

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y
Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste*



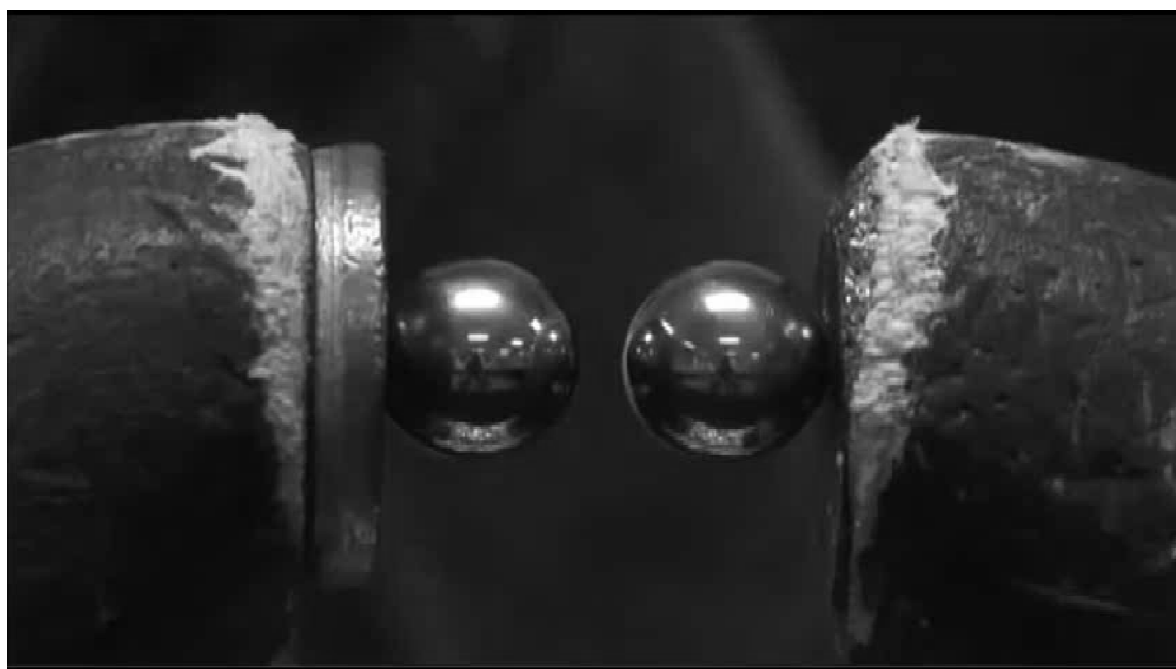
QUÍMICA GENERAL

**Carreras: Licenciatura en Ciencias Químicas,
Profesorado en Ciencias Químicas y del Ambiente,
Bioquímica**

UNIDAD IV

1

TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES



Se derrama N_2 líquido [$P_{\text{eb}}(\text{N}_2) = -195,8 \text{ }^\circ\text{C}$] y luego O_2 líquido [$P_{\text{eb}}(\text{O}_2) = -183 \text{ }^\circ\text{C}$] sobre los polos de un imán

