



Asignatura Química I
Responsable: Juan José Borrás
Aula AI-17
Curso 2025-2026

Tema 1 (II)

Geometría Molecular y Enlace Químico

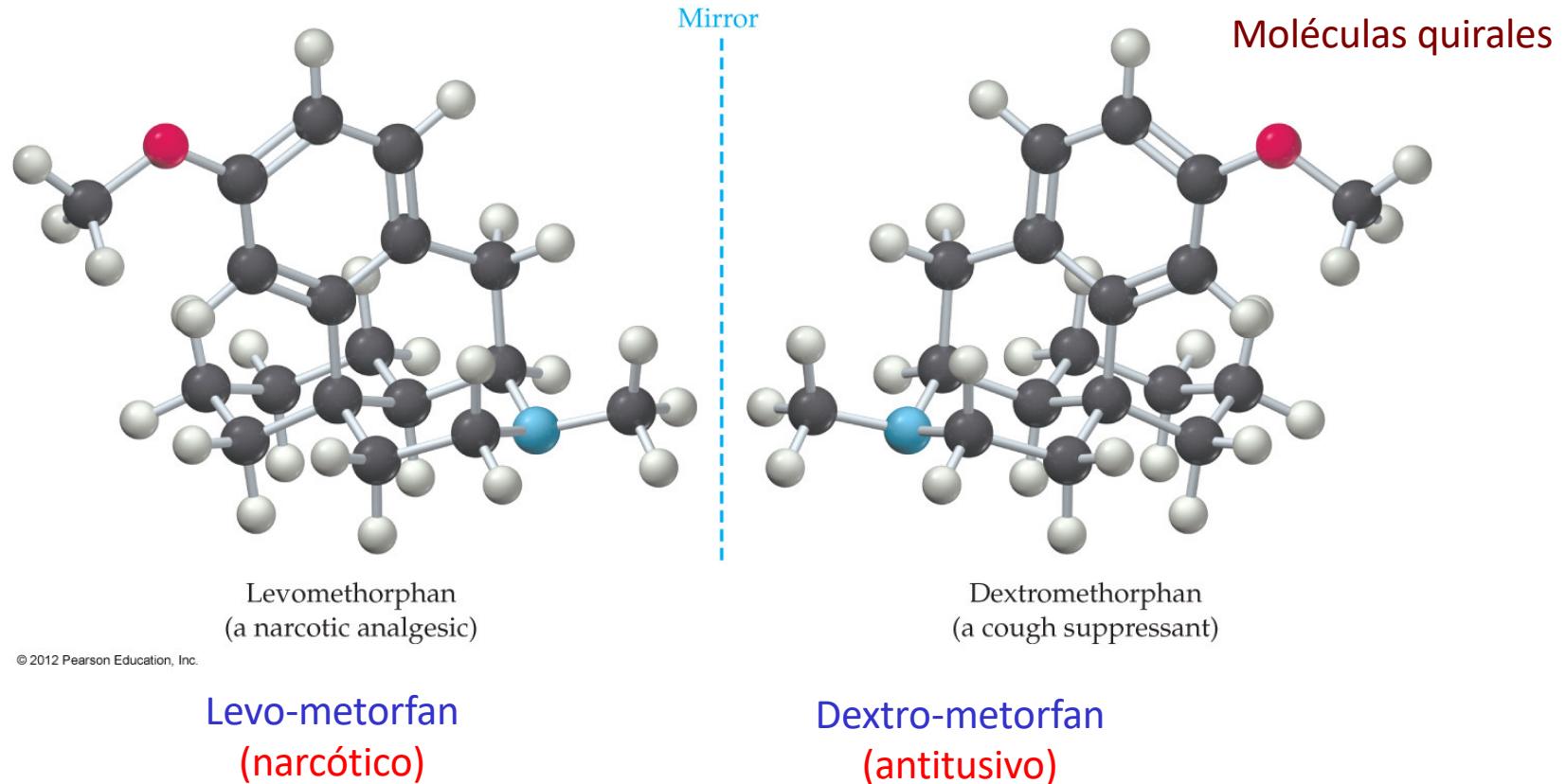
Curso 2025-2026

Geometría molecular. Modelo RPECV
Orbitales híbridos
Enlaces sigma (σ) y pi (π)
Enlaces múltiples

La geometría molecular
es clave para entender
las propiedades de las
moléculas

Estructura molecular y medicamentos

■ ¿Por qué es importante la topología molecular?



Estas dos moléculas tienen la misma fórmula molecular. Sin embargo, sus geometrías son diferentes (ISÓMEROS). Son imágenes especulares de manera que sus estructuras moleculares no son superponibles. Constituyen un par de enantiómeros. Presentan actividad óptica.

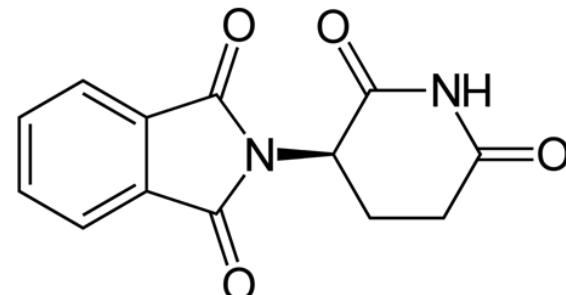
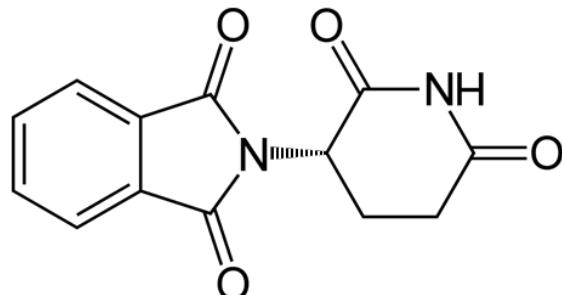
Tienen propiedades muy diferentes

Estructura molecular y medicamentos

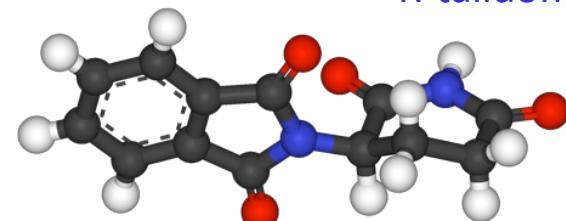
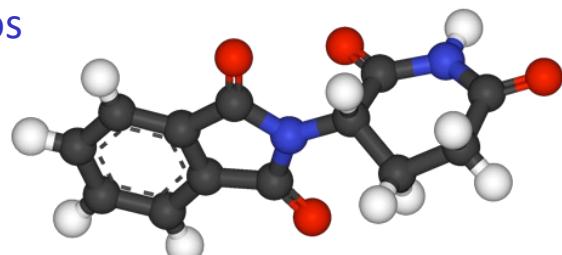
- **Talidomida:** Fármaco comercializado (Chemie Grünenthal) a partir de 1957 como sedante y contra las náuseas del embarazo
- Dos enantiómeros: (S) y (R)
- La separación de los enantiómeros es un proceso caro
 - ◆ el isómero R se isomeriza al S en el organismo



Frances Kathleen Oldham Kelsey
(Canadá, 1914-7 agosto- 2015)



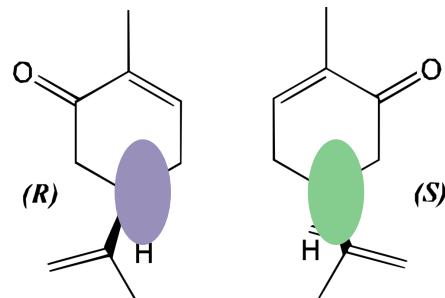
S-talidomida (el principal)
causante de los efectos
teratogénicos



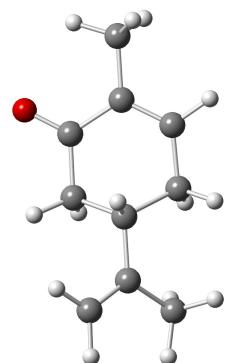
Estructura molecular y medicamentos

- Molécula: **carvona**. Terpeno presente en muchos aceites esenciales. Tiene un C asimétrico. Presenta dos estereoisómeros: par de enantiómeros
 - ◆ una forma huele a menta
 - ◆ otra presenta el perfume de la alcaravea (planta aromática de forma similar al comino y de propiedades parecidas al hinojo y el eneldo)

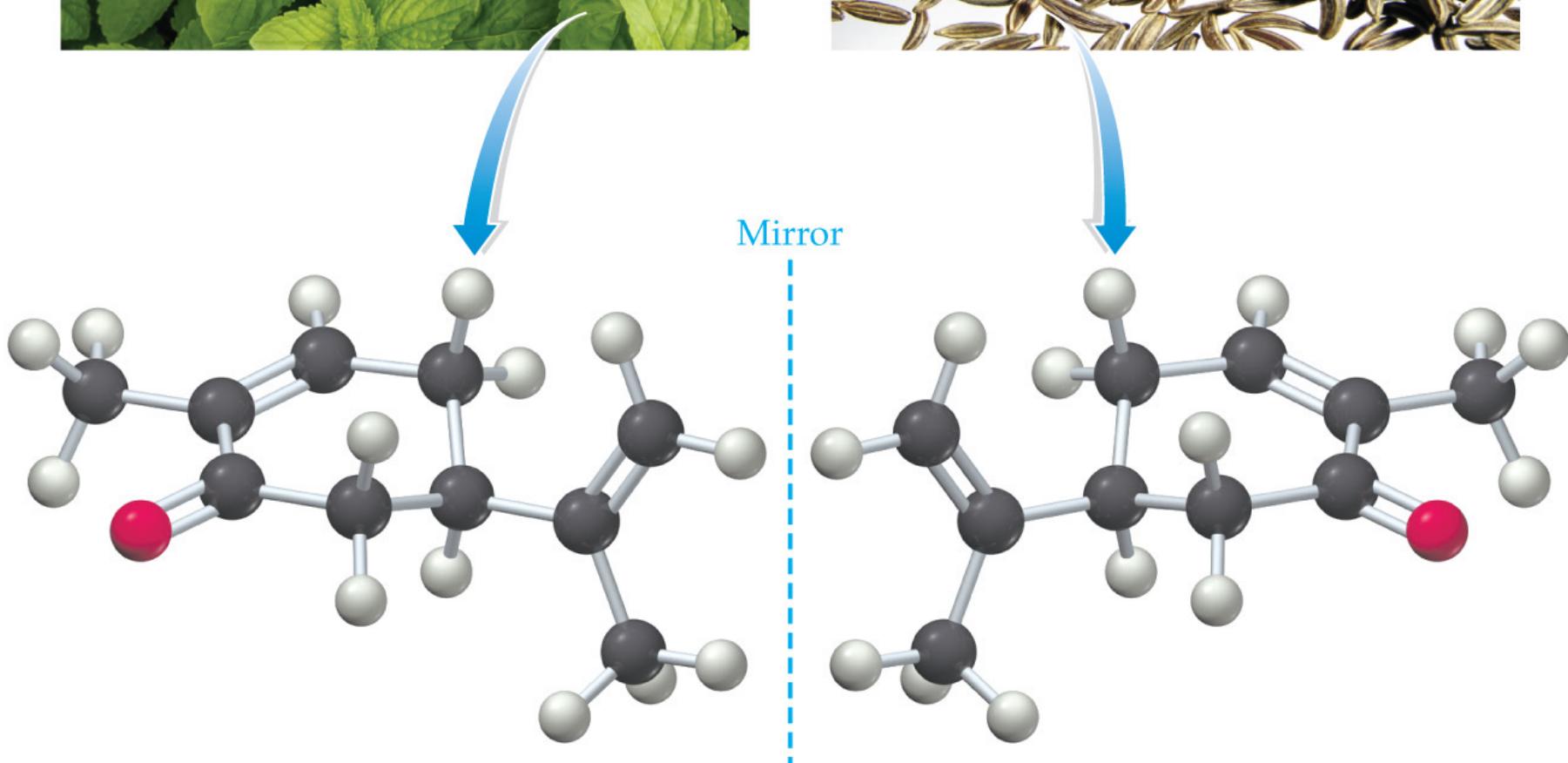
molécula quiral



<http://www.youtube.com/watch?v=0rupQ6wlUCQ>

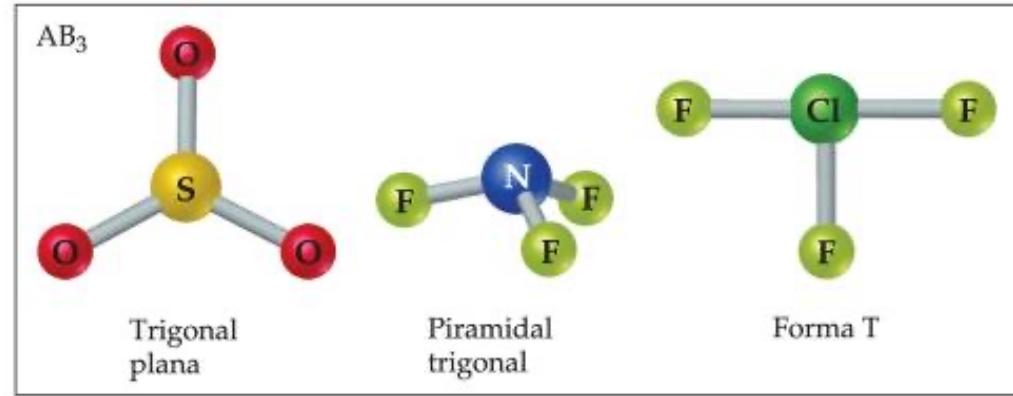
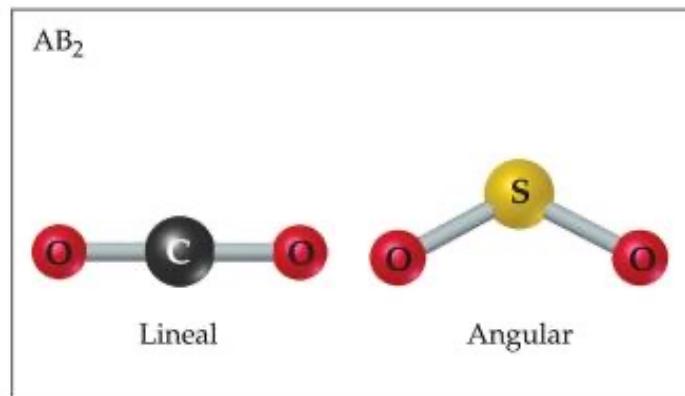


Carvone



¿Por qué es importante conocer la estructura de las moléculas?

La estructura molecular condiciona muchas propiedades macroscópicas de la sustancia (estado físico, momento dipolar, solubilidad, puntos de fusión, ...)



Si el agua tuviera una forma distinta, sus propiedades serían muy diferentes.

Geometría molecular

Modelo VSEPR

Modelo RPECV

Repulsiones de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia RPECV (VSEPR)

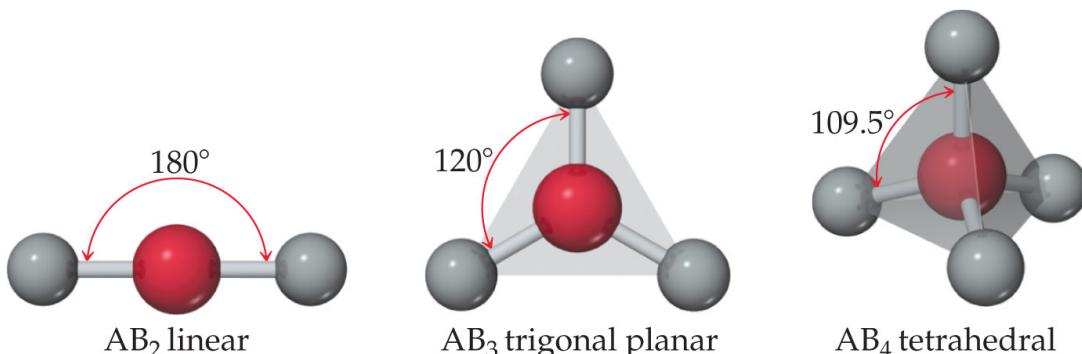
VSEPR, en inglés: Valence Shell Electronic Pair Repulsion

IDEA PRINCIPAL

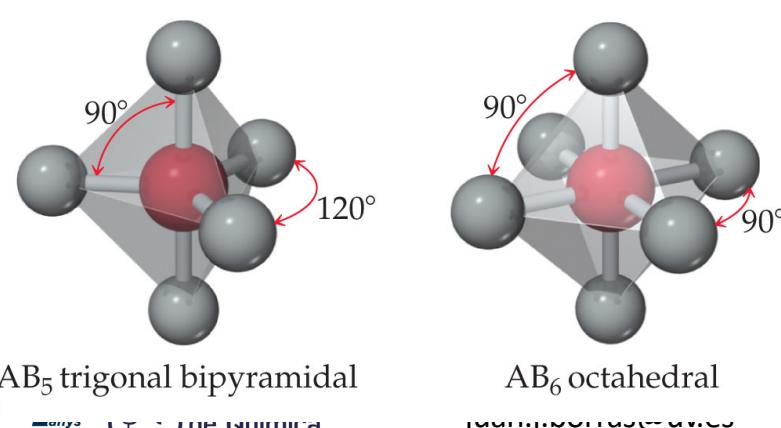
Las repulsiones electrónicas entre los grupos electrónicos alrededor del átomo central determinan la forma molecular

¿Qué parámetro determina la forma de la molécula en este modelo?

La repulsión **eléctrica** entre los grupos o dominios electrónicos que rodean al átomo central



Topologías que maximizan la separación de los átomos exteriores.



es un modelo electrostático

Las estructuras electrónicas de Lewis en nada nos indican la forma de la molécula. Para hacer previsiones respecto de la geometría molecular recurrimos a este modelo

- Desarrollado por N.V. Sidgwick y H.E. Powell (1940); refinado por R.J. Gillespie y R.S. Nyholm
- Presenta una buena capacidad de predicción y es sencillo de aplicar

El modelo RPECV

El enlace covalente es fuertemente direccional

idea principal

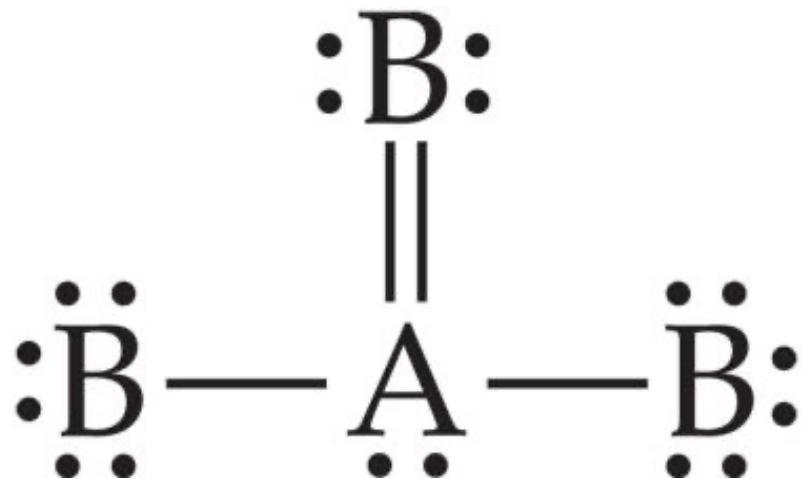
Los **dominios electrónicos** se repelen entre sí, tanto si se encuentran formando enlaces (pares de enlace) como cuando están sin compartir (pares solitarios)

Los dominios electrónicos del átomo central se distribuyen en torno al átomo central de modo que se minimicen las repulsiones entre ellos. Por tanto, tenderán a alejarse tanto como sea posible

La geometría molecular viene definida por la distribución espacial de los átomos (central y periféricos) que integran la molécula.

El modelo RPECV es un MODELO que prima la minimización de las repulsiones eléctricas

Dominios de electrones



El átomo central, A, en esta molécula presenta cuatro dominios electrónicos.

