

Capítulo 7. El enlace químico II

Objetivos:

- Dar una visión cualitativa y una justificación de la aplicación del principio de Born-Oppenheimer en el tratamiento mecanocuántico de los sistemas moleculares.
- Introducción de los conceptos básicos del Método de Enlace de Valencia (EV) para el estudio de los enlaces moleculares:
Solapamiento, Intercambio, apareamiento de espines.
- Descripción de la función propia de enlace en el caso de H_2
- Aplicación del método de EV al estudio de moléculas diatómicas y poliatómicas con enlaces simples y múltiples.
Introducción del concepto de Orbital Atómico Híbrido.

● Aplicación de la Mecánica Cuántica al estudio del **Enlace Químico**

Sistema: Molécula, compuesta de M núcleos y N electrones

Estado del sistema : Función de onda, Ψ

Determinación de Ψ : Ecuación de Schrödinger $\hat{H} \Psi = E \Psi$

$\hat{H}$ está compuesto por:

- la contribución de la energías cinéticas de los M núcleos
- la contribución de las energías cinéticas de los N electrones
- la energía potencial atractiva coulombiana de los M núcleos con los N electrones
- la energía potencial repulsiva entre los M núcleos
- la energía potencial repulsiva entre los N electrones.

Incluso para la molécula más simple, H_2^+ , (3 partículas) la ecuación de Schrödinger no puede resolverse exactamente.

- **La aproximación de Born-Oppenheimer.**

Los núcleos son mucho más pesados que los electrones (al menos 1800 veces) y por tanto son también mucho más lentos. Puede hacerse la aproximación de que los núcleos están estacionarios, mientras que los electrones se mueven en su campo electrostático.

- **La estructura molecular de mínima energía**

En el tratamiento mecano-cuántico de las moléculas hay que resolver la ecuación de Schrödinger molecular para diferentes posiciones fijas de los núcleos (distancia internuclear, ángulos de enlace, diedros de rotación) y analizar la variación de la energía molecular con estos parámetros. Los valores de estas magnitudes que dan la menor energía del sistema constituyen la estructura molecular de mínima energía

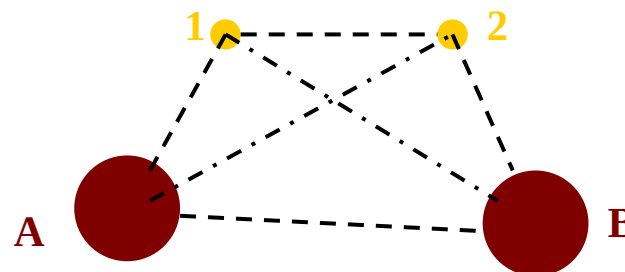
- **¿Cómo se resuelve la Ecuación de Schrödinger molecular?**

Método de variaciones

- **Método de Enlace de Valencia. EV**
- **Método de Orbitales Moleculares. OM**

● **Método de Enlace de Valencia (EV)**- Heitler y London (1927). Slater y Pauling

● **Molécula H_2**



Función de enlace espacial para dos electrones (1 y 2) entre dos núcleos A y B inicialmente en orbitales atómicos 1s

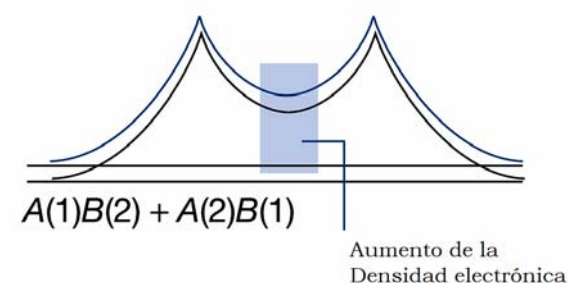
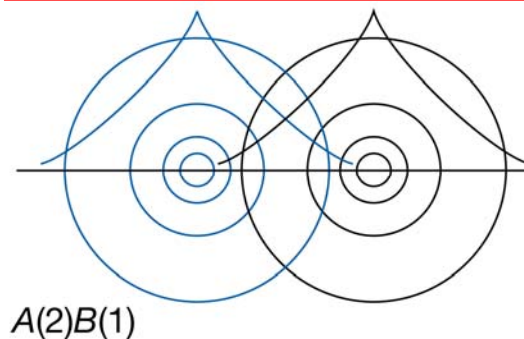
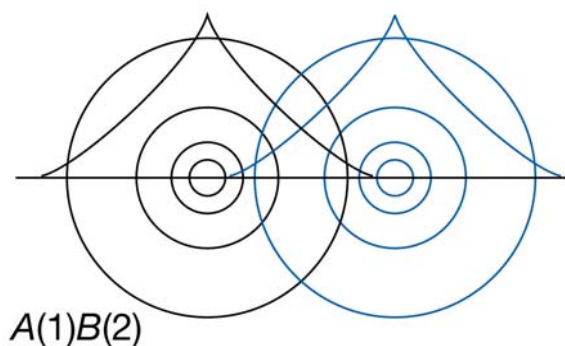
$$f_1 = \psi_{H1sA}(r_1) \psi_{H1sB}(r_2) ; A(1)B(2) \text{ Átomos separados}$$

$$f_2 = \psi_{H1sA}(r_2) \psi_{H1sB}(r_1) ; A(2)B(1) \text{ Intercambio electrónico}$$

Función de prueba: $\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2$

Función de menor energía:

$$\Psi = C[\psi_{H1sA}(r_1) \psi_{H1sB}(r_2) + \psi_{H1sA}(r_2) \psi_{H1sB}(r_1)]$$



Densidad electrónica en la región internuclear por efecto del solapamiento de los orbitales atómicos 1s

El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

- **Principio de Pauli:** la función de onda de un sistema de partículas de espín semientero debe ser antisimétrica, es decir cambia de signo si se intercambian dos de sus partículas.

En un sistema de partículas indiscernibles dos electrones no pueden tener la misma función espacial y de espín (lo mismo que se aplicó en el principio de “construcción” de la estructura atómica.

Función espacial del enlace covalente en la molécula de H₂

$$\Psi = \psi_{H1sA}(r_1) \psi_{H1sB}(r_2) + \psi_{H1sA}(r_2) \psi_{H1sB}(r_1)$$

Igual para los dos electrones => deben tener distinta función espacial, es decir los espines en los electrones de enlace deben estar apareados

