

TEMA 3: ESTRUCTURA MOLECULAR

- 3.1 *Introducción a la Teoría de Orbitales Moleculares.*
- 3.2 *Orbitales Moleculares. Molécula de dihidrógeno.*
- 3.3 *Estructura y simetría de los orbitales moleculares.*
- 3.4 *Diagrama de niveles energéticos.*
- 3.5 *Diagramas de niveles energéticos – Dependencia del tipo de orbital.*
- 3.6 *Propiedades de los enlaces.*

3.1. Introducción a la Teoría de Orbitales Moleculares.

- Un **enlace covalente** se forma por la compartición de un par de electrones entre dos átomos determinados de una molécula. Se trata de enlaces covalentes **localizados**.
- La teoría de orbitales realiza una interpretación electrónica **deslocalizada** del enlace en una molécula.
- Para describir la estructura molecular se ha de buscar las funciones de onda, Ψ , que describen el comportamiento conjunto de todos los núcleos y electrones de los átomos de la molécula.
- La ecuación de Schrödinger que define la función de onda total resulta de difícil resolución debido al elevado número de variables. Por ello se ha de recurrir a diversas aproximaciones para su resolución:
 - a) Para una molécula de n núcleos y m electrones, la función de onda Ψ depende de las $3n + 3m$ coordenadas de todas las partículas que integran la molécula. Si se supone que los núcleos se encuentran fijos en un sistema de coordenadas de referencia (**aproximación de Born-Oppenheimer**), entonces, Ψ sólo es función de las $3m$ coordenadas de los electrones. Esta aproximación se justifica debido a la mayor masa de los núcleos respecto a la de los electrones.
 - b) En una segunda aproximación, denominada **aproximación de orbitales moleculares**, se supone que la función de onda, Ψ , que describe la situación global de los m electrones de la molécula, puede escribirse como el producto de m funciones de onda monoeléctricas más sencillas

Cada funciones de onda monoeléctronica depende de las coordenadas de uno sólo de los electrones moleculares:

$$\Psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \dots \cdot \phi_m$$

Cada una de las funciones $\phi_j(j)$ describe el estado de un sólo electrón aunque se supone que éste está completamente deslocalizado sobre toda la molécula entera, y no sujeto a la interacción exclusiva de uno sólo de los núcleos. Cada una de estas funciones de onda monoeléctronicas deslocalizadas se denomina **orbital molecular**.

- c) En una tercera aproximación, se utiliza el denominado método de las **combinaciones lineales de orbitales atómicos (C.L.O.A.)**. En el método C.L.O.A. se supone que las funciones de onda moleculares monoeléctronicas, $\phi_j(j)$ (orbitales moleculares), pueden escribirse como combinaciones lineales apropiadas de las funciones de onda monoeléctronicas de los átomos integrantes de la molécula (orbitales atómicos).
 - d) En una cuarta aproximación 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 las funciones de onda monoeléctronicas $\phi_j(j)$, u orbitales moleculares.
- Supóngase una molécula de n átomos, y que cada uno de ellos sólo aporte un orbital atómico de su capa de valencia: ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Según el método C.L.O.A., los orbitales moleculares se construyen:

$$\phi_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} \phi_i$$

Los orbitales moleculares se construyen mediante combinaciones lineales, linealmente independientes y apropiadas, de los orbitales atómicos de la capa de valencia de los átomos integrantes de la molécula.

Con n orbitales atómicos independientes pueden construirse n orbitales moleculares mediante combinaciones lineales, linealmente independientes y apropiadas, entre ellos.

- El significado físico de un orbital molecular, ϕ , es el mismo que el de un orbital atómico (interpretación de Born). La función ϕ^2 es una función de distribución de probabilidades, y el producto $\phi^2 dv$ representa la probabilidad de encontrar al electrón dentro de un elemento diferencial de volumen dv . En consecuencia, un orbital molecular debe estar normalizado, al igual que cualquier orbital atómico:

$$\int_v \phi^2 dv = 1$$

3.2 Orbitales moleculares. Molécula del dihidrógeno.

- Los orbitales atómicos que se utilizan para construir los orbitales moleculares, mediante combinaciones lineales apropiadas entre ellos, se denominan **conjunto base**.
- En el caso de la molécula H_2 , el conjunto base es particularmente simple: el orbital $1s$ de ambos átomos de hidrógeno, su capa de valencia. En este caso, los dos orbitales moleculares son particularmente simples de escribir:

$$\sigma_g = a(S_A + S_B)$$

$$\sigma_u = b(S_A - S_B)$$

- El cálculo de los coeficientes de normalización se realiza del modo siguiente:

$$\int_v \phi_{\pm}^2 dv = c^2 \int_v (S_A \pm S_B)^2 dv = c^2 \int_v S_A^2 dv + c^2 \int_v S_B^2 dv \pm 2c^2 \int_v S_A S_B dv = 1$$