- Un **dominio electrónico** puede ser (... varias cosas):

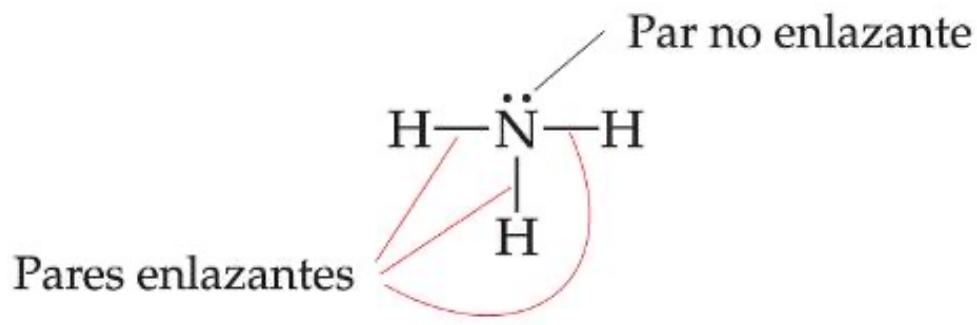
- un par de electrones, ya sea enlazante o solitario,
- un único electrón desapareado sobre el átomo central (p.e. NO_2)
- un doble (p.e. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$) o un triple enlace ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$)

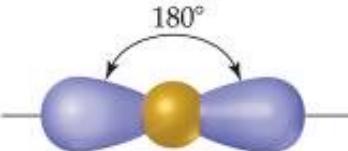
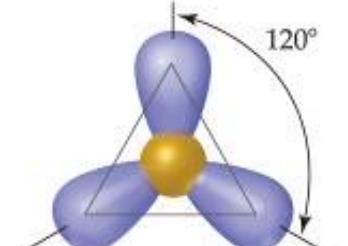
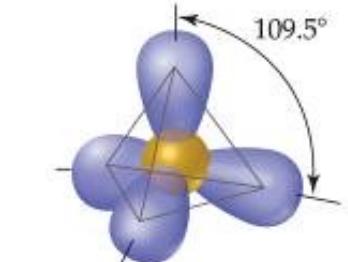
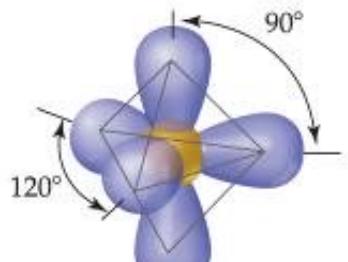
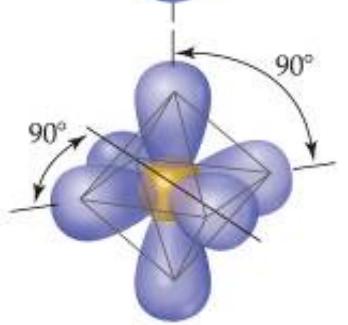
- En un enlace doble o triple, todos los electrones compartidos entre estos dos átomos están en el mismo lado del átomo central; por lo tanto, *cuentan como un único dominio electrónico*.

Consideraciones del modelo RPECV

1. Los dominios electrónicos se distribuyen alrededor de un átomo central de manera que se **minimicen las repulsiones** entre ellos.
2. El volumen ocupado por un **par solitario** y un **par de enlace no son equivalentes**
3. **Efecto de la electronegatividad.** El volumen de un par electrónico de enlace disminuye al aumentar la electronegatividad del átomo periférico

Notación	A: átomo central X: átomos periféricos E: pares solitarios asociados al átomo central
AX_nE_m	



Número de dominios de electrones	Arreglo de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Ángulos de enlace predichos
2		Lineal	180°
3		Trigonal plana	120°
4		Tetraédrica	109.5°
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrica	90°

Distribuciones (ideales) de los dominios de electrones

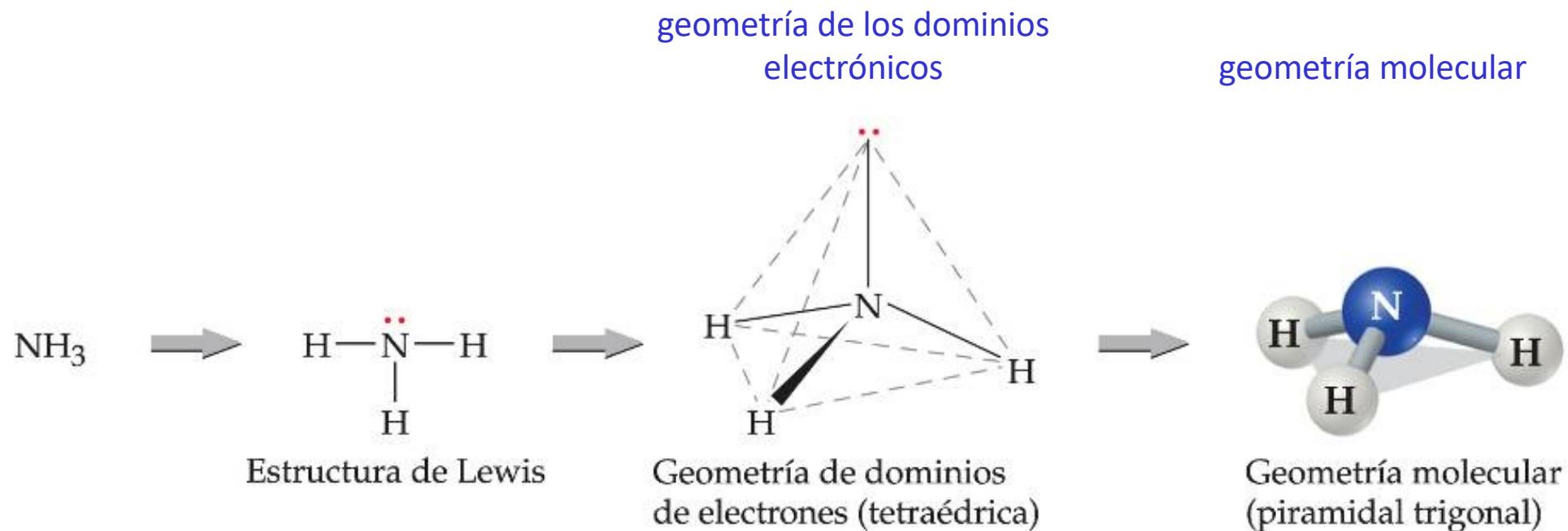
Se corresponden con las figuras topológicas mas sencillas.

Por ejemplo, una molécula cuyo átomo central tenga 4 dominios electrónicos los distribuirá de manera tetraédrica

Es importante conocer estos ángulos de enlace internos

Un ángulo queda definido por tres átomos: uno central y otros dos periféricos

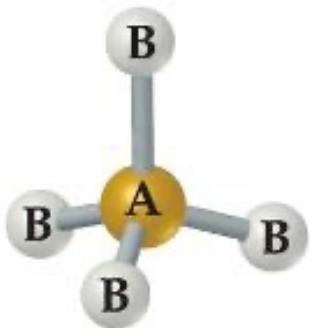
Geometría molecular



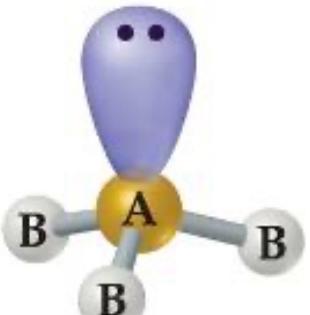
- La geometría de los dominios de electrones **no indica** necesariamente cuál es forma de la molécula.
 - **La geometría molecular está definida por las posiciones de sus átomos constituyentes (central y periféricos), no de los pares no enlazantes.**

Geometrías moleculares

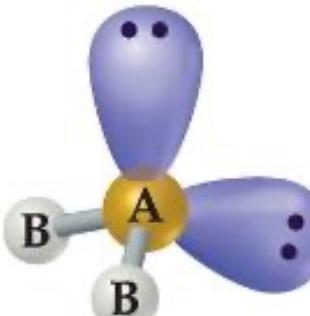
Con un mismo número de dominios electrónicos podemos explicar más de una geometría molecular.



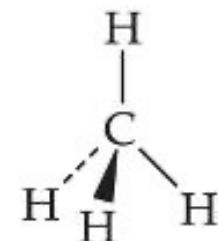
Tetraédrica



Piramidal trigonal



Angular



4 dominios electrónicos en torno al átomo central

AX_4



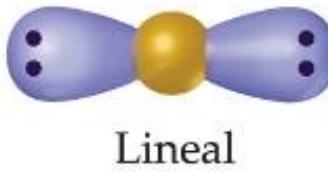
AX_3E_1



AX_2E_2

Moléculas con dos dominios AX_nE_{2-n}

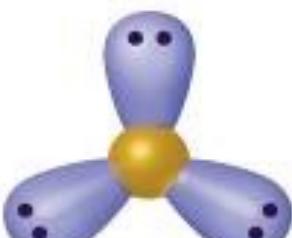
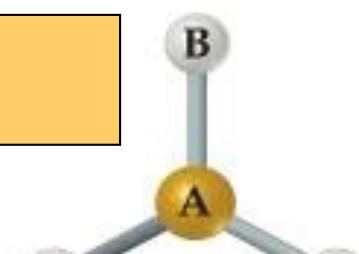
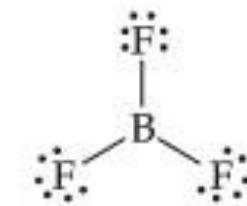
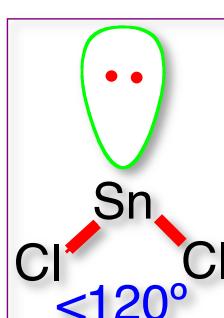
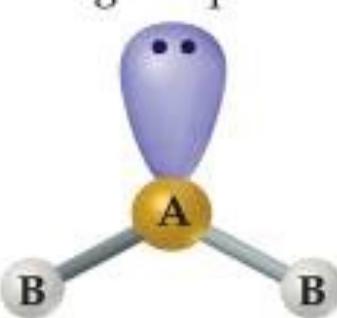
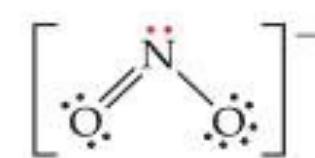
AX_2E_0

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
2	 Lineal	2	0	 Lineal	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$

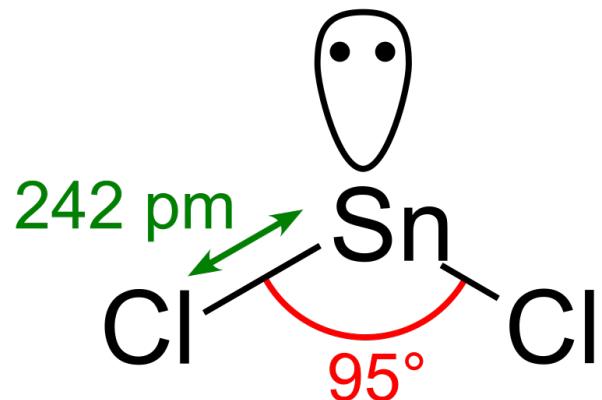
- Para una molécula del tipo AX_2E_0 , sólo hay una geometría molecular posible: lineal.
- NOTA: Si sólo hay dos átomos en la molécula (AX_1E_x), ésta será lineal sin importar cómo sea la distribución espacial de los dominios.

Moléculas con 3 dominios AX_nE_{3-n}

- Hay tres posibles geometrías compatibles:
 - ◆ **Trigonal plana.** Si todos los dominios electrónicos son enlazantes AX_3E_0 : $AlBr_3$, BCl_3 , $AlCl_3$
 - ◆ **Angular.** Si uno de los dominios es un dominio no enlazante, AX_2E_1 : NO_2 , $SnCl_2$.
 - ◆ **Lineal.** AX_1E_2 : O_2 , CO

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
3	 Trigonal plana	3	0	 Trigonal plana	
2	 Sn Cl Cl $<120^\circ$	1	1	 Angular	

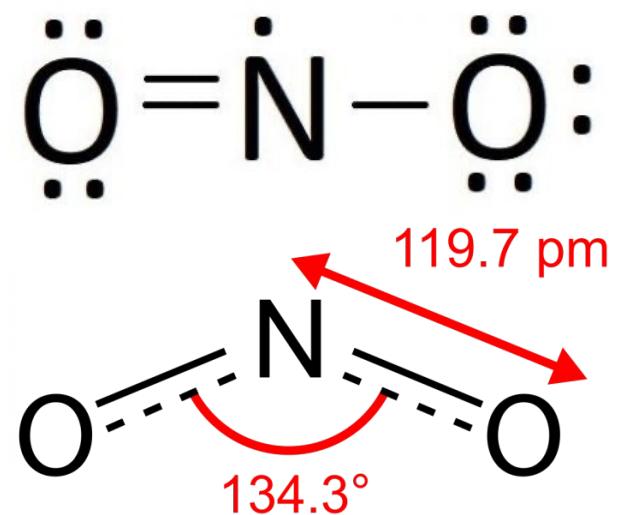
Valores de ángulos de moléculas AX_nE_{3-n}



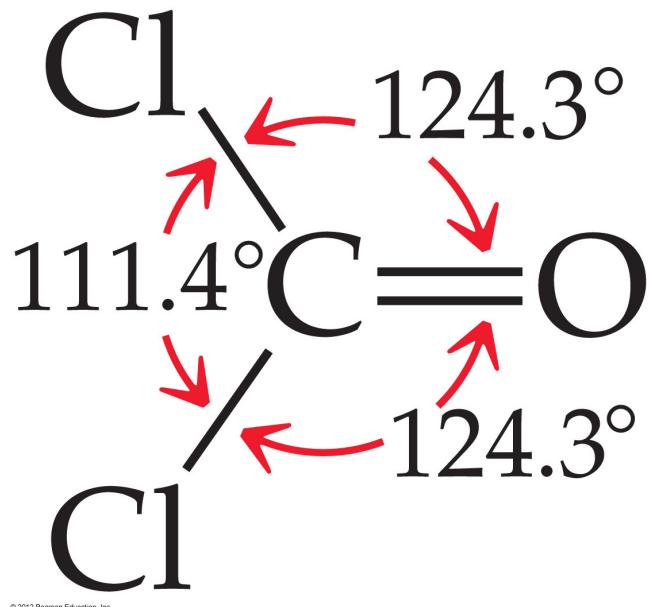
gas phase

- El ángulo Cl–Sn–Cl en el SnCl₂ es 95º, claramente menor que 120º

- La molécula NO₂ es impar. No hay cumplimiento del octeto... Radical.
- El ángulo O–N–O en el NO₂ es 134 º, ligeramente mayor que 120º



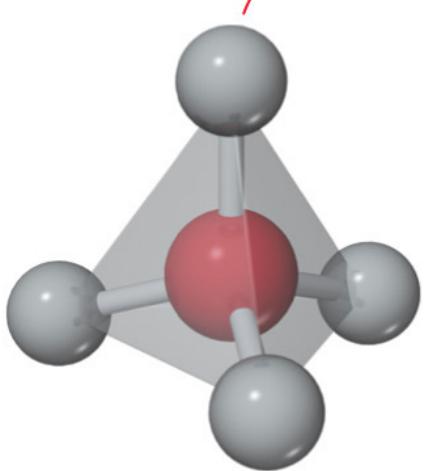
Enlaces múltiples



- Los dobles y triples enlaces concentran una mayor densidad electrónica que los enlaces sencillos
- Por tanto, es lógico que generen mayores repulsiones y afecten de mayor manera a los ángulos de enlaces contiguos

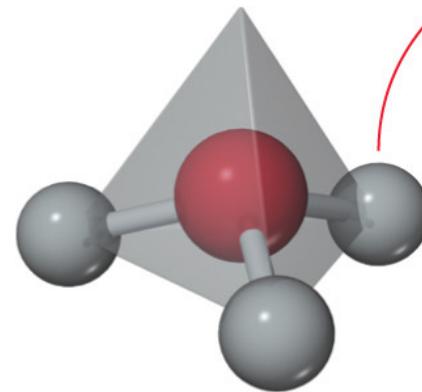
Moléculas con 4 dominios AX_nE_{4-n}

Removal of one corner atom

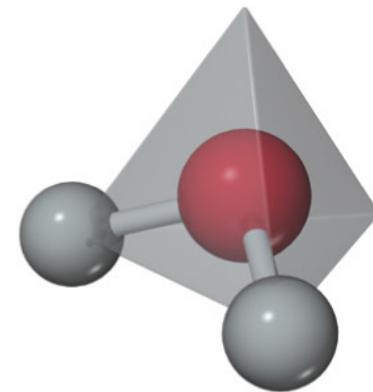


Tetrahedral

Removal of a second corner atom



Trigonal pyramidal



Bent

© 2012 Pearson Education, Inc.

Tetraédrica

Pirámide trigonal

Angular

AX_4E_0

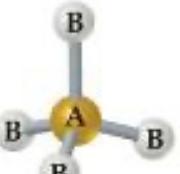
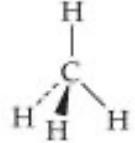
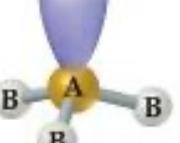
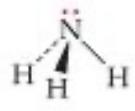
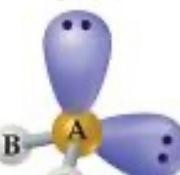
AX_3E_1

AX_2E_2

Moléculas con 4 dominios AX_nE_{4-n}

■ Existen cuatro geometrías moleculares compatibles:

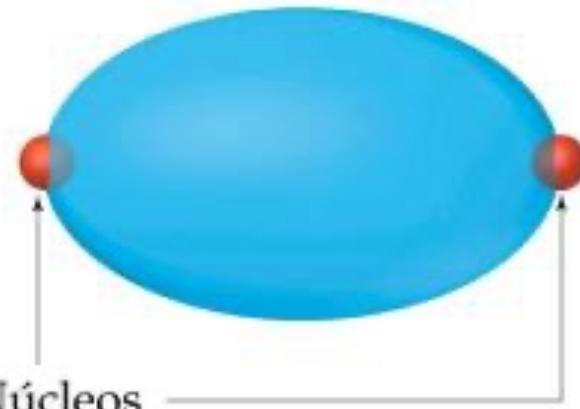
- ◆ **Tetraédrica**, si todos son pares enlazantes, AX_4 : CH_4 , SiCl_4
- ◆ **Piramidal trigonal**, si uno es un par no enlazante, AX_3E : NH_3 , PH_3
- ◆ **Angular**, si hay dos pares no enlazantes, AX_2E_2 : H_2O , SeBr_2
- ◆ **Lineal**, AX_1E_3 : Cl_2

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo	
4		4	0	 Tetraédrica		AX_4E_0
3		3	1	 Piramidal trigonal		AX_3E_1
2		2	2	 Angular		AX_2E_2

Efecto del par solitario (2ª regla)

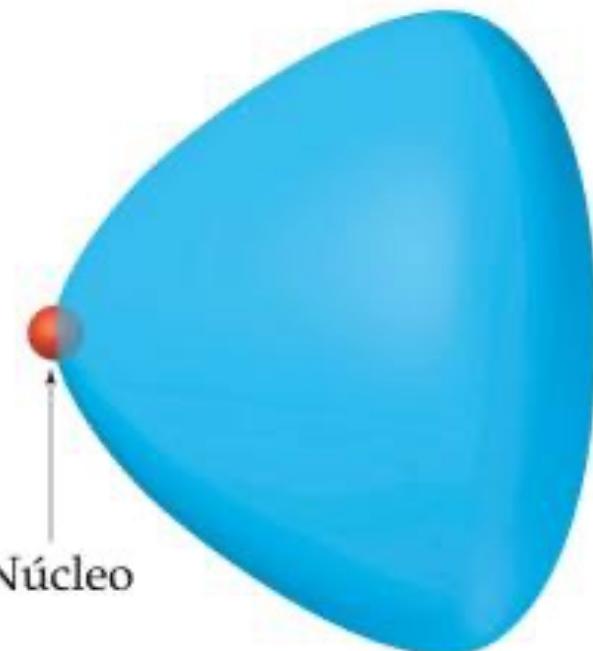
- Los pares solitarios (no enlazantes) ocupan más volumen que los pares enlazantes.

Par de electrones enlazantes



Como un par electrónico solitario experimenta menos atracción nuclear, su dominio espacial se expande más que el dominio de electrones de un par de enlace.

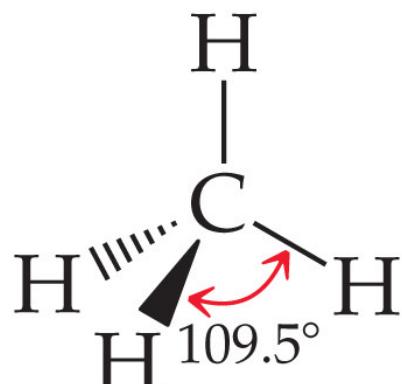
Par de electrones no enlazantes



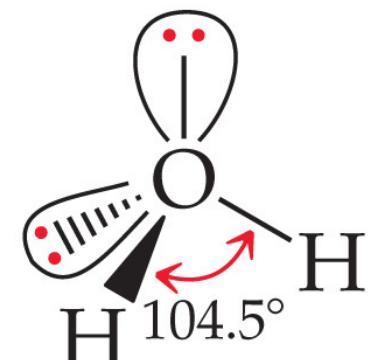
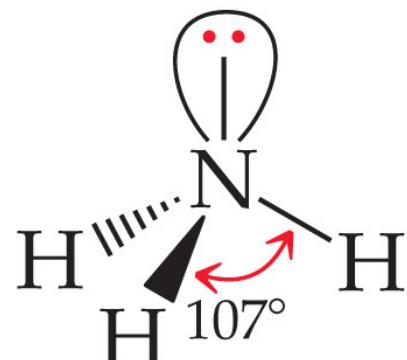
Efecto del par solitario (2^a regla)

- Las repulsiones interelectrónicas que se generan en un par solitario son mayores que las generadas en un par de enlace.
 - ◆ Este efecto tiende a disminuir los ángulos de enlace vecinos

Observa la disminución progresiva del ángulo de enlace en las siguientes moléculas



© 2012 Pearson Education, Inc.

