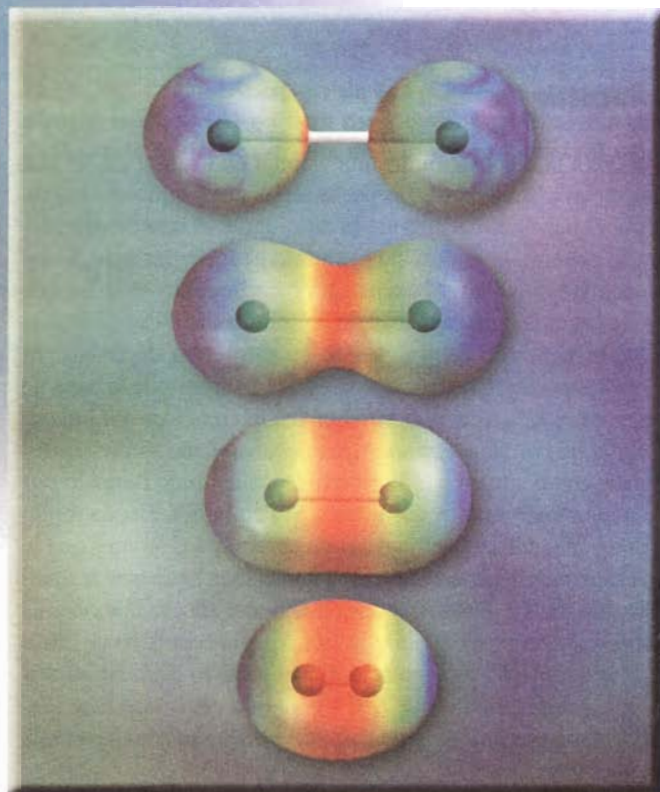


Enlace químico II: geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos



Acumulación de la densidad electrónica (en rojo) entre dos núcleos de hidrógeno a medida que los átomos de hidrógeno se aproximan entre sí para formar una molécula de hidrógeno.

Introducción

En el capítulo 9 se estudió el enlace en términos de la teoría de Lewis. En este capítulo se estudiará la forma, o geometría, de las moléculas. La geometría tiene una influencia importante en las propiedades físicas y químicas de las moléculas como, por ejemplo, punto de fusión, punto de ebullición y reactividad. Se verá cómo se puede predecir la forma de las moléculas con bastante exactitud utilizando un método sencillo que se basa en las estructuras de Lewis.

La teoría de Lewis sobre el enlace químico, a pesar de ser útil y fácil de aplicar, no indica cómo y por qué se forman los enlaces. Una interpretación adecuada del enlace proviene de la mecánica cuántica.

Por esa razón, en la segunda parte de este capítulo se aplicará la mecánica cuántica al estudio de la geometría y la estabilidad de las moléculas.

- 10.1** Geometría molecular
- 10.2** Momento dipolar
- 10.3** Teoría del enlace valencia
- 10.4** Hibridación de orbitales atómicos
- 10.5** Hibridación en moléculas que contienen dobles y triples enlaces
- 10.6** Teoría del orbital molecular
- 10.7** Configuraciones de orbitales moleculares
- 10.8** Orbitales moleculares deslocalizados

10.1 Geometría molecular

El término "átomo central" se refiere a un átomo que no es terminal en una molécula poliatómica.

La geometría molecular se refiere a la disposición tridimensional de los átomos de una molécula. La geometría de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas como, por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y el tipo de reacciones en que pueden participar. En general, la longitud y el ángulo de los enlaces se deben determinar en forma experimental. Sin embargo, existe un procedimiento sencillo que permite predecir la geometría de las moléculas o iones con bastante éxito, si se conoce el número de electrones que rodean al átomo central, según su estructura de Lewis. El fundamento de este enfoque es la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí. La **capa de valencia** es la *capa externa ocupada por electrones en un átomo; contiene los electrones que generalmente están involucrados en el enlace*. En un enlace covalente un par de electrones, a menudo llamado *par enlazante*, es el responsable de mantener dos átomos juntos. Sin embargo, en una molécula poliatómica, donde hay dos o más enlaces entre el átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de diferentes pares enlazantes hace que se mantengan lo más alejados que sea posible. La geometría que finalmente adopta la molécula (definida por la posición de todos los átomos) es aquella en la que la repulsión es mínima. Este enfoque para estudiar la geometría molecular se llama **modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)**, ya que *explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares*.

Dos reglas generales para la aplicación del modelo RPECV son:



RPECV

- Al considerar la repulsión de los pares electrónicos, los dobles y los triples enlaces se pueden tratar como si fueran enlaces sencillos. Éste es un buen enfoque con propósitos cualitativos. Sin embargo, se debe observar que, en realidad, los enlaces múltiples son "mayores" que los enlaces sencillos; es decir, como hay dos o tres enlaces entre dos átomos, la densidad electrónica ocupa mayor espacio.
- Si una molécula tiene dos o más estructuras resonantes, es posible aplicar el modelo RPECV a cualquiera de ellas. Por lo general las cargas formales no se muestran.

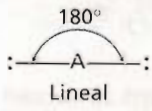
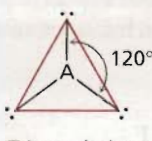
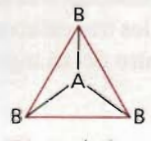
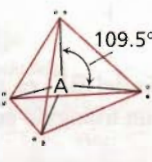
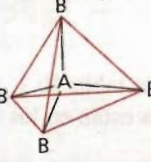
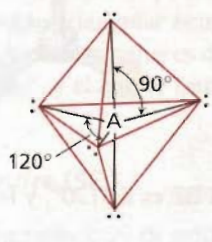
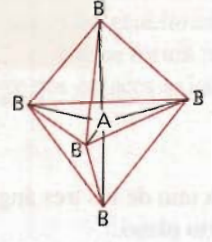
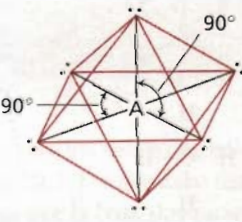
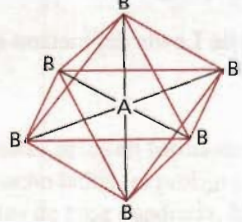
Con este modelo en mente, se puede predecir la geometría de las moléculas (e iones) de manera sistemática. Para lograrlo, es conveniente dividir las moléculas en dos categorías, dependiendo de la presencia o ausencia de pares electrónicos libres en el átomo central.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

Para simplificar, se considerarán moléculas que contengan átomos sólo de dos elementos, A y B, de los cuales A es el átomo central. Estas moléculas tienen la fórmula general AB_x , donde x es un entero 2, 3, ... (Si $x = 1$, se tiene una molécula diatómica AB que, por definición, es lineal.) En la gran mayoría de los casos, x está entre 2 y 6.

En la tabla 10.1 se muestran cinco posibles distribuciones de pares electrónicos alrededor del átomo central A. Como resultado de la repulsión mutua, los pares electrónicos se alejan lo más posible entre sí. Observe que la tabla muestra la distribución de los pares electrónicos pero no la posición de los átomos alrededor del átomo central. Las moléculas en las que el átomo central no tiene pares libres tienen una de estas cinco distribuciones de pares enlazantes. Utilizando la tabla 10.1 como referencia, se estudiará la geometría de las moléculas con fórmulas AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 y AB_6 .

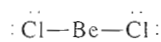
Tabla 10.1 Distribución de los pares de electrones alrededor de un átomo central (A) en una molécula, y geometría de algunos iones y moléculas sencillas en las que el átomo central no tiene pares libres

| Número de pares de electrones | Distribución de los pares de electrones* | Geometría molecular* | Ejemplos |
|-------------------------------|--|--|------------------|
| 2 |  <p>Lineal</p> | $B-A-B$ Lineal | $BeCl_2, HgCl_2$ |
| 3 |  <p>Trigonal plana</p> |  <p>Trigonal plana</p> | BF_3 |
| 4 |  <p>Tetraédrica</p> |  <p>Tetraédrica</p> | CH_4, NH_4^+ |
| 5 |  <p>Bipiramidal trigonal</p> |  <p>Bipiramidal trigonal</p> | PCl_5 |
| 6 |  <p>Octaédrica</p> |  <p>Octaédrica</p> | SF_6 |

* Las líneas con color sólo se utilizan para mostrar la forma global, no representan enlaces.

AB₂: Cloruro de berilio (BeCl₂)

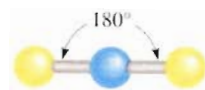
La estructura de Lewis del cloruro de berilio en estado gaseoso es



Debido a que los pares enlazantes se repelen entre sí, deben estar en los extremos opuestos de una línea recta para estar tan alejados como sea posible. Así, es posible predecir

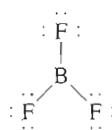
que el ángulo del ClBeCl es de 180° y la molécula es lineal (véase la tabla 10.1). El modelo de “esferas y barras” del BeCl_2 es

Las esferas azules y amarillas se utilizan para los átomos en general.

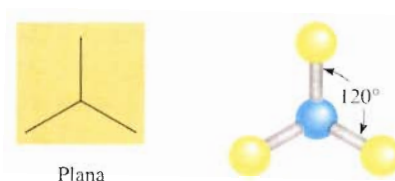


AB_3 : Trifluoruro de boro (BF_3)

El trifluoruro de boro contiene tres enlaces covalentes, o pares enlazantes. En la distribución más estable, los tres enlaces BF apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro del triángulo:



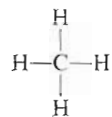
De acuerdo con la tabla 10.1, la geometría del BF_3 es *trigonal plana* porque los tres átomos terminales están en los vértices de un triángulo equilátero, que es plano:



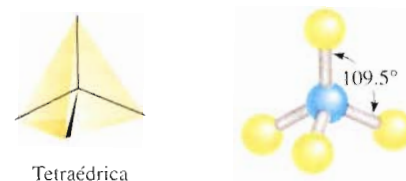
Entonces, cada uno de los tres ángulos FBF es de 120° , y los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano.

AB_4 : Metano (CH_4)

La estructura de Lewis del metano es:

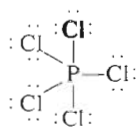


Debido a que hay cuatro pares enlazantes, la geometría del CH_4 es tetraédrica (véase la tabla 10.1). Un *tetraedro* tiene cuatro lados (el prefijo *tetra* significa “cuatro”), o cuatro caras, siendo todas triángulos equiláteros. En una molécula tetraédrica, el átomo central (en este caso el C) se localiza en el centro del tetraedro y los otros cuatro átomos están en los vértices. Los ángulos de enlace son de 109.5° .

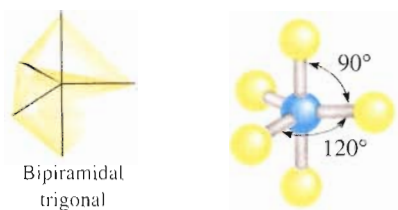


AB₅: Pentacloruro de fósforo (PCl₅)

La estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo (en fase gaseosa) es



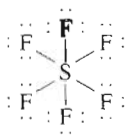
La única forma de reducir las fuerzas de repulsión entre los cinco pares enlazantes es distribuir los enlaces PCl en forma de una bipirámide trigonal (véase la tabla 10.1). Una bipirámide trigonal se forma al unir por la base dos tetraedros:



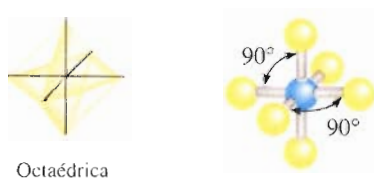
El átomo central (en este caso el P) está en el centro del triángulo común con los átomos que le rodean colocados en los cinco vértices de la bipirámide trigonal. Se dice que los átomos que se localizan arriba y abajo del plano triangular ocupan posiciones *axiales*, y los que se localizan en el plano triangular ocupan posiciones *ecuatoriales*. El ángulo entre cualquiera de los enlaces ecuatoriales es de 120°; el que se forma entre un enlace axial y uno ecuatorial es de 90°, y el que se forma entre dos enlaces axiales es de 180°.

AB₆: Hexafluoruro de azufre (SF₆)

La estructura de Lewis del hexafluoruro de azufre es

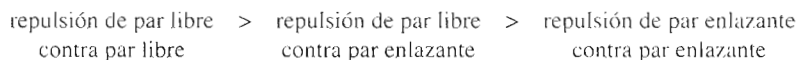


La distribución más estable para los seis pares enlazantes SF es en forma de un octaedro, como se muestra en la tabla 10.1. Un octaedro tiene ocho lados (el prefijo *octa* significa “ocho”), y se forma uniendo por la base dos pirámides de base cuadrada. El átomo central (en este caso el S) está en el centro de la base cuadrada y los átomos que lo rodean se encuentran en los seis vértices. Todos los ángulos de enlace son de 90°, excepto el que se forma entre el átomo central y los dos átomos diametralmente opuestos entre sí. Este ángulo es de 180°. Debido a que en una molécula octaédrica los seis enlaces son equivalentes, no se pueden utilizar los términos “axial” y “ecuatorial” como en el caso de una molécula bipiramidal trigonal.



Moléculas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres

La determinación de la geometría de una molécula resulta más complicada si el átomo central tiene pares tanto libres como enlazantes. En estas moléculas hay tres tipos de fuerzas de repulsión: entre pares enlazantes, entre pares libres y entre un par enlazante y uno libre. En general, de acuerdo con el modelo RPECV, las fuerzas de repulsión disminuyen según el siguiente orden:

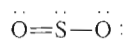


Los electrones de un enlace están unidos por las fuerzas de atracción que ejercen los núcleos de los dos átomos enlazados. Estos electrones tienen menor “distribución espacial” que los pares libres; es decir, ocupan menos espacio que los pares libres, los cuales están asociados sólo a un átomo en particular. Debido a que un par de electrones libres en una molécula ocupa más espacio, experimenta mayor repulsión hacia otros pares libres y hacia los pares enlazantes. Para identificar el número total de pares enlazantes y pares libres, se designarán las moléculas con pares libres como AB_xE_y , donde A es el átomo central, B es un átomo de los alrededores y E es un par libre sobre A. Tanto x como y son números enteros; $x = 2, 3, \dots$, y $y = 1, 2, \dots$. Así, los valores de x y de y indican el número de átomos que rodean al átomo central y el número de pares libres sobre el átomo central, respectivamente. La molécula más sencilla de este tipo debe ser una molécula triatómica con un par libre sobre el átomo central, y su fórmula es AB_2E .

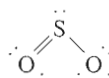
Como se muestra en los siguientes ejemplos, en la mayoría de los casos la presencia de pares libres sobre el átomo central dificulta la predicción exacta de los ángulos de enlace.

AB_2E : Dióxido de azufre (SO_2)

La estructura de Lewis del dióxido de azufre es



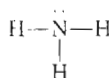
Debido a que en el modelo RPECV se tratan los dobles enlaces como si fueran sencillos, la molécula de SO_2 se puede visualizar como un átomo central de S con tres pares de electrones. De éstos, dos son pares enlazantes y uno es un par libre. En la tabla 10.1 se ve que la distribución de los tres pares de electrones es trigonal plana. Pero, debido a que uno de los pares de electrones es un par libre, la molécula de SO_2 tiene forma “angular”.



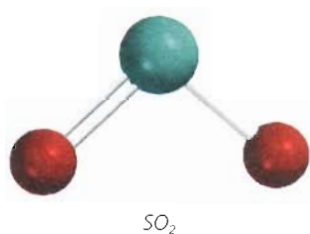
Debido a que la repulsión par libre contra par enlazante es mayor que la repulsión par enlazante contra par enlazante, los dos enlaces azufre-oxígeno se acercan ligeramente y el ángulo OSO es menor de 120° .

AB_3E : Amoníaco (NH_3)

La molécula de amoníaco contiene tres pares enlazantes y un par libre:



Como se muestra en la tabla 10.1, la distribución global para cuatro pares de electrones es tetraédrica. Pero en el NH_3 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la



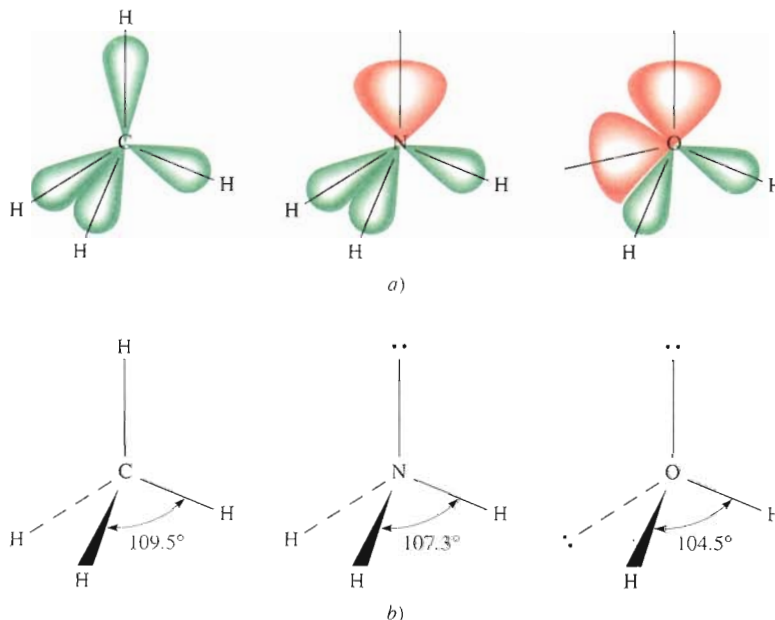


FIGURA 10.1 a) Tamaños relativos de los pares enlazantes y los pares libres en CH_4 , NH_3 y H_2O . b) Los ángulos de enlace en CH_4 , NH_3 y H_2O . Observe que las líneas punteadas representan un eje de enlace detrás del plano del papel, la línea como cuña representa un eje de enlace delante del plano del papel, y las líneas continuas y angostas representan los enlaces en el plano del papel.

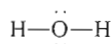
geometría del NH_3 es piramidal con base triangular (recibe este nombre porque parece una pirámide con el átomo de N en el ápice). Debido a que el par libre repele con más fuerza a los pares enlazantes, los tres pares enlazantes NH se acercan:



Así, el ángulo HNH en el amoniaco es menor que el ángulo tetraédrico ideal de 109.5° (véase la figura 10.1).

AB_2E_2 : Agua (H_2O)

Una molécula de agua contiene dos pares enlazantes y dos pares libres:

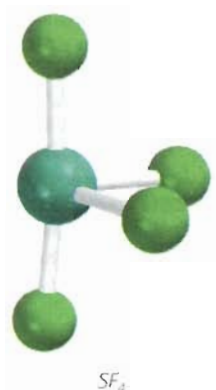


La distribución global de los cuatro pares de electrones en el agua es tetraédrica, al igual que en el amoniaco. Sin embargo, a diferencia de éste, el agua tiene dos pares libres sobre el átomo central de O. Estos dos pares libres tienden a alejarse entre sí lo más posible. Como consecuencia, los dos pares enlazantes OH se acercan más entre sí, por lo que se puede predecir una mayor desviación del ángulo tetraédrico que en el NH_3 . Como se muestra en la figura 10.1, el ángulo HOH es 104.5° . La geometría del H_2O es angular:

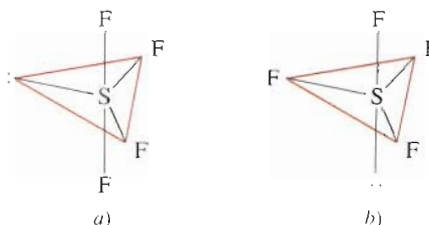


AB_4E : Tetrafluoruro de azufre (SF_4)

La estructura de Lewis del SF_4 es



El átomo central de azufre tiene cinco pares de electrones, cuya distribución, de acuerdo con la tabla 10.1, es bipiramidal trigonal. Sin embargo, en la molécula de SF_2 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la molécula debe tener una de las siguientes geometrías:

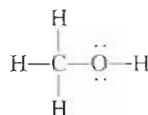


En *a)*, el par libre ocupa una posición ecuatorial, y en *b)* ocupa una posición axial. La posición axial tiene tres pares de electrones vecinos a 90° y uno a 180° , mientras que la posición ecuatorial tiene dos pares de electrones vecinos a 90° y los otros dos a 120° . La repulsión es menor en *a)*, por lo que la estructura observada experimentalmente es *a)*. Algunas veces esta forma se describe como un tetraedro distorsionado (o un cuadrado doblado, o forma de “sube y baja”). El ángulo entre el átomo de F axial y el S es de 186° y el ángulo entre los átomos de F ecuatoriales y el S es de 116° .

En la tabla 10.2 se muestra la geometría de moléculas sencillas en las que el átomo central tiene uno o más pares libres, incluyendo algunas que no se han descrito.

Geometría de moléculas con más de un átomo central

Hasta aquí se ha estudiado la geometría de las moléculas que tienen sólo un átomo central. La geometría global de las moléculas con más de un átomo central es difícil de definir en la mayoría de los casos. Con frecuencia se puede describir sólo la forma alrededor de cada átomo central. Por ejemplo, considere el metanol, CH_3OH , cuya estructura de Lewis es



Los dos átomos centrales (no terminales) en el metanol son C y O. Los tres pares enlazantes CH y el par enlazante CO tienen una distribución tetraédrica en torno al átomo de C. El ángulo de los enlaces HCH y OCH es aproximadamente de 109° . El átomo de O en este caso se parece al del agua, que tiene dos pares libres y dos pares enlazantes. Por tanto, la parte HOC de la molécula es angular y el ángulo HOC es aproximadamente igual a 105° (figura 10.2).