Como los orbitales atómicos están normalizados:

$$\int_v S_A^2 dv = \int_v S_B^2 dv = 1$$

Se llega:

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

Siendo S la integral de solapamiento:

$$S = \int_v S_A S_B dv$$

Una vez completados los cálculos, los orbitales moleculares resultan:

$$\sigma_g = 0.54(S_A + S_B)$$

$$\sigma_u = 1.41(S_A - S_B)$$

- *La integral de solapamiento de dos orbitales atómicos es una medida del grado de solapamiento, o interpenetración, de ambos. Depende de la naturaleza de los mismos, así como de la separación entre los correspondientes núcleos atómicos.*

3.3 Estructura y simetría de los orbitales moleculares.

- El orbital σ_g , es la combinación lineal suma de S_A y S_B (**combinación lineal en fase**). Ambos orbitales atómicos son de simetría esférica alrededor de su núcleo correspondiente y, en consecuencia, ambos son de simetría cilíndrica alrededor del eje z; y su combinación lineal suma (y también la diferencia) lo será también. Se dice entonces que el orbital σ_g es un **orbital molecular de tipo, o simetría, sigma, σ** , de ahí su especial nomenclatura.
- La molécula H_2 es simétrica respecto del origen de coordenadas. Los dos orbitales, S_A y S_B , son también simétricos respecto del origen. La combinación lineal suma, $(S_A + S_B)$, es asimismo simétrica respecto del origen. La propiedad de un orbital de ser simétrico respecto del origen se indica con el **subíndice g**.
- Para el orbital σ_g se observa una concentración de densidad electrónica en la región internuclear. Esta concentración es la responsable del enlace H-H y de la estabilidad de la molécula H_2 , ya que un electrón localizado en este orbital interactúa atractivamente con los núcleos y disminuye la repulsión entre ellos. Por todas estas razones se define al orbital σ_g como un **orbital molecular enlazante**.
- La combinación lineal diferencia $\sigma_u = 1.41 (S_A - S_B)$ (**combinación lineal en oposición de fase**) es, también, de simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear z; en consecuencia, el orbital molecular σ_u es de simetría sigma
- La diferencia entre las dos funciones de onda, S_A y S_B , hace que exista un plano de puntos en los que el valor del orbital molecular σ_u es cero, **plano nodal**.
- Por otra parte, los valores de $\sigma_u = 1.41(S_A - S_B)$ en dos puntos del espacio situados sobre una recta que pase por el origen de coordenadas, y que estén a la misma distancia de éste, son exactamente iguales en valor absoluto, pero de signos opuestos. En estas condiciones, se dice que el orbital σ_u es **antisimétrico** respecto del origen. Cuando un orbital presenta esta propiedad se indica mediante un subíndice u .
- En este orbital molecular, la concentración de densidad electrónica se localiza en dos zonas diametralmente opuestas y alejadas de la región internuclear. La falta de densidad electrónica entre ambos núcleos no contribuye al enlace H-H, ni a la estabilidad de la molécula H_2 . El orbital molecular σ_u es **antienlazante**.

3.4 Diagramas de niveles energéticos.

- *La energía del orbital molecular enlazante es siempre inferior a la de los orbitales atómicos de partida.
La energía del orbital molecular antienlazante es siempre superior a la de los orbitales atómicos de partida.*
- *La energía de desestabilización (ΔE_u) del orbital molecular antienlazante (σ_u), es siempre mayor, en valor absoluto, que la energía de estabilización (ΔE_g) del orbital molecular enlazante (σ_g).*
- La energía de estabilización y desestabilización de los orbitales moleculares enlazante y antienlazante, respectivamente, son funciones de la integral de solapamiento S .