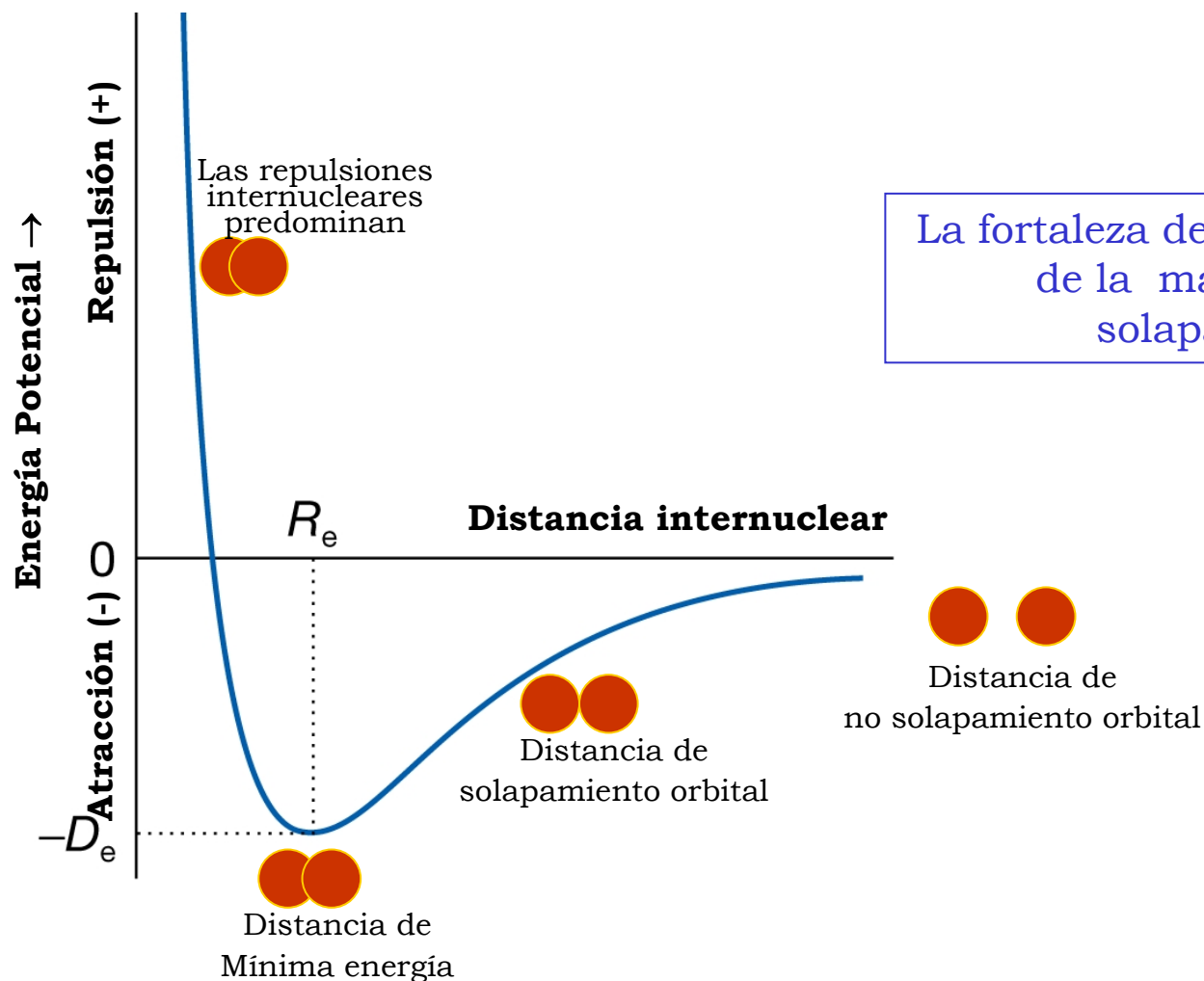
● **Función de enlace espacial-espín o *Función propia de enlace* de la**
Forma totalmente covalente [H:H]

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1) \{ \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \}$$

Función de enlace de Heitler-London (HL)

El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

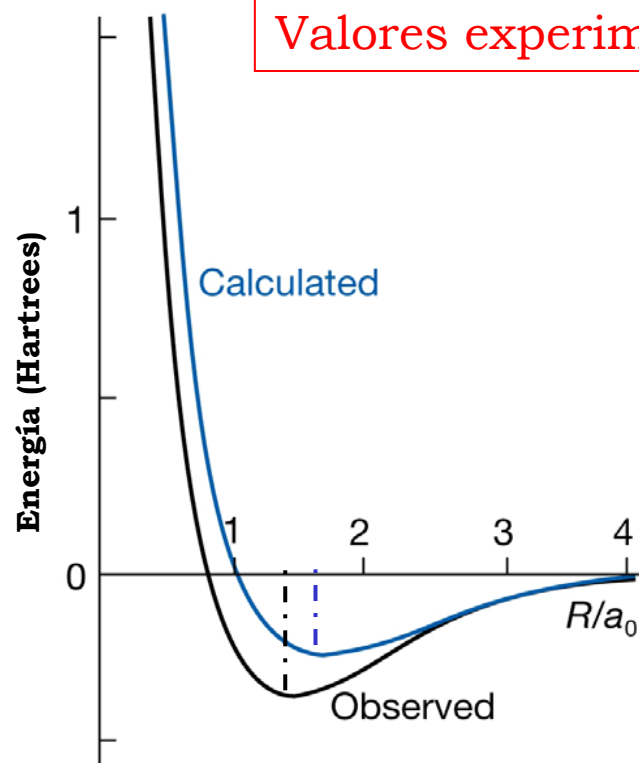
Formación del enlace entre dos átomos se produce por la interpenetración de las nubes electrónicas, **solapamiento**, con espines antiparalelos, **apareamiento**, de los electrones. Los electrones son compartidos por los dos núcleos, **intercambio**.



El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

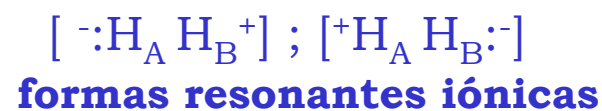
Valores teóricos EV: $D_e = 3,20 \text{ eV}$; $R_e = 0,80 \text{ \AA}$

Valores experimentales: $D_e = 4,75 \text{ eV}$; $R_e = 0,74 \text{ \AA}$



Curva de energía potencial molecular en la molécula de hidrógeno, la experimental en negro y la calculada con el método de enlace de valencia.

La **mejora** de estos resultados pasa por considerar que la molécula podría estar también **descrita por otras funciones de HL**,