2

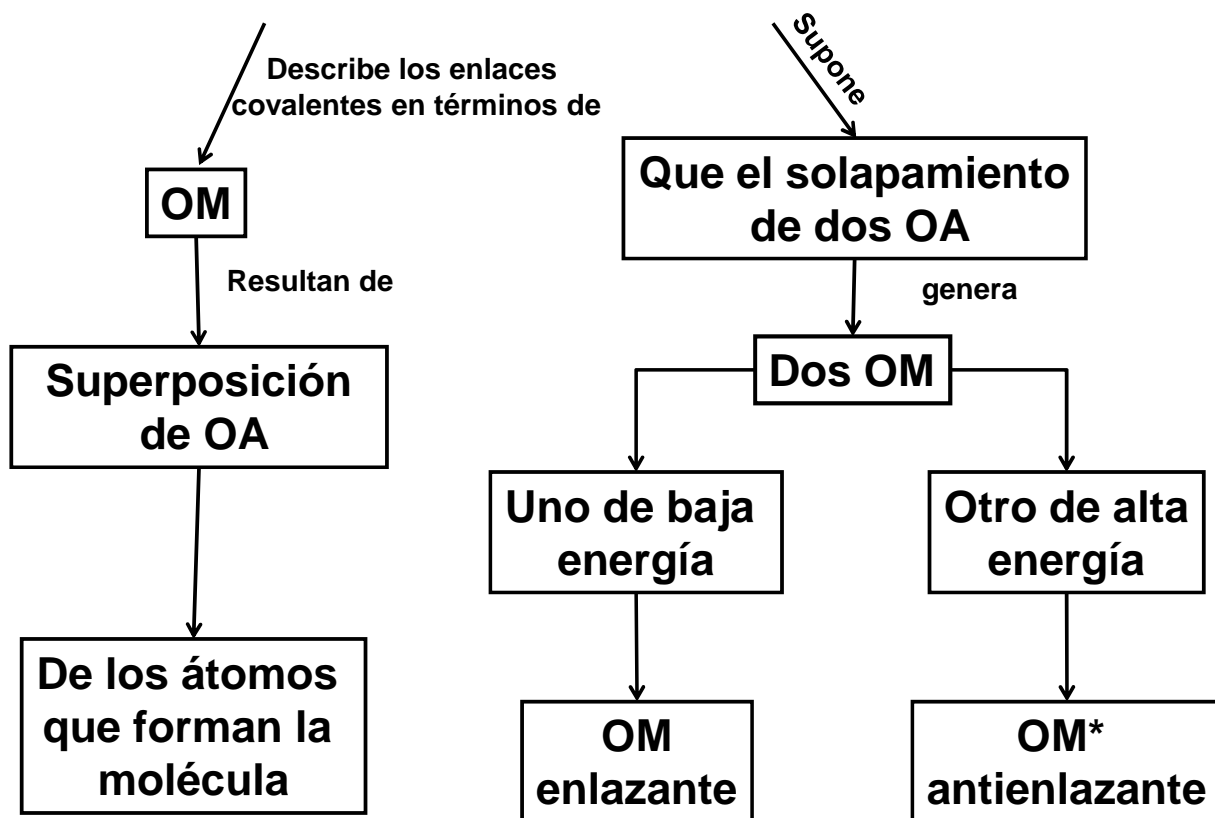
Teoría de Orbitales Moleculares: TOM

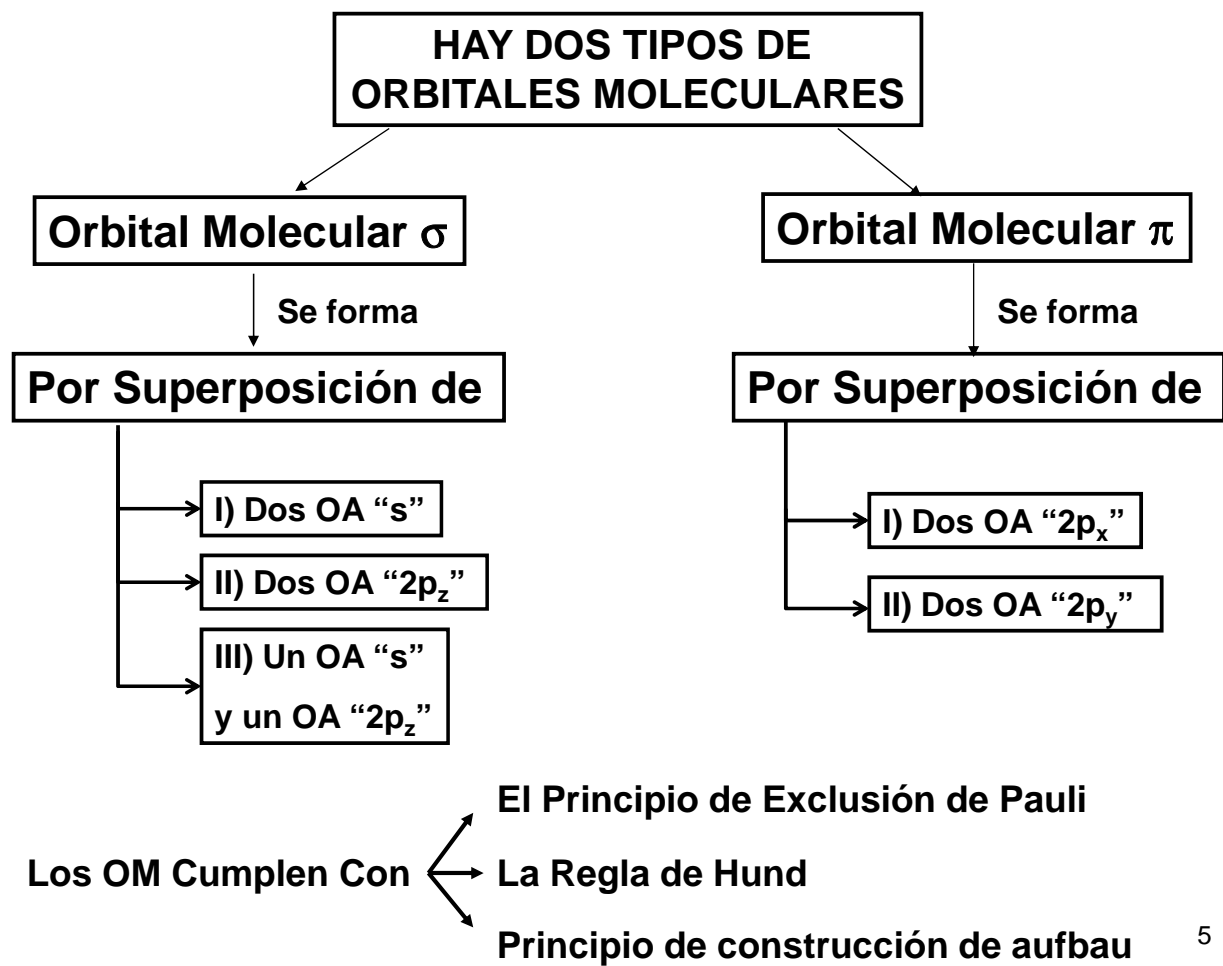
Describe el comportamiento de los electrones en la molécula (principalmente los electrones involucrados en el enlace químico) por medio de funciones de ondas llamadas OM. Estas funciones de onda resultan de resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema molecular.

Los OM son funciones matemáticas que describen el comportamiento de los electrones en la molécula. Son funciones en donde está contenida toda la información que es posible obtener acerca del comportamiento del electrón.

