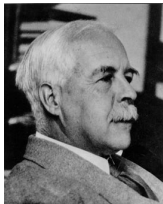


Tema 1: Enlace

- Teoría de Lewis.
- Enlace iónico y enlace covalente.
- Estructuras de Lewis.
- Electronegatividad.
- Enlaces covalentes polares.
- Resonancia.
- Geometría de las moléculas.
- Modelo de repulsión de pares electrónicos.
- Orbitales moleculares.
- Hibridación de orbitales atómicos.
- Enlaces covalentes múltiples.
- Densidad electrónica.
- Enlace metálico: teoría de bandas.



- Edward Frankland en 1852 propuso la primera teoría de la valencia: *los átomos de cada sustancia elemental tienen una capacidad de saturación determinada, de manera que sólo pueden combinar con un cierto número limitado de los átomos de otros elementos.*
- Kekulé, Van't Hoff, Lebel, Werner y otros: los átomos en las moléculas son *trozos de materia distribuidos espacialmente en conformaciones casi rígidas debidas a la existencia de fuerzas de valencia de naturaleza desconocida.*
- Entre 1916 y 1919, Gilbert Newton Lewis, Irving Langmuir y Walther Kossel propusieron que los elementos se combinan para dar compuestos tratando de alcanzar la configuración electrónica de los gases nobles (regla del octeto).

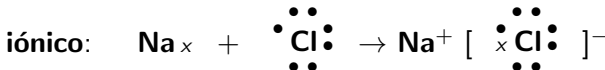
Enlace iónico y enlace covalente

Símbolos de Lewis

- Ideados por Lewis para aplicar su teoría.
- Consisten en el símbolo químico, que representa el núcleo y los electrones internos, junto con puntos situados alrededor del símbolo, que representan los electrones de valencia. Ejemplos:



- Una *estructura de Lewis* es una combinación de símbolos de Lewis que representan la transferencia (*enlace iónico*) o compartición (*enlace covalente*) de electrones en el enlace químico.
- Ejemplos:

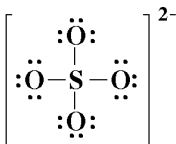


Estructuras de Lewis

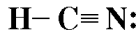
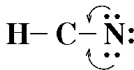
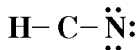
- Determinar el número total de electrones de valencia de la estructura.
- Identificar el átomo o átomos centrales. Suele ser el átomo de electronegatividad menor. El hidrógeno **nunca** es un átomo central.
- Escribir el esqueleto de la estructura y unir los átomos mediante enlaces covalente simples.
- Por cada enlace simple, descontar dos electrones de valencia.
- Con los electrones de valencia restantes, completar los octetos de los átomos terminales.
- Completar en la medida de lo posible los octetos de los átomos centrales.
- Si a algún átomo central le falla un octeto, formar enlaces covalentes múltiples transformando electrones de pares solitarios de los átomos terminales en electrones de pares enlazantes.

Estructuras de Lewis

- Consideremos la estructura del ion SO_4^{2-}
- El número de electrones de valencia es: 4×6 (átomos de O) + 6 (átomo de S) + 2 (cargas negativas) = 32
- El átomo menos electronegativo es el S (átomo central)



- Consideremos la estructura de la molécula HCN
- El número de electrones de valencia es: 1 (átomo de H) + 4 (átomo de C) + 5 (átomo de N) = 10
- El átomo menos electronegativo (descontando el hidrógeno) es el C (átomo central)

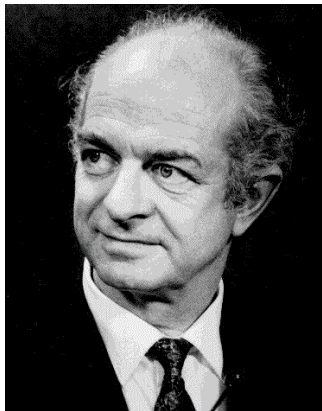


Órdenes de enlace

- Atendiendo al número de pares electrónicos compartidos, los enlaces se clasifican en *simples*, *dobles*, *triples*.
- En general, para pares de átomos dados, cuanto mayor es el orden de enlace, menor es la longitud del mismo.
- Ejemplo: $R_{CC}(HC \equiv CH) < R_{CC}(H_2C = CH_2) < R_{CC}(H_3C - CH_3)$

Excepciones a la regla del octeto

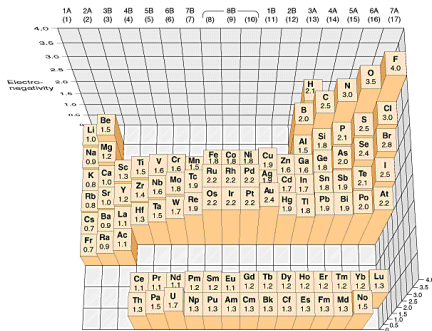
- Moléculas con un número impar de electrones. Por ejemplo el NO (se pueden explicar mediante enlaces covalentes coordinados, muy comunes en compuestos de Nitrógeno con elementos muy electronegativos).
- Moléculas con átomos de Be o B. P. ej. BeH_2 y BF_3 .
- Octetos expandidos: los átomos a partir del tercer período pueden tener hasta 6 pares de electrones a su alrededor. P. ej. PCl_5 , SF_6 .