- Para llenar el conjunto de orbitales moleculares con los electrones de valencia de todos los átomos de la molécula se siguen unas reglas análogas a las utilizadas en el llenado de los orbitales atómicos:
 - *Principio de construcción:* se empieza llenando el orbital molecular más estable, prosiguiendo de esta manera en orden creciente de energías.
 - *Principio de exclusión de Pauli:* en cada orbital molecular se pueden alojar sólo dos electrones con spines antiparalelos ($\uparrow\downarrow$).
 - *Regla de Hund:* los electrones en orbitales moleculares degenerados, en lo posible ocupan orbitales diferentes y con los spines desapareados o paralelos.
- La configuración electrónica en el estado fundamental de la **molécula** de H_2 se escribe σ_g^2 . El enlace H-H está generado por la presencia del *par* de electrones deslocalizado sobre ambos átomos, y que se halla localizado en el orbital molecular enlazante de mínima energía.
- La distancia de enlace en una molécula diatómica es función de la energía total de la molécula, que depende de su energía electrónica (menor distancia H-H mejor solapamiento de orbitales y estabilización del electrón) y su energía potencial (menor distancia H-H mayor repulsiones internucleares).
- El mismo diagrama energético de la molécula de H_2 puede utilizarse, por lo menos de forma cualitativa, para cualquier molécula diatómica A-A, en la que sus dos átomos tengan solamente el orbital *1s* de valencia. Entre las moléculas que cumplen estos requisitos se encuentran: la molécula ion hidrógeno H_2^+ , He^{2+} , He_2^{2+} y la hipotética molécula He_2 .
- En estos sistemas es posible definir, de una forma sencilla, el orden de enlace molecular:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{n(e) - n(ae)}{2}$$

- *Interacción de dos orbitales atómicos en general.*
 - El orbital molecular más estable (enlazante) es de energía inferior al más estable de los orbitales del conjunto base.-
 - El orbital molecular menos estable (antienlazante) es de energía superior al menos estable de los orbitales del conjunto base.
 - La energía de estabilización del orbital molecular enlazante, respecto del orbital más estable del conjunto base S_A , es siempre menor que la energía de desestabilización del orbital molecular antienlazante, respecto del orbital menos estable del conjunto base S_B .

- El orbital molecular enlazante está formado, mayoritariamente, por el orbital más estable del conjunto base (S_A), con una participación menor, y en fase, del orbital menos estable (S_B).
- El orbital molecular antienlazante está formado, mayoritariamente, por el orbital menos estable del conjunto base (S_B), con una participación menor, y en oposición de fase, del orbital más estable (S_A).
- La participación en fase del orbital menos estable del conjunto base (S_B) en el orbital molecular enlazante, así como la participación en oposición de fase del orbital más estable del conjunto base (S_A) en el orbital molecular antienlazante es proporcional al solapamiento entre ambos orbitales S_A y S_B , y es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre ellos.

3.5 Diagramas de niveles energéticos – Dependencia del tipo de orbital.

- Interacción s-p

- La interacción de un orbital s y un orbital p depende de la orientación relativa entre ambos.
- Si la integral de solapamiento entre un orbital s y uno p resulta no ser nula, ambos orbitales pueden interactuar para formar orbitales moleculares. **Este tipo de interacción se denomina σ -sp.**
- En el diagrama energético cualitativo de los orbitales moleculares formados mediante una interacción σ -sp, el átomo A aporta un orbital p_z , y el átomo B un orbital s.

- Interacción p-p.

- La interacción de dos orbitales p (p_x y p_y) orientados de modo que sus respectivos planos nodales sean perpendiculares, presenta una integral de solapamiento entre ellos que es siempre nula, ya que la función producto $p_x \cdot p_y$ toma valores, positivos y negativos, en los ocho cuadrantes en que los ejes de coordenadas dividen al espacio total. En estas condiciones, los dos orbitales atómicos tipo p no pueden interactuar para formar orbitales moleculares.
- Interacción de dos orbitales p (p_z y p_z) orientados ambos, según el eje z. Los dos orbitales son de simetría cilíndrica alrededor de este eje, y la función producto $p_z \cdot p_z$ también lo es. La integral de solapamiento es no nula, y ambos orbitales pueden combinarse para formar orbitales moleculares. **Este tipo de interacción entre orbitales p se denomina σ -pp.**
- Interacción de dos orbitales p (p_x) orientados de modo que sus respectivos planos nodales sean coplanares. Ambas funciones de onda son antisimétricas respecto del plano yz, pero la función producto $p_x \cdot p_x$ es simétrica respecto del mismo plano. La integral de solapamiento es no nula, y ambos orbitales atómicos pueden interactuar para formar orbitales moleculares. **Este tipo de interacción entre orbitales p se denomina π -pp.**

- Diagrama completo de orbitales moleculares

- Existe un tercer tipo de interacción tipo σ , como es la **interacción cruzada σ -sp**; es decir, $S_A p_{zB}$ y $S_B p_{zA}$.
- Estas interacciones σ -sp origina un cambio en la distribución de los niveles de energía del diagrama de orbitales moleculares.
- Debido a las interacciones cruzadas σ -sp, el orbital más estable $1\sigma_g$, se hace más enlazante, y el menos estable $4\sigma_u$ más antienlazante; por el contrario, los orbitales

intermedios $2\sigma_u$ y $3\sigma_g$ se hacen menos antienlazante el primero y menos enlazante el segundo.