Esta función matemática, es una función de cuatro variables (una dependiente y tres independientes) $\Psi(\text{OM})=f(x,y,z)$, por lo tanto no se puede representar esta función en un espacio tridimensional. Una de las alternativas para representarla es por medio de isosuperficies. Esto es $\Psi(\text{OM})=f(x,y,z)=\text{cte}$, entonces ahora tenemos una función de tres variables (una dependiente y dos independientes) y podemos representarla en un espacio tridimensional. Esto es lo que normalmente vemos graficados en los libros de texto.

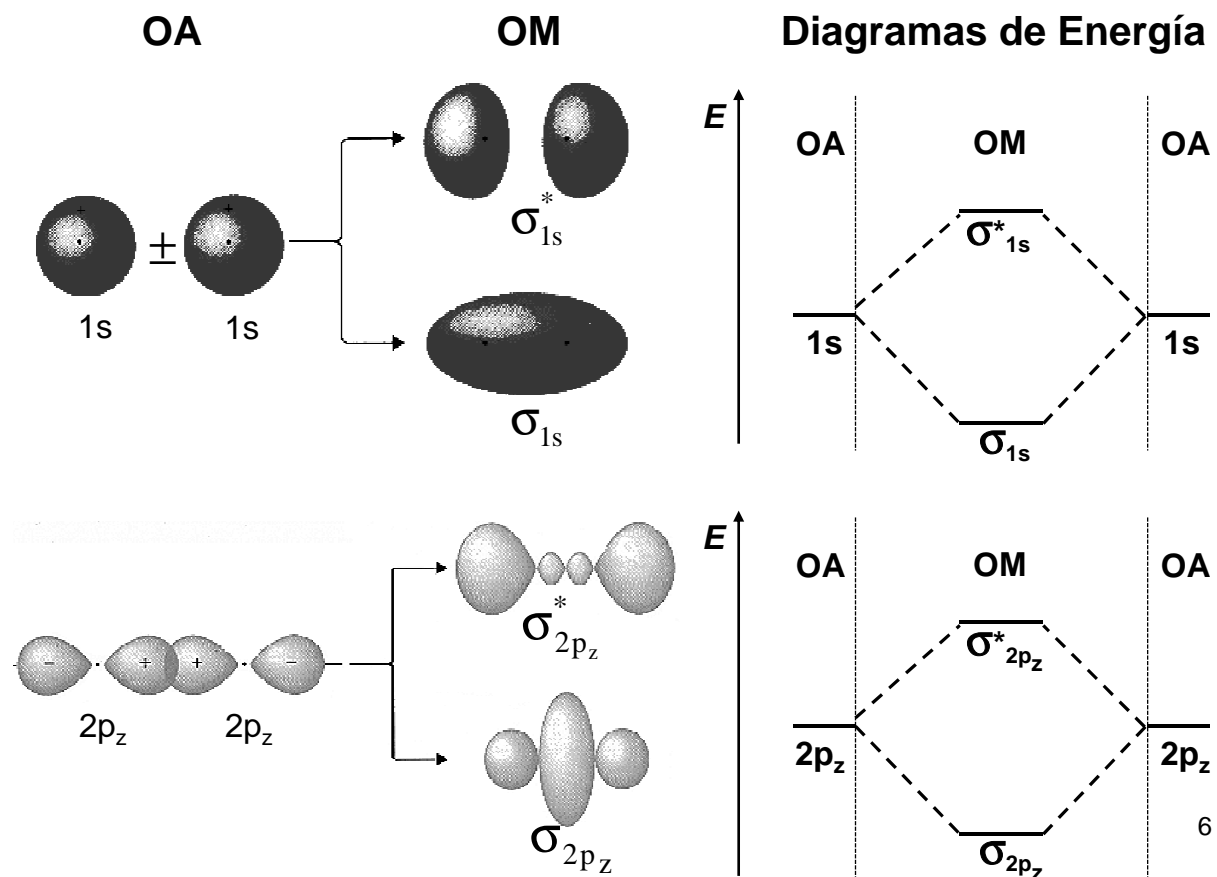
Teoría De Orbitales Moleculares: TOM





5

Formación de Orbitales Moleculares σ



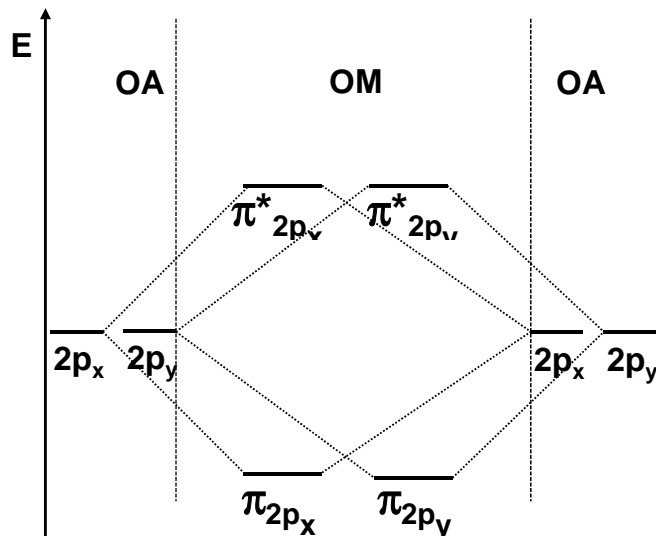
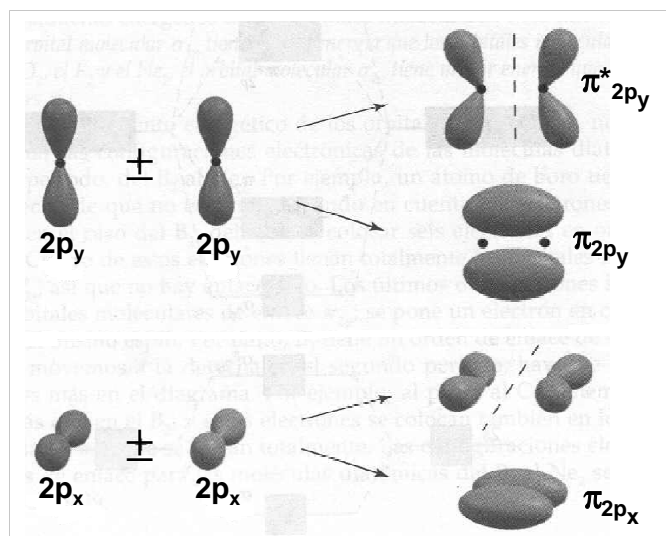
6

Formación de Orbitales Moleculares π

OA

OM

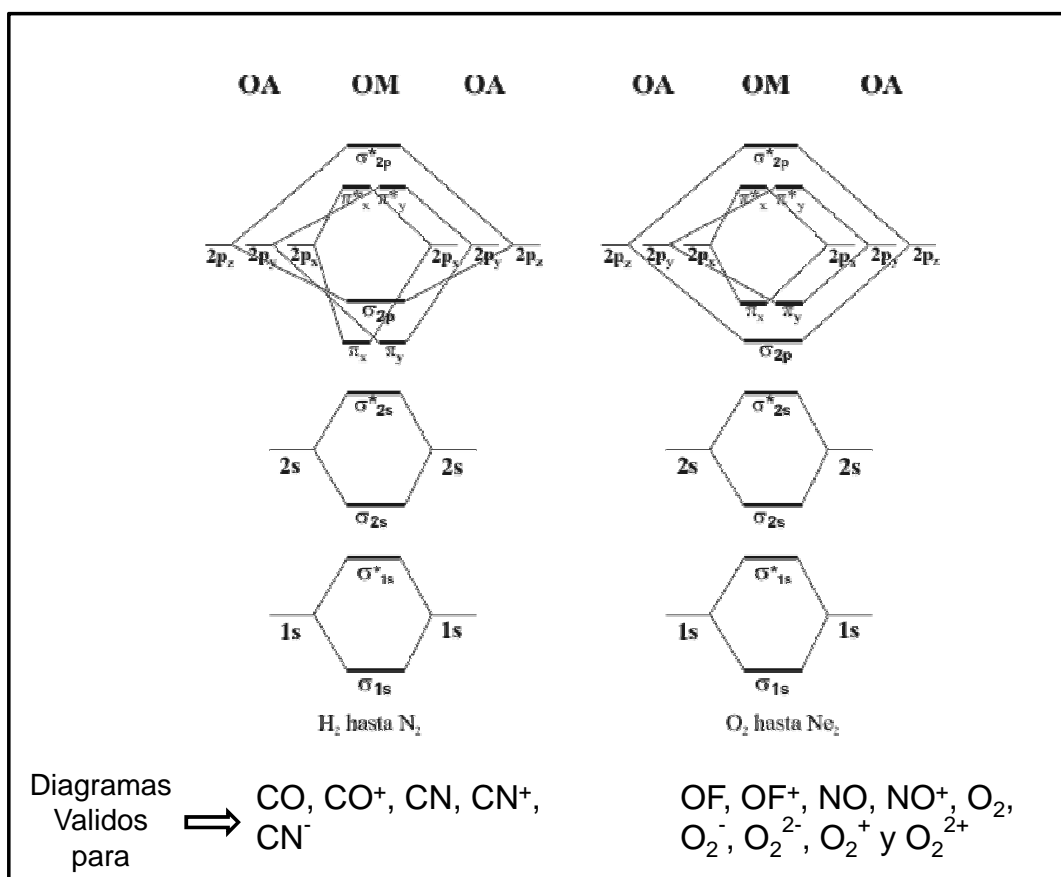
Diagrama de Energía



$$\pi_{2p_x} = \pi_x; \pi_{2p_y} = \pi_y \quad \text{y} \quad \pi^*_{2p_x} = \pi^*_x; \pi^*_{2p_y} = \pi^*_y$$