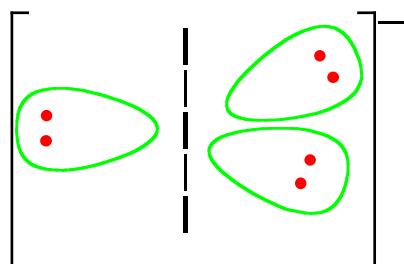


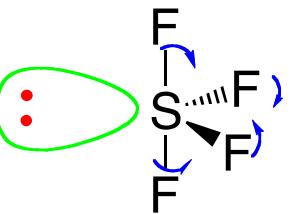
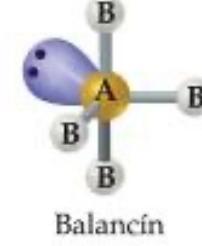
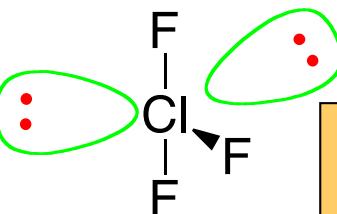
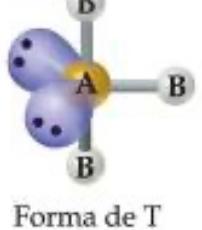
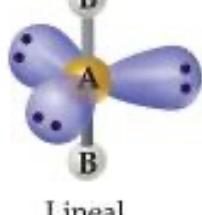
La repulsión entre los pares electrónicos disminuye según el orden: PS-PS > PS-PE > PE-PE

Moléculas con 5 dominios AX_nE_{5-n}

■ Existen cuatro geometrías moleculares distintas en este dominio:

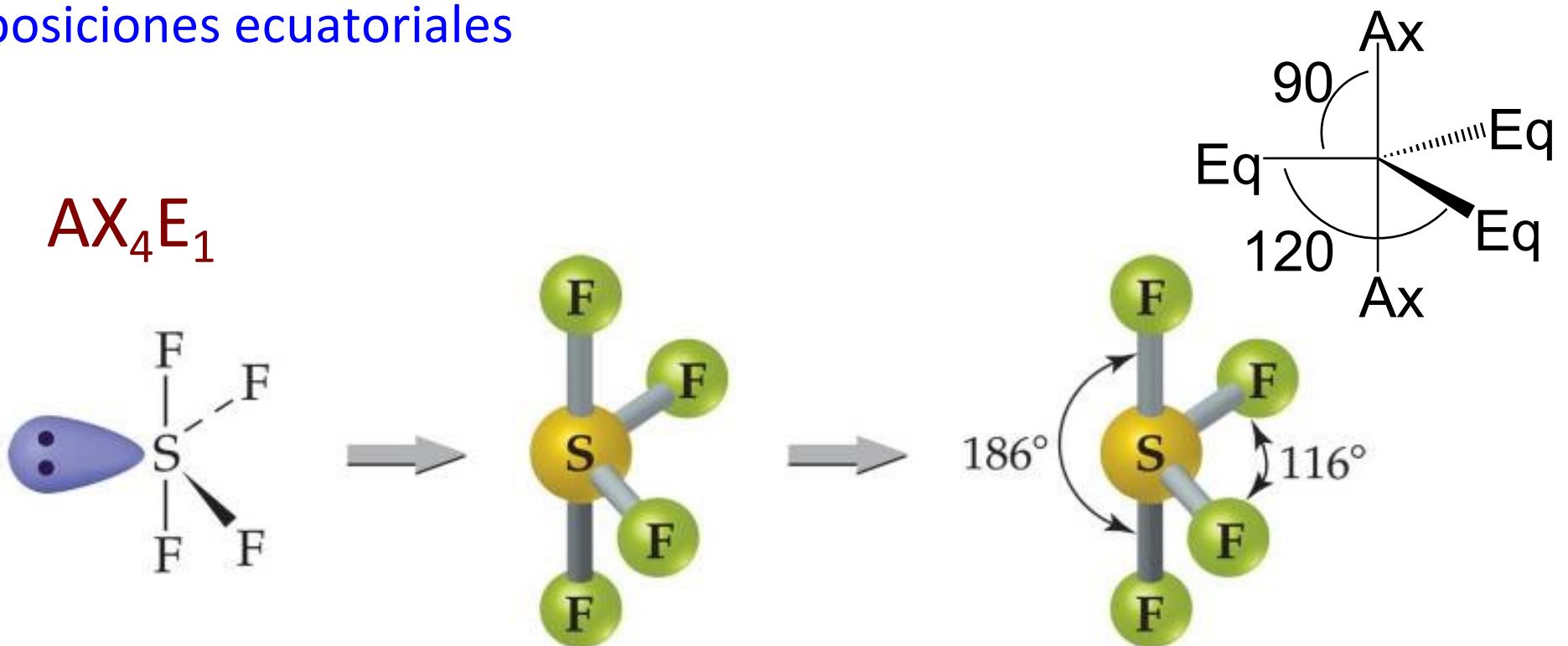
- ◆ Bipiramidal trigonal
- ◆ Balancín o disfenoidal
- ◆ Forma de T
- ◆ Lineal



Dominios de electrones totales	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
5	Bipiramidal trigonal	5	0	AX_5E_0	 PCl_5
4	 AX_4E_1	1		 SF_4	
3	 AX_3E_2	2		 ClF_3	
2	 AX_2E_3	3		 XeF_2	

La bipirámide trigonal

- En este caso, las posiciones axiales y ecuatoriales **no son equivalentes**
- Las conformaciones de menor energía para esta geometría resultan de disponer los pares de electrones no enlazantes en posiciones ecuatoriales



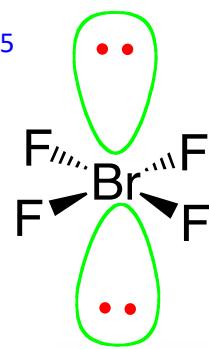
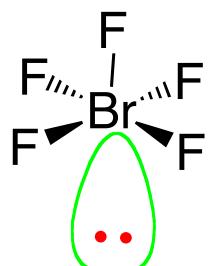
Dominio de electrones octaédrico, AX_nE_{6-n}

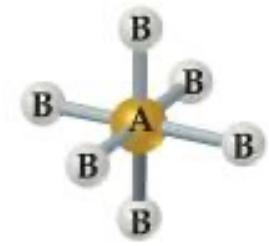
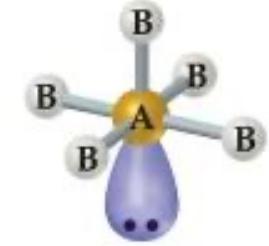
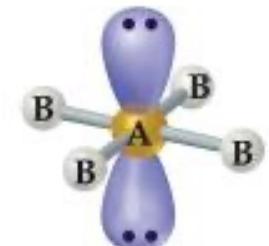
- En una disposición octaédrica de los dominios electrónicos, todas las posiciones periféricas son equivalentes.

- Existen tres geometrías moleculares compatibles:

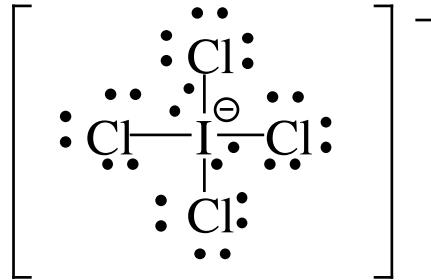
- Octaédrica
- Piramidal cuadrada
- Cuadrada plana

- No se conocen moléculas estables AX_3E_3 , AX_2E_4 , AXE_5



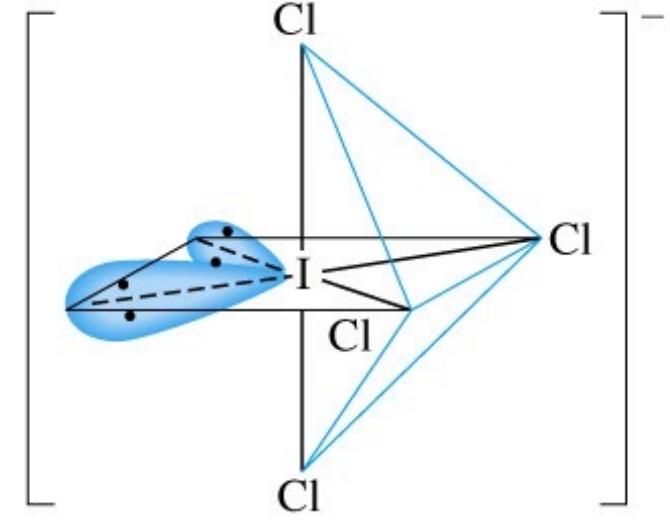
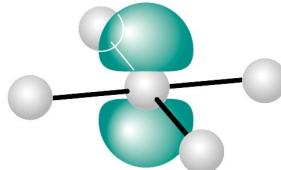
Dominios de electrones totales	Geometría de dominios de electrones	Dominios enlazantes	Dominios no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo	
6	 Octaédrica	6	0	AX_6E_0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	AX_5E_1	 Piramidal cuadrada	BrF_5
		4	2	AX_4E_2	 Cuadrada plana	XeF_4

Ejemplo de AX_4E_2 . Estructura de ICl_4^-



La repulsión entre PS-PS
es muy intensa para
ángulos de 90°

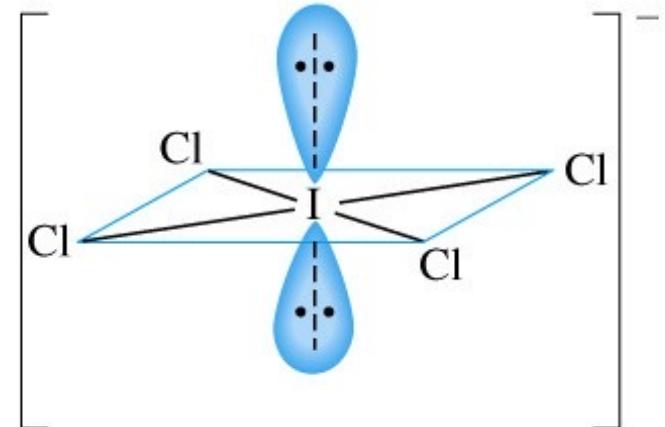
Estructura molecular incorrecta



(Incorrect)

Los pares solitarios minimizan sus
repulsiones si se sitúan a 180°

Estructura molecular correcta



(Correct)

Efecto de la diferencia de electronegatividad

3^a Regla: efecto de la diferencia de electronegatividad (χ) entre el átomo central y los periféricos

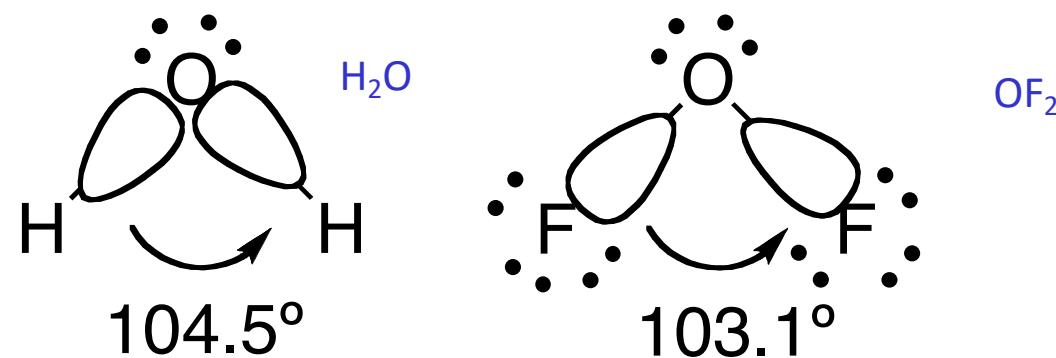
El volumen de un par electrónico de enlace disminuye, en las cercanías del átomo central, al aumentar la electronegatividad del átomo periférico. Por tanto, el ángulo diminuirá conforme aumenta dicha electronegatividad

Cuanto mayor sea la χ del átomo terminal, más desplazado estará hacia él el par electrónico de enlace (y más lejos del átomo central). Por lo tanto, menos interaccionará (repulsivamente) con los demás pares de electrones localizados alrededor del átomo central (permitiendo una disminución del ángulo de enlace)

Justificación

	Electroneg.
F	4,0
O	3,5
H	2,1

UNIVERSITAT
DE VALÈNCIA 525
anys Facultat
de Química



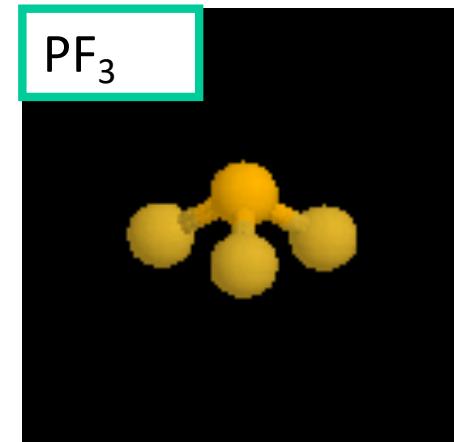
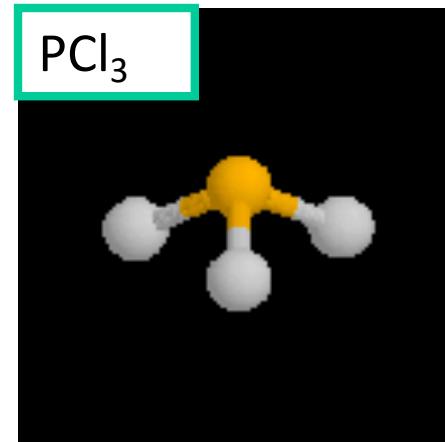
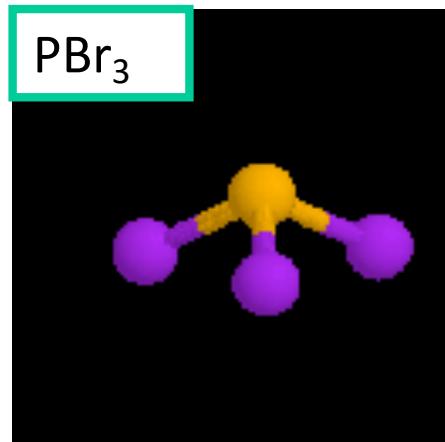
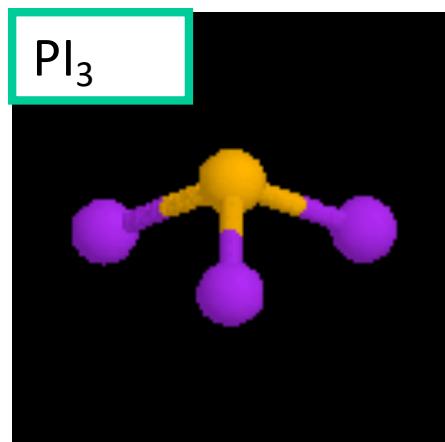
Efecto de la diferente electronegatividad (χ)

Trihaluros de fósforo PX_3

$\chi (P)=2,19$

AX_3E

	PI_3	PBr_3	PCl_3	PF_3
$\chi (X)$	2,66	2,96	3,16	3,98
Ángulos X-P-X	102°	101,5°	100,3°	97,8°



Efecto del tamaño del átomo central

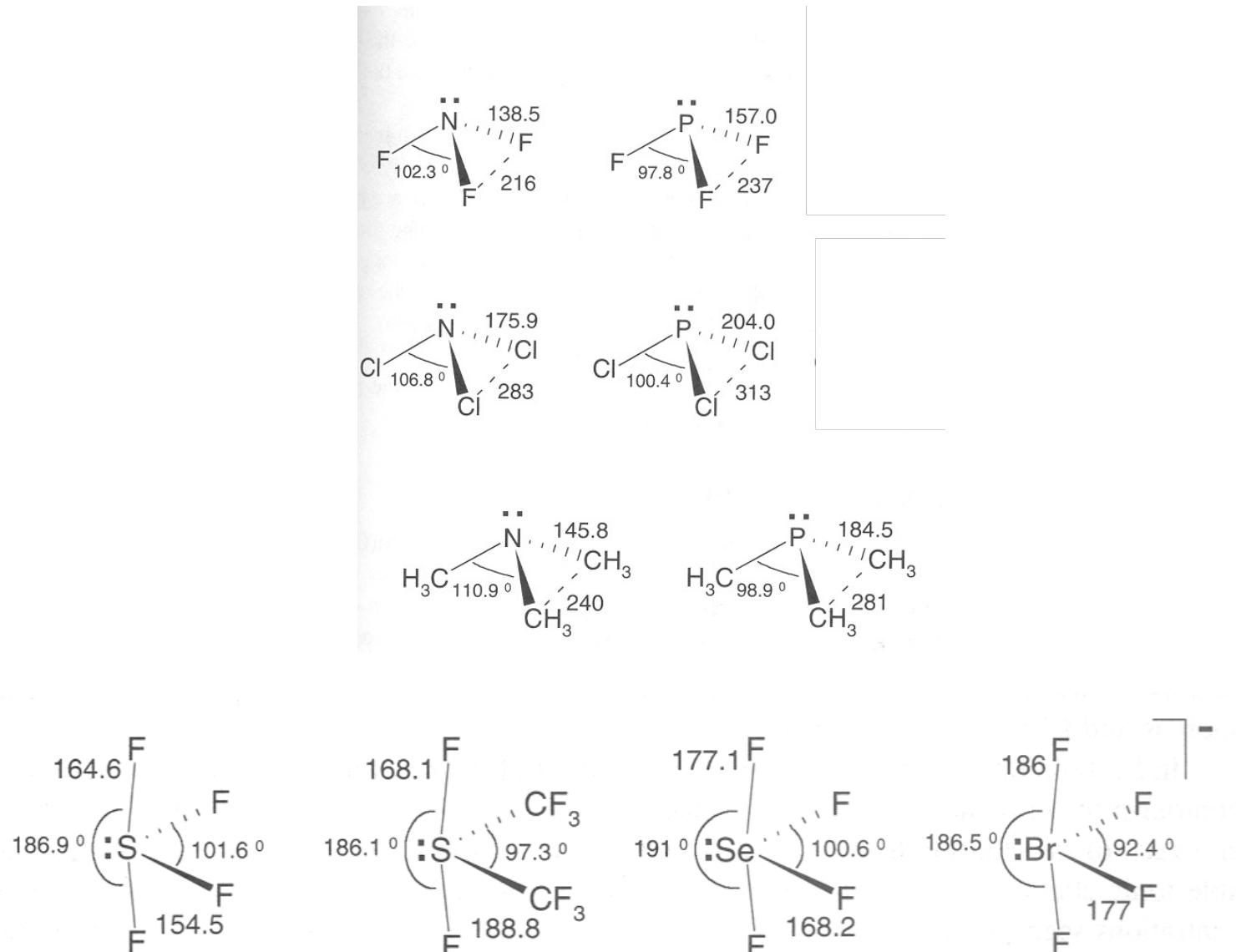
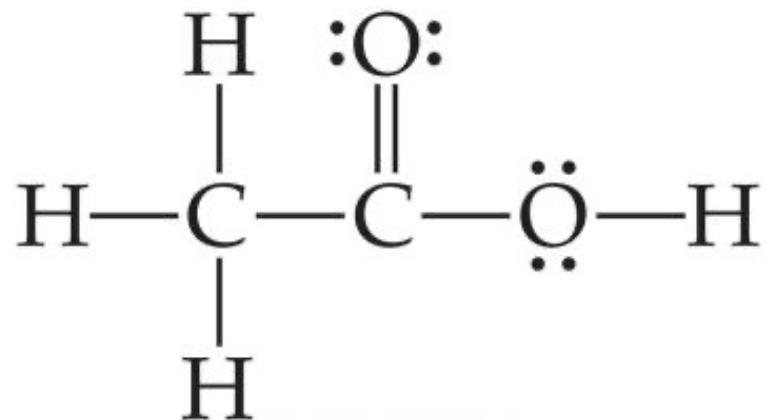


Figure 9.18 The geometry of some AX_4E molecules.

