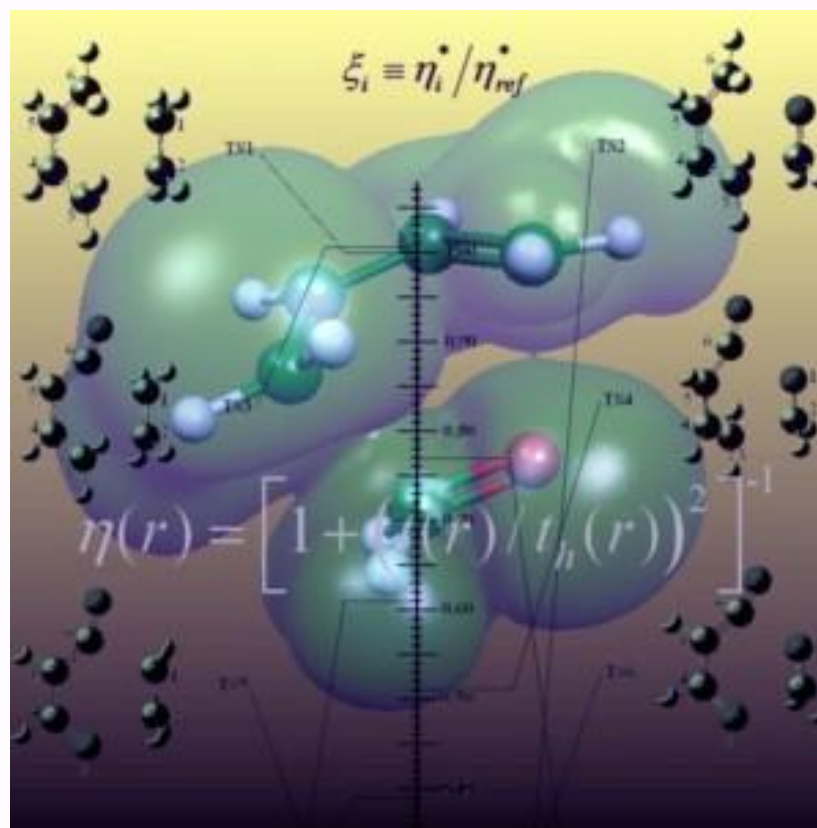


# Teorías de Enlace



- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 5.**
- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 2 y 4.**
- \* DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989. **Capítulo 2, 3 y 4.**
- \* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994. **Capítulo 5.**

- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 2.**
- \* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 2.** Traducción española de la 2ª Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 1.**
- \* Lagowski, J. J., “*Modern Inorganic Chemistry*”, Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: “*Química Inorgánica Moderna*”, Reverté, 1978. **Capítulo 4.**
- \* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 7 y 9.**
- \* Paraira, M.; Pérez González, J. J., “*Cálculos básicos en estructura atómica y molecular*”, Ed. Vicens-Vives, 1988. **Capítulo 7.**
- \* Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., (Shriver-Atkins) “*Inorganic Chemistry*”, 4ª Ed., Oxford University Press, 2006. Traducción española de la 4ª Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008. **Capítulo 2.**

La materia se presenta en la naturaleza formando moléculas, en las que los átomos permanecen unidos mediante lo que denominamos “*enlace químico*”.

Se pueden clasificar en dos grandes grupos:

Electrostáticos  $\Rightarrow$  formando redes iónicas

No electrostáticos  $\Rightarrow$  formando enlace covalente

***Para las Interacciones electrostáticas***  $\Rightarrow$  modelo aproximado mediante interacciones atractivas y repulsivas entre cargas eléctricas  $\Rightarrow$  ***Enlace Iónico***  $\Rightarrow$  ***Tema 4.4***

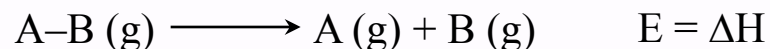
***Para las Interacciones No electrostáticas***  $\Rightarrow$  enlace entre átomos cuya interacción electrostática es pequeña  $\Rightarrow$  hacemos uso de la Mecánica Ondulatoria para estudiar la interacción entre los electrones y los núcleos.

Modelo de enlace debe explicar las observaciones experimentales:

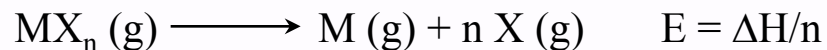
- \* Por qué se produce el enlace, estabilización del sistema.
- \* Justificar geometrías ( $\text{BF}_3$  plano trigonal,  $\text{NF}_3$  pirámide trigonal,  $\text{ClF}_3$  en “T”).
- \* Distancias de enlace.
- \* Energías de enlace.
- \* Propiedades físicas (color, conductividad eléctrica, dureza, ...).

Un parámetro fundamental es la *Energía de Enlace*

Moléculas diatómicas: se define *Energía de Enlace* como la entalpía de la reacción de ruptura del enlace en estado gaseoso.