- Linus Pauling introdujo el concepto en su obra *The Nature of the Chemical Bond*.
- Definió cualitativamente la **electronegatividad** como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer los electrones hacia sí mismo.

Escala de Pauling de electronegatividades

- Pauling dio dos definiciones cuantitativas basadas en el ajuste de los valores de las *entalpías de formación* de los enlaces.
- Definición 1: $\Delta H_{AB} = \frac{1}{2} [\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}] + 23 (\chi_A - \chi_B)^2$
- Definición 2: $\Delta H_{AB} = [\Delta H_{AA} \cdot \Delta H_{BB}]^{1/2} + 23 (\chi_A - \chi_B)^2$



Escala de Mulliken de electronegatividades

- Robert Mulliken, en 1934, dio una definición alternativa basada en la afinidad electrónica y el potencial de ionización:

$$\chi_M = \frac{AE + PI}{2}$$

- Habitualmente se suele reescribir con un cambio de escala que asemeja los valores a los de la escala de Pauling:

$$\chi'_M = 1.97 \cdot 10^{-3} \frac{AE + PI}{2} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.19$$

Enlaces covalentes polares

- Cuando la diferencia de electronegatividades de dos átomos es muy grande es probable que se forme un enlace iónico.
- Ejemplo: $\text{Na (EN} = 0.9) + \text{Cl (EN} = 3) \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$ (cristal iónico).
- En los enlaces covalentes entre átomos distintos, la nube de carga tiende a desplazarse desde el átomo menos electronegativo al más electronegativo (*polarización del enlace o enlace covalente polar*).
- Ejemplo: $\text{H (EN} = 2.1) + \text{Cl (EN} = 3) \longrightarrow \text{H} \rightarrow \text{Cl}$ (enlace polar)

Polaridad de las moléculas

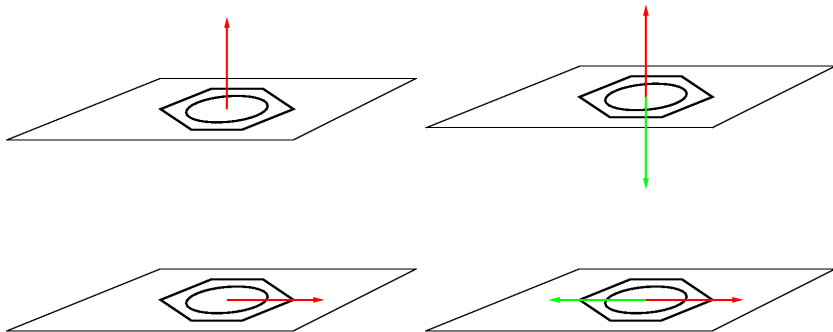
- La polaridad de los enlaces aumenta con la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que los forman.
- La polaridad de una molécula viene dada en términos de su *momento dipolar*.
- Si el momento dipolar de una molécula es nulo se dice que es *apolar*, en caso contrario se dice que es *polar*.
- En las moléculas diatómicas, el momento dipolar de la molécula se puede identificar con el momento dipolar de enlace.
- En moléculas poliatómicas no hay una relación directa entre el momento dipolar de la molécula y los de sus enlaces.

Polaridad de las moléculas

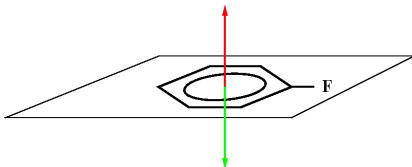
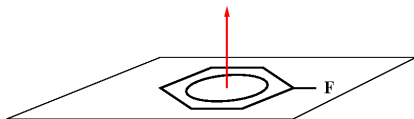
Molécula	$\Delta(EN)$	Momento dipolar (d)*
HF	1.9	1.91 D
HCl	0.9	1.03 D
HBr	0.7	0.79 D
HI	0.4	0.38 D
H ₂	0	0

* Las dimensiones del momento dipolar son *carga* $\times$ *distancia*. Los momentos dipolares de las moléculas habitualmente se expresan en Debyes (1 Debye = $3.33564 \cdot 10^{-30}$ C $\cdot$ m).

