

**Teoría de orbitales moleculares.** Aplicación de la Teoría de Grupos. Moléculas triatómicas lineales y angulares. Moléculas mono y bidimensionales. Moléculas poliédricas sencillas.

### Objetivos:

- ❖ Recordar los conceptos generales del enlace covalente.
- ❖ Aplicar la teoría de grupos a la construcción de OM
  - Construir del diagrama de OM para moléculas diatómicas homo y heterodinucleares.
  - Identificar HOMO y LUMO
  - Calcular el orden de enlace y relacionarlo con la longitud de enlace
- ❖ Construir el diagrama de OM para moléculas triatómicas lineales y angulares.
- ❖ Definir a que se llama TASO y su utilidad en la construcción del diagrama de OM de moléculas poliédricas sencillas.

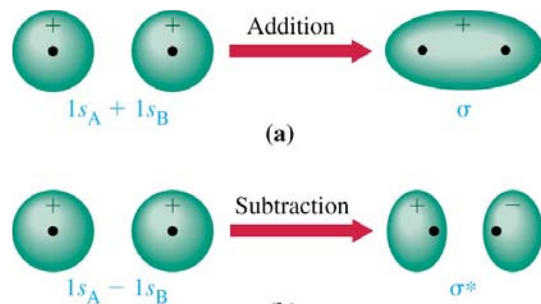
1

### ¿Cómo se combinan los átomos para formar moléculas?

En 1916 G.N. Lewis sugirió la idea *novedosa* de que los enlaces entre átomos se forman por **compartición de electrones**

El enlace covalente se explica mediante la **Teoría del Orbital Molecular** (TOM). (Bueno para moléculas sencillas, complicado para las complejas).

- ❖ Para éstas sigue siendo útil la **Teoría de Lewis**.
- ❖ La forma de las moléculas sencillas se racionaliza mediante el modelo de repulsión de electrones de la capa de valencia **RPECV**.



### Teoría de Orbitales Moleculares

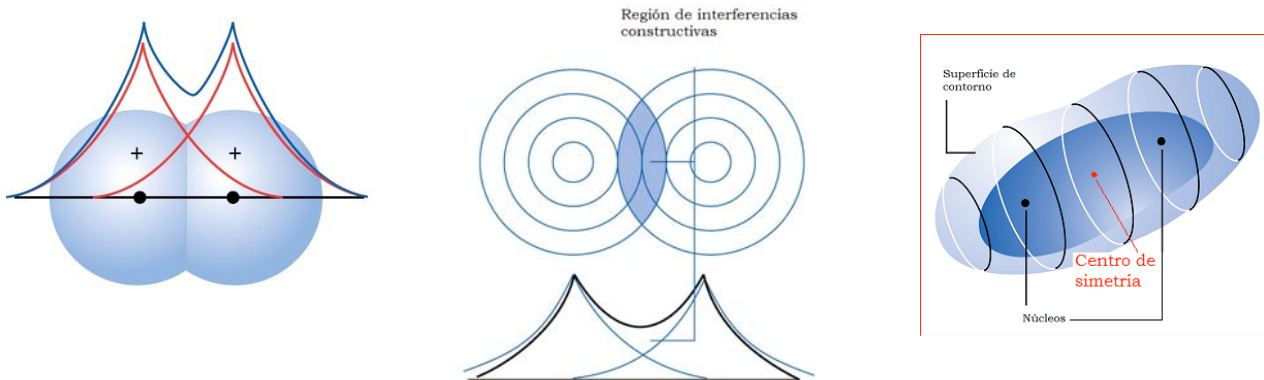
- Cuando dos átomos se aproximan, sus orbitales atómicos (OA) se mezclan formando orbitales moleculares (OM). La combinación de dichos orbitales se realiza mediante la **Combinación Lineal de los Orbitales Atómicos CLOA o LCAO**

2

### Orbital enlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear aumenta; los átomos experimentan una atracción por esa zona.