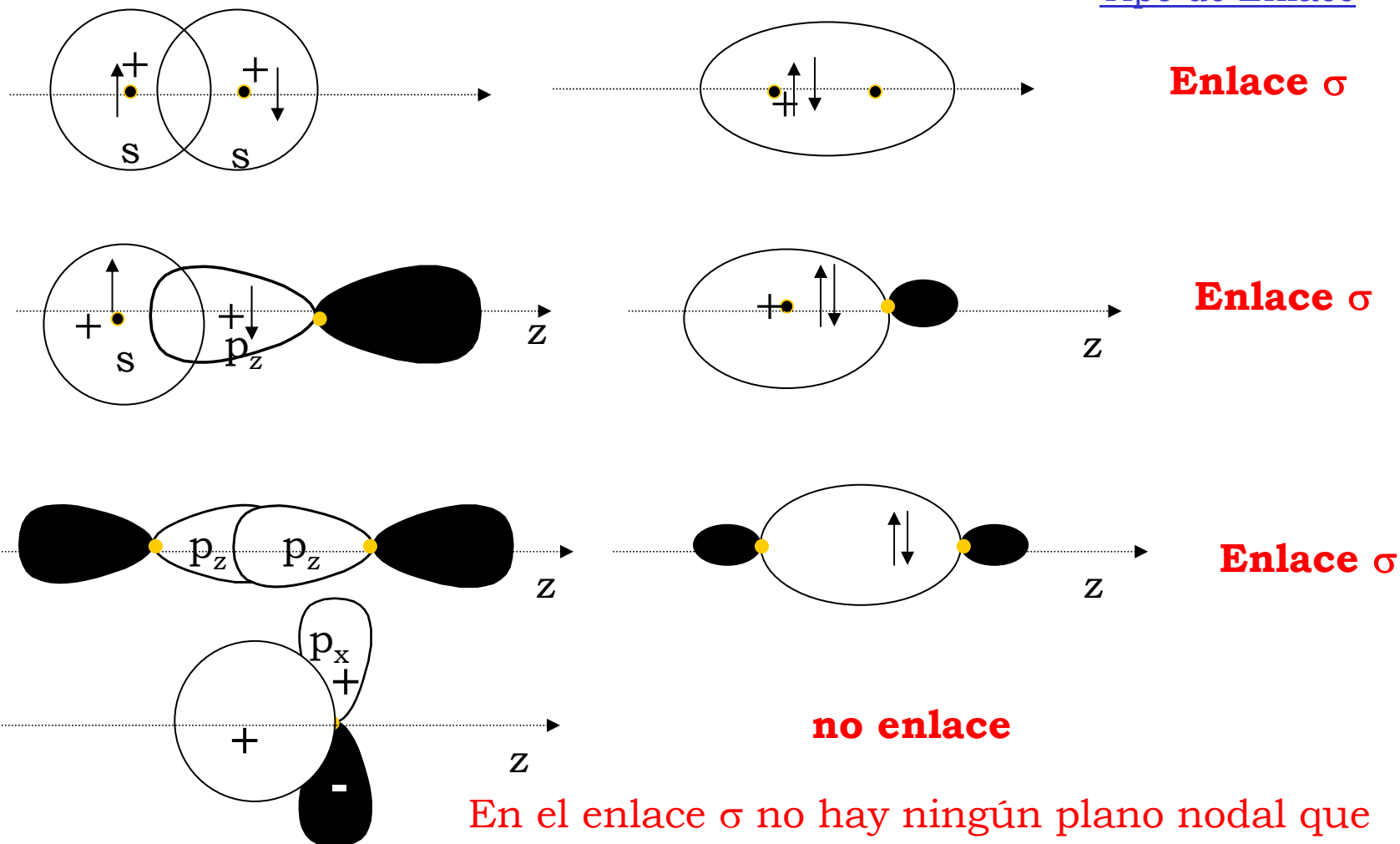
La función de onda total molecular sería una combinación lineal ponderada de las funciones de HL de todas las posibles formas resonantes.

En la Teoría de EV la polaridad del enlace está relacionada con la participación relativa de las formas resonantes iónicas y covalentes del enlace.

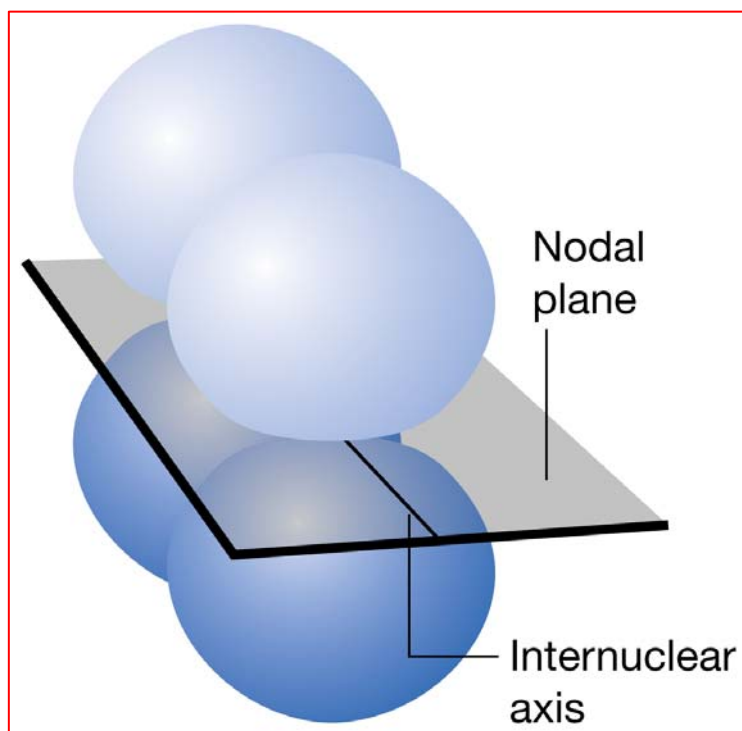
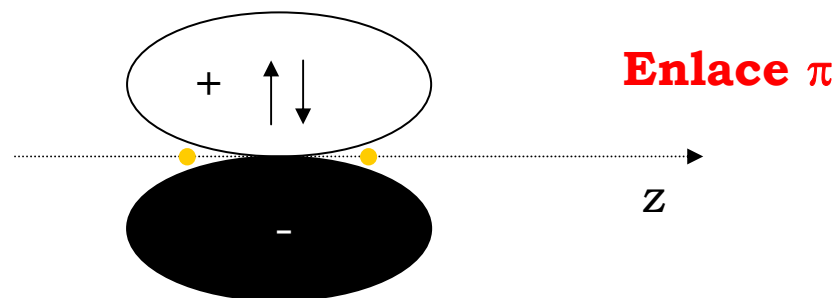
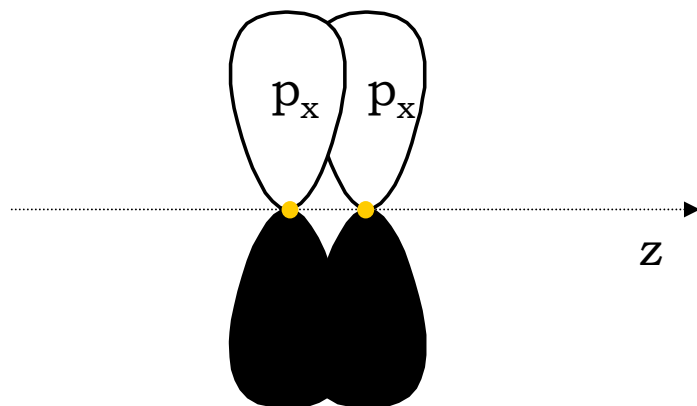
(a) $\text{H}:\text{H}$, (b) :H H^+ ; (c) $^+\text{H H}^-$; b y c son igualmente probables $\rightarrow$ Enlace apolar

- **Condiciones para un buen solapamiento de los orbitales de enlace:**

- Compatible simetría orbital
- Similar energía orbital (tamaño similar del orbital)

Tipo de Enlace

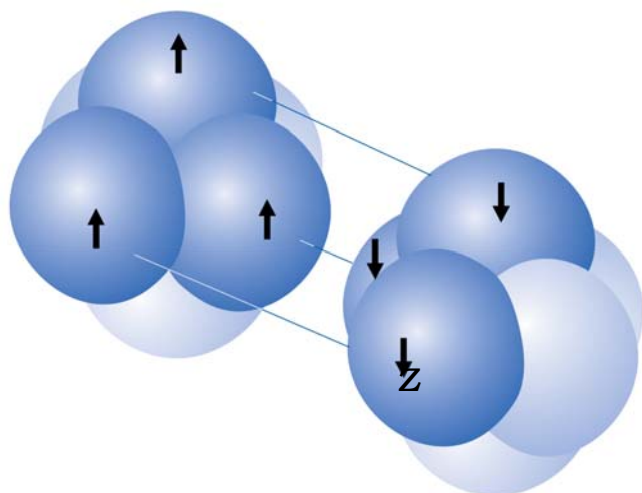
El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia



El enlace π tiene un plano nodal que contiene al eje internuclear. El signo de la función de onda es distinto por encima y por debajo del plano nodal

El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

• Enlaces (EV) en moléculas diatómicas



Formación de la molécula N₂ por apareamiento de espines y solapamiento de sus orbitales p

N : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

N₂: 1 enlace σ por apareamiento $2p_z$

1 enlace π por apareamiento $2p_x$

1 enlace π por apareamiento $2p_y$

Los $2s^2$ no forman enlace; **par solitario**

(Teoría de Lewis)

F: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$; **H**: $1s^1$

FH: 1 enlace σ por apareamiento $2p_z$ y $1s$

Los $2s^2$, $2p_x^2$ y $2p_y^2$ no forman enlace; **par solitario**

(Teoría de Lewis)

La enorme diferencia de electronegatividades del F y del H determina que **la contribución de la forma resonante iónica** (los dos electrones están en el $2p_z$ del flúor), **es altísima**

O: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

O₂: 1 enlace σ por apareamiento $2p_z$

1 enlace π por apareamiento

$2p_x$

Los $2s^2$ y $2p_x^2$ no forman enlace; 2 pares solitarios

(Teoría de Lewis)

• **Enlaces (EV) en moléculas poliatómicas**

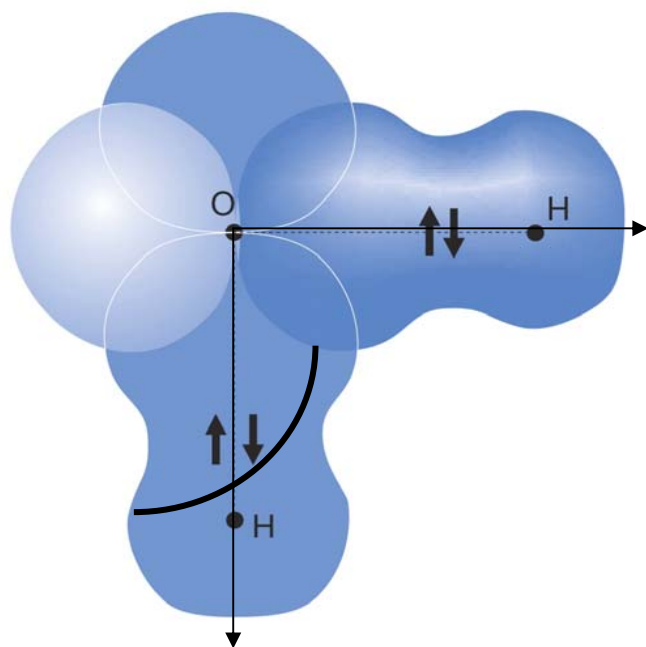
• **H₂O**

O: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$; **H** $1s^1$

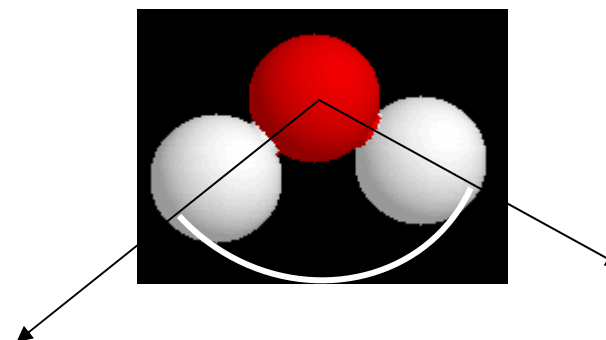
1 enlace σ por apareamiento $2p_z$ de O con $1s$ de un H

1 enlace σ por apareamiento $2p_y$ de O con $1s$ del otro H

Los $2s^2$ y $2p_x^2$ no forman enlace (par solitario)



Angulo de enlace (90°) de la molécula de agua, de acuerdo con el solapamiento orbital considerado más arriba.



Angulo de enlace ($104,5^\circ$) de la molécula de agua de acuerdo con los resultados experimentales

Se necesitan otros OA distintos de los considerados hasta ahora para poder explicar los ángulos de enlace moleculares

• Orbitales atómicos híbridos.

Pueden formarse nuevos orbitales atómicos por combinación lineal de los orbitales atómicos tipo hidrogenoides de la capa de valencia. Los nuevos Orbitales Atómicos Híbridos formados son de mayor energía que los atómicos de partida (recuérdese que en átomos poliatómicos la degeneración en l desaparece, es decir ns y np tienen diferente energía), pero la energía liberada en la formación del enlace compensa su formación. Nunca se encontrarán orbitales atómicos híbridos en los átomos libres que no forman enlace.

Al hibridar varios OA hidrogenoides, los nuevos OA híbridos deben estar:

Normalizados:
$$\int_{\tau} \varphi_i \varphi_i^* d\tau = 1$$

Ortogonales:
$$\int_{\tau} \varphi_i \varphi_j^* d\tau = 0$$

Equivalentes: Cada uno de ellos debe tener la misma contribución de cada tipo de OA hidrogenoide hibridado

- **Orbitales atómicos híbridos sp**

Combinación lineal de 1 orbital s y 1 orbital p, por ejemplo p_z

Como se hibridan 2 OA hidrogenoides, se obtienen 2 OA híbridos, sp

$$sp_1 = a_1 s + b_1 p_z$$

$$sp_2 = a_2 s + b_2 p_z \quad a_1, a_2, b_1 \text{ y } b_2 \text{ son las constantes de la C.L.}$$

Deben ser equivalentes:

$$|a_1| = |a_2| \quad \text{El carácter de s debe ser igual en los dos híbridos}$$

$$a_1^2 + a_2^2 = 1; \quad a_1^2 = \frac{1}{2} = a_2^2$$

$$|b_1| = |b_2| \quad \text{El carácter de p debe ser igual en los dos híbridos}$$

$$b_1^2 + b_2^2 = 1; \quad b_1^2 = \frac{1}{2} = b_2^2$$

Deben ser ortogonales:

$$\int_{\tau} (a_1 s + b_1 p_z)(a_2 s + b_2 p_z) d\tau = 0$$

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$$

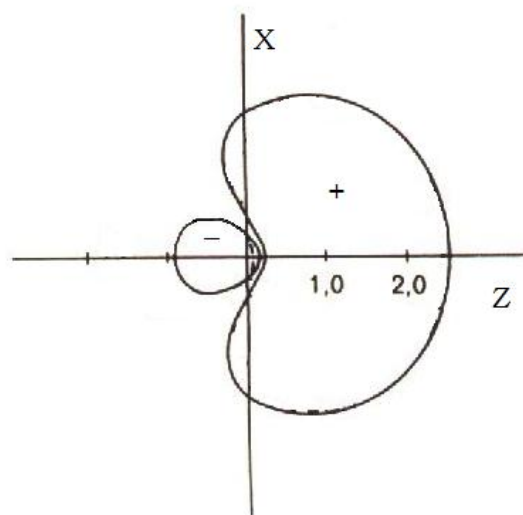
El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

Asumamos: $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Por tanto: $a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad b_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$

Es decir: $sp_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$ $sp_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$

Nota: puede comprobarse que ambos orbitales están normalizados



Orbital atómico híbrido $2sp_1$. El núcleo atómico está en el origen de coordenadas. La máxima densidad electrónica se extiende a lo largo del eje z (orbital p_z). La visión tridimensional del mismo se adquiere rotando la figura sobre el eje z . El **Orbital atómico híbrido $2sp_2$** se obtiene rotando $2sp_1$ 180° en una dirección perpendicular al eje z . Las unidades son a_0 .