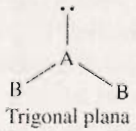
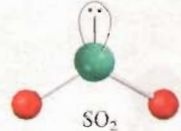
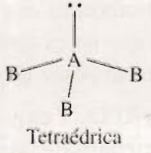
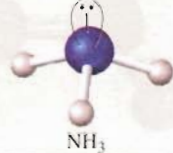
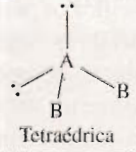
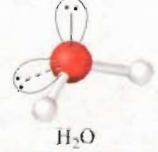
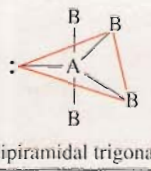
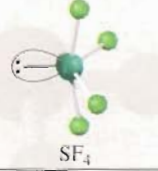
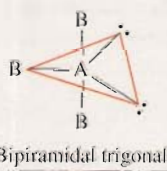

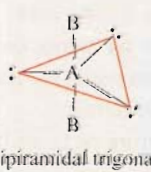
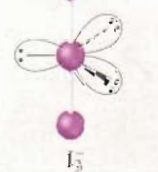

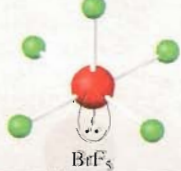

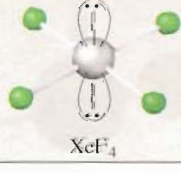


FIGURA 10.2 La geometría del CH_3OH .

Reglas para la aplicación del modelo RPECV

Después de estudiar la geometría de las moléculas en dos categorías (átomos centrales con y sin pares libres), considere las siguientes reglas para aplicar el modelo RPECV a todo tipo de moléculas:

Tabla 10.2 Geometría de iones y moléculas sencillas en las cuales el átomo central tiene uno o más pares libres

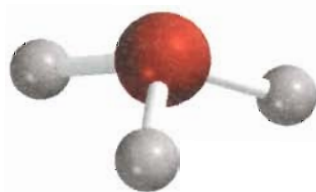
| Tipo de molécula | Número total de pares de electrones | Número de pares enlazantes | Número de pares libres | Distribución de pares de electrones* | Geometría | Ejemplos |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------|---|--|---|
| AB_2E | 3 | 2 | 1 |  <p>Trigonal plana</p> | Angular |  <p>SO_2</p> |
| AB_3E | 4 | 3 | 1 |  <p>Tetraédrica</p> | Piramidal trigonal |  <p>NH_3</p> |
| AB_2E_2 | 4 | 2 | 2 |  <p>Tetraédrica</p> | Angular |  <p>H_2O</p> |
| AB_4E | 5 | 4 | 1 |  <p>Bipiramidal trigonal</p> | Tetraedro distorsionado (o de "sube y baja") |  <p>SF_4</p> |
| AB_3E_2 | 5 | 3 | 2 |  <p>Bipiramidal trigonal</p> | Forma de T |  <p>ClF_3</p> |
| AB_2E_3 | 5 | 2 | 3 |  <p>Bipiramidal trigonal</p> | Lineal |  <p>I_3</p> |
| AB_5E | 6 | 5 | 1 |  <p>Octaédrica</p> | Bipiramidal cuadrada |  <p>BrF_5</p> |
| AB_4E_2 | 6 | 4 | 2 |  <p>Octaédrica</p> | Cuadrada plana |  <p>XeF_4</p> |

*Las líneas en color se utilizan para mostrar la forma global, no son enlaces.



- Se escribe la estructura de Lewis de la molécula, considerando únicamente los pares de electrones alrededor del átomo central (es decir, el átomo que está unido a más de un átomo).
- Se cuenta el número de pares de electrones que rodean al átomo central (pares enlazantes y pares libres). Los dobles y triples enlaces se consideran como si fueran enlaces sencillos. Hay que consultar la tabla 10.1 para predecir la distribución global de los pares de electrones.
- Se utilizan las tablas 10.1 y 10.2 para predecir la geometría de la molécula.
- Para predecir los ángulos de enlace, observe que un par libre repele a otro par libre o a un par enlazante con más fuerza que un par enlazante repele a otro par enlazante. Recuerde que no es sencillo predecir los ángulos de enlace con exactitud cuando el átomo central posee uno o más pares libres.

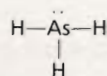
Con el modelo RPECV es posible hacer predicciones confiables en cuanto a la geometría de una gran variedad de estructuras moleculares. Los químicos utilizan el modelo RPECV debido a su sencillez. A pesar de que se han hecho algunas consideraciones teóricas con respecto al papel de la “repulsión del par de electrones” en la determinación real de las formas moleculares, la suposición de que sí las determina ha conducido a predicciones útiles (y generalmente confiables). No es necesario conocer más del modelo en esta etapa del estudio de la química. En el ejemplo 10.1 se muestra la aplicación del modelo RPECV.


 AsH_3

Ejemplo 10.1 Utilice el modelo de RPECV y prediga la geometría de las siguientes moléculas e iones: a) AsH_3 , b) OF_2 , c) AlCl_4^- , d) I_3^- , e) C_2H_4 .

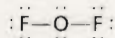
Razonamiento y solución Para predecir la geometría mediante el modelo RPECV, es necesario dibujar la estructura de Lewis del compuesto y centrarse sólo en los pares libres en el átomo central.

a) La estructura de Lewis del AsH_3 es



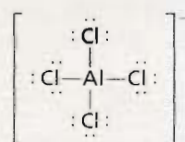
Esta molécula tiene tres pares enlazantes y un par libre, una combinación semejante a la del amoníaco. Como consecuencia, la geometría del AsH_3 es piramidal trigonal, igual que el NH_3 . No es posible predecir con exactitud el ángulo HAsH , pero se sabe que debe ser menor de 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones enlazantes por el par libre que se localiza sobre el As es mayor que la repulsión entre pares enlazantes.

b) La estructura de Lewis del OF_2 es

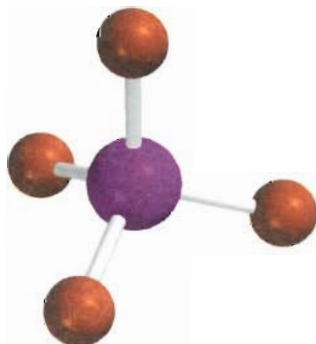


Debido a que hay dos pares libres en el átomo de O, la molécula de OF_2 debe tener una forma angular, como en el caso del H_2O . Nuevamente, lo único que se puede asegurar con respecto al ángulo FOF es que es menor de 109.5° , puesto que la fuerza de repulsión es mayor entre los pares libres y los pares enlazantes.

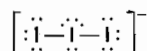
c) La estructura de Lewis del AlCl_4^- es



Debido a que el átomo central de Al no tiene pares libres, los cuatro enlaces $\text{Al}-\text{Cl}$ son equivalentes, el ion AlCl_4^- debe ser tetraédrico, y todos los ángulos ClAlCl deben medir 109.5° .

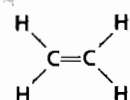

 AlCl_4^-

d) La estructura de Lewis del I_3^- es

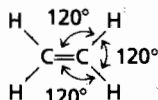


El átomo central de I tiene dos pares enlazantes y tres pares libres. En la tabla 10.2 se observa que los tres pares libres están en el mismo plano triangular, por lo que el ion I_3^- debe ser lineal.

e) La estructura de Lewis del C_2H_4 es

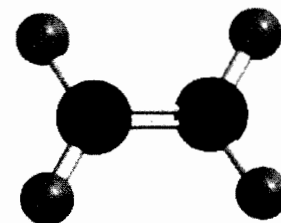


El enlace $C=C$ se trata como si fuera un enlace sencillo. Debido a que no hay pares libres presentes, la distribución alrededor de cada átomo de C tiene forma trigonal plana, como en el BF_3 , analizado previamente. Así, todos los ángulos de enlace que se predicen para el C_2H_4 son de 120° .



Comentario 1) El ion I_3^- es una de las pocas estructuras para las que el ángulo de enlace (180°) se puede predecir con exactitud a pesar de que el átomo central contiene pares libres. 2) En el C_2H_4 , los seis átomos se encuentran en el mismo plano. La geometría global plana no se puede predecir con el modelo RPECV, aunque más adelante se verá por qué esta molécula prefiere la planaridad. En realidad, los ángulos son cercanos aunque no iguales a 120° porque los enlaces no son equivalentes.

Ejercicio Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría de a) $SiBr_4$, b) CS_2 y c) NO_3^- .



C_2H_4

Problemas similares: 10.7, 10.8, 10.9.

10.2 Momento dipolar

En la sección 9.4 se aprendió que el fluoruro de hidrógeno es una molécula covalente con un enlace polar. Hay un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F porque el átomo de F es más electronegativo que el átomo de H (véase la figura 9.4). El desplazamiento de la densidad electrónica se simboliza con una flecha cruzada (\rightarrow) sobre la estructura de Lewis para indicar la dirección del desplazamiento. Por ejemplo,

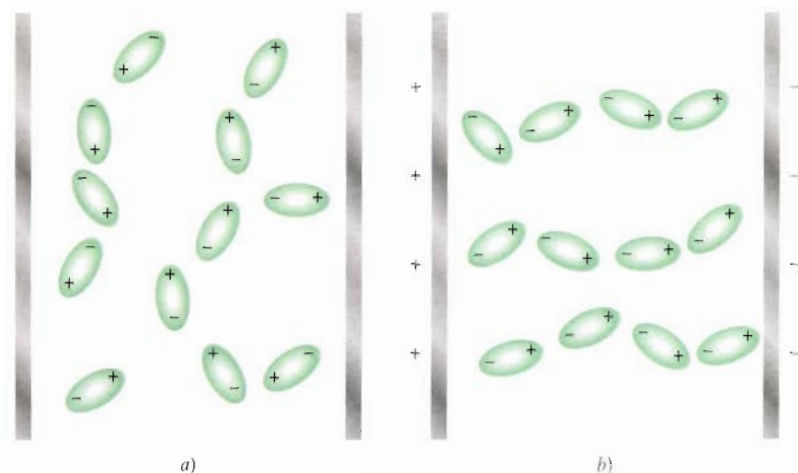


La separación de cargas resultante se representa como



donde δ (delta) denota una carga parcial. Esta separación de cargas queda confirmada en un campo eléctrico (figura 10.3). Cuando se conecta el campo, las moléculas de HF orientan su extremo negativo hacia la placa positiva, y su extremo positivo hacia la placa negativa. Es posible detectar esta alineación de las moléculas en forma experimental.

FIGURA 10.3 Comportamiento de moléculas polares a) en ausencia de un campo eléctrico externo y b) en presencia de un campo eléctrico externo. El campo eléctrico no afecta a las moléculas no polares.



Una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace es su **momento dipolar** (μ), que es el producto de la carga Q y la distancia r entre las cargas:

$$\mu = Q \times r \quad (10.1)$$

Para mantener la neutralidad eléctrica, las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo opuesto. Sin embargo, en la ecuación (10.1) Q se refiere sólo a la magnitud de la carga y no a su signo, por lo que μ siempre es positiva. El momento dipolar generalmente se expresa en unidades debye (D), así llamadas por Peter Debye.¹ El factor de conversión es

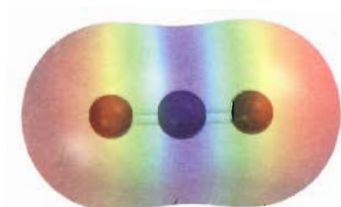
$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

donde C es coulombio y m es metro.

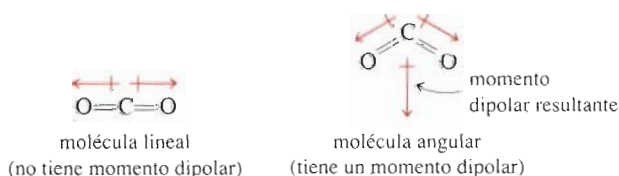
Las moléculas diatómicas que contienen átomos de elementos *diferentes* (por ejemplo HCl, CO y NO) *tienen momento dipolar* y se dice que son **moléculas polares**. Las moléculas diatómicas que contienen átomos del *mismo* elemento (por ejemplo H₂, O₂ y F₂) son ejemplos de **moléculas no polares** porque *no presentan momento dipolar*. El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos, está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presenta un momento dipolar. El dióxido de carbono (CO₂), por ejemplo, es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular:



Polaridad de moléculas



Cada enlace carbono-oxígeno es polar, con la densidad electrónica desplazada hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. Sin embargo, la geometría lineal de la molécula hace que se cancelen los momentos dipolares de los dos enlaces.



Las flechas muestran el desplazamiento de la densidad electrónica desde el átomo de carbono, que es menos electronegativo, hasta el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. En cada caso, el momento dipolar de la molécula completa es la resultante de los dos *momentos de enlace*, es decir, de los momentos dipolares individuales de

¹ Peter Joseph William Debye (1884-1966). Químico y físico norteamericano de origen alemán. Debye hizo muchas contribuciones importantes al estudio de la estructura molecular, de la química de los polímeros, análisis de rayos X y de disoluciones electrolíticas. Recibió el premio Nobel de Química en 1936.

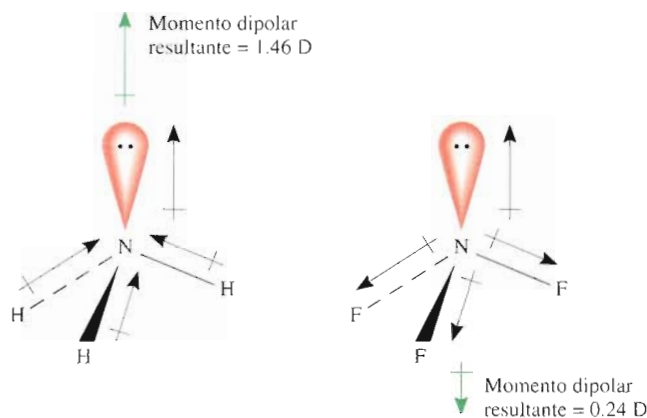
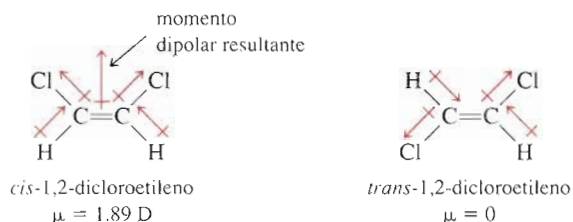


FIGURA 10.4 Momentos de enlace y momentos dipolares resultantes en NH_3 y NF_3 .

los enlaces polares $\text{C}=\text{O}$. El momento de enlace es una *cantidad vectorial*, lo que significa que tiene tanto magnitud como dirección. El momento dipolo es igual a la suma vectorial de los momentos de enlace. Los dos momentos de enlace en el CO_2 son iguales en magnitud. Debido a que tienen direcciones opuestas en una molécula lineal de CO_2 , la suma o momento dipolar resultante es cero. Por otra parte, si el CO_2 fuera una molécula angular, los dos momentos de enlace se reforzarían parcialmente entre sí, de tal manera que la molécula presentaría un momento dipolar. Experimentalmente se ha encontrado que el dióxido de carbono no presenta momento dipolar. Como consecuencia, se concluye que la molécula de dióxido de carbono es lineal. La naturaleza lineal del dióxido de carbono se ha confirmado con otras mediciones experimentales.

Ahora considere las moléculas de NH_3 y de NF_3 que se muestran en la figura 10.4. En ambos casos el átomo central de N tiene un par libre, cuya densidad de carga se aleja del átomo de nitrógeno. A partir de la figura 9.5 se sabe que el N es más electronegativo que el H, y que el F es más electronegativo que el N. Por esta razón, el desplazamiento de la densidad electrónica en el NH_3 es hacia el N, lo que contribuye a aumentar el momento dipolar, mientras que los momentos de enlace de NF se alejan del átomo de N y juntos compensan la contribución del par libre para el momento dipolar. Por tanto, el momento dipolo resultante en el NH_3 es mayor que en el NF_3 .

Los momentos dipolares se pueden utilizar para distinguir entre moléculas que tienen la misma fórmula y estructuras diferentes. Por ejemplo, las dos moléculas siguientes existen; tienen la misma fórmula molecular ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) y el mismo número y tipo de enlaces, pero diferente estructura molecular:



Debido a que el *cis*-dicloroetileno es una molécula polar y el *trans*-dicloroetileno no lo es, se pueden diferenciar fácilmente mediante la medición del momento dipolar. Además, como se estudiará en el capítulo siguiente, la magnitud de las fuerzas intermoleculares está determinada parcialmente por el hecho de que las moléculas posean o no un momento dipolar. En la tabla 10.3 se muestran los momentos dipolares de algunas moléculas polares.

En el ejemplo 10.2 se muestra cómo predecir si una molécula posee un momento dipolar al conocer su geometría molecular.

El modelo RPECV predice que la molécula de CO_2 es lineal.

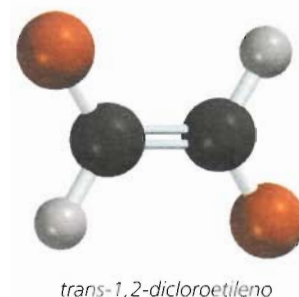
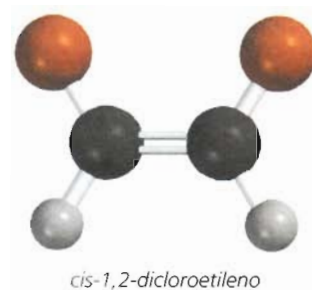


Tabla 10.3 Momentos dipolares de algunas moléculas polares

| Molécula | Geometría | Momento dipolar (D) |
|------------------|-----------|---------------------|
| HF | Lineal | 1.92 |
| HCl | Lineal | 1.08 |
| HBr | Lineal | 0.78 |
| HI | Lineal | 0.38 |
| H ₂ O | Angular | 1.87 |
| H ₂ S | Angular | 1.10 |
| NH ₃ | Piramidal | 1.46 |
| SO ₂ | Angular | 1.60 |

Ejemplo 10.2 Prediga si cada una de las siguientes moléculas tiene un momento dipolar: a) IBr, b) BF₃ (trigonal plana), c) CH₂Cl₂ (tetraédrica).

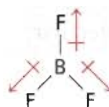
Razonamiento y solución Hay que recordar que el momento dipolar de una molécula depende tanto de la diferencia de la electronegatividad de los átomos presentes, como de su geometría.

- a) Debido a que el IBr (bromuro de yodo) es diatómico, tiene una geometría lineal. El bromo es más electronegativo que el yodo (véase la figura 9.5), por lo que el IBr es polar, con el bromo en el extremo negativo.



Así, la molécula tiene un momento dipolar.

- b) Debido a que el flúor es más electronegativo que el boro, cada enlace B—F en el BF₃ (trifluoruro de boro) es polar y los tres momentos de enlace son iguales. Sin embargo, la simetría de una forma trigonal plana significa que los tres momentos de enlace se cancelan exactamente entre sí:



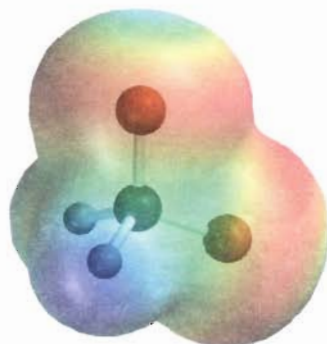
Como consecuencia, el BF₃ no tiene momento dipolar; es una molécula no polar.

- c) La estructura de Lewis del CH₂Cl₂ (cloruro de metileno) es

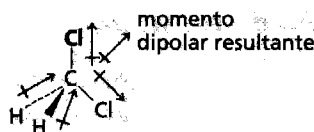


Esta molécula es semejante al CH₄ en que su forma global es tetraédrica. Sin embargo, debido a que no todos los enlaces son idénticos, hay tres ángulos diferentes: HCH, HCCl y ClCCl. Estos ángulos son cercanos, pero no iguales a 109.5°. Debido a que el cloro es más electronegativo que el carbono, el cual a su vez es más electronegativo que el hidrógeno, los momentos de enlace no se cancelan y la molécula posee un momento dipolar:

Una analogía sería empujar un objeto en las direcciones que muestran los tres momentos de enlace. Si las fuerzas son iguales, el objeto no se moverá.



En el CH₂Cl₂, la densidad electrónica está desplazada hacia los átomos de Cl, que son electronegativos.



Por tanto, el CH_2Cl_2 es una molécula polar.

Problemas similares: 10.19, 10.21, 10.22.

Ejercicio ¿La molécula de AlCl_3 tiene un momento dipolar?

10.3 Teoría del enlace valencia

El modelo de RPECV basado sobre todo en las estructuras de Lewis, proporciona un método relativamente sencillo y directo para predecir la geometría de las moléculas. Pero, como se observó antes, la teoría de Lewis del enlace químico no explica con claridad por qué existen los enlaces químicos. La idea de relacionar la formación de un enlace covalente con el apareamiento de electrones constituyó un paso en la dirección correcta, pero no avanzó lo suficiente. Por ejemplo, la teoría de Lewis describe un enlace sencillo entre los átomos de H en el H_2 y entre los átomos de F en el F_2 esencialmente de la misma forma, como el apareamiento de dos electrones. Sin embargo, estas dos moléculas tienen energías de disociación de enlace así como longitudes de enlace muy diferentes (436.4 kJ/mol y 74 pm para el H_2 y 150.6 kJ/mol y 142 pm para el F_2). Éste y otros hechos no pueden explicarse por medio de la teoría de Lewis. Para una explicación más completa de la formación del enlace químico se debe recurrir a la mecánica cuántica. De hecho, el estudio del enlace químico en la mecánica cuántica proporciona también un medio para comprender la geometría molecular.

Hasta la fecha se utilizan dos teorías mecánico-cuánticas para describir la formación del enlace covalente y la estructura electrónica de las moléculas. La *teoría del enlace valencia (EV)* supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Esto permite conservar la imagen de los átomos individuales tomando parte en la formación del enlace. La segunda teoría, denominada *teoría de los orbitales moleculares (OM)* propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Ninguna teoría explica perfectamente todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan.

Se empezará el estudio de la teoría del enlace valencia considerando la formación de una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H. La teoría de Lewis describe el enlace H—H en términos del apareamiento de los dos electrones de los átomos de H. Según la teoría del enlace valencia, el enlace covalente H—H se forma por el *solapamiento* de los dos orbitales 1s de los átomos de H. Solapamiento significa que los dos orbitales comparten una región común en el espacio.

¿Qué sucede cuando dos átomos de H se aproximan entre sí para formar un enlace? Al inicio, cuando los dos átomos están alejados lo suficiente, no hay interacción. Se dice que la energía potencial de este sistema (es decir, de los dos átomos de H) es cero. Conforme los átomos se aproximan uno al otro, cada electrón es atraído por el núcleo del otro átomo; al mismo tiempo, los electrones se repelen entre sí, y también los dos núcleos. Mientras los átomos todavía están separados, la atracción es mayor que la repulsión, por lo que la energía potencial del sistema *disminuye* (es decir, se vuelve negativa) a medida que los átomos se acercan (figura 10.5). Esta tendencia continúa

Recuerde que un objeto tiene energía potencial en virtud de su posición.

