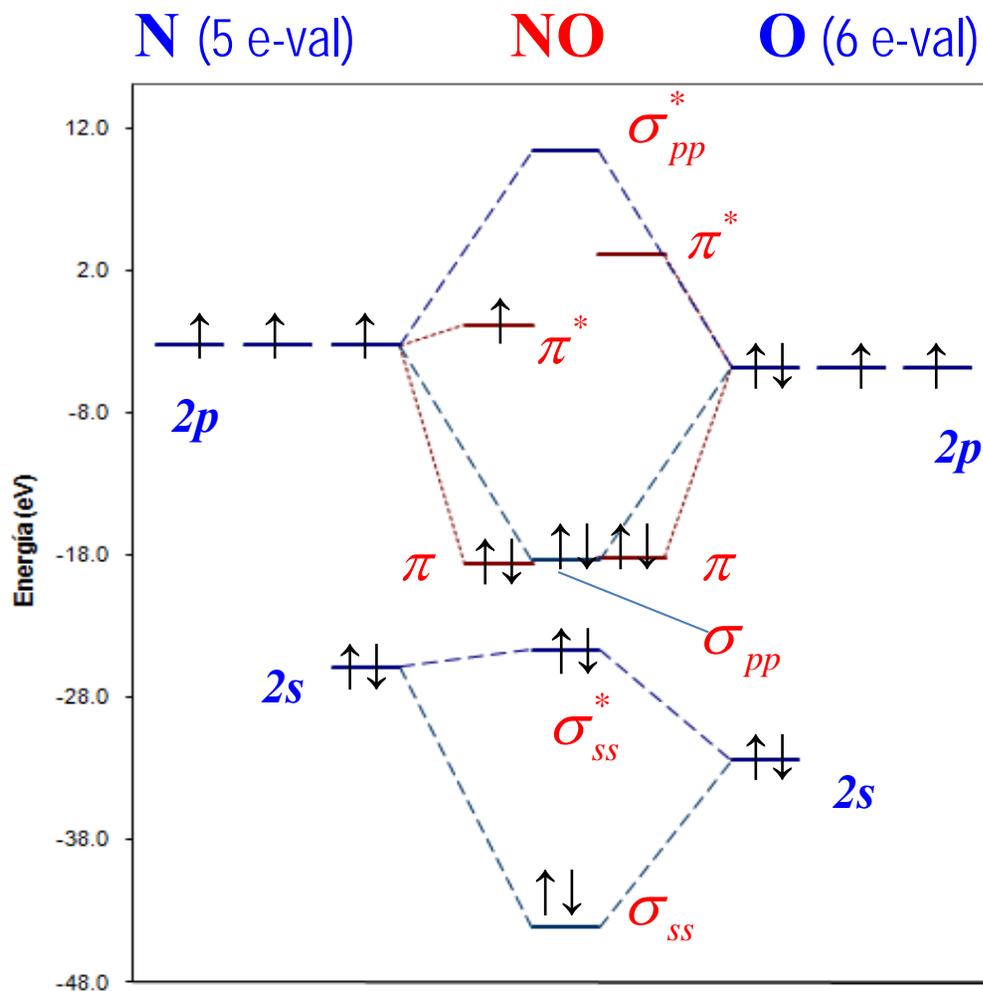
$$OE \approx \frac{8-4}{2} = 2 \quad CO : KK (1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2 (2\pi^*)^2$$

Teoría de Orbitales Moleculares

E (eV) +10.38		σ_{pp}^* <i>LUMO</i>
+3.08 -1.85		π^* <i>HOMO</i>
-18.36		σ_{pp}
-18.13 -18.64		π
-24.66		σ_{ss}^*
-44.12		σ_{ss}

