

BIBLIOGRAFÍA:

- * “Físico Química” I.N. Levine
- * “Química. Curso Universitario” B.M. Mahan y R.J. Myers
- * “Fundamentos de Química General” J.L. Lozano y J.L. Vigata
- * “Química. La Ciencia Básica” M.D. Reboiras
- * “Introducción al Enlace Químico” S. Tolosa
- * “Química general” R.H. Petrucci, W.S. Harwood y F.G. Herring

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 6.1. Introducción
- 6.2. Molécula de H_2^+
- 6.3. Moléculas biatómicas
- 6.4. Hibridación. Moléculas poliatómicas.
- 6.5. Orbitales deslocalizados
- 6.6. Propiedades de las sustancias que presentan enlace covalente

Repaso: Covalencia y electrovalencia; formulación.

6.1.- INTRODUCCIÓN

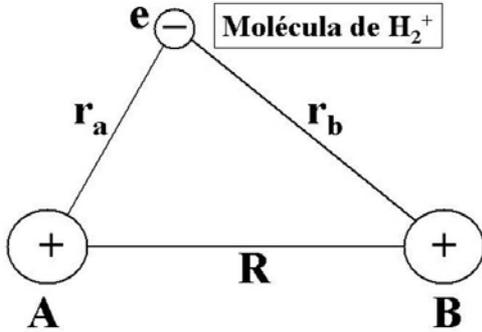
El carácter **covalente** del enlace químico aparece al producirse compartición de electrones entre los átomos enlazados. Esta compartición se da cuando la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos enlazados no es muy grande, resultando muy desfavorable la energética de la formación de iones.

Se distinguen dos tipos de enlace covalente:

- **Covalente puro o no polar:** Los electrones del enlace se comparten por igual entre los dos núcleos de los átomos enlazados. Lo presentan moléculas biatómicas homonucleares (H_2 , N_2 , Cl_2 , ...).
- **Covalente polar:** Los electrones del enlace no se comparten por igual entre los dos núcleos. Aparece siempre que exista diferencia en los valores de electronegatividad de los átomos enlazados y, por tanto, casi siempre que los dos átomos sean diferentes. Hay casos como el enlace C-H, en el que el enlace se puede considerar casi como covalente puro dadas las electronegatividades similares entre los dos átomos (2,6 y 2,2 para el C y el H, respectivamente).

Ya se ha comentado que un tratamiento correcto y completo de las moléculas debe estar basado en la mecánica cuántica. Al tratar los átomos se derivaron las funciones de onda para los electrones usando el átomo de H como modelo, ya que se trataba de un problema relativamente sencillo de resolver por mecánica cuántica. De forma análoga, para el estudio del *enlace covalente no polar* se utilizará como punto de partida el *ión molecular* H_2^+ : se trata de la molécula más simple que puede encontrarse, presentando dos núcleos (con 1 protón cada uno) enlazados por un solo electrón.

Antes de comenzar el estudio de los orbitales moleculares que describen el comportamiento del electrón en la molécula, vamos a profundizar en el concepto de “compartir electrones”.



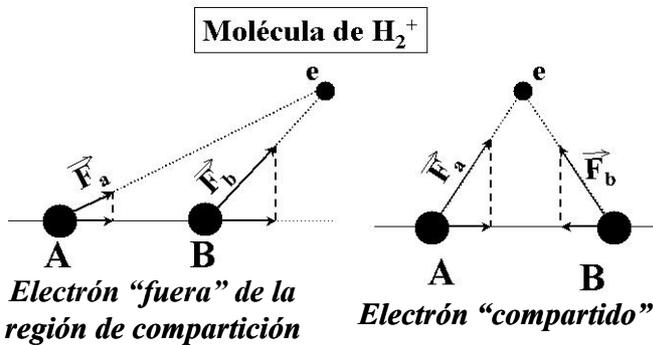
La energía potencial del sistema H_2^+ vendrá dado por:

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

El potencial del electrón será: $V_{electr} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$

Este V_{electr} será mínimo cuando el electrón se encuentre muy cerca de cualquiera de los núcleos o cuando se encuentre relativamente próximo a ambos núcleos al mismo tiempo (electrón compartido). Parece ser que la formación del enlace o la compartición del electrón por ambos núcleos, permite al electrón encontrarse más tiempo en las regiones del espacio donde su energía potencial coulombica es baja, disminuyendo la energía total de la molécula y estabilizándola.

Otra forma de explicar la compartición de electrones, es considerar las fuerzas que el electrón ejerce sobre los núcleos: Si el electrón se encuentra en las dos regiones “fuera” de

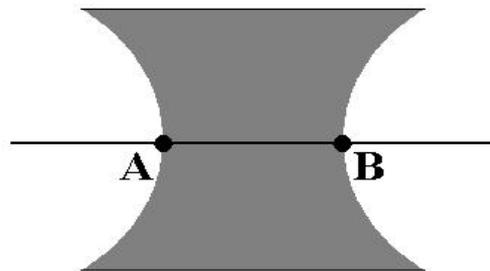


ambos núcleos, la fuerza que ejerce sobre el núcleo más alejado (A) es menor que la que ejerce sobre el núcleo más próximo (B):

$$|F_b| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b^2} > |F_a| = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a^2}; \text{ al tener}$$

en cuenta los componentes vectoriales de estas fuerzas a lo largo del eje internuclear se observa que habrá una fuerza neta que tiende a separar los núcleos. En cambio, cuando el electrón se encuentra en la región comprendida entre ambos núcleos, las fuerzas ejercidas sobre los núcleos tienden a unirlos (*enlazar*).

Al comparar las regiones donde el electrón tiende a unir los núcleos con las regiones en donde tiende a separarlos se observa que el enlace se logra cuando el electrón reside en las regiones entre los núcleos, es decir, cuando el electrón está siendo “compartido” por ambos núcleos.



Superficies limítrofes del enlace electrónico en una molécula diatómica homonuclear AB. Cualquier electrón que se encuentra en la región sombreada sirve para enlazar los núcleos.

* El enlace covalente es análogo al enlace iónico en el sentido de que ambos son el resultado de una redistribución electrónica que hace descender la energía total del sistema. Una diferencia muy importante entre ambos tipos de enlace es que en el enlace iónico esta redistribución se puede expresar fácilmente mediante la transferencia de un electrón de un átomo a otro; mientras que en el enlace covalente esta redistribución es más sutil y compleja de describir. En los enlaces covalentes polares los electrones se comparten de forma desigual, es decir, hay una transferencia parcial de electrones, resultando distribuciones intermedias entre los dos modelos extremos (carácter parcial de enlace iónico). Por lo tanto, hay que tener en cuenta la existencia de un intervalo continuo de propiedades de enlace, desde los muy iónicos a los totalmente covalentes.

* La forma de describir una molécula mediante la mecánica cuántica es la misma que la utilizada para el caso de los átomos: “*Se trata de obtener las funciones de onda (Ψ ó ψ) que describan el comportamiento conjunto de todos los núcleos y electrones de los átomos que forman la molécula*”, teniendo en cuenta que todos y cada uno de los electrones están sujetos a la interacción de todos los núcleos integrantes de la molécula. Al igual que en los átomos, en una molécula existen diferentes estados energéticos moleculares, cada uno de ellos definido mediante su particular función de onda, Ψ_i , y su energía, E_i .

* Para una molécula de n núcleos y m electrones, la función de onda, independiente del tiempo, dependerá de las $3n+3m$ coordenadas de las partículas constituyentes. Por lo tanto, es imprescindible buscar aproximaciones válidas para poder resolver la ecuación de Schrödinger de una forma más simple.

1.- **Aproximación de Born-Oppenheimer**: Supone a los núcleos fijos en un sistema de coordenadas de referencia, ya que éstos están prácticamente “parados” en comparación con los electrones; con esta aproximación ψ será función de las $3m$ coordenadas de los electrones. Se obtienen cálculos para diversas posiciones fijas de los núcleos hasta obtener un valor mínimo de energía (estado fundamental).

2.- **Aproximación de orbitales moleculares**: Supone que la función de onda molecular, que describe la situación global de los m electrones de la molécula, puede expresarse como el producto de m funciones de onda monoeléctricas, cada una de las cuales depende de las 3 coordenadas de un solo electrón molecular: $\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \dots \cdot \Phi_m(m)$. Cada una de las funciones $\Phi_j(j)$ describe el estado de un solo electrón (j) aunque se supone que este electrón se encuentra completamente deslocalizado por toda la molécula y no sujeto a la interacción de un único núcleo. Cada una de estas funciones de onda moleculares monoeléctricas deslocalizadas recibe el nombre de **orbital molecular**.