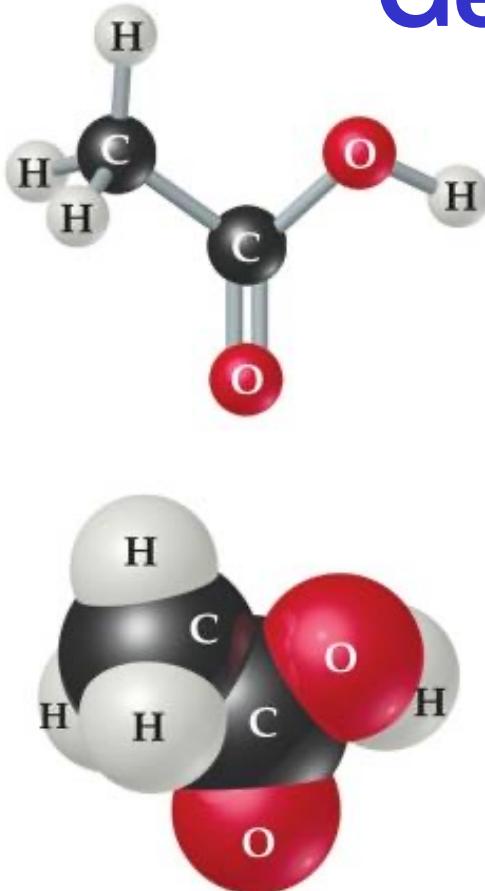
Moléculas con más de un átomo central

Moléculas más grandes

En moléculas donde no hay un “atomo central”, tiene más sentido hablar de la disposición geométrica en torno a un átomo en particular en vez de la geometría de la molécula en su totalidad.



Geometría local

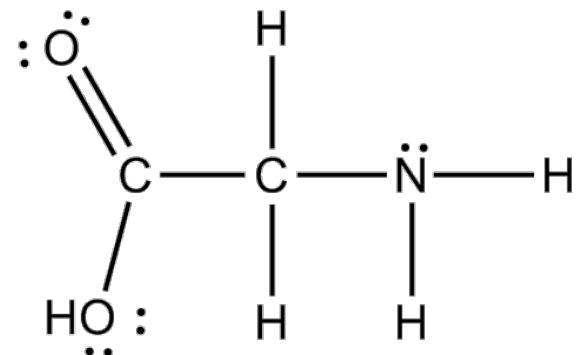
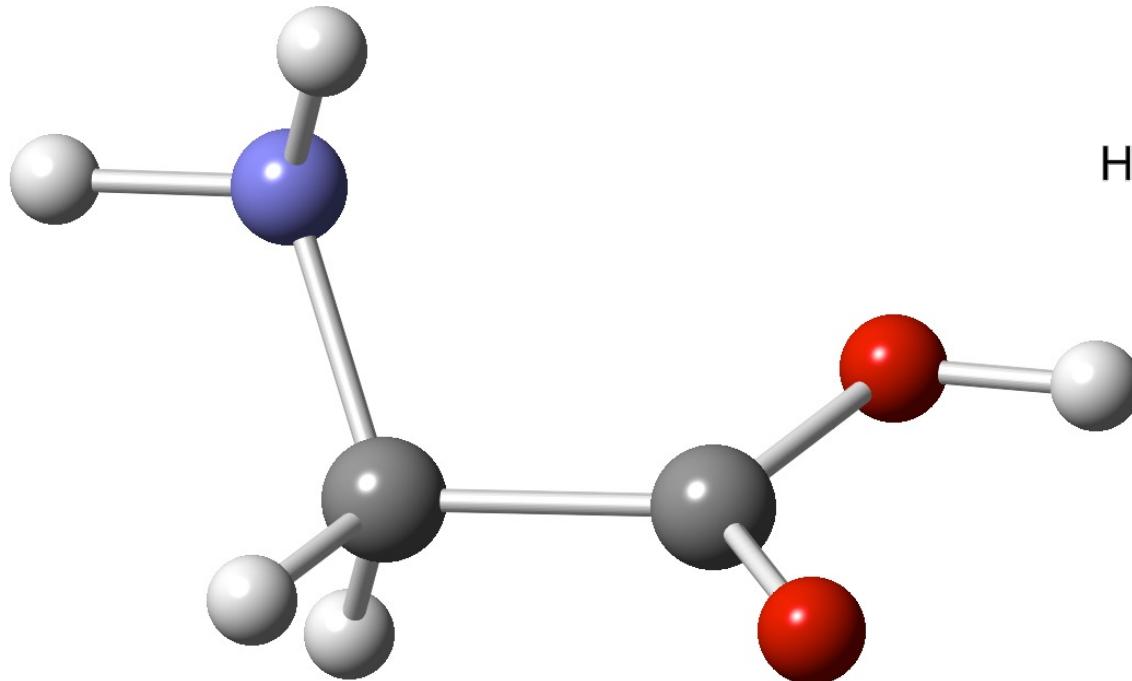


Número de dominios de electrones	4	3	4
Geometría de dominio de electrones	Tetraédrica	Trigonal plana	Tetraédrica
Ángulos de enlace predichos	109.5°	120°	109.5°

RECUERDA: Estos ángulos son aproximados puesto que no todos los dominios electronicos son equivalentes

Glicina

es el aminoácido más sencillo: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$



¿PUEDES HACER PREVISIONES SOBRE LOS ÁNGULOS INTERNOS?



<http://www.rcsb.org/pdb>

Hibridación de orbitales atómicos

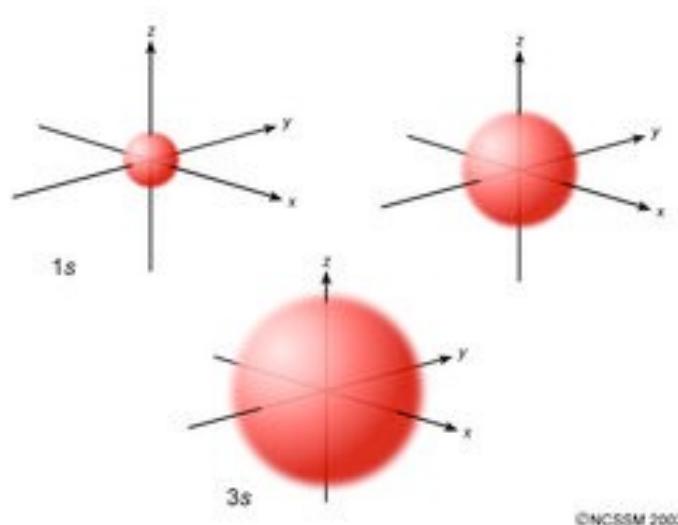
Teoría de enlace de valencia

Reflexión...

- Hasta ahora, no nos hemos preocupado sobre la naturaleza de los orbitales que ocupan los electrones implicados en los enlaces
 - ◆ cuando forman un enlace, o
 - ◆ cuando permanecen esencialmente asociados a un átomo (pares electrónicos solitarios) en una molécula
- Ahora vamos a estudiar la naturaleza de estos orbitales

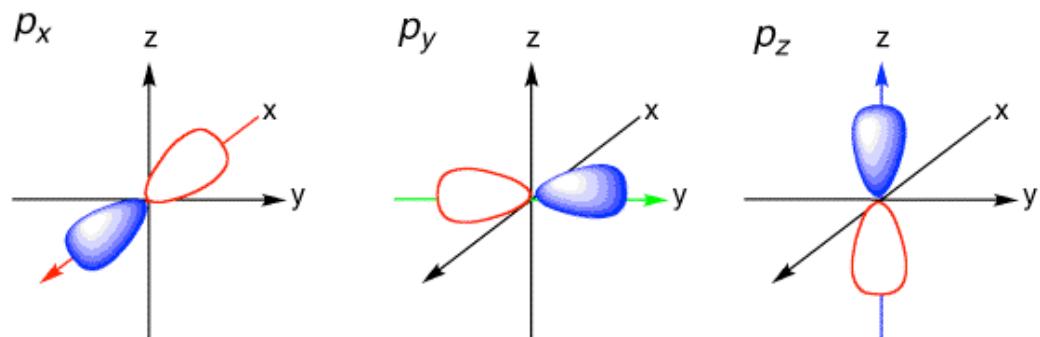
Conceptos previos: orbitales atómicos

- ¿Te acuerdas de las formas de los orbitales atómicos (OA) hidrogenoideos s, o p?



Con excepción de los orbitales s, el resto son fuertemente direccionales

Los orbitales atómicos son las soluciones de la ecuación de ondas de Schrödinger para un electrón sometido a la atracción nuclear. Su forma define la región del espacio donde es posible encontrar a ese electrón.

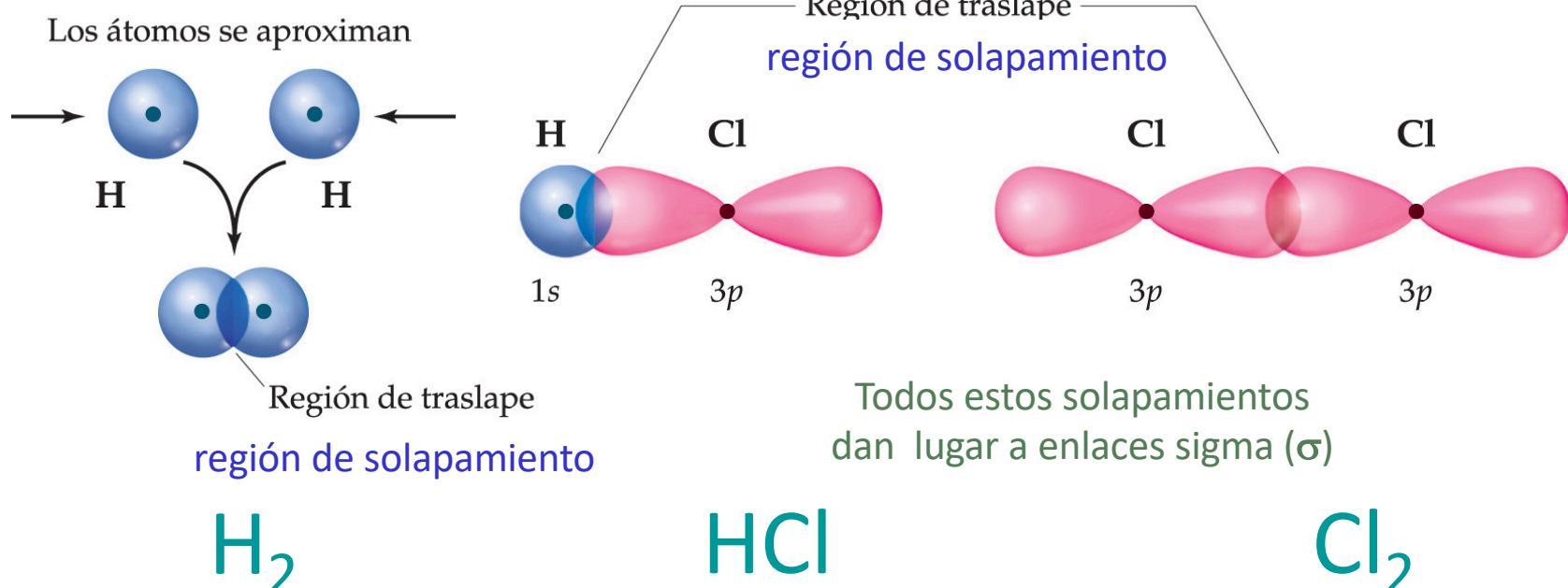


The three p orbitals are aligned along perpendicular axes

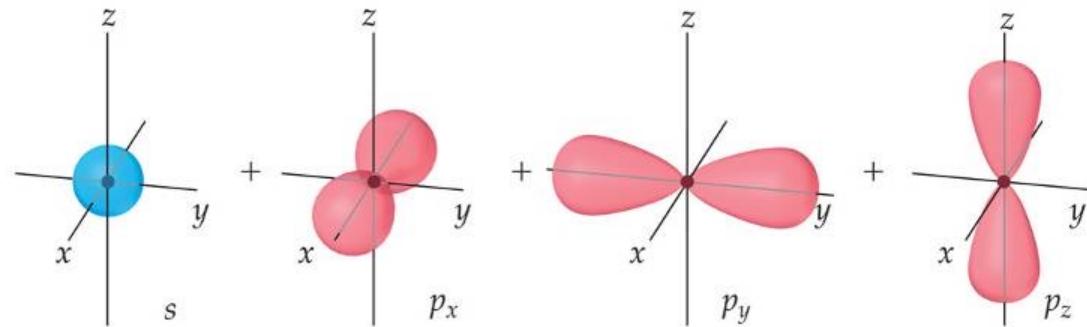
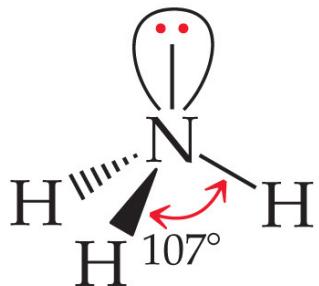
Idea clave: solapamiento orbital y enlace

- Consideramos que los enlaces covalentes se forman por **compartición de electrones** con los átomos adyacentes.
- La compartición electrónica (y por tanto **el enlace**) sólo puede darse en el caso de que los **orbitales atómicos solapen**.
- Cuanto mas eficaz sea el solapamiento, mayor será la fuerza del enlace

En estos casos, H_2 , Cl_2 , HCl , asumimos que cada átomo mantiene sus propios orbitales atómicos puros

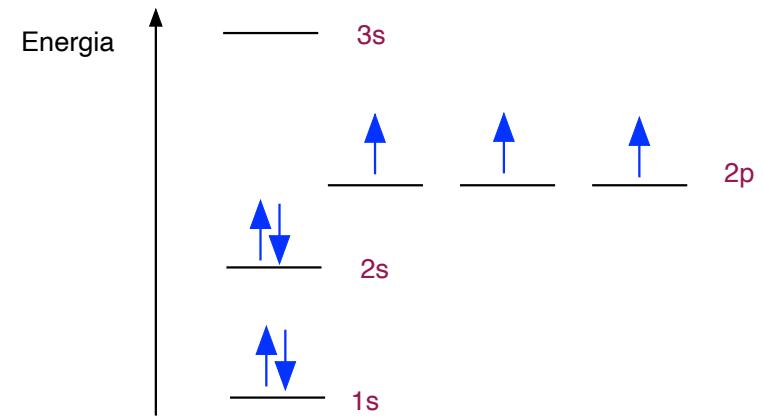


Orbitales utilizados en los enlaces N–H



Caso del NH₃

N: 1s² 2s² 2p³

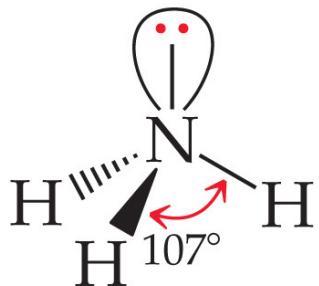


Si utilizáramos orbitales atómicos puros p, el ángulo de enlace sería de 90° cuando en realidad es de 107°: muy diferente

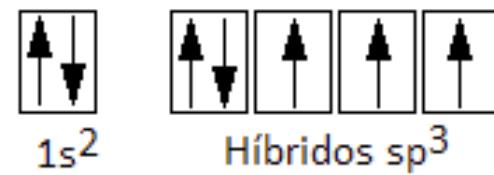
Por tanto, no podemos utilizar orbitales atómicos puros para justificar la topología de esta molécula. **En general, este va a ser el planteamiento para cualquier situación de enlace**

¿Qué podemos hacer para describir, en términos de enlaces localizados, el enlace en moléculas donde las propiedades direccionales de los orbitales atómicos de valencia NO SE AJUSTAN a los enlaces definidos por la geometría molecular?

Orbitales híbridos

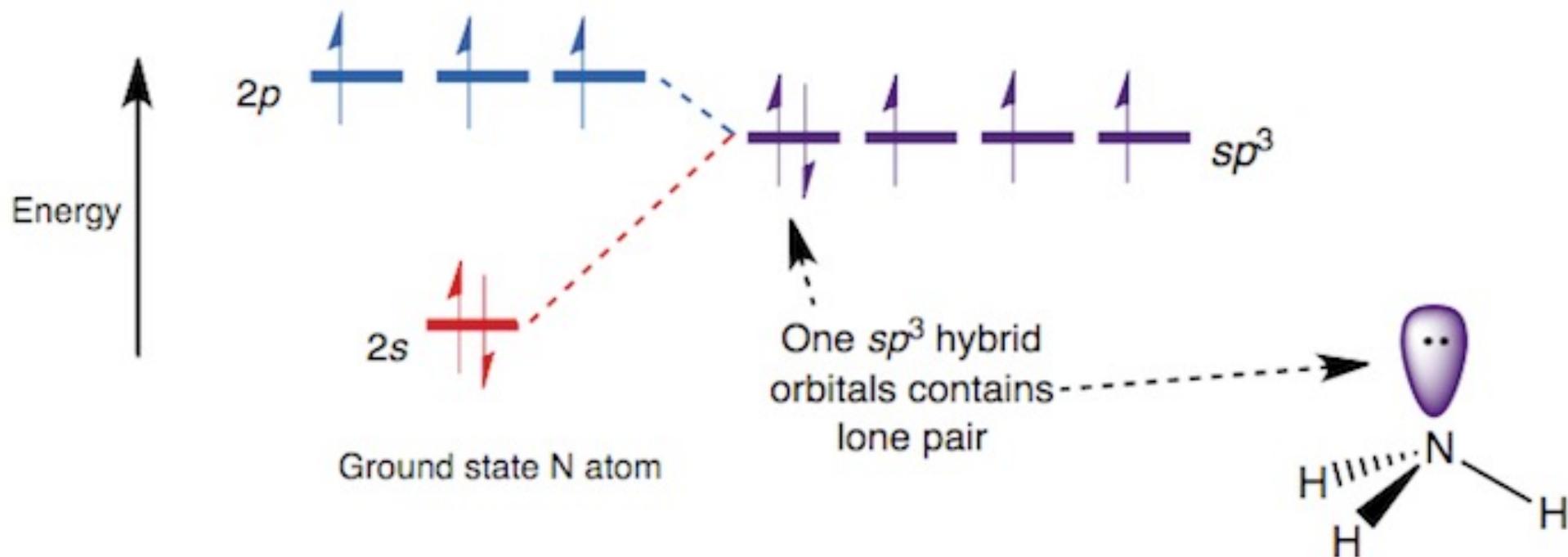


Caso del NH₃



¿Solución?

Construir unos **nuevos orbitales adaptados a la geometría** que adopte la molécula en cada caso: A estos nuevos orbitales los llamamos **orbitales híbridos**



Hibridación de orbitales

- Recuerda que los orbitales atómicos (OA) no son mas que expresiones matemáticas de las ondas electrónicas que definen el comportamiento de un electrón en el átomo
- La **hibridación** es un **artefacto matemático** que nos permite sustituir esas funciones matemáticas por otras y por tanto, utilizar orbitales híbridos (OH) en lugar de OA puros.
 - ◆ sólo tiene lógica hibridar átomos de energías parecidas
 - ◆ las **energías** de estos OH son intermedias entre las de los OA que se hibridan
 - ◆ el número de OH obtenidos coincide con el de OA que se hibridan
 - ◆ los OH se distribuyen de acuerdo con la minimización de repulsiones interelectrónicas
 - ◆ los OH **han de estar orientados** en las direcciones adecuadas para explicar una topología molecular en concreto

Hibridación de orbitales

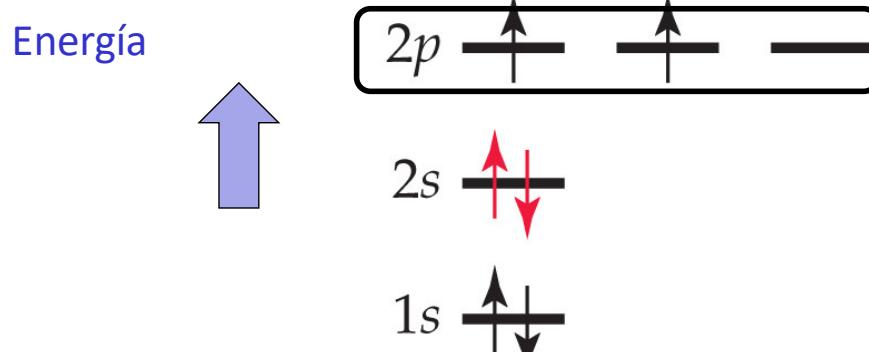
■ Recuerda que:

- ◆ Este artefacto matemático, **carezca de sentido físico**
- ◆ **Debemos conocer la geometría** de una molécula para elegir los orbitales híbridos que participaran en los enlaces y no a la inversa.
- ◆ El modelo de hibridaciones **no tiene carácter predictivo alguno**.

