



Universidad Nacional de Educación a Distancia

GRADO EN FÍSICA

QUÍMICA

Autor:
Daniel Pérez

Índice general

1. Estructura atómica	2
1.1. Modelo de Rutherford (1911)	2
1.2. Modelo mecanocuántico del átomo	2
1.3. Orbitales atómicos y números cuánticos	3
1.4. Propiedades periódicas	5
2. El enlace químico	8
2.1. Tipos de enlace químico	8
2.2. Enlace iónico	8
2.3. Teoría y estructuras de Lewis	9
2.4. Teoría de orbitales moleculares	10
2.5. Geometría molecular según el método RPECV	11
2.6. Polaridad de enlace y de moléculas	11
2.7. Teoría del enlace de valencia	13
2.8. Enlaces tipo σ y π	13
2.9. Hibridación de los orbitales atómicos	14
2.10. Propiedades de los compuestos	14
3. Termoquímica	15
4. Cinetoquímica	16

Capítulo 1

Estructura atómica

1.1. Modelo de Rutherford (1911)

Rutherford bombardeó finas láminas metálicas con partículas α (con naturaleza electrónica positiva), y comprobó que, mientras que la mayoría seguía su camino en línea recta, algunas sufrían grandes desviaciones, incluso de casi 180° .

Como conclusión saco que, por las desviaciones, en el átomo existían campos eléctricos positivos que provocan grandes repulsiones cuando las partículas α cargadas positivamente chocan contra ellos. Como solo unas pocas eran desviadas, la mayor parte del átomo estaría hueco, concentrándose esa electricidad positiva en un espacio muy pequeño. Esta parte tendría que ser muy pesada, ya que de lo contrario sería arrastrada por la corriente de partículas α .

El núcleo atómico (espacio reducido de carga positiva y gran masa) contiene los protones. Un átomo tiene el mismo número de electrones que de neutrones para que así sea neutro. Los electrones giran alrededor del núcleo y no se precipitan sobre el núcleo debido a que la fuerza de atracción está compensada por la fuerza centrífuga. Rutherford intuyó también la presencia de otras partículas en el núcleo de masa muy parecida a la del protón pero sin carga eléctrica, los neutrones.

1. Número atómico Z : número de protones.
2. Número másico: $Z + N$, siendo N el número de neutrones.

Los protones y los neutrones son los responsables principales de la masa atómica, resultando esta masa atómica muy próxima al número másico. El número de protones de un átomo es característico de cada elemento, dos átomos de un mismo elemento siempre tendrán el mismo número de protones, pero no el mismo número de neutrones, el cual puede cambiar. Los átomos de un mismo elemento que difieren en el número de neutrones se llaman isótopos. Este modelo entra en contradicción con las leyes electromagnéticas. Bohr descubre un nuevo modelo que no contradice estas leyes.

1.2. Modelo mecanocuántico del átomo

Los físicos Schrödinger y Heisenberg fueron los desarrolladores de este nuevo modelo. Schrödinger encontró una expresión matemática que relacionaba las propiedades ondulatorias del electrón con su contenido energético, y que le dotaba de una naturaleza dual, como la luz. Consideró que la ecuación de ondas que definía el estado del electrón era análoga a la ecuación

de ondas que describe el movimiento vibratorio de una cuerda tensa. Esta ecuación viene expresada en términos de Ψ , o función de onda. Los términos conocidos son la masa del electrón m , y su energía potencial, mientras que las incógnitas son Ψ y la energía total del sistema.

En el desarrollo matemático encontró soluciones de la ecuación caracterizadas por tres parámetros o números cuánticos n , m y ℓ . Además, se advirtió que había una limitación: sólo existen soluciones aceptables para valores determinados de estos números cuánticos. A cada una de estas soluciones aceptables le corresponde un valor único y determinado de la energía.

1.3. Orbitales atómicos y números cuánticos

La expresión de una función de onda determinada, Ψ , describe el estado de un sólo electrón, que es lo que se denomina orbital. La función de onda en sí misma no nos da un significado directo, pero la probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del espacio es proporcional a Ψ^2 .