Polaridad de las moléculas y simetría



Polaridad de las moléculas y simetría



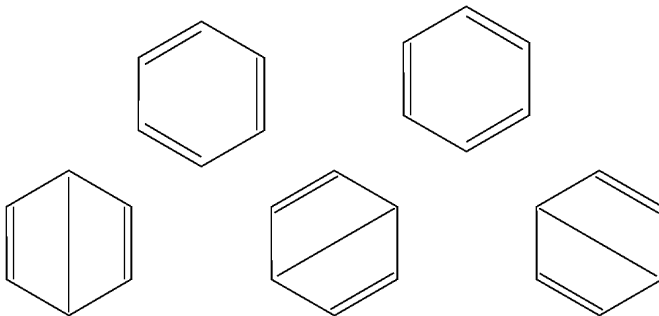
- En ocasiones, se puede escribir más de una estructura de Lewis asociada a un compuesto. En ese caso se habla de **estructuras resonantes**.
- Ejemplo: consideremos el caso de la molécula de ozono O_3 :
tiene $3 \times 6 = 18$ electrones de valencia
las siguientes estructuras son adecuadas:



- Se dice que el orden del enlace OO en el ozono está entre uno y dos (entre simple y doble).
- Experimentalmente se encuentra que:
 $R_{OO}(O_2) = 1.207\text{\AA} < R_{OO}(O_3) = 1.278\text{\AA} < R_{OO}(H_2O_2) = 1.48\text{\AA}$

Resonancia del benceno

- Un caso especialmente interesante de resonancia es el de la molécula de benceno, C_6H_6 (estructuras de Kekulé):



- Experimentalmente se encuentra que:

$$R_{CC}(C_2H_4) = 1.33\text{\AA} < R_{CC}(C_6H_6) = 1.397\text{\AA} < R_{CC}(C_2H_6) = 1.536\text{\AA}$$

Cargas formales

- A veces, aun existiendo varias estructuras plausibles para una molécula, algunas tienen más peso que otras.
- Las cargas formales permiten estimar cuál o cuáles serán predominantes.
- La **carga formal** de un átomo en una estructura de Lewis es la diferencia entre el número de electrones de valencia del átomo y el número de electrones que se le asignan contando: un electron por cada enlace que forme el átomo y todos los electrones no enlazantes del átomo (electrones solitarios).
- Ejemplo: sea la molécula CO_2 . Tres posibles estructuras son:
 $\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$ $\ominus : \ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:\oplus$ $\oplus : \text{O}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}:\ominus$
- Dentro de las estructuras plausibles, tienen mayor peso las que implican menores cargas formales. En el caso anterior, la estructura 1 da cargas formales nulas, por lo que esa será fuertemente dominante.

Geometría de las moléculas

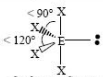
- Una de las propiedades más importantes de las moléculas es su geometría que determina muchas de sus propiedades físicas y químicas.
- La geometría viene determinada por las posiciones que adoptan en el espacio los núcleos de los átomos que forman la molécula.
- La forma de la nube electrónica que rodea los núcleos depende de las posiciones de éstos.
- Frecuentemente, la geometría se especifica en forma de distancias entre núcleos de átomos enlazados (**distancias de enlace**) y ángulos entre enlaces (**ángulos de enlace**).

Modelo de repulsión de pares electrónicos

- El modelo de Lewis fue usado por Ronald J. Gillespie y Ronald Sydney Nyholm para predecir geometrías de moléculas. Suponen que *el mejor acomodo de un número dado de pares de electrones en torno a un átomo es el que minimiza las repulsiones entre ellos.*
- El modelo así desarrollado recibe el nombre de VSEPR (Valence shell electron pair repulsion). (En español, TRPEV).
- Para aplicar el modelo, cada par solitario cuenta como un par de electrones de valencia y cada enlace *con independencia de su orden* cuenta también como un par.
- En las moléculas con más de un átomo central, el método se aplica a cada uno de los átomos no terminales.

Modelo de repulsión de pares electrónicos

Geometrías en el método VSEPR

VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramidal	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramidal	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramidal	 Square Planar	 T-shape	 Linear

Inconvenientes del modelo de Lewis y el método VSEPR

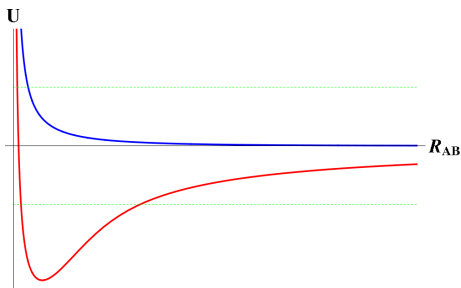
- El modelo de Lewis no es un modelo *físico* de las moléculas.
- No se puede atribuir entidad física a las reglas ni a las estructuras.
- No justifica la existencia de moléculas con número impar de electrones.
- El método VSEPR no permite hacer predicciones o explicaciones cuantitativas.
- En ocasiones falla en su predicción: p.ej. para la molécula de SH_2 predice una geometría angular con un ángulo próximo al del tetraedro (109.5°) cuando en realidad es casi recto (92°).
- Ambos dan una idea de la molécula como un ente *estático*.

Orbitales moleculares

- La mecánica cuántica permite hacerse una imagen de la molécula como un conjunto de cargas puntuales positivas rodeados de una nube de carga negativa.
- Los núcleos no permanecen quietos sino que vibran en torno a ciertas posiciones *de equilibrio*.
- El movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos, de manera que éstos se mueven bajo la acción del potencial que genera la repulsión nuclear y la energía electrónica (aproximación de Born-Oppenheimer).
- Para una determinada molécula, existen distintas formas de distribuir la nube de carga electrónica en el espacio (*estado electrónico*).
- No todos los estados electrónicos conducen a la formación de la molécula. En algunos, la molécula tiende a *disociarse*.
- Los estados en los que hay formación de la molécula se caracterizan porque la energía potencial asociada al movimiento de los núcleos tiene uno (o varios) mínimos locales.