- Existe un problema que no es fácil de resolver de forma cualitativa: la determinación de la posición relativa del orbital $3\sigma_g$.
- Dependiendo de la mayor o menor efectividad de las interacciones cruzadas $\sigma-sp$, el orbital $3\sigma_g$ se desestabilizará en mayor o menor proporción. La posición relativa de los dos orbitales $3\sigma_g$ y $1\pi_u$ no es constante, sino que varía según la molécula estudiada. Este problema se conoce con el nombre de **inversión de los niveles $3\sigma_g$ y $1\pi_u$** .
- *Generalmente se acepta que hay inversión de los niveles $3\sigma_g$ y $1\pi_u$ en la molécula Li_2 hasta la N_2 , y que no existe a partir de ésta.*
- *El último nivel energético ocupado con electrones se denomina nivel HOMO (Highest Occupied Molecular orbital).*
- *El primer nivel energético vacío de electrones se denomina nivel LUMO (Lowest Occupied Molecular orbital).*

3.6 Propiedades de los enlaces.

- Orden de enlace
 - El modelo de enlace diseñado por Lewis supone la asignación de un par de electrones a cada enlace de dos átomos. Además, formula la regla del octeto, por la cual los átomos se unen entre sí, compartiendo electrones, en un intento de adquirir una capa electrónica exterior de ocho electrones similar a la de los gases nobles.
 - En este modelo, se define el orden de enlace como el número de pares de electrónicos involucrados en un enlace determinado. De esta forma, a un enlace simple (F-F) le corresponde un orden de enlace 1; a uno doble (O=O) un orden de enlace 2 y a uno triple (N≡N) un orden de enlace 3.
- Longitudes de enlace
 - En las moléculas diatómicas homonucleares, tales como H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 y N_2 , se puede definir el **radio covalente** del H, F, Cl, Br, I, O y N, como la mitad de la correspondiente distancia de enlace.
 - En general, en los elementos electronegativos (tendencia a atraer el par de electrones de enlace) el radio iónico coincide con el radio covalente.
 - Los radios covalentes no son aditivos.
 - En relación al orden de enlace, existe una disminución de la distancia de enlace al aumentar el orden del mismo. Cuantos más pares electrónicos se dispongan entre los núcleos que se enlazan mayores serán las atracciones núcleo-electrón y menores las repulsiones núcleo-núcleo.
- Energías de enlace
 - La energía de un enlace A-B se define como la energía de disociación de la molécula AB, y en rigor, como la variación de la entalpía estándar de disociación de la molécula AB.
 - En toda reacción química se produce una absorción o un desprendimiento de calor por parte del sistema reaccionante. A esta cantidad de calor puesta en juego se le denomina **variación de entalpía, ΔH** , de la reacción. Ésta depende de varios factores: estado físico (gas, líquido, gaseoso), presión y temperatura.
 - Se define la **variación de entalpía estándar, ΔH°** , a la medida a 1 Atm de presión y 25 °C de temperatura.
 - Para la disociación de la molécula de H_2 en sus átomos se requiere aportar una energía al sistema de $\Delta H = 104$ kcal/mol. Cuando un proceso consume energía se define como **endotérmico** y ΔH es positiva (destrucción de enlace), en cambio la

reacciones que desprenden calor se definen como **exotérmicas** y su ΔH es negativa (formación de enlace).

- Las energías de enlace son siempre positivas.
- Existe una variación de la energía de enlace con el orden de enlace, aumentando la primera cuando lo hace la segunda magnitud.
- Constante de fuerza de enlace
- El par de electrones de un enlace no actúa como una barra rígida de unión entre los dos átomos, sino más bien como un muelle que permite cierta libertad de movimiento a ambos átomos. Aplicando la ley de Hooke:

$$\Delta f = k\Delta l$$

Cuanto mayor es el orden de un enlace, mayores son su energía de enlace y su constante de fuerza, y menor su correspondiente distancia de enlace.

- Polaridad de un enlace
- Los pares de electrones que generan el enlace entre dos átomos no son compartidos por igual entre ambos. Se ha de tener en cuenta la **electronegatividad** de los átomos, es decir, su capacidad para atraer electrones.
- Se considera enlace ideal covalente a aquel que los electrones se comparten por igual entre los átomos, e ideal iónico cuando el par de electrones es retenido solamente por uno de los átomos que forma el enlace.
- El enlace entre átomos de distinta electronegatividad crea una polaridad en la molécula ($^+H - Cl^-$), la cual no existe por sí sola sino formando un sólido iónico por atracciones electrostáticas.