

Unidad 2: Estructura Atómica y Molecular – Problemas resueltos**Problema 1**

En el espectro de emisión del átomo de hidrógeno existen las denominadas series de Lyman, Balmer y Paschen (llamadas así en honor a sus descubridores) que corresponden a saltos electrónicos desde niveles superiores hasta los niveles con $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$, respectivamente. La energía de cada nivel se puede calcular con la solución analítica de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (Ec 9).

a) Calcule la energía correspondiente a cada nivel (para $n=1, 2, 3, 4, 5$).

A partir de la Ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides (átomos o iones con un único electrón) se tiene que:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0(4\pi\epsilon_0)n^2}$$

Reemplazando los valores de las constantes involucradas se obtiene:

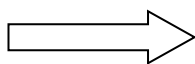
$$E = -\frac{1^2(1,6022 \cdot 10^{-19})^2}{2(0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m})4\pi(8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})n^2}$$

$$E = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J } \frac{1}{n^2}$$

Y empleando una unidad de energía más apropiada:

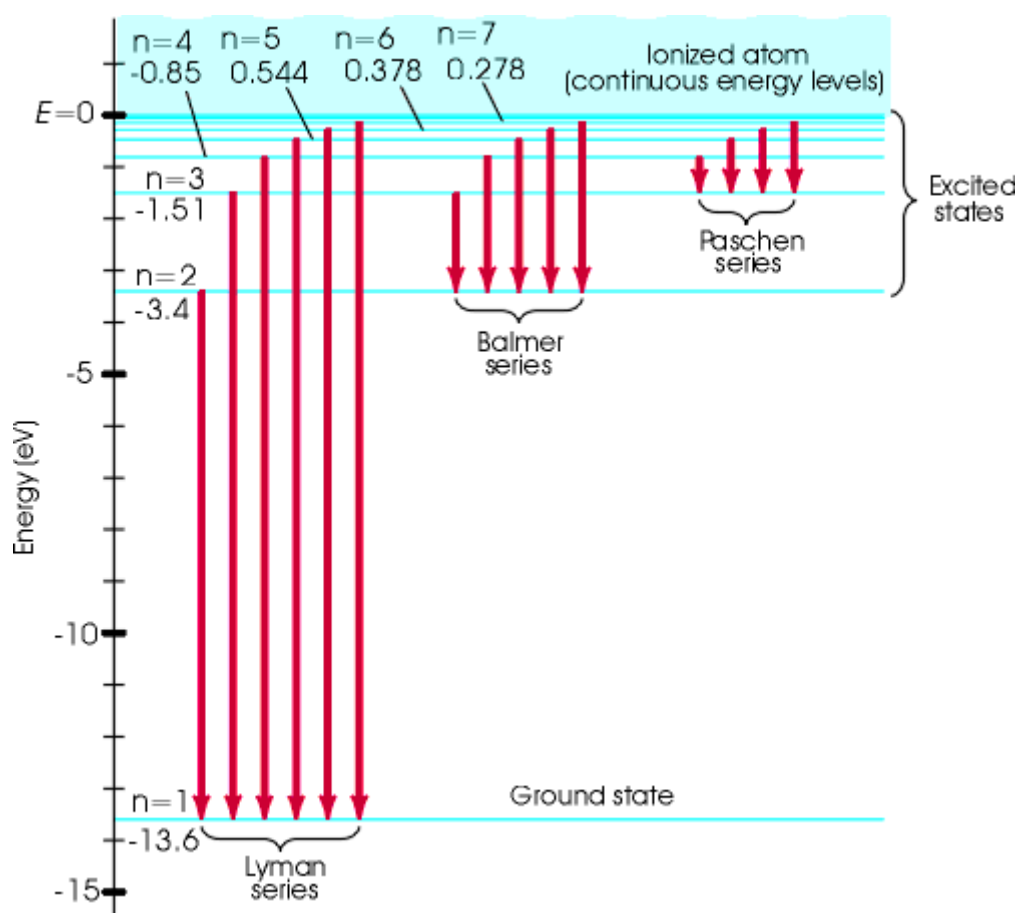
$$E = -13,6 \text{ eV } \frac{1}{n^2}$$

n=1	E=-13,6eV
n=2	E=-3,4eV
n=3	E=-1,5eV
n=4	E=-0,85eV
n=5	E=-0,54eV



Notar que todas las energías calculadas son negativas. Se trata de energías potenciales y el valor 0 de energía se fija arbitrariamente para un electrón infinitamente apartado del núcleo. Para el estado basal ($n=1$) se obtiene el menor valor de energía, -13,6 eV, dado que es el estado más estable.

b) Construya un diagrama (a escala) de energías donde se visualicen las transiciones correspondientes a esas series. Utilice eV como unidad de energía.



c) ¿En qué zonas del espectro electromagnético caen las tres series del ítem anterior? Expresa sus resultados como la longitud de onda (en nanómetros y en Ångstrom) y como la frecuencia (en cm^{-1}) de los fotones emitidos.

Para obtener las longitudes de onda correspondiente a cada transición, simplemente se calcula la diferencia de energía entre los niveles involucrados. De esta manera, para la serie de Lyman, se calcula el ΔE desde todos los estados excitados ($n > 1$) hasta el estado basal ($n=1$).

$$\Delta E_{(n=2 \rightarrow n=1)} \quad \Delta E = -3,4 \text{ eV} - (-13,6 \text{ eV}) = 10,2 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{(n=3 \rightarrow n=1)} \quad \Delta E = -1,5 \text{ eV} - (-13,6 \text{ eV}) = 12,1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{(n=4 \rightarrow n=1)} \quad \Delta E = -0,85 \text{ eV} - (-13,6 \text{ eV}) = 12,8 \text{ eV}$$

...

Luego, para visualizar en qué zona del espectro electromagnético caen estas transiciones, recordemos que $\Delta E = h\nu$, siendo ν la frecuencia del fotón emitido en la transición y h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s}$).

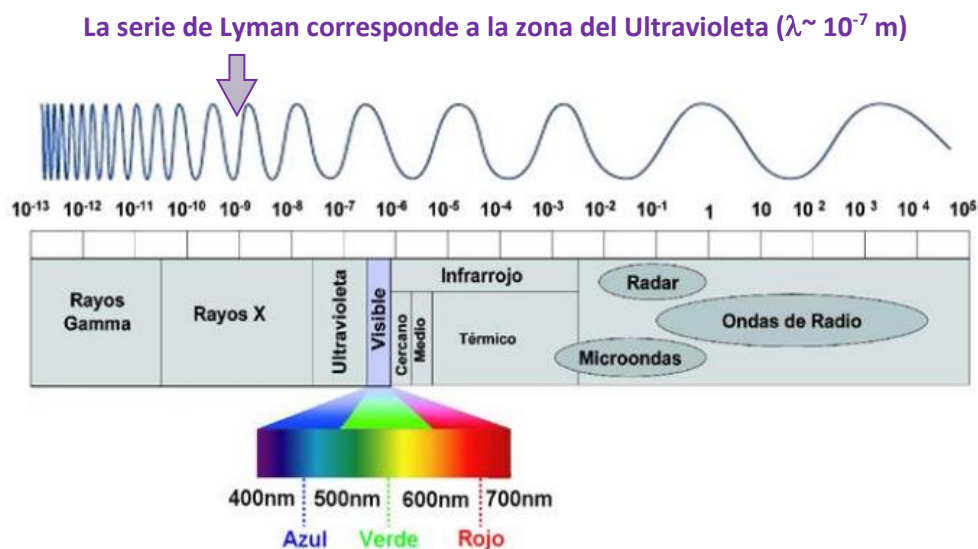
Por otro lado, frecuencia y longitud de onda son inversamente proporcionales, siendo la constante de proporcionalidad C , la velocidad de la luz ($C = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

$$\Delta E_{(n=2 \rightarrow n=1)} \quad \nu = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; \lambda = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Delta E_{(n=3 \rightarrow n=1)} \quad \nu = 2,9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; \lambda = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Delta E_{(n=4 \rightarrow n=1)} \quad \nu = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}; \lambda = 9,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

...



Nos piden expresar los resultados como λ en nm y en Å y para la frecuencia en cm^{-1} :

$$1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ Å} \Rightarrow \lambda_{(n=2 \rightarrow n=1)} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 122 \text{ nm} = 1,22 \cdot 10^3 \text{ Å}$$

En la práctica se utiliza otra forma de expresar la frecuencia, directamente calculada como $1/\lambda$, en el ejemplo de esta primera transición sería:

$$\nu_{(n=2 \rightarrow n=1)} = 1/1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \nu_{(n=2 \rightarrow n=1)} = 8,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 8,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Una forma más directa para realizar estos cálculos, es empleando la ecuación de Balmer, donde R es la constante de Rydberg ($R = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$):

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) m, n \in \mathbb{N} \quad m > n$$

Las series de Lyman, Balmer y Paschen corresponden a aquellas con $n=1, 2$ y 3 respectivamente. Entonces con esto se obtiene:

- **Serie de Lyman**
 - $m=2$ $\lambda=121,5 \text{ nm}$ $\nu=8,26 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$
 - $m=3$ $\lambda=102,5 \text{ nm}$ $\nu=9,75 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$
 - $m=4$ $\lambda=97,2 \text{ nm}$ $\nu=1,03 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}$

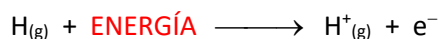
Ultravioleta
- **Serie de Balmer**
 - $m=3$ $\lambda=656,1 \text{ nm}$ $\nu=1,52 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$
 - $m=4$ $\lambda=486 \text{ nm}$ $\nu=2,06 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$

Visible
- **Serie de Paschen**
 - $m=4$ $\lambda=1874,6 \text{ nm}$ $\nu=5,33 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$

Infrarrojo

d) Calcule la energía de ionización del átomo de H, expresada en kJ/mol a partir del diagrama del ítem b)

La energía de Ionización corresponde al proceso:



Es la energía que hay que entregar a un electrón en su estado basal para que se separe infinitamente del núcleo. Para calcularla, podemos emplear la fórmula de Balmer, ya que este valor de energía será igual a la energía liberada en el proceso opuesto, en que un e^- se une a un catión $\text{H}^+_{(g)}$ para dar un $\text{H}_{(g)}$

(es decir, corresponderá al decaimiento de un e^- desde un nivel m , donde $m \rightarrow \infty$ hasta el nivel $n=1$). Entonces, aplicando la fórmula de Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R = 1,097 m^{-1}$$

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot R = 2,18 \cdot 10^{-18} J$$

Esta corresponde a la energía de ionización para un átomo de H.

$$EI = 1312,75 \text{ kJ/mol}$$

e) Encuentre en tablas o en internet el valor experimental de la energía de ionización del átomo de H. Exprésela en eV y en kJ/mol. Compare con los valores obtenidos en el cálculo anterior.

En tablas se encuentra que el valor de EI para el H es de 1312 kJ/mol

Problema 2

a) Escriba el número atómico (lo puede buscar en una tabla periódica), la configuración electrónica, el número de electrones totales y los probables electrones de valencia de los siguientes elementos: helio, nitrógeno, litio, sodio, magnesio, circonio, silicio, cobre y oro.

La Tabla periódica es una disposición de los elementos químicos en forma de tabla ordenados por número atómico (número de protones), por su configuración de electrones y sus propiedades químicas. Este ordenamiento muestra tendencias periódicas que se discutirán a lo largo de esta Unidad.

Para los elementos mencionados en este ejercicio podemos buscar en la tabla periódica el número atómico (número de protones), el cual es igual al número de electrones, ya que estamos considerando elementos neutros.

Tabla periódica de los elementos

Legenda de bloques de configuración electrónica:

- s: Bloque s (elementos 1 y 2 de cada periodo)
- p: Bloque p (elementos 13-18 de cada periodo)
- d: Bloque d (elementos 3-10 de cada periodo)
- f: Bloque f (elementos 14-16 de cada periodo)

Notas:

- * 1 kg/mol = 96.485 eV
- * Todos los elementos tienen un estado de oxidación imparejo en 0.
- * Los estados de oxidación de los elementos 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138 son predicciones.
- * Los números atómicos de los elementos 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138 son predicciones.

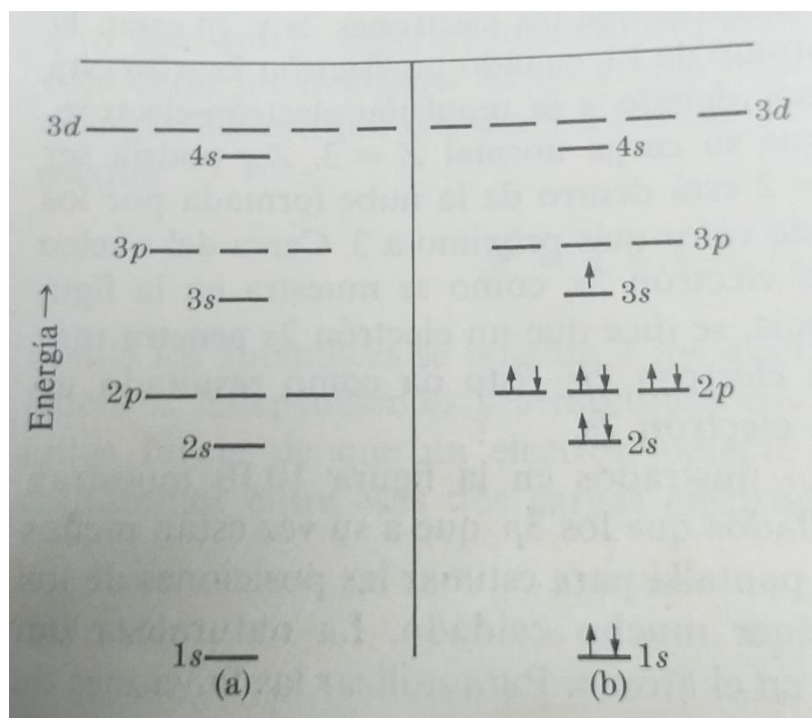
Original file: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table_large-es.svg

Entonces, comencemos:

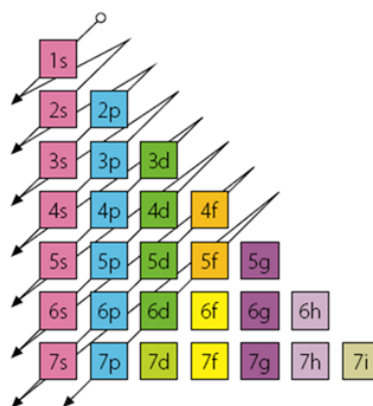
- i) Helio, He: número atómico (Z) = 2, número de electrones = 2
- ii) Nitrógeno, N: Z = número de electrones = 7
- iii) Litio, Li: Z = número de electrones = 3
- iv) Sodio, Na: Z = número de electrones = 11
- v) Magnesio, Mg: Z = número de electrones = 12
- vi) Circonio, Zr: Z = número de electrones = 40
- vii) Silicio, Si: Z = número de electrones = 14
- viii) Cobre, Cu: Z = número de electrones = 29
- ix) Oro, Au: Z = número de electrones = 79

Ahora para escribir la configuración electrónica de estos elementos debemos primero definir qué información nos da la configuración electrónica: la configuración electrónica nos da la distribución de los electrones en los orbitales atómicos monoelectrónicos.

Como vimos en el Problema 1 en el caso de átomos monoelectrónicos, la energía de los orbitales atómicos sólo depende del número cuántico principal (n), por ello la energía de los orbitales 2s y 2p por ejemplo, es igual. Pero, cuando pasamos a considerar átomos polielectrónicos, debido a la existencia de repulsiones interelectrónicas, la energía orbital depende del número cuántico l . Consecuentemente, para determinar la configuración electrónica de los elementos químicos pedidos en el problema, necesitamos conocer como varía la energía de los orbitales atómicos con los valores de n y l . Este ordenamiento tiene en cuenta el apantallamiento, por lo cual ya hay que suponer que los átomos ya tienen cierto número de electrones. En la siguiente figura se muestra como varía la energía de los orbitales atómicos, en la cual se muestran niveles suficientes para contener hasta 30 electrones:



Ahora, en el caso de tener más electrones, podemos usar lo que se conoce como Regla de las diagonales, que dice cómo se van llenando los orbitales atómicos en átomos polielectrónicos.



Consecuentemente, en la siguiente tabla pueden verse las configuraciones electrónicas de los elementos pedidos en este problema:

Elemento	Z	Configuración Electrónica
He	2	$1s^2$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Li	3	$1s^2 2s^1$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Zr	40	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Au	79	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

Debe notarse que en los casos del Cu y del Au, parece haber excepciones en el llenado de los orbitales atómicos, ya que, por ejemplo la configuración electrónica del Cu es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ y no $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$. Esto se debe a que las capas d llenas o semillenas hacen que la configuración sea más estable o sea, de menor energía.

Ahora, para hallar cuales son los electrones de valencia de los distintos elementos, es decir aquellos que van a participar de la unión química, podemos escribir la configuración electrónica de cada elemento como la del gas noble más próximo, más una término restante que caracteriza a cada elemento. En el caso de los elementos del He al Si, esta configuración corresponde a la configuración de valencia (término rojo). En el caso del Cu y del Au, los electrones d y f forman capas llenas y no contribuyen a los electrones de valencia. En la siguiente tabla se muestra el número de electrones de valencia para los elementos considerados.

Elemento	Z	Configuración Electrónica	Número de electrones de valencia
He	2	$1s^2$	0
N	7	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	5
Li	3	$[\text{He}] 2s^1$	1
Na	11	$[\text{Ne}] 3s^1$	1
Mg	12	$[\text{Ne}] 3s^2$	2
Zr	40	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$	4
Si	14	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	4
Cu	29	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	1
Au	79	$[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	1

b) Escriba las configuraciones electrónicas de las siguientes especies: Ne, O^{2-} , K^+ y Ar ¿Qué especies, entre ellas, son isoelectrónicas?