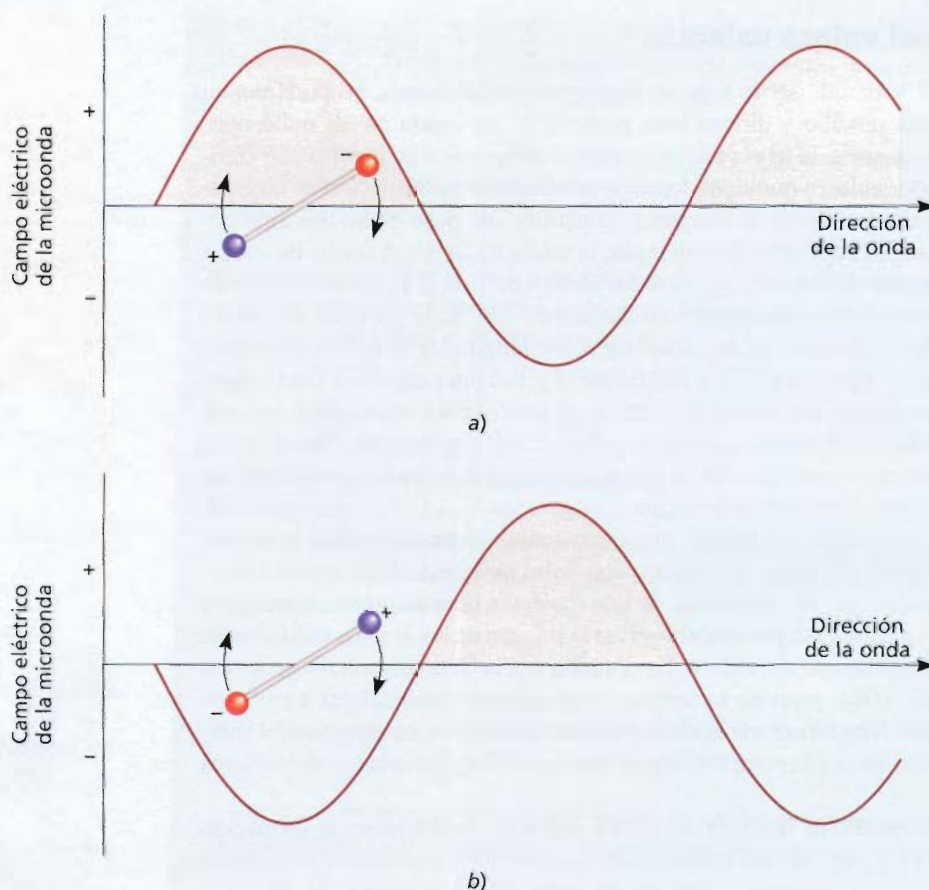
La química en acción

Los hornos de microondas: trabajo de los momentos dipolares

En los últimos 20 años, los hornos de microondas se han convertido en aparatos indispensables. La tecnología de las microondas permite descongelar y cocinar los alimentos con mucha mayor rapidez que con los hornos convencionales. ¿Cómo calientan tan rápido los alimentos los hornos de microondas?

En el capítulo 7 se estudió que las microondas son una forma de radiación electromagnética (véase la figura 7.3). Las microondas son generadas por un magnetrón que fue inventado durante la Segunda Gue-

rra Mundial al mismo tiempo que se desarrollaba la tecnología del radar. El magnetrón es un cilindro hueco encerrado en un imán con forma de herradura. En el centro del cilindro hay una barra como cátodo. En el centro del cilindro tienen la función de un ánodo. Cuando se calienta, el cátodo emite electrones que viajan hacia el ánodo. El campo magnético obliga a los electrones a moverse en una trayectoria circular. Este movimiento de partículas cargadas genera microondas, que se ajustan a una frecuencia de 2.45 GHz ($2.45 \times$



Interacción entre el componente de campo eléctrico de las microondas y una molécula polar. a) El extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en la dirección de las manecillas del reloj. b) Sí, después de que la molécula ha girado a la nueva posición, la radiación también se mueve a lo largo de su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá hacia la región negativa de la onda mientras que el extremo negativo es repelido. De esta forma la molécula gira más rápido. Esta interacción no ocurre con moléculas no polares.

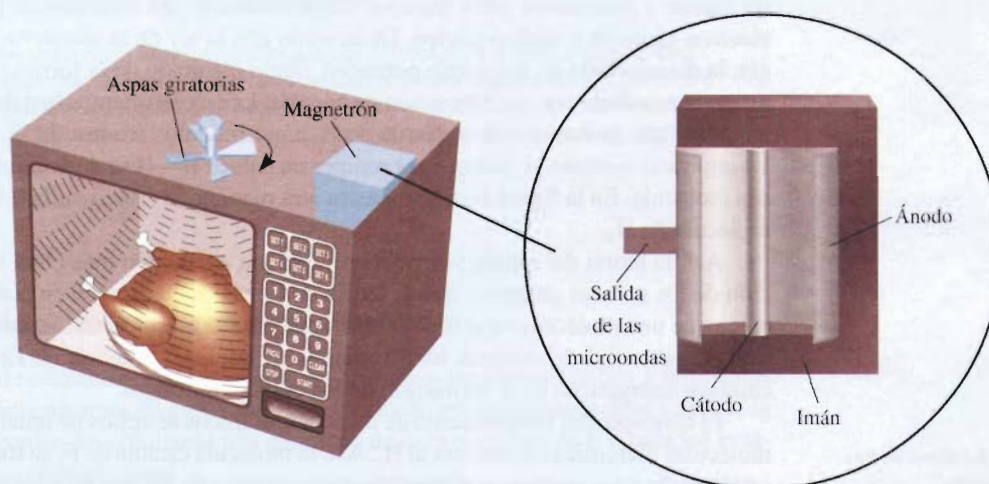
10^9 Hz) para cocinar. Un “tubo de salida” dirige las microondas al compartimiento para cocinar. Las aspas giratorias de un ventilador hacen que las microondas lleguen a todas las partes del horno.

La acción de cocinar en un horno de microondas es el resultado de la interacción entre el componente del campo eléctrico de la radiación con las moléculas polares, generalmente moléculas de agua, en los alimentos. Todas las moléculas están girando a temperatura ambiente. Si la frecuencia de la radiación y la frecuencia de la rotación molecular son iguales, es posible transferir energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez. Esto sucede en estado gaseoso. En estado condensado (por ejemplo, en los alimentos) una molécula no puede girar libremente. Sin embargo, experimenta una torca (una fuerza que ocasiona la rotación) que tiende a alinear el momento dipolar de la molécula con el campo de oscilación de la microonda. Como consecuencia, se produce fricción entre las moléculas y esto hace que se calienten los alimentos.

La razón por la que un horno de microondas permite cocinar los alimentos tan rápido es porque las moléculas no polares no absorben la radiación y por tanto alcanzan diferentes partes de los alimentos al mismo tiempo. (Dependiendo de la cantidad de agua presente, las microondas pueden penetrar en los ali-

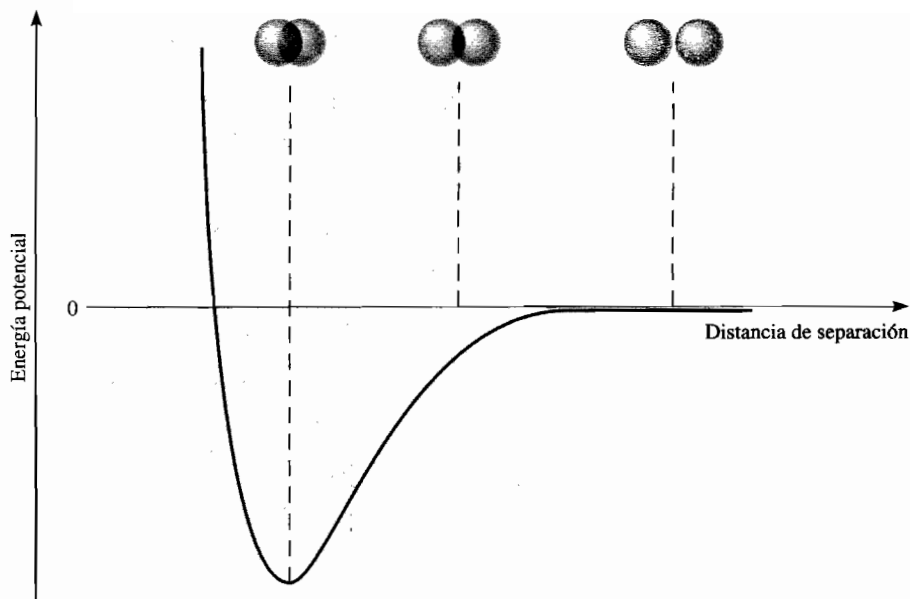
mentos a varias pulgadas de profundidad.) En un horno común, el calor llega a la parte central de los alimentos sólo por conducción (es decir, por transferencia de calor desde las moléculas de aire caliente hacia las moléculas más frías de los alimentos, capa por capa), lo que se efectuaría lentamente.

Los siguientes puntos son importantes en el funcionamiento de un horno de microondas. Los recipientes de plástico o de vidrio Pyrex no contienen moléculas polares y, por tanto, no se ven afectados por la radiación de las microondas. (El poliestireno y algunos plásticos no deben utilizarse en los hornos de microondas porque se funden al calentarse los alimentos.) Por otra parte, los metales reflejan las microondas, con lo cual protegen los alimentos y hacen que regrese energía suficiente a la fuente emisora de manera que sufre una sobrecarga. Como las microondas inducen una corriente en el metal, se producen chispas que brincan entre el contenedor y la parte alta o las paredes del horno. Por último, a pesar de que las moléculas de agua en el hielo están fijas en cierta posición y no giran, es posible descongelar los alimentos en un horno de microondas. Lo que sucede es que a temperatura ambiente se forma con rapidez una fina película de agua sobre la superficie del alimento congelado y las moléculas de dicha película, que si pueden moverse, absorben la radiación e inician así el proceso de descongelamiento.



Un horno de microondas. Las microondas generadas por el magnetron son desviadas hacia todos los puntos del horno por las aspas giratorias del ventilador.

FIGURA 10.5 Cambio de la energía potencial de dos átomos de H con respecto a la distancia de separación. En el punto de mínima energía potencial, la molécula de H_2 está en su estado más estable y la longitud de enlace es de 74 pm.



hasta que la energía potencial alcanza un valor mínimo. En este punto, cuando el sistema tiene la energía potencial mínima, es más estable. Esta condición corresponde al máximo solapamiento de los orbitales $1s$ y a la formación de la molécula de H_2 , que es estable. Si la distancia entre los núcleos disminuyera aún más, la energía potencial aumentaría rápido y finalmente sería positiva como resultado del aumento de las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la disminución en la energía potencial, como resultado de la formación de H_2 , debe estar acompañada por una liberación de energía. Los experimentos han demostrado que, a medida que se forma una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H, se libera calor. Lo contrario también es cierto. Para romper un enlace H—H se debe suministrar energía a la molécula. En la figura 10.6 se muestra otra manera de visualizar la formación de una molécula de H_2 .

Así, la teoría del enlace valencia proporciona una visión más clara sobre la formación de los enlaces químicos que la teoría de Lewis. La teoría del enlace valencia establece que una molécula estable se forma a partir de la reacción de los átomos, cuando la energía potencial del sistema ha disminuido al mínimo; la teoría de Lewis ignora los cambios energéticos en la formación de los enlaces químicos.

El concepto del solapamiento de orbitales atómicos se aplica de igual manera a otras moléculas diatómicas diferentes al H_2 . Así, la molécula estable de F_2 se forma cuando los orbitales $2p$ (que contienen el electrón desapareado) de los dos átomos de F se solapan para formar un enlace covalente. De manera semejante, la formación de la molécula de HF se explica por el solapamiento del orbital $1s$ del H con el orbital $2p$ del F. En cada caso, la teoría de EV explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la distancia entre los átomos que reaccionan. Debido a que los orbitales implicados no siempre son del mismo tipo, puede verse por qué las energías de enlace y las longitudes de enlace son diferentes en H_2 , F_2 y HF. Como se indicó antes, la teoría de Lewis analiza todos los enlaces covalentes de igual forma y no ofrece una explicación con respecto a las diferencias entre los enlaces covalentes.

El diagrama orbital del átomo de F se muestra en la página 276.

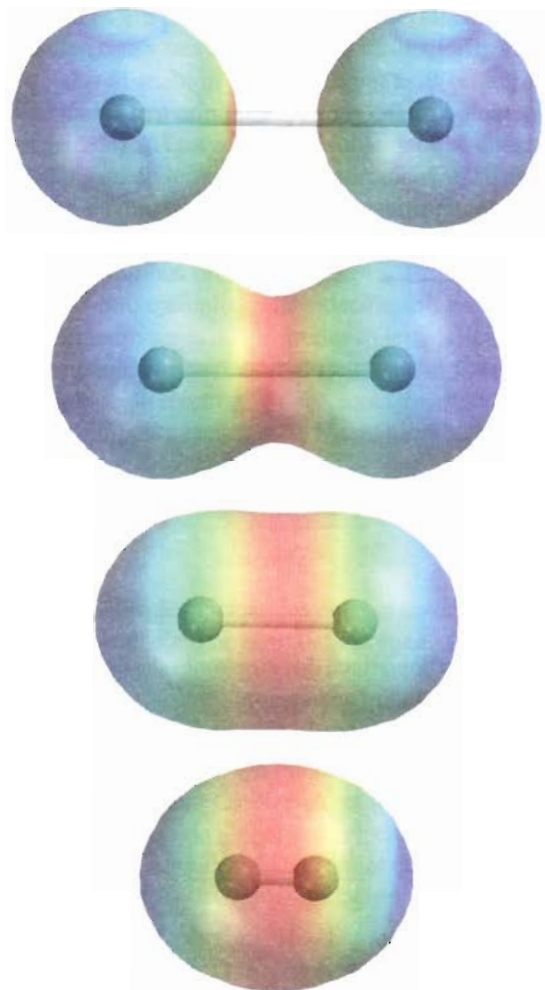


FIGURA 10.6 De arriba hacia abajo: a medida que dos átomos de H se acercan uno al otro, comienza la interacción de sus orbitales $1s$ y cada electrón empieza a sentir atracción por el otro protón. De forma gradual se acumula la densidad electrónica en la región que se localiza entre los dos núcleos (en color rojo). Finalmente, la molécula de H_2 , que es estable, se forma cuando la distancia internuclear es de 74 pm .

10.4 Hibridación de orbitales atómicos

El concepto del solapamiento de los orbitales atómicos también se aplica a moléculas poliatómicas. Sin embargo, un esquema satisfactorio del enlace también debe explicar la geometría molecular. Se estudiarán tres ejemplos de la explicación de EV para los enlaces en moléculas poliatómicas.

Hibridación sp^3

Considere la molécula de CH_4 . Analizando sólo los electrones de valencia es posible representar el diagrama orbital del C como



Hibridación

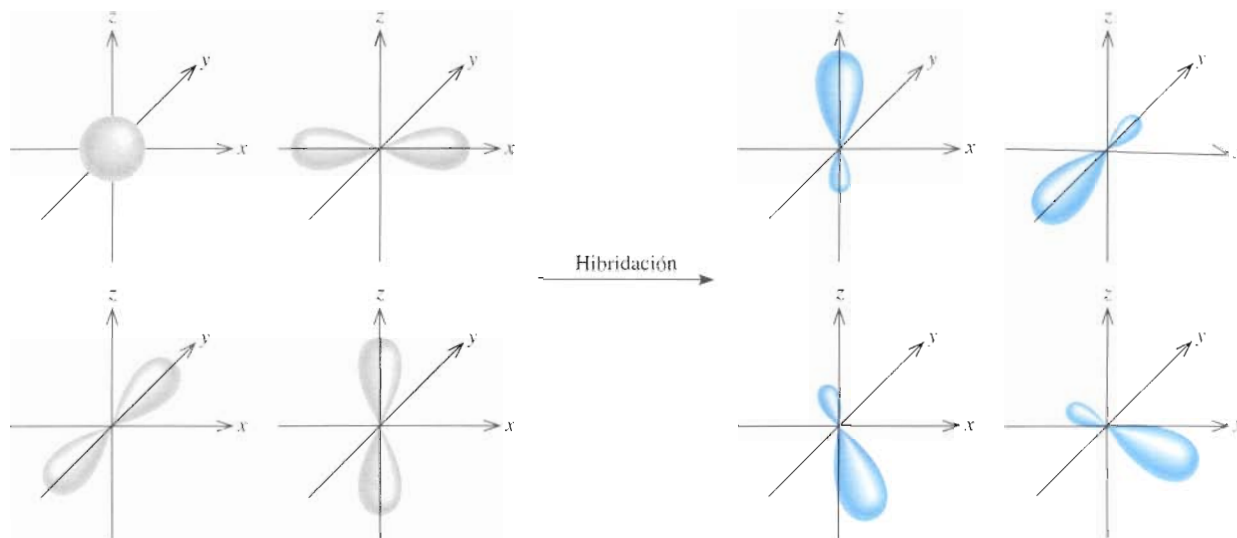


FIGURA 10.7 Formación de los orbitales híbridos sp^3 .

Debido a que el átomo de carbono tiene dos electrones desapareados (uno en cada uno de los dos orbitales $2p$) en su estado fundamental, podría formar sólo dos enlaces con el hidrógeno. A pesar de que sí se conoce la especie CH_2 , es muy inestable. Para explicar los cuatro enlaces $C-H$ del metano, se puede promover (es decir, excitar energéticamente) un electrón del orbital $2s$ al $2p$:

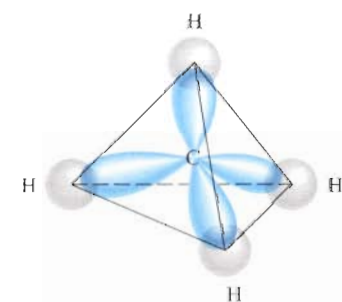
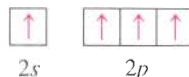
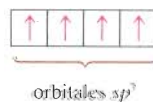


FIGURA 10.8 Formación de cuatro enlaces entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales $1s$ de los hidrógenos en el CH_4 .



Ahora hay cuatro electrones desapareados en el C, que pueden formar los cuatro enlaces $C-H$. Sin embargo, la geometría no es la correcta porque tres de los ángulos de enlace HCH serían de 90° (recuerde que los tres orbitales $2p$ en el carbono son perpendiculares entre sí) y se sabe que todos los ángulos HCH son de 109.5° .

Para explicar los enlaces del metano, la teoría EV utiliza el concepto hipotético de los orbitales híbridos, que son orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo, se combinan preparándose para la formación del enlace covalente. La hibridación es el término que se utiliza para explicar la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo (por lo general el átomo central) para generar un conjunto de orbitales híbridos. Para el carbono se pueden generar cuatro orbitales híbridos equivalentes mezclando el orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$:

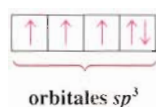


sp^3 se lee como "s-p tres".

Debido a que los nuevos orbitales se formaron a partir de un orbital s y tres orbitales p , reciben el nombre de orbitales híbridos sp^3 . En la figura 10.7 se muestra la forma y la orientación de los orbitales sp^3 . Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular. En la figura 10.8 se muestra la formación de los cuatro enlaces covalentes entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales $1s$ del hidrógeno en el CH_4 . Así, el CH_4 tiene forma tetraédrica y todos los ángulos HCH son de 109.5° . Observe que a pesar de que se requiere bastante energía para llevar a cabo la hibridación, se compensa por la energía que se libera con la formación de los enlaces $C-H$. (Recuerde que la formación de enlaces es un proceso exotérmico.)

La siguiente analogía es útil para comprender la hibridación. Suponga que se tiene un vaso con una disolución roja y tres vasos con una disolución azul y que el volumen de cada uno es de 50 mL. La disolución roja corresponde al orbital $2s$, mientras que la disolución azul representa los tres orbitales $2p$, y los cuatro volúmenes iguales simbolizan cuatro orbitales separados. Al mezclar las disoluciones se obtienen 200 mL de una disolución púrpura, que puede dividirse en cuatro porciones de 50 mL (es decir, el proceso de hibridación genera cuatro orbitales sp^3). Así como el color púrpura se forma a partir de los componentes rojo y azul de las disoluciones originales, los orbitales híbridos sp^3 poseen características de ambos orbitales, s y p .

El amoníaco (NH_3) es otro ejemplo de hibridación sp^3 . En la tabla 10.1 se muestra que la distribución de los cuatro pares de electrones es tetraédrica, por lo que los enlaces en el NH_3 se explican suponiendo que el N, al igual que el C en el CH_4 , presenta una hibridación sp^3 . La configuración electrónica del N en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^3$, por lo que el diagrama orbital para el átomo de N con hibridación sp^3 es



Tres de los cuatro orbitales híbridos forman los enlaces covalentes N—H, mientras que el cuarto orbital híbrido contiene el par libre del nitrógeno (figura 10.9). La repulsión entre el par de electrones libres y los electrones de los orbitales enlazantes hace que disminuyan los ángulos de enlace HNH de 109.5° a 107.3° .

Es importante comprender la relación entre la hibridación y el modelo RPECV. Se utiliza la hibridación para describir el esquema de enlace una vez que se ha predicho la distribución de los pares de electrones utilizando el modelo RPECV. Si dicho modelo predice una distribución tetraédrica de los pares de electrones, se supone que ocurrió una hibridación de un orbital s y tres orbitales p para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 . Los siguientes ejemplos muestran otros tipos de hibridación.