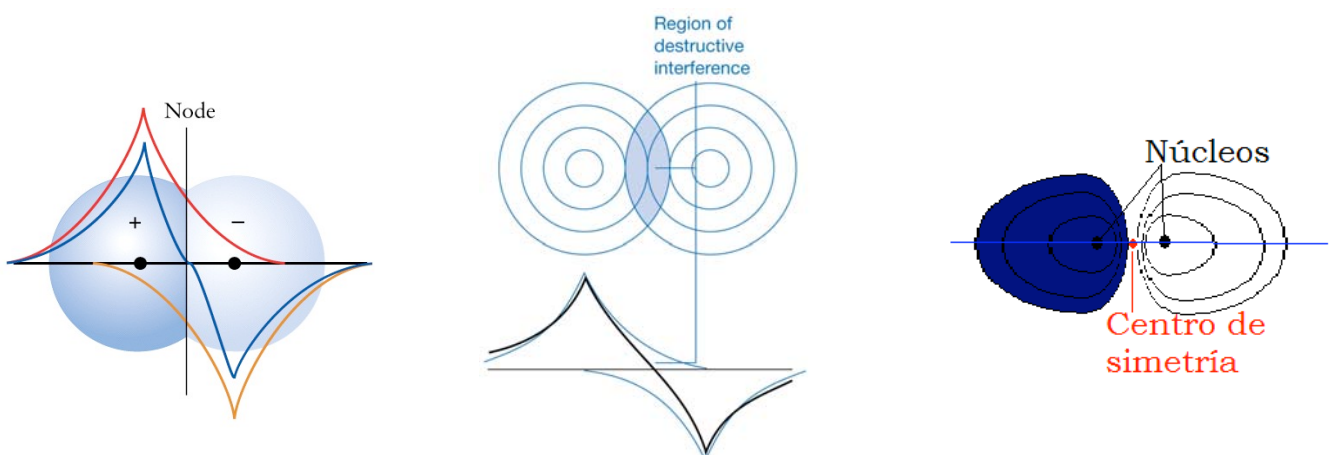
Cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan los mismos signos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (línea roja) **interfieren constructivamente** para dar lugar a una región de mayor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)

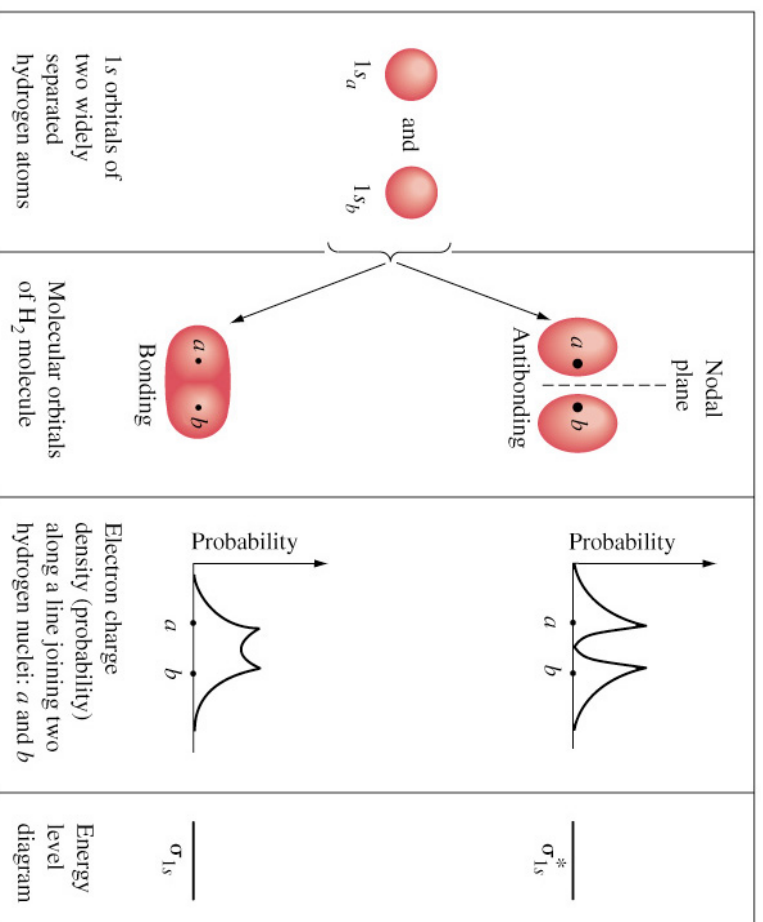


### Orbital antienlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear disminuye por lo que los átomos experimentan una repulsión electrostática.

Cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan signos opuestos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas roja y amarilla) **interfieren destructivamente** para dar lugar a una región de menor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)





Orbitales atómicos

Orbitales moleculares

Densidad electrónica

### Resumen

Los orbitales moleculares, OM, se forman por **solapamiento** de orbitales atómicos, OA.

- Para que los OA solapen, los **signos** de los lóbulos que solapan deben ser **idénticos**.
- Cuando dos OA se combinan, se forman dos OM: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El enlazante tiene una energía menor que el antienlazante.

• Para que dos OA se combinen deben tener una **energía similar** y una **simetría adecuada** para que su solapamiento sea eficaz.

- Cada OM formado puede alojar hasta un **máximo de 2e- (antiparalelos)**
- La configuración electrónica de la molécula se puede construir siguiendo el principio de **Aufbau** (rellenándose en una secuencia de menor a mayor energía).
- Cuando los electrones se sitúan en diferentes OM **degenerados** (de la misma energía), sus espines se orientan de forma paralela (Regla de **Hund**).

• El **orden de enlace** de una molécula se define como el número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes.

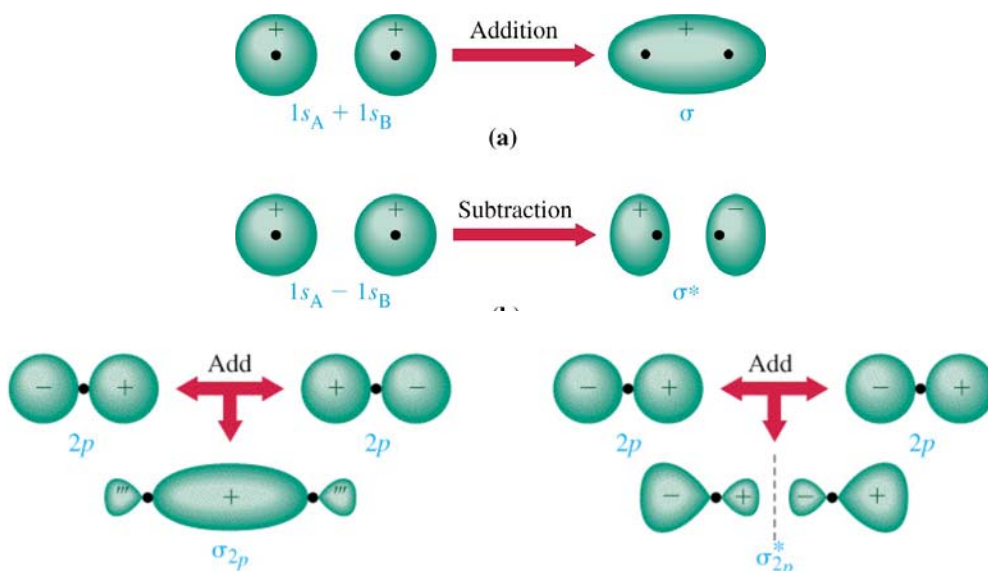
• La molécula será **estable** si hay un mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes, o dicho de otro modo, si el **orden de enlace es mayor que**.