Nótese la semejanza con el modelo de la aproximación orbital de los átomos polieletrónicos, donde las funciones monoeléctricas son orbitales hidrogenoides, que se conocen con toda precisión. Aquí, en el caso de las moléculas, no se sabe a priori cómo deben ser las funciones de onda moleculares monoeléctricas u orbitales moleculares.

3.- Método de aproximación de las combinaciones lineales de orbitales atómicos

(C.L.O.A.): En este método se supone que las distintas funciones de onda moleculares monoeléctricas, $\Phi_j(j)$, (orbitales moleculares), pueden escribirse como combinaciones lineales apropiadas de las funciones de onda atómicas monoeléctricas (orbitales atómicos) de los átomos integrantes de la molécula: $\Phi_j(j) = a_1 \cdot \psi_1(1) + a_2 \cdot \psi_2(2) + \dots + a_i \cdot \psi_i(i)$

4.- Se supone que sólo los orbitales de la capa de valencia de cada átomo de la molécula se combinan linealmente entre sí para la construcción de los orbitales moleculares.

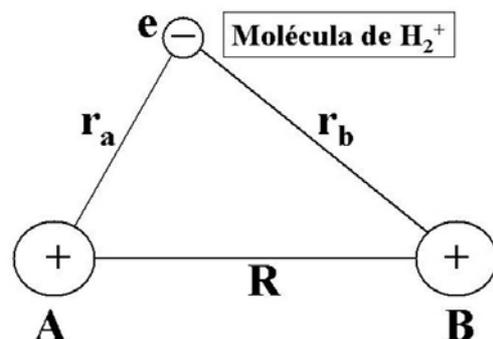
* Según el método CLOA, con n orbitales atómicos se pueden obtener n orbitales moleculares mediante combinaciones lineales, linealmente independientes entre sí y apropiadas.

El problema reside en saber construir las combinaciones adecuadas. A continuación vamos a familiarizarnos con la teoría de orbitales moleculares (TOM) con un ejemplo sencillo, como es el ión molecular H_2^+ .

6.2.- LA MOLÉCULA DE H_2^+

Conociendo la función energía potencial de esta molécula se puede describir el movimiento electrónico, una vez aplicada la aproximación de Born-Oppenheimer, mediante la aplicación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y resolver de forma exacta las funciones electrónicas moleculares, que en este caso serán monoeléctricas y dependientes de 3 variables. Estas soluciones se formulan utilizando un sistema de coordenadas *elíptico centrado entre los núcleos*, y se tratan de expresiones matemáticas muy complejas que describen el comportamiento de un electrón en un campo de dos protones fijos.

Para nuestros propósitos es suficiente un tratamiento aproximado, obteniendo una descripción matemáticamente mucho más sencilla de los orbitales moleculares del H_2^+ mediante la aproximación CLOA, donde estos OM pueden considerarse como combinaciones lineales de los orbitales atómicos (OA).



* Esta aproximación no es arbitraria:

Si suponemos que el electrón del H_2^+ , en estado basal, se encuentra cerca del núcleo A y alejado del B, la función de onda para ese electrón será parecida a la correspondiente para el átomo H_A , es decir, vendrá dada por una función muy parecida a: $1s_A \equiv \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-r_A/a_0}$

De modo análogo, cuando el electrón se encuentre cerca del núcleo B y alejado del A, la función vendrá dada por: $1s_B \equiv \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-r_B/a_0}$

Esto sugiere una función de onda molecular para el H_2^+ en estado basal como **combinación lineal de los orbitales atómicos $1s_A$ y $1s_B$** :

$$\Phi = c_A \cdot 1s_A + c_B \cdot 1s_B \equiv a_0^{-3/2} \pi^{-1/2} \left(c_A e^{-r_A/a_0} + c_B e^{-r_B/a_0} \right)$$

Cuando el electrón está muy cerca del núcleo A ($r_A \ll r_B$) el término exponencial dará lugar a que la componente $1s_A$ domine la función Φ y se parecerá a la de un átomo de H en el núcleo A, como debe ser. De forma análoga ocurre cuando el electrón está cercano al núcleo B.

La función densidad de probabilidad electrónica vendrá dada por:

$$|\Phi|^2 = (c_A \cdot 1s_A + c_B \cdot 1s_B)^2 = c_A^2 \cdot 1s_A^2 + c_B^2 \cdot 1s_B^2 + 2 \cdot c_A \cdot c_B \cdot 1s_A \cdot 1s_B$$

Para que Φ^2 valga lo mismo en los puntos correspondientes a cada lado de la molécula, ya que los núcleos A y B son idénticos, debe cumplirse: $c_B^2 = c_A^2$, lo cual se cumple cuando $c_B = c_A$ o cuando $c_B = -c_A$.

Así, para $c_B = c_A$ se tiene: $\Phi = c_A(1s_A + 1s_B) \Rightarrow |\Phi|^2 = c_A^2(1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B)$; y para $c_B = -c_A$: $\Phi' = c'_A(1s_A - 1s_B) \Rightarrow |\Phi'|^2 = c_A'^2(1s_A^2 + 1s_B^2 - 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B)$

El término $c_A^2(1s_A^2 + 1s_B^2)$ en Φ^2 y Φ'^2 es proporcional a la densidad de probabilidad debida a los dos átomos de H separados y no interaccionantes.

El término $2c_A^2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B$ en Φ^2 tendrá una magnitud significativa sólo en las regiones donde $1s_A$ y $1s_B$ sean a la vez razonablemente grandes (en la **región internuclear**). Este término, viene como suma para Φ^2 , por lo que aumenta su valor y por tanto la densidad electrónica en la región internuclear, lo que permite al electrón residir por más tiempo en esa región y, así, disminuir la energía del sistema y proporcionar el establecimiento de un enlace. Para el caso de Φ'^2 , al venir ese término como resta, disminuye la probabilidad de encontrar al electrón en la región internuclear, haciendo el sistema más energético y, por tanto, inestable.

Así, **el enlace es debido al solapamiento de los orbitales atómicos**.

c_A y c'_A se calculan mediante la condición de normalización de sus respectivas funciones de onda Φ y Φ' :

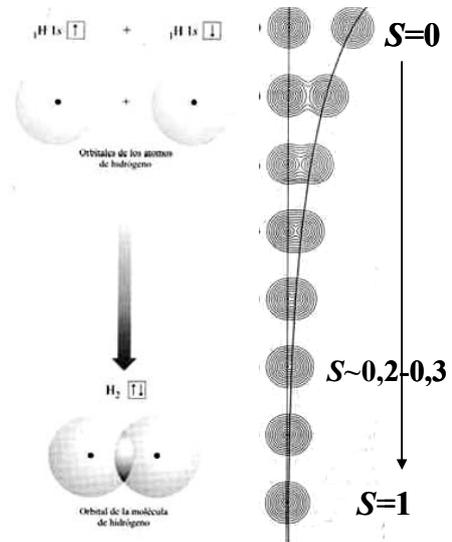
* Para c_A :
$$\int_V |\Phi|^2 d\tau = 1 = c_A^2 \left[\int_V 1s_A^2 d\tau + \int_V 1s_B^2 d\tau + 2 \int_V 1s_A \cdot 1s_B d\tau \right]$$

$\int_V 1s_A^2 d\tau = \int_V 1s_B^2 d\tau = 1$, porque $1s_A$ y $1s_B$ son funciones normalizadas.

$\int_V 1s_A \cdot 1s_B d\tau = S \equiv$ **Integral de solapamiento.**

Esta S es una medida del grado de coincidencia de las dos funciones de onda atómicas. El valor de S depende de cuánto solapen entre sí las densidades de probabilidad electrónica de las funciones $1s_A$ y $1s_B$. La principal contribución a S viene de la región entre los núcleos y dependerá fundamentalmente de la distancia internuclear (R). S toma valores entre 0 y 1 (por lo general $S=0,2$ ó $0,3$). Así:

- Si $R=0 \rightarrow 1s_A=1s_B \rightarrow S=1$
- Si $R=\infty \rightarrow$ No hay solapamiento $\rightarrow S=0$.