Esta función de onda es función de las coordenadas x , y , z , y nos da la probabilidad de encontrar un electrón en un punto de coordenadas tridimensional. De la misma manera, $\Psi^2 \cdot dV$ nos da la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen determinado, o lo que es lo mismo, la densidad electrónica de ese volumen. La densidad de probabilidad, o nube de carga, nos dice donde hay mayores posibilidades de encontrar un electrón. Esa superficie imaginaria, donde hay una probabilidad del 90 – 99 % de encontrar al electrón, la llamamos orbital.

Cada orbital lleva asociados unos valores determinados de los números n , m y ℓ . Se emplea para ellos la misma nomenclatura que se utilizaba para los números cuánticos de Bohr que definía una órbita. Los valores de esos números y la relación entre ellos son también los mismos en ambos modelos.

1. n es el número cuántico principal, indica la capa o nivel de energía y está relacionado con el tamaño del orbital. Toma valores desde 0 hasta 7.
2. ℓ es el número cuántico del momento angular, indica el subnivel de energía y toma valores desde 0 hasta $(n - 1)$.
3. m es el número cuántico magnético, indica las posibles orientaciones espaciales de los orbitales y puede tomar valores desde $-\ell$ hasta ℓ .
4. s es el número cuántico de espín, indica las dos posibles orientaciones que puede adoptar el campo magnético al girar sobre si mismo. Puede tomar el valor $-1/2$ o $1/2$.

Los distintos orbitales se nombran con el valor de n y la letra correspondiente al valor de ℓ .

Una órbita es una trayectoria perfectamente definida en el espacio, alrededor de un objeto. El concepto de orbital, sin embargo, es estadístico y atiende a una probabilidad de encontrar una partícula orbitando. Puede ser, por tanto, definido como la región del espacio, en un átomo, en la que es probable encontrar a un electrón.

Orbitales s

La forma de los orbitales s es esférica y aumenta de tamaño con el valor de n .

Orbitales p

Las funciones de onda son funciones no solo de la distancia r al núcleo, sino de dos ángulos relacionados con la posición del electrón respecto a los ejes coordenados. Al representar las superficies de probabilidad respectivas, se tienen unas figuras geométricas que ya no son esféricas, sino dos lóbulos simétricos, dirigidos a lo largo de cada eje coordenado. En cada caso, existe un plano en el que el valor de la función de onda es cero y por tanto la probabilidad de encontrar a un electrón ahí es nula. Este es el plano nodal.

Orbitales d

Hay cinco orbitales de este tipo: xy , yz , xz , $x^2 - y^2$ y z^2 . Para los cuatro primeros la forma es análoga: dos pares de lóbulos situados en un mismo plano, perpendiculares entre sí, pero siendo diferente su orientación en el espacio. La superficie de probabilidad del último consta de un par de lóbulos alineados a lo largo del eje z , y de un anillo en el plano xy .

Orbitales f

Hay siete orbitales de este tipo.

Partiendo de la ecuación de Schrödinger se llega a la fórmula para los niveles energéticos en el átomo de hidrógeno.

$$E = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}$$

De acuerdo con esta fórmula, la energía en el átomo de hidrógeno sólo depende del número n , y para cada valor de n resulta un único valor de energía. Así las energías de los orbitales de hidrógeno aumentan de la siguiente forma: $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p \dots$ Al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, se llega a la conclusión de que el sistema sólo puede existir en unos estados determinados, cada uno de los cuales viene definido para una función de onda y orbital determinado y tiene una energía también determinada.

Al intentar la solución de la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos surgen grandes dificultades. Ahora un determinado electrón ya no está sujeta solamente a la acción del núcleo, sino también a los demás electrones del átomo y habrá que tener en cuenta las distancias interelectrónicas. Por ello, hay que acudir a aproximaciones para la configuración electrónica.

Una aproximación consiste en considerar que el electrón que estudiamos se encuentra en el campo eléctrico creado por el núcleo y el efecto de los demás electrones. Resulta así que cada electrón del átomo viene definido por una determinada función de onda, Ψ . Al realizar un estudio matemático mediante curvas de distribución de probabilidad resultó que:

1. Los electrones están situados en capas más o menos concéntricas alrededor del núcleo.
2. Los electrones más internos están muy próximos al núcleo, formando a su alrededor una especie de pantalla. Al estar los electrones internos tan próximos al núcleo resulta como si la nube de carga estuviera sólo determinada por los electrones externos.