El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

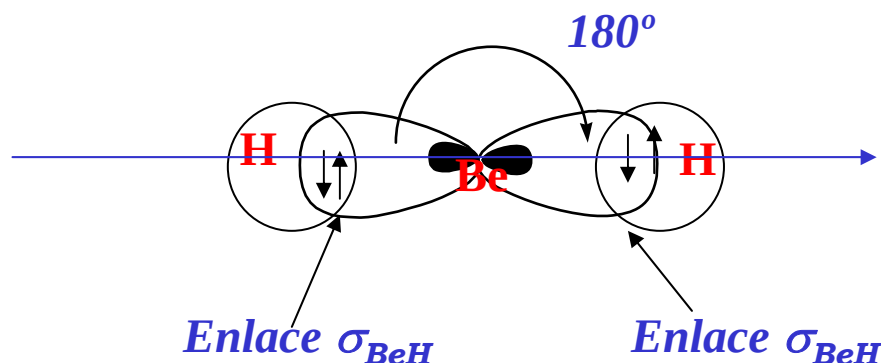
- Ejemplo: BeH_2

Be Configuración electrónica fundamental: $[\text{He}] 2s^2(\uparrow\downarrow)$
Promoción electrónica:
Configuración electrónica excitada: $[\text{He}] 2s^1(\uparrow) 2p_z^1(\uparrow)$
Hibridación sp . $[\text{He}] 2sp_1^1(\uparrow) 2sp_2^1(\uparrow)$

H Configuración electrónica fundamental: $1s^1(\uparrow)$

Formación de un enlace σ (Be-H), solapamiento de $2sp_1^1$ y $1s^1$ de un H con apareamiento de los espines electrónicos

Formación de un enlace σ (Be-H), solapamiento de $2sp_2^1$ y $1s^1$ del otro H con apareamiento de los espines electrónicos



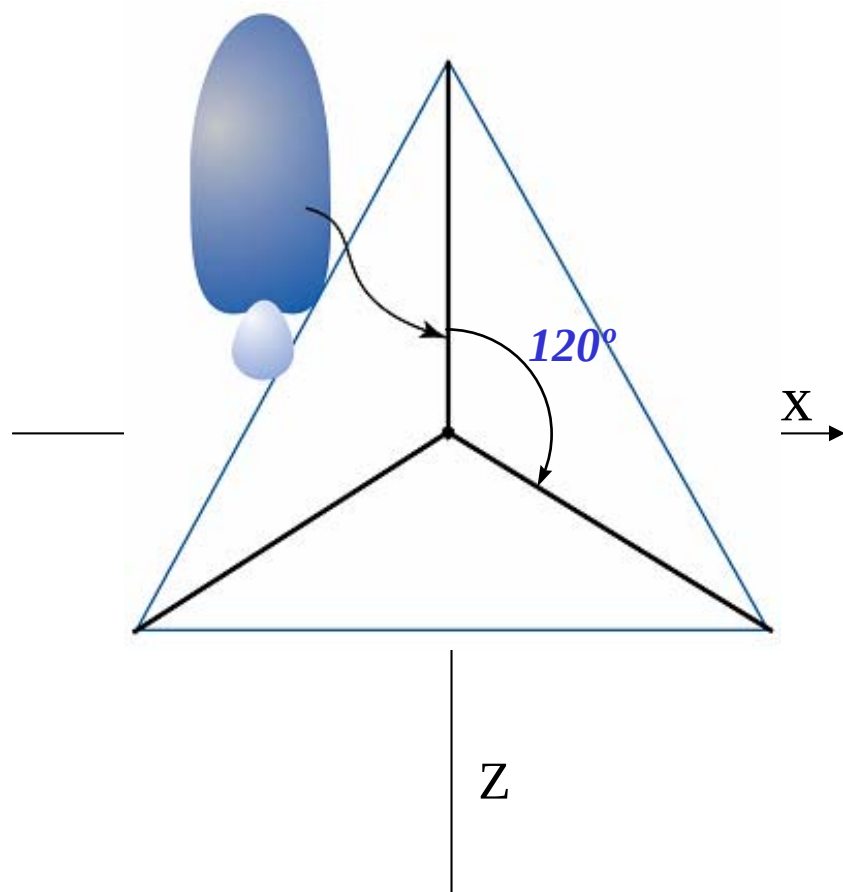
H :Be: H
Estructura de Lewis



- **Orbitales atómicos híbridos sp^2**

Combinación lineal de 1 orbital s y 2 orbital p , por ejemplo p_z y p_x

Como **se hibridan** 3 OA hidrogenoides, **se obtienen** 3 OA híbridos, sp^2



$$sp_1^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{2}{\sqrt{6}} p_z$$

$$sp_2^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

$$sp_3^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

La **forma** del Orbital atómico híbrido sp^2 es muy similar al sp , su **tamaño** ligeramente menor la parte + y mayor la parte -.

Nota: Observe que un orbital híbrido tiene la dirección Z porque la contribución del p_z es mayor y la del p_x menor que en el resto

El enlace químico II Teoría de Enlace de Valencia

• Ejemplo: BH_3

B Configuración electrónica fundamental: $[\text{He}] 2s^2(\uparrow\downarrow) 2p_z^1(\uparrow)$

Promoción electrónica:

Configuración electrónica excitada: $[\text{He}] 2s^1(\uparrow) 2p_z^1(\uparrow) 2p_x^1(\uparrow)$

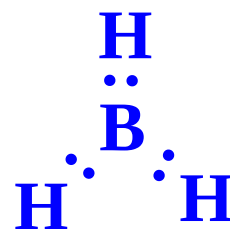
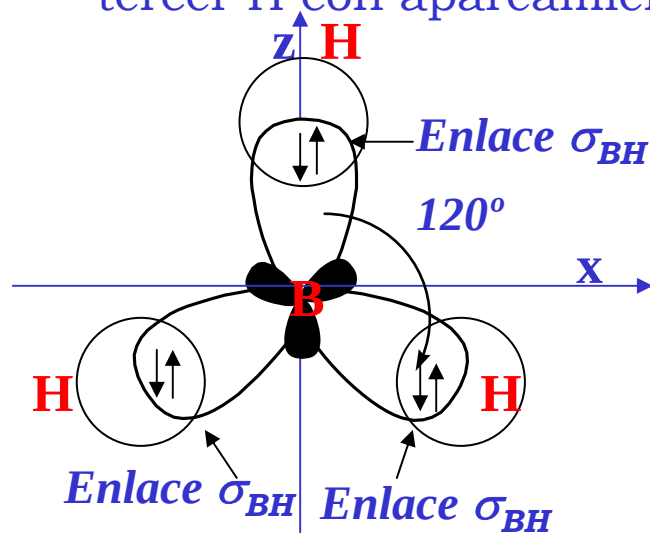
Hibridación sp^2 . $[\text{He}] 2sp^2_1^1(\uparrow) 2sp^2_2^1(\uparrow) 2sp^2_3^1(\uparrow)$

H Configuración electrónica fundamental: $1s^1(\uparrow)$

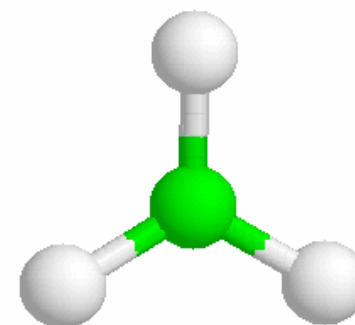
Formación de un enlace σ (B-H), solapamiento de $2sp^2_1^1$ y $1s^1$ de un H con apareamiento de los espines electrónicos