Por lo tanto: $I = c_A^2 (2 + 2S) = 2c_A^2 (1 + S) \implies c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$

* Para c'_A :
$$\int_V |\Phi'|^2 d\tau = 1 = c'^2_A \left[\int_V 1s_A^2 d\tau + \int_V 1s_B^2 d\tau - 2 \int_V 1s_A \cdot 1s_B d\tau \right]$$

De forma similar a la anterior: $1 = c'^2_A (2 - 2S) = 2c'^2_A (1 - S) \implies c'_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

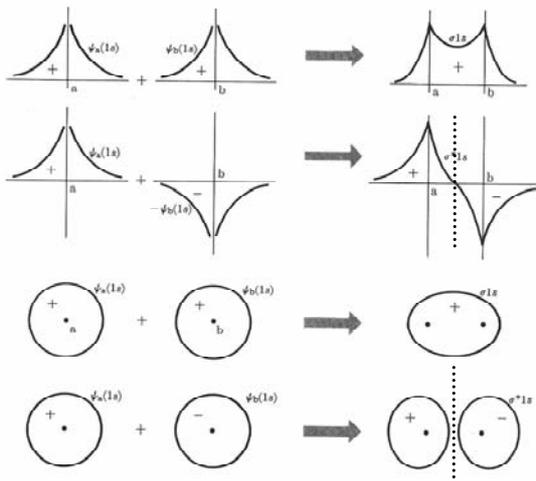
Luego las funciones de onda aproximadas y normalizadas para los dos estados electrónicos más bajos en energía del H_2^+ son:

donde $S \equiv \int_V 1s_A \cdot 1s_B d\tau$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A + 1s_B) \quad \sigma_{1s}$$

$$\Phi' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (1s_A - 1s_B) \quad \sigma^*_{1s}$$

Veamos la combinación lineal de las funciones $1s_A$ y $1s_B$ de forma gráfica:



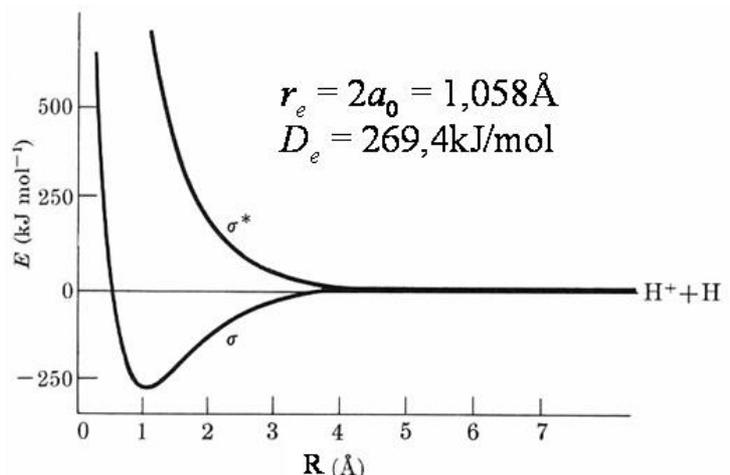
- Al sumarse las dos funciones $1s$ se refuerzan mutuamente en la región internuclear. Esto da lugar a una mayor densidad electrónica en esta zona, que contribuye a reducir la energía del sistema. Así, el orbital molecular resultante tiene características *enlazantes* y se denota como **orbital molecular sigma enlazante, σ_{1s}** .

• Al restarse las dos funciones $1s$ la densidad electrónica en la región internuclear disminuye, lo que contribuye a elevar la energía del sistema. Así, el orbital molecular resultante tiene características **antienlazantes** y se denota como **orbital molecular sigma antienlazante**, σ^*_{1s} . En este orbital aparece un plano nodal, donde la densidad electrónica es nula, y se va a dar en la región internuclear a una distancia equidistante a ambos núcleos idénticos. La función de onda molecular Φ' tiene signos opuestos a cada lado de este plano nodal. Cuando se eleva al cuadrado para obtener la función densidad de probabilidad, Φ'^2 , ésta es positiva en todo el espacio, excepto en el plano nodal, donde será cero.

$$\begin{array}{l} \Phi' = \Phi'^2 = 0 \\ 1s_A = 1s_B \Rightarrow r_A = r_B \end{array}$$

En ambos orbitales moleculares σ_{1s} y σ^*_{1s} hay compartición del electrón, pero son diferentes. La simple compartición de un electrón por dos núcleos no da lugar automáticamente a la formación de un enlace; el factor determinante para dicha formación es que el electrón se comparta de forma que la energía del sistema disminuya. En la figura se observa cómo varía la energía de los orbitales en función de la distancia internuclear, (R):

- Para distancias internucleares grandes, la energía del sistema es relativamente insensible a la magnitud de la separación y es la misma para ambos orbitales.
- Para distancias próximas entre los núcleos, si el electrón se encuentra en el orbital enlazante σ_{1s} , la energía del sistema H_2^+ es menor



que la de las partículas separadas $H^+ + H$ y, por tanto, se forma enlace. El mínimo de energía que aparece en la figura corresponde a la configuración más estable del sistema y aparece a la *distancia de enlace*, r_e ; la profundidad de este mínimo corresponde a la *energía de disociación*, D_e . En caso de que el electrón se encuentre en el orbital antienlazante σ^*_{1s} , la energía del sistema H_2^+ es mayor que la de las partículas separadas $H^+ + H$ para cualquier distancia, impidiendo la formación del enlace.

En resumen: *La combinación lineal de 2 orbitales atómicos dará lugar a 2 orbitales moleculares, uno de mayor energía que la de los orbitales atómicos (antienlazante) y otro de menor energía (enlazante). El orbital molecular antienlazante presenta un plano nodal en la región internuclear; el orbital molecular enlazante presenta una acumulación de densidad electrónica entre los núcleos.*

6.3.- MOLÉCULAS BIATÓMICAS

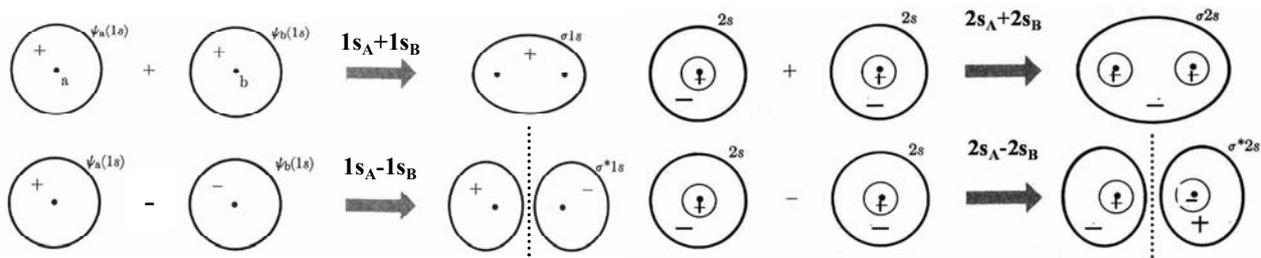
Del mismo modo que la función de onda para un átomo polielectrónico se puede aproximar como el producto de orbitales atómicos monoeléctricos, la función de onda para una molécula con varios electrones se puede aproximar como el producto de **orbitales moleculares monoeléctricos**. Cada orbital molecular monoeléctrico puede contener 2 electrones (con espines opuestos). De todas formas, la situación para la descripción de las moléculas es más complicada que para los átomos, ya que el número y tipo de núcleos varía de una molécula a otra.

Los orbitales moleculares monoeléctricos semejantes a los del H_2^+ , con diferentes cargas nucleares efectivas, son sólo directamente aplicables a **moléculas diatómicas homonucleares** (con dos núcleos idénticos, compartición equitativa de los electrones de enlace). Para el caso de las moléculas poliatómicas, ya que están formadas por enlaces entre pares de átomos, se puede construir una función de onda molecular aproximada usando los denominados orbitales de enlace, que se parecen a los OM de moléculas diatómicas.

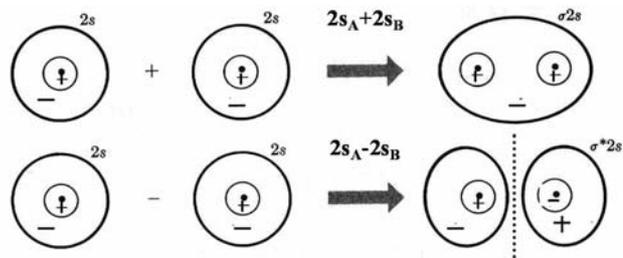
* **Formación de orbitales moleculares monoeléctricos (Método CLOA):**

Para obtener orbitales moleculares que puedan describir los estados excitados del H_2^+ se pueden considerar las combinaciones lineales de orbitales atómicos 2s, 2p, etc.:

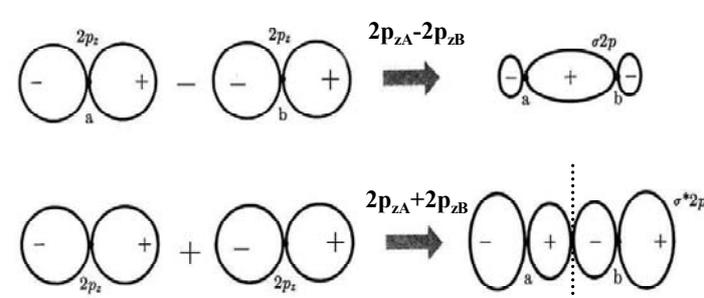
Para $1s_A \pm 1s_B$:



Para $2s_A \pm 2s_B$:



Para $2p_{zA} \pm 2p_{zB}$: Se toma como eje z el eje internuclear, con lo que se produce un solapamiento frontal, como en el caso de los orbitales tipo s. Debido a los signos opuestos de

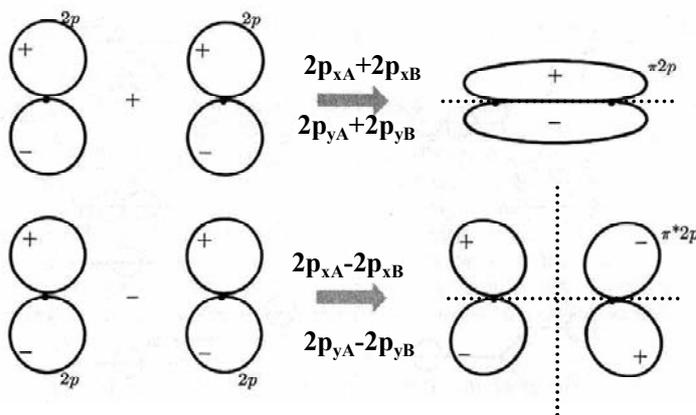


los lóbulos de la función de onda atómica del $2p_z$, la combinación lineal suma tiene un plano nodal en la región internuclear, con lo que la disminución de densidad electrónica entre los núcleos da lugar a un orbital molecular

de carácter antienlazante; para la combinación lineal resta se da un aumento de densidad electrónica en la región internuclear obteniéndose un orbital molecular de carácter enlazante. El orbital atómico $2p_z$ tiene un valor del número cuántico $m_l=0$ (componente z del momento

angular del orbital nula). Los orbitales moleculares formados a partir de combinación lineal de orbitales atómicos con número cuántico $m_l=0$ son orbitales moleculares con *simetría de rotación con respecto al eje internuclear*, que se les denota como **orbitales moleculares sigma** (σ). Se suelen formar a partir de solapamiento frontal de orbitales atómicos.

Para $2p_{xA} \pm 2p_{xB}$: El solapamiento de orbitales $2p_x$ se va a dar a lo largo del eje x , por lo que se da un solapamiento lateral al considerar como eje internuclear el eje z . La combinación lineal suma da lugar a un aumento de carga en la región internuclear por encima y por debajo del eje z (a lo largo del eje x), dando lugar a un orbital molecular enlazante. La combinación resta da lugar a una disminución de la densidad electrónica en la región internuclear y aparece un



plano nodal perpendicular al eje internuclear y a una distancia media entre ambos núcleos. Tanto el orbital molecular enlazante como el antienlazante, presentan un plano nodal que contiene al eje internuclear (eje z), en este caso el plano yz . Esto da lugar a la

desaparición de la simetría de rotación con respecto al eje internuclear característica de orbitales moleculares tipo sigma. Estos orbitales moleculares sin simetría de rotación y con un plano nodal conteniendo el eje internuclear reciben el nombre de **orbitales tipo pi** (π).

Para $2p_{yA} \pm 2p_{yB}$: El solapamiento de orbitales $2p_y$ es análogo a lo descrito anteriormente lo único que a lo largo del eje y . Se obtiene un orbital molecular enlazante π_y y otro antienlazante π_y^* , cada uno de igual energía que los correspondientes π_x y π_x^* , y de distribución de densidad electrónica similares pero girados 90° .

Orbital molecular σ (OM σ): Denota un OM con simetría de rotación con respecto al eje internuclear, no presentando planos nodales que contengan a dicho eje.

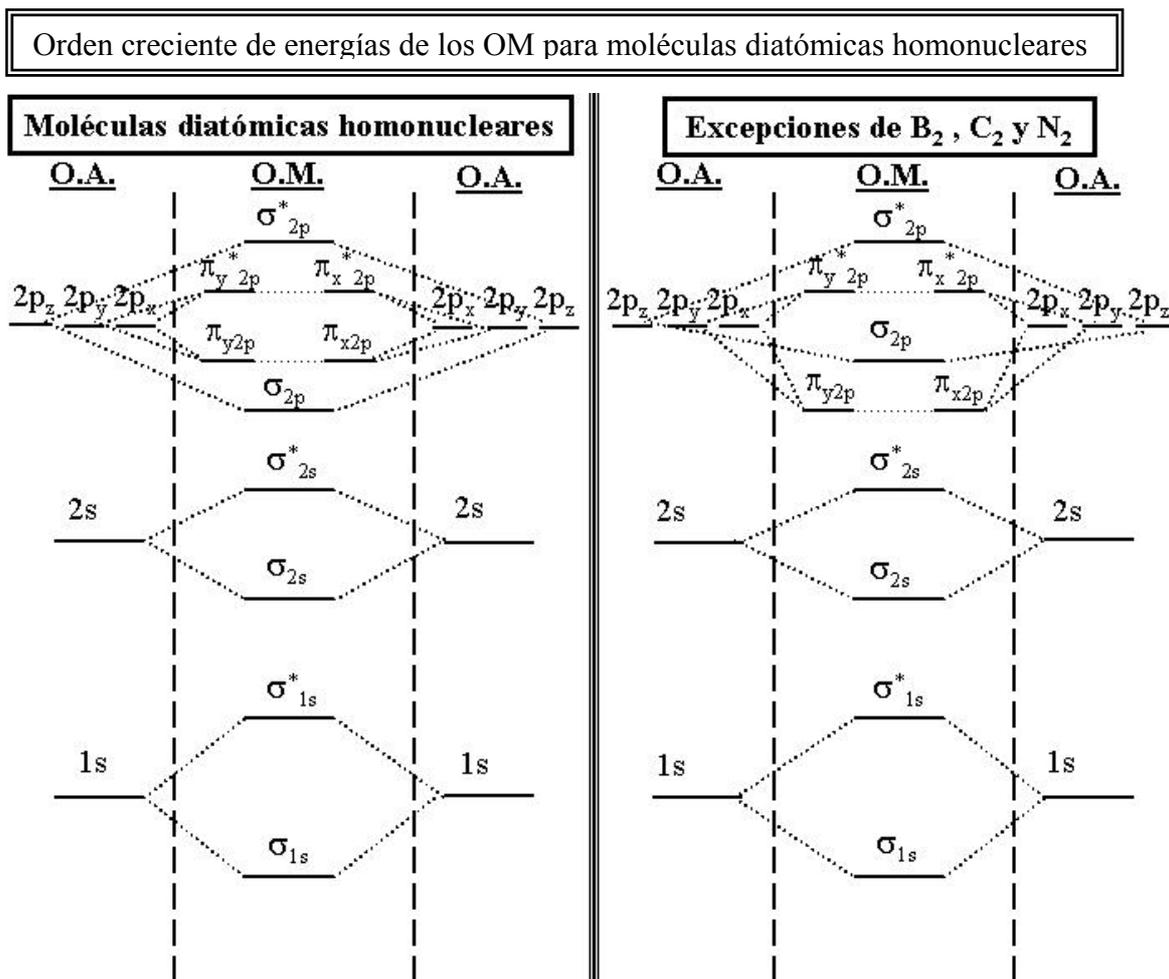
OM σ^* : Además presenta un plano nodal en la región entre los núcleos y perpendicular al eje internuclear.

Orbital molecular π (OM π): Denota un OM sin simetría de rotación con respecto al eje internuclear, presentando un plano nodal que contiene a dicho eje.

OM π^* : Además presenta un plano nodal en la región entre los núcleos y perpendicular al eje internuclear.

* En el caso de moléculas diatómicas homonucleares con más de un electrón, se pueden construir funciones de onda aproximadas disponiendo 2 electrones máximo (principio de exclusión de Pauli) en cada orbital molecular, que serán análogos a los descritos anteriormente para el H_2^+ . Las energías de estos orbitales moleculares varían de molécula a

molécula y al cambiar la distancia internuclear en la misma molécula. De todas formas se puede indicar un orden general de los OM según sus energías crecientes:



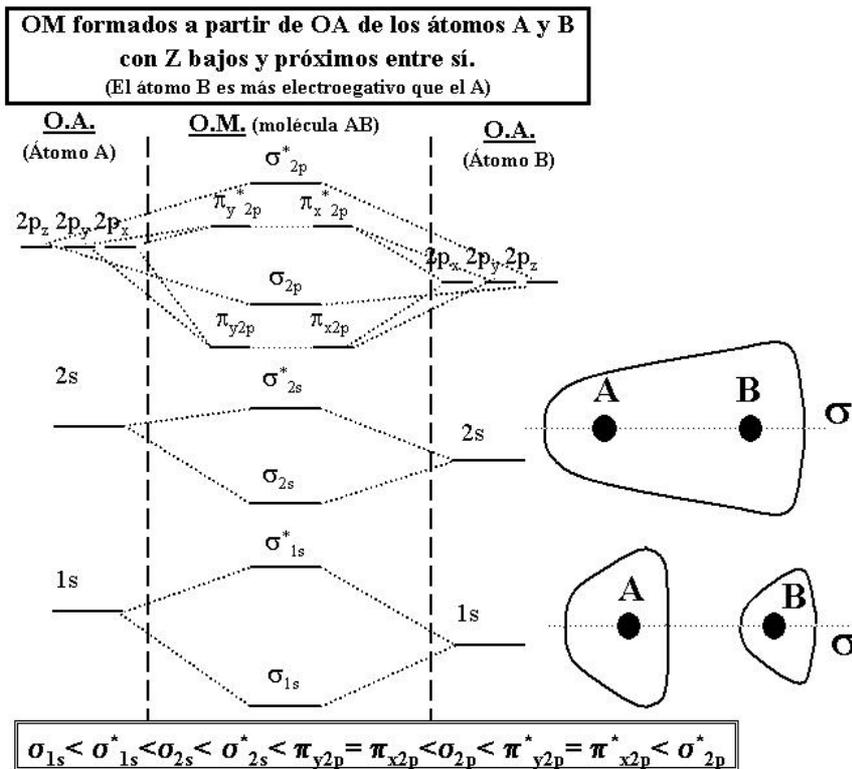
El orden general de energías crecientes de los orbitales moleculares presenta una modificación en ciertas moléculas (B₂, C₂, N₂) para poder explicar algunas propiedades que presentan éstas.

La intensidad con que están ligados dos átomos unidos por un enlace covalente en muchas ocasiones se puede reflejar por la magnitud denominada **orden de enlace**, que se define como “el número de pares de electrones situados en OM enlazantes menos el número de pares de electrones situados en OM antienlazantes”. Permite tener una idea de la intensidad del enlace covalente: A mayor orden de enlace, mayor intensidad del enlace, es decir, mayor energía de disociación de la molécula y menor longitud de enlace. Hay que tener en cuenta que la energía para OM análogos de diferentes moléculas (tipos de átomos diferentes) va a ser distinta y hay que tener cuidado al comparar el orden de enlace.

* Los OM para moléculas diatómicas homonucleares, según el método CLOA, se obtienen por **combinación lineal de OA del mismo tipo de cada átomo (idéntica energía)**; esto es lógico ya que los dos centros nucleares idénticos tienen que compartir por igual los electrones de un determinado OM.

* En las **moléculas diatómicas heteronucleares** los OM, en primera aproximación, se formarán por **combinación lineal de OA de energías similares**. Estos OM no poseen el carácter simétrico descrito para los OM de moléculas diatómicas homonucleares. No obstante si la molécula está formada por átomos con números atómicos (Z) bajos y próximos entre sí (ej.: CO, NO,...), la asimetría no es muy pronunciada y la estructura electrónica se puede describir satisfactoriamente en función de OM análogos a los empleados para moléculas diatómicas homonucleares, es decir, los OM se forman por combinación lineal de 2 OA (uno de cada átomo) de energías similares (en este caso OA de igual nomenclatura).

El orden creciente de las energías relativas en estos casos es análogo a los casos B₂, C₂ y N₂:



La forma de los OM así formados es muy similar a la de los OM de moléculas diatómicas homonucleares; la diferencia estriba en una **distorsión de la densidad electrónica** debido a la diferencia de valores de electronegatividad entre los átomos. Así los OM enlazantes van a presentar una mayor densidad electrónica cerca del núcleo del átomo más

electronegativo, mientras que en los OM antienlazantes ocurre al contrario. Esta asimetría se obtiene mediante una contribución distinta de los OA de cada átomo en la combinación lineal para obtener los orbitales moleculares.

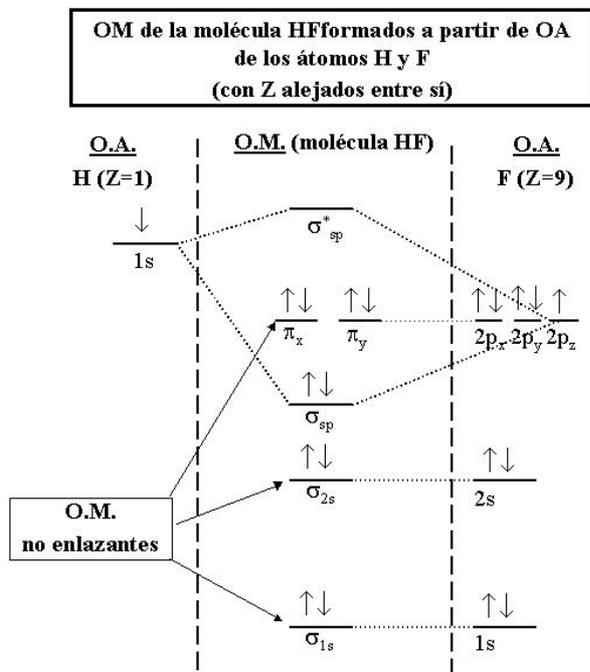
Veamos un ejemplo: formación de los OM σ_{2s} del monóxido de carbono (CO):

$\sigma_{2s} = c_C \psi_{2s}(C) + c_O \psi_{2s}(O)$ donde $c_O > c_C$, hay una mayor contribución del OA 2s del oxígeno (átomo más electronegativo), que tiene menor energía que el 2s del carbono.

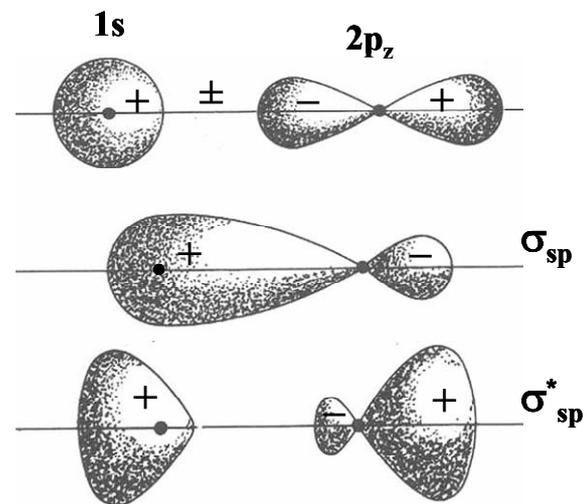
$\sigma^*_{2s} = c'_C \psi_{2s}(C) + c'_O \psi_{2s}(O)$ donde $c'_O < c'_C$, hay una mayor contribución del OA 2s del carbono (átomo menos electronegativo), de mayor energía.

* En el caso de **moléculas diatómicas heteronucleares con números atómicos (Z) alejados**, los OM se forman por combinación lineal de OA de energías similares (normalmente estos OA de energías similares no van a tener la misma notación).

Ejemplo: molécula de HF: El OA 1s del H no se combina ni con el 1s ni con el 2s del F, ya



que estos electrones del F están fuertemente atraídos por el núcleo del F y presentan unas energías muy inferiores al electrón 1s del H. Como la energía del 1s del H es similar a la del 2p del F, son éstos los que se combinan, mediante solapamiento frontal, dando lugar a 2 OM uno enlazante (σ_{sp}) y otro antienlazante (σ_{sp}^*). Los otros dos OA 2p del F quedan en la



molécula HF como *OM no enlazantes* (de energías idénticas a las de los OA correspondientes). El par de electrones de enlace se ubicará en el OM enlazante, residiendo más tiempo cerca del núcleo del F (átomo más electronegativo), y dando lugar a una molécula polar.

$$\begin{aligned} \phi(\sigma_{sp}) &= c_H \cdot \psi_{H(1s)} - c_F \cdot \psi_{F(2p_z)} & (c_F > c_H) \\ \phi(\sigma_{sp}^*) &= c_H^* \cdot \psi_{H(1s)} + c_F^* \cdot \psi_{F(2p_z)} & (c_F^* < c_H^*) \end{aligned}$$

6.4.- HIBRIDACIÓN. MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

* Para explicar el enlace en moléculas poliatómicas el problema es más complejo que en moléculas diatómicas, ya que ahora además es necesario explicar la estructura geométrica de estas moléculas poliatómicas (en moléculas diatómicas la estructura siempre va a ser lineal).

* En algunos casos la estructura geométrica de la molécula poliatómica puede explicarse mediante sencillos razonamientos (ej.: H₂O, NH₃, ...); sin embargo en otros casos la explicación se hace más complicada. Veamos un ejemplo:

- Molécula de metano (CH₄): Se sabe experimentalmente que presenta 4 enlaces C-H idénticos y una estructura geométrica espacial en forma de tetraedro regular, con ángulos de enlace C-H de 109,5°.