Hibridación sp

El modelo RPECV predice que el cloruro de berilio (BeCl_2) es una molécula lineal. El diagrama orbital de los electrones de valencia del Be es



Se sabe que el Be en estado fundamental no forma enlaces covalentes con el Cl porque sus electrones están apareados en el orbital $2s$. Así que se recurre a la hibridación para explicar el comportamiento de los enlaces del Be. Primero se promueve un electrón del orbital $2s$ a un orbital $2p$, de lo que resulta



Ahora el Be tiene dos orbitales disponibles para el enlace, el $2s$ y el $2p$. Sin embargo, si dos átomos de Cl se combinan con el Be en este estado excitado, un átomo de Cl compartiría un electrón $2s$; mientras que el otro Cl compartiría un electrón $2p$, formándose dos enlaces BeCl no equivalentes. Este esquema contradice las evidencias experimentales. En la molécula real de BeCl_2 , los dos enlaces BeCl son idénticos en todos los aspectos. Así, los orbitales $2s$ y $2p$ se deben mezclar, o llevar a cabo una hibridación, para formar dos orbitales híbridos sp equivalentes:

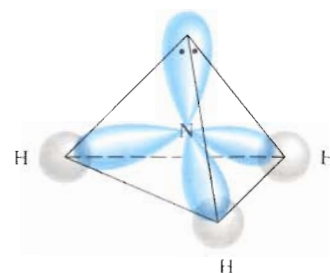


FIGURA 10.9 El átomo de N con hibridación sp^3 en el NH_3 . Tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces con los átomos de H. El cuarto orbital está ocupado por el par libre del nitrógeno.

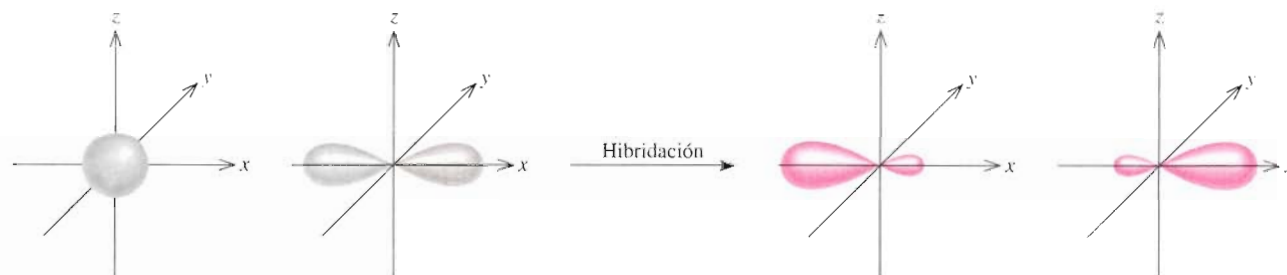


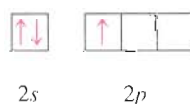
FIGURA 10.10 Formación de los orbitales híbridos sp .



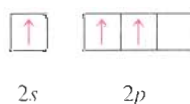
En la figura 10.10 se observan la forma y orientación de los orbitales sp . Estos dos orbitales híbridos se encuentran en la misma línea, el eje x , por lo que el ángulo entre ellos es de 180° . Cada uno de los enlaces BeCl está formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp del Be con un orbital $3p$ del Cl , y la molécula de BeCl_2 resultante tiene una geometría lineal (figura 10.11).

Hibridación sp^2

A continuación se analizará la molécula de BF_3 (trifluoruro de boro). Se sabe, con base en el modelo RPECV, que tiene una geometría plana. Al considerar sólo los electrones de valencia, el diagrama orbital del B es



Primero se promueve un electrón $2s$ a un orbital vacío $2p$:



sp^2 se lee como "s-p dos".

Mezclando el orbital $2s$ con los dos orbitales $2p$ se generan tres orbitales híbridos sp^2 :



Estos tres orbitales sp^2 están en un plano, y el ángulo entre cualquier par de ellos es de 120° (figura 10.12). Cada uno de los enlaces BF se forma por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del boro con un orbital $2p$ del flúor (figura 10.13). La molécula de BF_3 es plana, con todos los ángulos FBF iguales a 120° . Este resultado concuerda con los datos experimentales y también con las predicciones del modelo de RPECV.



FIGURA 10.11 La geometría lineal del BeCl_2 se puede explicar suponiendo que el Be tiene hibridación sp . Los dos orbitales híbridos sp se solapan con los orbitales $3p$ de los dos cloros para formar dos enlaces covalentes.

Es probable que se haya observado una relación interesante entre la hibridación y la regla del octeto. Independientemente del tipo de hibridación, un átomo que empieza con un orbital s y tres orbitales p poseerá cuatro orbitales, suficientes para acomodar un total de ocho electrones en un compuesto. Para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica, ocho es el número máximo de electrones que puede acomodar cualquiera de ellos en la capa de valencia. Ésta es la razón por la que los elementos del segundo periodo por lo general obedecen la regla del octeto.

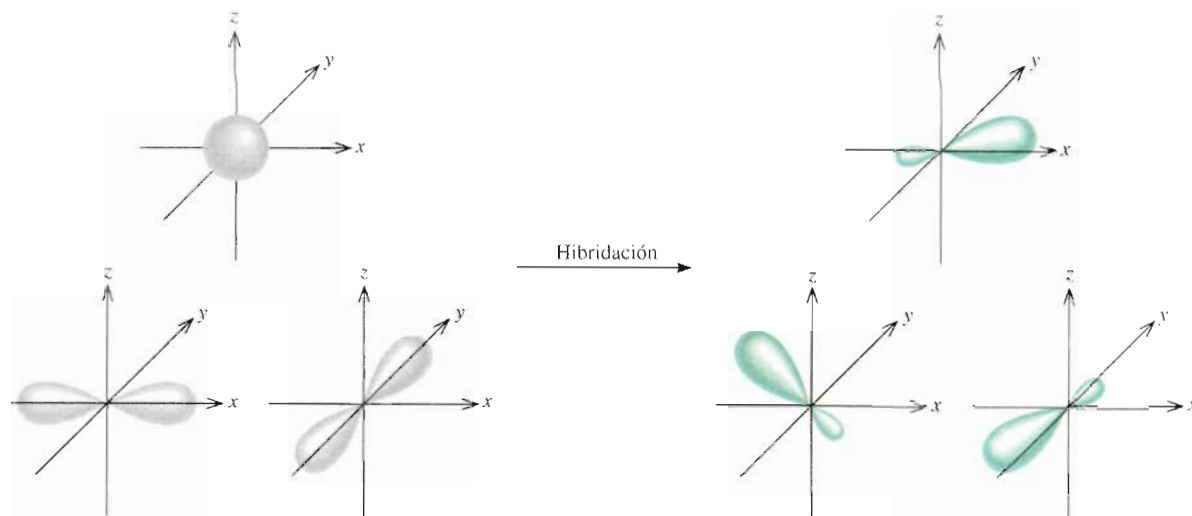


FIGURA 10.12 Formación de los orbitales híbridos sp^2 .

La situación es diferente para un átomo de un elemento del tercer periodo. Si sólo se utilizan los orbitales $3s$ y $3p$ del átomo para formar orbitales híbridos en una molécula, entonces se cumple la regla del octeto. Sin embargo, en algunas moléculas el mismo átomo puede utilizar uno o más de los orbitales $3d$ además de los orbitales $3s$ y $3p$, para formar orbitales híbridos. En estos casos no se cumple la regla del octeto. Más adelante se analizarán ejemplos específicos de la participación de los orbitales $3d$ en la hibridación.

Resumiendo el estudio sobre la hibridación, se observa que

- El concepto de hibridación no se aplica a átomos aislados. Es un modelo teórico que se utiliza sólo para explicar el enlace covalente.
- La hibridación es la mezcla de, por lo menos, dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo, orbitales s y p . Como consecuencia, un orbital híbrido no es un orbital atómico puro. Los orbitales híbridos y los orbitales atómicos puros tienen formas muy diferentes.
- El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos puros que participan en el proceso de hibridación.
- La hibridación requiere de energía; sin embargo, el sistema recupera de sobra esta energía durante la formación del enlace.
- Los enlaces covalentes en las moléculas y en los iones poliatómicos se forman por el solapamiento de orbitales híbridos, o de orbitales híbridos con orbitales puros. Como consecuencia, el esquema de hibridación en el enlace está aún en el contexto de la teoría del enlace valencia; se supone que los electrones de una molécula ocupan orbitales híbridos de los átomos individuales.

En la tabla 10.4 se presenta un resumen de las hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 (así como otros tipos de hibridación que se estudiarán más adelante).

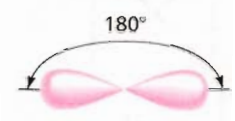

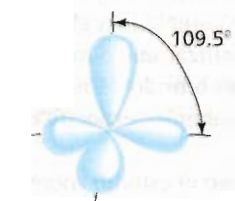
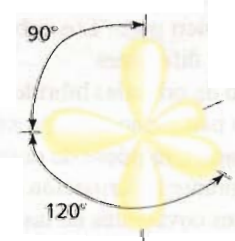
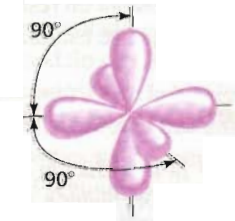
Procedimiento para la hibridación de orbitales atómicos

Antes de analizar la hibridación de los orbitales d , se especificará lo que es necesario saber para aplicar la hibridación al enlace en las moléculas poliatómicas en general. En esencia, la hibridación amplía la teoría de Lewis y el modelo de RPECV. Para asignar una hibridación conveniente al átomo central de una molécula, debe tenerse cierta idea sobre la geometría de la molécula. Los pasos son los siguientes:



FIGURA 10.13 Los orbitales híbridos sp^2 del boro se solapan con los orbitales $2p$ del flúor. La molécula de BF_3 es plana y todos los ángulos FBF son de 120° .

Tabla 10.4 Orbitales híbridos importantes y su forma

| Orbitales atómicos puros del átomo central | Hibridación del átomo central | Número de orbitales híbridos | Forma de los orbitales híbridos | Ejemplos |
|--|-------------------------------|------------------------------|--|----------------------------|
| s, p | sp | 2 |  <p>180° Lineal</p> | BeCl_2 |
| s, p, p | sp^2 | 3 |  <p>120° Plana</p> | BF_3 |
| s, p, p, p | sp^3 | 4 |  <p>109.5° Tetraédrica</p> | CH_4, NH_4 |
| s, p, p, p, d | sp^3d | 5 |  <p>90° 120° Bipiramidal trigonal</p> | PCl_5 |
| s, p, p, p, d, d | sp^3d^2 | 6 |  <p>90° 90° 90° Octaédrica</p> | SF_6 |

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula.
2. Se predice la distribución global de los pares de electrones (tanto los pares enlazantes como los pares libres) utilizando el modelo RPECV (véase la tabla 10.1).
3. Se deduce la hibridación del átomo central relacionando la distribución de los pares de electrones con la distribución de los orbitales híbridos que se indica en la tabla 10.4.

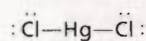


Los siguientes ejemplos muestran este procedimiento.

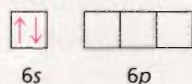
Ejemplo 10.3 Determine el estado de hibridación del átomo central (subrayado> en cada una de las siguientes moléculas: a) $\underline{\text{HgCl}}_2$, b) $\underline{\text{Al}}\text{I}_3$ y c) $\underline{\text{P}}\text{F}_3$. Describa el proceso de hibridación y determine la geometría molecular en cada caso.

Razonamiento y solución Para predecir el estado de hibridación del átomo central se siguen los pasos anteriores.

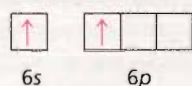
- a) La configuración electrónica del Hg en estado fundamental es $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}$; por tanto, el átomo de Hg tiene dos electrones de valencia (los electrones $6s$). La estructura de Lewis del HgCl_2 es



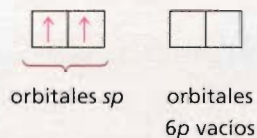
No hay pares libres en el átomo de Hg, de modo que la distribución de los dos pares de electrones es lineal (véase la tabla 10.1). De la tabla 10.4 se concluye que la hibridación del Hg es sp porque tiene la geometría de los dos orbitales híbridos sp . El proceso de hibridación se puede imaginar como sigue. Primero se dibuja el diagrama orbital para el estado fundamental del Hg:



Al promover un electrón $6s$ a un orbital $6p$, se obtiene el estado excitado:

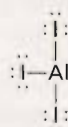


Después se mezclan los orbitales $6s$ y $6p$ para obtener dos orbitales sp híbridos:

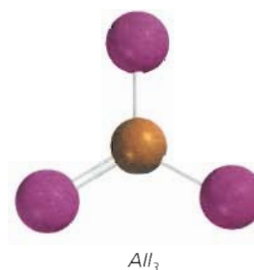
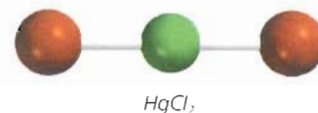


Los dos enlaces Hg—Cl se forman por el solapamiento de los orbitales híbridos sp del Hg con los orbitales $3p$ de los átomos de Cl. Por tanto, la molécula de HgCl_2 es lineal.

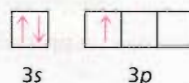
- b) La configuración electrónica del Al en estado fundamental es $[\text{Ne}]3s^23p^1$. Como consecuencia, el Al tiene tres electrones de valencia. La estructura de Lewis del AlI_3 es



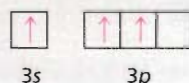
En la tabla 7.3 se encuentra la configuración electrónica de todos los elementos.



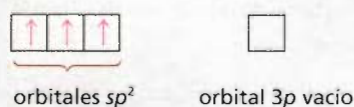
Hay tres pares enlazantes y no hay pares libres sobre el átomo de Al. De la tabla 10.1 se observa que la forma para tres pares enlazantes es trigonal plana, y de la tabla 10.4 se concluye que la hibridación del Al en el AlI_3 debe ser sp^2 . El diagrama orbital del Al en estado fundamental es



Al promover un electrón 3s a un orbital 3p se obtiene el siguiente estado excitado:



Se mezcla el orbital 3s con los dos orbitales 3p para formar tres orbitales híbridos sp^2 :

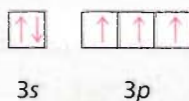


Los orbitales híbridos sp^2 se solapan con los orbitales 5p del I para formar tres enlaces covalentes Al—I. Se predice que la molécula de AlI_3 es trigonal plana y que todos los ángulos IAlI son de 120° .

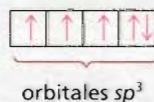
- c) La configuración electrónica del P en el estado fundamental es $[\text{Ne}]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PF_3 es



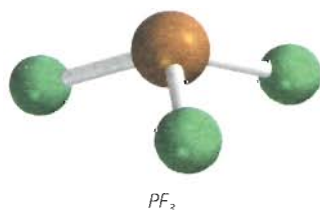
Hay tres pares enlazantes y un par libre sobre el átomo de P. En la tabla 10.1 se observa que la distribución global de cuatro pares de electrones es tetraédrica, y de la tabla 10.4 se concluye que el P debe tener hibridación sp^3 . El diagrama orbital del estado fundamental del átomo de P es



Al mezclar el orbital 3s y los orbitales 3p, se obtienen cuatro orbitales híbridos sp^3 .



Como en el caso del NH_3 , uno de los orbitales híbridos sp^3 se utiliza para acomodar el par libre del P. Los otros tres orbitales híbridos sp^3 forman los enlaces covalentes P—F con los orbitales 2p del F. Se predice que la geometría de la molécula es piramidal trigonal; el ángulo FPF debe ser ligeramente menor a 109.5° .



Problemas similares: 10.31, 10.32.

Ejercicio Determine el estado de hibridación de los átomos subrayados en los siguientes compuestos: a) $\underline{\text{Si}}\text{Br}_4$ y b) $\underline{\text{B}}\text{Cl}_3$.

Hibridación de orbitales s , p y d

Se ha visto que la hibridación explica claramente los enlaces que involucran orbitales s y p . Sin embargo, para los elementos del tercer periodo en adelante no siempre es posible explicar la geometría molecular suponiendo sólo la hibridación de los orbitales s y p . Para comprender la formación de moléculas con geometría bipiramidal trigonal y octaédrica, por ejemplo, se deben incluir los orbitales d en el concepto de hibridación.

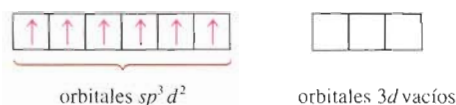
Considere la molécula de SF_6 como ejemplo. En la sección 10.1 se vio que esta molécula tiene una geometría octaédrica, que es también la distribución de los seis pares de electrones. En la tabla 10.4 se muestra que el átomo de S, en el SF_6 , tiene una hibridación sp^3d^2 . La configuración electrónica del S en el estado fundamental es $[\text{Ne}]3s^23p^4$:



Debido a que la energía del subnivel $3d$ es muy cercana a la energía de los subniveles $3s$ y $3p$, es posible promover electrones de $3s$ y de $3p$ a dos de los orbitales $3d$:

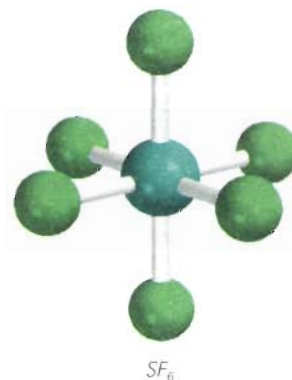


Al mezclar el orbital $3s$, tres orbitales $3p$ y dos orbitales $3d$, se generan seis orbitales híbridos sp^3d^2 :



Los seis enlaces S—F se forman por el traslape de los orbitales híbridos del átomo de S con los orbitales $2p$ de los átomos de F. Debido a que hay 12 electrones alrededor del átomo de S, se viola la regla del octeto. La utilización de los orbitales d , además de los orbitales s y p para formar un octeto expandido (véase la sección 9.9) es un ejemplo de *expansión de la capa de valencia*. Los elementos del segundo periodo, a diferencia de los elementos del tercer periodo, no tienen subniveles $2d$, por lo que nunca pueden expandir su capa de valencia. (Recuerde que cuando $n = 2$, $l = 0$ y 1 , por lo que sólo se tienen orbitales $2s$ y $2p$.) Como consecuencia, los elementos del segundo periodo nunca podrán estar rodeados por más de ocho electrones en ninguno de sus compuestos.

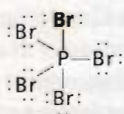
En el ejemplo 10.4 se muestra la expansión de la capa de valencia de un elemento del tercer periodo.



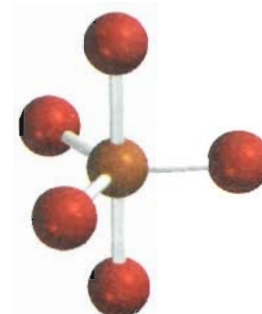
sp^3d^2 se lee como "s-p tres d dos".

Ejemplo 10.4 Describa el estado de hibridación del fósforo en el pentabromuro de fósforo (PBr_5).

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento de la página 391 para predecir el estado de hibridación del átomo central. La estructura de Lewis del PBr_5 es



En la tabla 10.1 se muestra que la distribución de cinco pares de electrones es bipiramidal trigonal. Consultando la tabla 10.4 se encuentra que ésta es la forma de cinco orbitales



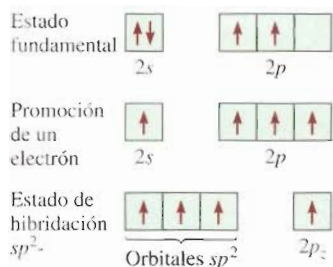
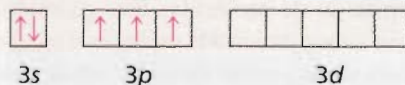


FIGURA 10.14 Hibridación sp^2 de un átomo de carbono. El orbital $2s$ se mezcla con sólo dos orbitales $2p$ para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Este proceso deja un electrón en el orbital $2p_z$, que no participó en la hibridación.

Problema similar: 10.40.

híbridos sp^3d . Así, el P debe tener hibridación sp^3d en el PBr_5 . La configuración electrónica del P en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^3$. Para describir el proceso de hibridación, se empieza con el diagrama orbital para el P en el estado fundamental:



Al promover un electrón $3s$ a un orbital $3d$ resulta el siguiente estado excitado:



Al mezclar el orbital $3s$, los tres orbitales $3p$ y un orbital $3d$, se generan cinco orbitales híbridos sp^3d :



Estos orbitales híbridos se solapan con los orbitales $4p$ del Br para formar cinco enlaces covalentes P—Br. Debido a que no hay pares libres sobre el átomo de P, la geometría del PBr_5 es bipiramidal trigonal.

Ejercicio Describa el estado de hibridación del Se en el SeF_6 .

10.5 Hibridación en moléculas que contienen dobles y triples enlaces



Enlaces sigma y pi

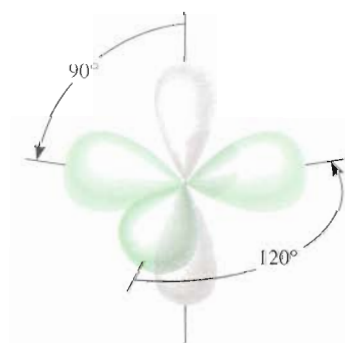
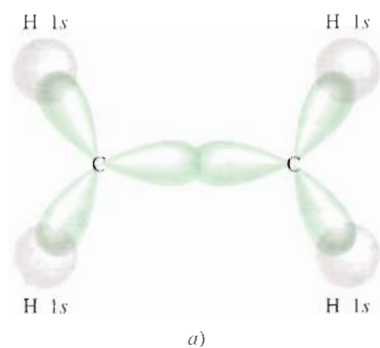


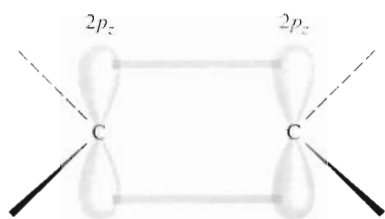
FIGURA 10.15 Cada átomo de carbono en la molécula de C_2H_4 tiene tres orbitales híbridos sp^2 (en color verde) y un orbital $2p_z$, que no participó en la hibridación (en color gris) que es perpendicular al plano que forman los orbitales híbridos.