7

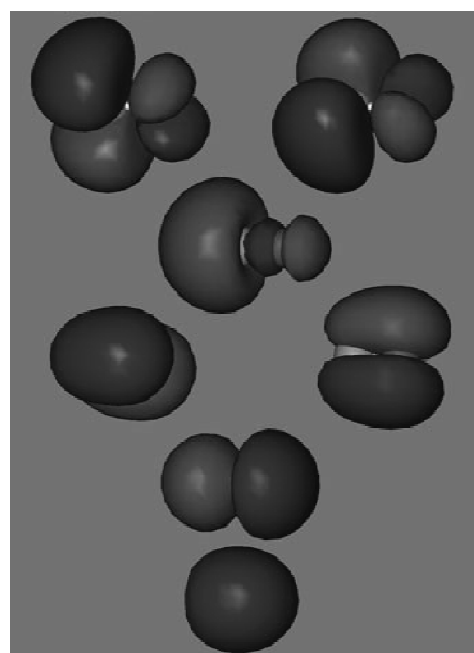
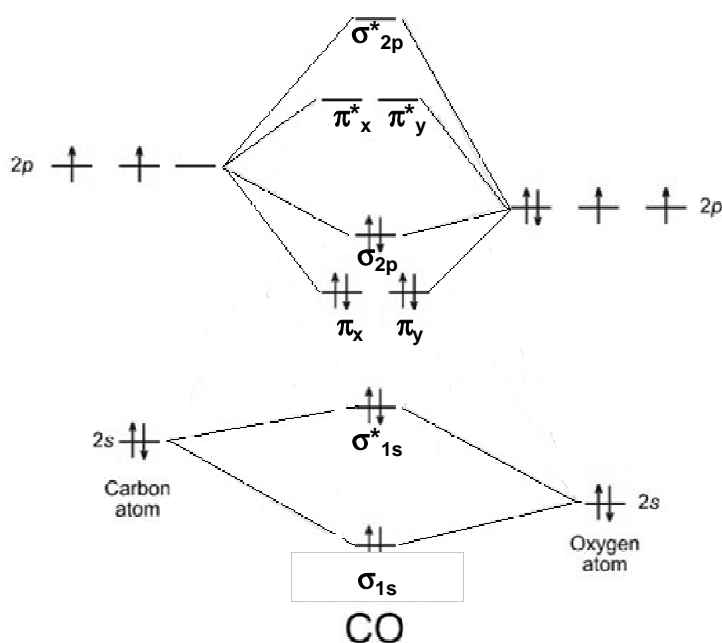
Diagramas de Energía



8

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂	OM
σ_{2p}	—	—	—	—	—	↑↑	↑↑	↑↑	σ_{2p}^*
π_x π_y	—	—	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	π_x^* π_y^*
	—	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	π_x π_y
	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	σ_{2p}
			↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	σ_{2s}^*
				↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	σ_{2s}
	1	0	1	2	3	2	1	0	
	Li-Li	Be Be	B-B	C=C	N≡N	O=O	F-F	Ne Ne	
$OE = \frac{ \text{número de electrones antienlazantes} - \text{número de electrones enlazantes} }{2}$									

Moléculas Diatómicas Heteronucleares



Ejercicios

- 1) En base a la TOM haga el diagrama de energía de las siguientes moléculas e iones y determine: i) Orden de enlace; ii) Propiedades magnéticas; iii) Configuración electrónica. a) H_2 , b) He_2 , Li_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 , CN^- , CO^+ .
- 2) a) Escribe las notaciones de OM para O_2 , O_2^- , O_2^{2-} , O_2^+ y O_2^{2+} . b) Escribe el orden de enlace en cada caso. c) empareja especies con las siguientes distancias de enlace: 1,04 Å; 1,12 Å; 1,21 Å; 1,33 Å y 1,49 Å.
- 3) En base a la TOM determine ¿Cual de las especies CN , CN^+ y CN^- tiene el enlace mas fuerte? ¿Por qué?
- 4) Aplique la TOM a las especies OF y OF^+ y prediga las fortalezas de sus enlaces.

11

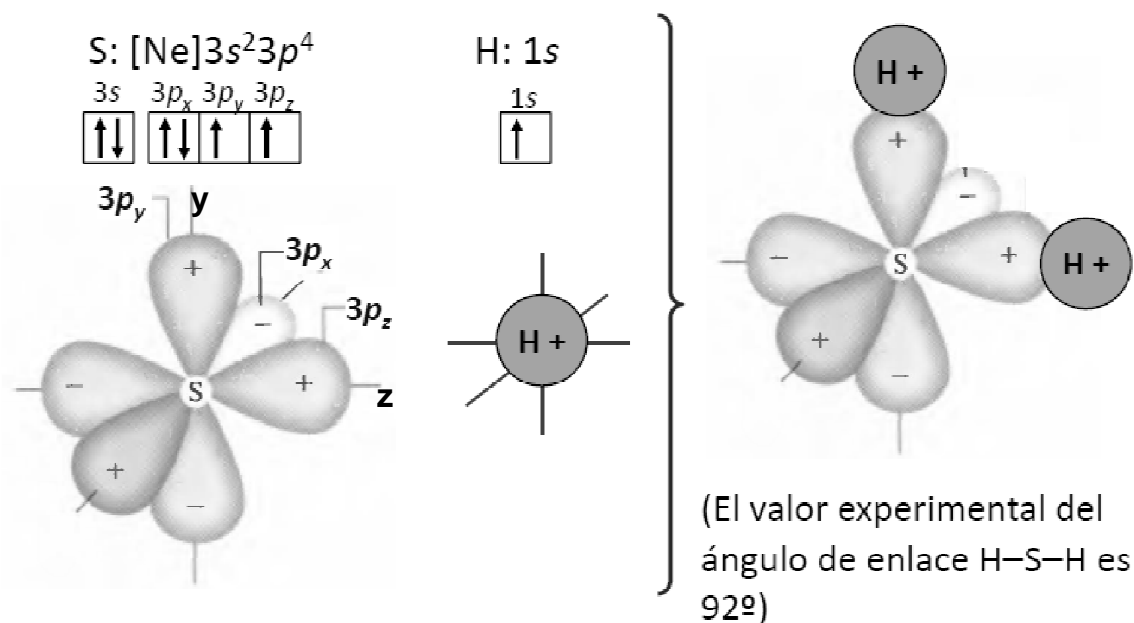
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA

- Se basa en la suposición de que los enlaces covalentes se forman por solapamiento de orbitales atómicos.
- Al aproximarse dos átomos, si se produce un solapamiento de dos orbitales que de lugar a un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear, entonces se forma un enlace covalente.
- Generalmente el enlace se forma por solapamiento de orbitales semillenos, pero a veces los solapamientos implican un orbital lleno y otro vacío (covalente dativo)

12

Solapamiento de orbitales atómicos

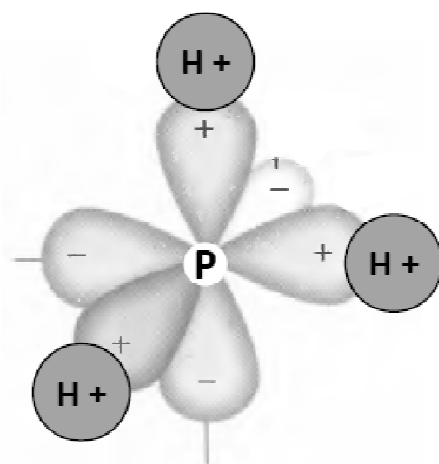
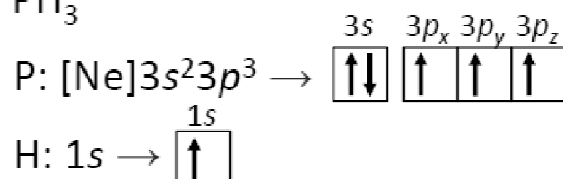
■ Ejemplo: H_2S



13

Solapamiento de orbitales atómicos

■ Ejemplo: PH_3



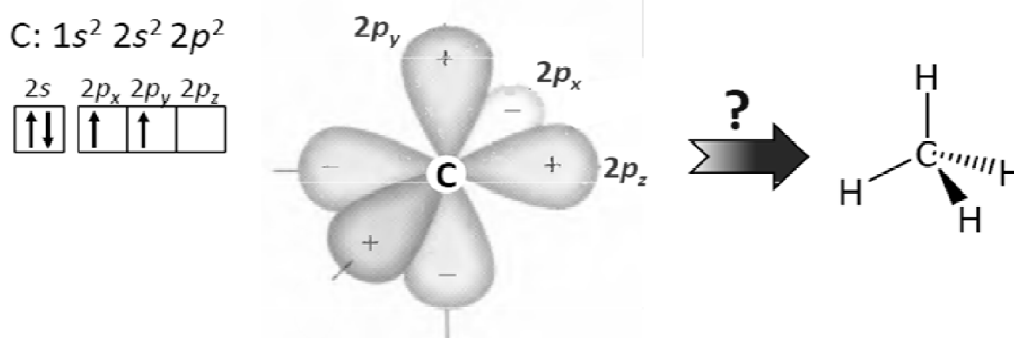
(El valor experimental de los ángulos de enlace H-P-H es $93-94^\circ$)

14

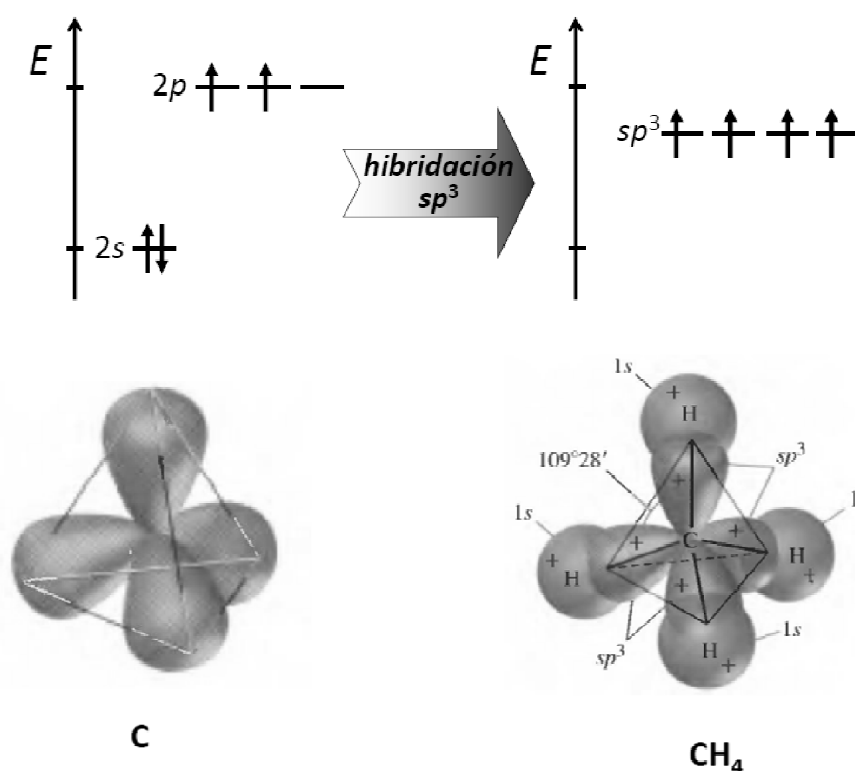
Hibridación

Para que el enlace químico sea óptimo debe existir un máximo solapamiento entre los orbitales que intervienen. En muchas oportunidades esto no ocurriría si los OA permanecen inalterados. Por ejemplo, consideremos la molécula de metano (CH_4).