Formación de un enlace σ (B-H), solapamiento de $2sp^2_2^1$ y $1s^1$ del otro H con apareamiento de los espines electrónicos

Formación de un enlace σ (B-H), solapamiento de $2sp^2_3^1$ y $1s^1$ del tercer H con apareamiento de los espines electrónicos



Estructura de Lewis

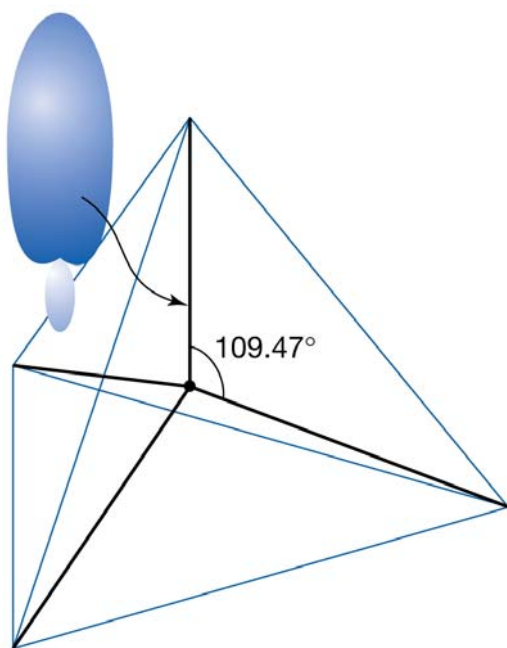


Estructura molecular

- **Orbitales atómicos híbridos sp^3**

Combinación lineal de 1 orbital s y 3 orbital p

Como se hibridan 4OA hidrogenoides, se obtienen 4 OA híbridos, sp^3

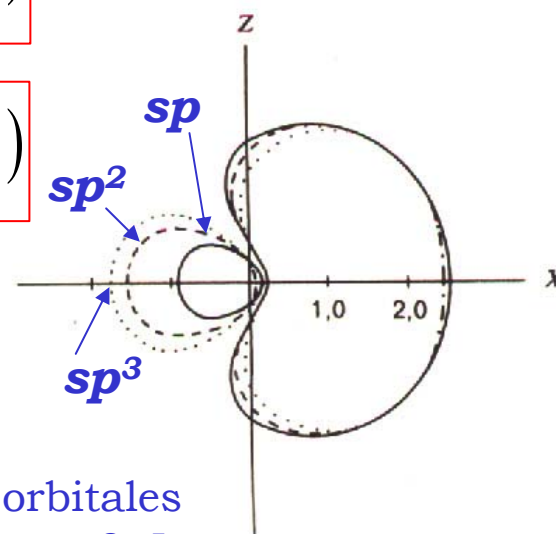


$$sp_1^3 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$sp_2^3 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$sp_3^3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$sp_4^3 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$



Formas y tamaños relativos de los orbitales atómicos híbridos sp , sp^2 y sp^3 para $n=2$. Las distancias están en unidades de a_0

• Ejemplo: CH_4

C Configuración electrónica fundamental: $[\text{He}] 2s^2(\uparrow\downarrow) 2p_z^1(\uparrow) 2p_x^1(\uparrow)$

Promoción electrónica:

Configuración electrónica excitada: $[\text{He}] 2s^1(\uparrow) 2p_z^1(\uparrow) 2p_x^1(\uparrow) 2p_y^1(\uparrow)$

Hibridación sp^3 . $[\text{He}] 2sp^3_1^1(\uparrow) 2sp^3_2^1(\uparrow) 2sp^3_3^1(\uparrow) 2sp^3_4^1(\uparrow)$

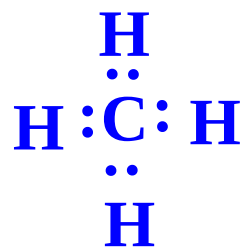
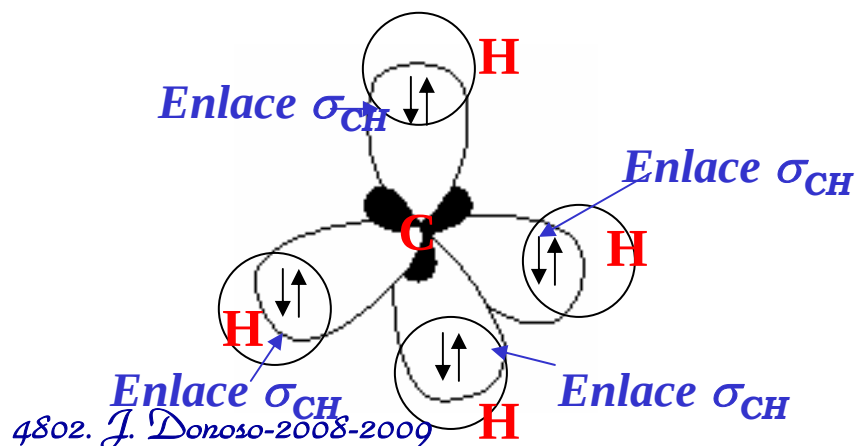
H Configuración electrónica fundamental: $1s^1(\uparrow)$

Formación de un enlace σ (C-H), solapamiento de $2sp^3_1^1$ y $1s^1$ de uno de los 4 átomos de H con apareamiento de los espines electrónicos

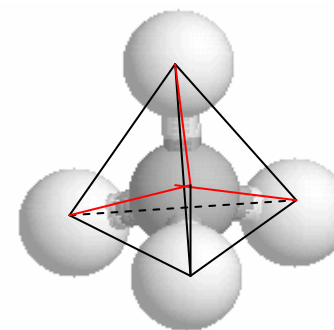
Formación de un enlace σ (C-H), solapamiento de $2sp^3_2^1$ y $1s^1$ de otro de los 4 átomos de H con apareamiento de los espines electrónicos

Formación de un enlace σ (C-H), solapamiento de $2sp^3_3^1$ y $1s^1$ del tercer H con apareamiento de los espines electrónicos

Formación de un enlace σ (C-H), solapamiento de $2sp^3_4^1$ y $1s^1$ del cuarto H con apareamiento de los espines electrónicos



Estructura de Lewis



Estructura molecular

• Otros tipos de hibridaciones

En los elementos del tercer periodo y superiores en donde es posible utilizar orbitales de tipo *d*, el número de OA híbridos posibles aumenta considerablemente. En los **metales de transición con orbitales *d* parcialmente ocupados**, se abre un amplio abanico de posibilidades de OA híbridos “vacíos” que pueden ser “ocupados” por pares de electrones solitarios provenientes de otras especies moleculares, dando lugar a **enlaces coordinados** y a **compuestos de coordinación** (Teoría del campo cristalino).