* Para explicar casos complejos de moléculas poliatómicas (como el CH₄) Linus Pauling, en 1931, propuso un método llamado **hibridación de orbitales atómicos**, que resulta una herramienta efectiva para obtener el resultado deseado. La hibridación de OA consiste en: **“una combinación lineal de n OA para obtener n OA híbridos”**. Estos OA híbridos resultantes de una combinación lineal son idénticos entre sí y forman un conjunto con la máxima simetría posible, de tal modo que cada uno de ellos se encuentre lo más separado posible del resto. En general, en un orbital atómico híbrido existe un lóbulo mucho mayor y otro mucho menor que los correspondientes de los OA “puros” de los que procede. Las hibridaciones más usuales y utilizadas son:

• Hibridación sp³: 1 OA tipo s y 3 OA tipo p → 4 OA híbridos tipo sp³

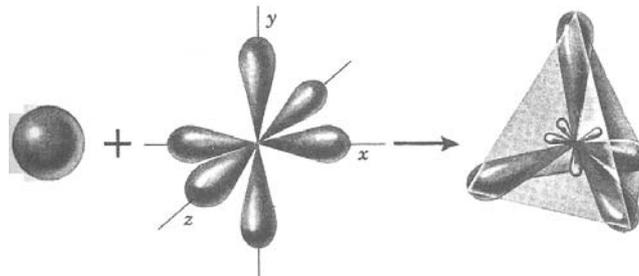
Se disponen en una forma de tetraedro regular, formando ángulos de 109,5° entre ellos.

$$\psi_1 = \psi(s) + \psi(p_x) + \psi(p_y) + \psi(p_z)$$

$$\psi_2 = \psi(s) + \psi(p_x) - \psi(p_y) - \psi(p_z)$$

$$\psi_3 = \psi(s) - \psi(p_x) + \psi(p_y) - \psi(p_z)$$

$$\psi_4 = \psi(s) - \psi(p_x) - \psi(p_y) + \psi(p_z)$$



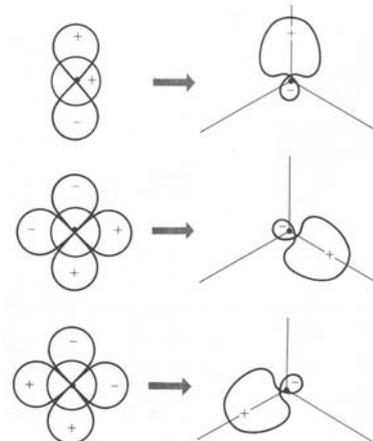
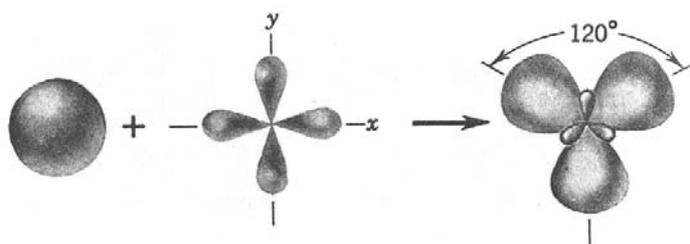
• Hibridación sp²: 1 OA tipo s y 2 OA tipo p → 3 OA híbridos tipo sp²

Se disponen en forma triangular plana, formando ángulos de 120° entre ellos.

$$\psi_1 = \psi(s) + \psi(p_x)$$

$$\psi_2 = \psi(s) - \psi(p_x) + \psi(p_y)$$

$$\psi_3 = \psi(s) - \psi(p_x) - \psi(p_y)$$

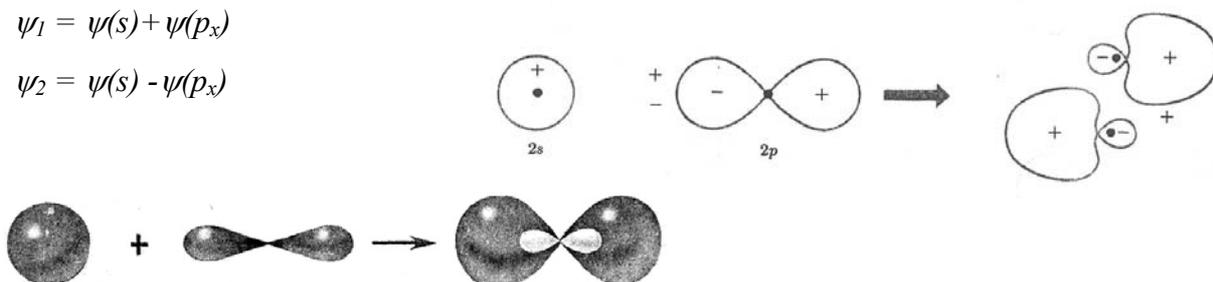


• Hibridación sp: 1 OA tipo s y 1 OA tipo p → 2 OA híbridos tipo sp

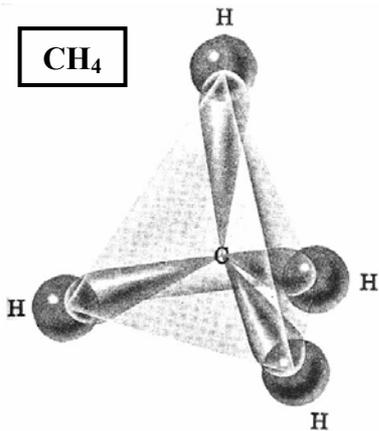
Se disponen linealmente, formando un ángulo de 180° entre ellos.

$$\psi_1 = \psi(s) + \psi(p_x)$$

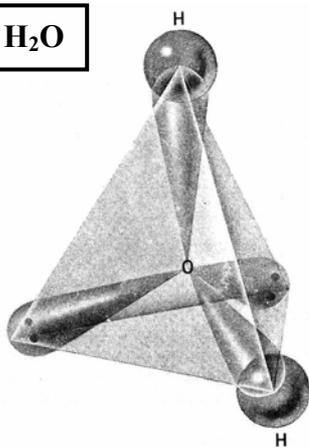
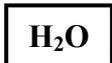
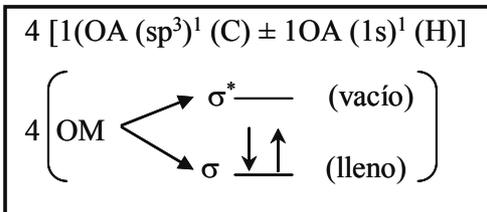
$$\psi_2 = \psi(s) - \psi(p_x)$$



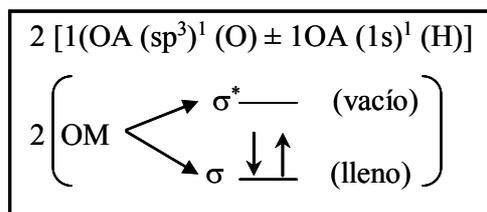
* Ejemplos de descripción de moléculas poliatómicas.



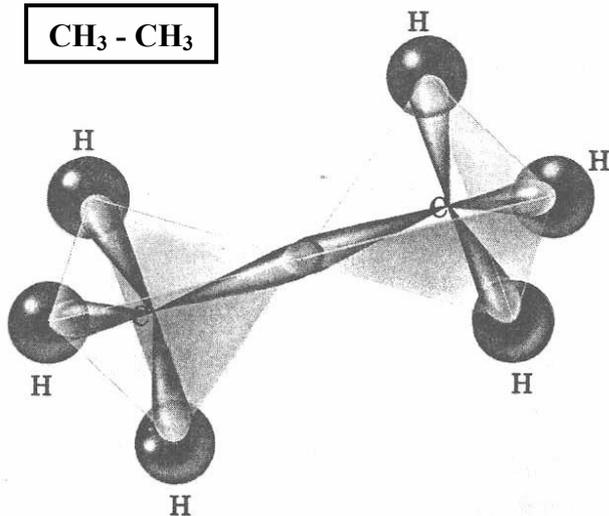
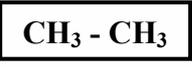
Las características de la molécula de metano, comentadas anteriormente, se pueden explicar mediante hibridación sp^3 de los OA del carbono, para luego formarse los 4 enlaces idénticos con los H mediante el solapamiento (combinación lineal) del OA $1s$ de cada H con un OA híbrido sp^3 del C.