En la siguiente tabla se muestran las configuraciones electrónicas pedidas:

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$

K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Ne y O^{2-} son isoelectrónicas, tienen la misma configuración electrónica, al igual que K^+ y Ar.

c) ¿Por qué la configuración electrónica del estado fundamental del átomo de litio es $1s^2 2s^1$ y no $1s^2 2p^1$? Compare con el caso del átomo de hidrógeno, en las configuraciones (excitadas) $2s^1$ y $2p^1$

La configuración electrónica del Li, como se vio en el punto a) es $1s^2 2s^1$ y no $1s^2 2p^1$ ya que en átomos polieletrónicos, como se discutió anteriormente, la energía de los orbitales atómicos depende del número cuántico n (al igual que en el átomo de H), y del número cuántico l. Entonces, la energía del orbital 2s es menor que la del orbital 2p, por lo cual la configuración electrónica de menor energía para el Li es $1s^2 2s^1$. Esto ya se discutió en el punto a, cuando se mencionó la Regla de las diagonales.

En el caso del átomo de H en el estado excitado, las configuraciones electrónicas $2s^1$ y $2p^1$ tienen la misma energía, ya que en el átomo de H hay un solo electrón, con lo cual no hay repulsiones interelectrónicas y la energía orbital sólo depende del número cuántico n.

Problema 3

En base a los números atómicos de los elementos estaño, argón, cloro y plomo, asigne los siguientes valores de radios atómicos a cada uno de esos elementos: 0,098; 0,099; 0,162 y 0,175 nm.

Primero debemos averiguar el Z de cada elemento:

$Z_{\text{Sn}} = 50$	$Z_{\text{Ar}} = 18$	$Z_{\text{Cl}} = 17$	$Z_{\text{Pb}} = 82$
Estaño	Argón	Cloro	Plomo

Es necesario mencionar al apantallamiento electrónico. Este es la reducción de la atracción coulombica experimentada por los electrones más alejados del núcleo producto de los electrones situados más cerca del núcleo y no por los de la misma capa.

El radio atómico varía en la tabla periódica:

A) Aumenta al bajar en el grupo: los electrones de valencia están situados en orbitales de mayor número cuántico principal creciente. Esto implica que esos orbitales sean cada vez más grandes, y entonces que el electrón se encuentre más alejado del núcleo.

B) Aumenta de derecha a izquierda en el periodo (para elementos del bloque s y p): Los electrones están en la misma capa por lo que no apantallan, pero la carga nuclear aumenta porque aumenta en número de protones, y entonces los átomos son más compactos al ir de izquierda a derecha.

Por lo tanto, el orden de los radios es (agregamos al Si para poder vincular a todos los átomos):

Por estar en el Periodo 3: $r_{\text{Si}} > r_{\text{Cl}} > r_{\text{Ar}}$

Por estar en el Grupo IV: $r_{\text{Pb}} > r_{\text{Sn}} > r_{\text{Si}}$

Juntando todo: $r_{\text{Pb}} > r_{\text{Sn}} > r_{\text{Cl}} > r_{\text{Ar}}$

Problema 4

Ordene las siguientes especies en orden creciente de radio en los casos en que ello sea posible:
Para ello utilizaremos los conceptos del Problema 3.

a) Li^+ , Li, He

Entre Li^+ y Li: Li^+ tiene 2 e^- y 3 protones, y Li tiene 3 e^- y 3 protones, en consecuencia, la carga nuclear efectiva será mayor en Li^+ que en Li, por ende $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Li}}$

Li^+ y He: son isoelectrónicos, pero el Li^+ tiene un protón más en su núcleo. $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{He}}$

Para poder discernir cual tiene mayor radio entre Li y He, recurrimos nuevamente a un átomo extra que nos permita vincularlos: el H (comparte grupo con el Li, y periodo con el He). $r_{\text{He}} < r_{\text{H}} < r_{\text{Li}}$

Teniendo en cuenta estos razonamientos, el orden creciente de radios es: $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{He}} < r_{\text{Li}}$

b) O^{2-} , O

Teniendo en cuenta que al aumentar el número de e^- en el átomo de O, aumentan las repulsiones interelectrónicas, y la carga nuclear no es tan efectiva para retenerlos. En consecuencia, el radio del anión oxo será mayor que el del átomo de oxígeno.

$$r_{\text{O}} < r_{\text{O}^{2-}}$$

c) Li, I, O, Rb

Si tenemos en cuenta el Z de los elementos ($Z_{\text{Li}} = 3$, $Z_{\text{I}} = 53$, $Z_{\text{O}} = 8$, $Z_{\text{Rb}} = 37$), y el período en el que se encuentran podemos afirmar que:

- Li y O están en el mismo periodo (2), por lo tanto, $r_{\text{Li}} > r_{\text{O}}$

- Rb e I están en el mismo período (5), por lo tanto, $r_{\text{Rb}} > r_{\text{I}}$

No se puede establecer del todo el resto. Al comparar el Li con el I, el primero se encuentra más a la izquierda de la tabla, mientras que el segundo se encuentra en un período mayor. No existe un criterio que permita conocer a priori el tamaño relativo de estos átomos. A su vez, depende también de cómo haya sido determinado el radio experimentalmente. Valores experimentales: Li = 157pm (radio metálico con nro. de coordinación 12), I = 133pm (radio covalente).

d) O^{2-} , I

Son elementos de distinto grupo y período y además uno de ellos es un anión y el otro es un átomo neutro. No existe un criterio que se pueda aplicar para determinar a priori cual presentara mayor radio. Los valores experimentales son $O^{2-} = 140\text{pm}$, I = 133pm

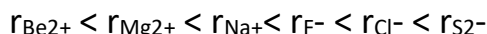
e) Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Be^{2+} , S^{2-} , Na^+

	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	Be^{2+}	S^{2-}	Na^+
Z	12	9	17	5	16	23
Periodo	3	2	3	2	3	3
Grupo	2	17	17	2	16	1

Tengamos en cuenta los siguientes puntos:

- Todos los iones alcanzan la configuración electrónica de sus gases nobles más cercanos
- Si el ion tiene carga positiva, entonces el radio disminuye con respecto al átomo neutro. Si la carga es negativa, entonces el radio aumenta.
- el $r_{Be^{2+}}$ será el menor por encontrarse en el menor periodo y grupo. (Be y Mg comparten grupo)
- El $r_{Mg^{2+}} < r_{Na^+}$ ya que el Z_{ef} será mayor para el catión de mayor carga. (Na y Mg comparten periodo)
- El $r_{F^-} < r_{Cl^-}$, ya que al estar en el mismo grupo, Cl está en un mayor periodo.
- El $r_{S^{2-}} > r_{Cl^-}$, ya que si bien están en el mismo periodo, el Z_{ef} es menor en el ion de carga 2- que en el de carga 1-.

A partir de esas premisas anteriores obtenemos el siguiente orden creciente de los radios de estas especies:



Problema 5

Indique justificando cómo varían en el grupo I (yendo del litio al cesio) las siguientes propiedades:

a) la primera energía de ionización.

El proceso a considerar es: $A(g) \longrightarrow A^+(g) + 1 e^-$

Disminuye al descender en el grupo. Experimentalmente puede determinarse por espectroscopia atómica. Al bajar, si bien aumenta la cantidad de e^- entre el núcleo y el e^- de valencia (apantallamiento, σ), también aumenta la carga del núcleo (Z), observándose que la carga nuclear efectiva ($Z_{ef} = Z - \sigma$) se incrementa levemente. Sin embargo, como el electrón más externo se encuentra en un orbital de mayor energía y a mayor distancia al núcleo, la energía necesaria para que el electrón se desprenda es menor.

b) el radio iónico del ion M^+ .

Aumenta al descender en el grupo. Al igual que en los átomos al completarse los niveles de energía los e^- se ubican en orbitales cada vez más externos al pasar de un período al siguiente.

c) la energía de unión electrónica.

El proceso a considerar es: $A(g) + 1 e^- \longrightarrow A(g)^-$

Disminuye en módulo (se hace cada vez más cercana a 0) al descender en el grupo. Como el e^- que se une al átomo se encuentra cada vez más lejos del núcleo, la estabilización que se produce es menor y por lo tanto se libera menos energía.

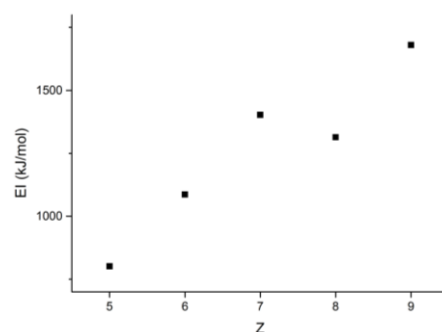
Problema 6

Los valores experimentales de la primera energía de ionización (EI) y la energía de unión electrónica (EUE) de los elementos no metálicos del segundo período se muestran en la siguiente tabla:

	EI / KJ mol ⁻¹	EUE / KJ mol ⁻¹	Configuración electrónica		
			1s	2s	2p
B	801,0	-27,0	2	2	1
C	1086,4	-121,9	2	2	2
N	1402,3	7,0	2	2	3
O	1313,9	-141,0	2	2	4
F	1680,0	-328,0	2	2	5

a) Explique en términos de la configuración electrónica que la EI de C es mayor que la de B. ¿Es esto extrapolable a todos los pares de elementos?

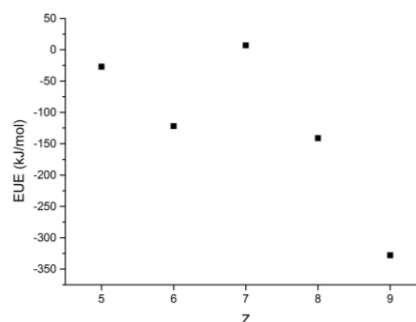
La mayor energía de ionización (EI) del C puede explicarse en la mayor carga nuclear efectiva que sienten los electrones de valencia del C en comparación a los del B (2s 2p). Hay casos que no pueden ser explicados con este modelo simple, como son el N y O (ver ítem b).



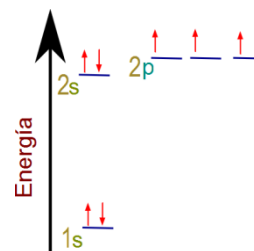
b) Explique por qué la EI de N es mayor que la de O.

Se observa experimentalmente para el N que la energía de ionización presenta un máximo dentro del periodo, y lo mismo ocurre para la **energía de unión electrónica (EUE)**. Dicho efecto está relacionado con un balance entre las atracciones electron-núcleo y las repulsiones interelectrónicas.

Una posible explicación es en base a la observación que la configuración electrónica del N es particularmente estable



comparada a las que tienen un e^- más o uno menos. Si se analiza en más detalle la configuración electrónica del N, se observa que el subnivel 2p se encuentra semilleno, alcanzando el máximo en la multiplicidad de spin (regla de Hund). Tanto la pérdida como la ganancia de un e^- por parte del átomo N, implicara una pérdida de estabilidad y por lo tanto más energía para que se produzca.



c) Analizando estos resultados, ¿qué opina de la frase “la EI aumenta hacia la derecha en un período”?

En función de esto podemos decir que la frase “La EI aumenta hacia la derecha en un período” es una expresión general que describe correctamente casi todos los casos. Pero como no considera las interacciones entre los spines de los electrones (efecto de repulsión interelectrónica), presenta excepciones

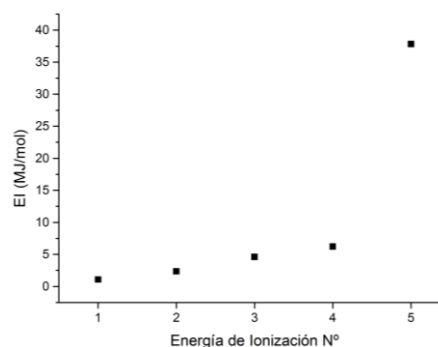
d) En el laboratorio usted calculó las energías de ionización para los elementos del segundo período. Compare los valores obtenidos con los valores tabulados y discuta las diferencias.

Elemento	EI tabulada kJ mol^{-1}	EI calculada kJ mol^{-1}	ΔEI kJ mol^{-1}
Li	520,0	510,4	9,6
Be	899,1	779,4	119,7
B	801,0	686,6	114,4
C	1086,4	1047,0	39,4
N	1402,3	1349,8	52,5
O	1313,9	1141,4	172,5
F	1680,0	1486,7	193,3

En todos los casos se observa que el valor calculado es siempre menor al experimental. A su vez para el O y el F, la diferencia es bastante mayor que para el resto de los elementos, esto puede deberse a que el grado de aproximación que se realiza en cada cálculo depende del número de electrones.

e) Busque en tablas (puede encontrarlas en la página web de la materia) los valores de las EI sucesivas para el carbono (hasta la quinta). Justifique la tendencia.

En el gráfico se observa un aumento casi lineal de las EI hasta el cuarto electrón y que en la quinta se produce un gran salto. Esta última corresponde a quitar uno de los electrones del nivel 1s que ya se encuentra completo, y por lo tanto se requiere de mucha energía ya que se trata de una configuración electrónica muy estable.



Problema 7

Decida si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas justificando brevemente sus respuestas:

a) En el orden de llenado de los orbitales deben tenerse en cuenta, además de las energías orbitales, las repulsiones interelectrónicas.

Verdadero. El llenado de orbitales sigue el principio de construcción y el de exclusión de Pauli. Los electrones se ubican en orbitales diferentes de igual energía, de manera tal de estar lo más separados posible entre sí (todos con el mismo spin). Esto se debe a la repulsión entre cargas iguales (un electrón que tiene carga negativa con otro electrón que obviamente también tiene carga negativa). Al incrementarse aún más el número de electrones con que vamos llenando los orbitales, ya no es posible ocupar orbitales diferentes, entonces se ubicarán apareando spines (principio de máxima multiplicidad de spin)

Ejemplo: llenando orbitales p

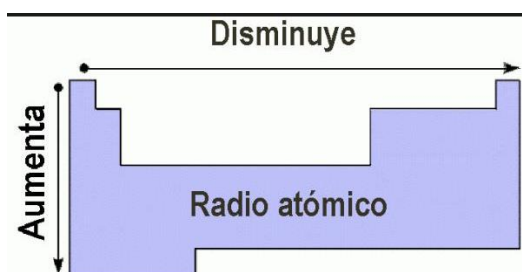
con 2 electrones: 

con 3 electrones: 

con 5 electrones: 

b) El radio atómico del potasio es menor que el del litio

Falso. Ambos elementos pertenecen al grupo de los metales alcalinos. El K se encuentra en el período 4 y el Li en el 2. El K tiene dos niveles electrónicos completos más que el Li y por lo tanto un mayor radio. El esquema siguiente muestra cómo varía esta propiedad periódica en grupos y períodos de la tabla periódica:



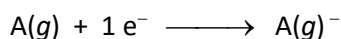
Cuando bajamos en un grupo (columna) de la tabla periódica si bien aumenta la carga nuclear efectiva (Z), el número de electrones adicionados con respecto al elemento anterior del mismo grupo aumenta en una capa completa (a veces 8 electrones, si no hay orbitales d, y 18 electrones si los hay); siendo el efecto de añadir nuevas capas electrónicas predominante con respecto al del aumento de Z, por lo que los electrones se distancian cada vez más del núcleo atómico y el radio atómico es mayor cuando bajamos en un grupo.

c) Las E.U.E. disminuyen de izquierda a derecha en la tabla periódica.

Falso. En un mismo período las EUE (Energía de Unión Electrónica, definidas negativamente) aumentan de izquierda a derecha **en módulo** ya que aumenta la carga nuclear efectiva en esa dirección porque aumenta el número de protones en el núcleo más rápido que el efecto de apantallamiento de carga nuclear que ejercen los electrones más internos sobre los externos.

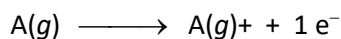
d) Los aniones tienen siempre radios iónicos mayores que los cationes del mismo elemento.

Verdadero. Cuando se agrega un electrón al átomo para formar un anión:



las repulsiones interelectrónicas aumentan y los electrones se separan más entre sí.

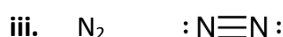
Al perderse un electrón a partir del átomo para formar un catión:



las repulsiones interelectrónicas disminuyen y hay un mayor número de cargas positivas que negativas, por lo que los electrones restantes se acercan más al núcleo y el radio disminuye.

Problema 8

a) Describa el enlace que une los átomos de las siguientes moléculas empleando el modelo de Lewis: F_2 , O_2 , N_2 , CO , CN^{-} , NO .



b) Indique cuáles de ellas tendrán un momento dipolar permanente.

Aquellas que presentan un momento dipolar permanente son iv, v y vi. Estas son las moléculas heteroatómicas y, por ende, los átomos que las componen presentan diferentes electronegatividades.

c) Identifique entre ellas moléculas isoelectrónicas. ¿Qué puede decirse acerca de sus estructuras de Lewis?

iii, iv y v son isoelectrónicas y presentan la misma estructura de Lewis.

Ejercicios 9 y 10 – Introducción

En estos dos problemas, nos acercaremos a la estructura y geometría de un conjunto de especies, a partir de los modelos de Lewis y de Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de Valencia (TREPEV), respectivamente. Como veremos durante el curso, el conocimiento de la estructura molecular es de gran importancia para interpretar o incluso predecir algunas propiedades que presentan los compuestos químicos.

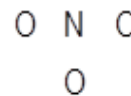
Estos dos modelos nos permiten rápidamente poder tener una primera idea de algunas características estructurales de las moléculas. El modelo de Lewis nos da información sobre cómo se disponen los electrones externos alrededor de los átomos que las conforman, y los enlaces entre ellos. No podremos explicar cuál es la forma de una molécula con una estructura de Lewis; para ello, usaremos la TREPEV como un primer modelo sencillo. Tampoco podremos explicar cómo se forma un enlace o cómo se comparten los electrones entre átomos. Otros modelos nos permitirán acercarnos más a esto.