En los átomos polielectrónicos la energía ya no será igual. El apantallamiento de los electrones internos disminuye la acción del núcleo sobre los electrones más externos. El electrón situado en un orbital s sufrirá menos el efecto apantallamiento, y se necesitará más energía para separarlo que si estuviera situado en un orbital p . Los orbitales que corresponden al mismo contenido energético se llaman orbitales degenerados. Esta configuración no la cumplen algunos metales de transición.

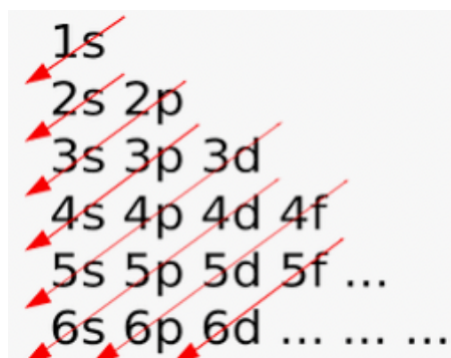


Figura 1.1: Configuración electrónica en átomos polieletrónicos.

1.4. Propiedades periódicas

1. **Principio de exclusión de Pauli:** En un mismo átomo no pueden existir dos electrones con los valores de los cuatro números cuánticos iguales. De este principio se deduce que cada orbital solo puede albergar como máximo dos electrones y estos electrones tendrán espines opuestos (apareados).
2. **Principio de máxima multiplicidad de Hund:** Cuando en un subnivel energético existen varios orbitales disponibles, los electrones tienden a ocupar el máximo número de ellos y además, con espines paralelos. Primero se colocan todas las flechas (electrones) en paralelo y después se completan con flechas antiparalelas conforme se van añadiendo electrones hasta completar el subnivel.

Todos los elementos del mismo grupo tienen idéntica configuración de la capa electrónica más externa llamada **capa de valencia** y es la responsable de las propiedades químicas del grupo. Como veremos a continuación, conociendo el grupo y periodo que ocupa el elemento en la tabla periódica no tendremos ningún problema para describir su configuración electrónica.

1. En los grupos 1-2 y 13-18 el periodo coincide con el número cuántico principal de la capa de valencia. La gran estabilidad de los gases nobles se justifica por tener la capa de valencia completa (grupo 18).
2. En los metales de transición (grupos 3-12) el periodo coincide con el número cuántico principal de la capa más externa.

El objetivo de que los átomos formen iones, es conseguir estabilidad, y como lo más estable que hay son los gases nobles, el formar un ion consiste en hacer coincidir su configuración electrónica con la del gas noble en cuestión. Esta norma la suelen cumplir los elementos de los grupos representativos (1-2, 13-17), los cuales suelen ganar o perder electrones para adquirir la configuración del gas noble. Sin embargo, los elementos de los metales de transición (grupos 3-12) a menudo incumplen esta norma y suelen hacerse estables perdiendo los electrones de la capa más externa.

Radio atómico

Es la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos adyacentes en un sólido metálico, o bien, en el caso de sustancias covalentes, a partir de la distancia entre los núcleos de los átomos idénticos de una molécula.

Cuánto más abajo y hacia la izquierda se encuentre el elemento en la tabla periódica, mayor será su radio. **Dentro del mismo grupo, el radio atómico aumenta hacia abajo** porque

de esta manera aumenta el número de capas (ya que aumenta el periodo). **Dentro del mismo periodo (misma capa), el radio atómico aumenta hacia la izquierda** ya que con ello disminuye Z (protones) y cuanto menos protones tenga el elemento, la atracción del núcleo hacia los electrones periféricos es menor y el radio aumenta de tamaño.

Radio iónico

¿Quién tiene mayor radio, un anión o su átomo neutro? ¿Y un catión o su átomo neutro? Pongamos el ejemplo de Cl y Cl^- (anión): Al tener un electrón "de más", teniendo en cuenta que los electrones se repelen entre sí, la nube electrónica o radio iónico se expande. **Un anión tiene mayor radio que su átomo neutro.** Pongamos el ejemplo de Na y Na^+ (catión): pasa al contrario que el caso anterior, hay menos repulsión y se contrae. **Un catión tiene menor radio que su átomo neutro.**

Energía de ionización

Energía mínima necesaria para arrancar un electrón (el más externo al núcleo) de un átomo neutro en estado gaseoso y en su estado fundamental. Cuanto más arriba y hacia la derecha se encuentre el elemento en la tabla periódica, mayor será esta energía (al contrario que el radio).