## Tipos de enlace según su simetría

### Enlaces sigma

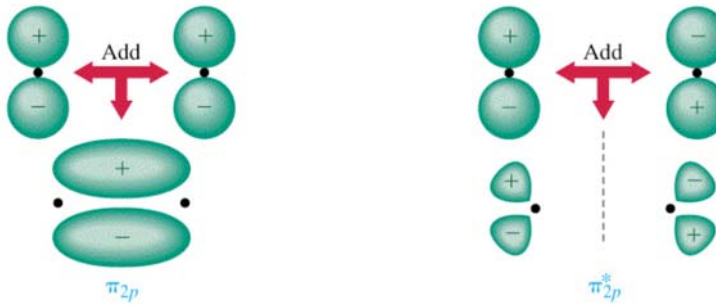
**Enlace sigma:** el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos. **Simetría cilíndrica**

### Formación de OM de simetría sigma partir de OA. Solapamiento frontal



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

**Formación de OM de simetría  $\pi$ , a partir de OA tipo p.  
Solapamiento lateral**

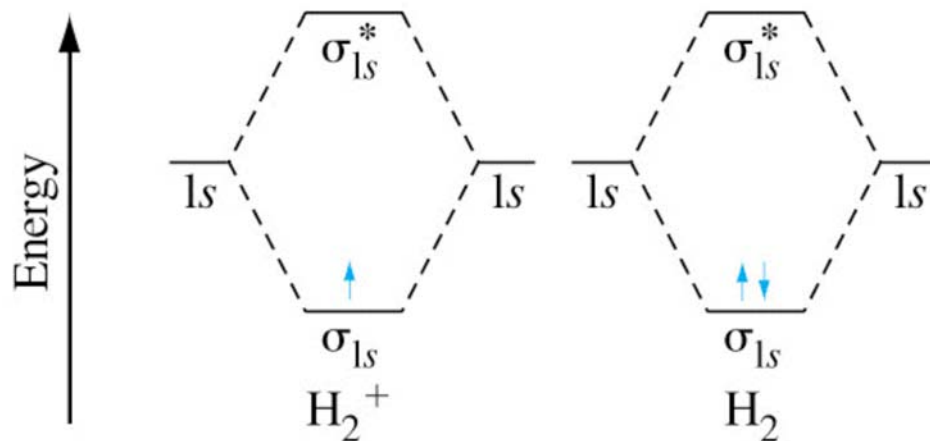


Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

Todos los OM **antienlazantes** tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear

**Moléculas Homodinucleares A-A**

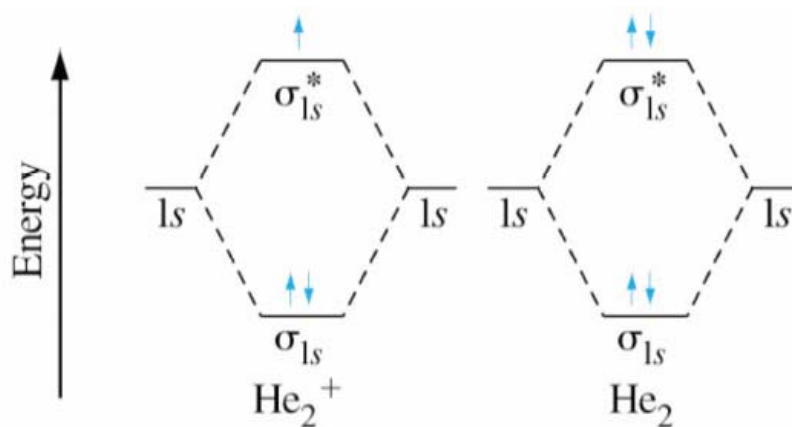
**OM del H<sub>2</sub>**



OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	( $\sigma_{1s}$ ) <sup>1</sup>	1/2	255	106
H <sub>2</sub>	2	( $\sigma_{1s}$ ) <sup>2</sup>	1	436	74