Un ejemplo simple: la molécula diatómica

- Los estados en los que existen esos mínimos se llaman *estados enlazantes*.
- Los estados en que no hay mínimo se llaman *estados antienlazantes*.



La molécula de acuerdo con la mecánica cuántica

Empezamos con un Hamiltoniano referido al centro de masas y sin considerar el movimiento de traslación molecular y no relativista (en u.a.):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2$$

$$\hat{V} = \sum_j^{n_n} \sum_{k < j}^{n_n} \frac{Z_k Z_j}{r_{kj}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\nu}^{n_e} \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

donde los índices μ, ν se refieren a los electrones y k, j a los núcleos. La ecuación de Schrödinger molecular será:

$$\hat{H}\psi(q_{\mu}, q_k) = E\psi(q_{\mu}, q_k)$$

donde q_{μ} y q_k simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Para los átomos suponíamos el centro de masas del sistema en el núcleo como origen de coordenadas.

Orbitales moleculares

Para las moléculas hacemos una aproximación similar llamada **Born Oppenheimer**. Aquí los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones y podemos suponer que los electrones se mueven en un campo estático debido a los núcleos. Ahora que consideramos los núcleos fijos podemos simplificar el Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\nu}^{n_e} \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

$$\psi(q_{\mu}, q_k) \approx \psi_{el}(q_{\mu}; q_k) \cdot \psi_{nuc}(q_k)$$

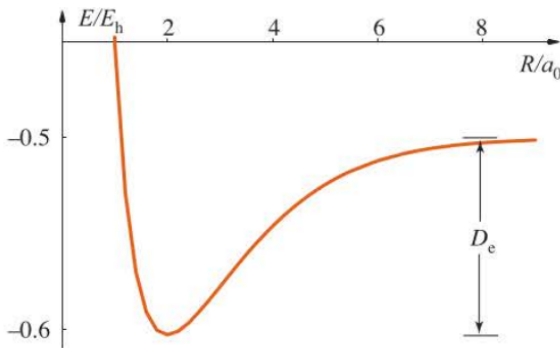
$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(q_{\mu}; q_k) = E_{el}(q_k) \psi_{el}(q_{\mu}; q_k)$$

$$U(q_k) = E_{el}(q_k) + \sum_j^{n_n} \sum_{k < j}^{n_n} \frac{Z_k Z_j}{r_{kj}}$$

siendo $U(q_k)$ la curva de energía potencial en diatómicas o superficie de energía potencial en poliatómicas

Orbitales moleculares

la molécula más simple: H_2^+

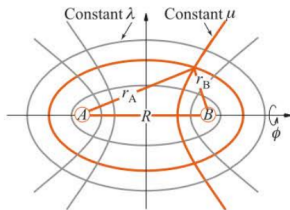


La curva de la figura se obtiene representando $U(R)$ frente a la distancia internuclear R . El mínimo de esta curva se denomina distancia internuclear de equilibrio R_e , mientras que la diferencia entre el límite de $U(R)$ y su valor para R_e se denomina energía de disociación de equilibrio o D_e : $D_e = U(\infty) - U(R_e)$

Orbitales moleculares

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = U(R)\psi_{el}$$

Esta ecuación no es separable en coordenadas esféricas pero es posible la separación de variables en coordenadas confocales elípticas,



$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \mu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

La coordenada ϕ es el ángulo de rotación del electrón en torno al eje internuclear (z). Los rangos de estas coordenadas son:

$$0 \leq \phi \leq 2\pi, \quad 1 \leq \lambda \leq \infty, \quad -1 \leq \mu \leq 1$$

Orbitales moleculares

Para obtener la ecuación de Schrödinger en estas coordenadas es necesario expresar ∇^2 en estas coordenadas, con esto se pueden separar las variables de la ecuación y la solución para la función de onda electrónica es:

$$\psi_{el} = L(\lambda)M(\mu)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

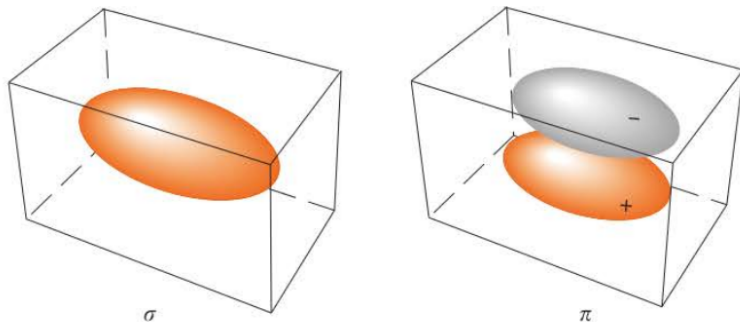
Se obtienen dos ecuaciones diferenciales una para $L(\lambda)$ cuya solución es una serie infinita y otra para $M(\mu)$ que finalmente hay que calcular numéricamente para cada valor de R para cada estado electrónico. Además del número cuántico m , las funciones de onda del H_2^+ tienen otros números cuánticos n_λ y n_μ que dan el número de nodos de las funciones $L(\lambda)$ y $M(\mu)$.