Moléculas poliatómicas: se define *Energía de Enlace* como la entalpía promedio. Intrínsecamente incorrecto, no es lo mismo romper el primer enlace que el segundo, el tercero, ...



### *Tratamiento Mecanocuántico*

Problema matemáticamente demasiado complejo (recordar átomo polielectrónico), no se pueden obtener soluciones exactas, hemos de recurrir a aproximaciones.

*Tratamiento general.* Tratamos de encontrar una función de onda que describa el sistema objeto del problema, con valores de energía buenos.

- \* Proponemos una función de onda  $\Psi$ .
- \* La corregimos de forma que los sucesivos valores de energía mejoren (se hagan menores).

$$H\Psi = E\Psi \quad \Rightarrow \quad \Psi^* H\Psi = \Psi^* E\Psi \quad \Rightarrow \quad \int \Psi^* H\Psi d\tau = \int \Psi^* E\Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau$$

$$E = \frac{\int \Psi^* H\Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

*Principio de Variaciones*, que asegura que para cualquier modificación en  $\Psi$ , el valor de  $E$  nunca será menor que el real  $\Rightarrow$  la función  $\Psi$  que nos dé el valor real del sistema no puede ser mejorada:

- Proponemos una función de prueba y la modificamos.
- Conservamos las modificaciones que mejoren los valores de  $E$ .
- Si encontramos varias funciones válidas, podemos construir una combinación lineal de ellas.

\* **Teoría de Enlace de Valencia (T.E.V.)**

\* **Teoría de Orbitales Moleculares (T.O.M.)**

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 153**.
- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 54 y 151**.
- \* Lagowski, J. J., “*Modern Inorganic Chemistry*”, Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: “*Química Inorgánica Moderna*”, Reverté, 1978, **pp 133**.
- \* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, **pp 220**.
- \* DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989, **pp 183**.

Se parte de los núcleos colocados ya a la distancia de equilibrio (distancia de enlace) y se van añadiendo al sistema los electrones, que ocuparán Orbitales Moleculares de un modo similar a como ocupaban los Orbitales Atómicos.

### ***Orbitales Atómicos***

s, p, d, f

Principio de Exclusión de Pauli

Máxima multiplicidad de Hund

2 e<sup>-</sup> por cada orbital

### ***Orbitales Moleculares***

σ, π, δ

Principio de Exclusión de Pauli

Máxima multiplicidad de Hund

2 e<sup>-</sup> por cada orbital

No se puede resolver la Ec. Schrödinger con exactitud, y debemos hacer aproximaciones. Utilizaremos uno de los métodos aproximados conocido como *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (CLOA).

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Atomo A ( $\Phi_A$ )

Situaciones límite:

Atomo B ( $\Phi_B$ )

Electrón sobre el átomo A,  $\Psi$  similar a la función  $\Phi_A$

Electrón sobre el átomo B,  $\Psi$  similar a la función  $\Phi_B$

CLOA  $\Psi = N(c_1\Phi_A + c_2\Phi_B)$

$c_1$  y  $c_2$  coeficientes participación  
N constante de normalización  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

Cálculo de  $c_1$  y  $c_2$ , *método de variaciones*: Variando los coeficientes variamos la función de prueba, que ira dando distintos valores de energía. La mejor función de prueba será la que de el mínimo de energía. Aplicamos la *condición matemática de mínimo*:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

Caso más sencillo, molécula diatómica *homonuclear*,  $c_1 = \pm c_2$ , lo que se traduce en que los dos orbitales atómicos participan en igual medida en los orbitales moleculares.

$$\Psi = N(c_1\Phi_A + c_2\Phi_B)$$

$$\Psi = Nc_1(\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi^* = Nc_1(\Phi_A - \Phi_B)$$

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Antienlazante}$$

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Una vez que tenemos los Orbitales Moleculares, veamos lo que pasa al introducir los electrones.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Antienlazante}$$

Si se permite que un electrón ocupe un OM, ocupará el OM enlazante (ej.  $H_2^+$ ), y la función de onda que describe el sistema será:

$$\Psi = \Psi_1 = \Psi_{A1} + \Psi_{B1}$$

Si lo que tenemos son dos electrones (ej.  $H_2$ ), la función de onda total es el producto de las dos funciones de onda para cada electrón:

$$\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2 = [\Psi_{A1} + \Psi_{B1}] \cdot [\Psi_{A2} + \Psi_{B2}]$$

$$\Psi = \underbrace{\Psi_{A1}\Psi_{A2} + \Psi_{B1}\Psi_{B2}}_{\text{Términos iónicos}} + \underbrace{\Psi_{A1}\Psi_{B2} + \Psi_{A2}\Psi_{B1}}_{\text{Términos covalentes}}$$

Peso excesivo  
Repulsiones  $e^-/e^-$

Los O.M. simples obtenidos mediante CLOA exageran el peso de las contribuciones iónicas