Veamos como pensar estos problemas a través de un par de ejemplos, que nos darán la pauta general para armar una estructura de Lewis y predecir la geometría molecular.

Estructuras de Lewis

Ion nitrato – NO₃⁻

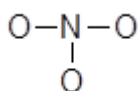
- Primero, definimos cuál será el átomo central de la molécula, al cual se enlazarán los demás átomos (que llamaremos terminales). Por lo general, el central es el átomo menos electronegativo. Disponemos al átomo central en el centro, y los terminales a su alrededor.



- Luego debemos contar los electrones (externos) involucrados en la estructura (o sea, sumar los electrones de valencia de todos los átomos involucrados). Si la especie es un ion, hay que sumarle o restarle el número de cargas que tenga, teniendo en cuenta si es un anión (carga negativa) o un catión (carga positiva). ¿Cómo contamos electrones de valencia? Es conveniente mirar las configuraciones electrónicas externas de los átomos involucrados.

	Electrones
N: 1s ² 2s ² 2p ³	5
O: 1s ² 2s ² 2p ⁴	6.3=18
Carga total: -1	1
Total:	24

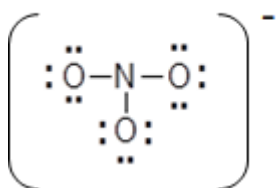
- Ahora debemos determinar la conectividad. Conectamos el átomo central a los terminales con un enlace simple en cada caso.



Asignamos 2 e⁻ por enlace simple. Quedan 24 - 2 × 3 = 18 electrones

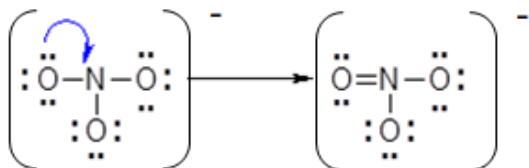
(Notemos que los electrones son representados todos con el mismo símbolo. Así indicamos que los electrones son indistinguibles. No marcamos al enlace rodeándolo con un círculo o nada similar; al estar entre O y N ya entendemos que une a esos dos átomos. Sí podemos reemplazar este par de puntos por una línea, para simplificar el esquema.)

- Agregamos los electrones sobrantes a la estructura, primero a los átomos más electronegativos, y después al átomo central. Siempre buscamos cumplir con la regla del octeto, es decir, tratamos de que cada átomo llegue a tener 8 electrones alrededor.



6 e⁻ para cada oxígeno, ya distribuimos los 24.

- Una vez que ya agotamos los electrones, si aún no llegamos a cumplir el octeto para todos los átomos involucrados, podemos formar enlaces dobles o triples con esos pares de electrones que agregamos.



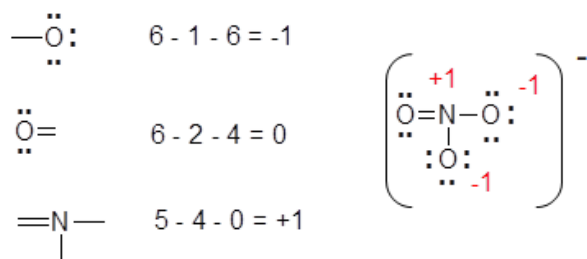
En la estructura anterior, el N no cumplía con la regla del octeto, aunque los O, sí. Al mover un par de e⁻ de un oxígeno para formar un enlace doble, tanto el N como los O llegan al octeto.

- Hay algunos casos donde hay más de una posible estructura de Lewis que cumpla con el octeto. Definimos la carga formal para un átomo:

$$CF = \#e_{\text{valencia}}^- - \#e_{\text{libres}}^- - \#enlaces$$

La suma de las cargas formales de los átomos de una especie tiene que ser igual a la carga total de esa especie. Una estructura de Lewis óptima será aquella que consiga cumplir con la regla del octeto y minimizar (en el sentido de acercar a 0, no de hacer más negativa) las cargas formales de los átomos. También es preferible que las cargas formales vayan de acuerdo a la electronegatividad de los átomos (cargas formales negativas sobre los más electronegativos, y cargas formales positivas sobre los menos electronegativos).

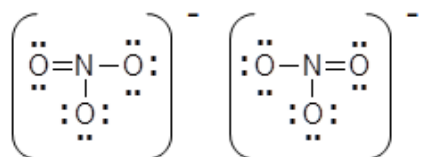
En general, formar enlaces múltiples sirve para disminuir las cargas formales. Los elementos del período 3 o mayores pueden expandir su octeto para minimizar la carga formal.



En este caso, las cargas formales son bastante cercanas a 0. Además, las cargas formales negativas están sobre los átomos de O, y la positiva corresponde al N.

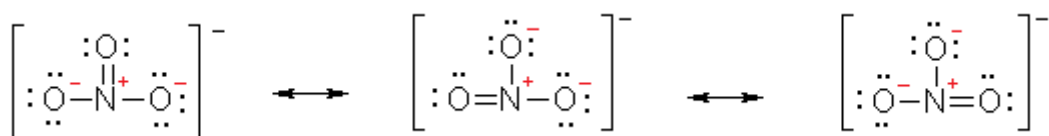
7. En muchos casos, más de una estructura de Lewis es posible para una misma especie. En ese caso, diremos que cada una de esas descripciones contribuye a un híbrido de resonancia. Las configuraciones resonantes solo difieren en la localización de sus electrones, y no en la conectividad de los átomos (cuando varía la conectividad de los átomos se trata de isómeros).

Ninguna de ellas por sí sola representaría a toda la especie. Sus contribuciones al híbrido pueden ser equivalentes o no. Esto suele manifestarse a partir de información experimental (que no podemos predecir con Lewis). Pero en general, cuanto más óptimas sean las estructuras (según el criterio de la carga formal), mayor será su contribución.



Esta es la estructura del NO_3^- después del paso 6. Acá podríamos haber elegido el O de la izquierda, de la derecha o el de abajo para formar un enlace doble con el N, sin ninguna razón para preferir uno por sobre el otro.

Desde el punto de vista químico, los tres O y los tres enlaces son equivalentes. Esto lo señalamos representando al ion nitrato como el híbrido de resonancia dado por las tres estructuras a continuación, que tendrán igual contribución (mostramos también las cargas formales en rojo, que son siempre las mismas, sólo que sobre diferentes átomos):



Estructuras de Lewis - resumen

1. Definir el átomo central de la molécula.
2. Determinar el número de electrones de valencia del sistema.
3. Se unen los átomos con el central con enlaces simples.
4. Si sobran electrones se agregan como pares libres, respetando la regla del octeto.
5. Si no se completa el octeto de algún átomo se forman enlaces dobles o triples.
6. Considerar cargas formales. Minimizarlas. Añadir enlaces para expandir octeto (átomos del 3er período para abajo).
7. Considerar posibles estructuras de resonancia.

Geometría molecular: TREPEV ---- Polaridad molecular

Este método permite, bajo ciertos supuestos, predecir geometrías y ángulos de enlace en moléculas simples. Está basado en que las regiones de mayor densidad electrónica (que la teoría llama pares de electrones) alrededor de un átomo central se ubican lo más alejadas posible en el espacio, de manera de minimizar la repulsión electrónica entre ellas. Esto determina una geometría o distribución electrónica, que nos permitirá deducir una geometría molecular. La distribución electrónica indica cómo se distribuyen los pares de electrones alrededor de un átomo, mientras que la geometría molecular depende de la disposición espacial de los átomos en una molécula.

Un par de electrones involucrado en un enlace entre átomos será un par enlazante, mientras que un par libre es aquel que no. Desde el punto de vista de la TREPEV, un enlace doble o triple cuenta como sólo un par enlazante. Para refinar la predicción de geometrías y ángulos de enlace, es necesario considerar que la repulsión electrostática entre grupos sigue el orden:

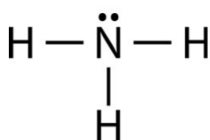
par libre/par libre > par libre/par enlazante > par enlazante/par enlazante,

y eso causará distorsiones respecto a los ángulos de enlace predichos por la teoría.

Amoníaco – NH₃

1. Primero, escribir la estructura de Lewis, e identificar al átomo central (¡eso ya lo hicimos para el problema anterior!). Si hay varias estructuras de resonancia, elegir una: la geometría molecular debería ser la misma para todas.
2. Contar cuántos pares de electrones (pares totales) hay alrededor del átomo central, cuántos libres y cuántos enlazantes (recordar que totales = libres + enlazantes).
3. Determinar la distribución electrónica, que estará dada por la cantidad de pares *totales*, considerando que se alejan lo más posible en el espacio.

Pares e ⁻ totales	2	3	4	5	6
Distribución electrónica	Lineal	Triangular	Tetraédrica	Bipiramidal trigonal	Octaédrica
Ángulos de enlace aprox.	180°	120°	109,5°	120° ecuatorial, 90° axial	90°



2) Alrededor del N:

1 par libre

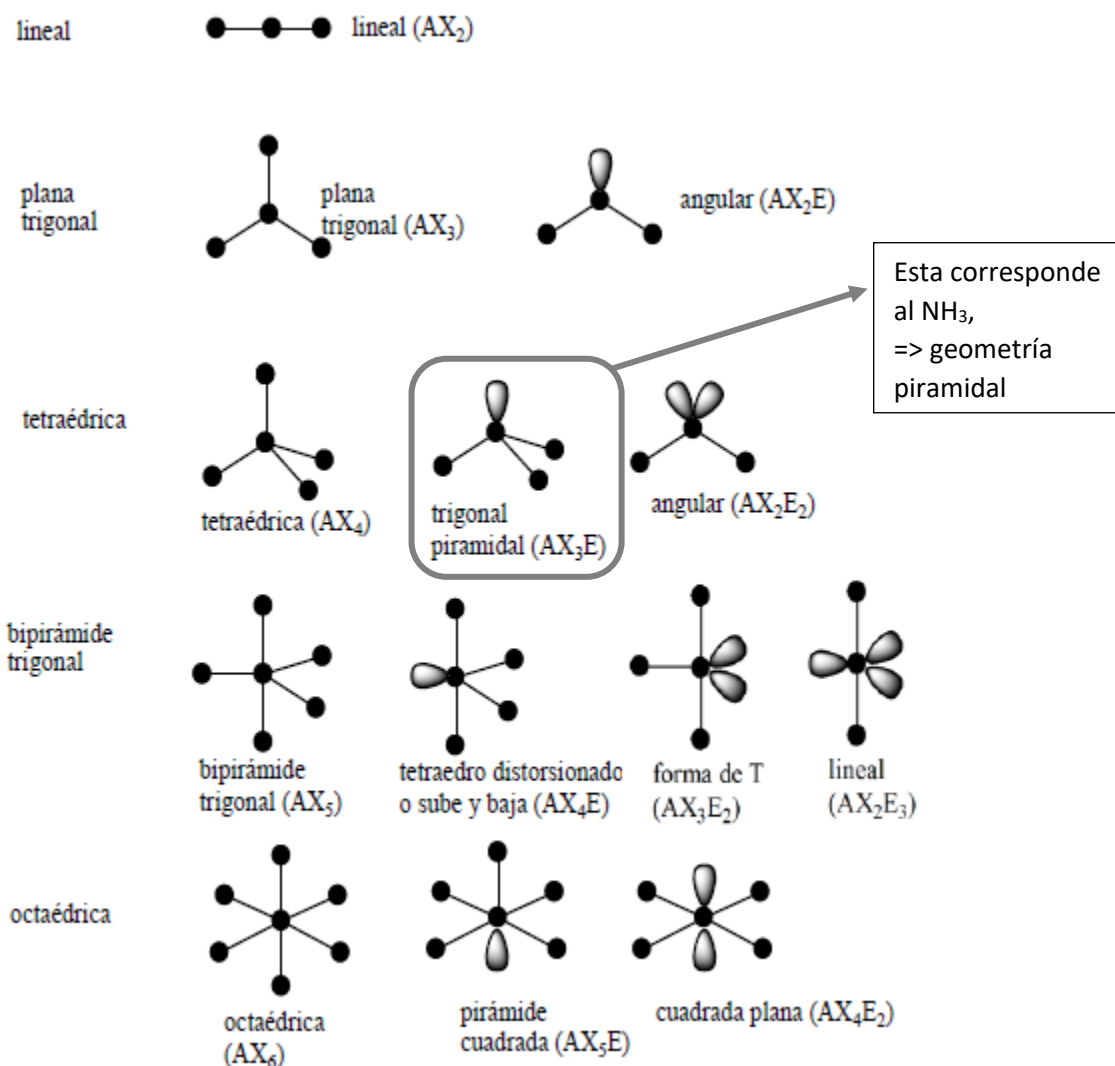
3 pares enlazantes

=> 4 pares totales



3) Distribución electrónica:
tetraédrica

4. Identificar cuántos de estos pares están asociados a enlaces con otros átomos (pares enlazantes), ya que estos determinarán la geometría molecular. Podemos usar la siguiente imagen como referencia (figura 9 de la Unidad 2), que nos muestra las geometrías moleculares más habituales. A es el átomo central, X indica la cantidad de ligandos o átomos enlazados a él (X sería el número de pares enlazantes, también), y E es el número de pares libres. Podemos notar que si no hay pares libres, geometría molecular y electrónica coinciden.



5. Con lo que hicimos hasta ahora, ya determinamos cuál será la forma de la geometría molecular. TREPEV nos permite también predecir los ángulos entre enlaces, a partir de consideraciones geométricas (no podremos predecir longitudes de enlace u otros factores geométricos). Si hay pares libres, estos introducen una distorsión en los ángulos de enlace, porque el efecto repulsivo que causan es mayor que el de un par enlazante.

En este caso, el par libre del N genera una mayor repulsión sobre los pares enlazantes que estos entre sí, alejándolos del par libre y achicando el ángulo de enlace. Podremos predecir que el ángulo de enlace será menor a $109,5^\circ$. Experimentalmente, estos ángulos H-N-H son de 107° , con lo que nuestra predicción fue correcta.

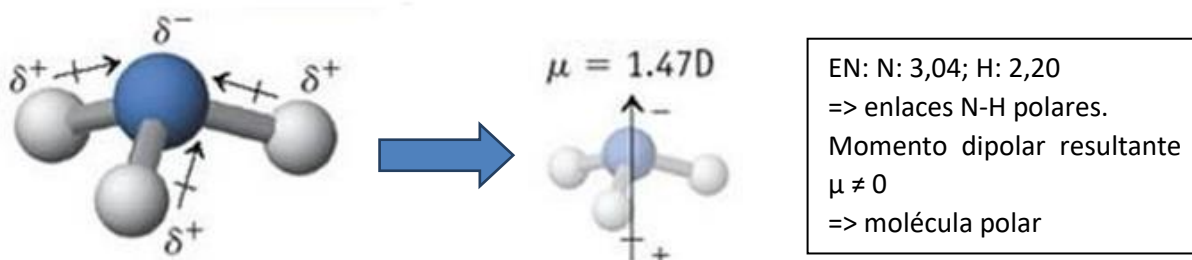
Polaridad molecular

Conocer la geometría molecular nos permite saber si una molécula es polar o no. Esto no es una consecuencia de TREPEV, si no, una aplicación de este modelo. Que una molécula sea polar quiere decir que haya una asimetría en la distribución de cargas eléctricas en la molécula, aun cuando la carga total sea neutra. Si dos átomos tienen diferentes electronegatividades, el más electronegativo atraerá más los electrones del enlace hacia sí, creando una zona de densidad de carga negativa alrededor suyo, y una zona de densidad de carga positiva alrededor del otro.

Para que una molécula no sea polar, puede pasar que no haya enlaces polares (todos los átomos son iguales o con electronegatividades muy similares), o que considerando todas las polaridades de enlaces (concretamente, los momentos dipolares), estas se cancelen entre sí. Esto puede pensarse como dos personas que tiran de lados opuestos de un objeto: si hacen la misma fuerza, y están en una línea, el objeto no se moverá. Pero si en vez de estar en línea, están formando un ángulo, el objeto sentirá una fuerza neta. Entonces, la geometría será determinante para saber si los momentos dipolares de los enlaces resultan en un dipolo neto o no.

También podríamos decir que dos personas que hacen distinta fuerza de cada lado moverán al objeto. Si los átomos enlazados al central son distintos, habrá que tener en cuenta esa asimetría a la hora de determinar la polaridad. La presencia de átomos terminales desiguales también puede distorsionar los ángulos de enlace, añadiendo una complicación extra a la hora de predecir la polaridad.

- Para determinar la polaridad de la molécula, consideramos si los enlaces entre átomos son polares o no, a partir de sus diferentes electronegatividades. Si hay enlaces polares, tenemos que corroborar que no se anulen entre sí. (Notemos que, en general, esto podría suceder para moléculas simétricas alrededor del átomo central, sin pares electrónicos libres).



En este caso, N es mucho más electronegativo que H. Entonces, los tres enlaces N-H serán polares. Como hay un par de electrones libres, y ningún enlace que compense la suma de momentos dipolares de ese lado, la resultante neta será distinta de cero y la molécula de amoníaco será polar (podríamos imaginar que no se compensa lo que “tiran para arriba” los tres enlaces N-H, en el dibujo).