El concepto de hibridación también es útil para moléculas con dobles y triples enlaces. Considere como ejemplo la molécula de etileno, C_2H_4 . En el ejemplo 10.1 se vio que el C_2H_4 contiene un doble enlace carbono-carbono y que tiene una geometría plana. Es posible comprender tanto la geometría como el enlace si se considera que cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 . En la figura 10.14 se muestran los diagramas orbitales de este proceso de hibridación. Se supone que sólo los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se combinan con el orbital $2s$, y que el orbital $2p_z$ permanece sin cambio. En la figura 10.15 se muestra que el orbital $2p_z$ es perpendicular al plano de los orbitales híbridos. Ahora bien, ¿cómo explicar el enlace entre los átomos de carbono? Como se muestra en la figura 10.16a), cada átomo de carbono utiliza tres orbitales híbridos sp^2 para formar los dos enlaces con los orbitales $1s$ de los hidrógenos y un enlace con el orbital híbrido sp^2 del átomo de C adyacente. Además, los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de C que no participaron en la hibridación, forman otro enlace, por solapamiento lateral (figura 10.16b).

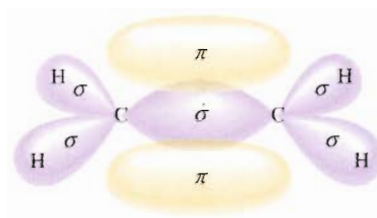
Existe una diferencia entre los dos tipos de enlaces covalentes en el C_2H_4 . Los tres enlaces formados por cada átomo de C en la figura 10.16a) son **enlaces sigma** (*enlaces* σ), esto es, *enlaces covalentes formados por el solapamiento de orbitales, por los extremos; la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados*. El segundo tipo se llama **enlace pi** (*enlace* π), que se define como *un enlace covalente formado por el solapamiento lateral de los orbitales, la densidad electrónica se concentra arriba y abajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados*. Los dos átomos de C forman un enlace pi, como se muestra en la figura 10.16b). Como consecuencia de la formación de este enlace pi, la molécula de etileno tiene una geometría



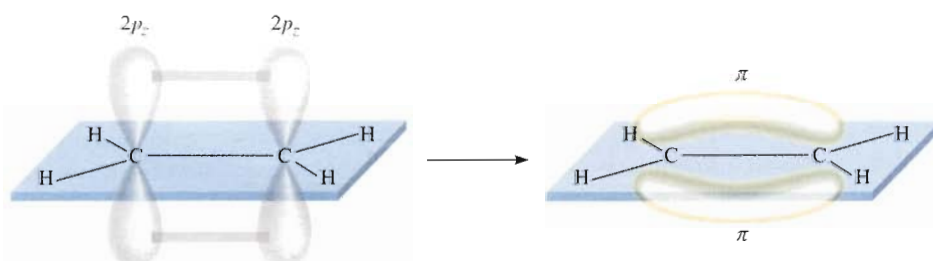
a)



b)



c)



plana. En la figura 10.16c) se muestra la orientación de los enlaces sigma y pi. La figura 10.17 representa otra manera de visualizar la molécula plana de C_2H_4 , así como la formación del enlace pi. A pesar de que generalmente se representa un doble enlace carbono-carbono como $C=C$ (como en una estructura de Lewis), es importante recordar que los dos enlaces son de tipos diferentes: uno es un enlace sigma, y el otro un enlace pi.

La molécula de acetileno (C_2H_2) contiene un triple enlace carbono-carbono. Debido a que la molécula es lineal, se puede explicar esta geometría y los enlaces suponiendo que cada átomo de carbono tiene hibridación sp , por la mezcla del orbital $2s$ con el orbital $2p_x$ (figura 10.18). Como se muestra en la figura 10.19, los dos orbitales híbridos sp de cada átomo de carbono forman un enlace sigma con el orbital $1s$ de un hidrógeno y otro enlace sigma con el otro átomo de C. Además, se forman dos enlaces pi por el solapamiento lateral de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ que no participaron en la hibridación. Así, el enlace $C\equiv C$ está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

La siguiente regla ayuda a predecir la hibridación en moléculas que contienen enlaces múltiples: si el átomo central forma un doble enlace, tiene hibridación sp^2 ; si forma dos dobles enlaces o un triple enlace, tendrá hibridación sp . Observe que esta regla sólo se aplica a átomos de elementos del segundo periodo. Los átomos de elementos del tercer periodo en adelante que forman enlaces múltiples presentan un esquema más complicado que no se analizará aquí.

FIGURA 10.16 El enlace en el etileno, C_2H_4 . a) Vista superior de los enlaces sigma entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno. Todos los átomos están en el mismo plano, lo que hace que la molécula de C_2H_4 sea plana. b) Vista lateral que muestra cómo se solapan los orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo que conduce a la formación de un enlace pi. c) Las interacciones de a) y b) conducen a la formación de los enlaces sigma y el enlace pi en el etileno. Observe que el enlace pi está arriba y abajo del plano de la molécula.

FIGURA 10.17 Otra forma de visualizar la formación del enlace pi en la molécula de C_2H_4 . Observe que los seis átomos están en el mismo plano. El solapamiento de los orbitales $2p_z$ origina que la molécula adopte una estructura plana.

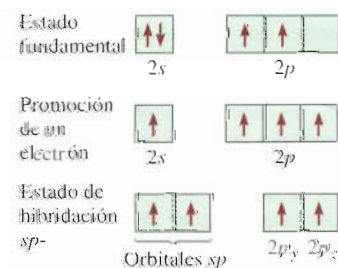


FIGURA 10.18 Hibridación sp de un átomo de carbono. El orbital $2s$ se mezcla con sólo un orbital $2p$ para formar dos orbitales híbridos sp . Este proceso deja un electrón en cada uno de los dos orbitales $2p$ que no participaron en la hibridación; propiamente, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$.

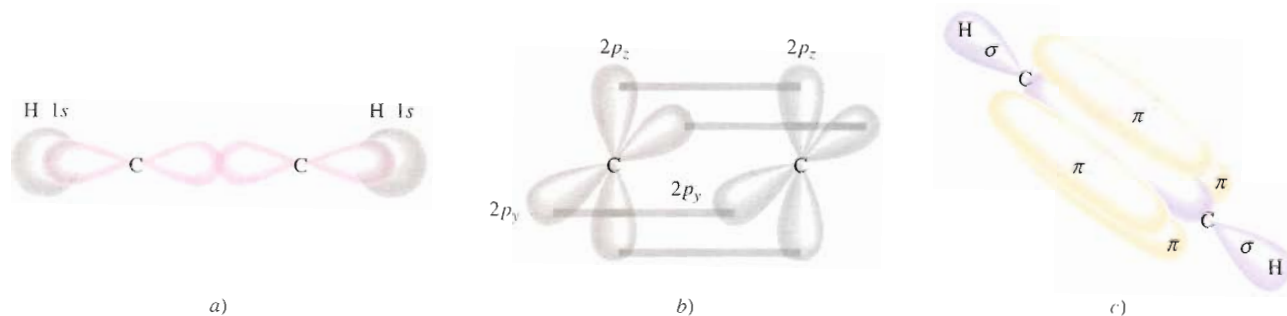


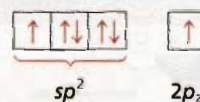
FIGURA 10.19 El enlace en el acetileno, C_2H_2 . a) Vista superior que muestra el solapamiento entre los orbitales sp de los átomos de C y el solapamiento entre el orbital sp de los átomos de C y el orbital $1s$ de los átomos de H. Todos los átomos están en una línea recta, por lo que el acetileno es una molécula lineal. b) Vista lateral que muestra el solapamiento de los dos orbitales $2p_y$ y de los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo que conduce a la formación de dos enlaces π . c) Formación de los enlaces σ y π como resultado de las interacciones de a) y b).

Ejemplo 10.5 Describa el enlace en la molécula de formaldehído, cuya estructura de Lewis es

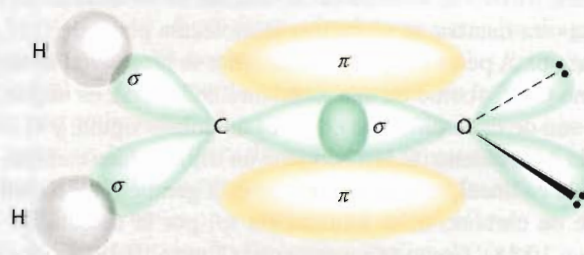


Suponga que el átomo de O tiene hibridación sp^2 .

Razonamiento y solución Se observa que el átomo de C (un elemento del segundo periodo) tiene un doble enlace, por tanto, tiene hibridación sp^2 . El diagrama orbital del átomo de O es



Dos de los orbitales sp^2 del C forman dos enlaces σ con los átomos de H, y el tercer orbital sp^2 forma un enlace σ con un orbital sp^2 del átomo de O. El orbital $2p_z$ del átomo de C se solapa con el orbital $2p_z$ del átomo de O para formar un enlace π . Los dos pares libres del átomo de O se colocan en los dos orbitales sp^2 remanentes (figura 10.20).



Ejercicio Describa el enlace en la molécula de cianuro de hidrógeno, HCN. Suponga que el N tiene hibridación sp .

Problemas similares: 10.36, 10.90.

FIGURA 10.20 El enlace en la molécula de formaldehído. Se forma un enlace σ por el traslape del orbital híbrido sp^2 del carbono y el orbital híbrido sp^2 del oxígeno; se forma un enlace π por el traslape de los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno. Los dos pares libres del oxígeno se colocan en los otros dos orbitales sp^2 del oxígeno.

La química en acción

¿Son reales los orbitales?

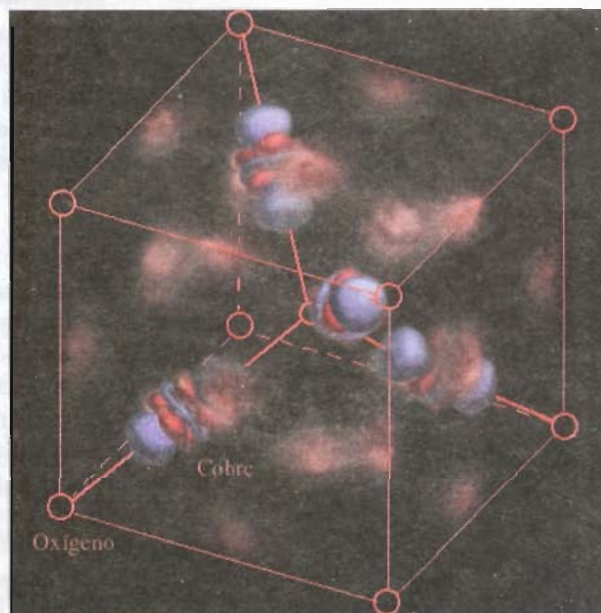
Los orbitales son esenciales en cualquier teoría de los enlaces, como la de la hibridación. Como se sabe, los orbitales son funciones de onda que no son observables de manera directa. Entonces, ¿los orbitales son sólo un modelo teórico, sin un significado físico? En 1999 los científicos de la Universidad Estatal de Arizona (ASU) realizaron un interesante experimento que responde esta pregunta.

Los científicos estudiaron la naturaleza del enlace en el óxido de cobre(I), Cu_2O , en estado sólido. La configuración electrónica del Cu es $4s^1 3d^{10}$. Sin embargo, la descripción de los centros metálicos de este compuesto como iones +1, con una configuración $3d^{10}$ (para el Cu^+), no explica la corta distancia Cu-Cu que sugieren los enlaces covalentes entre los átomos metálicos. Como consecuencia, una explicación lógica sería suponer que los orbitales $3d$ del cobre forman orbitales híbridos con los orbitales $4s$. La hibridación quitaría los electrones de los orbitales $3d$, dejando huecos en su lugar, y como resultado se formarían nuevos orbitales que podrían participar en los enlaces covalentes.

Para probar la teoría, los científicos de la ASU midieron la densidad electrónica en el compuesto, utilizando las técnicas combinadas de difracción electrónica y difracción de rayos X. Posteriormente calcularon la distribución de la densidad electrónica, con base en un modelo iónico. Cuando restaron la contribución iónica a la densidad electrónica medida, obtuvieron un mapa *diferenciado* de la densidad electrónica (véase la figura), que muestra un hueco en la densidad electrónica, que se parece al orbital $3d_{z^2}$.

¿Qué significa el resultado? Si los enlaces fueran únicamente iónicos, cada átomo de Cu estaría rodeado por una nube electrónica esférica y el mapa diferenciado estaría en blanco. En lugar de eso, los átomos

de cobre ceden parte de la densidad electrónica de sus orbitales $3d_{z^2}$ y lo comparten con átomos de Cu vecinos, formando enlaces covalentes. De esta manera, aunque el experimento no proporciona una imagen directa del orbital $3d_{z^2}$, los resultados dejan muy pocas dudas acerca de la existencia del orbital $3d_{z^2}$. De manera que, después de todo, los orbitales son reales.



Mapa diferenciado de la densidad electrónica del Cu_2O . Las regiones con reducida densidad electrónica (en color azul) aparecen sobre los átomos de Cu y se parecen al orbital $3d_{z^2}$, mientras que las regiones de mayor densidad electrónica (en color rojo) aparecen entre los átomos de Cu, que es característico de un enlace covalente.

10.6 Teoría del orbital molecular

La teoría del enlace valencia es una de las dos propuestas de la mecánica cuántica para explicar los enlaces en las moléculas. Explica, al menos cualitativamente, la estabilidad del enlace covalente en términos del solapamiento de orbitales atómicos. Utilizando el concepto de hibridación, la teoría del enlace valencia puede explicar la geometría molecular predicha por el modelo RPECV. Sin embargo, la suposición de que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales, es sólo una aproximación, ya que cada electrón enlazante en una molécula debe estar en un orbital característico de la molécula como un todo.

FIGURA 10.21 El oxígeno líquido queda atrapado entre los polos de un imán porque las moléculas de O_2 son paramagnéticas.



En algunos casos la teoría de enlace valencia no explica satisfactoriamente algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Considere la molécula del oxígeno, cuya estructura de Lewis es



De acuerdo con esta descripción todos los electrones en el O_2 están apareados y la molécula debería ser diamagnética. Los experimentos han demostrado que la molécula de oxígeno es paramagnética, con dos electrones desapareados (figura 10.21). Este hallazgo sugiere una deficiencia fundamental en la teoría de enlace valencia, lo que justifica la búsqueda de una propuesta alternativa que explique las propiedades del O_2 y de otras moléculas que no justifica la teoría de enlace valencia.

En ocasiones, el magnetismo, así como otras propiedades de las moléculas, se explican mejor mediante otra propuesta de la mecánica cuántica llamada *teoría del orbital molecular (OM)*. La teoría del orbital molecular describe los enlaces covalentes en términos de **orbitales moleculares**, que son *el resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera*. La diferencia entre un orbital molecular y un orbital atómico es que el orbital atómico está relacionado sólo con un átomo.

Orbitales moleculares de enlace y de antienlace

De acuerdo con la teoría del OM, el solapamiento de los orbitales $1s$ de dos átomos de hidrógeno conduce a la formación de dos orbitales moleculares: un orbital molecular de enlace y un orbital molecular de antienlace. Un **orbital molecular de enlace** tiene *menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Un **orbital molecular de antienlace** tiene *mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Como lo indican los nombres de “enlace” y “antienlace”, el acomodo de electrones en un orbital molecular de enlace produce un enlace covalente estable, mientras que el acomodo de electrones en un orbital molecular de antienlace produce un enlace inestable.

En los orbitales moleculares de enlace, la densidad electrónica es máxima entre los núcleos de los átomos que se enlazan. Por otra parte, en los orbitales moleculares de antienlace la densidad electrónica disminuye hasta cero entre los dos núcleos. Se comprenderá mejor esta diferencia si se recuerda que los electrones en los orbitales tienen características de onda. Una propiedad exclusiva de las ondas es que ondas del mismo tipo interactúan de tal manera que la onda resultante puede tener una amplitud mayor o menor. En el primer caso la interacción recibe el nombre de *interferencia constructiva*; en el segundo caso se trata de una *interferencia destructiva* (figura 10.22).

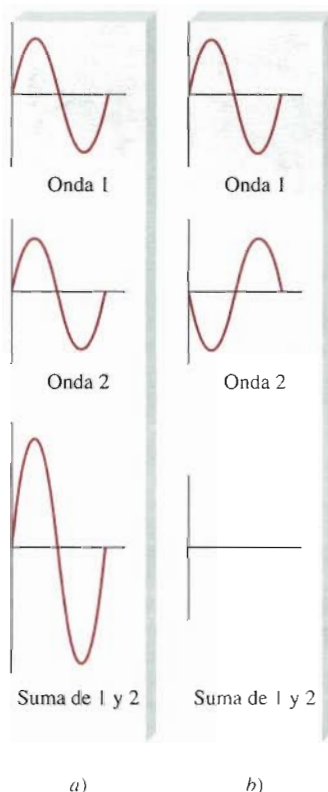


FIGURA 10.22 Interferencia constructiva a) e interferencia destructiva b) de dos ondas de la misma longitud de onda y amplitud.

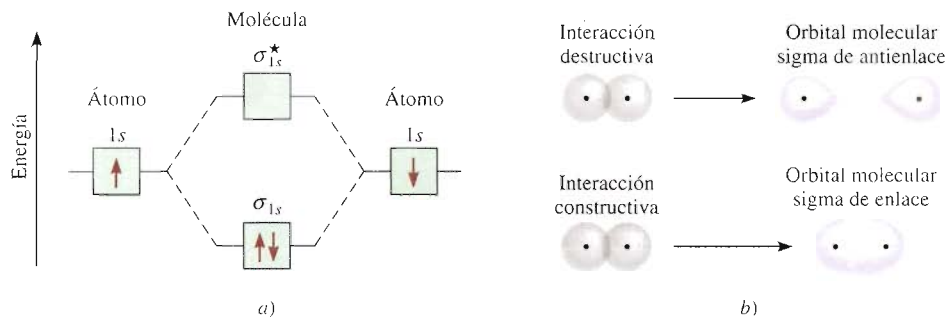
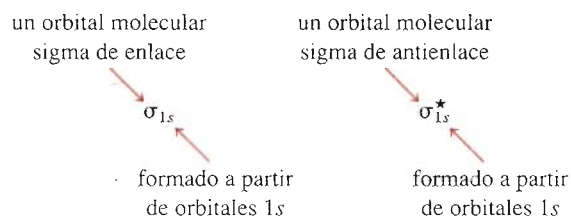


FIGURA 10.23 a) Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en la molécula de H_2 . Observe que los dos electrones del orbital σ_{1s} deben tener espines contrarios, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Debe recordarse que cuanto mayor sea la energía del orbital molecular, menos estables son los electrones en dicho orbital molecular. b) Las interacciones constructiva y destructiva entre los orbitales $1s$ de los dos hidrógenos conducen a la formación de un orbital molecular de enlace y uno de antienlace. En el orbital molecular de enlace hay un aumento en la densidad electrónica entre los núcleos, lo que actúa como un "pegamento" con carga negativa que mantiene unidos los dos núcleos, que tienen carga positiva.

La formación de orbitales moleculares de enlace corresponde a una interferencia constructiva (el aumento de la amplitud es análogo al aumento de la densidad electrónica entre los dos núcleos). La formación de orbitales moleculares de antienlace corresponde a una interferencia destructiva (la disminución de la amplitud es análoga a la disminución de la densidad electrónica entre los dos núcleos). Las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales $1s$ en la molécula de H_2 conducen, entonces, a la formación de un orbital molecular sigma de enlace (σ_{1s}) y un orbital molecular sigma de antienlace (σ_{1s}^*):



donde el asterisco representa un orbital molecular de antienlace.

En un **orbital molecular sigma** (de enlace o de antienlace) la densidad electrónica se concentra simétricamente alrededor de una línea entre los dos núcleos de los átomos que se enlazan. Dos electrones en un orbital molecular sigma forman un enlace sigma (véase la sección 10.5). Recuerde que un enlace covalente sencillo (como $H-H$ o $F-F$) casi siempre es un enlace sigma.

En la figura 10.23 se muestra el *diagrama de niveles de energía del orbital molecular*, es decir, los niveles de energía relativos de los orbitales generados en la formación de la molécula de H_2 , y las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales $1s$. Observe que en el orbital molecular de antienlace hay un *nodo* entre los núcleos, lo que significa densidad electrónica de cero. Los núcleos se repelen entre sí por sus cargas positivas, en lugar de mantenerse unidos. Los electrones en los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía (y menor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados. Por otra parte, los electrones en los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía (y por tanto mayor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados.

A pesar de que se ha utilizado la molécula de hidrógeno para mostrar la formación de los orbitales moleculares, el concepto se aplica de igual manera a otras moléculas. En la molécula de H_2 se consideró sólo la interacción entre los orbitales $1s$; en el caso de moléculas más complejas es necesario considerar otros orbitales atómicos. No obstante, para todos los orbitales s el tratamiento es el mismo que para los orbitales $1s$. Así, la interacción entre dos orbitales $2s$ o $3s$ se puede entender en los términos del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y la formación de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace que se muestran en la figura 10.23.

Para los orbitales p , el proceso es más complejo porque pueden interactuar entre sí de dos formas diferentes. Por ejemplo, dos orbitales $2p$ pueden aproximarse entre sí a través de sus extremos para producir un orbital molecular sigma de enlace y un orbital

Los dos electrones del orbital molecular sigma están apareados. El principio de exclusión de Pauli se cumple, tanto en moléculas como en átomos.