Una molécula no adopta una geometría porque el átomo central presenta una hibridación determinada. Es la topología molecular la que nos indica qué esquema de hibridación es el conveniente utilizar

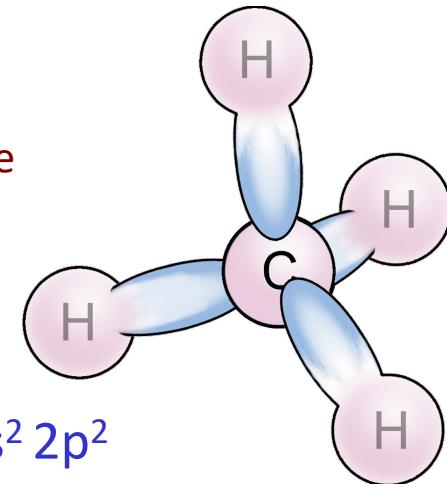
Hibridación sp^3 : CH_4

- El hidrocarburo más sencillo: CH_4
 - ◆ Cuatro enlaces C-H idénticos
 - ◆ Geometría tetraédrica, ángulo de enlace = $109,5^\circ$.
- Sin embargo, dada la configuración electrónica del C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
 - ◆ la molécula no podría formar más de dos enlaces C–H (sólo hay dos orbitales p semiocupados, listos para solaparse con los orbitales 1s del H)
 - ◆ El ángulo H–C–H debería ser de 90° puesto que los orbitales p se orientan en los ejes cartesianos



Configuración electrónica
de estado fundamental

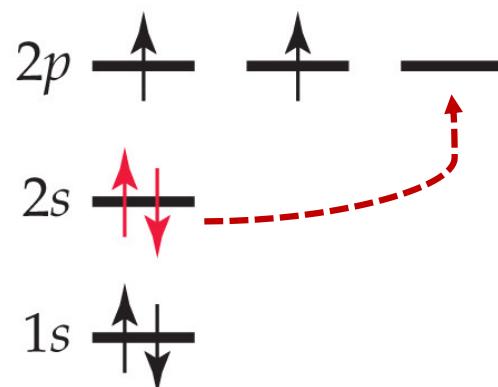
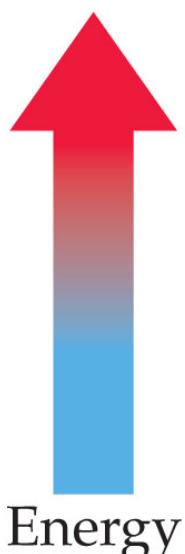
El átomo de carbono posee:
4 electrones de valencia, dos de
ellos están desapareados



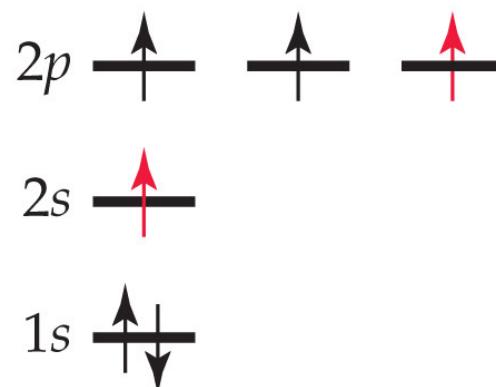
Pregunta: ¿cómo conseguimos disponer de 4 electrones capaces de formar 4 enlaces equivalentes?

Hibridación sp^3 : CH_4

- Respuesta a la pregunta anterior: Si se promociona un electrón del subnivel 2s al subnivel 2p, tendremos cuatro electrones solitarios con la posibilidad de formar 4 enlaces covalentes
- Este proceso para llevar al electrón a un estado excitado **necesita energía**
- El problema ahora reside en que los orbitales 2s y 2p no son equivalentes ni en energía ni en forma... ¿cómo resolvemos este nuevo problema?



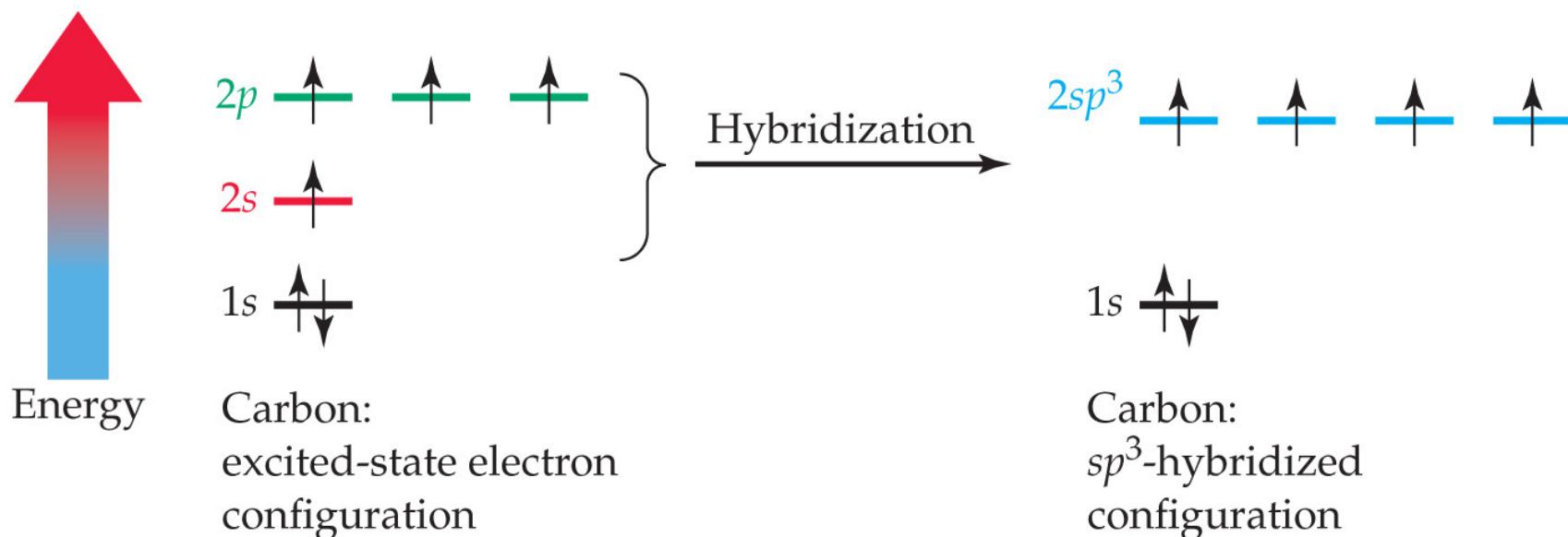
Carbon:
ground-state electron
configuration



Carbon:
excited-state electron
configuration

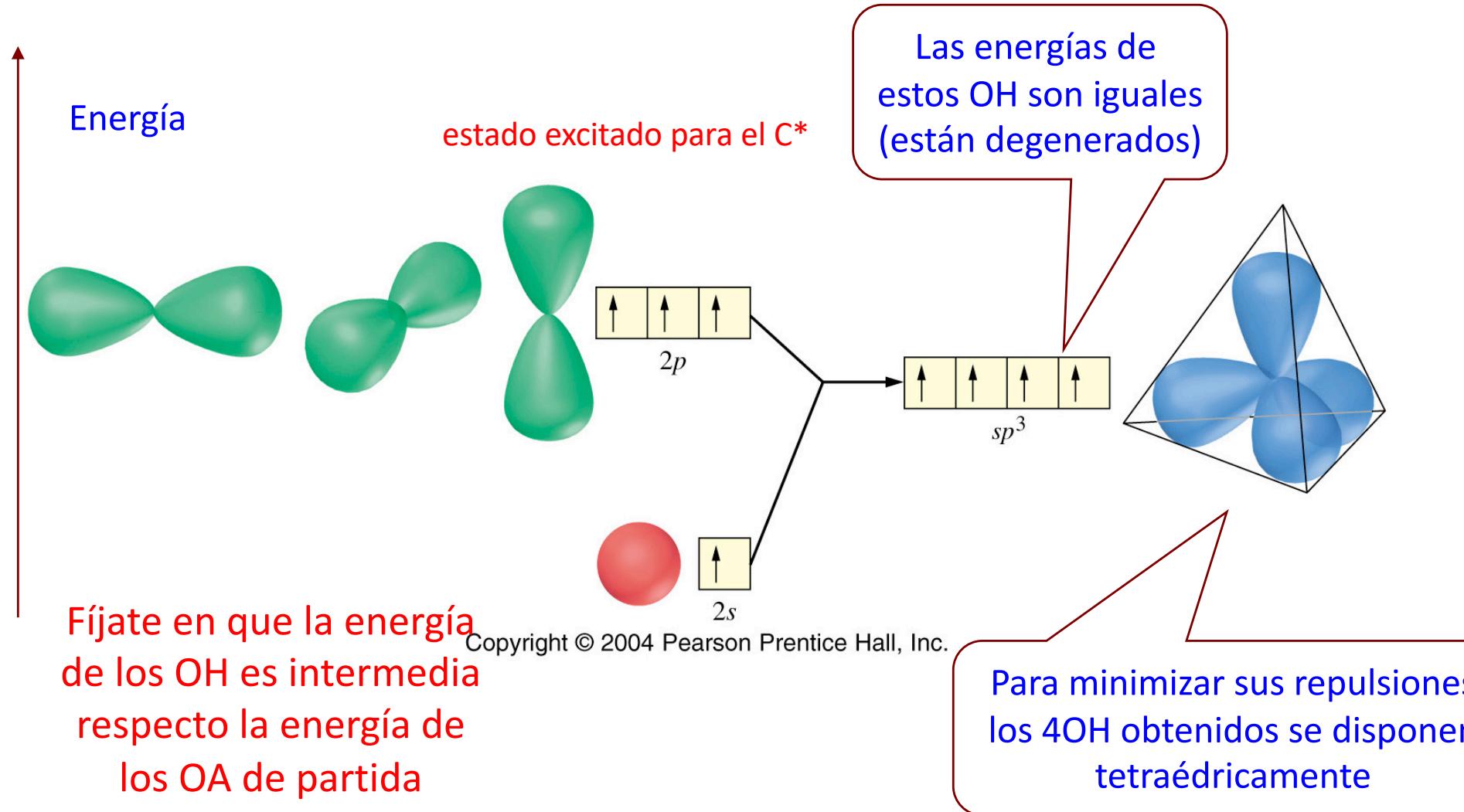
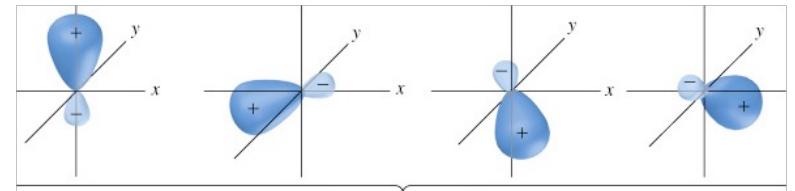
Hibridación sp^3 : CH_4

- Lo resolvemos combinando (hibridando, mezclando...) los 4 OA del C ($s+3p$). Así podemos formar cuatro OA híbridos nuevos
- Los nuevos **OA híbridos** formados tienen la misma energía (están degenerados) y contienen sendos electrones (regla de Hund)
- Esta hibridación se denomina sp^3 (ya que combina 1 orbital s y 3 orbitales p)



© 2012 Pearson Education, Inc.

Esquema de hibridación sp^3



La combinación de cuatro AOs ...

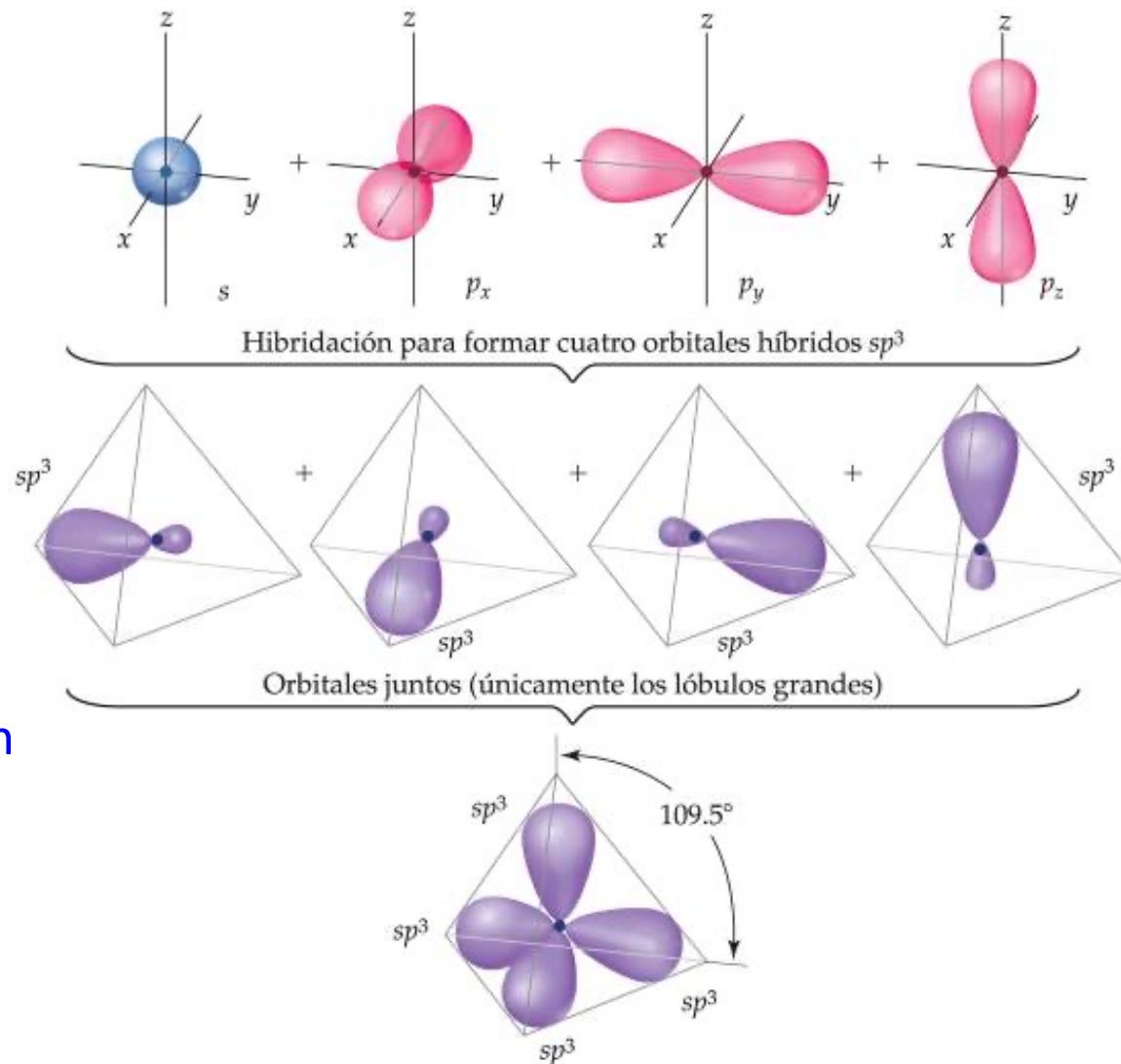
... forma cuatro nuevos OHs.

Hibridación sp^3

la combinación de cuatro orbitales atómicos permite generar...

...cuatro orbitales degenerados sp^3 idénticos....

... orientados de manera que minimicen sus repulsiones



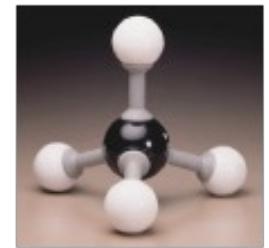
Disposición de los cuatro orbitales híbridos sp^3

La hibridación se denomina sp^3 ...

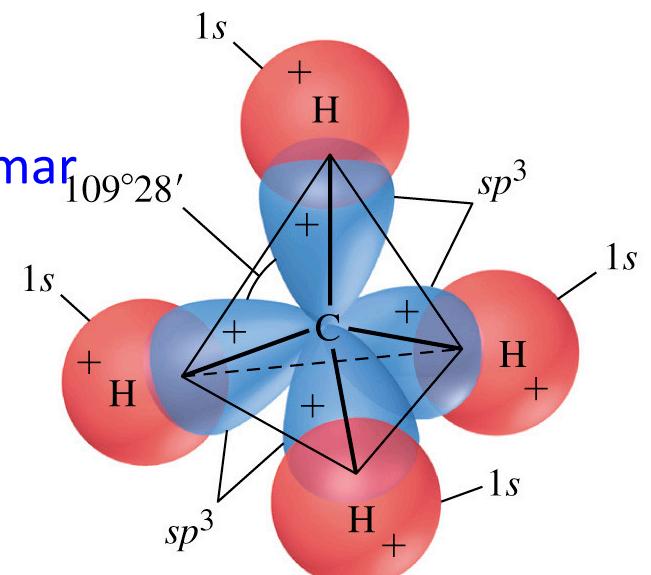
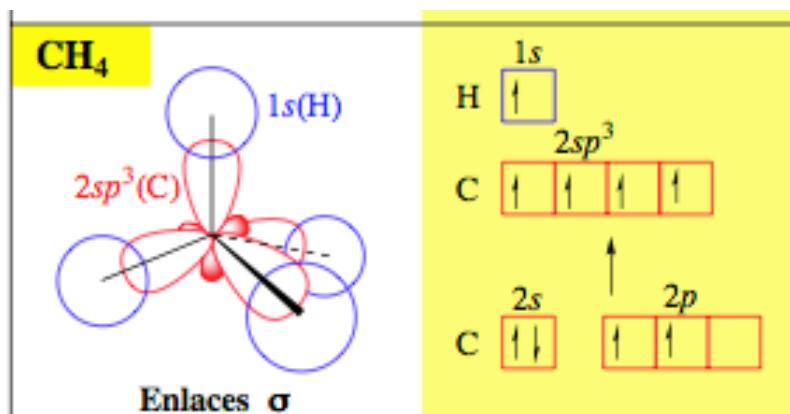
... porque hemos utilizado un orbital atómico de tipo s y 3 orbitales atómicos de tipo p

Los cuatro orbitales híbridos sp^3 idénticos se orientan tetraédricamente para minimizar sus repulsiones

Hibridación sp^3 : CH_4



- Características de los OH formados:
 - ◆ 4 orbitales atómicos híbridos sp^3 (ángulo 109,5º)
 - ◆ cada orbital híbrido tiene 25% de **carácter s** y 75% de **carácter p**
- Cada híbrido sp^3 solapa con un orbital 1s de H para formar un enlace covalente de simetría sigma C–H
 - ◆ Los 4 OH sp^3 permiten formar 4 enlaces C–H
- Cada enlace está formado por $2e^-$



Descripción del enlace sigma en base a los orbitales implicados en su formación

enlace sigma C–H

$$\sigma[\text{C}(\text{sp}^3) - \text{H}(1s)]$$

Hibridación sp^2 : BH_3



■ Datos estructurales de la molécula:

- ◆ molécula triangular plana (triángulo equilátero) detectada mediante espectrometría de masas
 - ◆ ángulo H-B-H = 120°

B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

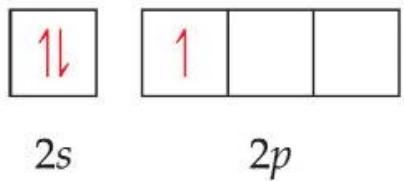
■ **Objetivo:** construir 3 OH que sean equivalentes y que se distribuyan en el plano xy (ángulos 120°)

■ **Estrategia:** combinar (hibridar) los OA 2s, $2p_x$ y $2p_y$ del B para de este modo:

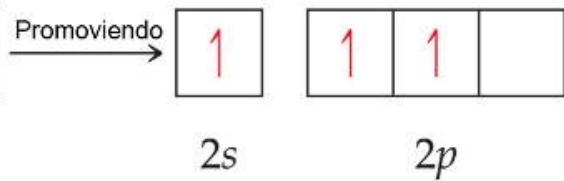
- ◆ generar **3 OH** sp^2 equivalentes
 - ◆ estos OH se disponen en el plano xy formando ángulos de 120° para minimizar sus repulsiones mutuas
 - ◆ el orbital $2p_z$ del B permanece sin cambios (clave para interpretar la reactividad de esta sustancia....)

Esquema de hibridación sp^2 , BH_3

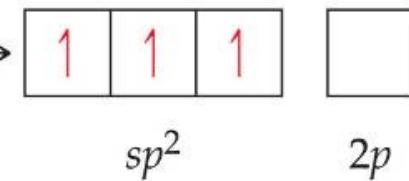
estado fundamental



estado excitado

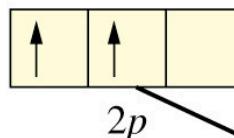
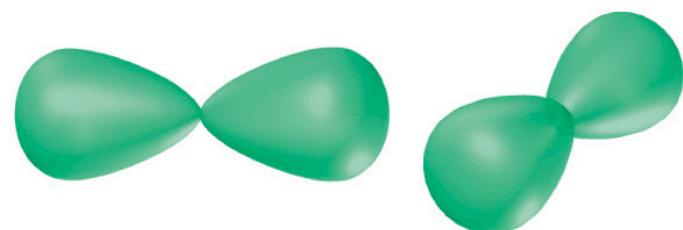


hibridación

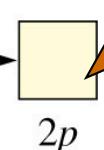


Energía

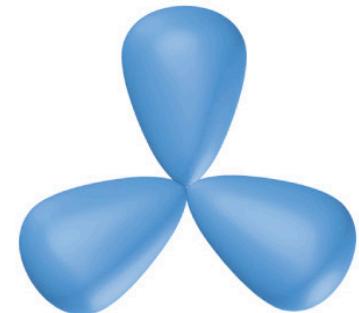
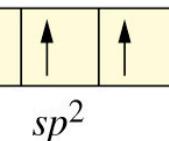
estado excitado para el B



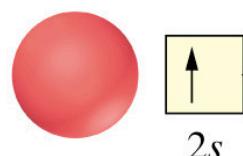
Un orbital 2p permanece sin hibridar. No aloja ningún grupo electrónico



2p



ángulo 120º



3 OA se combinan para dar ...

... tres orbitales híbridos, OH.