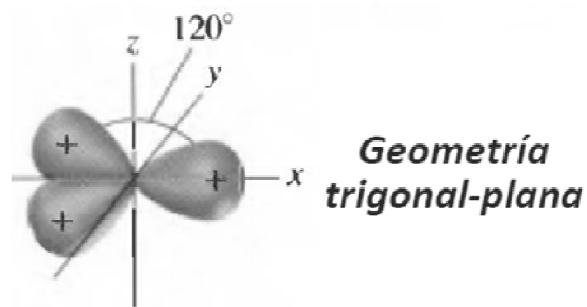
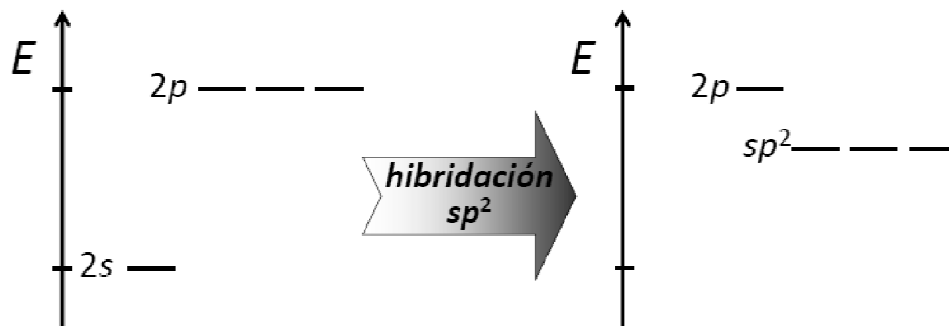
- La molécula de metano, CH_4 , tiene forma tetraédrica: el núcleo del átomo de carbono está en el centro del tetraedro y los núcleos de los átomos de hidrógeno se encuentran en los vértices.
- Los orbitales atómicos más externos del carbono ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) son poco apropiados para describir los enlaces en el metano.



HIBRIDACIÓN sp^3

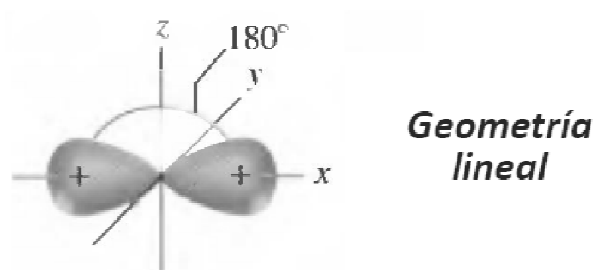
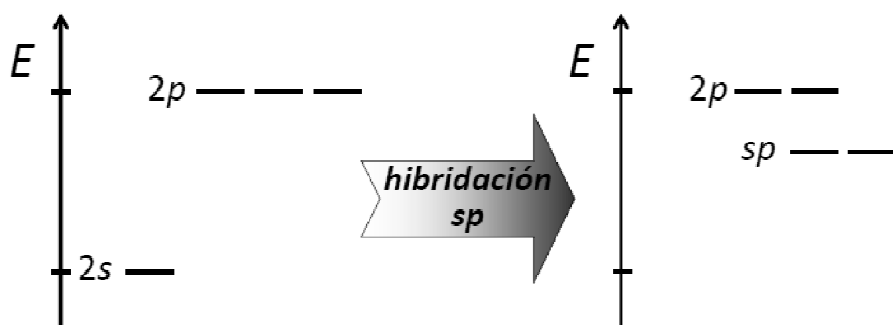