orbitales moleculares H_2^+

$\lambda = m $	0	1	2	3	4
Símbolo	σ	π	δ	ϕ	γ

Orbitales moleculares

En la siguiente figura se pueden ver los orbitales sigma y pi del H_2^+ :



Hemos podido apreciar que, incluso para la molécula más simple H_2^+ las soluciones de la ecuación de Schrödinger son extremadamente complicadas. Si queremos intentar moléculas más complicadas debemos volver a hacer **aproximaciones**.

Orbitales moleculares

Lo primero que se nos viene a la cabeza es que la forma de los orbitales anteriores σ y π se parecen a la suma de orbitales atómicos de los dos Hidrógenos. Por tanto podemos usar una función de onda electrónica de prueba que sea:

$$\psi_{el}(r) = c_1 \cdot 1s_A(r) + c_2 \cdot 1s_B(r)$$

donde c_1 y c_2 son constantes, podemos decir que $\psi_{el}(r)$ es un orbital molecular (MO) mientras que las funciones $1s_A(r)$ y $1s_B(r)$ son orbitales atómicos (AO) de los átomos de Hidrógeno individuales. Este procedimiento se denomina *combinación lineal de orbitales atómicos* o *aproximación LCAO*.

LCAO

$$\psi_j = \sum_i^{nfb} c_{ij} \varphi_i$$

Orbitales moleculares

En general, todo consiste en obtener los mejores valores de c_1 y c_2 y que además lo podamos lograr para moléculas más complicadas. Para lograrlo se utiliza el método variacional para minimizar la energía respecto a los parámetros c_{ij} . Las expresiones que se obtienen se pueden escribir como operaciones de vectores y matrices, denominada **ecuación generalizada de autovalores** que para el estudio de moléculas diatómicas de la primera fila del sistema periódico (B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , CO , CN , NO , F_2 , ...), iremos paso a paso en la descripción de una molécula diatómica genérica **AB**.

- 1 **Base de orbitales atómicos.** En todas las moléculas anteriores los orbitales $1s$ de ambos átomos estarán doblemente ocupados y no tendrán ningún efecto cualitativo en lo sucesivo. Por tanto, definimos nuestra base de forma que tenemos una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_j = \sum_i^N c_{ij} \phi_i = c_{1j} 2s_A + c_{2j} 2s_B + c_{3j} 2p_{zA} + c_{4j} 2p_{zB} + c_{5j} 2p_{yA} + c_{6j} 2p_{yB} + c_{7j} 2p_{xA} + c_{8j} 2p_{xB}$$

- ② **Representaciones matriciales.** En este caso tenemos matrices 8×8 y estamos interesados en determinar la forma de esta matriz inspeccionando qué elementos de matriz son cero y cuáles no. El Hamiltoniano es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} & H_{17} & H_{18} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} & H_{27} & H_{28} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} & H_{37} & H_{38} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} & H_{46} & H_{47} & H_{48} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} & H_{56} & H_{57} & H_{58} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} & H_{67} & H_{68} \\ H_{71} & H_{72} & H_{73} & H_{74} & H_{75} & H_{76} & H_{77} & H_{78} \\ H_{81} & H_{82} & H_{83} & H_{84} & H_{85} & H_{86} & H_{87} & H_{88} \end{pmatrix}$$

donde:

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j$$

Suponemos, por simplicidad, que el enlace A-B está en el eje z , entonces es fácil ver que la molécula es simétrica respecto a la reflexión en planos que contienen a los ejes x e y , es decir, planos xz e yz . Los orbitales s , p_z , p_x , p_y tienen simetría de reflexión definida lo que reduce a cero algunas integrales.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} & H_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{87} & H_{88} \end{pmatrix}$$

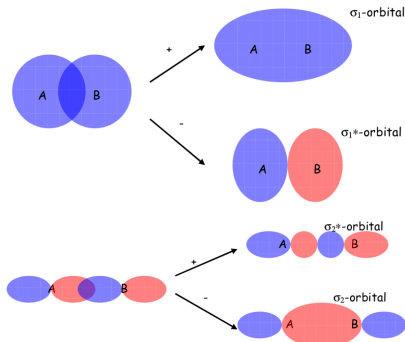
Hay también otras propiedades de simetría que se pueden tener en cuenta pero las más importantes son estas reflexiones que contienen los ejes x e y , que como puede verse producen muchos ceros en la matriz que representa al Hamiltoniano en la base elegida de orbitales atómicos, lo que simplifica el problema.