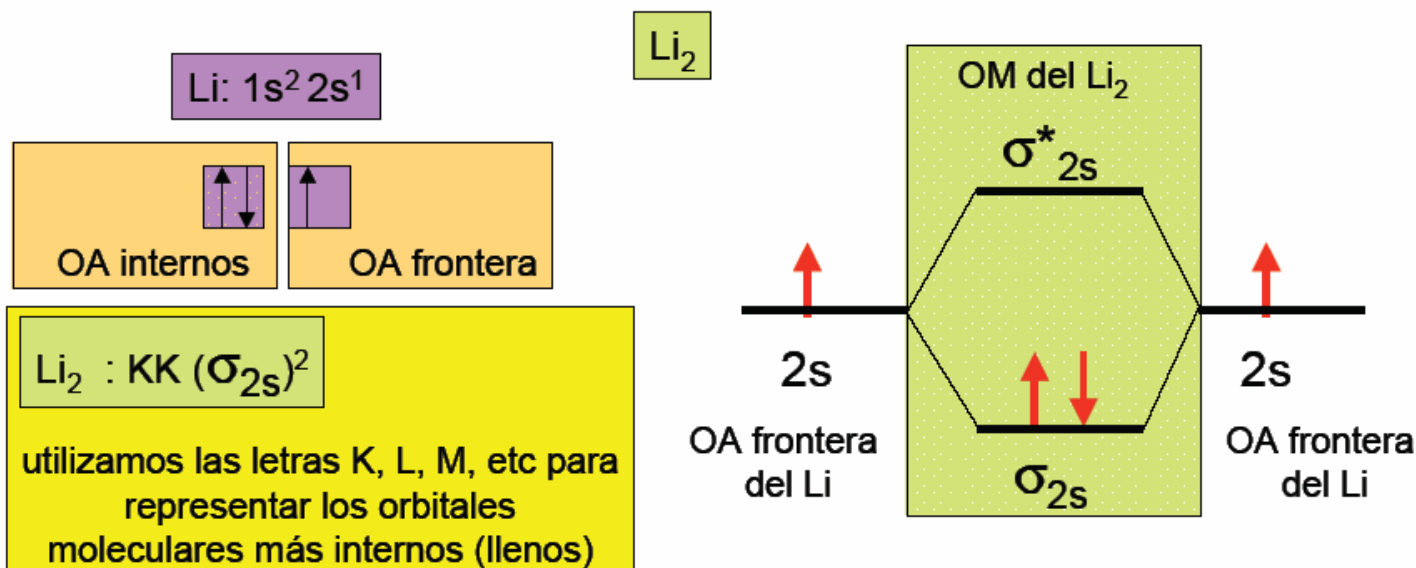
$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$



OA disponibles para el enlace: 1s

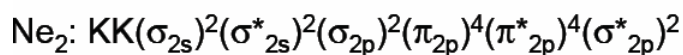
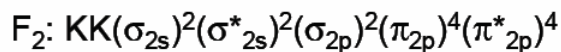
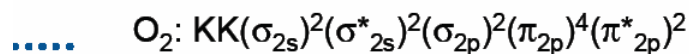
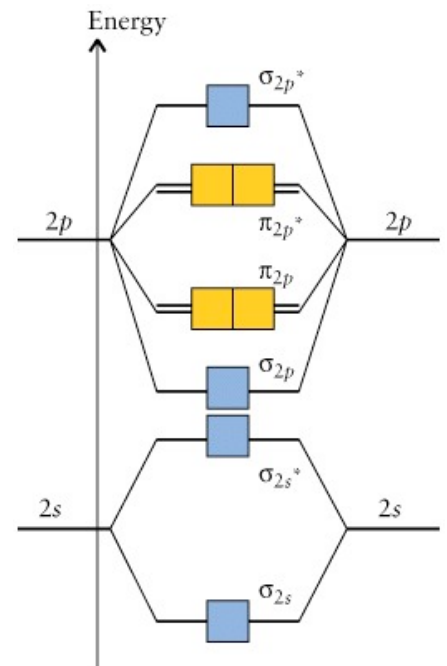
Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>1s</sub> ) <sup>1</sup>	1/2	251	108
He <sub>2</sub>	4	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ* <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup>	0	-	-

