

UNIDAD VI

ORBITALES MOLECULARES

En esta parte del curso estudiaremos la teoría de orbitales moleculares (OM) que nos da una descripción de los niveles electrónicos de las moléculas. Esta teoría es un modelo covalente que asocia los electrones de valencia de una molécula a los OM construidos por combinación lineal de los orbitales atómicos (OA).

6.1 Moléculas diatómicas

Consideremos la molécula de hidrógeno, H_2 . Podemos considerar que antes de su formación los dos átomos se encuentran alejados y descritos por su función de onda respectiva, por ejemplo la 1s:

$$C_A \psi_{1s}^A, C_B \psi_{1s}^B \quad (6.1)$$

donde C_A, C_B son los factores de normalización de las funciones de onda.

Recordemos que la probabilidad de encontrar al electrón es proporcional al cuadrado de la función:

$$\text{prob} = C_A^2 (\psi_A\{1s\})^2 + C_B^2 (\psi_B\{1s\})^2 \quad (6.2)$$

Una vez que la molécula se forma, la teoría de OM la describe por la combinación lineal de los OA:

$$\psi\{\text{OM}\} = C_A \psi_A\{1s\} + C_B \psi_B\{1s\} \quad (6.3)$$

como la molécula es simétrica tendremos que

$$|C_A| = |C_B|, \text{ que nos da las posibilidades}$$

$$C_A = C_B, C_A = -C_B \quad (6.4)$$

que nos permite formar dos funciones de onda para la descripción de la molécula:

$$\sigma = C (\psi\{1s\}^A + \psi\{1s\}^B) \quad (6.5)$$

$$\sigma^* = C (\psi\{1s\}^A - \psi\{1s\}^B) \quad (6.6)$$

Si se grafican σ^2 , $(\sigma^*)^2$ se compara con la ecuación (6.2) veremos que en el primer caso la probabilidad de encontrar al electrón se incrementa en la zona internuclear, mientras que se disminuye en el segundo caso. Al primer OM, ecuación (5) se le llama enlazante y al segundo, ecuación (6.6), antienlazante.

6.2 Energía de los OM

Un diagrama de OM constituye la representación de los niveles energéticos de la molécula. El número de OM formados es igual al número de OA que interactúan. La posición relativa de los OM depende de las energías de los OA iniciales. En el caso del H_2 como los dos OA son idénticos, los dos OM se sitúan exactamente a la misma distancia (arriba y abajo) de los OA iniciales. En un diagrama de correlación denotamos a estas distancias por ΔE^+ , ΔE^- . Estas cantidades son proporcionales al llamado traslape ó recubrimiento.

Por ejemplo consideremos al OM descrito por

$$\varphi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 \quad (6.7)$$

Recordemos que φ^2 nos da una medida de la probabilidad de encontrar al electrón, y su integral debe estar normalizada a 1. A la integral

$$\int \{\chi_1 \chi_2 \, d\tau = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = S \quad (6.8)$$

se le denomina la integral de traslape. Por tanto en un diagrama de interacción, la separación de energía entre los dos OM es mayor si el recubrimiento es grande.

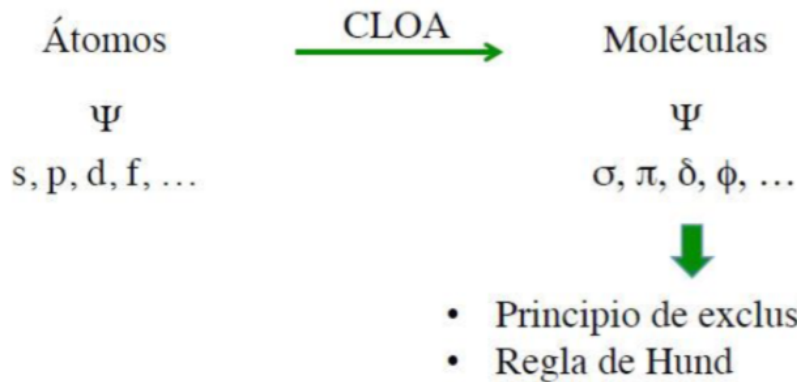
Si los OA son diferentes, caso de una molécula heteronuclear AB, el diagrama de interacción ya no es simétrico.