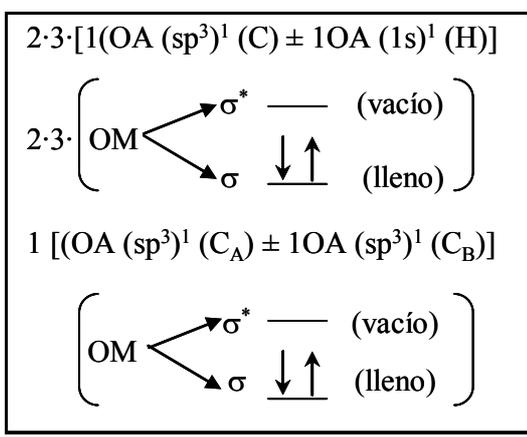
La molécula de agua, es una molécula plana con 2 enlaces H-O idénticos y con un ángulo de enlace de $104,5^\circ$. Se puede explicar mediante hibridación sp^3 de los OA del oxígeno, para luego formarse los 2 enlaces idénticos con los H mediante el solapamiento (combinación lineal) del OA $1s$ de cada H con un OA híbrido sp^3 del O; los otros 2 OA híbridos sp^3 del O estarán ocupados cada uno por un par de electrones del propio átomo; estos cuatro electrones de valencia aumentan

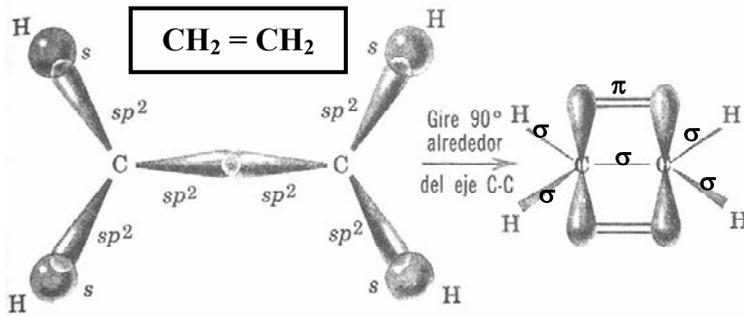


las fuerzas repulsivas, que para atenuarlas el ángulo de enlace varía del valor teórico $109,5^\circ$ al experimental de $104,5^\circ$.



La molécula de etano puede describirse como la unión de 2 radicales metilo (CH_3) mediante enlace, por solapamiento frontal, de cada uno de los electrones desapareados dispuestos en OA híbrido sp^3 .

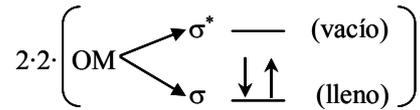




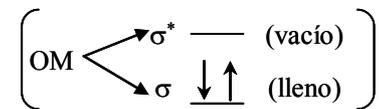
La molécula de etileno, es una molécula plana con enlaces C-H idénticos y con ángulos de enlace C-C-H de 121° y H-C-H de 118° . Se puede explicar mediante hibridación sp^2 de los OA de

ambos carbonos, para luego formarse enlaces idénticos con los 4 H mediante el solapamiento frontal (combinación lineal) del OA 1s de cada H con un OA híbrido sp^2 de los C; los 2 C se unen por un doble enlace: uno por OM sigma (σ) procedente del solapamiento frontal de los OA híbridos sp^2 de cada C que no se unen a los H; y el otro por OM pi (π) procedente del solapamiento lateral de los OA 2p que no se han hibridado y perpendiculares al plano de la molécula. De esta forma se puede explicar que la molécula sea plana y además exista una barrera de energía elevada para la rotación de los grupos CH_2 alrededor del enlace $C=C$, ya que si rotaran libremente los orbitales 2p no solaparían lateralmente no formándose el OM π . Es importante destacar que este doble enlace tiene dos regiones de densidad electrónica, una por encima y otra por debajo del plano de la molécula, y que ambas pertenecen al mismo orbital π y no se pueden considerar independientemente, es decir, el plano de la molécula es un plano nodal de este OM π .

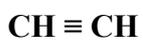
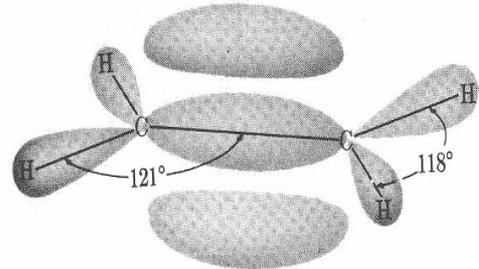
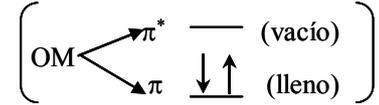
$$2 \cdot 2 \cdot [1(\text{OA } (sp^2)^1 (\text{C}) \pm 1\text{OA } (1s)^1 (\text{H}))]$$



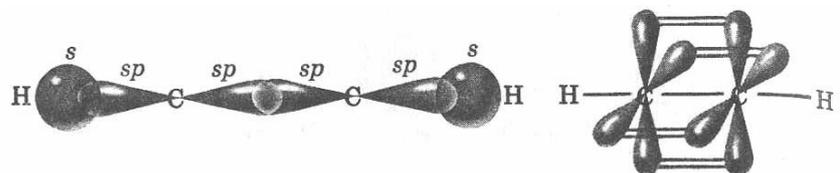
$$1 [(\text{OA } (sp^2)^1 (\text{C}_A) \pm 1\text{OA } (sp^2)^1 (\text{C}_B))]$$



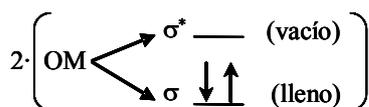
$$1 [\text{OA } (2p_y)^1 (\text{C}_A) \pm 1\text{OA } (2p_y)^1 (\text{C}_B)]$$



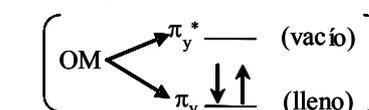
El acetileno es una molécula lineal apolar. Se puede explicar mediante hibridación sp de los OA de ambos carbonos, para luego formarse enlaces σ idénticos con los 2 H mediante el solapamiento



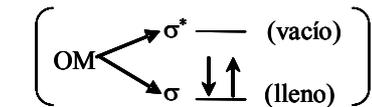
$$2 \cdot [1(\text{OA } (sp)^1 (\text{C}) \pm 1\text{OA } (1s)^1 (\text{H}))]$$



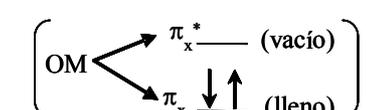
$$1 [\text{OA } (2p_y)^1 (\text{C}_A) \pm 1\text{OA } (2p_y)^1 (\text{C}_B)]$$



$$1 [(\text{OA } (sp)^1 (\text{C}_A) \pm 1\text{OA } (sp)^1 (\text{C}_B))]$$

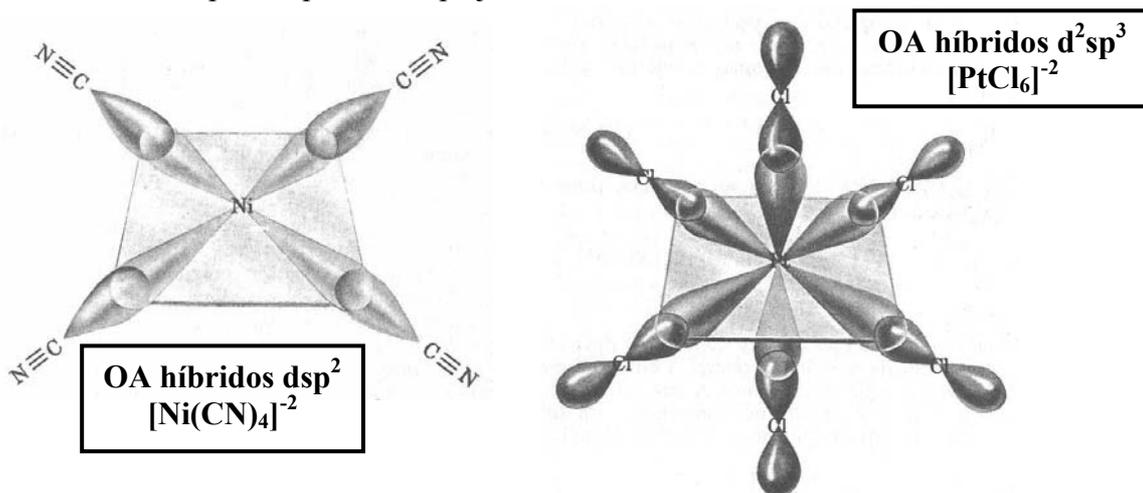


$$1 [\text{OA } (2p_x)^1 (\text{C}_A) \pm 1\text{OA } (2p_x)^1 (\text{C}_B)]$$



frontal (combinación lineal) del OA 1s de cada H con un OA híbrido sp de los C. Los 2 C se unen por un triple enlace: uno por OM sigma (σ) procedente del solapamiento frontal de los OA híbridos sp de cada C que no se unen a los H; y los otros dos por OM pi (π) procedentes del solapamiento lateral de los OA 2p que no se han hibridado. De esta forma se puede explicar la aparición de un triple enlace entre los carbonos. Los 2 OM π del acetileno producen una nube electrónica con simetría cilíndrica alrededor del eje C-C.