TREPEV y polaridad molecular - resumen

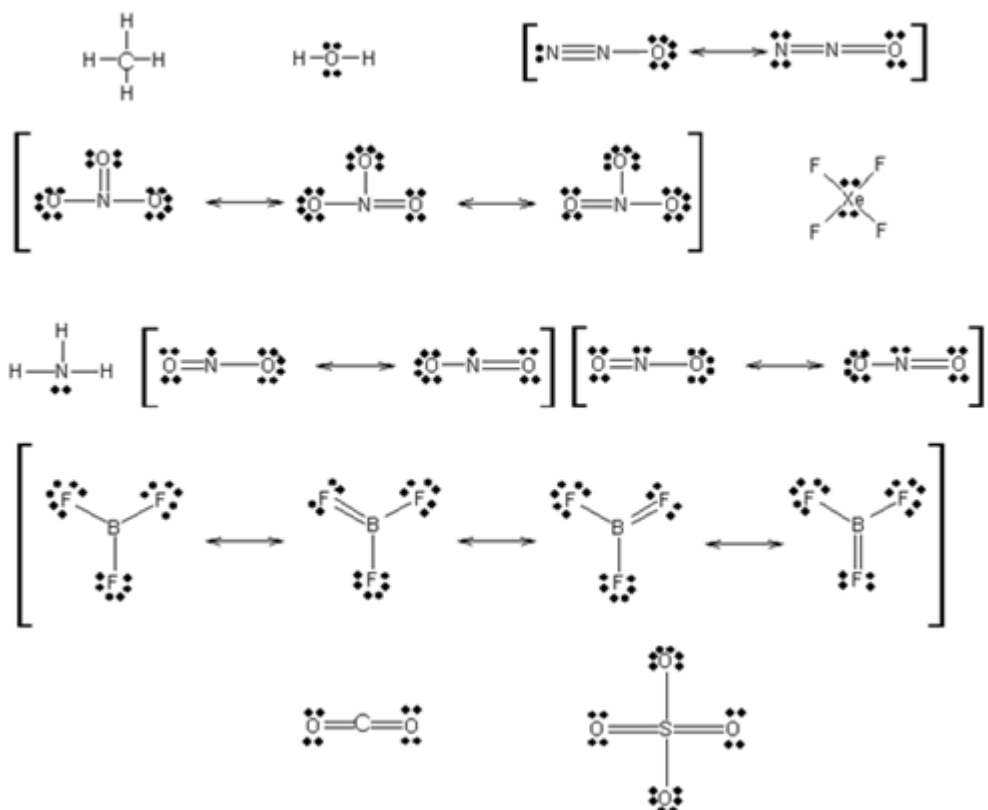
- Hacer la estructura de Lewis, definir el átomo central.
- Contar pares de electrones libres y enlazantes alrededor del átomo central.
- Determinar la distribución electrónica a partir del número de pares totales.
- Determinar la geometría molecular considerando la distribución electrónica y los pares enlazantes.
- Predecir ángulos de enlace, considerando distorsiones por pares libres.
- Buscar enlaces polares, teniendo en cuenta los diferentes átomos involucrados.
- Verificar si se cancelan al sumar los momentos dipolares (molécula no polar) o no (molécula polar), considerando la geometría molecular.

Problema 9 (Estructuras de Lewis)

En la página de la materia encontrará una guía de cómo pensar este problema y algunos ejemplos resueltos. Procure resolverlo para el resto de las especies.

Para el siguiente conjunto de especies: CH_4 , H_2O , N_2O , NO_3^- , XeF_4 , NH_3 , NO_2 , NO_2^- , BF_3 , CO_2 ,

a) Describa los enlaces empleando estructuras de Lewis. Cuando corresponda, utilice las estructuras en resonancia que considere necesarias.



Faltan un par de estructuras de resonancia para el N_2O , CO_2 (¿cómo podrían ser? ¿contribuirán en igual medida que la dibujada al híbrido de resonancia?), y pueden tratar de buscar el número total de estructuras de resonancia equivalentes del SO_4^{2-} . También es recomendable practicar la asignación de cargas formales, por ejemplo, en las especies de N y O.

b) Indique en todos los casos si se cumple la regla del octeto. ¿Qué puede decirse de la estabilidad de los compuestos que no cumplen dicha regla?

El XeF_4 y el SO_4^{2-} tienen octeto expandido mientras que el NO_2 y el BF_3 presentan un octeto incompleto (el NO_2 , además, es una especie radical: presenta un electrón desapareado). Todos los compuestos son aislables. Particularmente el SO_4^{2-} es una especie muy estable; los demás reaccionan con agua.

Datos de color sobre esos compuestos: El XeF_4 fue el primer compuesto de gases nobles aislado (¡recién en 1963!), se obtiene calentando Xe y F_2 a 600K y 5atm. A temperatura ambiente es un sólido blanco que sublima a 115°C . El BF_3 se obtiene por reacción de B_2O_3 con HF. Tiende a formar compuestos, denominados aductos, con moléculas que tengan pares electrónicos libres (por ejemplo, NH_3). El NO_2 es un gas de color marrón que a bajas temperaturas reacciona con sí mismo para dar N_2O_4 (como se puede ver por ejemplo [aquí](#)). El sulfato es un ion presente en muchas sales comunes (por ejemplo, la leche suele tener sulfato ferroso como aditivo).

Problema 10

- a) Determine la geometría de todas las moléculas del Problema 9 utilizando el método de TREPEV.
- b) En base a la polaridad de los enlaces individuales, indique cuáles moléculas tendrán momento dipolar permanente.

Molécula	Pares totales	Pares libres	Pares enlaz.	Distribución electrónica	Geometría molecular	Momento dipolar
CH ₄	4	0	4	Tetraédrica	Tetraédrica	No
H ₂ O	4	2	2	Tetraédrica	Angular	Sí
N ₂ O	2	0	2	Lineal	Lineal	Sí
NO ₃ ⁻	3	0	3	Triangular	Triangular	No
XeF ₄	6	2	4	Octaédrica	Plana Cuadrada	No
NH ₃	4	1	3	Tetraédrica	Piramidal	Sí
NO ₂	3	1	2	Triangular	Angular	Sí
NO ₂ ⁻	3	1	2	Triangular	Angular	Sí
BF ₃	3	0	3	Triangular	Triangular	No
CO ₂	2	0	2	Lineal	Lineal	No
SO ₄ ²⁻	4	0	4	Tetraédrica	Tetraédrica	No

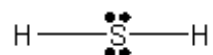
Algunas observaciones:

- Comparando N₂O y CO₂ podemos notar algunas similitudes. Las dos moléculas son lineales, y sus estructuras de Lewis son parecidas (diferiendo en las estructuras posibles de resonancias). Esto se relaciona con que son moléculas isoelectrónicas (tienen igual número de electrones). Sin embargo, una es polar y otra no, debido a que el óxido nitroso tiene dos átomos terminales distintos, uno de N y uno de O. El CO₂ es simétrico, con lo que los momentos dipolares de los enlaces se cancelarán, mientras que en el N₂O, no.
- Tanto NO₂ como NO₂⁻ son especies angulares, con la misma distribución electrónica triangular. Sin embargo, el ángulo no será el mismo en ambos casos. El dióxido de nitrógeno cuenta con un electrón desapareado (siendo este el “par” libre alrededor del átomo central), mientras que el ion nitrito tiene dos electrones libres. Esto hará que la repulsión e⁻ desapareado – par enlazante sea menor que la presente entre pares enlazantes o par libre y par enlazante. Entonces el ángulo de enlace O-N-O en NO₂ es mayor que el predicho de 120°, mientras que en NO₂⁻ es menor (los valores experimentales son de 134° y 115°, respectivamente).

Problema 11

La molécula de H_2S tiene un momento dipolar permanente de 0.97 Debye. En base a este dato, ¿puede obtenerse alguna información acerca de la geometría del H_2S ?

En un primer paso es necesario construir la estructura de Lewis de la molécula de H_2S :



A pesar de que el modelo de Lewis por si mismo no dice nada acerca de la geometría de las moléculas, el hecho de que $\mu \neq 0$ significa que los momentos dipolares de los dos enlaces H-S no se anulan entre sí. Por lo tanto, es imposible que la geometría molecular sea lineal.

Un modelo que aprendimos que si predice la geometría molecular es TREPEV. La geometría electrónica de dicha molécula es tetraédrica y por consiguiente la geometría molecular que predice este modelo es angular. Esto coincide con el hecho de que $\mu \neq 0$

Problema 12

Responda si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas justificando brevemente:

a) El modelo de Lewis predice que todas las moléculas son planas.

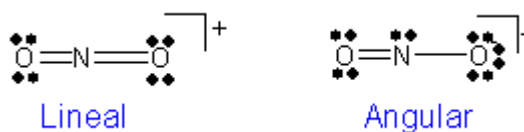
Falso. El modelo de Lewis no predice ni dice nada acerca de la estructura molecular, solo habla de la conectividad y de la ubicación de los electrones.

b) El modelo TREPEV no predice longitudes de enlace.

Verdadero. El modelo TREPEV predice únicamente geometría molecular y ángulos en moléculas o fragmentos moleculares con átomo central.

c) El modelo TREPEV predice que tanto el NO_2^+ como el NO_2^- son moléculas lineales.

Falso.



d) El modelo TREPEV puede predecir la estructura terciaria de una proteína.

Falso. TREPEV permite predecir la geometría molecular en torno a un átomo central, ósea la orientación local de cada átomo con los que esta unido directamente. No dice nada sobre el plegamiento espacial de una proteína.

e) La predicción del momento dipolar requiere el conocimiento de la geometría molecular.

Verdadero. Es necesario conocer la dirección y el sentido de los momentos dipolares de cada enlace para determinar si se anulan o no. Para ello es necesario conocer la geometría molecular

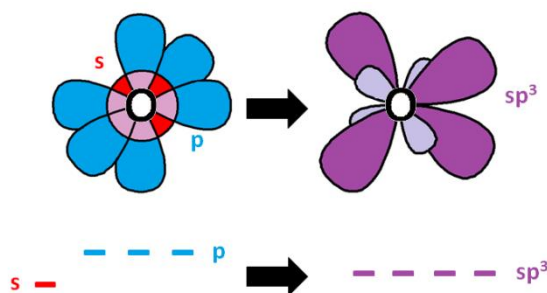
Problema 13 - Introducción

Teoría de enlace de valencia (TEV)

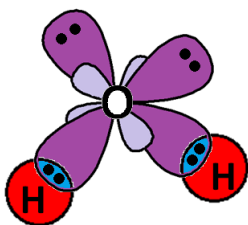
La teoría de enlace de valencia busca explicar el concepto de enlace químico teniendo en cuenta conceptos de mecánica cuántica, pero conservando las ideas presentes en el modelo de Lewis. Un enlace estará constituido por un par de electrones compartido entre dos átomos, y surge a partir del solapamiento de orbitales atómicos con un electrón cada uno.

Para analizar una especie en el contexto de esta teoría, debemos conocer su geometría (como ya hicimos, a partir de la TREPEV). La teoría de enlace de valencia se adapta a esa geometría ya conocida. Si es necesario, se combinarán orbitales atómicos del átomo central para formar orbitales híbridos equivalentes, que apunten en las direcciones necesarias del espacio.

Por ejemplo, si queremos aplicar el modelo a una molécula como el H_2O , con distribución electrónica tetraédrica, observamos que los orbitales atómicos del O no tienen la simetría adecuada. El orbital $2s$ es esférico, mientras que los tres orbitales $2p$ apuntan a lo largo de los ejes cartesianos, separados por un ángulo de 90° . Ninguno de estos da una “forma” de tetraedro. Pero si combinamos estos cuatro orbitales (a través de operaciones matemáticas que no hace falta desarrollar, lo único que nos importa es la forma final), obtendremos cuatro orbitales equivalentes sp^3 , distribuidos simétricamente alrededor del átomo de O. Siempre que combinemos orbitales obtenemos el mismo número que pusimos al principio: en este caso, un s más tres p nos dan cuatro sp^3 (y el nombre sp^3 hace referencia a qué orbitales combinamos para obtenerlos).



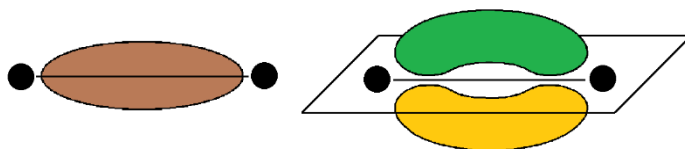
Para formar enlaces, consideramos ahora a los demás átomos en la molécula, y cómo se distribuyen los electrones. En el caso del agua, hay dos hidrógenos enlazados al oxígeno. Los átomos terminales no forman orbitales híbridos, porque no están restringidos por la geometría a su alrededor. Con un orbital de simetría adecuada (“apuntan” correctamente) solapan con los orbitales del átomo central. Por ejemplo, en el agua los hidrógenos solapan con su orbital $1s$ los orbitales sp^3 del oxígeno. Si fueran átomos del segundo período, podrían usar un orbital p adecuado para solapar y formar un enlace. Podemos representarlo gráficamente como sigue:



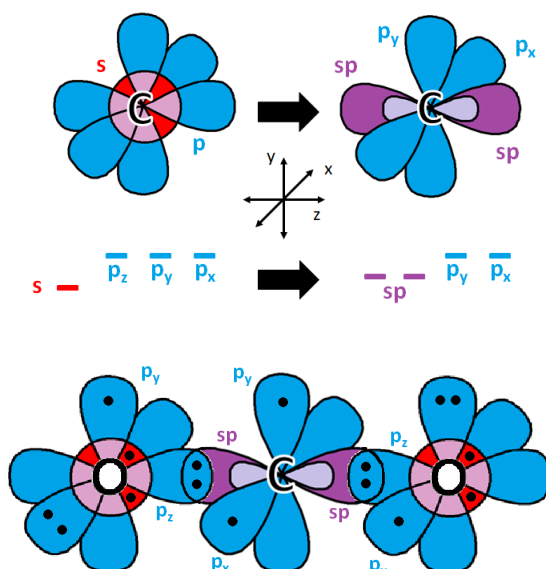
Por simplicidad, no dibujamos los lóbulos menores de los orbitales sp^3 .
 El oxígeno tiene 2 pares libres de e^- ; estos fueron asignados a 2 orbitales sp^3 .
 En los otros 2 orbitales asignamos 1 e^- de valencia del oxígeno. Estos se solapan con los orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno, con 1 e^- cada uno, para formar dos enlaces tipo σ . Entonces, esta molécula tiene 2 enlaces $\sigma_{\text{O}(sp^3)\text{-H}(1s)}$.

En este caso, todos los enlaces presentes son de tipo sigma, σ . Esto quiere decir que tiene una cierta simetría: simetría de rotación cilíndrica. Al girar sobre su eje, siempre se ven igual (es como si le clavara un palito a una salchicha a través del eje más largo. Cuando la hago girar, se ve igual. Es sigma con s de salchicha). Los enlaces σ se ubican sobre el eje que une los dos átomos en las puntas del enlace.

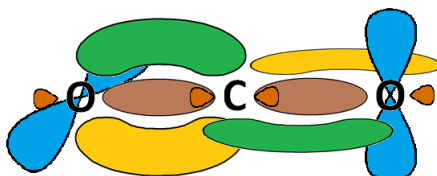
Puede haber también enlaces tipo π , π . Estos tienen simetría de rotación de 180 grados, o simetría de reflexión: respecto al plano nuclear (que contiene a los núcleos de los átomos), sus lóbulos son iguales arriba y abajo. Este plano nuclear también es un plano nodal para un orbital tipo π : ahí la densidad electrónica es cero. El orbital π es los dos lóbulos juntos, no uno o el otro (como un pan de panchos, que se divide en dos partes iguales que son el reflejo una de la otra, un plano los separa, pero el pan es las dos partes juntas, no una o la otra. Es π con p de pan de panchos). Los enlaces π se pueden formar por solapamiento de dos orbitales p, por ejemplo, que apunten para arriba y abajo del plano nuclear.



Por ejemplo, en el CO_2 , que tiene una geometría lineal, el átomo central de C formará dos orbitales híbridos sp, para que se distribuyen separados 180° apuntando en sentidos opuestos, a lo largo de, digamos, el eje z (es indistinto qué eje es, le damos un nombre para mayor claridad). Para formar estos orbitales híbridos combinamos el orbital $2p_z$ (porque es el que apunta a lo largo del eje z) con el 2s. Y los orbitales $2p_x$, $2p_y$ quedan sin combinar.



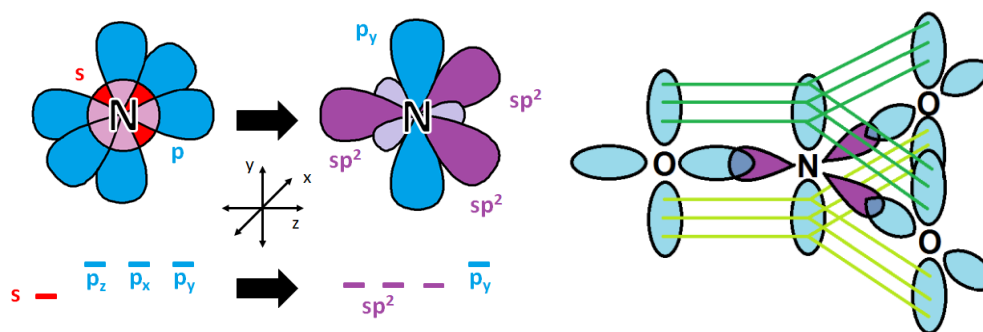
Distribuimos los electrones. El C tiene 4, uno en cada orbital sp y p. Los O tienen 6, dos en el orbital s (el de menor energía), uno en el p_z que solapará con un orbital sp del C, dos en un orbital p y uno en el otro. Ese orbital p puede solapar con un orbital p de orientación adecuada del C para formar un enlace π (da lo mismo si elegimos p_x o p_y en un O dado, siempre que elijamos el correspondiente p en el C).



Entonces ahora queda completa la descripción. Tenemos dos enlaces σ $\text{C(sp)}-\text{O}(2p_z)$, y dos enlaces π , π $\text{C}(p_x)-\text{O}(p_x)$ y π $\text{C}(p_y)-\text{O}(p_y)$ (o podemos decir 2 enlaces π $\text{C}(p)-\text{O}(p)$).