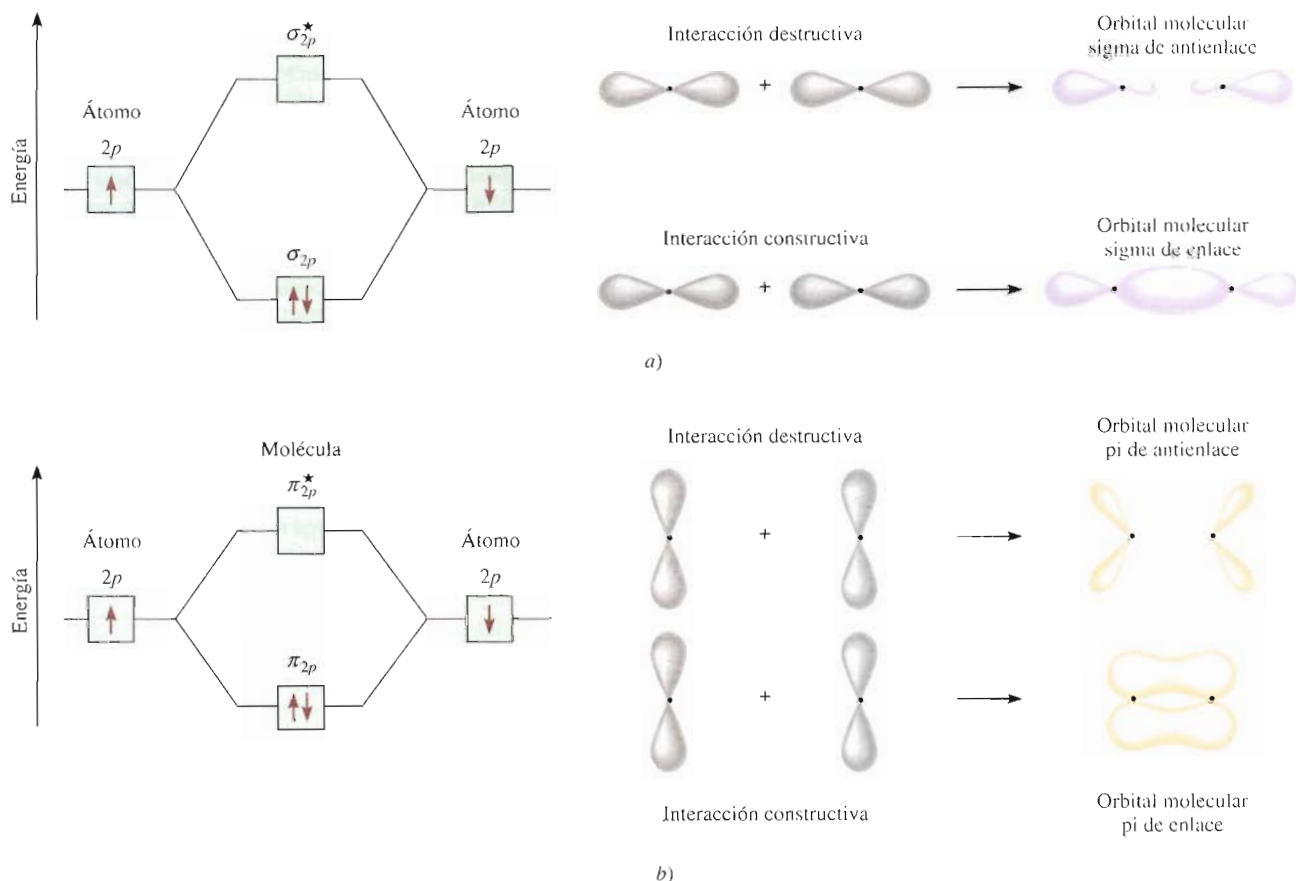
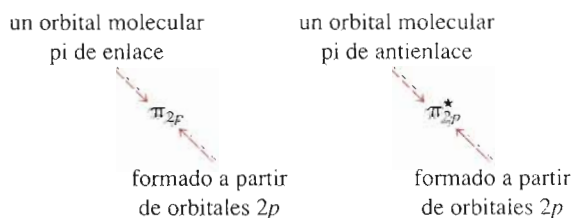


FIGURA 10.24 Dos posibles interacciones entre dos orbitales p equivalentes y los orbitales moleculares correspondientes. a) Cuando los orbitales p se traslapan por los extremos se forma un orbital molecular sigma de enlace y un orbital molecular sigma de antienlace. b) Cuando los orbitales p se traslapan lateralmente, se forma un orbital molecular pi de enlace y un orbital molecular pi de antienlace. Por lo general, un orbital molecular sigma de enlace es más estable que un orbital molecular pi de enlace, debido a que la interacción lateral conduce a un menor traslape de los orbitales p que en el caso de la interacción por los extremos. Se supone que los orbitales $2p_x$ toman parte en la formación del orbital molecular sigma. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ pueden interactuar para formar sólo orbitales moleculares π . El comportamiento mostrado en b) representa la interacción entre los orbitales $2p_y$ o entre los orbitales $2p_z$.

molecular sigma de antienlace, como se muestra en la figura 10.24a). De manera alternativa, dos orbitales p pueden solaparse lateralmente para generar un orbital molecular pi de enlace y otro de antienlace (figura 10.24b).



En un **orbital molecular pi** (de enlace o de antienlace), la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan. Dos electrones en un orbital molecular pi forman un enlace pi (véase la sección 10.5). Un

doble enlace casi siempre está constituido por un enlace sigma y un enlace pi; un triple enlace siempre está formado por un enlace sigma más dos enlaces pi.

10.7 Configuraciones de orbitales moleculares

Para comprender las propiedades de las moléculas se debe conocer cómo están distribuidos los electrones en los orbitales moleculares. El procedimiento para determinar la configuración electrónica de una molécula es análogo al que se utiliza para determinar la configuración electrónica de los átomos (véase la sección 7.8).

Reglas que gobiernan las configuraciones electrónicas moleculares y la estabilidad

Para escribir la configuración electrónica de una molécula, primero se deben acomodar los orbitales moleculares en orden creciente de energía. A continuación se utilizan las siguientes reglas para el llenado de los orbitales moleculares con electrones. Las reglas también ayudan a entender la estabilidad de los orbitales moleculares.

- El número de orbitales moleculares que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
- Cuanto más estable es el orbital molecular de enlace, menos estable será el orbital molecular de antienlace correspondiente.
- El llenado de los orbitales moleculares procede de menor a mayor energía. En una molécula estable, el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace siempre es mayor que el de los orbitales moleculares de antienlace porque los electrones se acomodan primero en los orbitales moleculares de enlace, que tienen menor energía.
- Al igual que un orbital atómico, cada orbital molecular puede aceptar dos electrones con espín opuesto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.
- Cuando se agregan electrones a orbitales moleculares de la misma energía, la regla de Hund predice la distribución más estable; es decir, los electrones ocupan estos orbitales moleculares con espines paralelos.
- El número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones de los átomos que se enlazan.



Las moléculas de hidrógeno y de helio

Más adelante, en esta sección, se estudiarán moléculas formadas por átomos de elementos del segundo periodo. Antes de ello es conveniente predecir las estabilidades relativas de las especies sencillas H_2^+ , H_2 , He_2^+ y He_2 , utilizando el diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 10.25. Los orbitales σ_{1s} y σ_{1s}^* pueden acomodar un máximo de cuatro electrones. El número total de electrones aumenta desde uno para el H_2^+ hasta cuatro para el He_2 . El principio de exclusión de Pauli establece que cada orbital molecular puede acomodar un máximo de dos electrones con espines opuestos. En estos casos sólo se considerarán las configuraciones electrónicas en el estado fundamental.

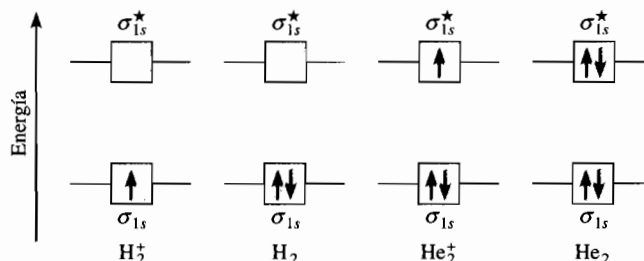
Para comparar las estabilidades de estas especies se determina su *orden de enlace*, que se define como

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{número de electrones}}{\text{en los OM de enlace}} - \frac{\text{número de electrones}}{\text{en los OM de antienlace}} \right) \quad (10.2)$$

El orden de enlace indica la fuerza de un enlace. Por ejemplo, si hay dos electrones en el orbital molecular de enlace y ninguno en el orbital molecular de antienlace, el orden de enlace es de uno, lo que significa que hay un enlace covalente y que la molécula es estable. Observe que el orden de enlace puede tener un valor fraccionario, pero un orden de enlace

La medición cuantitativa de la fuerza de un enlace es la energía de disociación del enlace o energía de enlace (sección 9.10).

FIGURA 10.25 Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y antienlace en H_2^+ , H_2 , He_2^+ y He_2 . En todas estas especies, los orbitales moleculares se forman por la interacción de dos orbitales $1s$.



El **expone** en $(\sigma_{1s})^1$ indica que hay un electrón en el orbital molecular sigma de enlace.

de cero (o un valor negativo) significa que el enlace no tiene estabilidad y la molécula no puede existir. El orden de enlace sólo se utiliza cualitativamente con propósitos de comparación. Por ejemplo, un orbital molecular sigma de enlace con dos electrones y un orbital molecular pi de enlace con dos electrones tienen, cada uno, un orden de enlace de uno, a pesar de que estos dos enlaces difieren en fuerza de enlace (y en longitud de enlace) debido a las diferencias en la magnitud del solapamiento de los orbitales atómicos.

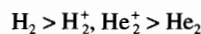
Ahora ya se pueden hacer predicciones con respecto a la estabilidad de H_2^+ , H_2 , He_2^+ y He_2 (véase la figura 10.25). El ion molecular H_2^+ tiene sólo un electrón en el orbital σ_{1s} . Debido a que un enlace covalente consta de dos electrones en un orbital molecular de enlace, el H_2^+ tiene sólo la mitad de un enlace, o un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Así, se predice que la molécula de H_2^+ puede ser una especie estable. La configuración electrónica del H_2^+ se escribe como $(\sigma_{1s})^1$.

La molécula de H_2 tiene dos electrones, ambos localizados en el orbital σ_{1s} . De acuerdo con el esquema propuesto, dos electrones equivalen a un enlace completo; como consecuencia, la molécula de H_2 tiene un orden de enlace de uno, o un enlace covalente completo. La configuración electrónica del H_2 se escribe como $(\sigma_{1s})^2$.

Para el ion molecular He_2^+ se colocan los primeros dos electrones en el orbital molecular σ_{1s} , y, el tercer electrón, en el orbital σ_{1s}^* . Debido a que el orbital molecular de antienlace está desestabilizado, se espera que He_2^+ sea menos estable que H_2 . Hablando en términos generales, la inestabilidad que resulta por el electrón del orbital σ_{1s}^* se cancela por la estabilidad de uno de los electrones σ_{1s} . El orden de enlace es $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ y la estabilidad global de He_2^+ es semejante a la de la molécula de H_2^+ . La configuración electrónica de He_2^+ es $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$.

En He_2 hay dos electrones en el orbital σ_{1s} y dos electrones en el orbital σ_{1s}^* , de forma que la molécula tendrá un orden de enlace de cero y no tiene estabilidad. La configuración electrónica de He_2 será $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$.

Resumiendo, se pueden acomodar estos ejemplos en orden decreciente de estabilidad:



Se sabe que la molécula de hidrógeno es una especie estable. Este sencillo método del orbital molecular predice que H_2^+ y He_2^+ también tienen cierta estabilidad, ya que ambos tienen un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Su existencia se ha confirmado experimentalmente. Se concluye que H_2^+ es ligeramente más estable que He_2^+ , debido a que hay sólo un electrón en el ion molecular de hidrógeno y, como consecuencia, no hay repulsión electrón-electrón. Más aún, H_2^+ también tiene menor repulsión nuclear que He_2^+ . Se predijo que He_2 no tendría estabilidad, pero en 1993 se demostró su existencia. La “molécula” es muy inestable y tiene sólo una existencia transitoria bajo condiciones creadas especialmente.

Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo

A continuación se estudiará la configuración electrónica del estado fundamental de las moléculas formadas por elementos del segundo periodo. Sólo se considerará el caso más sencillo, el de las **moléculas diatómicas homonucleares**, o **moléculas diatómicas formadas por átomos del mismo elemento**.

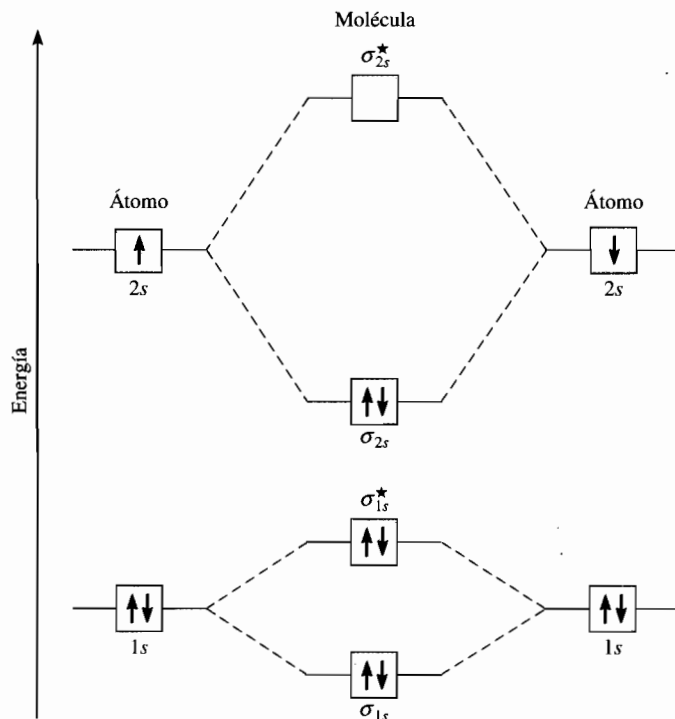


FIGURA 10.26 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares de la molécula de Li_2 . Los seis electrones del Li_2 (la configuración electrónica del Li es $1s^2 2s^1$) están en los orbitales σ_{1s} , σ_{1s}^* y σ_{2s} . Debido a que hay dos electrones en cada uno de los orbitales σ_{1s} y en σ_{1s}^* (como en el He_2), no hay un efecto neto de enlace o de antienlace. Como consecuencia, el único enlace covalente del Li_2 se forma con los dos electrones del orbital molecular de enlace σ_{2s} .

En la figura 10.26 se muestra el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el primer miembro del segundo periodo, el Li_2 . Estos orbitales moleculares se forman por el traslape de los orbitales $1s$ y $2s$. Se utilizará este diagrama para todas las moléculas diatómicas, como se verá en breve.

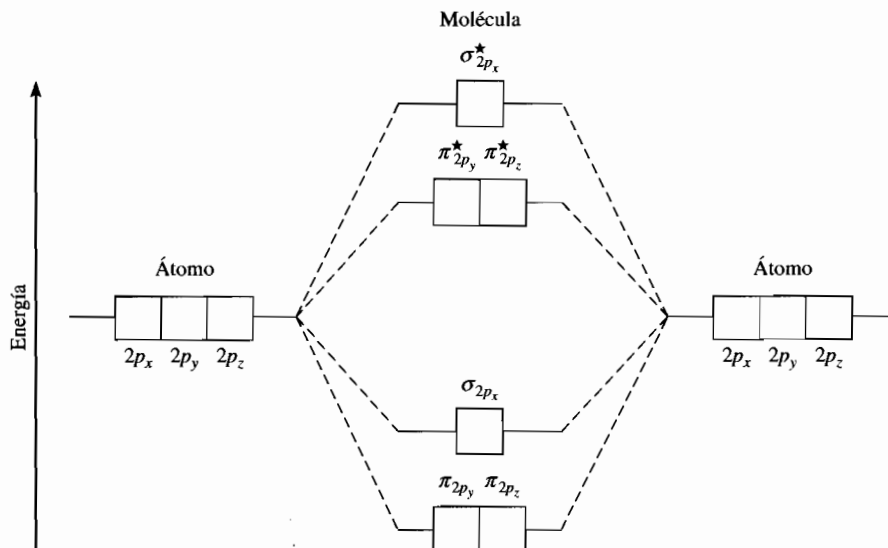
La situación es más compleja cuando en los enlaces también participan los orbitales p . Dos orbitales p pueden formar tanto un enlace sigma como un enlace pi. Debido a que hay tres orbitales p para cada átomo de un elemento del segundo periodo, se sabe que de la interacción constructiva resulta un orbital molecular sigma y dos orbitales moleculares pi. El orbital molecular sigma se forma por el solapamiento de los orbitales $2p_x$ a lo largo del eje internuclear, es decir, el eje x . Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ son perpendiculares al eje x y se solapan lateralmente para formar dos orbitales moleculares pi. Los orbitales moleculares se denominan orbitales σ_{2p_x} , π_{2p_y} y π_{2p_z} , donde los subíndices indican el orbital atómico que interviene en la formación del orbital molecular. Como se muestra en la figura 10.24, por lo general el solapamiento de los dos orbitales p es mayor en un orbital molecular σ que en un orbital molecular π , por lo que se espera que el primero tenga menor energía. Sin embargo, en realidad la energía de los orbitales moleculares aumenta como sigue:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_x} < \sigma_{2p_y}^* = \sigma_{2p_z}^* < \pi_{2p_x}^*$$

La inversión del orbital σ_{2p_x} con π_{2p_y} y π_{2p_z} se debe a interacciones complejas entre los orbitales $2s$ y $2p$. Como resultado, el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} , en el caso de moléculas ligeras como B_2 , C_2 y N_2 , pero tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} , en el caso de O_2 y F_2 .

Con estos conceptos y la figura 10.27, que muestra el orden de aumento de la energía de los orbitales moleculares $2p$, es posible escribir las configuraciones electrónicas y predecir las propiedades magnéticas, así como el orden de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. Se considerarán algunos ejemplos.

FIGURA 10.27 Diagrama general de niveles de energía de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 y N_2 . Por simplificar, se han omitido los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} . Observe que en estas moléculas el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} . Esto significa que los electrones en los orbitales σ_{2p_x} son menos estables que aquellos que están en π_{2p_y} y π_{2p_z} . Para O_2 y F_2 el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} .



La molécula de litio (Li_2)

La configuración electrónica del Li es $1s^2 2s^1$, por lo que el Li_2 tiene un total de seis electrones. De acuerdo con la figura 10.26, estos electrones se localizan en los orbitales moleculares σ_{1s} , σ_{1s}^* y σ_{2s} (dos en cada uno). Los electrones de σ_{1s} y σ_{1s}^* no contribuyen en realidad al enlace en el Li_2 . Así, la configuración electrónica de los orbitales moleculares del Li_2 es $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$. Debido a que hay dos electrones más en los orbitales moleculares de enlace que en los de antienlace, el orden de enlace es 1 [véase la ecuación (10.2)]. Se concluye que la molécula de Li_2 es estable y, debido a que no tiene electrones con espines desapareados, debe ser diamagnética. De hecho, se sabe que existen las moléculas diamagnéticas de Li_2 en fase de vapor.

La molécula de carbono (C_2)

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$; así, la molécula de C_2 tiene 12 electrones. A partir del esquema de enlace del Li_2 , se colocan los cuatro electrones adicionales del carbono en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} . Como consecuencia, la configuración electrónica de C_2 es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

El orden de enlace es 2 y la molécula debe ser diamagnética. Nuevamente, se han detectado moléculas de C_2 diamagnéticas en fase de vapor. Observe que ambos dobles enlaces en C_2 son enlaces pi debido a los cuatro electrones en los dos orbitales moleculares pi. En la mayoría de las otras moléculas, un doble enlace está formado por un enlace sigma y un enlace pi.

La molécula de oxígeno (O_2)

Como se indicó antes, la teoría de enlace valencia no explica las propiedades magnéticas de la molécula de oxígeno. Para mostrar los dos electrones desapareados del O_2 es necesario dibujar una estructura resonante alternativa a la que se presenta en la página 398:



Esta estructura no es satisfactoria en, al menos, dos aspectos. Primero, porque implica la presencia de un enlace covalente sencillo, mientras que las evidencias experimentales

Tabla 10.5 Propiedades de moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo*

| | Li ₂ | B ₂ | C ₂ | N ₂ | O ₂ | F ₂ | |
|------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|
| $\sigma_{2p_x}^*$ | | | | | | | $\sigma_{2p_x}^*$ |
| $\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$ | | | | | | | $\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$ |
| σ_{2p_x} | | | | | | | $2p_y, 2p_z$ |
| π_{2p_y}, π_{2p_z} | | | | | | | σ_{2p_x} |
| σ_{2s}^* | | | | | | | σ_{2s}^* |
| σ_{2s} | | | | | | | σ_{2s} |
| Orden de enlace | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | |
| Longitud de enlace (pm) | 267 | 159 | 131 | 110 | 121 | 142 | |
| Energía de enlace (kJ/mol) | 104.6 | 288.7 | 627.6 | 941.4 | 498.7 | 156.9 | |
| Propiedades magnéticas | Diamagnética | Paramagnética | Diamagnética | Diamagnética | Paramagnética | Diamagnética | |

Por simplificación se omiten los orbitales σ_{1s} y σ_{1s}^ . Estos dos orbitales tienen un total de cuatro electrones. Recuerde que para O₂ y F₂, σ_{2p} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z} .

sugieren fuertemente que en esta molécula hay un doble enlace. Segundo, porque coloca siete electrones de valencia alrededor de cada átomo de oxígeno, lo que es una violación a la regla del octeto.

La configuración electrónica del O en estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^4$; así hay 16 electrones en O₂. Utilizando el orden de aumento de energía de los orbitales moleculares que se analizó con anterioridad, se escribe la configuración electrónica del estado fundamental del O₂ como

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$$

De acuerdo con la regla de Hund, los dos últimos electrones se acomodan en los orbitales $\pi_{2p_y}^*$ y $\pi_{2p_z}^*$ con espines paralelos. Sin tomar en cuenta los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} (debido a que su efecto neto sobre el enlace es de cero) se calcula el orden de enlace de O₂ utilizando la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Por tanto, la molécula de O₂ tiene un orden de enlace de 2 y es paramagnética. Esta predicción está de acuerdo con la observación experimental.

En la tabla 10.5 se resumen las propiedades generales de las moléculas diatómicas estables del segundo periodo.

En el ejemplo 10.6 se muestra cómo la teoría de OM ayuda a predecir las propiedades moleculares de los iones.

Ejemplo 10.6 El ion N₂⁺ se puede preparar bombardeando la molécula de N₂ con electrones acelerados. Prediga las siguientes propiedades del N₂⁺: a) configuración electrónica, b) orden de enlace, c) carácter magnético y d) longitud de enlace, relacionada con la longitud del enlace de N₂ (¿es más largo o más corto?).