HIBRIDACIÓN sp^2



17

HIBRIDACIÓN sp

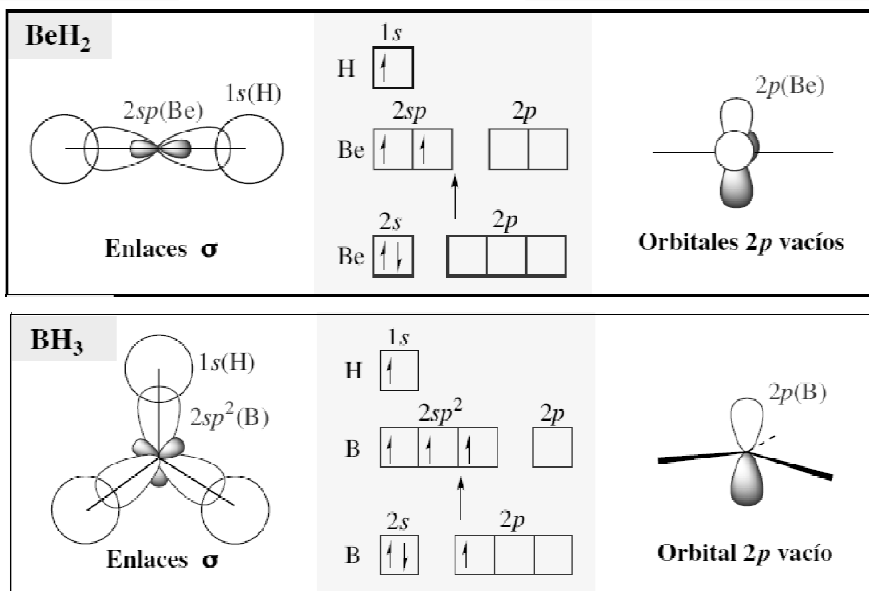


18

Hibridación – Ejemplos

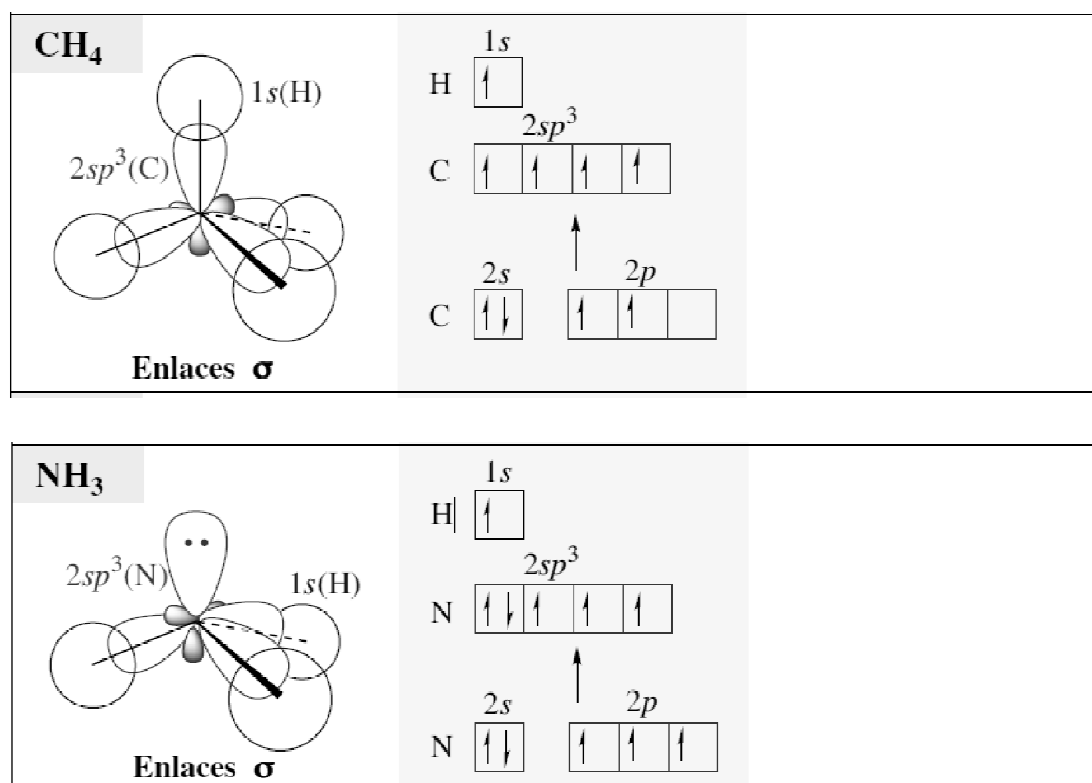
Tabla 3.1. Hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica

Geometría electrónica	Orbitales necesarios	Orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	$s + p$	sp	BeCl_2 , CO_2
Triangular plana	$s + p + p$	sp^2	BF_3 , SnCl_2 , C_2H_4
Tetraedro	$s + p + p + p$	sp^3 (o sd^3)	CH_4 , NH_3 , H_2O
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	sp^3d (o spd^3)	PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , I_3^-
Octaedro	$s + p + p + p + d + d$	sp^3d^2	SF_6 , BrF_5 , XeF_4




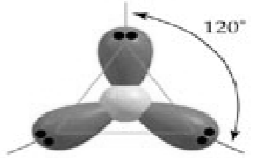
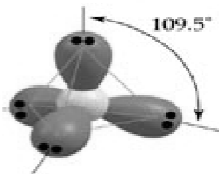
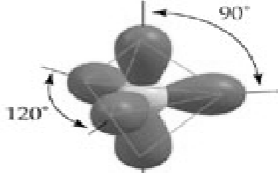
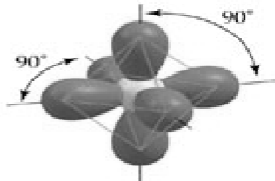
19

Hibridación – Ejemplos



20

TABLA 9.1 Geometrías de los pares electrónicos en función del número de pares de electrones

Número de pares electrónicos	Acomodo de pares electrónicos	Geometría de pares electrónicos	Ángulos de enlaces predichos	Hibridación
2		Lineal	180°	sp
3		Plana trigonal	120°	sp ²
4		Tetraédrica	109,5°	sp ³
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°	sp ³ d
6		Octaédrica	90° 180°	sp ³ d ²

Ejercicios:

En base a TEV determine la geometría electrónica (GE) y la geometría molecular (GM) de las siguiente moléculas:

- a) CH₄, b) BF₃, c) PCl₅, d) SF₆, e) H₂O (ángulo de enlace 105°), f) NH₃ (ángulo de enlace 107°), g) XeF₂ (ángulo de enlace 180°), h) TeCl₄ (tres enlaces ecuatoriales y un axial), i) XeF₄ (cuatro enlaces ecuatoriales).