Los OM se llenan por orden creciente de energía. Cada OM solo puede tener dos electrones, sus espines son opuestos.

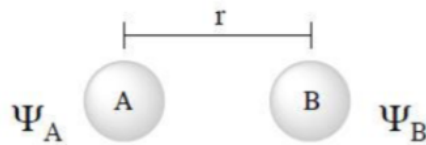
Entonces resumiendo (nótese que por simplicidad se han omitido los coeficientes de las funciones de onda)

Teoría de Orbitales Moleculares (OM)

- Se deriva de la teoría cuántica
- CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)



Para una molécula A — B, se combinan dos OA para obtener dos OM:

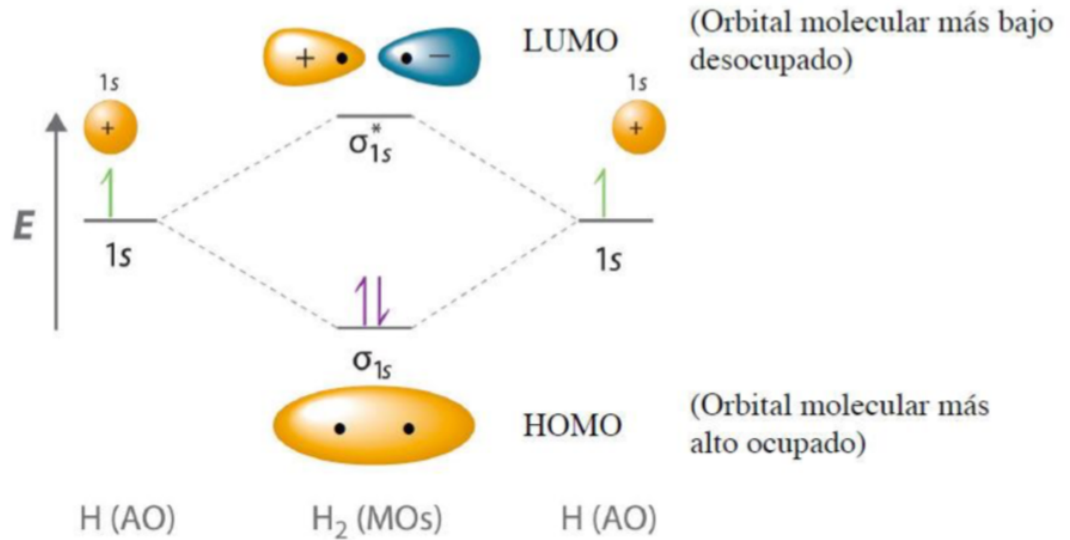


$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad \longrightarrow \quad b = \text{bonding (enlace)}$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad \longrightarrow \quad a = \text{antibonding (antienlace)}$$

Ejemplo: H₂

Diagrama de Orbitales Moleculares:

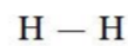


Orden de Enlace (OE):
$$OE = \frac{1}{2}(N_b - N_a)$$

N_b = número de electrones de enlace

N_a = número de electrones de antienlace

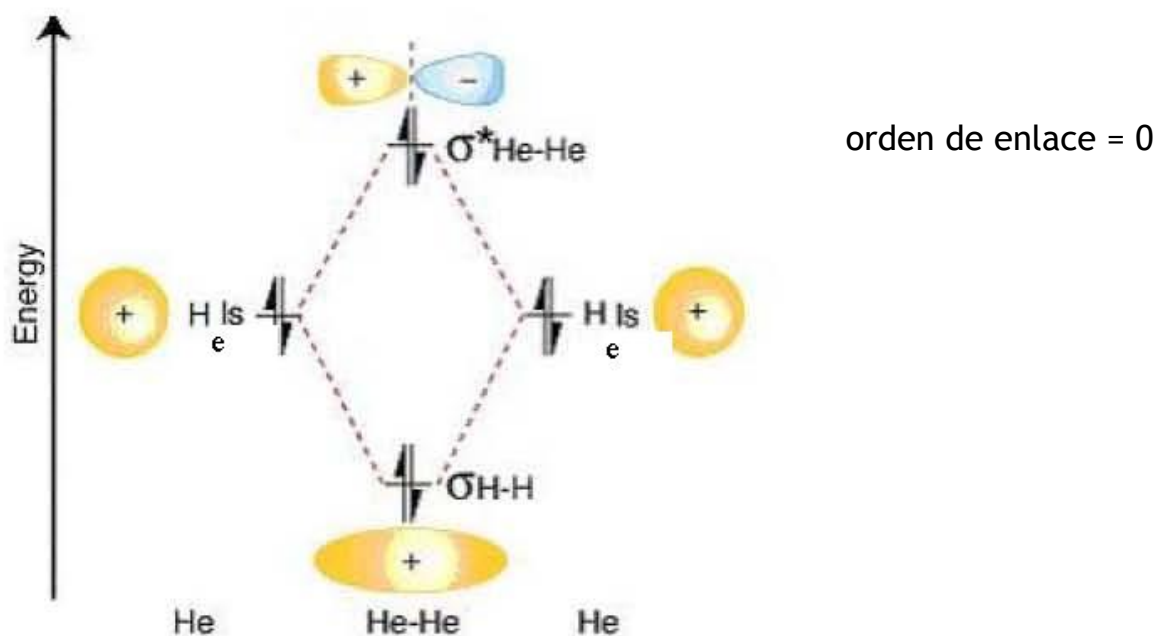
$$OE (H_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$



- De los dos OM, uno es de enlace (más baja energía) y uno es de antienlace (mayor energía)
- Los electrones entran al nivel más bajo disponible
- El número máximo de electrones en un orbital es 2 (Principio de Exclusión de Pauli)
- Los electrones siguen la regla de Hund

Ejemplo. Sistema de dos electrones (átomos diferentes): He-H^+ .

Ejemplo. Sistema de cuatro electrones: Se colocan dos electrones en el orbital enlazante y dos en el antienlazante. Pero como $\Delta E^- > \Delta E^+$, el factor desestabilizante es mayor y la molécula no es estable. Es el caso de las moléculas He_2 , HeH^+ .



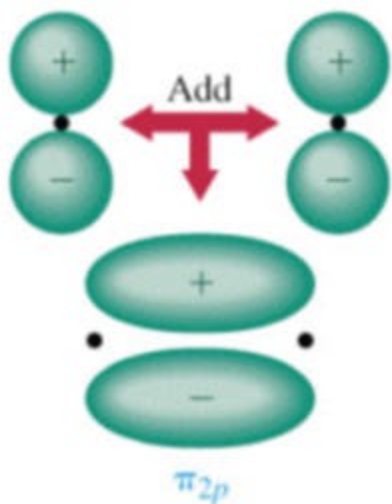
El cálculo de orden de enlace muestra que es de orden cero, que es lo que se predice dado que el He es un gas noble y no forma compuestos covalentes.

Una molécula diatómica más compleja, diboro, B_2 . Estructura electrónica, B: $1s^2 2s^2 2p^1$.

Ahora hay que considerar combinaciones de orbitales atómicos p

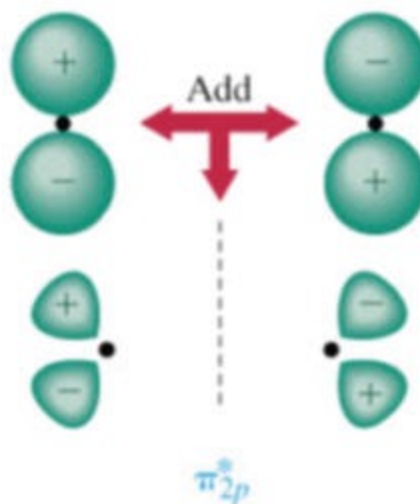
Combinando orbitales p

Formación de OM de simetría π , a partir de OA tipo p .
Solapamiento lateral



(c)