Cuando el átomo tiene un radio pequeño los electrones periféricos están muy atraídos por el núcleo, por lo que cuesta más trabajo (requiere mayor energía de ionización) arrancarlos. Por esa razón, los gases nobles son los elementos que tienen la mayor energía de ionización de su periodo, además, también, por su gran estabilidad.

Tener en cuenta que: las sucesivas energías de ionización siempre son mayores que las anteriores, y la energía de ionización que coincide con el cambio de capa es mucho mayor ya que ese electrón se arranca de una capa más cercana al núcleo y con configuración de gas noble.

Afinidad electrónica

Es la energía desprendida (a veces absorbida) cuando un átomo neutro en estado gaseoso acepta un electrón para formar un anión. Cuanto más arriba y hacia la derecha se encuentre el elemento en la tabla periódica, mayor será la afinidad. Se justifica porque, en este sentido, al ser su radio menor, el núcleo atraerá con más fuerza a ese hipotético electrón para crear el anión.

Electronegatividad

Es la capacidad que tiene un átomo de un elemento dado de atraer hacia sí el par o pares de electrones compartidos en un enlace covalente. Cuanto más arriba y hacia la derecha se encuentre el elemento en la tabla periódica, mayor será la electronegatividad. Se justifica porque, en este sentido, al ser su radio menor, el núcleo atraerá con más fuerza a los electrones compartidos en dicho enlace covalente.

Si un elemento es + electronegativo = + no metálico, tienen tendencia a ganar electrones formando aniones. Si un elemento es - electronegativo = + no metálico, tienen tendencia a perder electrones formando cationes.

Tabla Periódica de los Elementos

1	2	18
1 H Hidrógeno 1.008	2 He Helio 4.003	
3 Li Litio 6.941	4 Be Berilio 9.012	10 Ne Neón 20.180
11 Na Sodio 22.990	12 Mg Magnesio 24.305	18 Ar Argón 39.948
19 K Potasio 39.098	20 Ca Calcio 40.078	36 Kr Kriptón 84.798
37 Rb Rubidio 84.468	38 Sr Estroncio 87.62	54 Xe Xenón 131.294
55 Cs Cesio 132.905	56 Ba Bario 137.328	86 Rn Radón 222.018
87 Fr Francio 223.020	88 Ra Radio 226.025	118 Uuo Ununseptio desconocido
3 Sc Escandio 44.956	21 Y Itrio 88.906	39 Zr Zirconio 91.224
4 Ti Titanio 47.867	22 V Vanadio 50.942	40 Nb Niobio 92.906
5 Cr Cromo 51.996	23 Mn Manganeso 54.938	41 Mo Molibdeno 95.95
6 Fe Hierro 55.845	24 Co Cobalto 58.933	42 Ru Rutenio 101.07
7 Ni Níquel 58.693	25 Cu Cobre 63.546	43 Rh Rodio 102.906
8 Zn Zinc 65.38	26 Ag Plata 107.868	44 Pd Paladio 106.42
9 Cd Cadmio 112.414	27 Hg Mercurio 200.592	45 Tl Talio 204.383
10 Pb Plomo 207.2	28 Bi Bismuto 208.980	82 Po Polonio [209]
11 At Astato 209.987	83 Rn Radón 222.018	117 Uus Ununseptio desconocido
12 Ac Actinio 227.028	89 La Lantano 138.905	57 Pr Praseodimio 140.908
90 Th Torio 232.038	91 Pa Protactinio 231.036	58 Ce Cerio 140.116
92 U Uranio 238.029	93 Np Neptunio 237.048	59 Pm Prometio 144.913
94 Pu Plutonio 244.064	95 Am Americio 243.061	60 Sm Samario 150.36
96 Cm Curio 247.070	97 Bk Berkelio 247.070	61 Eu Europio 151.964
98 Cf Californio 251.080	99 Es Einsteinio [254]	62 Gd Gadolinio 157.25
100 Fm Fermio 257.095	101 Md Mendelevio 258.1	63 Dy Disprosio 162.500
102 No Nobelio 259.101	103 Lr Laurencio [262]	64 Ho Holmio 164.930
104 Fl Flerovio [289]	114 Uut Ununtrio desconocido	65 Tb Terbio 158.925
112 Cn Copernicio [277]	113 Uu Ununtrio desconocido	66 Dy Dysprosio 162.500
114 Fl Flerovio [289]	115 Uup Ununpentio desconocido	67 Ho Holmio 164.930
116 Lv Livermorio [293]	117 Uus Ununseptio desconocido	68 Er Erbio 167.259
118 Uuo Ununseptio desconocido	119 Uuh Ununheptio desconocido	69 Tm Terbio 168.934