Orbitales moleculares

- 3 **Problema de autovalores generalizado.** Tenemos entonces tres problemas de autovalores, El primero de ellos es el 4×4 :

$$\psi_j = c_{1j}2s_A + c_{2j}2s_B + c_{3j}2p_{zA} + c_{4j}2p_{zB}$$

Debido a que todos estos orbitales son simétricos respecto a la reflexión en los dos planos que contienen al eje z serán parecidos a los orbitales del H_2^+ :

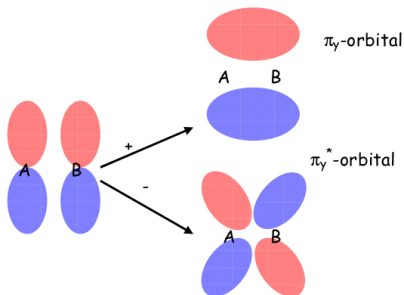


Orbitales moleculares

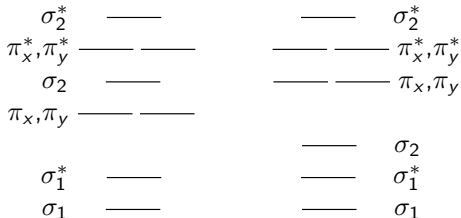
El segundo problema de autovalores a resolver es el 2×2 : que nos dará dos orbitales moleculares que son combinaciones lineales de A.O.:

$$\psi_j = c_{5j}2p_{yA} + c_{6j}2p_{yB}$$

Estos orbitales cambian de signo respecto a la reflexión en el plano XZ y se denominan orbitales π_y (igualmente para los orbitales π_x respecto al YZ)

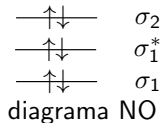
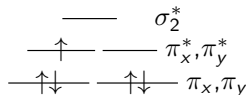
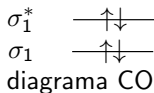
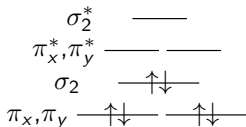


- 4 **Ocupar los orbitales.** El orden energético de los orbitales requiere el cálculo de los elementos de matriz no nulos y la solución de la ecuación de autovalores generalizada. Sin embargo, en general hay dos diagramas para diatómicas:



En general, el orbital enlazante σ_2 (de carácter significativamente p_z) se va estabilizando conforme nos movemos de izquierda a derecha de la tabla periódica, siendo más estable que los π enlazantes para átomos a la derecha del Nitrógeno. Por ejemplo, el límite está entre el CO (10 electrones de valencia) y el NO (11 electrones de valencia) cada uno con un diagrama diferente:

Orbitales moleculares



Una característica importante es el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular vacío más bajo (LUMO).

Un buen descriptor relacionado con la energía es el llamado orden de enlace: $\frac{1}{2}(\text{electrones enlazantes} - \text{electrones antienlazantes})$, CO (3), NO(2.5). Energías de enlace CO 11.1 eV, NO 6.5 eV, es decir, a mayor orden de enlace mayor energía de enlace.

Configuraciones electrónicas en moléculas diatómicas homonucleares

- Se generan como en el caso de átomos: se ordenan los O.M. según energías crecientes y se aplican las reglas de llenado.
- El orden de energías no siempre es fácil de predecir.
- En general, los O.M. que provienen de O.A. con menor (n, ℓ) tienen energías más bajas.
- El orden de energías de los O.M. que provienen de O.A. con los mismos (n, ℓ) depende del propio llenado.

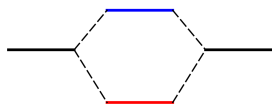
Configuraciones electrónicas en moléculas diatómicas homonucleares

	configuración de energía más baja	
H_2^+	$1\sigma_g$	σ_{1s}
H_2	$1\sigma_g^2$	σ_{1s}^2
He_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^*$
He_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$
Li_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}$
Li_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2$
Be_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$
B_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_x, 2p_y}^2$
C_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p_x, 2p_y}^4$
N_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 \pi_{2p_x, 2p_y}^4$
O_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 \pi_{2p_x, 2p_y}^4 \pi_{2p_x, 2p_y}^{*2}$

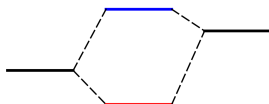
Orbitales moleculares en moléculas diatómicas heteronucleares

- Los O.A. que se combinan son aquéllos que tienen energías más parecidas entre sí y que pertenezcan a la misma simetría.
- Eso no siempre sucede para O.A. de A y B con los mismos valores de (n, ℓ) . Depende de los alejados que estén los átomos en el sistema periódico.
- En la notación desaparece el subíndice g ó u ya que en este caso carece de sentido (ya que la molécula carece de centro de inversión).
- La configuración también permite predecir el comportamiento magnético de la molécula:
si todas las capas están completas: la molécula es *diamagnética*
si hay alguna capa incompleta: la molécula es *paramagnética*

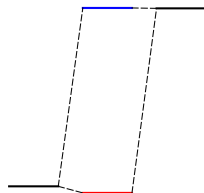
Desdoblamiento energético en moléculas heteronucleares



$$E_A = E_B$$



$$E_A < E_B$$



$$E_A \ll E_B$$

Orbitales moleculares en moléculas poliatómicas con simetría

- El problema es más complicado que en moléculas diatómicas.
- En moléculas con simetría es posible obtener *orbitales adaptados a la simetría* y tras ordenarlos en energías, proceder a su llenado.
- La nomenclatura de los orbitales en las moléculas con simetría se toma del grupo de simetría al que pertenece la molécula (representaciones irreducibles del grupo).