Podría pasar que más de dos orbitales con la forma adecuada está disponible para solaparse a la vez. Por ejemplo, si tuviéramos varios orbitales p adyacentes apuntando verticalmente respecto a un plano. En este

caso, todos esos orbitales se superponen a la vez, dando lugar a un enlace que no está centrado entre dos átomos. Los electrones presentes en ese enlace se dice que están deslocalizados. En general, esto va a estar relacionado a la aparición de estructuras de resonancia, intentando justificar por qué dos átomos son químicamente equivalente, como hace la resonancia. Esto sucede por ejemplo en el ion nitrato. Su geometría triangular nos indica que el nitrógeno forma tres orbitales híbridos sp^2 , dejando un p sin combinar:



En este caso, simplificamos al máximo el diagrama. Omitimos los orbitales que no forman parte de los enlaces. Podemos ver que los orbitales híbridos sp^2 solapan con orbitales p adecuados de los oxígenos para formar 3 enlaces $\sigma N(p)-O(p)$. Los orbitales p (digamos p_z , a lo largo del eje vertical respecto al plano del ion, que es triangular plano) de N y O están ubicados para solaparse entre sí, formando un enlace $\pi N(p)-O(p)$ deslocalizado sobre los cuatro átomos.

Problema 13

- a) En base a la geometría electrónica de cada una de las especies del Problema 9 asigne la hibridación del átomo central.
- b) Describa los enlaces en esos compuestos en términos de la teoría de enlace valencia, empleando los orbitales atómicos que considere adecuados. Indique en todos los casos número y tipo de enlaces, orbitales atómicos que los conforman, y presencia de pares libres, si los hubiera.

Especie	a) Hibridación del átomo central	b) Enlaces
CH_4	sp^3	4 $\sigma C(sp^3)-H(s)$
H_2O	sp^3	2 $\sigma O(sp^3)-H(s)$
N_2O	sp	1 $\sigma N(sp)-N(p)$, 1 $\sigma N(sp)-O(p)$, 2 $\pi N(p)-N(p)$
NO_3^-	sp^2	3 $\sigma N(sp^2)-O(p)$, 1 $\pi N(p)-O(p)$
XeF_4	sp^3d^2	4 $\sigma Xe(sp^3d^2)-F(p)$
NH_3	sp^3	3 $\sigma N(sp^3)-H(s)$
NO_2	sp^2	2 $\sigma N(sp^2)-O(p)$, 1 $\pi N(p)-O(p)$
NO_2^-	sp^2	2 $\sigma N(sp^2)-O(p)$, 1 $\pi N(p)-O(p)$
BF_3	sp^2	3 $\sigma B(sp^2)-F(p)$
CO_2	sp	2 $\sigma C(sp)-O(p)$, 2 $\pi C(p)-O(p)$
SO_4^{2-}	sp^3	4 $\sigma S(sp^3)-O(p)$, 2 $\pi S(d)-O(p)$

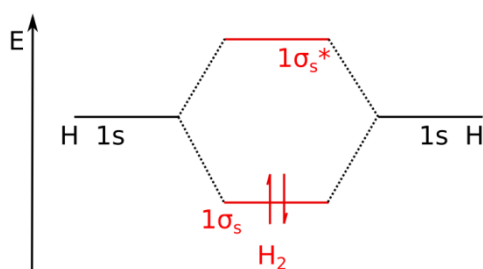
Problema 14

Considere las moléculas de H_2 y de H_2^+ . Utilizando el modelo de orbitales moleculares:

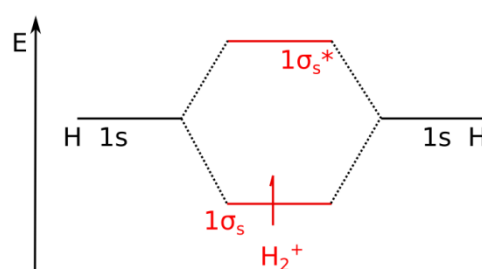
a) Construya los diagramas de energía correspondientes.

Para construir un diagrama de OM-CLOA (orbitales moleculares – combinación lineal de orbitales atómicos), desde un punto de vista teórico, debemos evaluar todas las combinaciones lineales (sumas y restas) de los orbitales atómicos. Sabemos, en general, que solo las combinaciones lineales de orbitales de energía similar son no nulas, y que a lo sumo tendremos pobladas las combinaciones de los orbitales poblados si los átomos estuvieran sueltos.

Recordemos, también, que los orbitales **siempre se llenan desde aquellos de menor energía hacia aquellos de mayor**.



Nro. e- (H_2) = 2



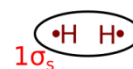
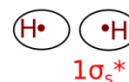
Nro. e- (H_2^+) = 1

(Nota: los orbitales moleculares son los que están representados en rojo. Las líneas negras, que indican la energía de los orbitales atómicos, sirven de ayuda memoria y para comparar la energía de entre orbitales atómicos y moleculares. Las líneas punteadas ayudan a recordar qué combinaciones lineales hicimos).

b) Dibuje los contornos de densidad electrónica para los orbitales involucrados. ¿Por qué se dice que son de tipo σ ?

Se dice que son de tipo σ , por definición, aquellos orbitales que tienen simetría rotacional (pueden ver esto escrito también como “simetría cilíndrica”, son expresiones equivalentes) en torno al eje internuclear.

(Esto quiere decir que si giro en torno al eje que atraviesa ambos núcleos, veo siempre lo mismo.)



c) Calcule el orden de enlace en ambos casos.

Por definición, $O.E. = \frac{1}{2} (n^{\circ}_{e^-, \text{enlazantes}} - n^{\circ}_{e^-, \text{antienlazantes}})$

Entonces, $O.E. (H_2) = \frac{2-0}{2} = 1$; $O.E. (H_2^+) = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$

d) Busque en tablas las longitudes y energías de enlace correspondientes y compare los valores entre sí, relacionándolos con el ítem c).

	H_2	H_2^+
Longitud de enlace (Å)	0,74	1,06
Energía de enlace (kJ / mol)	431	255

La longitud de enlace de H_2 es menor que la de H_2^+ . A su vez, la energía de enlace (definida como la energía necesaria para **romper** la unión química) de H_2 es mayor que la de H_2^+ . Ambas diferencias son consistentes con el hecho de que $O.E. (H_2) > O.E. (H_2^+)$, que permite inferir mayor estabilidad de H_2 respecto de H_2^+ . (Para ver un poco más al respecto, mirar el ítem g).

e) ¿Cuál es el comportamiento de H_2 y de H_2^+ en un campo magnético?

Algunos comportamientos de una molécula frente a un campo magnético están determinados por el espín electrónico (un número cuántico sin un verdadero análogo clásico). Este puede valer $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, lo que representamos como \uparrow o \downarrow en el diagrama de OMs.

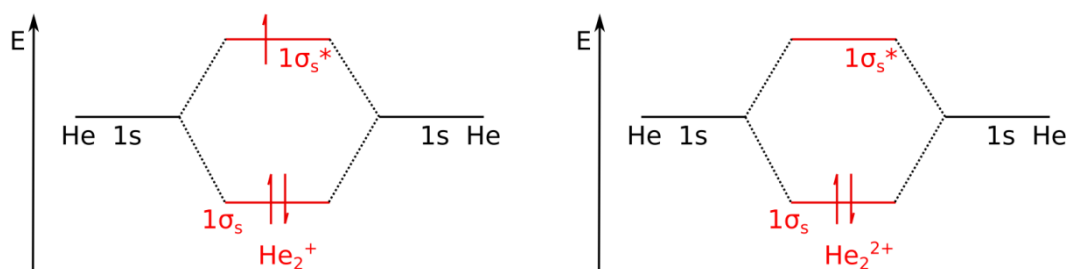
En general, si todos los electrones están apareados, la suma de todos los espines electrónicos es 0 y la molécula es levemente repelida por los campos magnéticos (prácticamente no interactúa). Este comportamiento se llama diamagnetismo. En cambio, si la suma de todos los espines electrónicos es $\neq 0$, la molécula será atraída por el campo, y hablamos de paramagnetismo.

En este caso, podemos ver que H_2 tiene solo 2 electrones que están apareados, y si sumamos los espines veremos que $-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow H_2$ es diamagnética.

En cambio, H_2^+ tiene solo 1 electrón desapareado, por lo que si sumamos los espines (el signo que elijamos es indistinto) tenemos $\frac{1}{2} \neq 0 \Rightarrow H_2^+$ es paramagnética.

f) ¿Para qué especies podría aplicarse el mismo (o similar) diagrama de OMs?

Dos especies con diagramas similares son He_2^+ y He_2^{2+} .



g) ¿Qué consecuencias tendría introducir electrones en el orbital antiligante del H_2 ?

Si miramos el gráfico de OMs del ítem a), podemos observar que el orbital antiligante tiene más energía que los orbitales atómicos cuya combinación lineal les da origen. De esto se desprende que, al agregar electrones ahí, la molécula perderá estabilidad (recordemos que, en términos energéticos, los estados de menor energía son más estables). Esto implica, en general, una mayor distancia y una menor energía de enlace. Tal resultado es consistente con que agregar electrones antiligantes disminuya el O.E.

Si agregáramos 2 electrones en el orbital antiligante, el O.E. sería 0, y la molécula no se formaría.

Problema 15

a) Utilizando el modelo de orbitales moleculares, analice y justifique las variaciones de orden, longitud y energía de enlace en la serie O_2 , O_2^- y O_2^{2-} .

Empecemos centrándonos en el Oxígeno molecular, O_2 . A diferencia del ejercicio anterior, aquí debemos construir el diagrama para una molécula diatómica homonuclear pero que posee electrones de valencia tanto s como p .

Recordemos que un conjunto de orbitales atómicos se mezclarán para formar Orbitales Moleculares si:

- Poseen energías parecidas.
- Poseen idéntica simetría.
- Presentan buen solapamiento.

En el Caso del O_2 , los orbitales atómicos de cada uno de los oxígenos que emplearemos serán los orbitales de valencia: teniendo en cuenta que la configuración electrónica del oxígeno es $CE(O) = 1s^2 2s^2 2p^4$, la valencia entonces está dada por los orbitales $2s$ y $2p$ (los cuales definen la Configuración Electrónica Externa, CEE).

Tenemos, finalmente, 4 orbitales a emplear por cada átomo de oxígeno: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, por lo que construiremos 8 orbitales moleculares (Recordar que si partimos de N_{OA} debemos obtener necesariamente N_{OM}).

Los orbitales moleculares los construiremos realizando las siguientes suposiciones y/o razonamientos:

- Los orbitales atómicos de tipo s están muy separados energéticamente respecto de los orbitales atómicos de tipo p por lo que no se mezclarán mutuamente. Esto implicará que el diagrama completo contendrá un “subdiagrama s ” y un “subdiagrama p ”
- Los orbitales p se mezclarán en combinaciones de 1 contra 1 debido a imposiciones de la simetría de los mismos: p_x con p_x , p_y con p_y , p_z con p_z . De esas combinaciones, sólo una se produce sobre el eje del enlace dando lugar a orbitales σ y σ^* , mientras que las restantes 4 se producen de forma transversal al enlace, formando orbitales de tipo π y π^* .
- El solapamiento de orbitales por vía σ es más eficiente que el solapamiento por vía π , con lo cual el desdoblamiento σ será mayor que el desdoblamiento π . En el diagrama, esto se traduce en que la distancia energética entre los orbitales σ y σ^* es mayor que la separación entre π y π^* .
- Cada átomo de oxígeno aporta 6 electrones al diagrama, por lo que una vez realizado el mismo colocaremos 12 electrones en total.

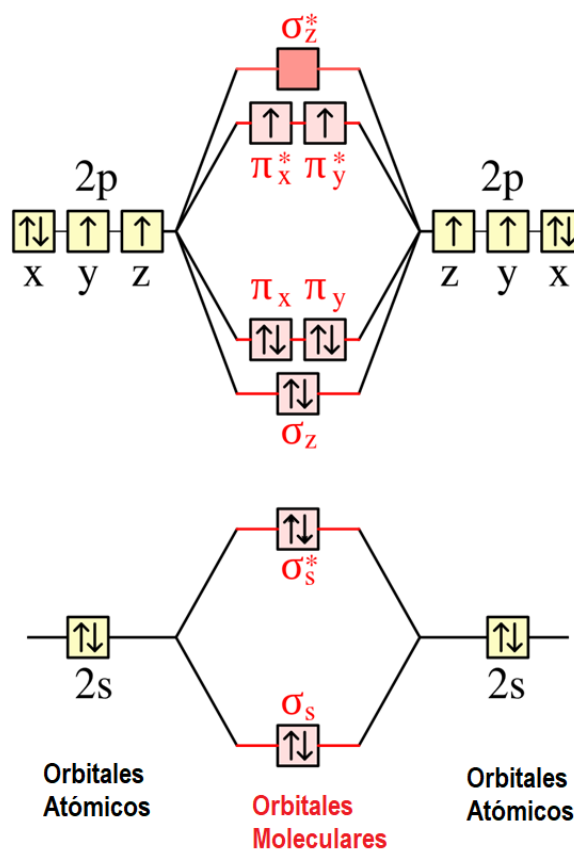


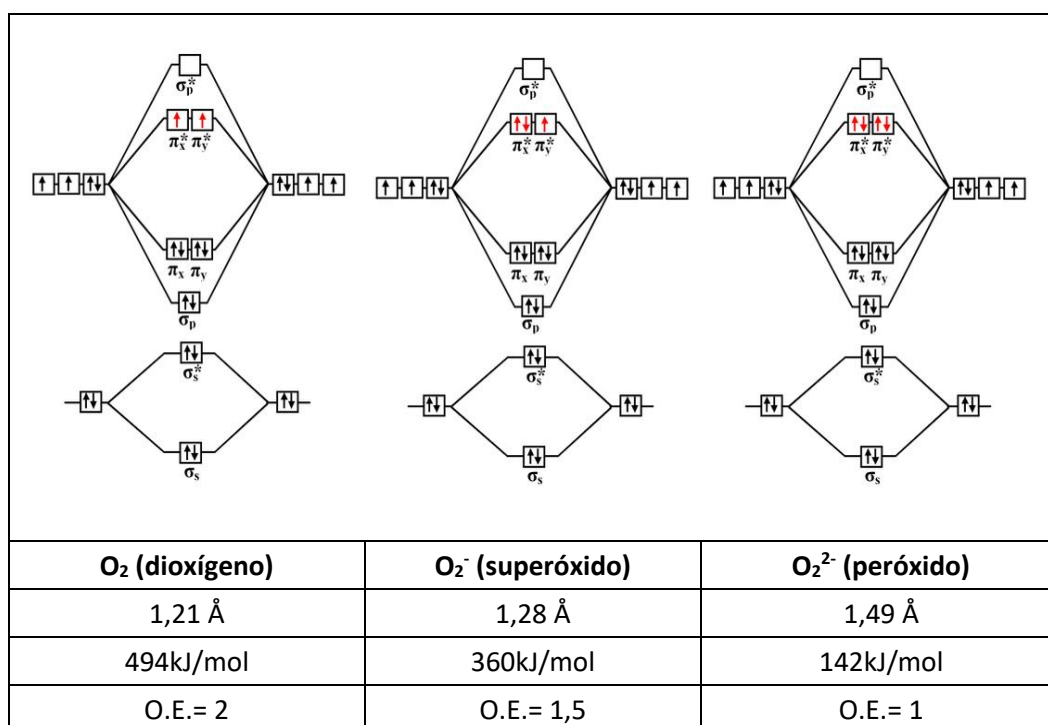
Diagrama de OM para el O_2

Al igual que lo realizado en el ejercicio anterior, el orden de enlace se calcula contando electrones en orbitales enlazantes y antienlazantes:

$$\text{O.E.} = (8 - 4) / 2 = 2$$

Con este resultado, recuperamos el famoso “doble enlace del oxígeno”.

A la hora de analizar el comportamiento del O_2 comparado al de las especies relacionadas superóxido (O_2^-) y peróxido (O_2^{2-}), tenemos el trabajo ya casi hecho. La única diferencia entre estas moléculas será la cantidad de electrones que poseen, con lo que cambiará el orden de enlace. La constitución del diagrama, los orbitales atómicos que se combinan y la identidad de los orbitales atómicos formados no cambiará respecto a O_2 .



Al aumentar la cantidad de e^- , estos se ubican en los orbitales π^* , lo que produce una disminución en el O.E. y por lo tanto la fuerza del enlace. Como consecuencia, la longitud del enlace O-O aumenta y la energía de enlace disminuye. Los datos presentados de distancias y energías de enlace son bibliográficos y sirven para mostrar cómo la teoría de orbitales moleculares permite predecir correctamente la tendencia en ambos parámetros experimentales.

b) En su estado fundamental, el O_2 es atraído por un campo magnético; sin embargo existe un estado excitado, denominado singulete, en el cual experimenta una leve repulsión por el campo. Justifique esta observación proponiendo una distribución de electrones adecuada para ambos estados.