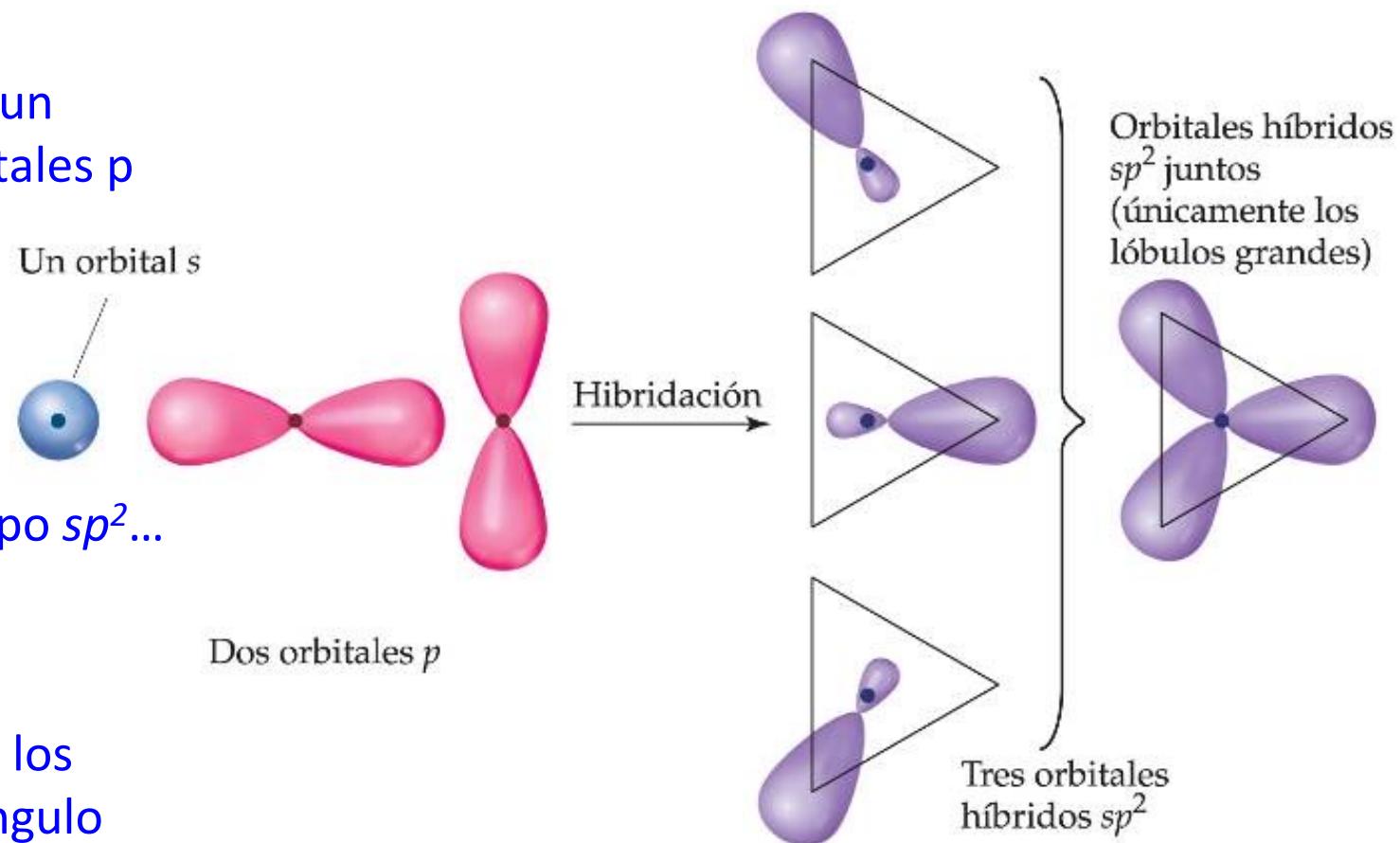
Esquema de hibridación sp^2

BH_3

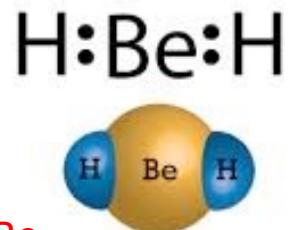
la combinación de un orbital s y dos orbitales p permite formar...

...tres orbitales degenerados del tipo sp^2 ...

... orientados hacia los vértices de un triángulo equilátero



Híbridos sp: molécula BeH₂



estado fundamental del Be

Datos estructurales:

- molécula lineal, ángulo H-Be-H= 180°
- ambos enlaces Be-H de igual longitud

El Be, en su estado electrónico fundamental, no sería capaz de formar enlaces debido a que no tiene orbitales atómicos ocupados por un solo electrón

Pero si absorbe la pequeña cantidad de energía necesaria para promover un electrón del orbital 2s al 2p,... puede formar dos enlaces.



1s



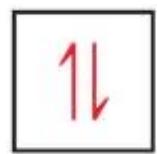
2s



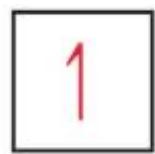
2p



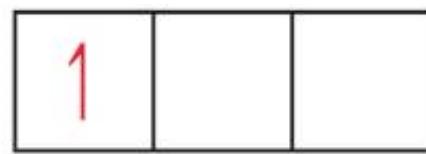
estado excitado



1s



2s



2p

Híbridos sp: molécula BeH₂

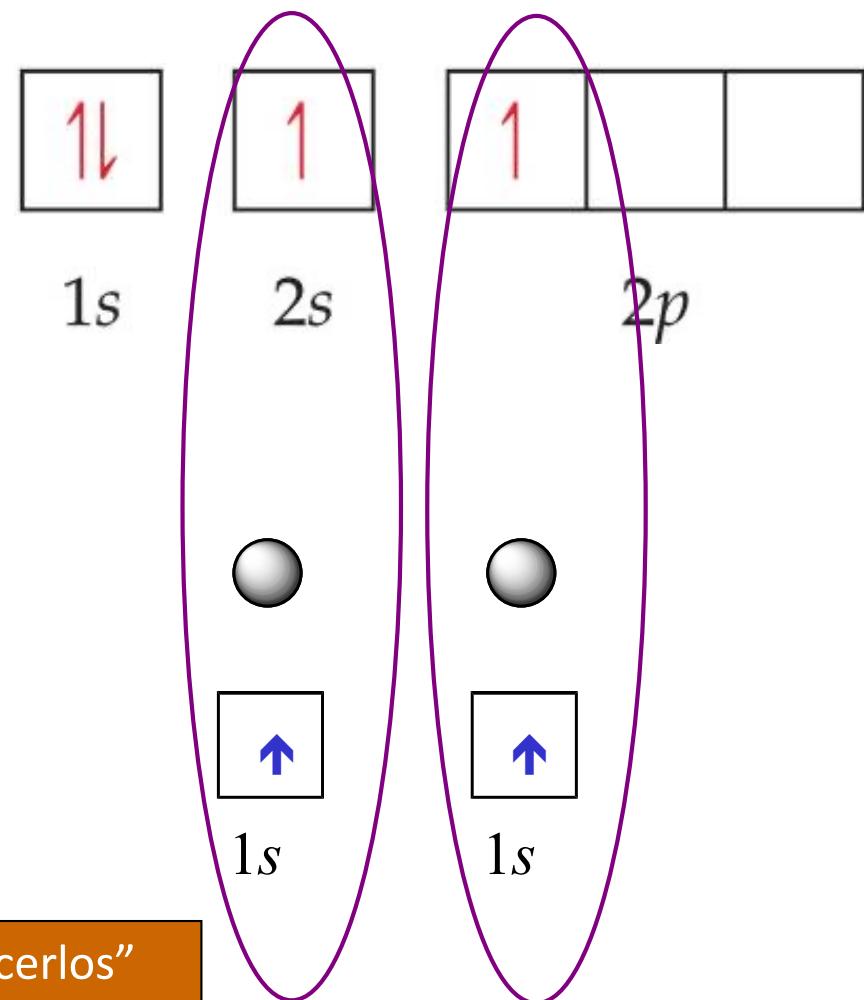
■ Surge el mismo problema:

- ◆ El solapamiento de los orbitales 2s y 2p con los orbitales 1s de los dos átomos de H daría lugar a dos enlaces de energías y orientaciones muy diversas
- ◆ Esto entra en contradicción con las evidencias experimentales

¿Solución?

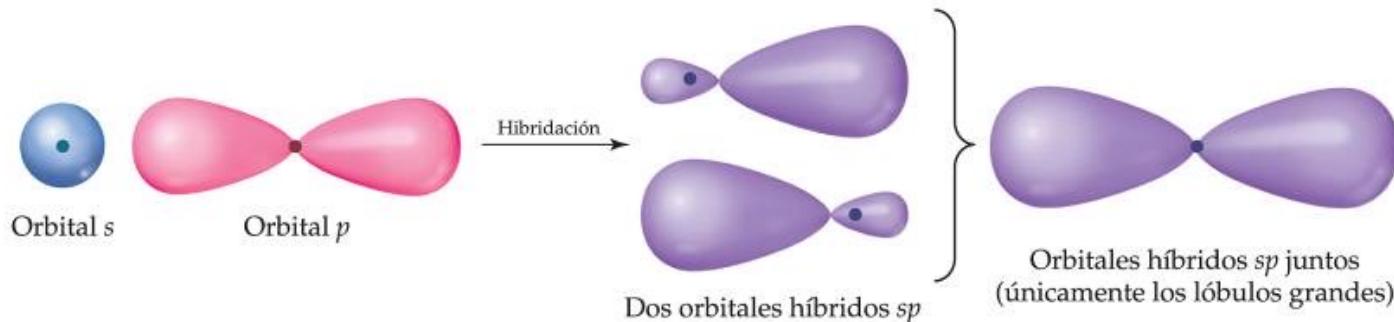
Hibridar los orbitales 2s y 2p del Be consigue “hacerlos” equivalentes

estado excitado

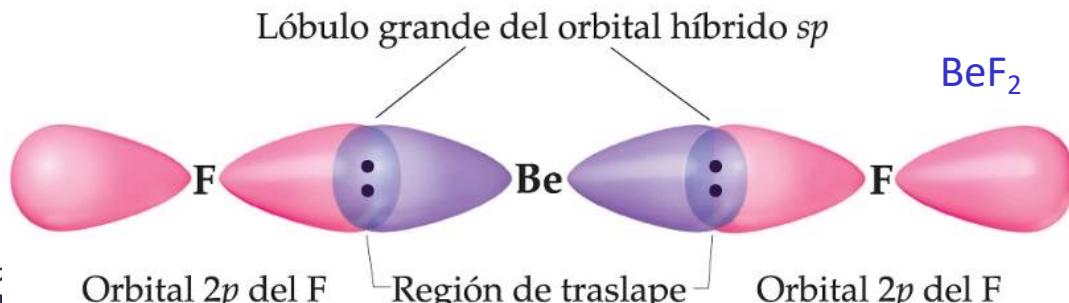


Híbridos sp: molécula BeH₂

- La hibridación de un orbital atómico *s* y otro orbital atómico *p* produce dos orbitales híbridos degenerados (de idéntica energía).
 - ◆ Cada orbital híbrido *sp* tiene dos lóbulos (como un orbital *p*).
 - ◆ Cada lóbulo presenta una fase diferente
 - ◆ Uno de los lóbulos es mayor y más voluminoso que el del orbital *s*.
 - ◆ El otro es mas pequeño y normalmente no se dibuja

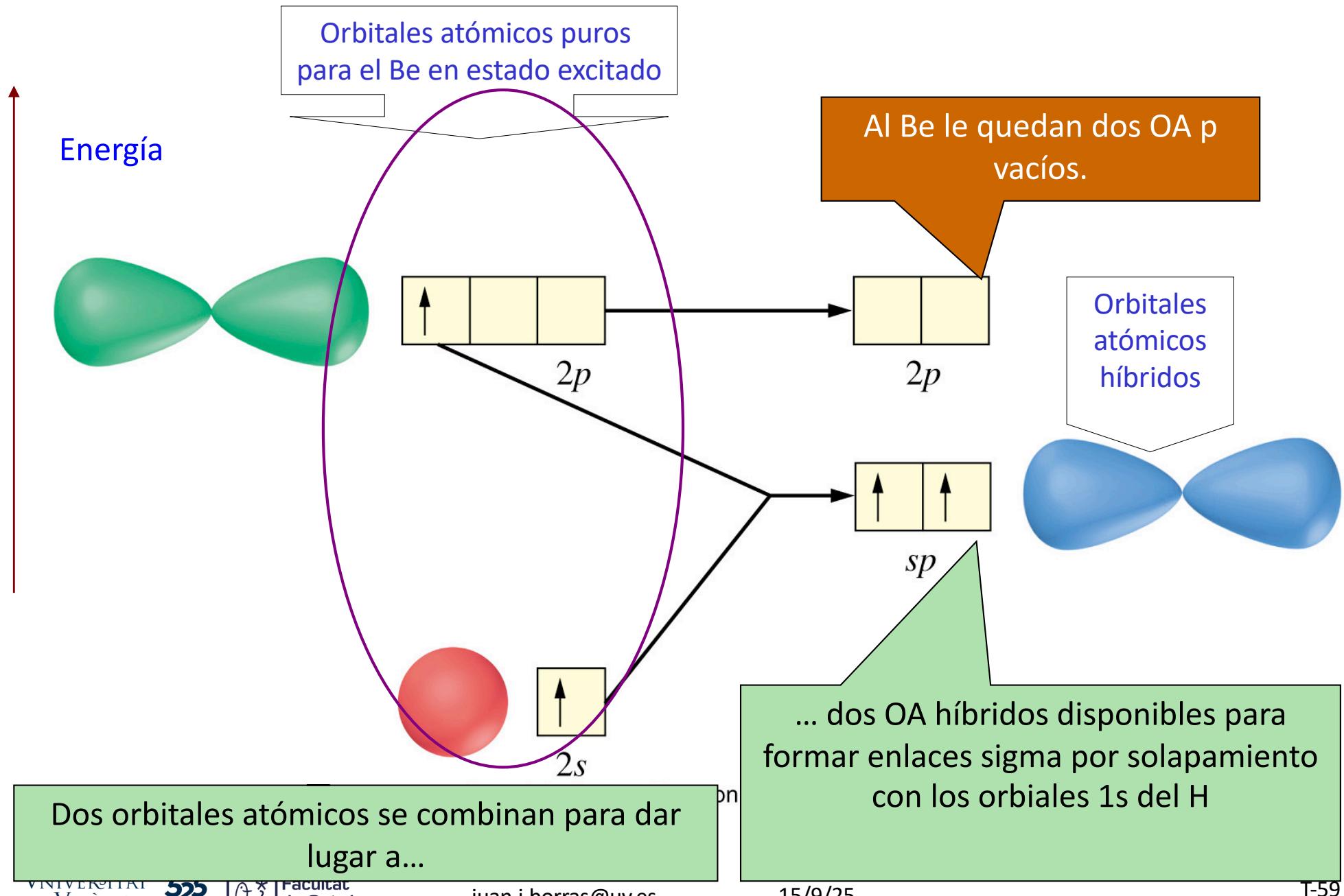


- Estos dos orbitales degenerados se alinearán a 180° uno del otro para minimizar las repulsiones interelectrónicas
- Esto es consistente con la geometría observada en muchos compuestos binarios de berilio: geometría lineal.



Esquema de hibridación sp

BeH₂

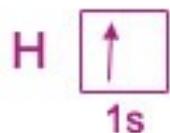
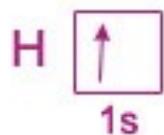
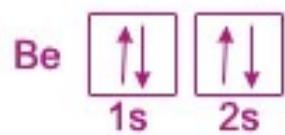


La hibridación se denomina sp...

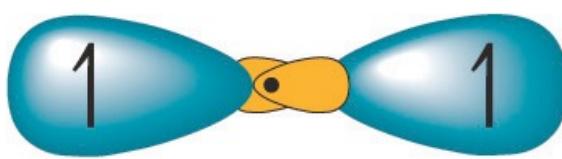
... porque hemos utilizado un orbital atómico de tipo s y otro orbital atómico de tipo p

Los dos orbitales híbridos sp se orientan a 180° para minimizar sus repulsiones

Before Hybridization



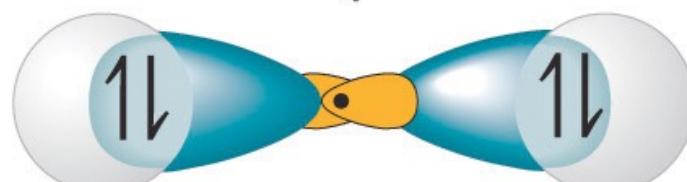
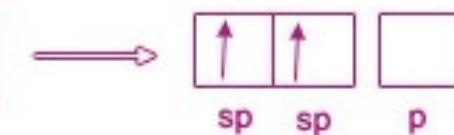
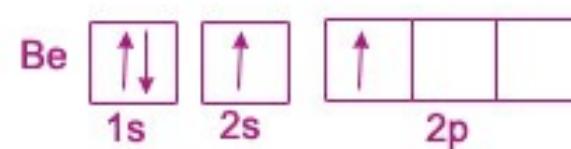
+



+

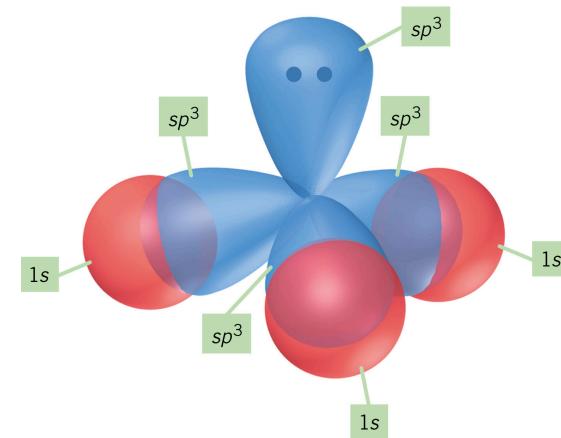
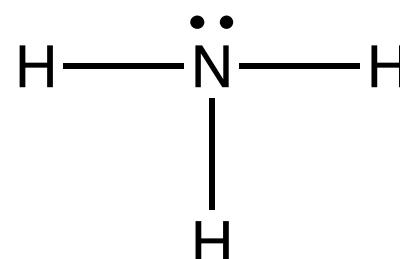
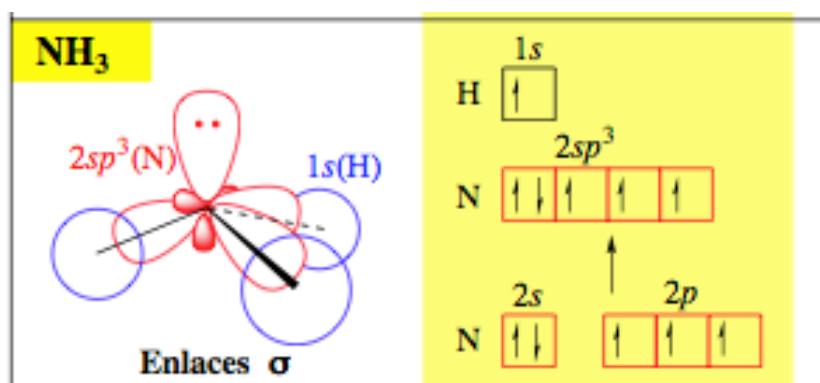


After Hybridization



Hibridación sp^3 : NH_3

- Los híbridos sp^3 utilizados en la descripción de la molécula **no son exactamente equivalentes**
 - ◆ Uno de los orbitales híbridos (sp^3) contiene el par solitario centrado en el N
 - ◆ Los otros tres OH sp^3 , formarán enlaces sigma al solapar con los orbitales 1s de cada H.
- Los ángulos de enlace se razonan cualitativamente al asumir que el par solitario, al ser mas voluminoso que los pares de enlace, genera repulsiones mayores (idéntico argumento que en el modelo VSPR)



Moléculas con átomo central con cinco y seis dominios electrónicos

Cálculos de mecánica cuántica indican que los compuestos de los grupos representativos **NO UTILIZAN** orbitales d en la hibridación, sino un patrón de enlace más complejo, que no se explica con facilidad mediante la teoría de enlace de valencia. Los orbitales d sólo están disponibles para los elementos de transición

Chem. Rev. 2000, 100, 717-774

The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds

J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8461

Orbitales híbridos conteniendo orbitales d

- Esta hibridación permite explicar el enlace en moléculas cuyo átomo central presenta un **octete expandido**
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 1 orbital d se forman **5 Orbitales Híbridos tipo sp^3d**
 - ◆ Esta hibridación distribuye los OH en una bipirámide trigonal
- Combinando 1 orbital s + 3 orbitales p + 2 orbitales d se forman **6 Orbitales híbridos sp^3d^2**
 - ◆ Esta hibridación distribuye los OH en un octaedro