Número de Coordinación	Geometría	Composición
2	Lineal	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal plana	sp^2, p^2d
	Plana Asimétrica	spd
	Trigonal piramidal	pd
4	Tetraédrica	sp^3, sd^3
	Tetraédrica irregular	spd^2, p^3d, pd^3
	Planocuadrada	p^2d^2, sd^2p
5	Bipirámide trigonal	sp^3d, spd^3
	Pirámide tetragonal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal plana	p^2d^3
6	Octaédrica	sp^3d^2
	Prisma trigonal	spd^4, pd^5
	Antiprisma trigonal	p^3d^4

Galería de Orbitales Atómicos en la Universidad de Sheffield:

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/> **dsp^3, d^2sp^3**

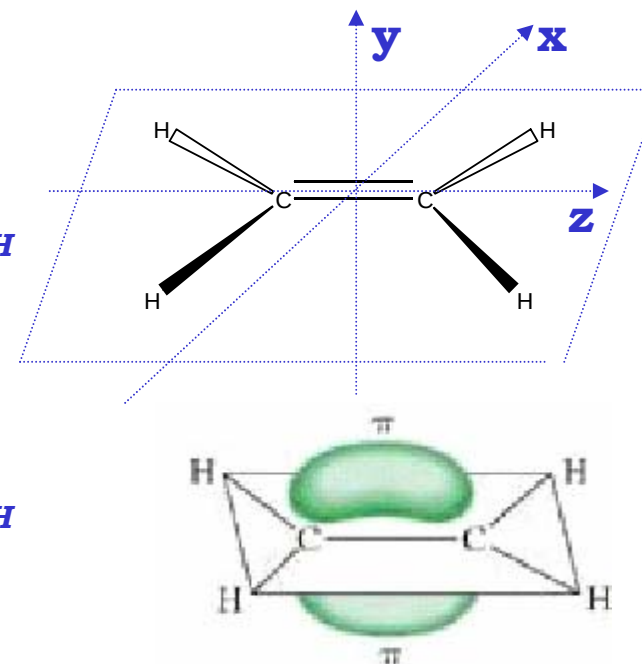
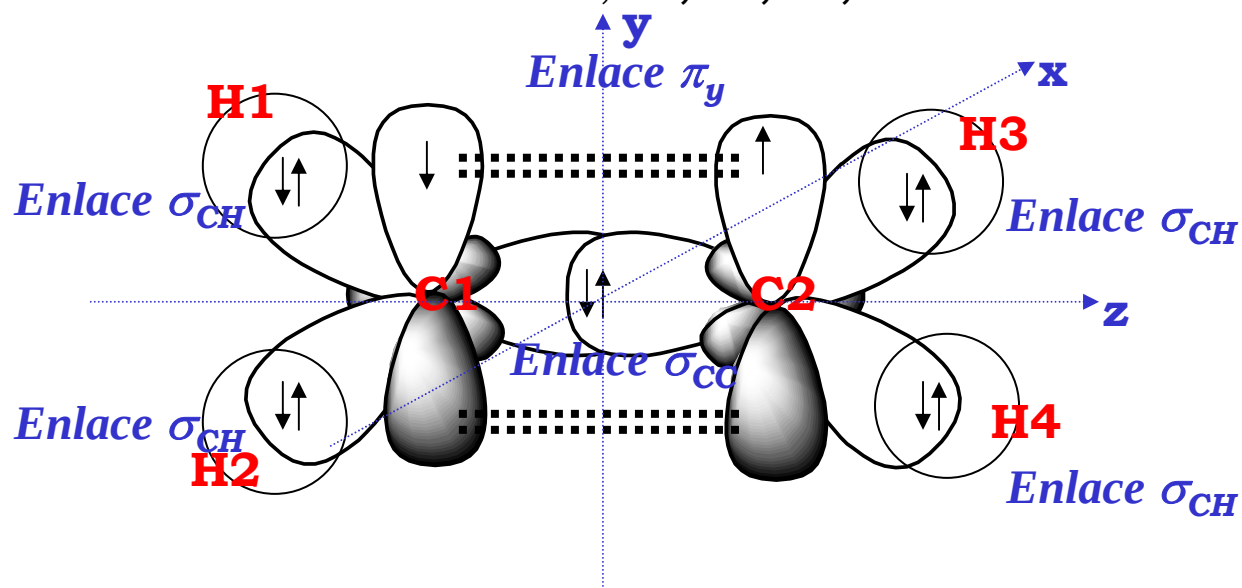
• Moléculas con enlaces múltiples: ejemplos

• Eteno (dobles enlaces). La molécula es plana. C_2H_4

Para los dos átomos de C, **C1 y C2**.

Configuración electrónica	2s	2p _z	2p _x	2p _y
C: [He]	↑↓	↑	↑	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp ²				
	sp ² ₁	sp ² ₂	sp ² ₃	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑

Para los cuatro átomos de H, **H1, H2, H3, H4**----- 1s¹

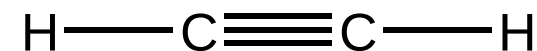
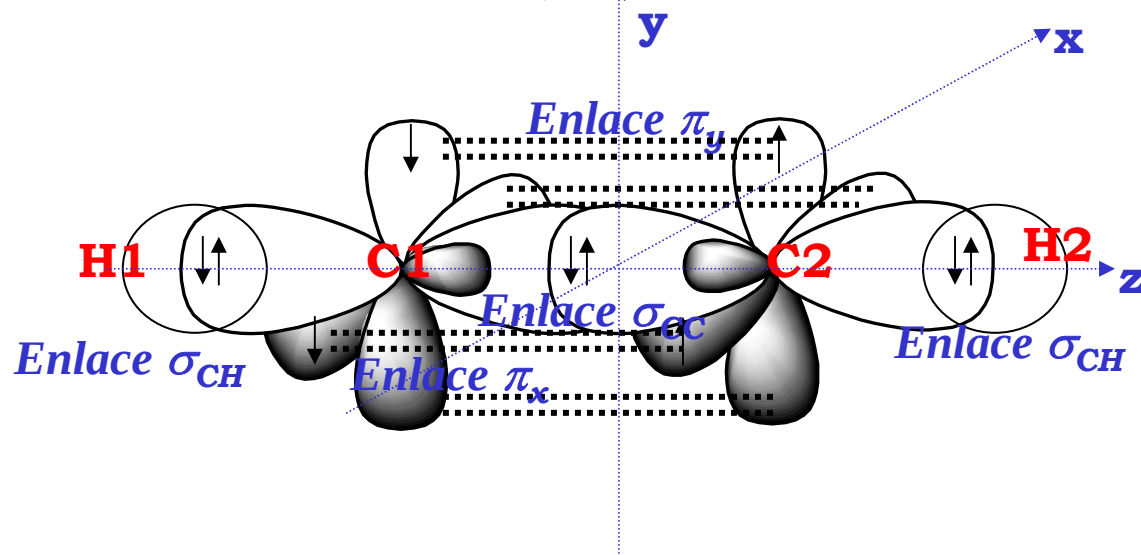


• **Etino o acetileno** (triples enlaces). La molécula es lineal. **C₂H₂**

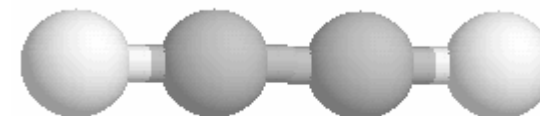
Para los dos átomos de C, **C1 y C2**.