Función de onda	Energía (kJ/mol)	Distancia (pm)
$\Psi$ No corregida	260	85
Adición efecto de pantalla	337	73
Repulsiones e/e	349	74
Valores experimentales	458	74.1



## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

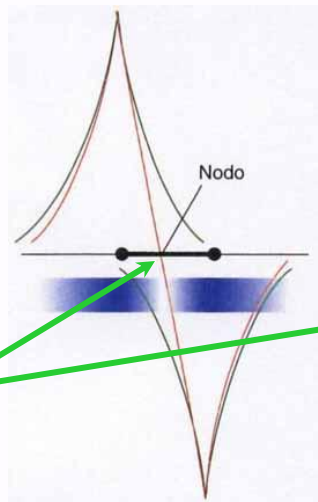
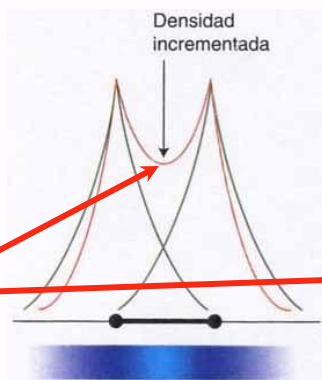
Existen ciertas diferencias entre los Orbitales Moleculares.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Antienlazante}$$

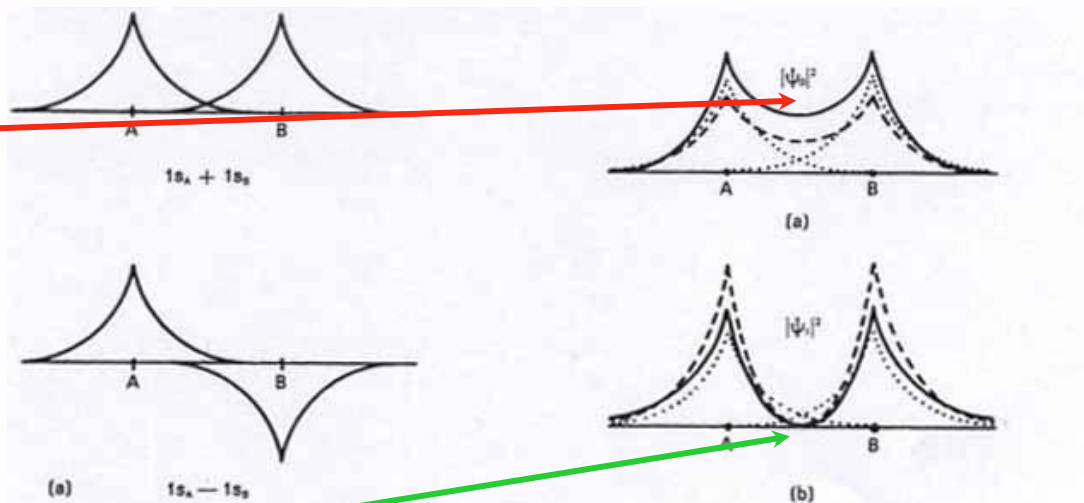
$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B$$

Enlazante



$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$$

Antienlazante



Densidad de probabilidad según el eje internuclear para la molécula  $H_2$ . Comparación entre densidad exacta y la obtenida por la aproximación LCAO. (...) (-)

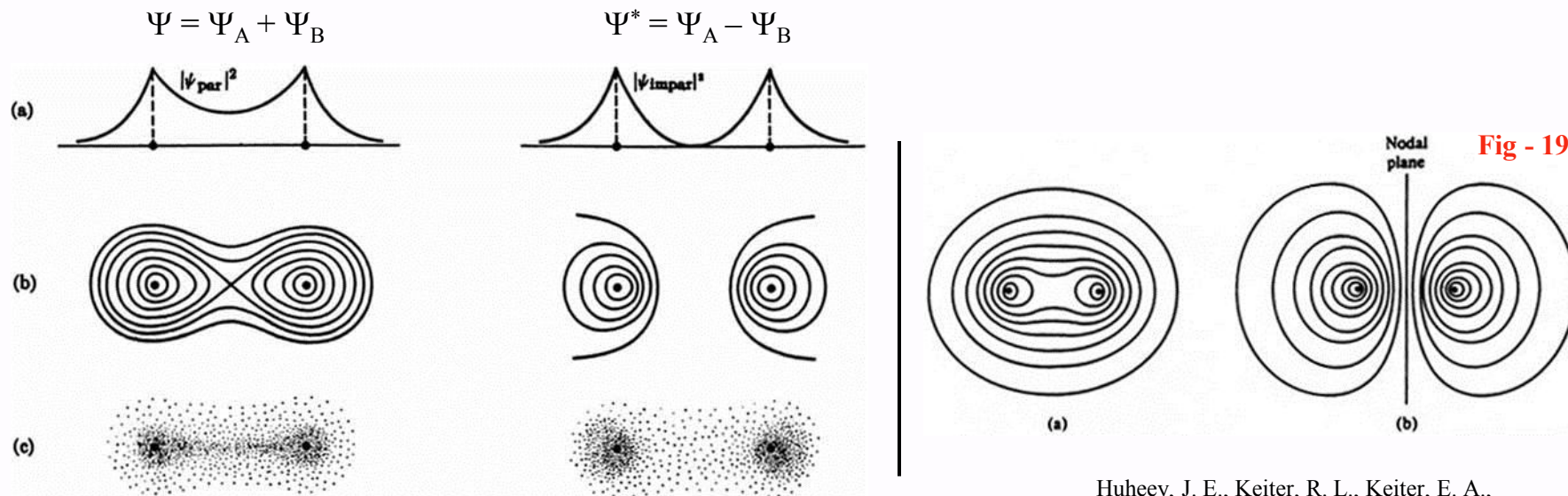
Paraira, M.; Pérez González, J. J., "Cálculos básicos en estructura atómica y molecular", Ed. Vicens-Vives, 1988, pp 97.