Alcalino	Alcalinotérreo	Metal de transición	Metales del bloque p	Metaloides	No metal	Halógeno	Gas noble	Lantánido	Actínido
----------	----------------	---------------------	----------------------	------------	----------	----------	-----------	-----------	----------

Capítulo 2

El enlace químico

2.1. Tipos de enlace químico

Llamamos enlace químico a cualquiera de los mecanismos de ligadura o unión química entre átomos. De esta manera, los átomos enlazados constituyen un sistema más estable (por lo tanto también menos energético) que los átomos por separado.

1. Enlace covalente: Su mecanismo de unión se basa en la **compartición de electrones**. Comparten electrones debido a que **los elementos que se unen tienen una electro-negatividad similar** (tendencia a atraer hacia sí los electrones compartidos en un enlace covalente). Así decimos que este enlace es característico de la unión entre elementos no metálicos.
2. Enlace iónico: Su mecanismo de unión se basa en la **transferencia de electrones**. **Cuándo los elementos tienen electronegatividades muy diferentes**, no se unen mediante la compartición de electrones sino mediante la cesión de electrones desde el elemento menos electronegativo (que formará un catión) al más electronegativo (que formará un anión). Este enlace es característico de la unión entre elementos metálicos y no metálicos.
3. Enlace metálico: Su mecanismo de unión se basa es la **compartición de electrones, de forma colectiva, entre todos los átomos que componen el metal** (modelo de gas de electrones).

2.2. Enlace iónico

Se originan por la atracción electrostática entre iones de carga opuesta que se forman al producirse la transferencia completa de electrones entre los átomos de un enlace. Cuando dos elementos contactan tiene lugar una reacción química en la que se desprende energía. El elemento metálico pierde electrones y el no metálico los capta. Con esta transferencia adquieren la configuración de gas noble correspondiente, y se quedan unidos porque la energía de atracción electrostática entre ambos iones compensa el balance de energía emanada anteriormente.

En este tipo de compuestos, un enorme número de cationes y aniones se atraen mutuamente, dando lugar a una estructural tridimensional ordenada de iones llamada cristal ionico. Cada ion positivo se rodea de iones negativos y viceversa, tendiendo al mayor empaquetamiento posible para lograr la mayor estabilidad. La geometría de las redes depende de:

1. el tamaño de los iones (repulsión entre iones iguales y atracción entre iones opuestos).

2. la carga de los iones (determina el número de iones de cada clase para que el conjunto quede neutro).

La **celdilla unidad** es la porción más pequeña de red cristalina necesaria para representar su simetría o forma geométrica, que se repite para generar todo el cristal. El **índice o número de coordinación** es el número de partículas vecinas más próximas que rodean a una partícula determinada en el cristal, determina la geometría. Es el número de iones de una carga que rodean a otro de carga opuesta.

Propiedades del enlace iónico

1. Punto de fusión y ebullición: esta perfecta ordenación justifica que suelen encontrarse en **estado sólido a temperatura ambiente, con puntos de fusión y ebullición medios y altos** (aunque no tanto como los cristales covalentes) dependiendo de su energía reticular.

La energía reticular es la magnitud fundamental que indica la fortaleza del cristal iónico y se puede definir como la energía que debe aportarse para disgregar un mol de cristal iónico y transformarlo en iones aislados en fase gaseosa. Cuanto mayor es la energía reticular, mayores serán los puntos de fusión y ebullición.

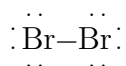
2. Solubilidad: **Solubles en líquidos muy polares, como el agua**. El agua, al ser una molécula polar
- 3.
- 4.

2.3. Teoría y estructuras de Lewis

Si recordamos el tema anterior, hemos hablado de que los elementos que componen cada grupo de la tabla periódica tienen idéntica configuración electrónica de la capa más externa (capa de valencia) y son precisamente los electrones de esta capa los que contribuyen a formar el enlace.