Configuración electrónica	2s	2p _z	2p _x	2p _y
C: [He]	↑↓	↑	↑	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp				
	sp ₁	sp ₂		
C*: [He]	↑	↑	↑	↑

Para los dos átomos de H, **H1, H2**----- 1s¹



Estructura de Lewis



Estructura molecular

El enlace químico-II- Teoría de Enlace de Valencia

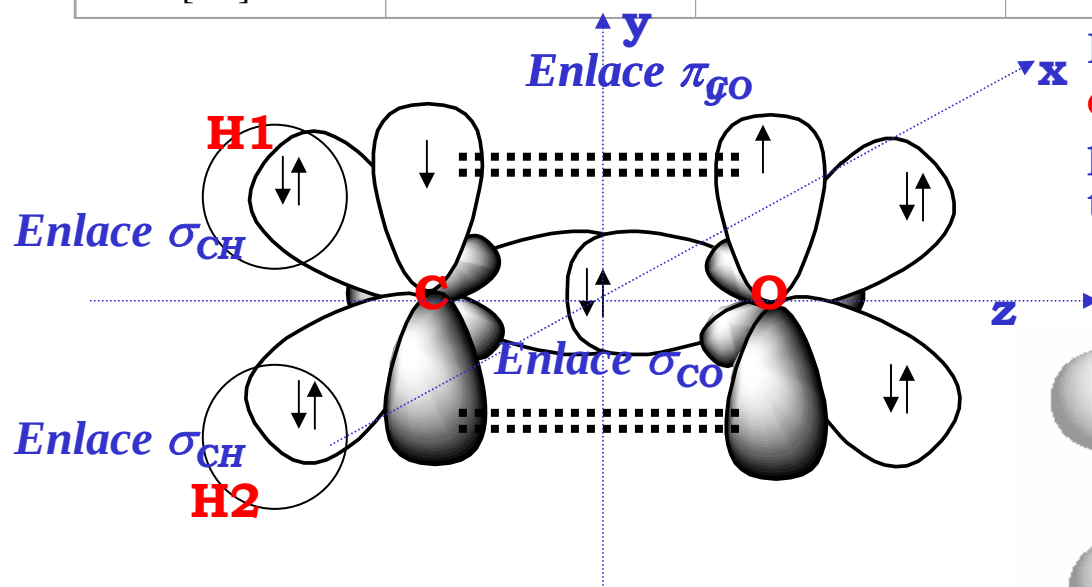
• Metanal (grupo carbonilo). La molécula es plana. H_2CO

Para el átomo de C, hibridación sp^2 , **el mismo cuadro que en el eteno**

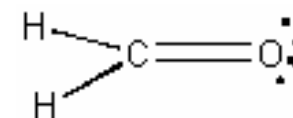
Para el átomo de O,

Para los dos átomos de H, **H1, H2**----- $1s^1$

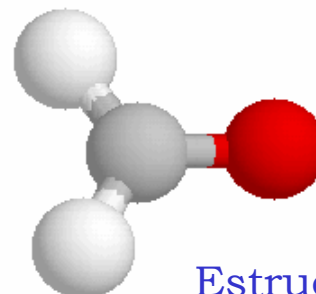
Configuración electrónica	2s	2p _z	2p _x	2p _y
O: [He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
O*: [He]	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
Hibridación sp^2				
	sp^2_1	sp^2_2	sp^2_3	
O*: [He]	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$



Los dos pares de electrones solitarios del átomo de oxígeno están descritos por orbitales atómicos híbridos del tipo sp^2 en el plano molecular XZ



Estructura de Lewis

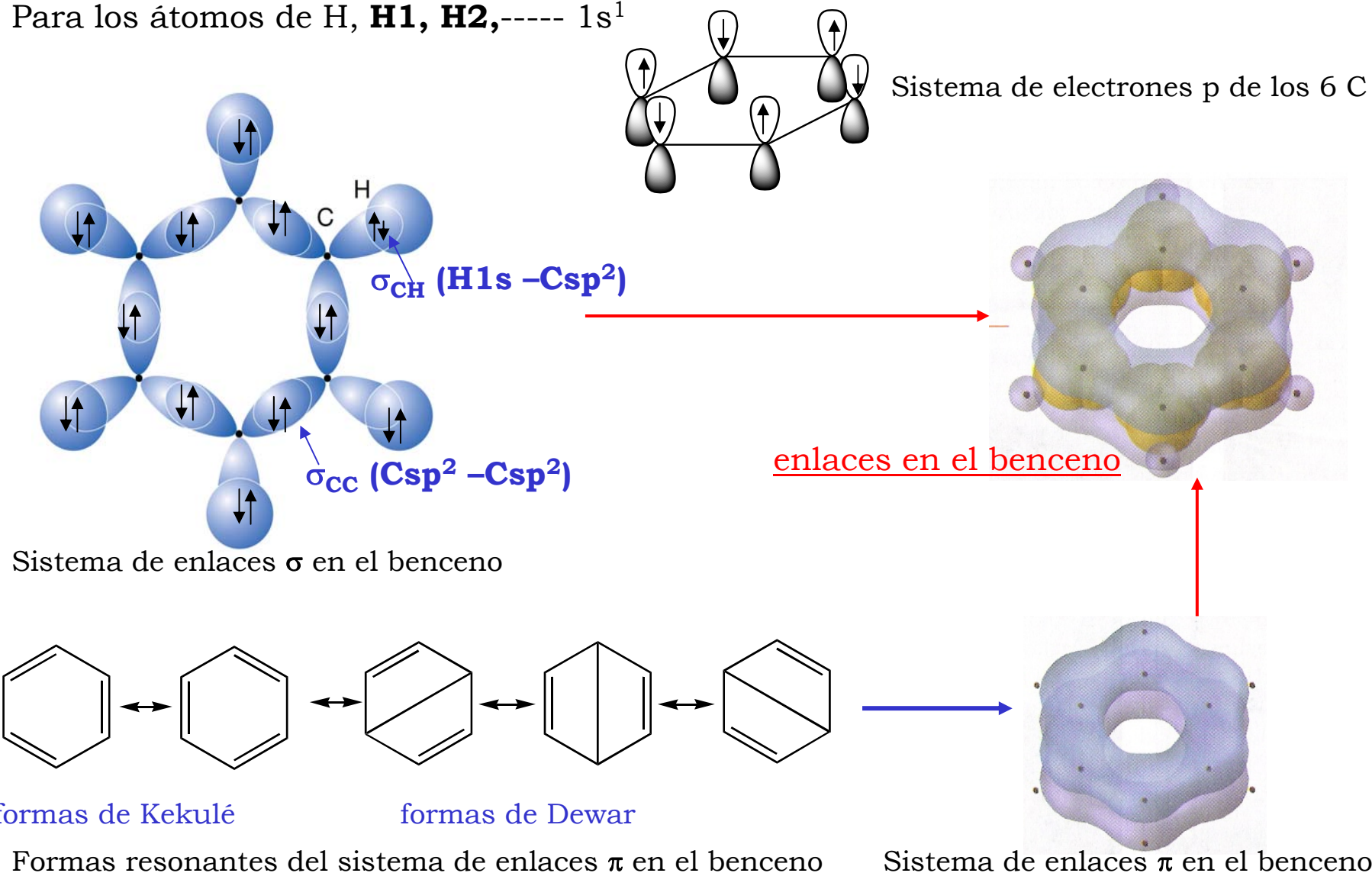


Estructura molecular

Benceno (conjugación de dobles enlaces). La molécula es plana, C_6H_6

Para todos los átomos de C, hibridación sp^2 , el mismo cuadro que en el eteno

Para los átomos de H, **H1, H2**,----- $1s^1$



Se habla de **conjugación de enlaces π** , cuando en las formas resonantes de EV, los enlaces dobles están en átomos alternantes, lo que da estabilidad adicional a la molécula.

Bibliografía

Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed. Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003

Química General.Vol 1. Enlace Químico y Estructura de la Materia. 8ª Ed. R.H. PETRUCCI, W.S. HARWOOD, F.G. HERRING. Prentice Hall. Madrid. 2002

Estructura Atómica y Enlace Químico. J. CASABO Ed. Reverté, 1996