También existen otros tipos de orbitales atómicos híbridos, que se utilizan fundamentalmente para explicar complejos metálicos:

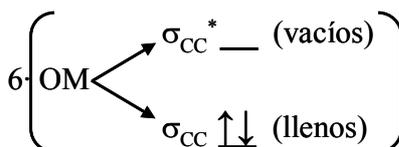


6.5.- ORBITALES DESLOCALIZADOS

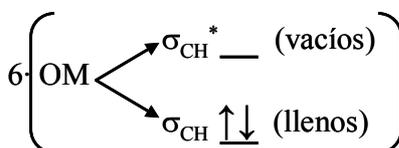
En las representaciones de la formación de los enlaces σ y π en moléculas como el etileno y el acetileno, descritas anteriormente, se puede observar que cada uno de los electrones de dichos orbitales se encuentra distribuido entre los núcleos de dos átomos (bien entre un C y un H, o entre dos C), por esto se dice de estos electrones que son *electrones localizados* (se describen por **OM localizados**). Sin embargo, existen algunas estructuras moleculares que no pueden explicarse en términos de orbitales moleculares localizados (que sus zonas de densidad electrónica engloban sólo a 2 núcleos) como las descritas en el apartado anterior. El ejemplo más característico de estas estructuras moleculares es la de la molécula del benceno (C₆H₆): es un hexágono regular con ángulos de enlace de 120°, y todos los enlaces entre los átomos de carbono son idénticos (y con carácter parcial de doble enlace). Se puede explicar mediante hibridación sp^2 de los OA de cada uno de los 6 átomos de carbono: 2 de estos OA

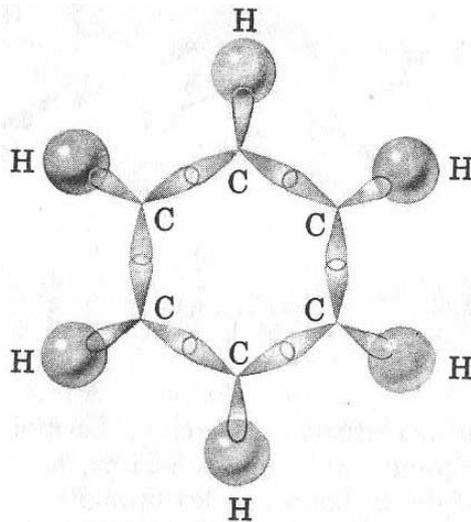
OM localizados del benceno:

$$6 \cdot [1\text{OA} (sp_2)^1 (C_i) \pm 1\text{OA} (sp_2)^1 (C_{i+1})]$$



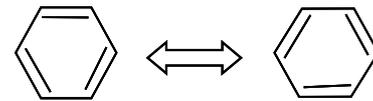
$$6 \cdot [1\text{OA} (sp_2)^1 (C_i) \pm 1\text{OA} (1s)^1 (H_i)]$$





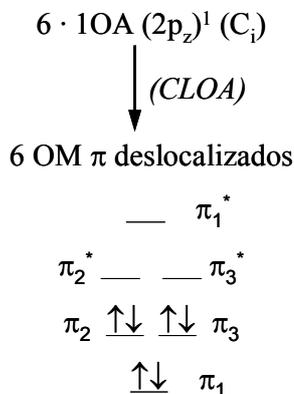
híbridos sp^2 de cada C se enlazan, mediante enlaces tipo σ , con los respectivos de los C adyacentes formando un esqueleto carbonado hexagonal; el tercer OA sp^2 de cada C se une con el OA 1s del H correspondiente mediante enlace tipo σ . De esta forma, cada C presenta un OA puro 2p perpendicular al plano hexagonal; en un principio cabría esperar que estos OA 2p se solaparan lateralmente 2 a 2 dando lugar a 3 enlaces tipo π , pudiéndose formar dos estructuras del benceno

equivalentes e intercambiables con enlaces sencillos y dobles alternantes: (estructuras resonantes)



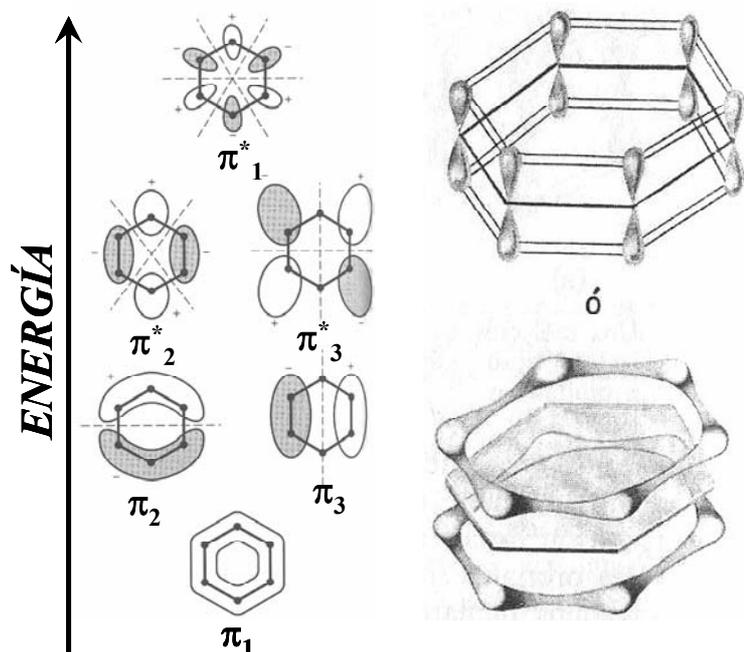
La entalpía de formación del benceno y su comportamiento químico difieren de lo que cabría esperar de una molécula con dobles enlaces localizados, como se ha descrito anteriormente; es más, como se ha comentado al principio se sabe que todos los enlaces C-C son idénticos, por lo que la explicación de la formación de 3 OM π localizados por solapamiento de los OA 2p de dos en dos no es satisfactoria. Una explicación correcta es el considerar que los 6 OA

OM deslocalizados del benceno:

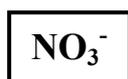


2p, mediante combinación lineal entre ellos, dan lugar a 6 OM π deslocalizados (3 enlazantes y 3 antienlazantes), en los que se disponen los 6 electrones correspondientes a los que ocupaban los OA 2p que se combinan. Estos 6 electrones ocuparán los 3 OM π deslocalizados enlazantes (orden de enlace 3). De esta forma, estos OM no están localizados entre dos átomos (núcleos)

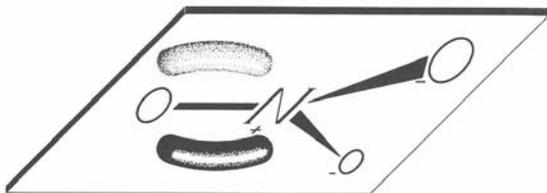
determinados, si no que se extienden más o menos hasta abarcar todo el conjunto de la molécula (o gran parte de ella). Esta deslocalización de los electrones pi conduce a una reducción de la energía y, por tanto, a una mayor estabilidad de la molécula.



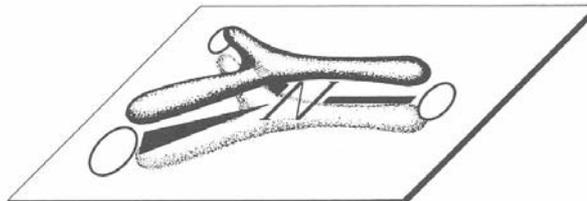
Otros ejemplos de moléculas resonantes: SO_2 , NO_2 , SO_3 , ...



Esquema de formación del OM π



Esquema de formación del OM π deslocalizado



6.6.- PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS QUE PRESENTAN ENLACE COVALENTE

Las propiedades de las sustancias que presentan exclusivamente enlaces covalentes, en general, son consecuencia de que la unión entre los átomos que constituyen sus moléculas (**enlaces intramoleculares**) son muy fuertes (enlaces covalentes), mientras que las uniones entre las moléculas individuales (**“enlaces” intermoleculares**) son muy débiles.

Se pueden distinguir dos tipos de estas sustancias dando lugar a la clasificación de sus estados sólidos en:

* **Sólidos atómicos:** Son sólidos formados por una red cristalina de átomos enlazados por enlaces covalentes. Presentan una dureza muy elevada y sus puntos de fusión y ebullición son muy elevados; son malos conductores de la electricidad, tanto en estado sólido como líquido. Ejemplos: carburo de boro, diamante, cuarzo (SiO_2), ...

* **Sólidos moleculares:** Son sólidos formados por moléculas discretas de átomos enlazados por enlaces covalentes, pero que entre estas moléculas las interacciones intermoleculares son muy débiles (tipo fuerzas de Van der Waals). Presentan una dureza muy baja y sus puntos de fusión y ebullición son muy bajos, presentándose muy a menudo en estado gaseoso o líquido en condiciones normales de temperatura y presión; son malos conductores de la electricidad, tanto en estado sólido como líquido.