De esta manera, el enlace covalente se forma por compartición de electrones de valencia. El objetivo de esta unión es estabilizar la configuración electrónica de los átomos que se unen y puesto que lo más estable que conocemos son los gases nobles (con 8 electrones en la capa de valencia) lo lógico será que el fin de nuestra unión sea hacer que coincida con la de ellos. Esta tendencia se conoce como **Regla del Octeto**.

La estructura de Lewis es la representación de cómo se enlazan esos electrones de valencia (representados por puntos) de cada átomo para formar finalmente un conjunto en el que cada uno de ellos queda rodeado por 8 electrones (regla del octeto). En esta estructura los electrones pueden estar compartidos formando parte del enlace covalente o bien no compartidos a los que llamamos solitarios o no enlazantes.



Las excepciones a la teoría de Lewis son:

1. Moléculas tipo NO y NO₂ que tienen un número impar de electrones.

2. Moléculas tipo BeCl_2 o BF_3 con marcado carácter covalente en las cuales el átomo de Be o de B no llegan a tener 8 electrones.
3. Moléculas tipo PCl_5 o SF_6 en las que el átomo central tiene 5 o 6 enlaces (10 o 12 electrones). Sólo en caso de que el no metal no esté en el segundo periodo, pues a partir del tercero existen orbitales d y puede haber más de cuatro enlaces.

En caso de especies triatómicas o superiores, debemos elegir un **átomo central**. Este será el que tiene mayor covalencia (ya que podrá formar mayor número de enlaces con otros átomos). También solemos decir que el átomo central será el menos electronegativo. Por el contrario, algunos como el H siempre ocupan una posición periférica.

1. Electrones necesarios: electrones a los que debe llegar cada elemento (siempre serán 8 menos el hidrógeno que son 2).
2. Electrones disponibles: electrones que tiene cada elemento en la capa de valencia. Si la especie es iónica se quitan o añaden tantos electrones como indica la carga.

La longitud de enlace es la distancia media entre los núcleos de dos átomos unidos mediante un enlace covalente (media porque en realidad los núcleos están vibrando alrededor de una posición de equilibrio). Hay formas de medir esta distancia pero también puede calcularse de forma teórica sumando los radios de las moléculas que intervienen en el enlace. Otros conceptos a tener en cuenta son:

1. Hipovalencia: incumplimiento de la regla del octeto por defecto.
2. Hipervalencia: incumplimiento de la regla del octeto por exceso.
3. Resonancia: cuando una especie química puede ser representada por dos o más estructuras equivalentes, la estructura correcta es una combinación de ellas. (híbrido).
4. Enlace covalente dativo o coordinado: enlace covalente en el cual, el par de electrones compartidos ha sido proporcionado por uno solo de los átomos implicados.

La energía de enlace es la necesaria para romper 1 mol de un determinado tipo de enlace. Este proceso ocurre a 0K (así la molécula se encuentra en su estado vibracional más bajo). En realidad, lo que se determina experimentalmente es la entalpía de este proceso, ya que se efectúa a presión constante. La energía de enlace es clave en la formación de moléculas y es igual pero de signo opuesto a la energía de disociación.

2.4. Teoría de orbitales moleculares

En esta teoría (desarrollada por Mulliken y Lennard-Jones) se considera la molécula covalente como un átomo polinuclear. Un átomo polinuclear es una molécula diatómica en la que todos los orbitales de ambos átomos se han combinado dando lugar a orbitales moleculares que pertenecen a ambos núcleos al mismo tiempo. Todos los electrones se introducen en nuevos niveles energéticos moleculares, siguiendo las mismas normas que en los orbitales atómicos. De esta forma, todos los electrones de la molécula pertenecen a los dos átomos.

Cada orbital viene descrito por una función de onda, que tendrá el mismo significado que la función de onda de un orbital atómico. Para obtener la expresión matemática de estas ondas hay que recurrir a métodos de aproximación. Uno de los más utilizados es el CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos). En él, las funciones de orbital molecular se construyen por combinación lineal de las funciones de onda orbital atómico.

Si una molécula diatómica homonuclear, es decir, una molécula formada por dos átomos iguales unidos mediante un enlace covalente sencillo, está formada por los átomos A y B, $\Psi(A)$ es la función de onda del átomo A y $\Psi(B)$ es la función de onda del átomo B, entonces, el átomo polinuclear tendrá dos funciones de onda:

$$\Psi_+ = C\Psi(A) + C\Psi(B) \quad \Psi_- = C\Psi(A) - C\Psi(B)$$

La función de onda Ψ_+ corresponde a una orbital cuya energía es menor que la de los correspondientes orbitales, mientras que la función Ψ_- es lo contrario.