**La molécula He<sub>2</sub> no es una especie estable**



## Moléculas diatómicas homonucleares del 2º periodo

- El diagrama de energías esperado está relacionado con la energía de los OA que se combinan
- Es razonable suponer energía de los orbitales  $\sigma(pz)$  va a ser menor que la de los OM  $\pi(px,py)$  dado que el solapamiento frontal es más eficiente que el lateral



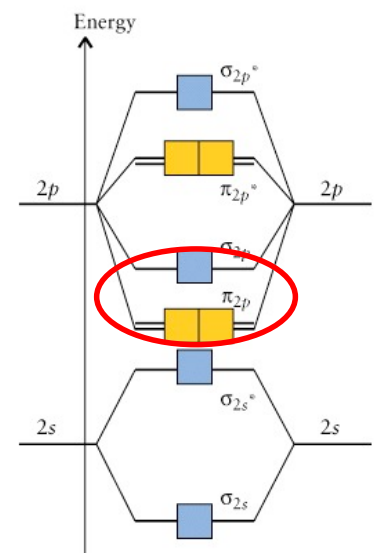
13

## Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

- Para átomos pesados como F, con una elevada  $Z_{ef}$ , la diferencia de energía  $2s—2p$  es  $2,5 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; muy grande lo que asegura la no interacción entre estos OA.
- Para los átomos ligeros (comienzo del periodo) esta diferencia es de sólo  $0,2 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los orbitales  $2s$  y  $2p$  están muy próximos en energía y pueden interactuar de un modo efectivo
- El diagrama de OM se altera.

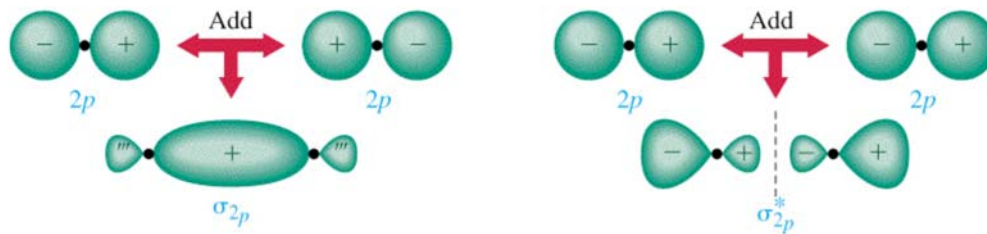
**Se invierte el orden de los orbitales  $\sigma(2p)$  y  $\pi(2p)$**