Molécula NO

Enlace Químico

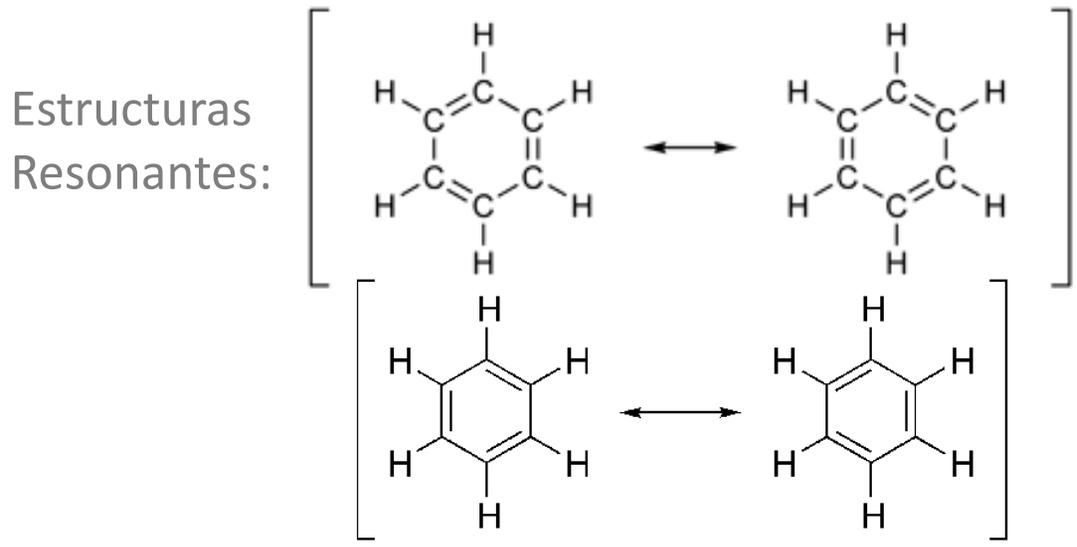


$$F_2 : KK (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2pp})^2 (\pi_{2pp}^*)^1$$

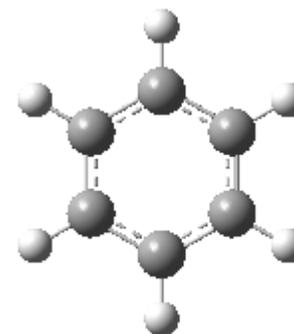
$$OE \approx \frac{8-3}{2} = 2.5$$

Paramagnético

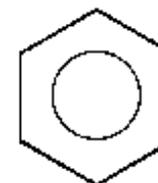
Molécula de Benceno (C_6H_6)



Sistema conjugado
Dobles y simples enlaces
alternados

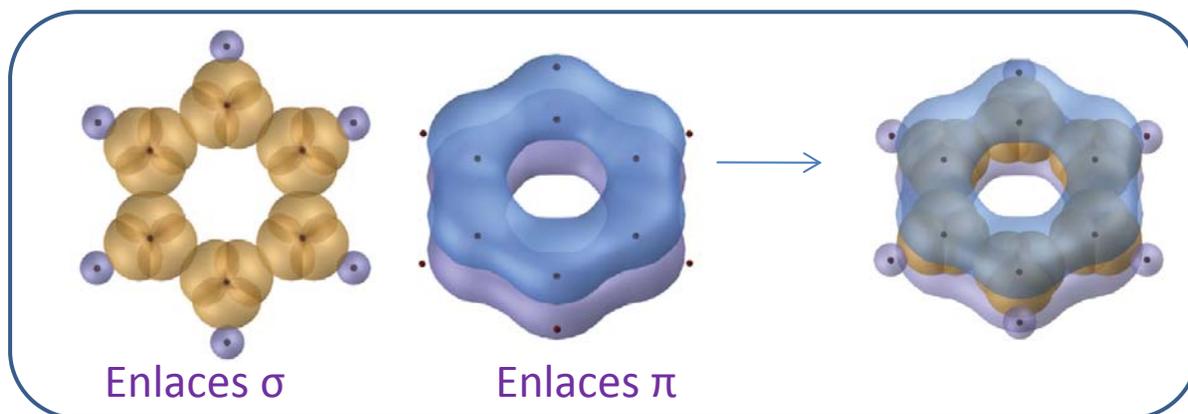


Representación simplificada:

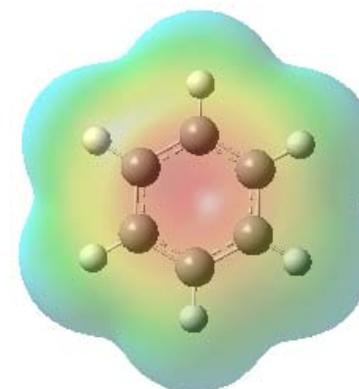


Enlaces delocalizados

Enlaces:

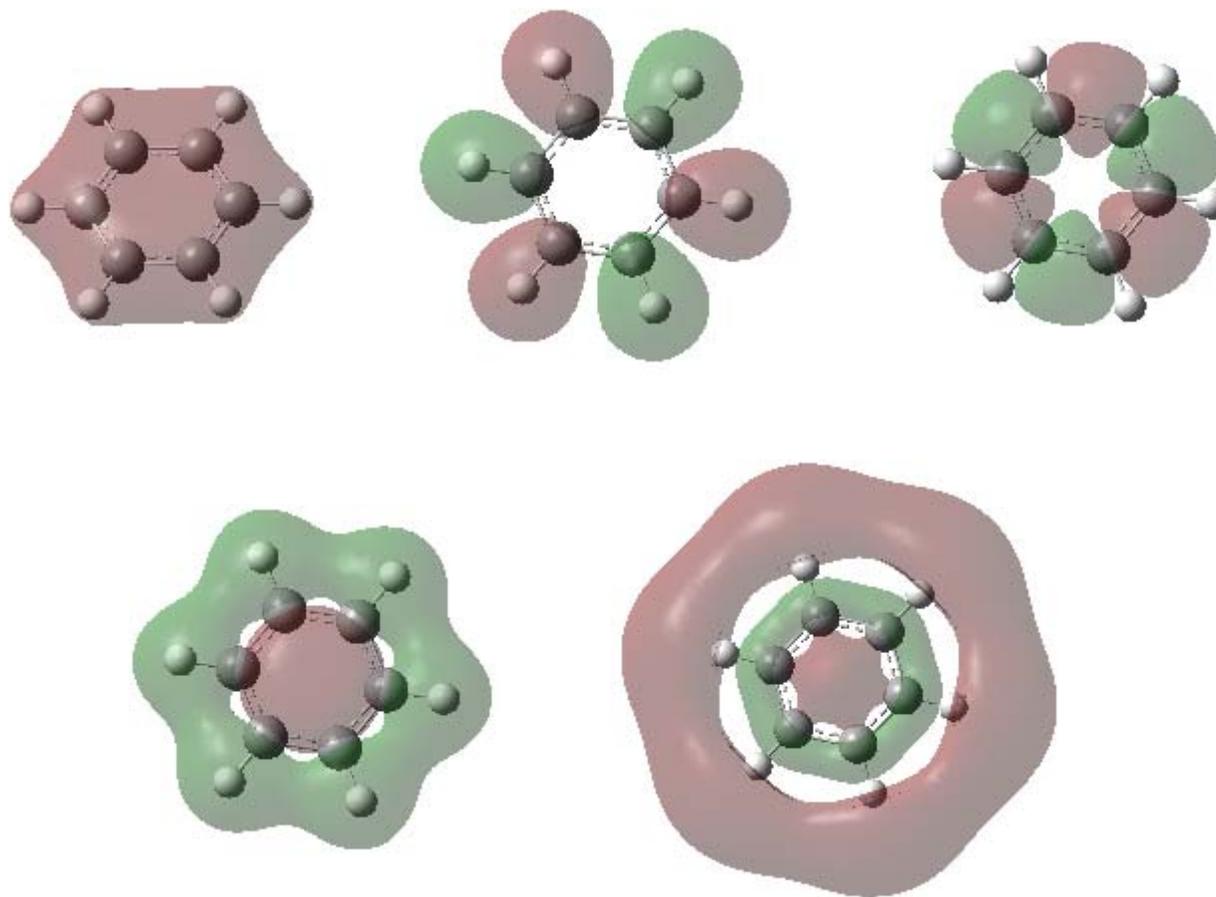


Densidad electrónica:



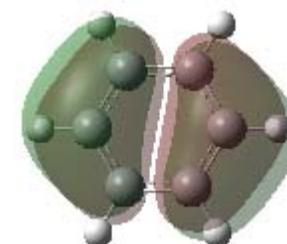
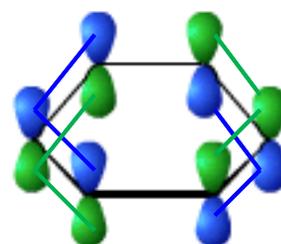
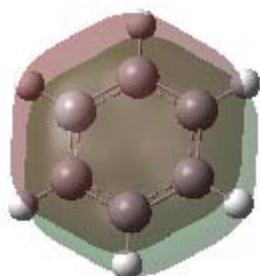
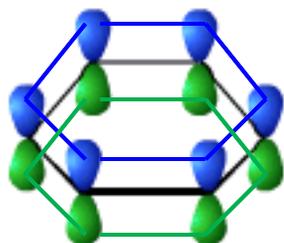
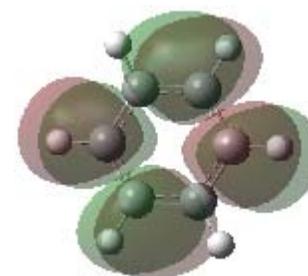
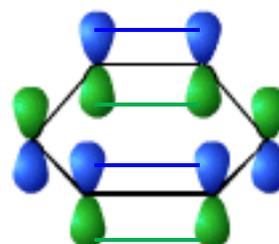
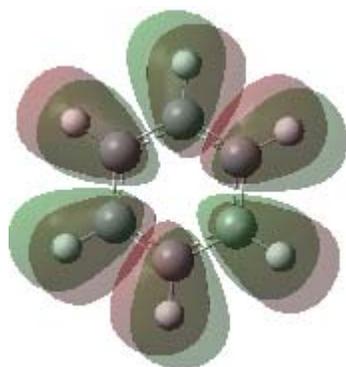
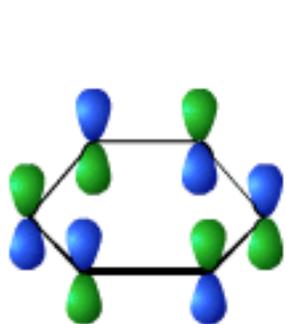
Molécula de Benceno (C_6H_6)