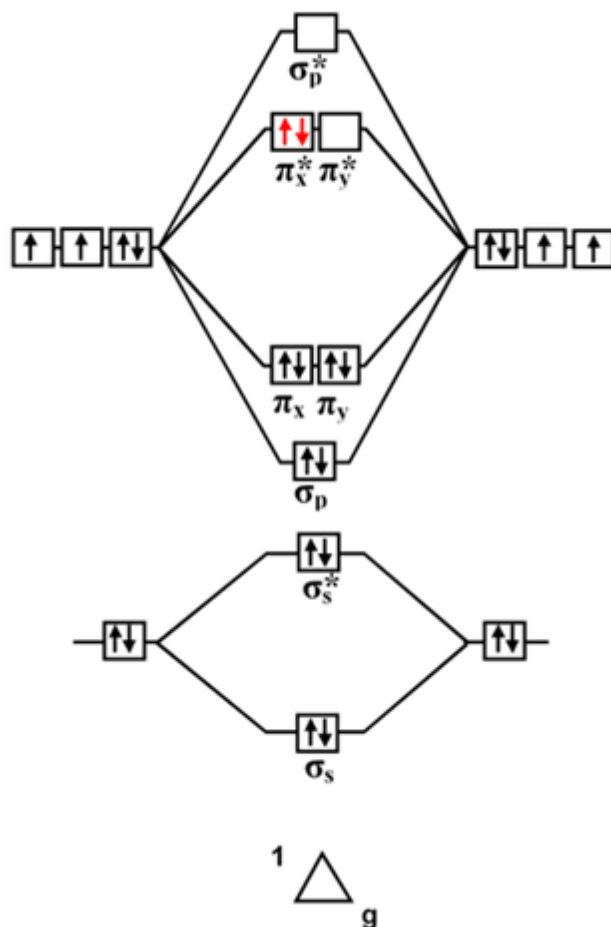
La configuración llamada “singulete” para O_2 , se presenta de múltiples formas, siendo la más estable la que se muestra a continuación, llamada $^1\Delta_g$ (**Nota:** Con lo aprendido en esta unidad, no tienes herramientas suficientes para saber el motivo de este nombre o por qué es el singulete excitado más estable! Estamos comentándolo en esta resolución)

Teniendo en cuenta que “el tipo” de orbitales moleculares llenos con electrones es el mismo que en el O_2 en su estado fundamental (en ambos casos tenemos 8 electrones en orbitales enlazantes y 4

electrones en orbitales antienlazantes), es de esperar que esta molécula posea un orden de enlace igual al de estado fundamental.

La diferencia fundamental radica en que en el oxígeno triplete (el estado fundamental visto en el ítem anterior) los electrones colocados en el orbital π^* están desapareados, y en el oxígeno singlete se encuentra apareados. Por esta razón, esperamos que el oxígeno triplete sea paramagnético mientras que este singlete será diamagnético.

Como datos de color adicionales, el O_2 singlete es una especie extremadamente reactiva. La generación de esta especie se encuentra ampliamente estudiada para el desarrollo de tratamientos frente al cáncer e infecciones resistentes a antibióticos. La diferencia de energía entre el 3O_2 y el 1O_2 es de 94,3 kJ/mol, lo que corresponde a una longitud de onda de 1270 nm (en el infrarrojo cercano).



c) ¿Podrían explicarse estos fenómenos en base al modelo de Lewis?

El paramagnetismo del O_2 no puede explicarse empleando estructuras de Lewis. Al construir la estructura de Lewis del O_2 los electrones no enlazantes quedan formando pares, por lo que no se puede predecir el carácter de biradical de la molécula ($S = 1$):



Este es un buen sistema para ejemplificar cómo, si bien las estructuras de Lewis resultan extremadamente poderosas para el químico por la facilidad con que se construyen y por cómo ayudan a determinar una imagen inicial de la descripción de los enlaces en una molécula, pueden no ser suficientes a la hora de describir o predecir ciertos fenómenos.

Construir la Estructura de Lewis del O_2 lleva muchísimo menos tiempo que el requerido para construir el diagrama de OMs. Para este último tuvimos que realizar múltiples suposiciones, analizar solapamientos y separación energética entre orbitales, hacer un cálculo de orden de enlace final y recién ahí llegamos al orden de enlace = 2, que es lo que predice una estructura de Lewis de manera mucho más veloz. ¿Dónde está la recompensa por haber invertido todo ese tiempo en la realización del diagrama de OMs? En que la cantidad de información obtenida es mucho mayor, como se muestra al tener presente que se predice el paramagnetismo observado experimentalmente para el O_2 .

Problema 16

Suponiendo que el ion CN^- tiene orbitales moleculares similares a los de una molécula de N_2 , esquematice el diagrama de energías y determine el orden de enlace. Tenga en cuenta que las energías de los orbitales atómicos de C y N son distintas.

En este problema se nos pide realizar el diagrama de Orbitales Moleculares de una molécula diatómica tal y como hicimos anteriormente. La novedad es que esta molécula es **heteronuclear**.

¿En qué afecta esto? En primer lugar, al emplear diferentes átomos debemos ser cuidadosos analizando los orbitales que involucrarán cada uno en la formación de OMs, ya que no tienen por qué ser los mismos.

La regla general es que los átomos formarán el enlace químico a partir de los electrones de valencia y consecuentemente, a partir de los orbitales en los que estos se encuentren.

En el caso del ión cianuro, CN^- , los orbitales de valencia de los átomos son:

$\text{CE}(\text{C}) = 1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$ Orbitales con electrones de valencia: $2s$ y $2p$.

$\text{CE}(\text{N}) = 1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow$ Orbitales con electrones de valencia: $2s$ y $2p$.

El tipo y la cantidad de orbitales atómicos que emplearán los átomos será la misma: la construcción del diagrama implicará el uso de 4 orbitales atómicos aportados por cada átomo, que en ambos casos serán de tipo $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.

¿Dónde está la diferenciación de los mismos? En dos factores:

- La cantidad de electrones que aportará cada átomo a la molécula será diferente.
- La energía de los orbitales atómicos será diferente.

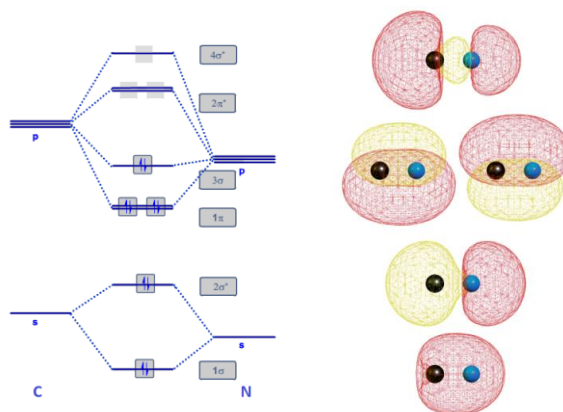
De estos factores, el segundo es el más problemático... ¿Cómo sé de manera relativa, el posicionamiento energético de los orbitales del C respecto a los del N? La respuesta está en la Electronegatividad de ambos átomos.

Como regla general, **la electronegatividad de un átomo define la posición energética de sus orbitales frontera**. De ese modo, un átomo más electronegativo poseerá sus orbitales frontera a menor energía que un átomo menos electronegativo.

Ejemplo: El F es más electronegativo que el H, por lo que los orbitales $2p$ del F (su frontera) se encontrarán energéticamente debajo del orbital $1s$ del H (su frontera).

Los niveles de energía de los orbitales del N se encuentran por debajo en energía que los del C debido a su mayor electronegatividad. Esto significa que la contribución de los O.A. del N es mayor a los orbitales atómicos enlazantes y los O.A. del C contribuyen en mayor proporción a lo O.M. antienlazantes. Esto puede verse en el diagrama de OM, que queda descripto de la siguiente manera.

$$O.E. = \frac{8-2}{3} = 3$$

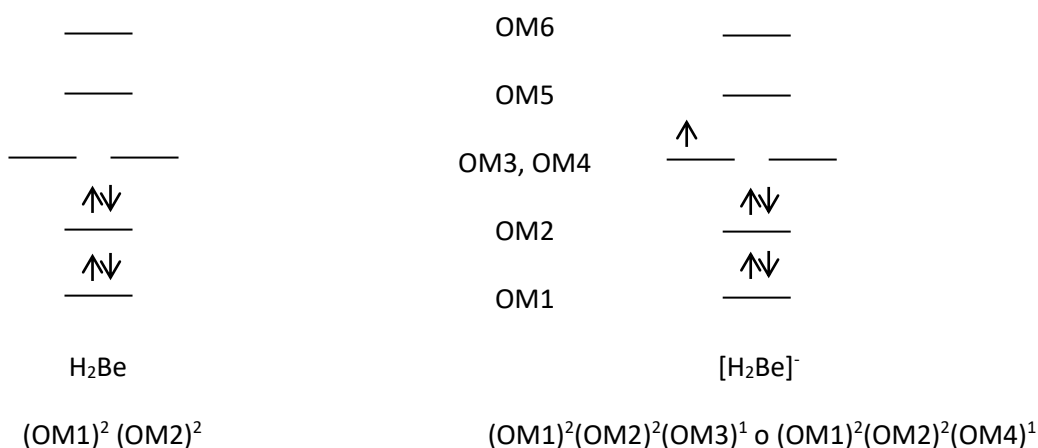


Problema 17

Dada la molécula de H_2Be , cuyo diagrama de OM -construido a partir de los OA 1s de los átomos de H y de los OA 2s y 2p del átomo de Be- se esquematiza en la figura de la derecha:

a) Indique la ocupación de los OM y escriba la configuración electrónica de H_2Be y de $[\text{H}_2\text{Be}]^-$

En este ejercicio se nos pide la ocupación de los OM y la configuración electrónica de una molécula poliatómica de más de dos átomos. Pero a no preocuparse demasiado, porque el principio de construcción para determinar el orden de llenado es el mismo al empleado hasta ahora. Hay que tener en cuenta que en el diagrama del ejercicio, la ubicación de los OM no es casual. Abajo están los de menor energía y hacia arriba se ubican en orden creciente de energía. Otra cosas importante a tener en cuenta es que en el enunciado nos aclaran que los OM fueron construidos con los OA 1s del H, 2s y 2p del Be. Esto implica que debemos contemplar solamente los electrones de valencia para el H y para el Be. Es decir un total de 4 e⁻, uno por cada H y dos por el Be. Entonces la ocupación de los OM y la configuración electrónica queda de la siguiente manera:



b) ¿Podría hablar de enlaces localizados entre pares de átomos?

Al construirse los OM como una combinación lineal de los OA, la idea de unión covalente entre pares de electrones deja de ser estrictamente válida. Y como podemos observar por la forma de los OM, se encuentran distribuidos entre todos los átomos de la molécula. Por lo que hablar de enlaces localizados entre pares de átomos también deja de tener una validez estricta.

c) Indique el comportamiento magnético de las dos especies.

H_2Be es diamagnética al tener todos los pares de electrones apareados. Mientras que $[\text{H}_2\text{Be}]^-$ es paramagnética, al tener un electrón desapareado.

Problema 18

La figura siguiente describe el diagrama de OM para la molécula de H_2O construido a partir de los orbitales atómicos del átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno

a) Indique si c/u de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa, justificando brevemente:

i) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2$ representa al estado fundamental de la molécula de H_2O .

Verdadero. En este caso los OM se construyen como suma de los OA 1s, 2s y 2p del O y 1 s de H. Por lo que se contemplan 10 e^- , 8 e^- por el O y uno por cada H teniendo en cuenta el principio de construcción.

ii) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1$ representa al estado fundamental de la especie $(H_2O)^-$

Falso. Representa al estado fundamental de la especie $(H_2O)^+$.

iii) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1 (4a_1)^1$ representa un estado excitado de la molécula de H_2O

Verdadero. La cantidad de electrones corresponde a la especie neutra y además un electrón se encuentra en un OM de mayor energía ($4a_1$) mientras que el OM ($1b_1$) de menor energía no está completo.

b) Indique cuál o cuáles de las especies anteriores es paramagnética.

De las especies mencionadas anteriormente tanto $(H_2O)^+$ como $(H_2O)^-$, al tener un electrón desapareado son paramagnéticos. Mientras que el estado excitado del punto iii puede ser paramagnético si los dos electrones de los OM superiores están con espines paralelos, o diamagnético si los espines están apareados.

c) Analice la naturaleza del orbital $1a_1$.

Como se puede observar en el esquema, la contribución fundamental del OM ($1a_1$) es la del OA 1s del átomo de O, mientras que no hay una contribución significativa de los OA 1s de los dos H o de los otros OA del O. Esto se señala gráficamente con la ausencia de una línea que conecte a estos OA con el OM. Además queda también marcado por la forma esférica del OM, prácticamente idéntica a la del OA 1 s del O.

Problema 19

Responda si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique brevemente.

a) El concepto de resonancia es una idea muy importante en el modelo de OM.

Falso. Hemos visto que existen algunos modelos sencillos para tener descripciones aceptables de los enlaces covalentes. En particular, el Modelo de Lewis, de origen electrostático, identifica una unión química con un par de electrones compartidos entre dos átomos e introduce la “regla del octeto”. Sin embargo, como todo modelo, presenta limitaciones. Por ejemplo, las distancias de enlace entre el C y el O son equivalentes para el ión CO_3^{2-} , por lo cual una única estructura de Lewis con enlaces no

equivalentes no resulta una descripción aceptable. Estos casos pueden salvarse (es decir, se aplica una corrección al modelo) introduciendo el concepto de resonancia, mediante el cual se considera que la estructura real es una “mezcla” de todas las posibles estructuras de Lewis. Por otra parte, en el modelo de OM, los OMs se construyen como combinación lineal de los OA de todos los átomos que forman parte de la molécula (los OM se encuentran distribuidos en toda la molécula), la idea de unión covalente asociada a pares de electrones deja de ser estrictamente válida y el concepto de resonancia no es necesario en este contexto.

MORALEJA: OM no necesita y no considera la corrección del concepto de resonancia. Es mezclar peras con manzanas.

b) La deslocalización de OM es debida a la existencia de muchos híbridos de resonancia.

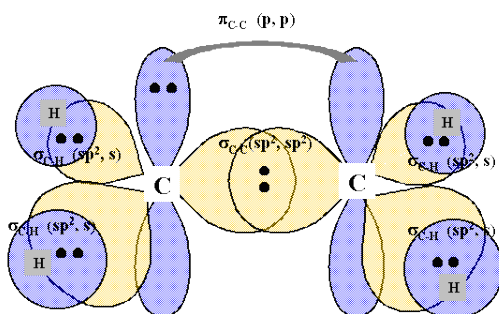
Falso. En el ítem a) ya abordamos que el concepto de resonancia no tiene lugar en la teoría de orbitales moleculares. En la aproximación OM-CLOA, es posible generar enlaces químicos que provienen de OM deslocalizados, es decir, extendidos a regiones de la molécula que involucran varios átomos. Así, la deslocalización proviene de la combinación lineal de OA de todos los átomos, y no tiene nada que ver con los híbridos de resonancia.

c) La geometría octaédrica del SF_6 se puede justificar asignando una hibridación sp^3 al átomo de azufre.

Falso. Antes de contestar específicamente lo que se nos pregunta, conviene repasar en qué consiste la hibridación. Por definición, un orbital atómico híbrido es una combinación lineal de orbitales atómicos correspondientes a un mismo átomo. La hibridación NO determina la geometría de una molécula y solamente permite justificarla en el contexto del modelo de enlaces de valencia. Dicho esto, veamos: si el átomo de azufre tuviera una hibridación sp^3 , la geometría electrónica sería tetraédrica y no octaédrica como sí ocurre en el SF_6 . Para ello, es necesario asignarle una hibridación sp^3d^2 al átomo central de azufre. No debemos olvidar que la cantidad de orbitales que hibridan debe coincidir con la cantidad de enlaces sigma que formará ese átomo (6 en este caso).

d) La geometría plana del etileno ($H_2C=CH_2$) se puede justificar suponiendo hibridación sp^2 para los átomos de carbono.

Verdadero. En este caso, si cada C hibrida como sp^2 , puede con ese orbital híbrido formar un enlace sigma C-C y dos enlaces σ C-H (uno con cada hidrógeno, ver figura). Asimismo, el orbital p libre de cada C se utiliza para formar un enlace π C-C. Así, se tiene una doble ligadura C=C, como se ve en la figura.

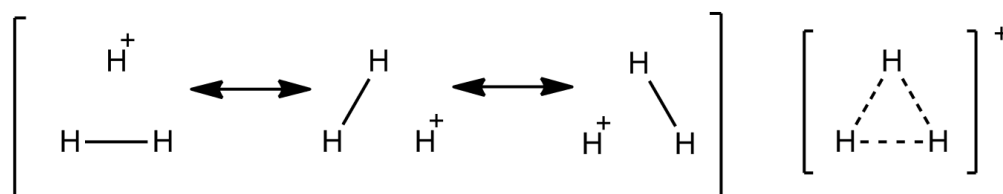


Problema 20

Puede describirse la geometría del ión H_3^+ ubicando los 3 núcleos de H en los vértices de un triángulo equilátero compartiendo un único par de electrones entre ellos. A partir de esta información:

- a) ¿Puede describir el enlace entre los 3 núcleos con un solo par de electrones empleando el modelo de Lewis? ¿Mejora su descripción empleando estructuras de resonancia?

No es posible describir la estructura del H_3^+ a partir de una única estructura de Lewis con un par electrónico.



- b) Escriba la función de onda del OM ligante por analogía con el caso de la molécula de H_2 , como combinación lineal de los OA 1s de los tres átomos de H. ¿Qué ventajas presenta este tratamiento con respecto al modelo de Lewis con resonancia?

Al ión H_3^+ es posible describirlo por orbitales moleculares porque, como los OM son una combinación lineal de OA, puede involucrar varios átomos intervinientes, incluyendo casos de deslocalización de electrones, sin necesidad de considerar un enlace químico entre dos átomos. El concepto de resonancia tampoco es necesario en este contexto. Otros ejemplos: benceno, B_2H_6 (diborano)

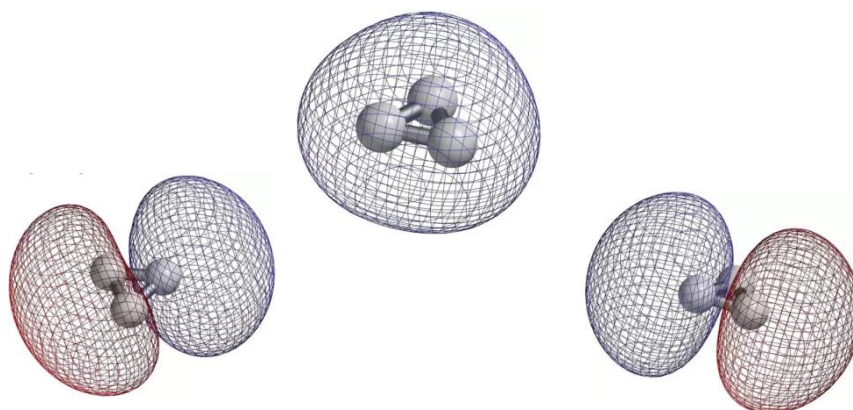
Como hay 3 OA en total, obtendremos 3 OM, 1 enlazante y 2 antienlazantes (estos últimos, degenerados):

$$\psi_{H_3^+} = C_A\phi_A + C_B\phi_B + C_C\phi_C \quad \text{Orbital Enlazante}$$

$$\psi_{H_3^+} = C_A\phi_A - C_B\phi_B + C_C\phi_C \quad \text{Orbitales}$$

$$\psi_{H_3^+} = C_A\phi_A - C_B\phi_B - C_C\phi_C \quad \text{Antienlazantes}$$

En el modelo de Lewis siempre hay un átomo de H no enlazado en las estructuras de resonancia. En cambio, en el modelo de OM los dos e^- se ubican en el O.M. enlazante.