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Existen ciertas diferencias entre los Orbitales Moleculares.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Antienlazante}$$



**Fig. 5-5.** Densidad de probabilidad correspondiente a los orbitales moleculares par e impar en el  $H_2^+$ . (a) Distribución a lo largo de la línea que une los protones; (b) y (c) distribución en un plano que contiene los dos protones.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A.,  
"Inorganic Chemistry: Principles of Structure and  
Reactivity", 4<sup>a</sup> Ed., Harper Collins, 1993, pp 156.

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 194.

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Existen ciertas diferencias entre los Orbitales Moleculares.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Antienlazante}$$

$$\Psi^2 = \Psi_A^2 + 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2$$

$$\Psi^{*2} = \Psi_A^2 - 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2$$

$$S = \int \Psi_A \Psi_B d\tau = \text{Integral de solapamiento}$$

$S > 0$  situación enlazante

$S = 0$  situación de no enlace

$S < 0$  situación antienlazante

La función de onda de los orbitales moleculares,  $\Psi$ , al igual que las funciones de los orbitales atómicos, debe ser normal  $\int \Psi \Psi^* d\tau = \int \Psi^2 d\tau = 1$

$$\int N^2 \Psi^2 d\tau = \int N^2 [\Psi_A^2 + 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2] d\tau$$

$$\int N^2 \Psi^2 d\tau = N^2 \left[ \int \Psi_A^2 d\tau + 2 \int \Psi_A \Psi_B d\tau + \int \Psi_B^2 d\tau \right] = 1$$

$$N^2 [ 1 + 2S + 1 ] = 1$$

$$N^2(2+2S) = 1$$

$$N^2 = \frac{1}{2+2S}$$

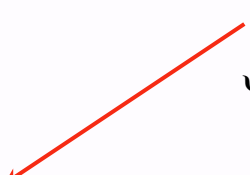
$$N = \sqrt{\frac{1}{2+2S}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Existen ciertas diferencias entre los Orbitales Moleculares.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Enlazante}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Orbital Molecular Antienlazante}$$


$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

Análogamente  $\Psi^* = N^*(\Psi_A - \Psi_B)$

$$N^* = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

$$\Psi^* = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\Psi_A - \Psi_B)$$

Numéricamente  
 $2S \lll 2$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A - \Psi_B)$$

Para que dos orbitales atómicos se combinen para dar dos orbitales moleculares, deben de cumplir dos condiciones

- 1) *Energía:*  
sus energías han de ser comparables
- 2) *Simetría:*  
que tengan la misma simetría respecto al eje internuclear