OM enlazante

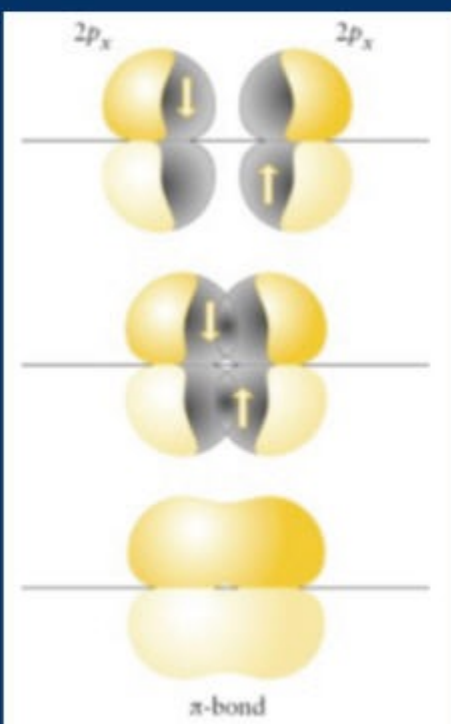


(d)

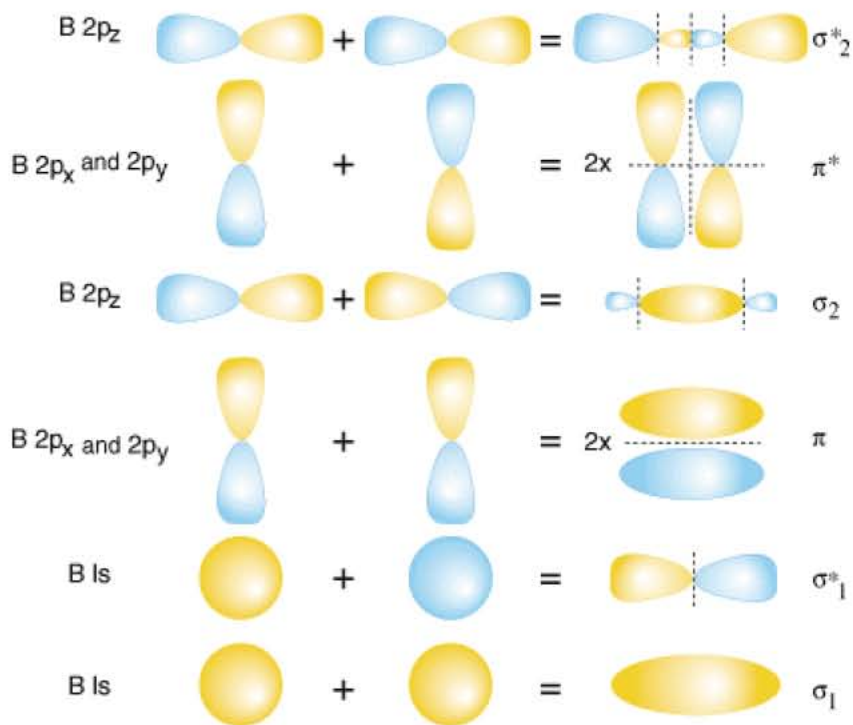
OM antienlazante

Enlaces pi

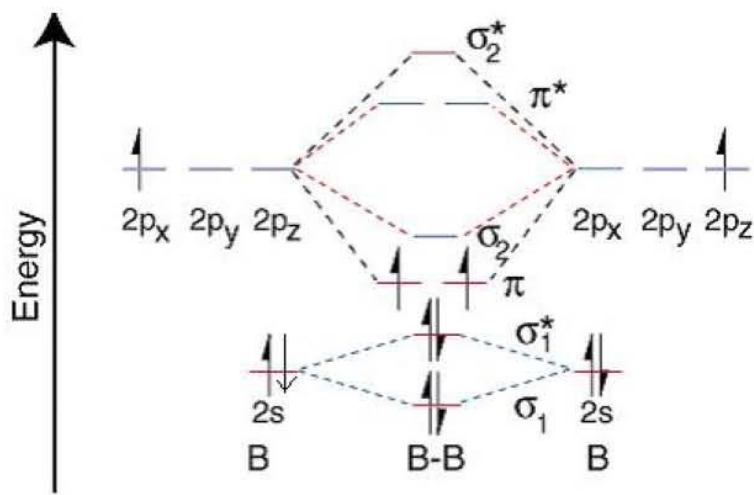
Enlace pi (π): el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos



Gran diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p, por tanto ignoramos el traslape entre estos orbitales. Los OM compuestos de los OA 2s tendrán menor energía que los compuestos por 2p.



y su diagrama de energía queda:



Un diagrama de OM **no correlacionado** se construye a partir de los OA ns, np cuyos niveles de energía no interfieren entre ellos. Los niveles energéticos de los OM resultantes siguen la secuencia:

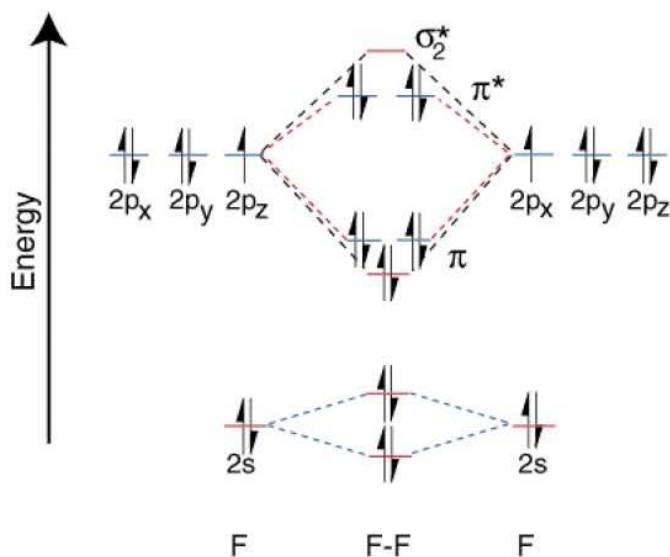
$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z, (\pi_x, \pi_y) < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

Un diagrama de OM **correlacionado** se construye a partir de los OA ns, np cuyos niveles de energía están muy próximos entre ellos. Los niveles energéticos de los OM resultantes siguen la secuencia:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < (\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

Las moléculas diatómicas homonucleares del segundo y tercer período tienen un diagrama de OM correlacionado, con excepción del O₂, F₂, Ne₂.

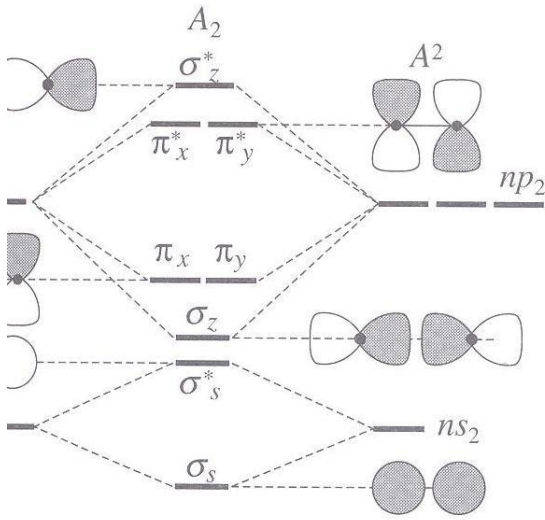
El siguiente diagrama para el F₂ es representativo de las moléculas diatómicas homonucleares con Z > 7.



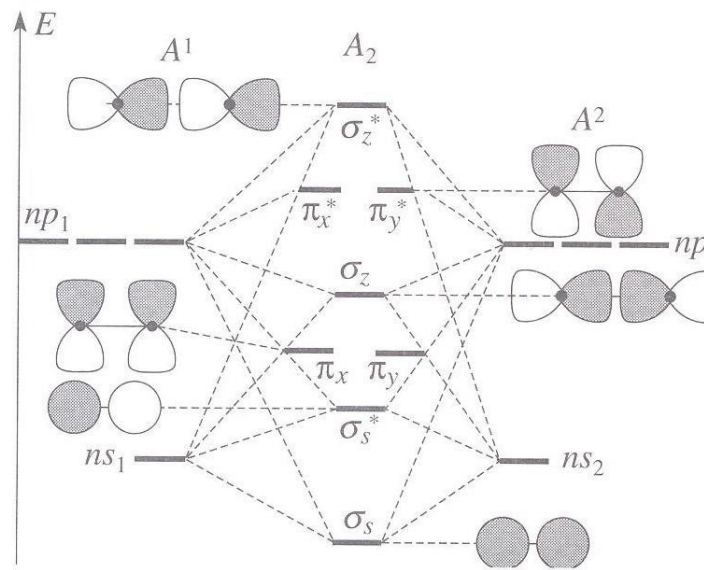
Los dos diagramas se representan entonces como :

a)