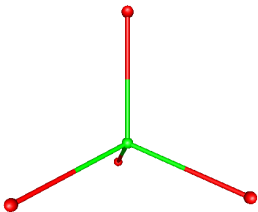
molécula	simetría	tipos de orbitales
H ₂ O	C_{2v}	a_1, a_2, b_1, b_2
NH ₃	C_{3v}	a_1, a_2, e
C ₆ H ₆	D_{6h}	$a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, b_{2g}, e_{1g}, e_{2g},$ $a_{1u}, a_{2u}, b_{1u}, b_{2u}, e_{1u}, e_{2u}$
CH ₄	T_d	a_1, a_2, e, t_1, t_2
SF ₆	O_h	$a_{1g}, a_{2g}, e_g, t_{1g}, t_{2g}, a_{1u}, a_{2u},$ e_u, t_{1u}, t_{2u}

Hibridación de orbitales atómicos

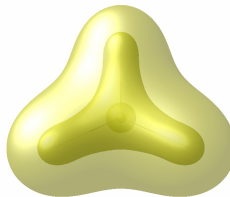
- En la formación de las moléculas, la parte más interna de la nube electrónica permanece básicamente igual que en los átomos separados, mientras que la más externa cambia de manera significativa.
- En la descripción de la nube interna (core), se mantienen los orbitales atómicos sin cambios.
- La descripción de la nube externa (valencia) se sigue haciendo en términos de orbitales atómicos pero ahora muy diferentes de los correspondientes a los átomos separados.
- Para los orbitales de la valencia, en lugar de los del átomo aislado, se toman combinaciones lineales de éstos que se adaptan a la simetría definida por los enlaces del átomo: *orbitales híbridos*.
- Los *orbitales híbridos* siguen considerándose orbitales atómicos modificados para adaptarse a la simetría
- Los enlaces se interpretan en términos de *solapamiento de orbitales atómicos*.

La nube electrónica en la molécula de metano

Cotas: 20, 1, 0.2, 0.04

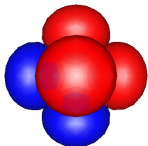
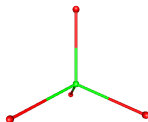


Geometría de equilibrio



Densidad electrónica

Hibridación de orbitales atómicos



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

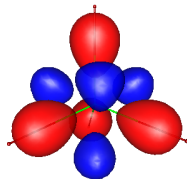
Hibridación de orbitales atómicos

Los orbitales híbridos en la molécula de metano

- Se pueden construir orbitales mejor adaptados a la descripción de los enlaces tomando combinaciones lineales independientes de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$:

$$\phi_i^{sp^3}(\vec{r}) = c_{2s,i} \phi_{2s}(\vec{r}) + c_{2p_x,i} \phi_{2p_x}(\vec{r}) + c_{2p_y,i} \phi_{2p_y}(\vec{r}) + c_{2p_z,i} \phi_{2p_z}(\vec{r})$$

- Los orbitales atómicos así obtenidos están mejor adaptados para describir los enlaces en el CH_4 .
- Esos orbitales reciben el nombre de híbridos sp^3 .



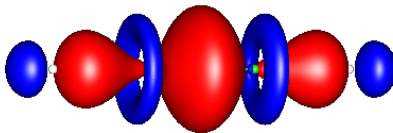
Hibridación de orbitales atómicos

Esquemas de hibridación

Arrangement of Hybrid orbitals	Geometric figure	Example
Two electron pairs sp		 Linear  $BeCl_2$
Three electron pairs sp^2		 Trigonal-planar  BF_3
Four electron pairs sp^3		 Tetrahedral  CH_4
Five electron pairs sp^3d		 Trigonal-bipyramidal  PF_5
Six electron pairs sp^3d^2		 Octahedral  SF_6

Enlaces covalentes múltiples

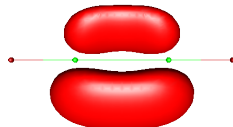
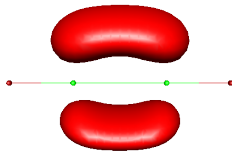
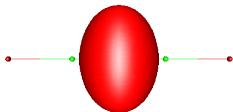
El papel de los orbitales no hibridados: enlaces múltiples



Enlace σ

Enlace π

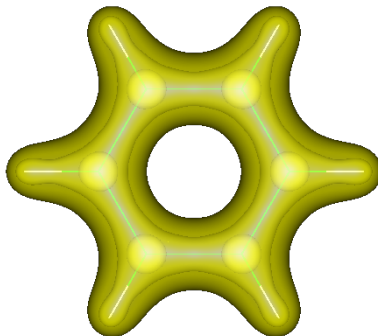
Enlace π'