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

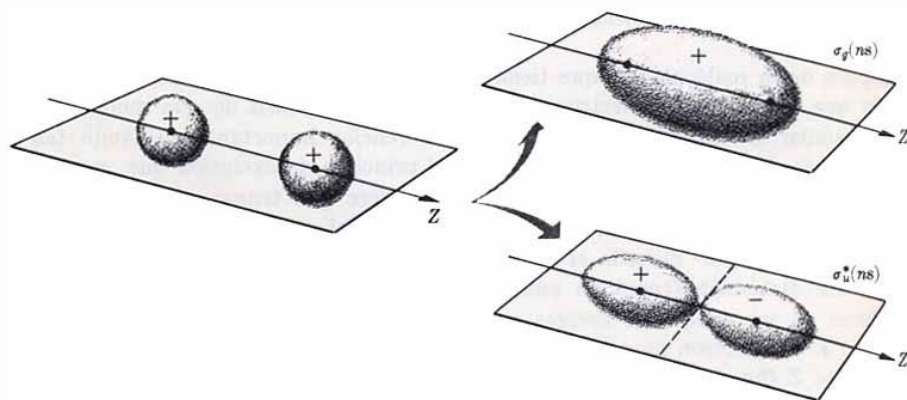
### Enlaces $\sigma$

Orbitales atómicos simétricos respecto del eje internuclear

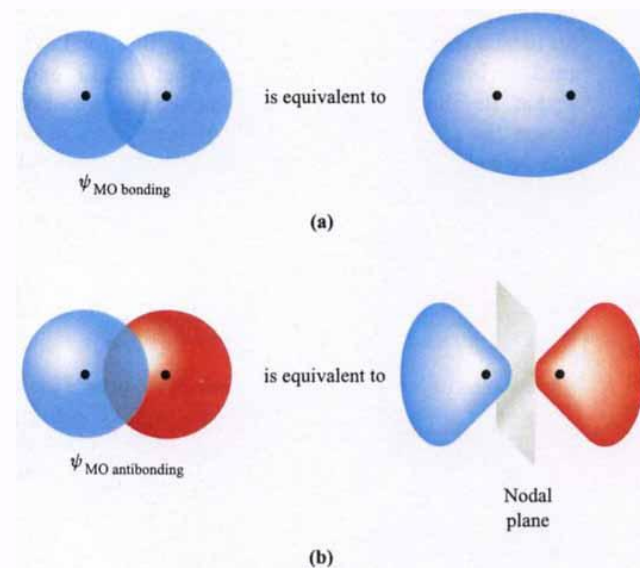
Solapamiento en el propio eje internuclear

Orbital molecular resultante mantiene la densidad electrónica en el eje internuclear

s + s



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 200.



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3<sup>a</sup> Ed.,  
Pearson Prentice Hall, 2008, pp 35.

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

### Enlaces $\sigma$

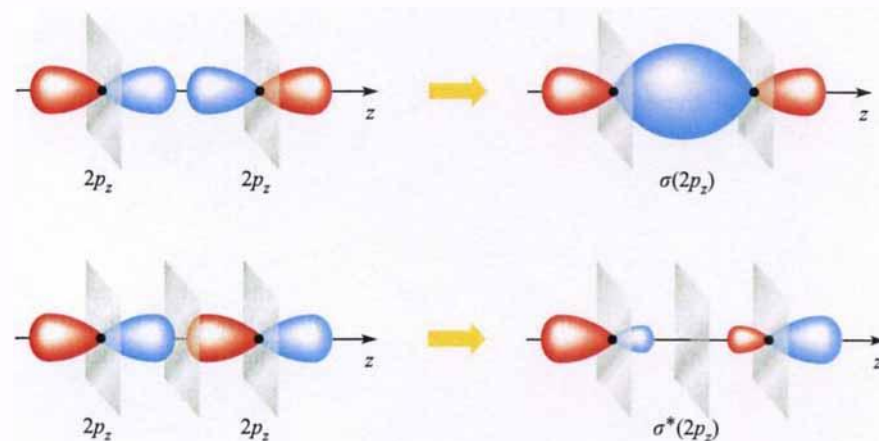
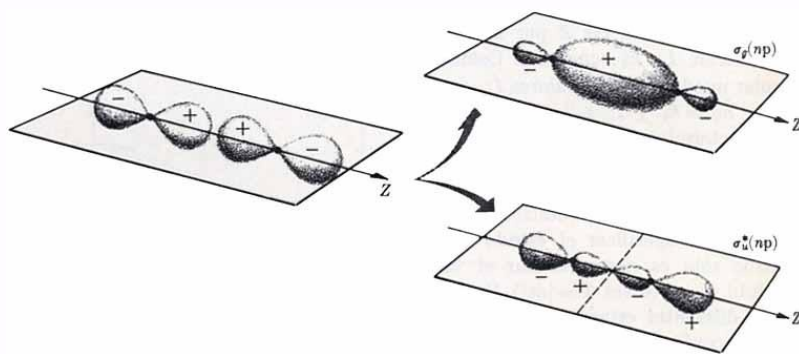
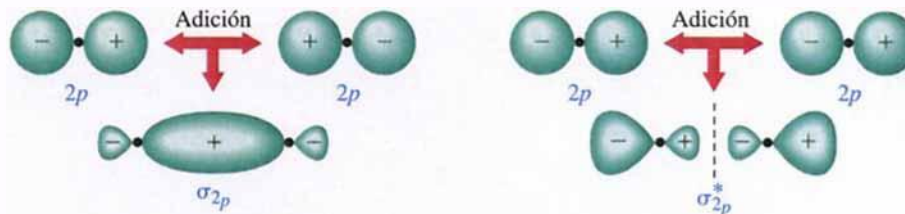
Orbitales atómicos simétricos respecto del eje internuclear

Solapamiento en el propio eje internuclear

Orbital molecular resultante mantiene la densidad electrónica en el eje internuclear

$p + p$

Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., "Química general", 8ª Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006, pp 454.