Diagrama de energía válido para átomos ligeros:  $Li_2, \dots, N_2$

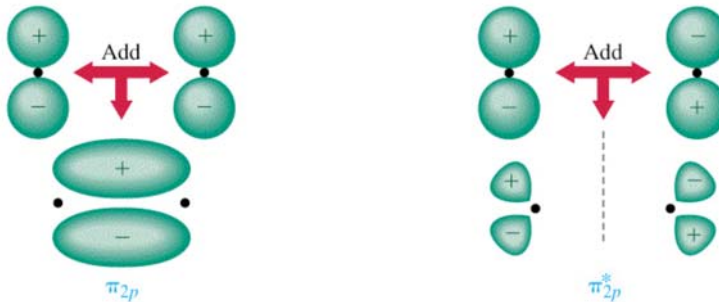


**Formación de OM de simetría sigma partir de OA tipo p.  
Solapamiento frontal**

14

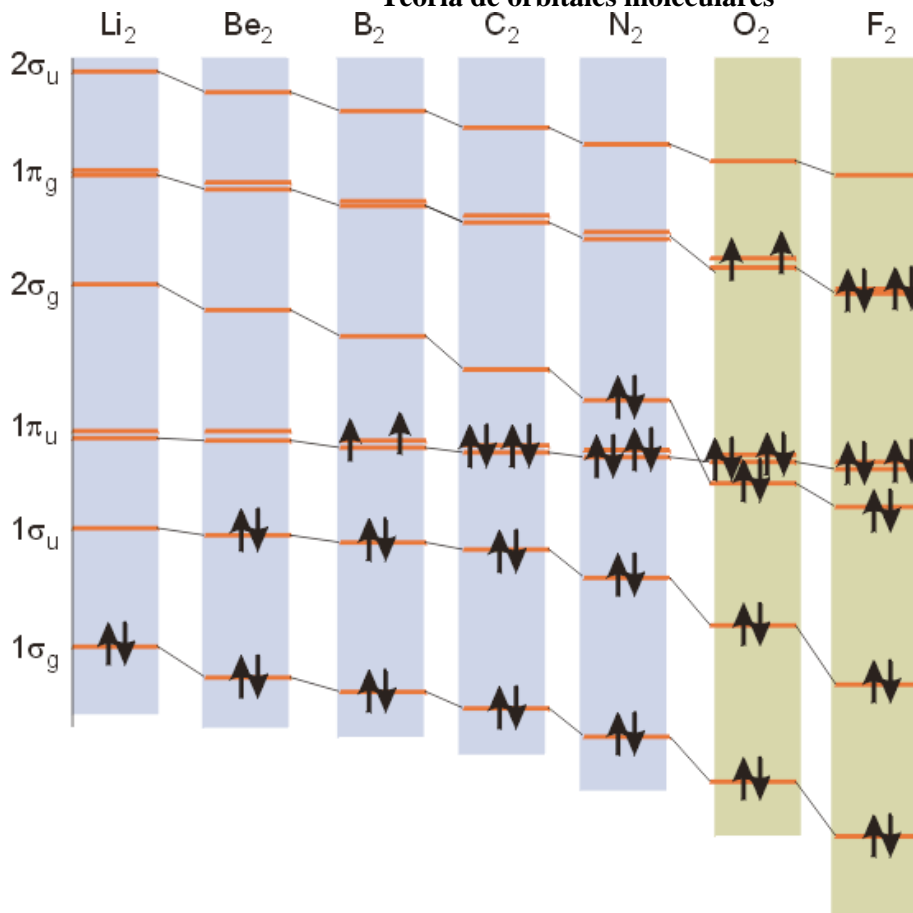


Formación de OM de simetría  $\pi$ , a partir de OA tipo p.  
Solapamiento lateral



Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

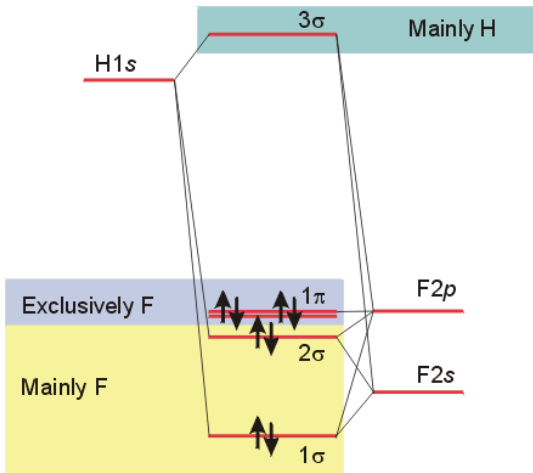
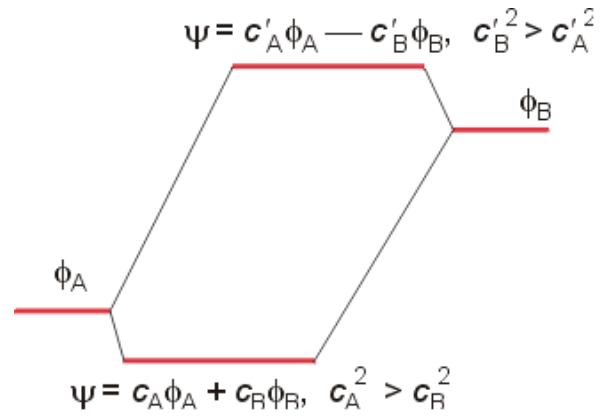
Todos los OM **antienlazantes** tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear





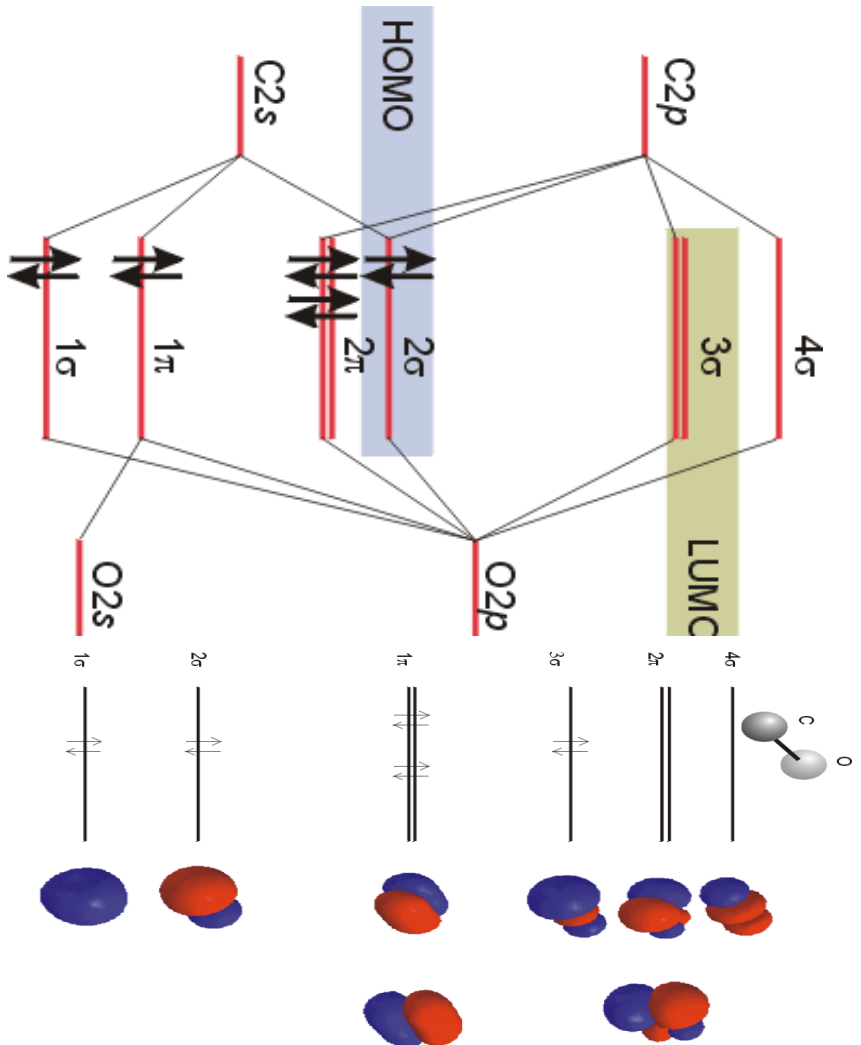
Para moléculas heteronucleares.

El átomo más electronegativo contribuye más en el OM enlazante y el menos electronegativo más en el antienlazante.



En el caso del HF  $C_F$  será casi 1 y  $C_H$  será 0 y nos encontraríamos en una situación de enlace iónico.

Tema III  
Molécula de Monóxido de Carbono  
Teoría de orbitales moleculares



Orbitales frontera:  
HOMO: Orbital molecular de mas alta energía ocupado.  
LUMO: Orbital molecular vacío de mas baja energía.

## APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE GRUPOS A LOS ORBITALES MOLECULARES

1. Identificar la simetría de la molécula (grupo puntual).
2. Asignar coordenadas x, y, z a los átomos.
3. Hallar los caracteres de la representación para la combinación de todos los orbitales de valencia de los átomos periféricos. (Agrupar los átomos equivalentes)
4. Reducir la representación obtenida en el apartado anterior a sus representaciones irreducibles. TASSO
5. Encontrar los orbitales atómicos del átomo central con las mismas representaciones irreducibles que las encontradas en el apartado anterior.
6. Combinar los orbitales atómicos del átomo central con los de los átomos periféricos que tengan la misma simetría para formar los orbitales moleculares.