Densidad Electrónica]

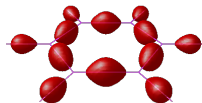
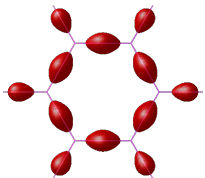
- Uno de los éxitos del método de O.M. fue la explicación de la deslocalización de parte de la nube electrónica en las moléculas aromáticas.
- Densidad electrónica del benceno:

Densidad completa



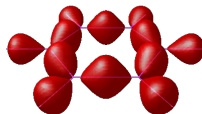
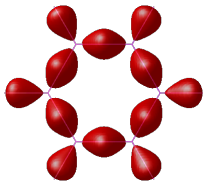
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0500



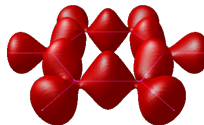
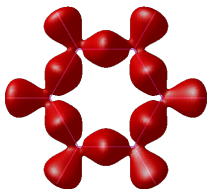
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0250



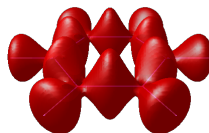
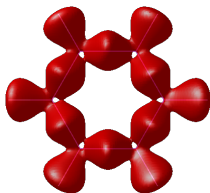
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0100



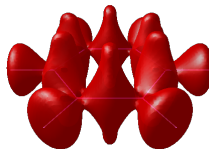
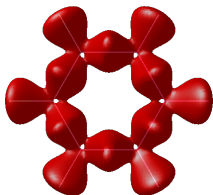
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0050



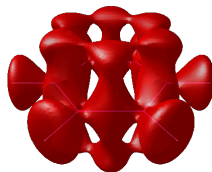
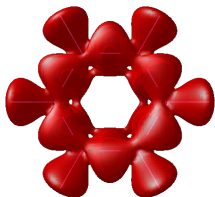
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0025



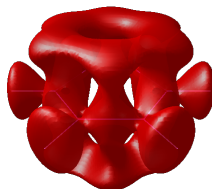
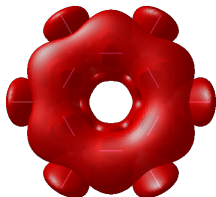
La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

Cota: 0.0015

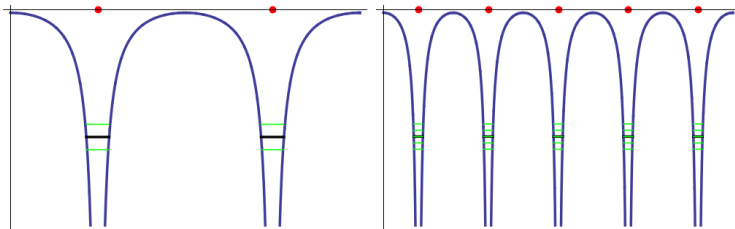


La deformación de la densidad electrónica en la molécula de benceno

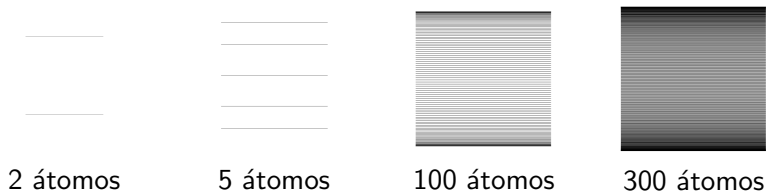
Cota: 0.0010



Enlace metálico: teoría de bandas

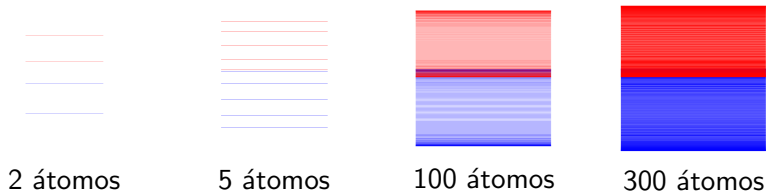


Enlace metálico: teoría de bandas

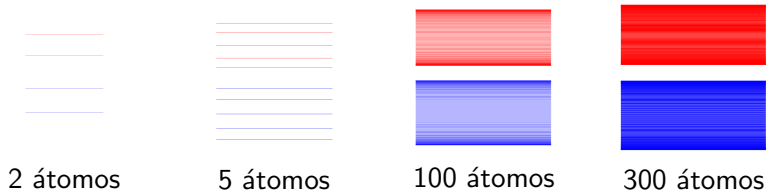


Enlace metálico: teoría de bandas

Bandas de metales alcalinotérreos



Bandas de semiconductores intrínsecos



Bandas de aislantes



2 átomos



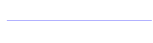
5 átomos



100 átomos



300 átomos



Bandas de semiconductores extrínsecos

Semiconductor de tipo n



Semiconductor de tipo p