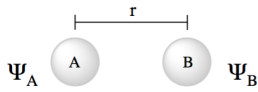
$$\sigma_s < \sigma_s^* < (\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$



b)



a) No correlado, b) correlado



$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \rightarrow$ b = bonding (enlace)
 $\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \rightarrow$ a = antibonding (antienlace)

en la figura, sombreado y no sombreado quiere decir que parte de la función de onda es positiva o negativa

Nótese la diferencia en la colocación de los niveles de energía

orden de enlace:

$$(\text{número de electrones de enlace} - \text{número de electrones en antienlace})/2$$

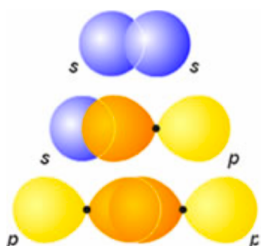
A continuación se enlistan los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del 2do. Período:

H ₂	σ_{1s}^2
He ₂	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$
Li ₂	σ_{2s}^2
Be ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$
B ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2$
C ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$
N ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_z^2$
O ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}$
F ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4}$
Ne ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4} \sigma_z^{*2}$

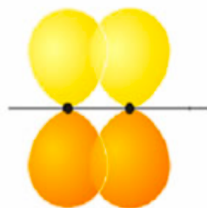
Resumiendo:

se pueden formar diferentes enlaces moleculares, debido al tipo de orbitales atómicos que participan: s, p ó d.

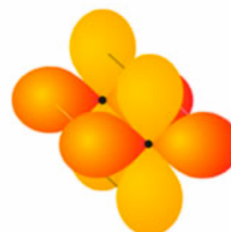
Interacciones σ , π y δ :



Interacción σ



Interacción π

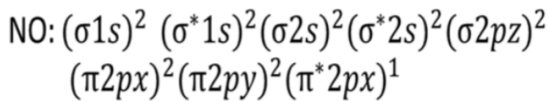


Interacción δ

El caso de moléculas diatómicas heteronucleas es análogo al de las homonucleares, solo hay que tener en cuenta la electronegatividad de los átomos, ejemplo:
monóxido de nitrógeno

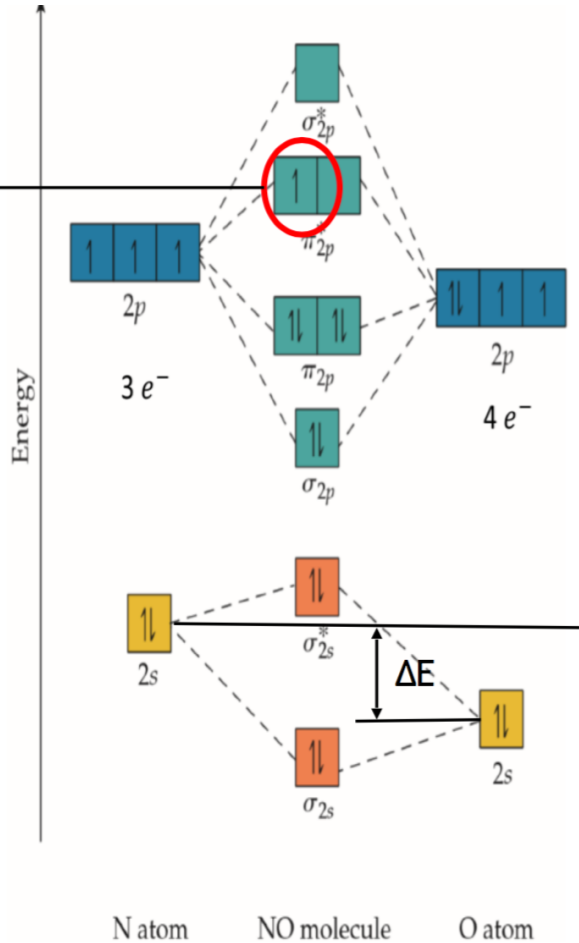
Diagrama de OM

Propiedades paramagnéticas



$$\text{Orden de enlace: } \frac{1}{2}[Nb - Na] = \frac{1}{2}[10 - 5] = 2.5$$

El electrón desapareado se ubica en el OM $(\pi^* 2px)^1$ el cual se encuentra más próximo al átomo de nitrógeno.



otro ejemplo es la molécula de CO