Algunos Orbitales Moleculares σ



Molécula de Benceno (C₆H₆)

Algunos Orbitales Moleculares π

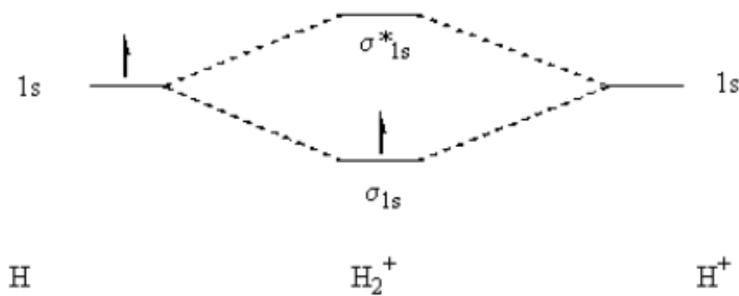


Aspectos que explica la TOM y no otras teorías:

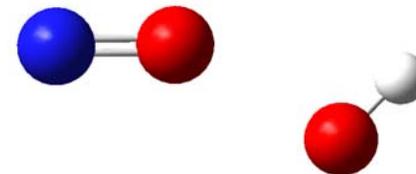
-Paramagnetismo de la molécula de oxígeno (${}^3\text{O}_2$)



-Formación del ión molécula de hidrógeno (H_2^+)



-Formación de moléculas con número de electrones impar (Ej. $\bullet\text{NO}$, $\bullet\text{OH}$)



Reactividad química y orbitales moleculares

- El último orbital molecular ocupado (HOMO), o sea el OM ocupado de mayor energía, y el primer orbital molecular vacío (LUMO), o sea el OM vacío de menor energía son conocidos como orbitales frontera.
- La reactividad química puede explicarse, en muchos casos, con base en los orbitales frontera.
- Mientras mayor sea la energía del HOMO menor será la energía de ionización.
- Mientras menor sea la energía del LUMO mayor será la afinidad electrónica.
- Las especies con HOMO de mayor energía serán más reactivas con electrófilos.
- Las especies con LUMO de menor energía serán más reactivas con nucleófilos.
- La región de mayor densidad electrónica del HOMO se corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con electrófilos.
- La región de mayor localización del LUMO se corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con nucleófilos.
- La reactividad entre dos especies se incrementa en la medida en que el HOMO de una de ellas y el LUMO de la otra sean más cercanos.

**PROBLEMARIO****UNIDAD 4****TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES Y ORDEN DE ENLACE, PROPIEDADES MOLECULARES Y CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS**

- 38.- Dibuja el diagrama de orbitales moleculares para la molécula de H_2 y su relación con los orbitales atómicos de los que provienen. ¿Por qué el orbital molecular de más alta energía en el H_2 es llamado orbital de antienlace?
- 39.- Para las moléculas homonucleares H_2 , H_2^+ , H_2^- , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , O_2^+ , O_2^- , O_2^{2+} y O_2^{2-} :
- Dibuja el diagrama de orbitales moleculares.
 - Calcula el orden de enlace y con esta base establece si es factible que existan.
 - Indica si se presentan propiedades magnéticas.
 - Escribe la configuración electrónica molecular.
- 40.- Escribe la configuración de los orbitales moleculares para las moléculas de N_2 y O_2 y responde a lo siguiente:
- ¿Cuántos orbitales de enlace y de no-enlace están presentes en cada caso?
 - ¿Qué molécula posee menor longitud de enlace y cuál mayor energía de enlace?
 - ¿Cuáles son sus órdenes de enlace?
- 41.- A partir de los diagramas de orbitales moleculares respectivos, indica qué molécula en cada par tiene la más alta energía de enlace y el mayor orden de enlace:
- O_2 , O_2^+ .
 - O_2 , O_2^- .
 - N_2 , N_2^+ .