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 200.

Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 37.



## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

### Enlaces $\sigma$

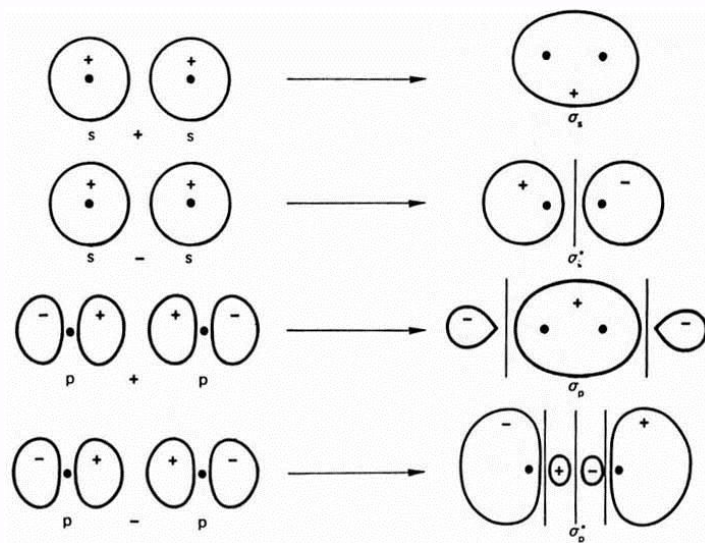
Orbitales atómicos simétricos respecto del eje internuclear

Solapamiento en el propio eje internuclear

Orbital molecular resultante mantiene la densidad electrónica en el eje internuclear

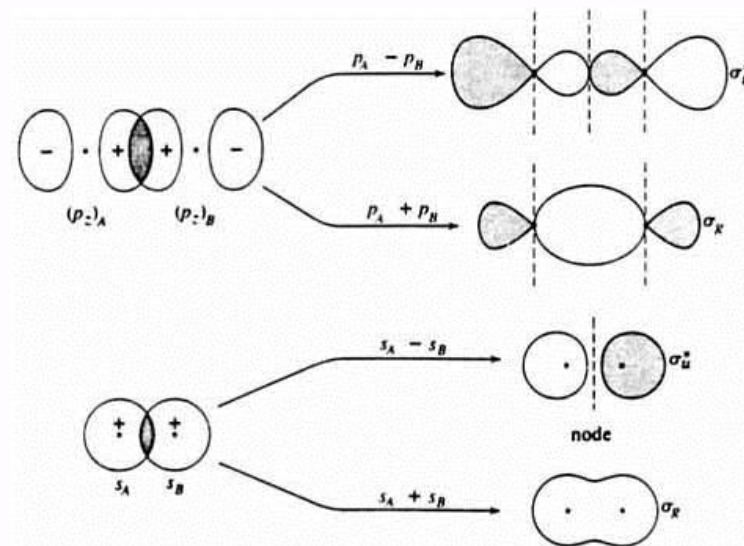
s + s

p + p



Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 225.

Fig - 23



Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 156.

Fig - 22

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

### Enlaces $\sigma$

Orbitales atómicos simétricos respecto del eje internuclear

Solapamiento en el propio eje internuclear

Orbital molecular resultante mantiene la densidad electrónica en el eje internuclear

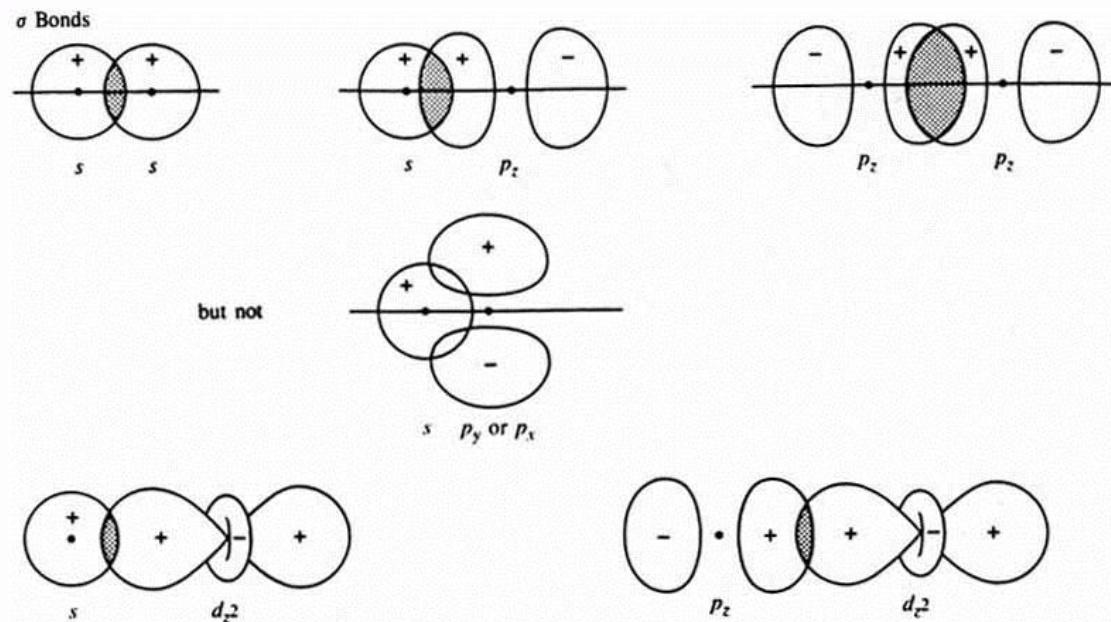


Figure 4.3 Sigma bonding.