Razonamiento y solución De la tabla 10.5 se deducen las propiedades de los iones que se forman a partir de moléculas diatómicas homonucleares.

a) Debido a que N_2^+ tiene un electrón menos que N_2 , su configuración electrónica es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^1$$

b) El orden de enlace de N_2^+ se encuentra utilizando la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}(9 - 4) = 2.5$$

c) El N_2^+ tiene un electrón desapareado, por tanto es paramagnético.

d) Debido a que los electrones en los orbitales moleculares de enlace son los responsables de mantener unidos los átomos, el N_2^+ tiene un enlace más débil y, por tanto, más largo que el enlace del N_2 . (De hecho, la longitud del enlace N_2^+ es 112 pm, mientras que la longitud del enlace del N_2 es 110 pm.)

Problemas similares: 10.55, 10.56.

Ejercicio ¿Cuál de las siguientes especies tendrá mayor longitud de enlace: F_2 o F_2^+ ?

10.8 Orbitales moleculares deslocalizados

Hasta ahora se ha estudiado el enlace químico sólo en términos de pares de electrones. Sin embargo, las propiedades de una molécula no siempre se pueden explicar con exactitud con una sola estructura. Uno de estos casos lo constituye la molécula de O_3 , estudiada en la sección 9.8. En ese momento el dilema se resolvió introduciendo el concepto de resonancia. En esta sección se abordará el problema de otra forma, aplicando el modelo del orbital molecular. Al igual que en la sección 9.8, se utilizarán como ejemplos la molécula de benceno y el ion carbonato. Observe que en el estudio del enlace en las moléculas o iones poliatómicos es conveniente, primero, determinar el estado de hibridación de los átomos presentes (modelo de enlace valencia) seguido por la formación de los orbitales moleculares apropiados.

La molécula de benceno

El benceno (C_6H_6) es una molécula plana hexagonal con los átomos de carbono situados en los seis vértices. Todos los enlaces carbono-carbono son iguales en longitud y en fuerza, al igual que todos los enlaces carbono-hidrógeno, y todos los ángulos CCC y HCC son de 120° . Como consecuencia, cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forma tres enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y con un átomo de hidrógeno (figura 10.28). Esta distribución deja un orbital $2p_z$ de cada átomo de carbono sin participar en la hibridación y perpendicular al plano de la molécula de benceno, o al *anillo bencénico*, como se conoce comúnmente. Tal descripción se parece a la configuración del etileno (C_2H_4), analizada en la sección 10.5, excepto porque en este caso hay seis orbitales $2p_z$ que no participaron en la hibridación, en una distribución cíclica.

Debido a su orientación y forma semejantes, cada orbital $2p_z$ se solapa con otros dos, uno de cada átomo de carbono adyacente. De acuerdo con las reglas mostradas en la página 401, la interacción de seis orbitales $2p_z$ conduce a la formación de seis orbitales moleculares pi, de los cuales tres son de enlace y tres de antienlace. Por tanto, una molécula de benceno en su estado fundamental tiene seis electrones en los tres orbitales moleculares pi de enlace, dos electrones con los espines apareados en cada orbital (figura 10.29).

A diferencia de los orbitales moleculares pi de enlace del etileno, los del benceno forman **orbitales moleculares deslocalizados**, ya que *no están confinados entre dos átomos enlazados adyacentes, sino que en realidad están dispersos sobre tres o más átomos*.

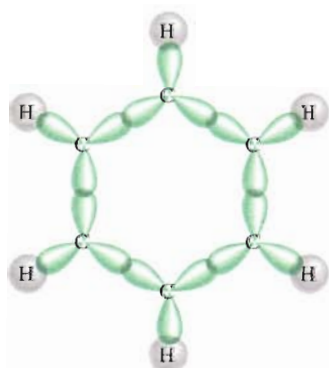


FIGURA 10.28 Formación del enlace sigma en la molécula de benceno. Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forma enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y otro enlace sigma con un átomo de hidrógeno.

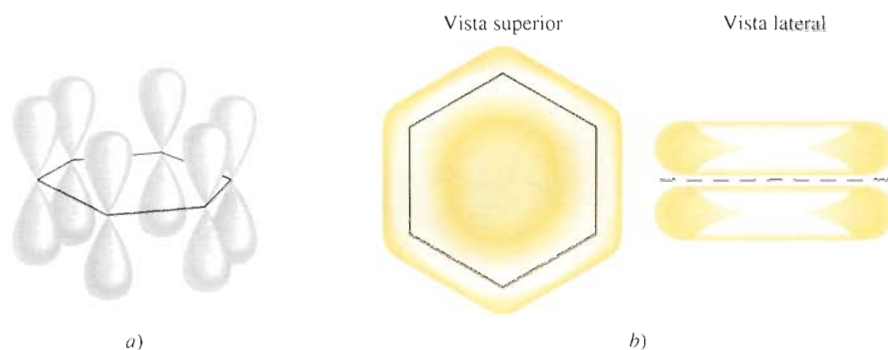


FIGURA 10.29 a) Los seis orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono en el benceno. b) El orbital molecular deslocalizado formado por el solapamiento de los orbitales $2p_z$. El orbital molecular deslocalizado posee simetría π y se localiza arriba y abajo del plano del anillo bencénico. En realidad, estos orbitales $2p_z$ se pueden combinar de seis formas diferentes formando tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. Aquí sólo se muestra el más estable.

mos. Como consecuencia, los electrones que se encuentran en cualquiera de estos tres orbitales tienen libertad para moverse alrededor del anillo bencénico. Por esta razón, la estructura del benceno algunas veces se representa como

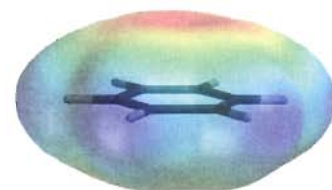


en la cual el círculo indica que los enlaces π entre los átomos de carbono no están confinados a pares individuales de átomos; más aún, la densidad de los electrones π está uniformemente distribuida en toda la molécula de benceno. En el diagrama simplificado no se muestran los átomos de carbono ni de hidrógeno.

Ahora es posible afirmar que cada enlace carbono-carbono en el benceno contiene un enlace sigma y un enlace π "parcial". Como consecuencia, el orden de enlace entre cualquier par de átomos de carbono adyacentes es entre 1 y 2. Así, la teoría del orbital molecular ofrece una alternativa para la propuesta de la resonancia, que se basa en la teoría de enlace valencia. (Las estructuras resonantes del benceno se muestran en la página 350.)

El ion carbonato

Los compuestos cíclicos como el benceno no son los únicos con orbitales moleculares deslocalizados. Analice los enlaces en el ion carbonato (CO_3^{2-}). El modelo RPECV predice una geometría trigonal plana para el ion carbonato, semejante a la del BF_3 . La estructura plana del ion carbonato se puede explicar suponiendo que el átomo de carbono tiene hibridación sp^2 . El átomo de C forma enlaces sigma con tres átomos de O. Así, el orbital $2p_z$ del átomo de C, que no intervino en la hibridación, puede solaparse simultáneamente con los orbitales $2p_z$ de los tres átomos de O (figura 10.30). El resultado es un orbital



Densidad electrónica (en color rojo) arriba y abajo del plano de la molécula de benceno. Por simplificación, sólo se muestra el esqueleto de la molécula.

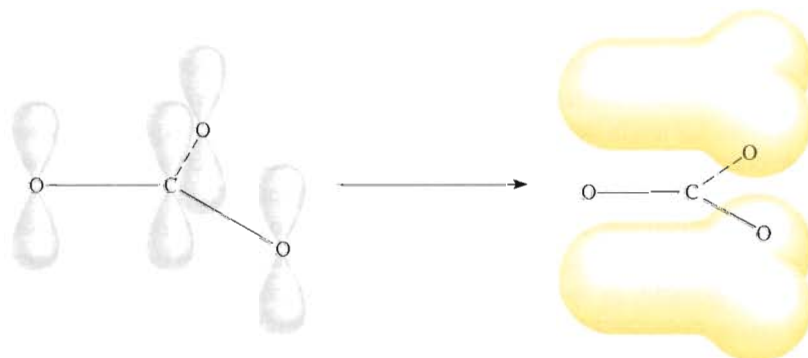


FIGURA 10.30 Enlace en el ion carbonato. El átomo de carbono forma tres enlaces sigma con los tres átomos de oxígeno. Además, los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno se solapan para formar orbitales moleculares deslocalizados, de manera que también hay un enlace parcial π entre el átomo de carbono y los tres átomos de oxígeno.

La química en acción

El buckyball ¿algún otro?

En 1985, los químicos de la Universidad Rice, en Texas, utilizaron un rayo láser de alta energía para producir la evaporación del grafito en un intento por crear moléculas poco comunes que se creía existían en el espacio interestelar. La espectrometría de masas reveló que uno de los productos era una especie desconocida de fórmula C_{60} . Debido a su tamaño y al hecho de que era de carbono puro, esta molécula tenía una forma extraña, en la que trabajaron varios investigadores utilizando papel, tijeras y cinta adhesiva. Posteriormente, las mediciones de espectroscopia de rayos X confirmaron que la forma de C_{60} es la de una esfera hueca con los átomos de carbono localizados en cada uno de 60 vértices. Geométricamente, el buckyball (abreviatura de "buckminsterfulereno") es la molécula con mayor simetría que se conoce. Sin embargo, a pesar de sus características únicas, su esquema de enlace se obtiene directamente. Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y tiene orbitales moleculares deslocalizados que se extienden sobre la estructura completa.

El descubrimiento del buckyball generó un gran interés en la comunidad científica. Se encontraban con un nuevo alótropo del carbono, con una geometría intrigante y con propiedades desconocidas, digno de investigación. Desde 1985 los químicos crearon una clase de *fulerenos* con 70, 76 e incluso mayor número de átomos de carbono. Más aún, se ha encontrado que el buckyball es un componente natural del hollín, y que los fulerenos C_{60} y C_{70} se encontraron en una muestra de una roca al noroeste de Rusia.

El buckyball, así como otros miembros de mayor peso, representan un concepto totalmente nuevo de arquitectura molecular, con implicaciones todavía imprevisibles. Algunos estudios han mostrado que los fulerenos y sus derivados pueden actuar como superconductores y lubricantes a altas temperaturas y también como catalizadores. Un descubrimiento fascinante,



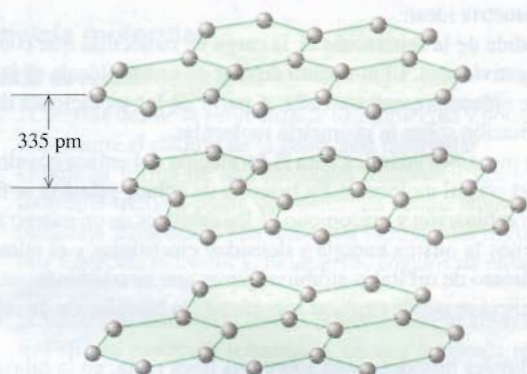
La geometría del buckyball C_{60} (izquierda) se parece a un balón de fútbol (derecha). Los científicos llegaron a esta estructura juntando recortes de papel de los hexágonos y pentágonos necesarios para acomodar 60 átomos de carbono en los puntos de intersección.

realizado en 1991 por científicos japoneses, fue la identificación de estructuras relacionadas con el buckyball. Estas moléculas tienen cientos de nanómetros de longitud y presentan una forma tubular con una cavidad interna aproximada de 15 nanómetros de diámetro. Las moléculas de los "buckytubos" o "nanotubos" (así denominados por su tamaño) presentan cualquiera de dos estructuras diferentes. Una de ellas es una placa sencilla de grafito que termina, en ambos extremos, con una especie de buckyball truncado. La otra es un tubo en espiral que tiene entre 2 y 30 capas parecidas al grafito. Los buckytubos son bastante más fuertes que los alambres de acero de dimensiones semejantes y algún día se podrán utilizar para la fabricación de bicicletas ultraligeras, en el recubrimiento de los motores de las naves espaciales y para raquetas de tenis. También servirán como moldes para la fabricación de alambres metálicos muy delgados que se utilizan en circuitos microscópicos integrados, o como "envases" para el almacenamiento de moléculas.

Como primera aplicación biológica del buckyball, los químicos de la Universidad de California, en San

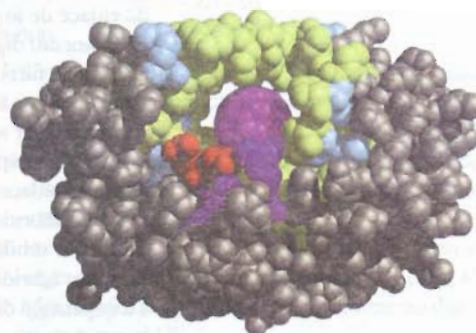
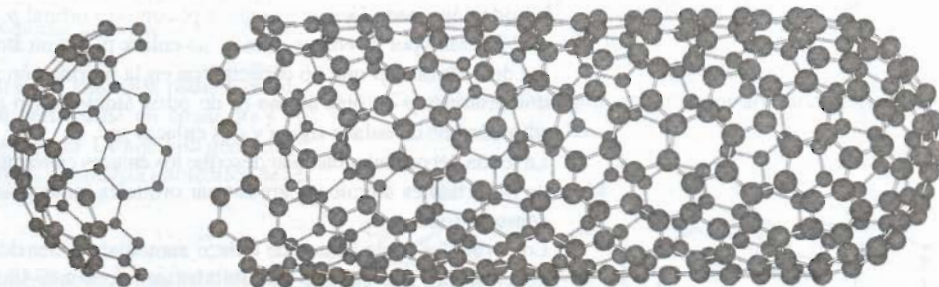
molecular deslocalizado que se extiende sobre los cuatro núcleos de tal forma que la densidad electrónica (y por tanto el orden de enlace) en todos los enlaces carbono-oxígeno son iguales. La teoría del orbital molecular proporciona una explicación alternativa aceptable con respecto a las propiedades del ion carbonato en comparación con las estructuras resonantes del ion que se mostraron en la página 349.

Se debe observar que las moléculas con orbitales moleculares deslocalizados por lo general son más estables que las que tienen orbitales moleculares que sólo abarcan dos átomos. Por ejemplo, la molécula de benceno, que contiene orbitales moleculares deslocalizados, es químicamente menos reactiva (y por tanto más estable) que las moléculas que contienen enlaces $C=C$ "localizados", como es el caso del etileno.



El grafito está formado por capas de anillos de carbono de seis miembros.

La estructura de un buckytubo consiste en una sola capa de átomos de carbono. Observe que la "tapa" de buckyball truncada, que se ha separado del resto del buckytubo en esta vista, tiene una estructura diferente a la porción cilíndrica del tubo, que es semejante al grafito. Los químicos han desarrollado formas de abrir la tapa para colocar otras moléculas dentro del tubo.



Modelo generado por computadora que muestra el sitio de unión de un derivado del buckyball con la proteasa de VIH que normalmente se une con la proteína necesaria para la reproducción del VIH. La estructura del buckyball (en color púrpura) se une fuertemente al sitio activo y evita que la enzima lleve a cabo su función.

Francisco y Santa Bárbara, descubrieron, en 1993, que puede ayudar en el diseño de fármacos para el tratamiento del SIDA. El virus de inmunodeficiencia humana (VIH) que causa el SIDA, se reproduce sintetizando una proteína de cadena larga que la enzima VIH-proteasa corta en pequeños segmentos. Entonces, una forma de detener el SIDA podría ser desactivando dicha enzima. Cuando los químicos hicieron reaccionar un derivado del buckyball, soluble en agua, con VIH-

proteasa, encontraron que se une a la porción de la enzima que causa la ruptura de la proteína reproductiva y, por tanto, evita la reproducción del virus VIH. Como consecuencia, el virus ya no pudo infectar más células humanas, a nivel laboratorio. El buckyball, por sí mismo, no es propiamente un fármaco para utilizarse contra el SIDA debido a sus efectos colaterales y otras dificultades, pero sí proporciona un modelo para el desarrollo de dichos fármacos.

Ecuaciones clave

- $\mu = Q \times r$ (10.1) Expresión del momento dipolar en términos de carga (Q) y distancia de separación entre las cargas (r).
- orden de enlace $= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{número de electrones} \\ \text{en los OM de enlace} \end{array} - \begin{array}{l} \text{número de electrones} \\ \text{en los OM de antienlace} \end{array} \right)$ (10.2)

Resumen de hechos y conceptos

1. El modelo de RPECV que predice la geometría molecular se basa en la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia se repelen entre sí y tienden a permanecer lo más separados posible.

2. De acuerdo con el modelo de RPECV, la geometría molecular se puede predecir a partir del número de pares de electrones de enlace y de pares libres. Los pares libres repelen a otros pares con más fuerza que los pares enlazantes, lo que provoca una distorsión de los ángulos de enlace de lo que sería la geometría ideal.
3. El momento dipolar es una medida de la separación de la carga en moléculas que contienen átomos de diferentes electronegatividades. El momento dipolar de una molécula es la resultante de todos los momentos de enlace presentes en ella. A partir de las mediciones del momento dipolar se obtiene información sobre la geometría molecular.
4. Existen dos explicaciones de la mecánica cuántica para la formación del enlace covalente: la teoría de enlace valencia y la del orbital molecular. En la teoría de enlace valencia se forman orbitales híbridos mediante la combinación y reacomodo de los orbitales de un mismo átomo. Todos los orbitales híbridos tienen la misma energía y densidad electrónica y el número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan.
5. La expansión de la capa de valencia se puede explicar suponiendo la hibridación de orbitales *s*, *p* y *d*.
6. En la hibridación *sp* los dos orbitales híbridos están sobre una línea recta; en la hibridación *sp²*, los tres orbitales híbridos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo; en la hibridación *sp³*, los cuatro orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro; en la hibridación *sp³d*, los cinco orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal; en la hibridación *sp³d²*, los seis orbitales híbridos apuntan hacia los vértices de un octaedro.
7. En un átomo con hibridación *sp²* (por ejemplo, el carbono) el orbital *p* que no participó en la hibridación puede formar un enlace pi con otro orbital *p*. Un doble enlace carbono-carbono está formado por un enlace sigma y un enlace pi. En un átomo de carbono con hibridación *sp*, los dos orbitales *p* que no participaron en la hibridación pueden formar dos enlaces pi, con dos orbitales *p* de otro átomo (o de otros átomos). Un triple enlace carbono-carbono está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.
8. La teoría del orbital molecular describe los enlaces en términos de la combinación y reacomodo de los orbitales atómicos para formar orbitales moleculares que se asocian con la molécula como un todo.
9. Los orbitales moleculares de enlace aumentan la densidad electrónica entre los núcleos y tienen menor energía que los orbitales atómicos individuales. Los orbitales moleculares de antienlace presentan una región de densidad electrónica cero entre los núcleos y tienen un nivel de energía mayor que los orbitales atómicos individuales.
10. Para los orbitales moleculares se escriben las configuraciones electrónicas de la misma forma que para los orbitales atómicos, llenándolos con electrones en orden creciente de niveles de energía. El número de orbitales moleculares siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. El principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund gobiernan el llenado de los orbitales moleculares.
11. Las moléculas son estables si el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace es mayor que el número de electrones en los orbitales moleculares de antienlace.
12. Los orbitales moleculares deslocalizados, en los cuales los electrones tienen libertad para moverse alrededor de toda una molécula o de un grupo de átomos, están formados por electrones de orbitales *p* de átomos adyacentes. Los orbitales moleculares deslocalizados proporcionan una alternativa a las estructuras resonantes para explicar las propiedades moleculares observadas.

Palabras clave

Capa de valencia, p. 368
 Enlace pi (enlace π), p. 394
 Enlace sigma (enlace σ),
 p. 394
 Hibridación, p. 386
 Modelo de la repulsión de los
 pares electrónicos de la

capa de valencia
 (RPECV), p. 368
 Molécula diatómica
 homonuclear, p. 402
 Molécula no polar, p. 378
 Molécula polar, p. 378
 Momento dipolar (μ), p. 378

Orbital híbrido, p. 386
 Orbital molecular de
 antienlace, p. 398
 Orbital molecular de enlace,
 p. 398
 Orbital molecular
 deslocalizado, p. 406

Orbital molecular pi, p. 400
 Orbital molecular sigma,
 p. 399
 Orbital molecular, p. 398
 Orden de enlace, p. 401

Preguntas y problemas

Geometría molecular

Preguntas de repaso

- 10.1 ¿Cómo se define la geometría de una molécula y por qué es importante el estudio de la geometría molecular?
- 10.2 Dibuje la forma de una molécula triatómica lineal, una molécula trigonal plana que contenga cuatro átomos, una molécula tetraédrica, una molécula bipiramidal trigonal y una molécula octaédrica. Indique los ángulos de enlace en cada caso.
- 10.3 ¿Cuántos átomos están unidos directamente al átomo central en una molécula tetraédrica, en una molécula bipiramidal trigonal y en una molécula octaédrica?
- 10.4 Analice las características básicas del modelo de RPECV. Explique por qué la magnitud de la repulsión disminuye en el siguiente orden: par libre-par libre > par libre-par enlazante > par enlazante-par enlazante.
- 10.5 En la distribución bipiramidal trigonal, ¿por qué un par libre ocupa una posición ecuatorial en lugar de ocupar una posición axial?
- 10.6 La geometría del CH_4 podría ser cuadrada plana, con los cuatro átomos de H en los vértices de un cuadrado y el átomo de C en el centro del mismo. Dibuje esta geometría y compare su estabilidad con la geometría tetraédrica de la molécula de CH_4 .

Problemas

- 10.7 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies, utilizando el modelo de RPECV: a) PCl_3 , b) CHCl_3 , c) SiH_4 , d) TeCl_4 .
- 10.8 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies: a) AlCl_3 , b) ZnCl_2 , c) ZnCl_4^{2-} .
- 10.9 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: a) HgBr_2 , b) N_2O (la distribución de los átomos es NNO), c) SCN^- (la distribución de los átomos es SCN).
- 10.10 Prediga la geometría de los siguientes iones: a) NH_4^+ , b) NH_2^- , c) CO_3^{2-} , d) ICl_2^- , e) ICl_4^- , f) AlH_4^- , g) SnCl_5^- , h) H_3O^+ , i) BeF_4^{2-} .
- 10.11 Describa la geometría alrededor de cada uno de los tres átomos centrales en la molécula CH_3COOH .
- 10.12 ¿Cuáles de las siguientes especies son tetraédricas? SiCl_4 , SeF_4 , XeF_4 , Cl_4 , CdCl_4^{2-} .