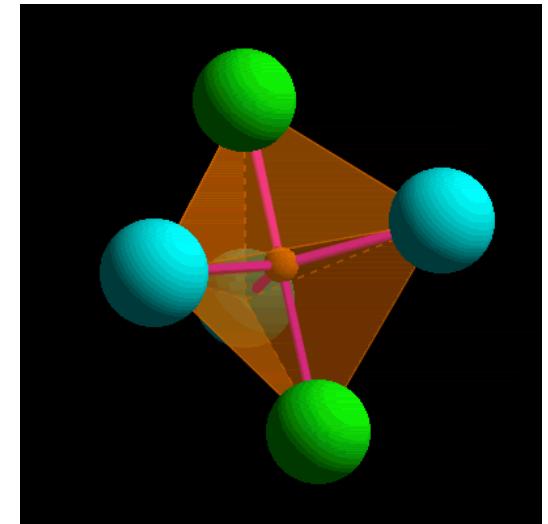


Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5



Datos estructurales

◆ distancias axiales y ecuatoriales diferentes

◆ ángulos:

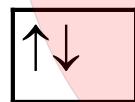
$$(X-P-X)_{ec} = 120^\circ$$

$$(X-P-X)_{ax} = 90^\circ$$

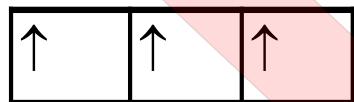
¿Orbitales híbridos a generar?: 5

◆ los 5 OH no son equivalentes

P : [Ne]



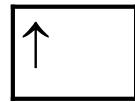
$3s^2$



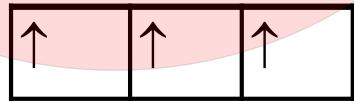
$3p_x^1$ $3p_y^1$ $3p_z^1$

■ estado fundamental

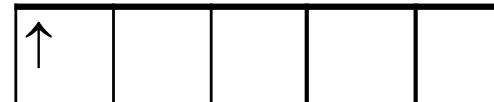
$P^* :$ [Ne]



$3s^1$



$3p_x^1$ $3p_y^1$ $3p_z^1$



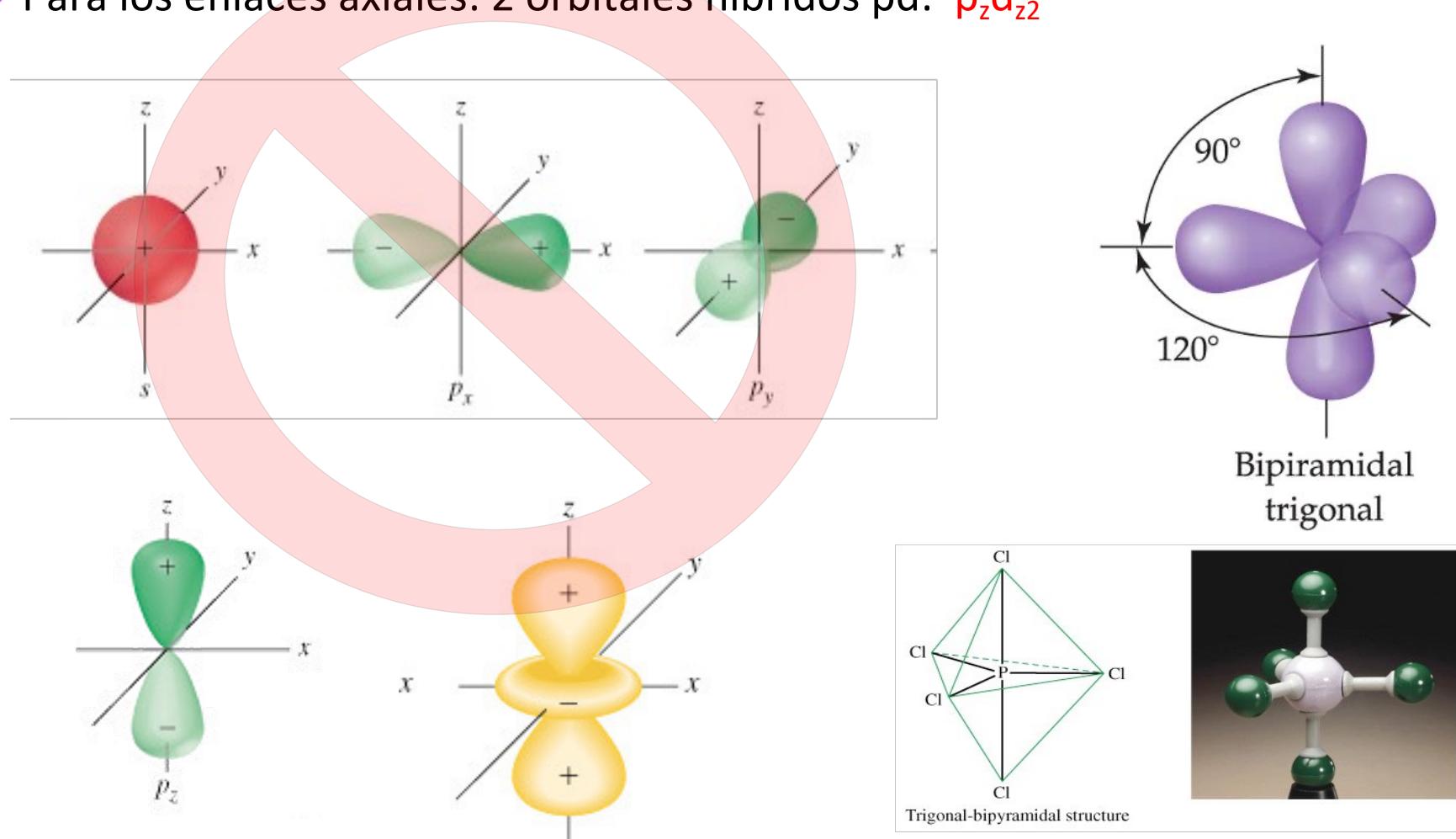
$3d_{\ell?}^1$

■ estado excitado

Orbitales híbridos sp^3d : PCl_5

■ Los Orbitales híbridos generados no son equivalentes

- ◆ Para los enlaces ecuatoriales: 3 orbitales híbridos sp^2 : sp_xp_y
- ◆ Para los enlaces axiales: 2 orbitales híbridos pd: p_zd_{z2}



Hibridación y geometría electrónica

los superíndices indican el número de OA que se combinan para construir los orbitales híbridos

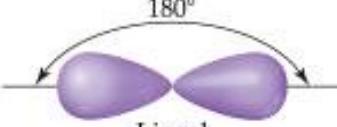
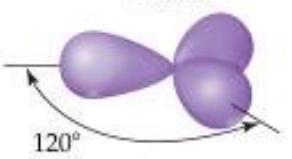
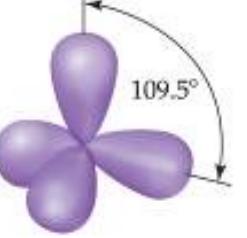
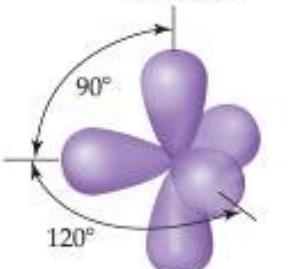
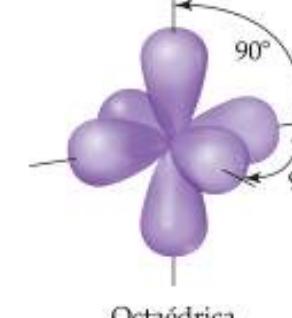
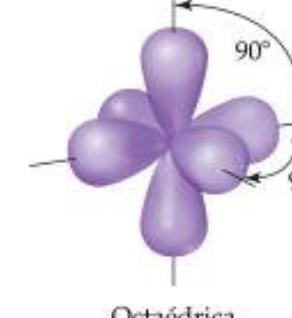
Geometría electrónica	Número orbitales necesarios*	Orbitales atómicos implicados	Orbitales híbridos	Número de orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	2	s + p	sp	2	BeF_2 , CO_2 , HgCl_2
Triangular plana	3	s + p + p	sp ²	3	BF_3 , SnCl_2 , C_2H_4 , SO_3
Tetraedro	4	s+p+p+p	sp ³	4	CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+
Bipirámide trigonal	5	s+p+p+p+d	sp ³ d	5	PF_5 , SF_4 , BrF_3 , I_3^-
Octaedro	6	s+p+p+p+d+d	sp ³ d ²	6	SF_6 , ClF_5 , XeF_4 , PF_6^-

(*) para formar los enlaces de tipo sigma.

cálculos de mecánica cuántica indican que los compuestos de los metales representativos no utilizan orbitales d en la hibridación, sino un patrón de enlace más complejo.

Orbitales híbridos y geometría

Una vez que se conoce la geometría del dominio de electrones, se identifica el estado de hibridación del átomo.

Conjunto de orbitales atómicos	Conjunto de orbitales híbridos	Geometría	Ejemplos
s, p	Dos sp	 Lineal 180°	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
s, p, p	Tres sp^2	 Trigonal plana 120°	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Cuatro sp^3	 Tetraédrica 109.5°	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$
		 Bipiramidal trigonal 90° 120°	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
 Octaédrica 90°		 Octaédrica 90°	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

Tipos de enlace según su simetría

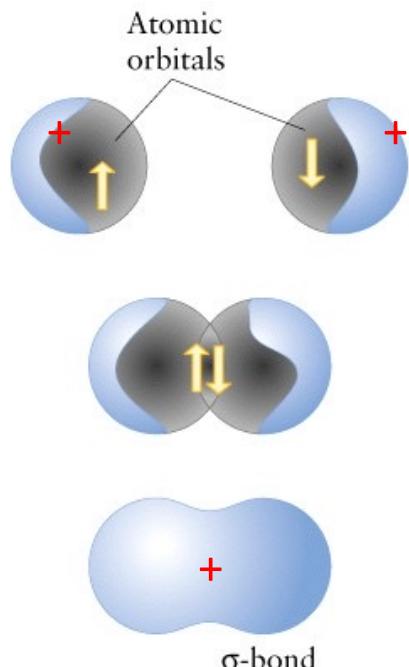
Enlaces σ (sigma) y π (pi)

Enlaces σ

Se forma un enlace σ : cuando el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos (internuclear). **Solapamiento frontal (face-to-face).**

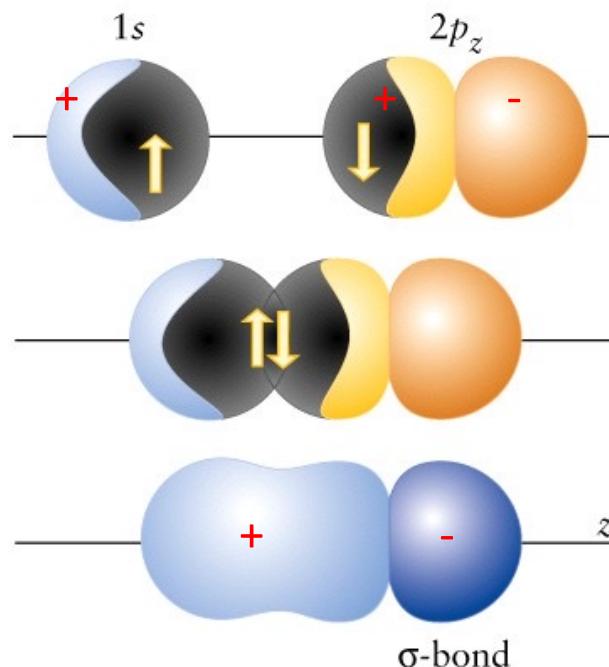
Simetría cilíndrica

solapamiento s-s

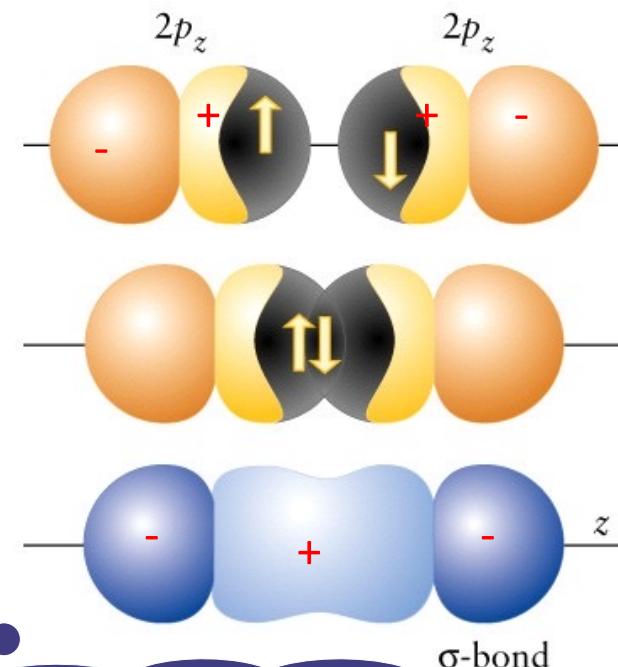


Eje z: eje internuclear

solapamiento s-p_z



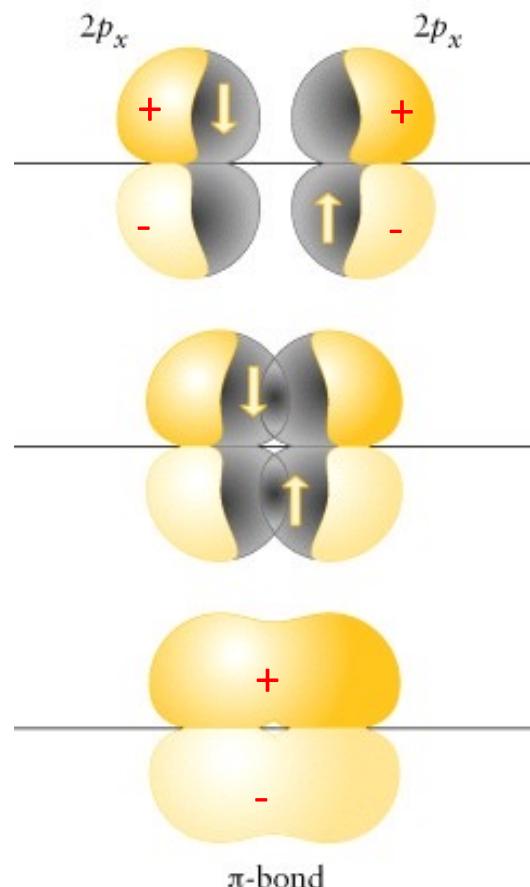
solapamiento p_z - p_z



¿cuál es el solapamiento entre un orbital s y uno p_x?

Enlaces π

Enlace π : cuando el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos. **Solapamiento lateral**



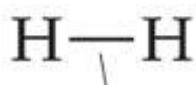
Dado que el solapamiento lateral es menos eficaz que el frontal, los enlaces pi son más débiles que los sigma

Un enlace doble está formado por un enlace σ y un enlace π

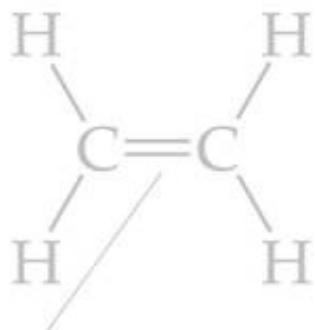
Un enlace triple está formado por un enlace sigma y dos enlaces π diferentes

Enlaces sencillos

- Los enlaces sencillos siempre son enlaces de simetría σ , debido a que el solapamiento tipo σ es mayor, lo que resulta en un enlace muy robusto y, al tiempo, que permite la libre rotación de los átomos



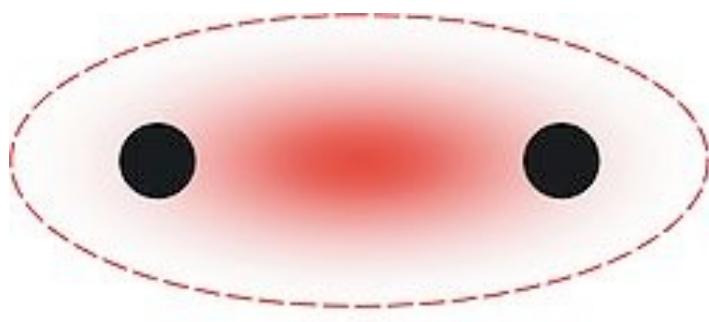
Un enlace σ



Un enlace σ
más un enlace π

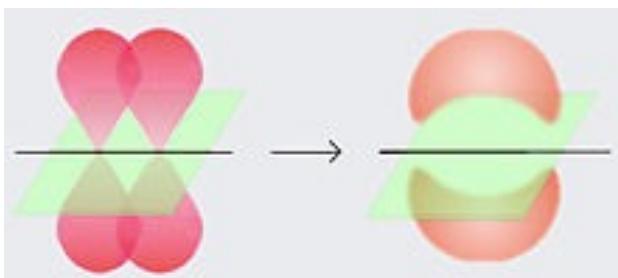


Un enlace σ
más dos enlaces π



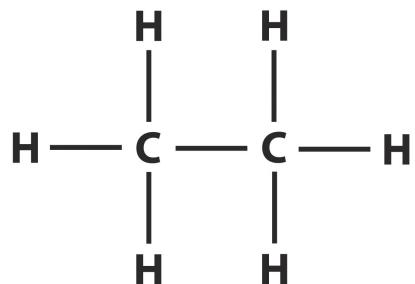
Enlaces múltiples

- En un enlace múltiple una de las interacciones corresponde a un enlace σ y el resto son enlaces π .
- Un enlace π impide la libre rotación de la molécula en torno a ese enlace



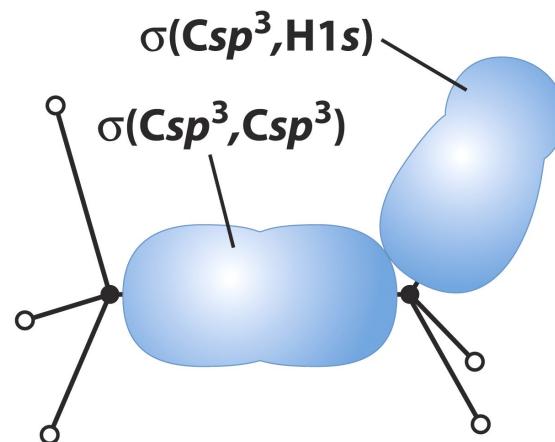
Enlaces σ en la molécula de etano

Cuando hay mas de un átomo central nos concentramos sobre cada átomo y le aplicamos el modelo de repulsiones VSEPR



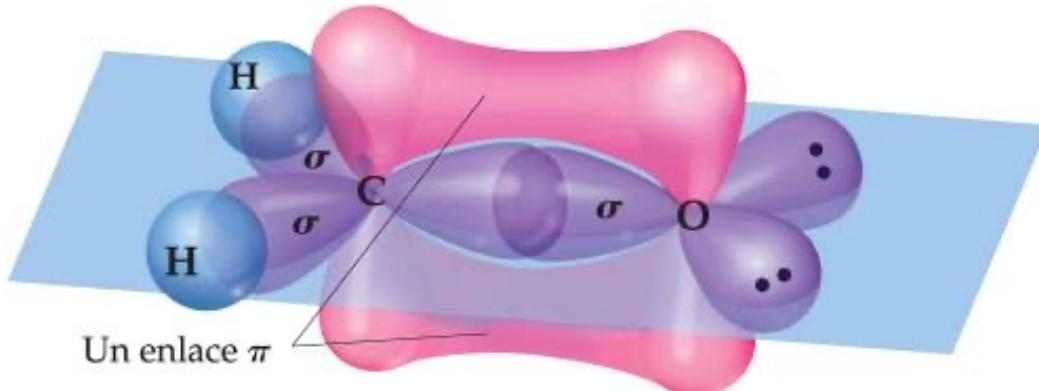
39 Ethane, CH_3CH_3

Los dos C se pueden considerar átomos centrales con cuatro grupos electrónicos de enlace (distribución tetraédrica)

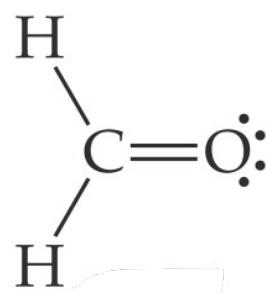


En esta molécula, cada átomo de C adopta una hibridación sp^3 . Entre los dos átomos de C se forma un enlace sigma: formado por el solapamiento de sendos OH sp^3 . De igual manera, los enlaces sigma C–H se forman por el solapamiento frontal de un OH sp^3 del C y un OA puro del H.