En general, la combinación de n orbitales atómicos da lugar a n orbitales, pero no siempre es así. Para que sea así se deberán cumplir las siguientes condiciones:

1. Que sus funciones de onda respectivas correspondan a estados de energía semejantes.
2. Que se superpongan en gran extensión.
3. Que tengan ambos igual simetría respecto al eje de la molécula A-B.

2.5. Geometría molecular según el método RPECV

Es fundamental entender que la estructura de Lewis es una representación de cómo se enlazan los átomos pero en ningún caso refleja la geometría de la molécula. La geometría es el resultado de la distribución tridimensional de sus átomos y viene definida por la disposición espacial de los núcleos atómicos.

El método RPECV (Repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia) nos permite predecir la geometría de una molécula y su hipótesis central se basa en que: las nubes electrónicas de los pares de electrones de la capa de valencia que rodean al átomo central se repelen entre sí, adoptando la disposición espacial que minimiza la repulsión eléctrica.

¿Qué es una nube electrónica? Primero decir que no son orbitales y que por tanto pueden alojar más de dos electrones. Son regiones de alta densidad electrónica debido tanto a enlaces covalentes de cualquier orden (simples, dobles...) como a pares de electrones solitarios alrededor del átomo central.

2.6. Polaridad de enlace y de moléculas

La polaridad de un enlace viene determinada por la diferencia de electronegatividad existente entre los elementos que lo forman, de manera que si los átomos que se unen tienen electronegatividades muy similares el enlace es **apolar**, por ejemplo, $\text{H} - \text{H}$.

Mientras que si existe una apreciable diferencia de electronegatividad, se dice que el enlace es **polar** debido a que los electrones no se comparten de forma equilibrada y se crean excesos y defectos de carga negativa, es decir, dipolos eléctricos. El átomo más electronegativo, atrae más a los electrones compartidos del enlace y queda con un exceso de carga negativa (δ^-) y el menos electronegativo con un defecto de carga negativa (δ^+), por ejemplo, $\text{H} - \text{Cl}$.

A medida que aumenta la diferencia de electronegatividad, el enlace covalente va adquiriendo un **carácter iónico creciente**. La polaridad del enlace se mide por medio de una magnitud física llamada **momento dipolar** μ .

Una molécula diatómica es polar siempre que su enlace covalente lo sea. Así las moléculas diatómicas homonucleares (O_2 , Cl_2 , N_2 ...) son siempre apolares mientras que otras





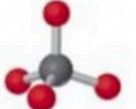


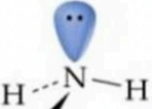
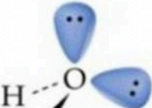
Átomos unidos	Pares libres	Nº coordinación/ hibridación	Geometría	Ejemplo
2	0	2 sp	 Lineal	O=C=O
<div><div>3</div><div>0</div></div> <div><div>2</div><div>1</div></div>		3 sp ²	<div><div> Triangular</div><div> Angular</div></div>	<div><div><chem>H2C=O</chem></div><div></div></div>
<div><div>4</div><div>0</div></div> <div><div>3</div><div>1</div></div> <div><div>2</div><div>2</div></div>		4 sp ³	<div><div> Tetraédrica</div><div> Pirámide trigonal</div><div> Angular</div></div>	<div><div><chem>CH4</chem></div><div></div><div></div></div>

Figura 2.1: Geometría molecular según RPECV

diatómicas como el HBr son polares porque existe diferencia de electronegatividad entre sus átomos.