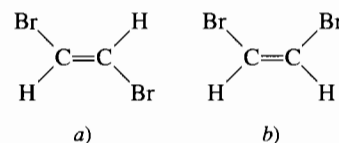
Momento dipolar

Preguntas de repaso

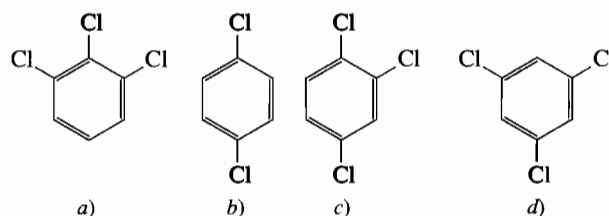
- 10.13 Defina momento dipolar. ¿Cuáles son las unidades y el símbolo para el momento dipolar?
- 10.14 ¿Cuál es la relación entre el momento dipolar y el momento de enlace? ¿Cómo es posible que una molécula con momentos de enlace sea no polar?
- 10.15 Explique por qué un átomo no puede tener un momento dipolar permanente.
- 10.16 Explique por qué los enlaces de las moléculas de hidruro de berilio (BeH_2) son polares y, sin embargo, el momento dipolar de la molécula es cero.

Problemas

- 10.17 De acuerdo con la tabla 10.3, acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O , H_2S , H_2Te , H_2Se .
- 10.18 Los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno disminuyen del HF al HI (véase la tabla 10.3). Explique esta tendencia.
- 10.19 Acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O , CBr_4 , H_2S , HF, NH_3 , CO_2 .
- 10.20 ¿La molécula de OCS tendrá un momento dipolar mayor o menor que el CS_2 ?
- 10.21 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene mayor momento dipolar?



- 10.22 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de momento dipolar:



Teoría de enlace valencia

Preguntas de repaso

- 10.23 ¿Cuál es la teoría de enlace valencia? ¿En qué se diferencia del concepto de Lewis sobre el enlace químico?
- 10.24 Utilice la teoría de enlace valencia para explicar el enlace en Cl_2 y en HCl. Muestre cómo se solapan los orbitales atómicos para formar un enlace.
- 10.25 Dibuje una curva de energía potencial para la formación del enlace en F_2 .

Hibridación

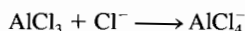
Preguntas de repaso

- 10.26 ¿Qué es la hibridación de orbitales atómicos? ¿Por qué es imposible que un átomo aislado exista en estado de hibridación?
- 10.27 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital híbrido y un orbital atómico puro? ¿Pueden participar en una hibridación dos orbitales $2p$ de un átomo para formar dos orbitales híbridos?
- 10.28 ¿Cuál es el ángulo entre dos orbitales híbridos del mismo átomo en cada uno de los siguientes casos? a) orbitales híbridos sp entre sí, b) orbitales híbridos sp^2 entre sí, c) orbitales híbridos sp^3 entre sí.

- 10.29** ¿Cómo se distingue entre un enlace sigma y un enlace pi?
10.30 ¿Cuáles de los siguientes pares de orbitales atómicos sobre átomos adyacentes se pueden solapar para formar un enlace sigma? ¿Cuáles se solapan para formar un enlace pi? ¿Cuáles no se pueden solapar (no forman enlace)? Considere que el eje *x* es el eje internuclear, es decir, es la línea que une los núcleos de los dos átomos. a) 1s y 1s, b) 1s y 2p_x, c) 2p_x y 2p_y, d) 3p_y y 3p_z, e) 2p_x y 2p_x, f) 1s y 2s.

Problemas

- 10.31** Describa el esquema de enlace de la molécula de AsH₃ en términos de hibridación.
10.32 ¿Cuál es la hibridación del Si en SiH₄ y en H₃Si—SiH₃?
10.33 Describa el cambio de hibridación (de haberlo) del átomo de Al en la siguiente reacción:

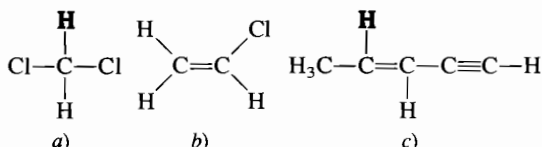


- 10.34** Considere la reacción

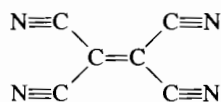


Describa los cambios de hibridación (de haberlos) de los átomos de B y N que resultan de la reacción.

- 10.35** ¿Cuáles orbitales híbridos utiliza el átomo de nitrógeno en cada una de las siguientes especies? a) NH₃, b) H₂N—NH₂, c) NO₃.
10.36 ¿Cuáles son los orbitales híbridos de los átomos de carbono en las siguientes moléculas?
 a) H₃C—CH₃
 b) H₃C—CH=CH₂
 c) CH₃—C≡C—CH₂OH
 d) CH₃CH=O
 e) CH₃COOH
10.37 Especifique qué orbitales híbridos utiliza el átomo de carbono en cada una de las siguientes especies: a) CO, b) CO₂, c) CN⁻.
10.38 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de N en el ion azida, N₃⁻? (Distribución de los átomos: NNN.)
10.39 La molécula de aleno H₂C=C=CH₂ es lineal (los tres átomos de C están en línea recta). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de carbono? Dibuje un diagrama que muestre la formación de los enlaces sigma y los enlaces pi en el aleno.
10.40 Describa la hibridación del fósforo en el PF₅.
10.41 ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en cada una de las siguientes moléculas?



- 10.42** ¿Cuántos enlaces pi y cuántos enlaces sigma hay en la molécula de tetracianoetileno?



Teoría del orbital molecular

Preguntas de repaso

- 10.43** ¿Cuál es la teoría del orbital molecular? ¿En qué se diferencia de la teoría de enlace valencia?
10.44 Defina los siguientes términos: orbital molecular de enlace, orbital molecular de antienlace, orbital molecular pi, orbital molecular sigma.
10.45 Dibuje un esquema de la forma de los siguientes orbitales moleculares: σ_{1s}, σ_{1s}^{*}, π_{2p} y π_{2p}^{*}. ¿Cómo son sus energías comparadas?
10.46 Explique el significado del orden de enlace. ¿Puede utilizarse dicho orden para hacer comparaciones cuantitativas de las fuerzas de los enlaces químicos?

Problemas

- 10.47** Explique, en términos del orbital molecular, los cambios en la distancia internuclear H—H que ocurren cuando el H₂ molecular se ioniza, primero a H₂⁺ y después a H₂²⁺.
10.48 La formación de H₂ a partir de sus átomos es un proceso energéticamente favorable. Sin embargo, estadísticamente la probabilidad de que dos átomos de H reaccionen es menor al 100%. Aparte de la consideración energética, ¿cómo podría explicarse esta observación, basándose en los espines de los electrones de los dos átomos de H?
10.49 Dibuje un diagrama de los niveles de energía de orbitales moleculares para cada una de las siguientes especies: He₂, HHe, He₂⁺. Compare sus estabildades relativas en función de orden de enlace. (Considere el HHe como una molécula diatómica con tres electrones.)
10.50 Acomode las siguientes especies en orden de estabilidad creciente: Li₂, Li₂⁺, Li₂⁻. Justifique la elección con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares.
10.51 Utilice la teoría del orbital molecular para explicar por qué no existe la molécula de Be₂.
10.52 Explique en términos de la teoría del orbital molecular, ¿cuál de las siguientes especies tiene una longitud de enlace mayor, B₂ o B₂⁺?
10.53 El acetileno (C₂H₂) tiene tendencia a perder dos protones (H⁺) y formar el ion carburo (C₂²⁻), el cual está presente en numerosos compuestos iónicos, como CaC₂ y MgC₂. Describa el esquema de enlace en el ion C₂²⁻ en términos de la teoría del orbital molecular. Compare el orden de enlace del C₂²⁻ con el del C₂.
10.54 Compare la teoría de Lewis y la teoría del orbital molecular para el estudio de la molécula de oxígeno.
10.55 Explique por qué el orden de enlace de N₂ es mayor que el orden de enlace de N₂⁺, y sin embargo el orden de enlace de O₂ es menor que el de O₂⁺.
10.56 Compare las estabildades relativas de las siguientes especies e indique sus propiedades magnéticas (es decir, si son diamagnéticas o paramagnéticas): O₂, O₂⁺, O₂⁻ (ion superóxido), O₂²⁻ (ion peróxido).
10.57 Utilice la teoría del orbital molecular para comparar las estabildades relativas de F₂ y F₂⁺.
10.58 Un enlace sencillo casi siempre es un enlace sigma, y un doble enlace casi siempre está formado por un enlace sigma y un enlace pi. Existen pocas excepciones para esta regla.

Demuestre que las moléculas de B_2 y de C_2 constituyen ejemplos de estas excepciones.

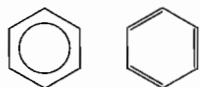
Orbitales moleculares deslocalizados

Preguntas de repaso

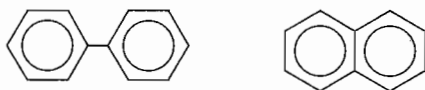
- 10.59** ¿En qué se diferencia un orbital molecular deslocalizado de un orbital molecular como el que se encuentra en H_2 o en C_2H_4 ? ¿Cuáles deben ser las condiciones mínimas (por ejemplo, número de átomos y tipos de orbitales) para formar un orbital molecular deslocalizado?
- 10.60** En el capítulo 9 se vio que el concepto de resonancia es útil para el estudio de especies como la molécula de benceno y el ion carbonato. ¿Cómo analiza estas especies la teoría del orbital molecular?

Problemas

- 10.61** Tanto el etileno (C_2H_4) como el benceno (C_6H_6) contienen enlaces $C=C$. La reactividad del etileno es mayor que la del benceno. Por ejemplo, el etileno reacciona rápidamente con bromo molecular, mientras que el benceno normalmente es inerte frente al bromo molecular y a muchos otros compuestos. Explique esta diferencia en reactividad.
- 10.62** Explique por qué el símbolo de la izquierda representa mejor las moléculas de benceno que el de la derecha.



- 10.63** Determine cuál de las siguientes moléculas tiene un orbital más deslocalizado y justifique la elección.



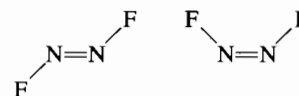
(Sugerencia: ambas moléculas contienen dos anillos bencénicos. En el naftaleno, los dos anillos están fusionados. En el bifenilo los dos anillos están unidos a través de un enlace sencillo en torno al cual pueden girar ambos anillos.)

- 10.64** El fluoruro de nitrilo (FNO_2) es muy reactivo químicamente. Los átomos de flúor y de oxígeno están unidos al átomo de nitrógeno. a) Escriba la estructura de Lewis para el FNO_2 . b) Indique la hibridación del átomo de nitrógeno. c) Describa el enlace en términos de la teoría del orbital molecular. ¿Dónde se espera que se formen orbitales moleculares deslocalizados?
- 10.65** Describa el enlace en el ion nitrato NO_3^- en términos de orbitales moleculares deslocalizados.
- 10.66** ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de O en el O_3 ? Describa el enlace en el O_3 en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

Problemas adicionales

- 10.67** ¿Cuál de las siguientes especies no es probable que tenga forma tetraédrica? a) $SiBr_4$, b) NF_4^+ , c) SF_4 , d) $BeCl_4^{2-}$, e) BF_4 , f) $AlCl_4$.
- 10.68** Dibuje la estructura de Lewis del bromuro de mercurio(II). ¿Es una molécula lineal o angular? ¿Cómo se puede establecer su geometría?

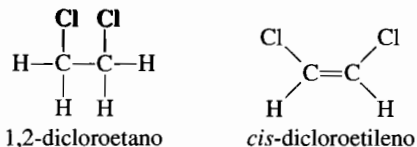
- 10.69** Dibuje un esquema de los momentos de enlace y el momento dipolar resultante para las siguientes moléculas: H_2O , PCl_3 , XeF_4 , PCl_5 , SF_6 .
- 10.70** A pesar de que tanto el carbono como el silicio pertenecen al grupo 4A, casi no se conocen enlaces $Si=Si$. Explique la inestabilidad, en general, de los dobles enlaces silicio-silicio. (Sugerencia: compare los radios atómicos del C y del Si en la figura 8.5. ¿Cuál es el efecto que tiene el mayor tamaño sobre la formación de los enlaces pi?)
- 10.71** Prediga la geometría del dicloruro de azufre (SCl_2) así como la hibridación del átomo de azufre.
- 10.72** El pentafluoruro de antimonio, SbF_5 , reacciona con XeF_4 y con XeF_6 para formar los compuestos iónicos $XeF_3^+SbF_6^-$ y $XeF_5^+SbF_6^-$. Describa la geometría de los cationes y de los aniones en estos dos compuestos.
- 10.73** Dibuje la estructura de Lewis y proporcione la información que se solicita para cada una de las siguientes moléculas: a) BF_3 . ¿Forma plana o no? b) ClO_3^- . ¿Forma plana o no? c) H_2O . Muestre la dirección resultante del momento dipolar. d) OF_2 . ¿Es una molécula polar o no polar? e) NO_2 . Proponga el ángulo del enlace ONO.
- 10.74** Prediga los ángulos de enlace de las siguientes moléculas: a) $BeCl_2$, b) BCl_3 , c) CCl_4 , d) CH_3Cl , e) Hg_2Cl_2 (distribución de los átomos: $ClHgHgCl$), f) $SnCl_2$, g) H_2O_2 , h) SnH_4 .
- 10.75** Compare brevemente la propuesta del modelo de RPECV y de la hibridación para el estudio de la geometría molecular.
- 10.76** Describa el estado de hibridación del arsénico en el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).
- 10.77** Dibuje las estructuras de Lewis y proporcione la información que se solicita para las siguientes especies: a) SO_3 . ¿Es una molécula polar o no polar? b) PF_3 . ¿Es una molécula polar o no polar? c) F_3SiH . Muestre la dirección de la resultante del momento dipolar. d) SiH_3^- . ¿Tiene forma plana o piramidal? e) Br_2CH_2 . ¿Es una molécula polar o no polar?
- 10.78** ¿Cuáles de las siguientes moléculas son lineales? ICl_2 , IF_2^+ , OF_2 , SnI_2 , $CdBr_2$.
- 10.79** Dibuje la estructura de Lewis del ion $BeCl_4^{2-}$. Prediga su geometría y describa el estado de hibridación del átomo de Be.
- 10.80** La molécula de N_2F_2 puede existir en alguna de las dos siguientes formas:



- a) ¿Cuál es la hibridación del N en la molécula?
b) ¿Cuál estructura tiene momento dipolar?
- 10.81** El ciclopropano (C_3H_6) tiene forma de triángulo con un átomo de C unido a dos átomos de H y a otros dos átomos de C en cada vértice. El cubano (C_8H_8) tiene forma de cubo con un átomo de C unido a un átomo de H y a otros tres átomos de C en cada vértice. a) Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas. b) Compare los ángulos CCC de estas moléculas con el que se predice para un átomo de C con

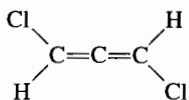
hibridación sp^3 . c) ¿Se esperaría que fuera fácil obtener estas moléculas?

- 10.82 El compuesto 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) es no polar, mientras que el *cis*-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tiene un momento dipolar:



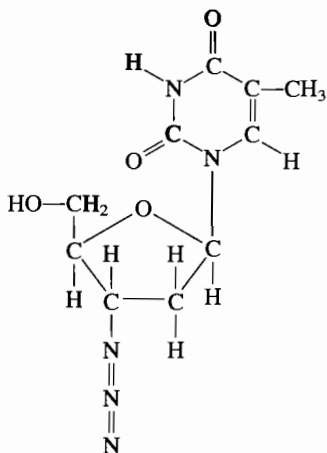
La razón de esta diferencia es que los grupos unidos por enlaces sencillos pueden girar con respecto a cada uno, pero no hay rotación entre los grupos unidos por dobles enlaces. Con base en consideraciones de enlace, explique por qué hay rotación en el 1,2-dicloroetano pero no en el *cis*-1,2-dicloroetileno.

- 10.83 ¿La siguiente molécula tiene momento dipolar?

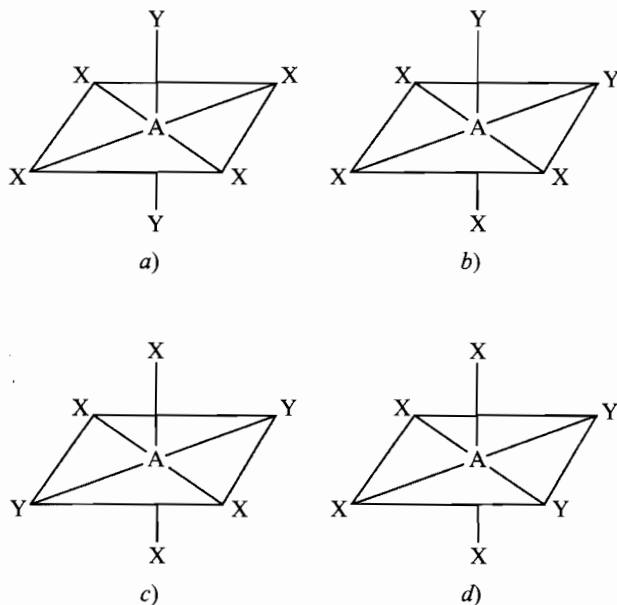


(Sugerencia: véase la respuesta del problema 10.39.)

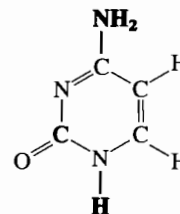
- 10.84 Los llamados gases de invernadero, que contribuyen al calentamiento global, tienen un momento dipolar o bien pueden tener forma angular o tener una forma distorsionada que tenga un momento dipolar. ¿Cuáles de los siguientes son gases de invernadero? N_2 , O_2 , O_3 , CO , CO_2 , NO_2 , N_2O , CH_4 , $CFCl_3$.
- 10.85 Explique por qué el ángulo de enlace del SO_2 es muy cercano a 120° , a pesar de que hay un par libre sobre el S.
- 10.86 La 3'-azido-3'-desoxitimidina, comúnmente conocida como AZT, es uno de los fármacos empleados para el tratamiento del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y de N en esta molécula?



- 10.87 Las siguientes moléculas (AX_4Y_2) tienen geometría octaédrica. Agrupe las moléculas que son equivalentes entre sí.



- 10.88 Los compuestos tetracloruro de carbono (CCl_4) y tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) son semejantes en geometría y en hibridación. Sin embargo, el CCl_4 no reacciona con agua mientras que el $SiCl_4$ sí. Explique la diferencia en su reactividad química. (Sugerencia: se cree que el primer paso de la reacción es la adición de una molécula de agua al átomo de Si en el $SiCl_4$.)
- 10.89 Escriba la configuración electrónica del B_2 en estado fundamental. ¿Es una molécula diamagnética o paramagnética?
- 10.90 ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y N en esta molécula?



- 10.91 Utilice la teoría del orbital molecular para explicar la diferencia entre las energías de enlace de F_2 y F_2^- (véase el problema 9.108).
- 10.92 Después de leer la sección de La química en acción de la página 382, responda las siguientes preguntas: a) Si se desea asar una carne (de res o de cordero), ¿sería preferible utilizar un horno de microondas o uno convencional? b) El radar es una forma de localizar un objeto midiendo la dirección y el tiempo que tarda en regresar el eco desde el objeto hasta la fuente de microondas. ¿Podría funcionar el

radar si las moléculas de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono fueran moléculas polares? c) Durante las pruebas iniciales del radar, en el canal inglés, durante la Segunda Guerra Mundial, los resultados no fueron concluyentes a pesar de que el equipo no funcionaba mal. ¿Por qué? (*Sugerencia*: en dicha región el clima por lo regular está brumoso.)

- 10.93** Todas las geometrías analizadas en este capítulo conducen fácilmente a la elucidación de los ángulos de enlace. El tetraedro constituye una excepción porque es difícil visualizar sus ángulos de enlace. Considere la molécula de CCl_4 , que tiene una geometría tetraédrica y es no polar. Suponiendo que el momento de un enlace C—Cl en particular es igual a la resultante de los otros tres momentos de enlace C—Cl en direcciones opuestas, demuestre que todos los ángulos de enlace son iguales a 109.5° .
- 10.94** Consulte la tabla 9.4 y explique por qué la energía de disociación de enlace del Cl_2 es mayor que la del F_2 . (*Sugerencia*: las longitudes de enlace de F_2 y de Cl_2 son 142 pm y 199 pm, respectivamente.)
- 10.95** Utilice la teoría del orbital molecular para explicar el enlace en el ion azida (N_3^-). (La distribución de los átomos es NNN.)
- 10.96** Es posible calcular el carácter iónico del enlace de una molécula diatómica con la fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

donde μ es el momento dipolar medido experimentalmente (en C m), e es la carga electrónica y d la longitud del enlace, en metros. (La cantidad ed el momento dipolar hipotético para el caso en el que se complete la transferencia de un electrón desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo.) Si el momento dipolar y la longitud de enlace del HF son 1.92 D y 91.7 pm, respectivamente, calcule el porcentaje de carácter iónico de la molécula.

- 10.97** Se sabe que sólo existe una de las dos moléculas siguientes que contienen átomos de C y de H. ¿Cuál de ellas es? Explique la elección.



Los átomos de C están en los vértices y los de H no se muestran.

Respuestas a los ejercicios

10.1 a) Tetraédrica, b) lineal, c) trigonal plana. **10.2** No. **10.3** a) sp^3 , b) sp^2 . **10.4** sp^3d^2 . **10.5** El átomo de C tiene hibridación sp . Forma un enlace sigma con el átomo de H y otro enlace sigma con el átomo de N. Los dos orbitales p del C que no participaron en la hibridación se utilizan para formar dos enlaces pi con el átomo de N. El par libre del átomo de N se localiza en el orbital sp . **10.6** F_2^- .