Ambos LUMOs tienen la misma energía (están degenerados) y tienen el mismo componente antienlazante como no-enlazante.

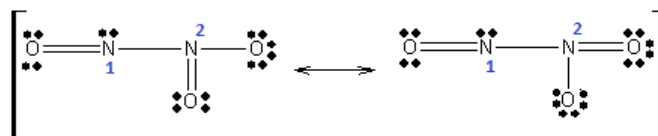
La especie H_3^+ ha sido detectada en el espacio y se forma por la reacción entre H_2^+ con H_2 , donde el H_2^+ se forma por ionización del H_2 por acción de los rayos cósmicos. En laboratorio puede obtenerse aplicando descargas eléctricas sobre H_2 a alta presión, la reacción transcurre por el mismo mecanismo.

Problema 21

Describa cada una de las siguientes moléculas o especies iónicas según su tipo de enlace y geometría. Utilice el modelo que desee (Lewis-TREPEV, enlaces de valencia u OM) para cada caso (en algún caso hágalo con dos o tres modelos alternativamente). En los casos que le resulte necesario, utilice la ayuda de un libro.

a) N_2O_3 ; b) $BaCO_3$; c) N_2 ; d) P_4 ; e) S_8 ; f) NH_4NO_3 ; g) NO ; h) KOH .

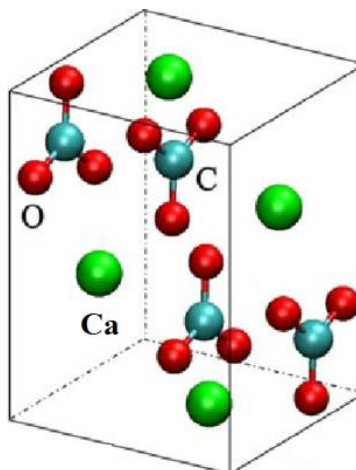
a) N_2O_3



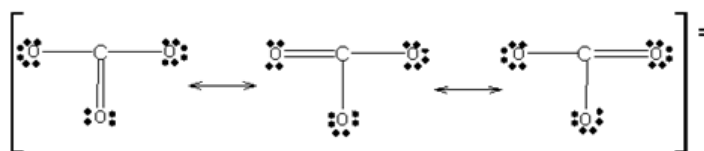
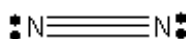
N₁: Angular **N₂:** Triangular
Hibridación: sp^2 (ambos N)
Enlaces: 3 σ N(sp^2)-O(p), 2 π N(p)-O(p)

b) $BaCO_3$

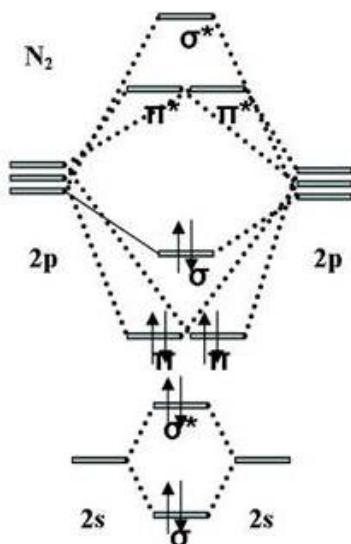
El carbonato de bario, $Ba(CO_3)$, es un sólido iónico, formado por cationes Ba^{2+} y aniones CO_3^{2-} . La estructura de esta especie puede representarse como un arreglo infinito de iones que posee una simetría definida y que se puede reducir a la siguiente celda unidad:



Si hacemos zoom en los iones que forman parte del sistema cristalino, nos encontramos con que el Carbonato (CO_3^{2-}) es un anión molecular, cuya estructura de Lewis puede describirse empleando los siguientes híbridos de resonancia:

**C:** Triangular**Hibridación:** sp^2 (C)**Enlaces:** 3 σ C(sp^2)-O(p), 1 π C(p)-O(p)c) N_2 **Enlaces:** 1 σ N(p)-N(p), 2 π N(p)-N(p)

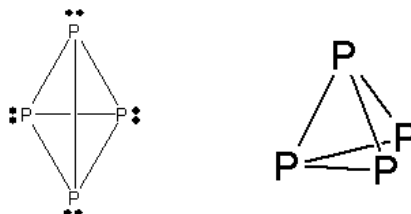
Enlaces:



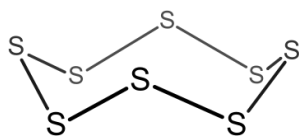
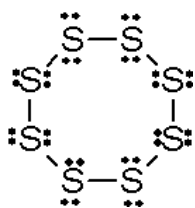
$$O.E. = \frac{8-2}{2} = 3$$

d) P_4

P: Piramidal distorsionada (respecto de cada P).



Los enlaces entre los átomos de P pueden racionalizarse dentro de la T.E.V. al considerarlos formados por enlaces σ tensionados. Los ángulos entre los enlaces son de 60° .

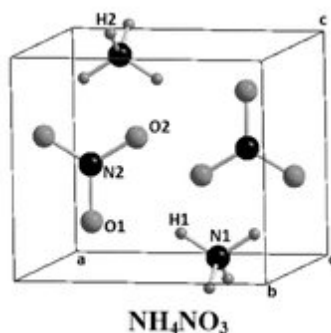
e) S_8 

La geometría angular de todos los S es la que produce una forma de "corona" en la molécula de S_8 .

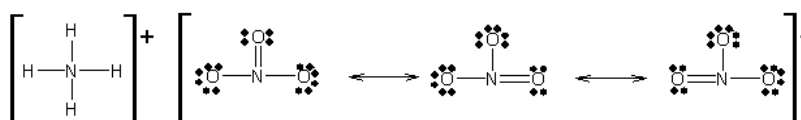
S: Angular
Hibridación: sp^3
Enlaces: 8 $\sigma S(sp^3)-S(sp^3)$

f) NH_4NO_3

El Nitrato de Amonio, NH_4NO_3 , es un sólido iónico formado por cationes amonio (NH_4^+) y aniones nitrato (NO_3^-). Al igual que lo observado para el carbonato de bario, esta especie se presentará como un ordenamiento tridimensional periódico de iones, que puede describirse a partir de la siguiente celda unidad:

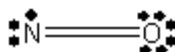


En este sistema, tanto el catión amonio como el anión nitrato se presentan como iones moleculares, por lo que cada uno puede ser descrito empleando estructuras de Lewis:



N (NH_4^+): Tetraédrica **N (NO_3^-):** Triangular
Hibridación: N (NH_4^+): sp^3 N (NO_3^-): sp^2
Enlaces: Amonio: 4 $\sigma N(sp^3)-H(s)$
 Nitrato: 3 $\sigma N(sp^2)-O(p)$ y 1 $\pi N(p)-O(p)$

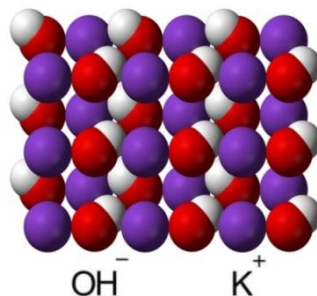
g) NO



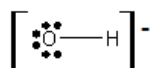
Enlaces: 1 $\sigma N(p)-O(p)$, 1 $\pi N(p)-O(p)$

h) KOH

El hidróxido de potasio es un sólido iónico compuesto por aniones oxhidrilo (OH^-) y cationes potasio (K^+). La descripción estructural de esta especie requiere el entenderla como un arreglo infinito periódico de iones, que preserva el ordenamiento descrito en la siguiente celda unidad:



Dentro de este sistema, el anión OH^- representa un ión molecular por lo que puede describirse empleando estructuras de Lewis:



Enlaces: 1 σ O(p)-H(s), 1 π P(d)-O(p)

Problema 22

Los ángulos de unión H-E-H en la serie de los hidruros del grupo del N, presentan los siguientes valores:

Compuesto	Ángulo H-E-H (°)	Distancia E-H (Å)
NH_3	107	1,017
PH_3	93,5	1,42
AsH_3	92,0	1,519
SbH_3	91,5	1,707

a) ¿Están de acuerdo estos valores con el modelo TREPEV?

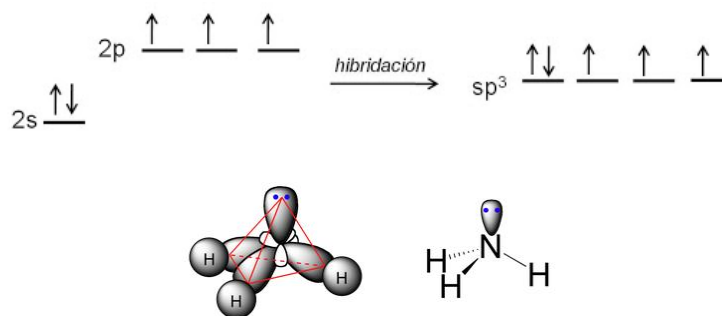
No, estos valores no se encuentran de acuerdo con el modelo de TREPEV. Éste modelo tiene en cuenta la cantidad de pares de electrones alrededor del átomo central, que en todos los casos mencionados corresponde a 4, lo que predice una geometría tetraédrica con ángulos de $109,5^\circ$ (si todos los pares son enlazantes o compartidos) o ángulos menores pero similares a $109,5^\circ$ en caso de haber un par libre como es nuestro caso. En la figura se presenta al NH_3 a modo de ejemplo.



b) ¿Qué hibridación le asignaría al átomo central en cada caso?

En el caso del N, su configuración electrónica es $2s^2 2p^3$. Teniendo 3 electrones desapareados en los 3 orbitales p_x , p_y y p_z que difieren en 90° entre sí. Dado que esto no representa lo experimental se plantea una hibridación sp^3 para el átomo central, en donde los 4 orbitales obtenidos se orientan en los vértices de un tetraedro con ángulos levemente menores a $109,5^\circ$ por encontrarse el par libre del

nitrógeno que genera mayor repulsión sobre los otros. Estos orbitales híbridos sp^3 solapan con los orbitales 1s de los hidrógenos respectivos.



Para el caso del P, As y Sb presentan configuraciones electrónicas del tipo ns^2np^3 (con $n = 3, 4$ y 5 respectivamente), teniendo 3 electrones desapareados en los 3 orbitales p_x , p_y y p_z que difieren en 90° entre sí y que pueden formar un enlaces con los electrones del orbital 1s de los átomos de H. Esta distribución espacial concuerda con los valores experimentales obtenidos por lo que no es necesario asignar ninguna hibridación en los átomos centrales.

c) ¿Se le ocurre alguna explicación para esta tendencia?

Al analizar la tendencia se observa que los H se acercan angularmente entre sí, pero se alejan en distancia, ya que los orbitales p involucrados en el enlace son de mayor nivel, y por lo tanto más extendidos en el espacio. Los H, entonces, ya se encuentran lo suficientemente alejados entre sí como para vencer las repulsiones por impedimento estérico que en moléculas más pequeñas como el NH_3 aumentan la energía de la molécula, y pueden ubicarse a ángulos menores.

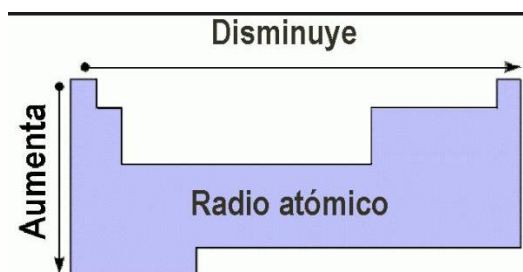
Problema 23

Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique adecuadamente.

a) El radio iónico de las siguientes especies crece en el orden: $Mg^{2+} < K^+ < Br^-$.

Verdadero. No se puede correlacionar directamente K^+ con Mg^{2+} , ya que cambian dos variables en simultáneo. Es necesario hacer el análisis por pasos.

Recordemos que para elementos o iones de la misma carga, el radio varía de la siguiente manera:

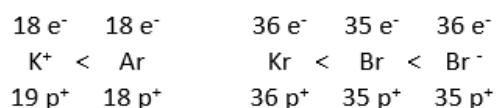


$r_{Mg^{2+}} < r_{Na^+}$, ya que son isoelectrónicos, y el Mg tiene más protones.

$r_{Na^+} < r_{K^+}$, ya que tienen la misma carga y al bajar en el grupo los electrones están en orbitales de distribución radial mayor.

En consecuencia, $r_{Mg^{2+}} < r_{K^+}$

Lo mismo ocurre al querer comparar el radio del Br^- , primero lo comparamos con una tendencia conocida



Por lo tanto, como el $r_{\text{Ar}} < r_{\text{Kr}}$, entonces $r_{\text{K}^+} < r_{\text{Br}^-}$

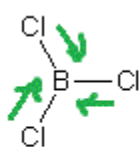
Teniendo en cuenta todas estas premisas se concluye entonces que $r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{K}^+} < r_{\text{Br}^-}$.

b) La energía de ionización del flúor es menor que la del berilio, ya que al aumentar el número de electrones éstos se repelen y favorecen la ionización.

Falso. Al aumentar el número de protones y de electrones en el mismo nivel, estos no apantallan, y por lo tanto los electrones se sienten más atraídos por el núcleo, es decir, sienten mayor Z_{ef} . En consecuencia, hay que entregar mayor energía para quitarlo del F.

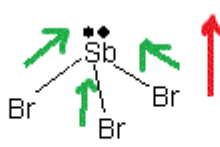
c) El tricloruro de boro (BCl_3) es una molécula no polar, pero el tribromuro de antimonio (SbBr_3) y el difluoruro de oxígeno (OF_2) sí lo son.

Verdadero.

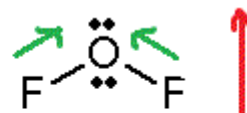


$\mu=0$

Plana trigonal



Pirámide de base triangular



Angular

Basta con analizar la geometría de las moléculas por TREPEV y ver donde se anulan los momentos dipolares de los enlaces.

d) En la Teoría del Enlace de Valencia, el ion nitrato (NO_3^-) se describe asignando una hibridación sp^3 al átomo central.

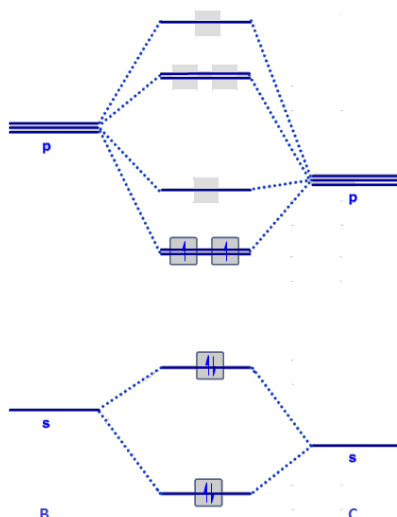
Falso. Ver en el problema 9 la estructura de Lewis. El N forma 3 enlaces σ con los O y un enlace π . Por lo que se necesitan 3 orbitales con simetría σ y un orbital con simetría π . Para formar los 3 orbitales con simetría σ hay que combinar 3 orbitales (1 orbital s y 2 orbitales p) obteniéndose 3 orbitales sp^2 y el orbital p restante es el que tiene simetría π . Por TREPEV es Plana Trigonal (sp^2)

e) La observación experimental de que el ion CB^+ es paramagnético es compatible con que su diagrama de orbitales moleculares tenga el siguiente orden de energía: $\sigma 1s < \sigma 1s^* < \sigma 2s < \sigma 2s^* < \sigma 2p < \pi 2p < \pi 2p^* < \sigma 2p^*$.

Falso. El CB^+ tiene 10 e^- en total. Con la distribución propuesta de orbitales el ión CB^+ sería diamagnético ya que todos sus e^- se encontrarían apareados (hacerlo).

El orden correcto de los orbitales para explicar su paramagnetismo es:

$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p < \sigma 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$ (ver esquema, en el cual no se muestran los dos primeros orbitales)



f) El modelo de Orbitales Moleculares predice que las especies He_2^+ y He_2^- son estables, pero He_2 no.

Verdadero. Tanto el He_2^+ ($3e^-$) como el He_2^- ($5e^-$) tienen O.E. = 0,5. Pero en el He_2 ($4e^-$) el O.E. = 0 ya que tiene el mismo número de electrones enlazantes como antienlazantes.

Nota: El He_2 es estable a muy bajas T, observándose un mínimo en el gráfico de E_{pot} vs r.

TRABAJO PRÁCTICO 2.1: Visualización de propiedades atómico-moleculares

Para instalar el programa Avogadro, haga click [aquí](#) para obtener los archivos ejecutables. Hemos detectado problemas de incompatibilidad entre las distintas versiones de Avogadro, y el sistema operativo. A veces es necesario instalar las versiones 1.1.1 y 1.2.0 para poder visualizar todos los ejercicios. [Aquí](#) encontrará un video explicativo de la resolución de este TP, incluida una breve explicación sobre su uso.