En caso de moléculas triatómicas y superiores la presencia de enlaces polares no garantiza que la molécula en conjunto lo sea. Esto es debido a que al tratarse de una magnitud vectorial, los momentos dipolares de varios enlaces pueden anularse mutuamente. Por lo tanto, para estudiar la polaridad de moléculas debemos:

1. **Dibujar la geometría de la molécula.** Si no dibujamos su geometría sino solo la estructura de Lewis podemos equivocarnos fácilmente.
2. **Dibujar los momentos dipolares individuales de los enlaces** (dirigido desde el elemento menos electronegativo hacia el más electronegativo) y sumarlos vectorialmente para obtener el momento dipolar total. Si la suma es 0, la molécula es apolar, de lo contrario es polar.
3. Como factor secundario, **la presencia de pares de electrones no enlazantes en el átomo central acrecienta o debilita el efecto polar.**

2.7. Teoría del enlace de valencia

Esta teoría establece que **los enlaces se forman como consecuencia de solapamiento de los orbitales atómicos con electrones desapareados y espines opuestos.** Los electrones ya apareados no formarán enlaces, por tanto, **un elemento puede formar un número de enlaces covalentes igual al número de electrones desapareados.**

En algunos casos, las covalencias obtenidas no coinciden con los valores experimentales. Por ejemplo, la configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$, así que teóricamente tendría covalencia 2, pero tiene covalencia 4. Esto se resuelve con la **promoción electrónica**: un átomo podrá promocionar electrones a un subnivel energético superior si la energía necesaria que debe adquirir no es muy elevada y la devuelve cuando se forman los enlaces. Sólo es posible dentro de la misma capa electrónica.

2.8. Enlaces tipo σ y π

Existen dos posibilidades de solapamiento de orbitales: el enlace σ , formado por **solapamiento frontal** de orbitales y el enlace π , formado por **solapamiento lateral** de orbitales.

Consideramos H_2 , cuya configuración electrónica es $1s^1$. Cada átomo de hidrógeno presenta 1 solo electrón desapareado en un orbital tipo 1s. La unión entre los dos átomos de hidrógeno tiene lugar al solaparse frontalmente mediante enlace σ dichos orbitales. Tendrá un enlace tipo σ .

Consideramos O_2 , cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^4$. Cada átomo de oxígeno presenta dos electrones desapareados en dos orbitales tipo 2p. La unión entre los dos átomos de oxígeno tiene lugar al solaparse frontalmente mediante enlace σ un orbital 2p de cada uno de ellos y al solaparse lateralmente mediante enlace π el otro orbital 2p restante de cada uno de ellos.

Consideramos N_2 , cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^3$. Cada átomo de nitrógeno presenta tres electrones desapareados en dos orbitales tipo 2p. La unión entre los dos átomos de nitrógeno tiene lugar al solaparse frontalmente mediante enlace σ un orbital 2p de cada uno

de ellos y al solaparse lateralmente mediante enlace π los otros orbitales 2p restantes de cada uno de ellos.

Los **enlaces simples** se forman siempre por solapamiento frontal mediante enlace tipo σ y puesto que no puede haber más de un solapamiento frontal, los **enlaces múltiples** se formarán, primero, por dicho solapamiento frontal σ y el resto por solapamiento lateral mediante enlaces π .

2.9. Hibridación de los orbitales atómicos

Ya hemos visto que la TEV justifica la formación del enlace por medio del solapamiento de dos orbitales atómicos que contienen electrones desapareados. Pero en numerosos casos la utilización de orbitales atómicos no justifica la realidad de la molécula. Para justificar este aspecto se utiliza el concepto de orbital híbrido.

La **hibridación** es el proceso mediante el cual orbitales atómicos puros se combinan entre sí, transformándose en otros orbitales diferentes denominados orbitales híbridos.

- se forman tantos OH como orbitales atómicos puros se combinen.
- todos los OH son idénticos en forma y energía.
- los OH son muy direccionales y los enlaces que se obtiene con ellos son más fuertes.

Por ejemplo, la configuración electrónica del átomo central Be es $1s^2 2s^2$. La falta de electrones desapareados impide, en apariencia, la formación de enlaces; pero, la cercanía energética de los orbitales 2s y 2p permite la promoción electrónica de un orbital a otro. De esta manera se puede formar dos enlaces covalentes con sendos átomos de Cl. Los dos enlaces **Be—Cl** no serán idénticos, ya que no solapa de la misma manera un orbital tipo s que un orbital tipo p. Aquí reside el problema, ya que los datos experimentales revelan que ambos enlace si son idénticos.

La TEV resuelve la cuestión suponiendo que el átomo Be no usa los orbitales atómicos puros 2s y 2p, sino orbitales híbridos, que proceden de la combinación de ambos. De esa manera, los nuevos orbitales se denominan **orbitales híbridos sp**.

2.10. Propiedades de los compuestos

Capítulo 3

Termoquímica

Capítulo 4

Cinetoquímica