Enlaces múltiples



metanal; formaldehído



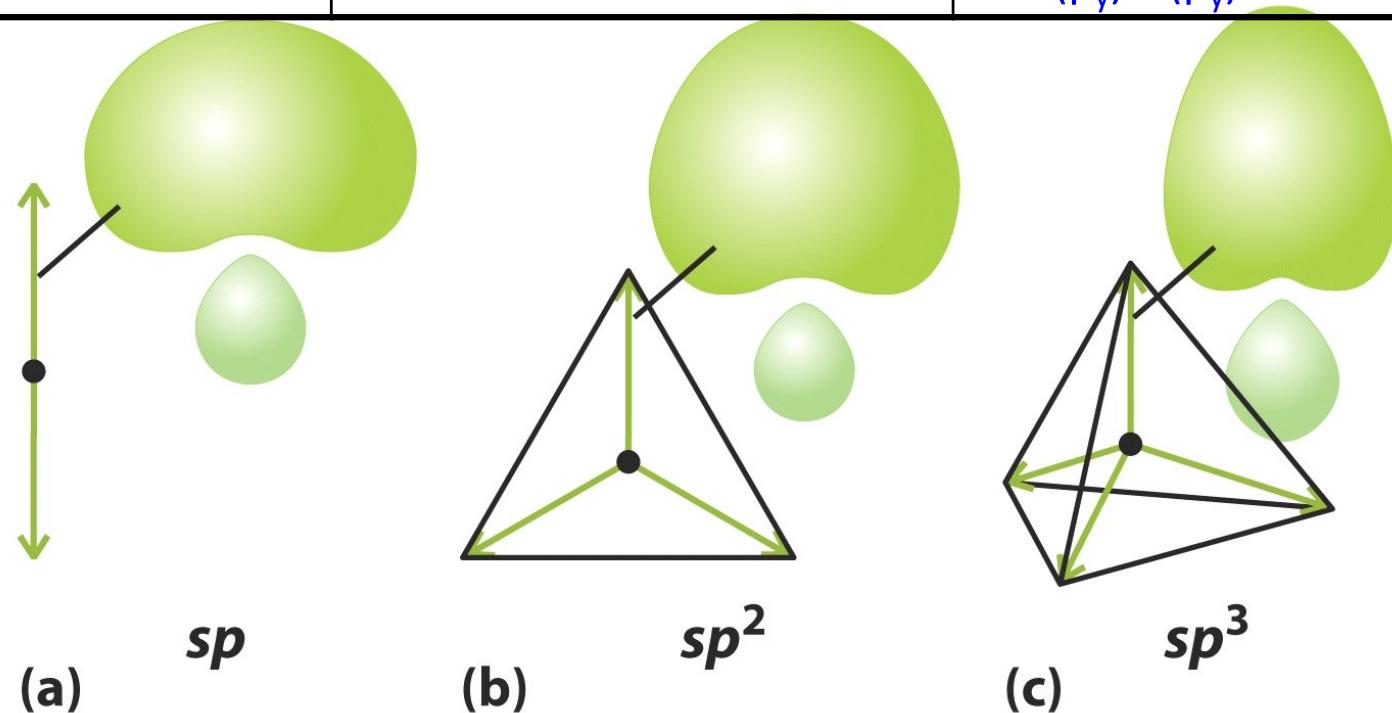
- En una molécula como el metanal (mostrada a la izquierda) un orbital sp^2 en el carbono se solapa con una simetría σ con el orbital correspondiente en el oxígeno. Se forma un enlace σ
- Los orbitales no híbridos p se solapan con una simetría π . Se forma un enlace π

¿Cuántos enlaces σ y π presenta la molécula de metanal?

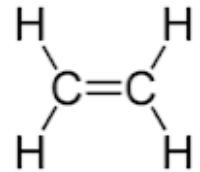
Tipos de enlace para el C

- El C es especialmente versátil para formar enlaces sencillos, dobles o triples consigo mismo o con otros elementos

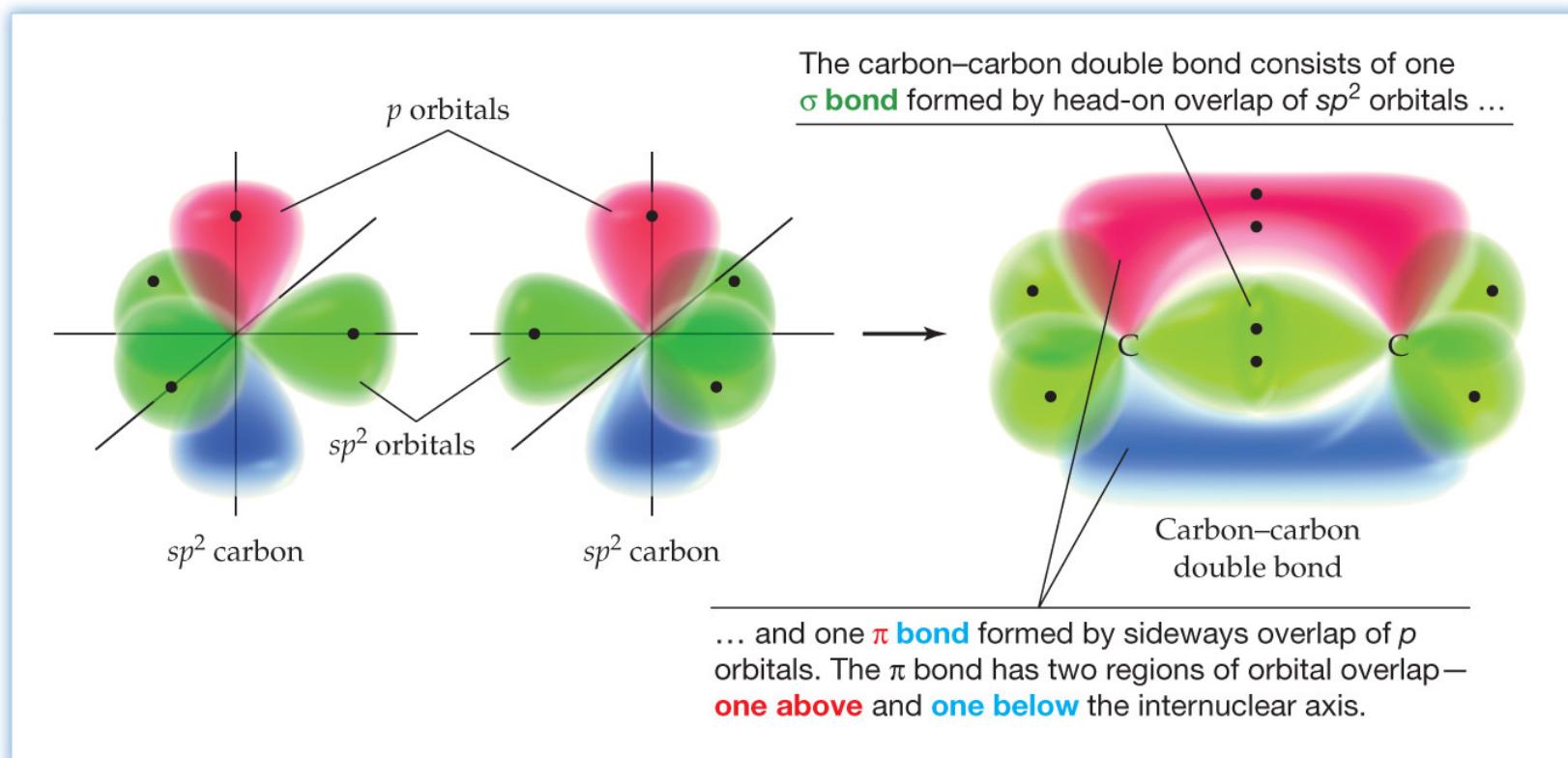
Enlace sencillo C–C	un enlace sigma	$\sigma: C(sp^3)-C(sp^3)$
Enlace doble C=C	un enlace sigma y otro pi	$\sigma: C(sp^2)-C(sp^2)$ $\pi: C(p_x)-C(p_x)$
Enlace triple C≡C	un enlace sigma y dos pi	$\sigma: C(sp)-C(sp)$ $\pi: C(p_x)-C(p_x)$ $\pi: C(p_y)-C(p_y)$



Enlaces dobles



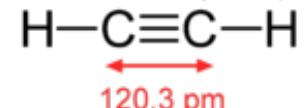
En un enlace doble, como en el existente en el eteno, sendos orbitales sp^2 forman un enlace σ entre los carbonos. Los otros dos orbitales sp^2 de un C, forman sendos enlaces sigma al solapar con el orbital 1s del H. Finalmente los orbitales p_x de ambos C solapan lateralmente para formar un enlace π .



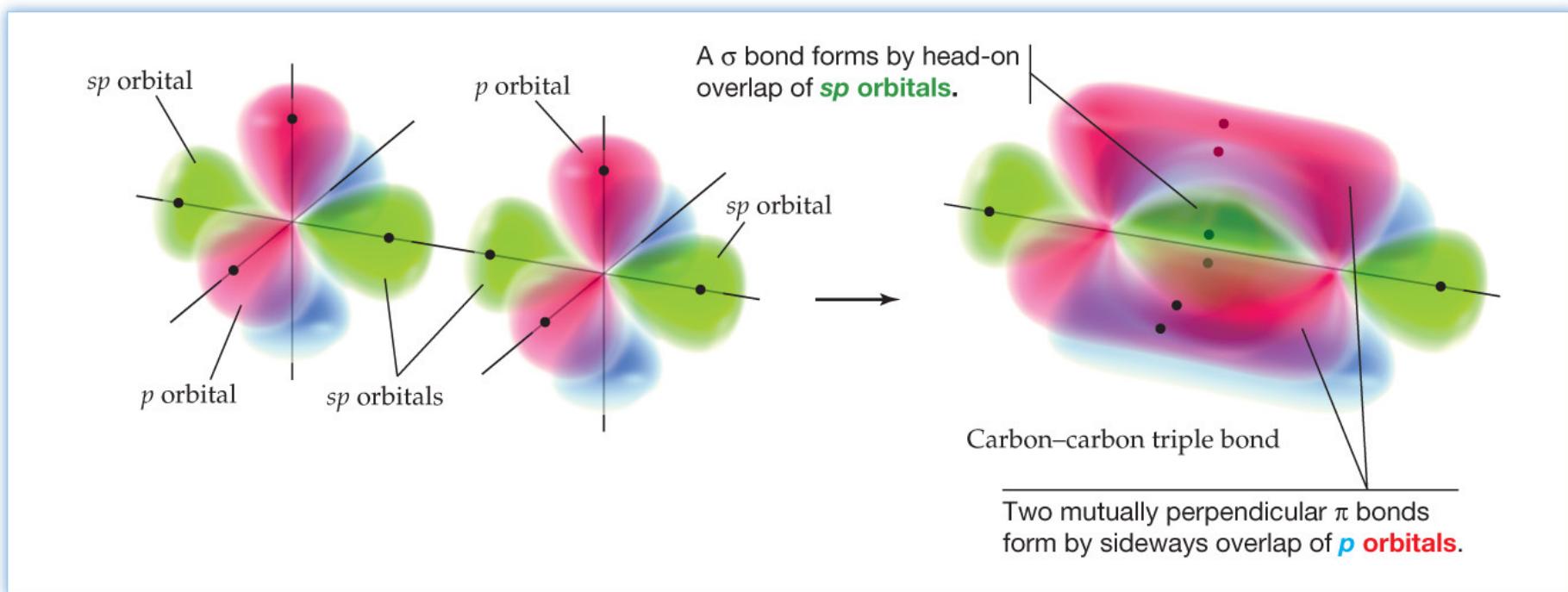
Enlaces triples



106.0 pm

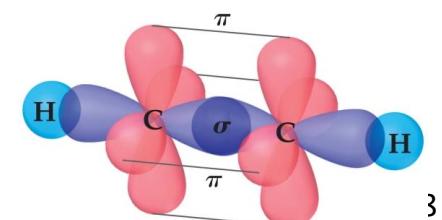


En enlaces triples, como en el acetileno, dos orbitales *sp* forman un enlace σ entre los carbonos y dos pares de orbitales *p* se solapan de una forma π para formar los dos enlaces π .



© 2012 Pearson Education, Inc.

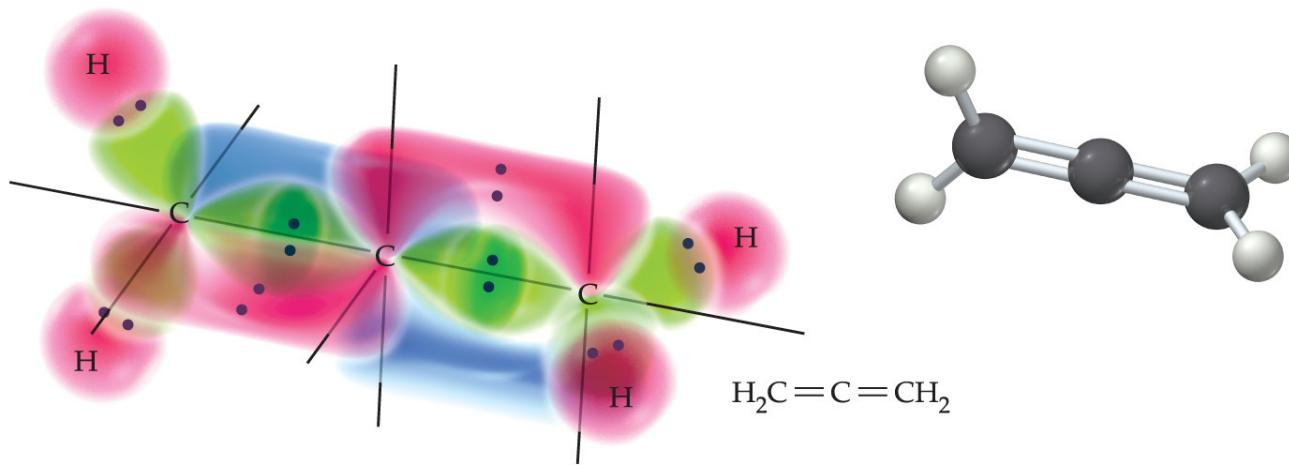
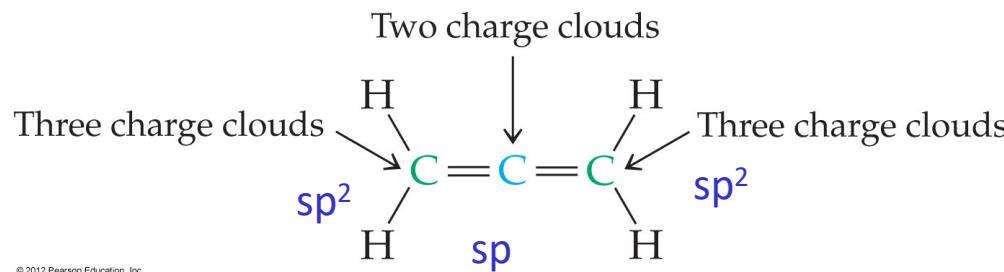
¿Cuántos enlaces σ y π presenta la molécula de etino?



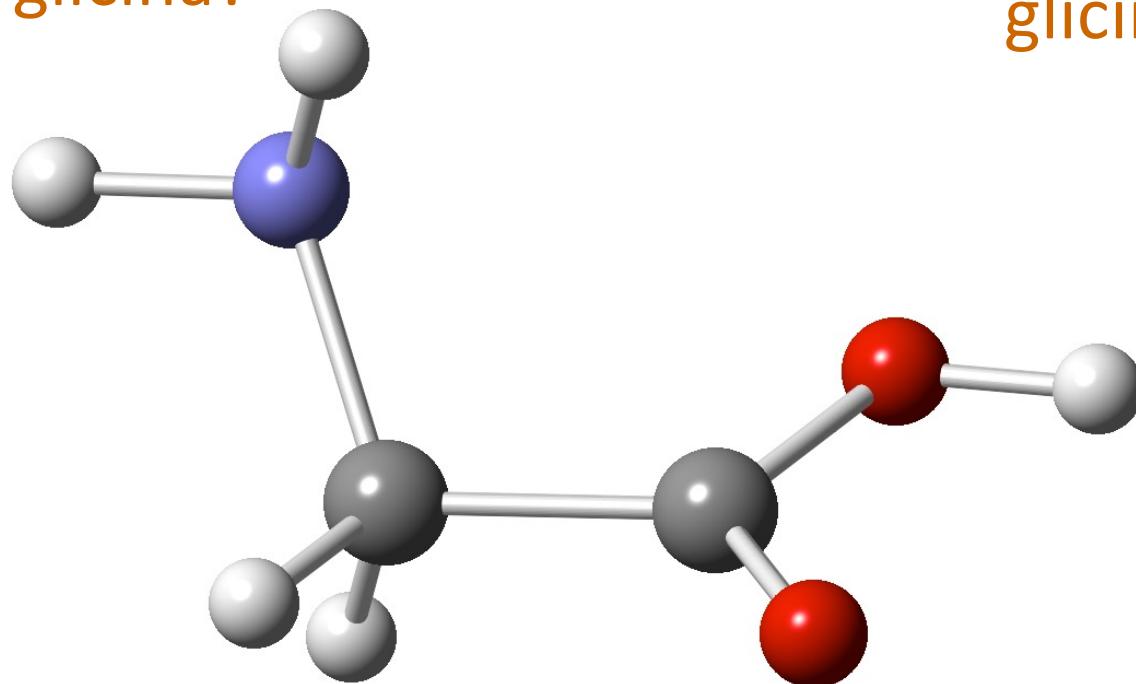
Cuestión



- ¿Cuál es la hibridación de los átomos de C en el propanodieno?
- ¿Cómo se dispondrán los átomos de H de un C respecto los H del otro C?



¿Cuántos pares solitarios presenta la molécula de glicina?



¿Cuántos enlaces σ y π presenta la molécula de glicina?

Descripción del enlace pi C=O

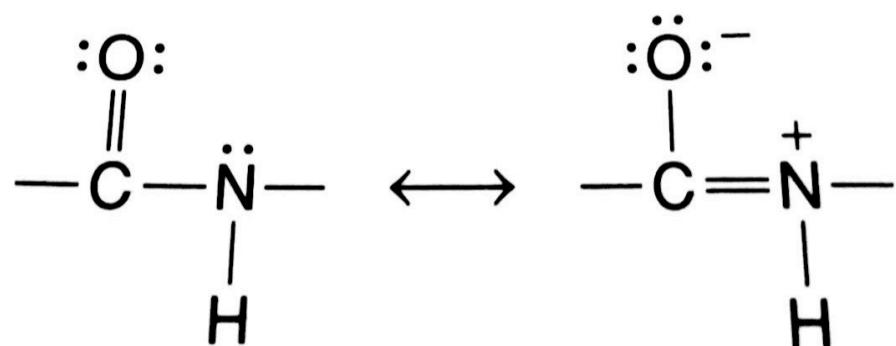
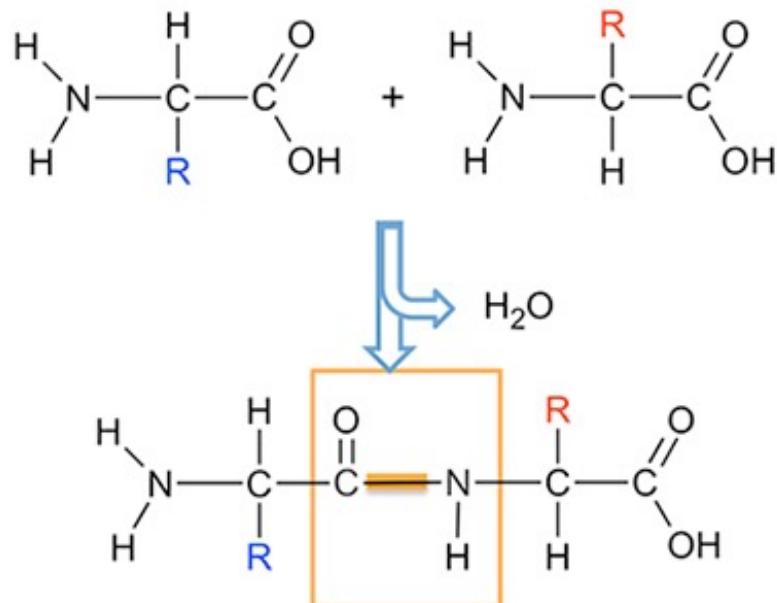
enlace Π (C-O)

$\Pi[C(sp^2)-O(sp^2)]$

Describe los enlaces O-H y C=O en término de solapamientos orbitales

Enlace peptídico

- Enlace entre los aminoácidos de una estructura polipéptida
- Grupo amida: --CO--NH--
- Datos experimentales
 - ◆ Las técnicas de rayos X muestran que los cuatro átomos (C, O, N, H) están en un plano. ¿Por qué?
 - ◆ La distancia de enlace C-N es 133 pm (1,33 Å) intermedia entre un enlace sencillo C-N (149 pm) y un enlace doble C=N (127 pm)



La interacción pi del C=N impide la libre rotación alrededor del enlace C-N.