En esta carpeta encontrará todos los archivos del TP ([aquí](#))

Para mayores detalles de cómo utilizar el programa, seguir los pasos de la guía de TP, o el manual del mismo (<https://avogadro.cc/docs/>).

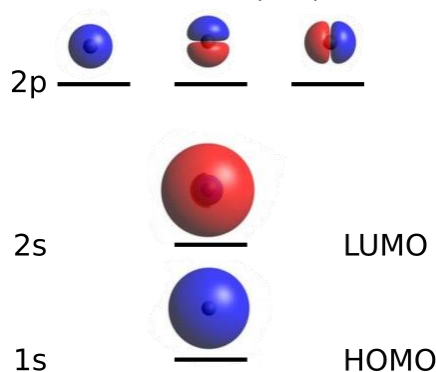
2.3.1.3.1.1 Átomo de hidrógeno

Realizaremos esta parte de forma cualitativa, analizando las tendencias de manera global, y enfocándonos en la observación de los distintos tipos de orbitales, no así en los valores de las energías de cada orbital.

2.3.1.3.1.1.1

CEE = $1s^1$

Se puede observar la simetría radial de los orbitales s y en particular, el nodo radial del 2s.

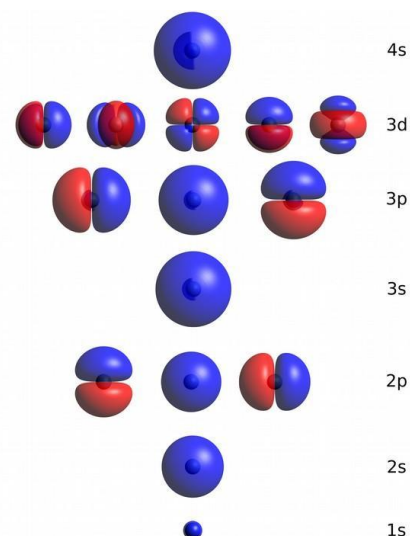


2.3.1.3.1.2.1 Átomo de fluor

CEE = $1s^2 2s^2 2p^5$

Se puede observar la simetría de los orbitales s, p y d. Además se puede comparar el tamaño de los mismos. Por ejemplo, el 1s es un orbital extremadamente interno al compararlo con los otros orbitales s. A su vez, se puede comparar la distribución y el alcance radial de los orbitales p y d.

Para orbitales análogos entre el H y N/F, estos últimos son más compactos.



2.3.1.3.2. Energías de ionización

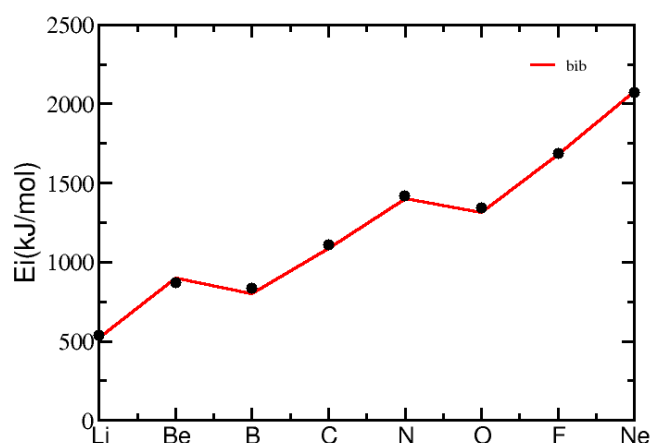
	E(M) (kJ/mol)	E(M+) (kJ/mol)	EI (kJ/mol)	EI bib (kJ/mol)
Li	-19600,3	-19061,5	538,7	520,2
Be	-38432,2	-37563,2	869,0	899,5
B	-64652,9	-63817,9	835,0	800,6
C	-99291,6	-98180,5	1111,1	1086,5
N	-143256,6	-141839,0	1417,7	1402,3
O	-197041,7	-195697,7	1343,9	1313,9
F	-261814,0	-260124,4	1689,6	1681,0
Ne	-338485,4	-336411,9	2073,5	2080,7
Na	-426026,0	-425509,0	517,0	496,0
Método:	PBEPBE		Base:	6-311G**

Figura: gráfico de EI para los distintos átomos. La línea roja continua muestra los valores bibliográficos, mientras que los puntos negros los valores calculados.

Las primeras energías de ionización varían sistemáticamente a través de la tabla periódica, siendo la más pequeña la parte inferior izquierda y el más grande cerca de la esquina superior derecha. La variación sigue el patrón de la carga nuclear efectiva, habiendo algunas modulaciones sutiles que surgen del efecto de las repulsiones electrón-electrón, las cuales pueden predicadas en términos de ocupaciones llenas o semillenas de OA (caso Be-B y N-O).

La energía de ionización también correlaciona con el radio atómico, siendo los átomos con menor radio los que generalmente poseen energías de ionización mayores. La explicación de la correlación puede darse en términos de la atracción nuclear efectiva, siendo esta mayor en átomos más compactos.

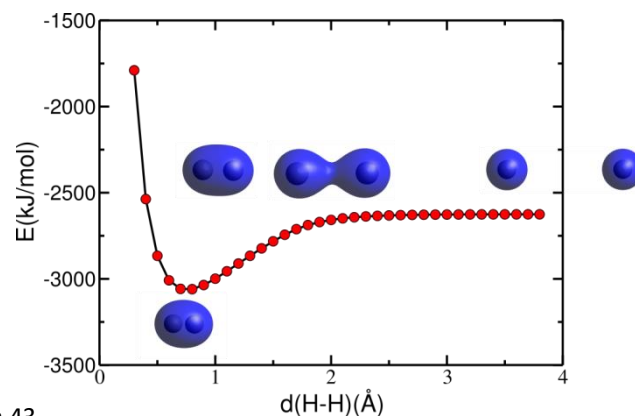
1.2.1.3 En el caso del H, su energía absoluta es igual a su energía de ionización ya que el cálculo toma como cero de energía al núcleo infinitamente separado del electrón.



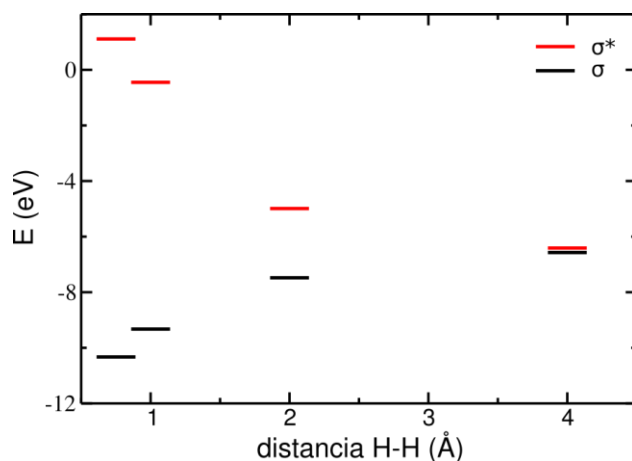
2.3.1.4.1. Curvas de Energía potenciales

2.3.1.4.1.1. Hidrógeno.

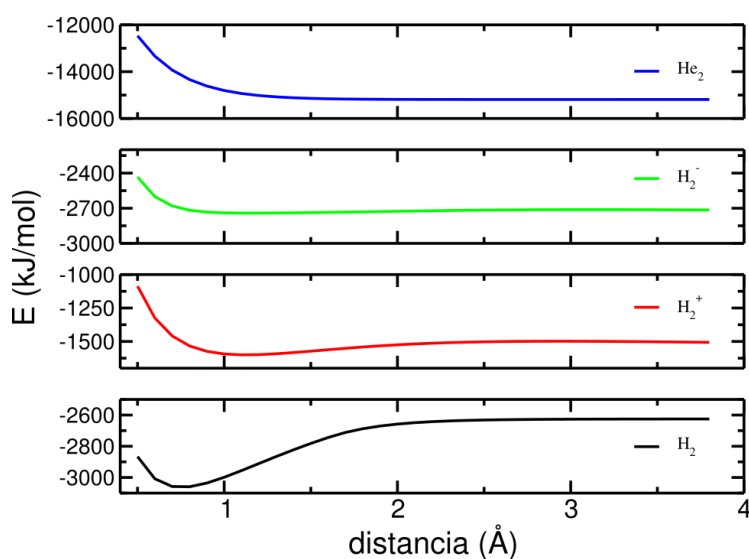
H-H 1.1 Å = -2977.866 kJ/mol
 H-H 2.0 Å = -2616.573 kJ/mol
 H-H 4.0 Å = -2377.900 kJ/mol



2.3.1.4.1.3.



2.3.1.4.1.4.



Observar la presencia del mínimo en la curva de H_2 , H_2^+ , H_2^- . No se observa mínimo en el caso de He_2 .

2.3.1.4.2. Uniones moleculares

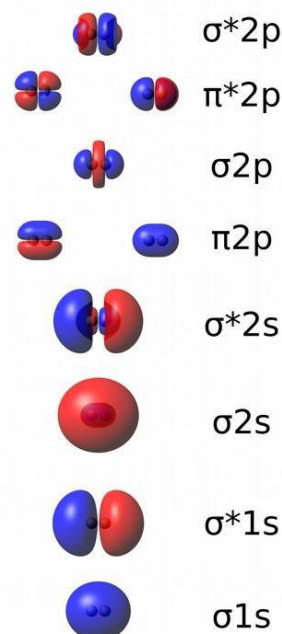
2.3.1.4.2.1. Energía de unión

	N_2	O_2	F_2
E(M2) (kJ/mol)	-287518,763	-394682,316	-523842,469
E(M) (kJ/mol)	-143256,618	-19.041,684	-261814,030
EU (kJ/mol)	-1005,527	-598,948	-214,409
EU (bib) (kJ/mol)	946,000	498,340	156,900
Distancia (Å)	1,108	1,22	1,425

Observar la presencia del mínimo en la curva de H_2 . No se observa mínimo en el caso de He_2 . Al remover un electrón, el He_2^+ si presenta un pequeño mínimo. La diferencia en el orden de unión entre el He_2^+ y el He_2 puede usarse como explicación para esta observación.

2.3.1.4.3. Visualización de orbitales moleculares

Se puede observar los orbitales ligantes y antiligantes σ y π . Destacar los nodos internucleares en el caso de los orbitales antiligantes y los nodos en sobre el eje internuclear en el caso de los orbitales π .



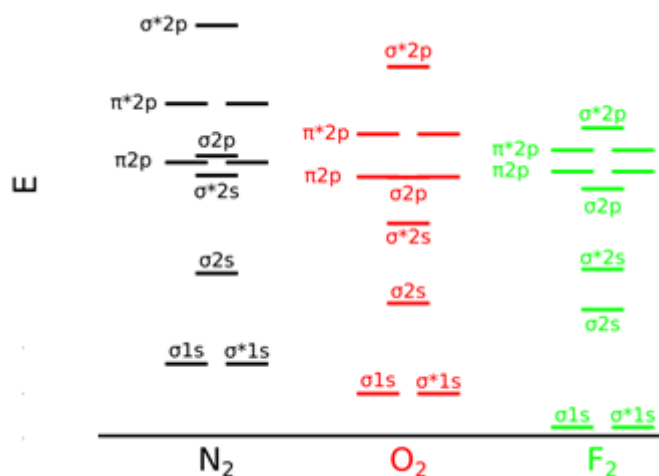
Los orbitales moleculares pueden ser interpretados en términos de orbitales atómicos. Esta asignación se realiza en términos de orbitales atómicos de energía similar y simetría compatible. En estos tres casos los orbitales que son compatibles por simetría son por un lado el $1s$, $2s$, $2p_z$ (z dirección del enlace), por otro los $2p_y$ y finalmente los $2p_x$.

Notar que en general la energía de los OM desciende al pasar de N_2 a F_2 . Esto se puede atribuir a que la misma tendencia se observa en los orbitales atómicos (ítem 1.1.2).

Para el caso del F_2 la separación entre sus OM ligantes y sus correspondientes antiligantes puede ser interpretada en términos del solapamiento de OA. Notar que los orbitales $1s$ son los más compactos, por lo tanto solapan muy poco y la diferencia entre $\sigma 1s$ y $\sigma^* 1s$ es muy pequeña. En el caso de los OA $2s$ el solapamiento es algo mayor dando una mayor separación. Finalmente en el caso de los OA $2p$, aquellos orientados en la dirección del enlace tienen un solapamiento apreciable, mientras que aquellos orientados perpendicularmente poseen un solapamiento más escaso.

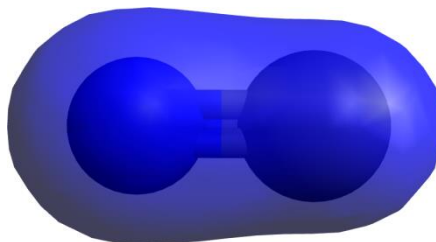
La diferencia de energía entre los orbitales atómicos $1s$, $2s$, $2p_z$ marcará cuáles se “combinarán” para formar un OM. En general la combinación de OA es más fuerte si sus energías son similares. Si la diferencia de energía entre OA es mayor a 1eV la combinación es prácticamente nula. Cuando la separación de energía entre OA s y p es pequeña, los OM son una mezcla tanto de OA s como p . A medida que aumenta la separación de energía entre los OA s y p , los OM se vuelven más puramente combinación de OA s o de OA p .

Como vimos anteriormente la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ es menor para el N que para el F lo cual justifica una mayor contribución de los OA $2s$ en los $\sigma 2p$ explicando así la inversión de OM.



2.3.1.4.3.3. Molécula de CN^-

Para el CN^- dada la electronegatividad de cada átomo, los electrones están más cerca del N que del C, esto puede observarse visualizando la densidad electrónica.



2.3.1.4.4. Geometrías moleculares

	Distancia			Angulos			
	Enlac.	Calculada (Å)	Tabulada (Å)	Enlace	Calculado	TREPEV	Tabulado
NH₃	N-H	1,024		H-N-H	105,5		
PCl₅	P-Cl _{ax}	2,078		Cl _{ax} -P-Cl _{ax}	120		
	P-Cl _{ec}	2,188		Cl _{ax} -P-Cl _{ec}	90		
				Cl _{ec} -P-Cl _{ec}	180		
CO₃²⁻	C-O ₁	1,321		O-C-O	120		
	C-O ₂	1,321					
	C-O ₃	1,321					

Tabla para completar durante la clase para el cálculo de las energías de unión.

Es interesante notar que el modelo de TREPEV permite predecir razonablemente las geometrías moleculares bajo un modelo simple y fácil de utilizar. Sin embargo, no puede predecir de forma cuantitativa la distancia de enlaces. Por otro lado, los métodos basados en la mecánica cuántica son capaces de realizar predicciones cuantitativas, pero con un nivel de teoría mucho más complejo y un costo de cálculo a nivel humano inalcanzable.

Observar la simetría de las moléculas. En particular la simetría de los enlaces del CO_3^{2-} , en donde todos los enlaces son iguales.

2.3.1.4.5.2.4 Hibridación

Moléculas de CH_3CH_3 , CH_2CH_2 y CHCH

	CH_3CH_3	CH_2CH_2	CHCH
C-C (Å)	1.531	1.335	1.209
C-H (Å)	1.101	1.093	1.071
H-C-H	107.4	116.4	180
H-C-C	111.4	121.8	180

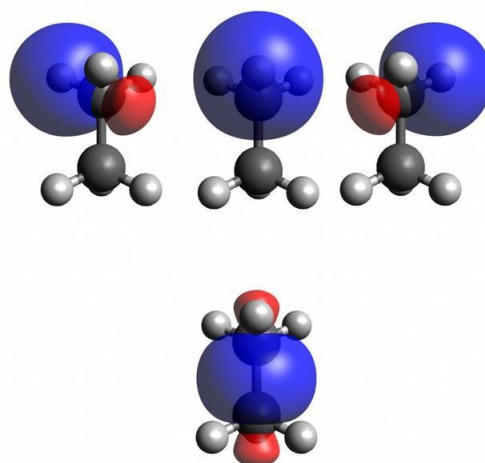
Puede observarse como la distancia C-C disminuye al pasar de sp^3 a sp . Idem para enlaces C-H. Ambas tendencias se interpretan debido a que aumenta el carácter s del orbital híbrido.

Para observar los orbitales sp^3 , es necesario sumar y restar inteligentemente los orbitales que salen del cálculo inicial. Los orbitales NBO se construyen de forma de resaltar la densidad electrónica entre los átomos, con la idea de mostrar "enlace químico".

Orbitales sp^3 del carbono interactuando con orbitales S del H (arriba x3) y con el sp^3 del otro carbono (abajo).

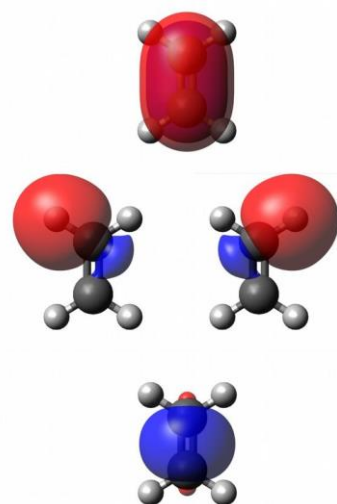
Solo se muestran los orbitales ligantes.

Notar la simetría de los tres enlaces con el C-H y la disposición espacial hacia los vértices de un tetraedro en los cuatro orbitales mostrados.



Orbitales $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ entre los carbono (abajo), $\text{sp}^2\text{-s}$ con el hidrógeno y p-p para formar orbital pi. Solo se muestran los orbitales ligantes.

Observar la simetría triangular plana para los tres orbitales más bajos y el orbital pi.



Orbitales sp-sp entre los carbono (abajo), sp-s con el hidrógeno (medio) y p-p de los carbonos para formar dos orbitales π . Solo se muestran los orbitales ligantes.

Observar orbitales sp (entre carbonos y entre cada carbono y el hidrógeno). A su vez observar los dos orbitales π .