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 154.



**Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.**

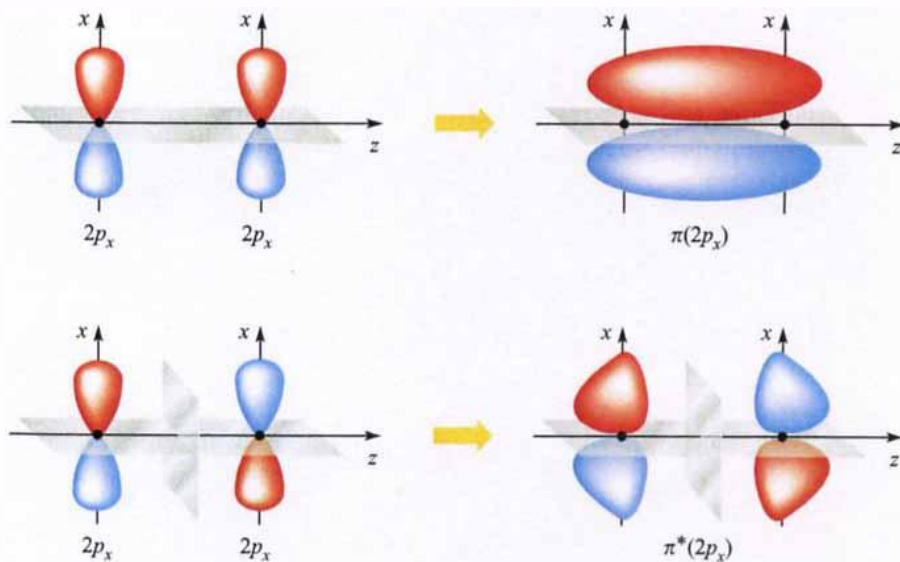
**Enlaces  $\pi$**

Orbitales atómicos NO simétricos respecto del eje internuclear

El solapamiento se produce fuera del eje internuclear

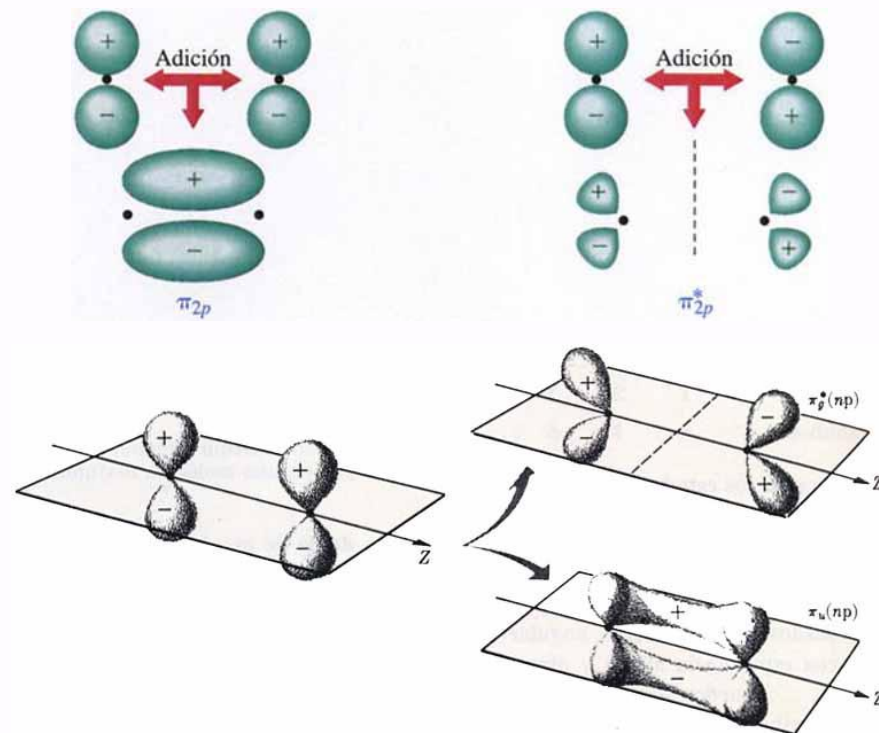
Orbital molecular resultante tiene un plano nodal conteniendo al eje internuclear, el mismo que presentaban los orbitales atómicos de procedencia

$p + p$



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 37.

Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., "Química general", 8ª Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006, pp 454.



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 200.

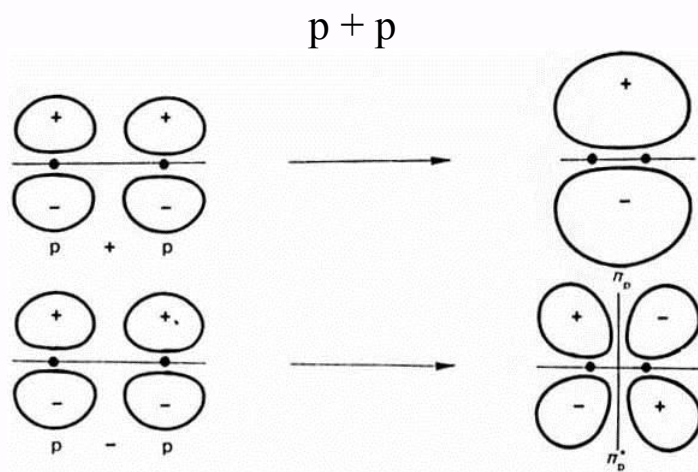
## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

### Enlaces $\pi$

Orbitales atómicos NO simétricos respecto del eje internuclear

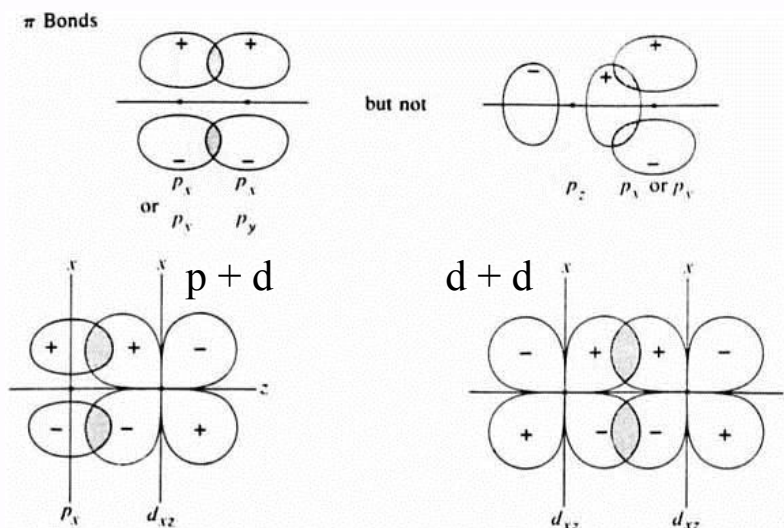
El solapamiento se produce fuera del eje internuclear

Orbital molecular resultante tiene un plano nodal conteniendo al eje internuclear, el mismo que presentaban los orbitales atómicos de procedencia



Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 225.

Fig - 23



Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 155.

Fig - 21

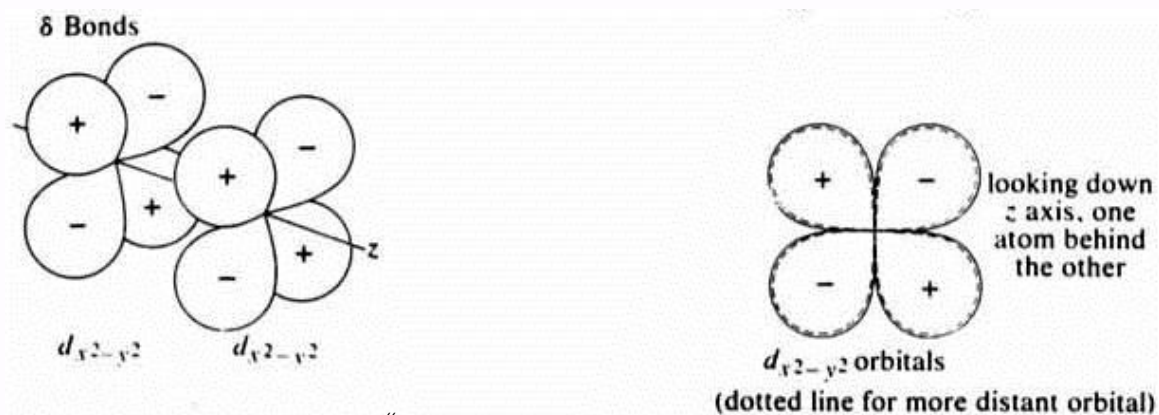
## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

### Enlaces $\delta$

Orbitales atómicos NO simétricos respecto del eje internuclear

El solapamiento se produce fuera del eje internuclear

Orbital molecular resultante tiene dos planos nodales perpendiculares entre sí y conteniendo al eje internuclear, los mismos que presentaban los orbitales atómicos de procedencia

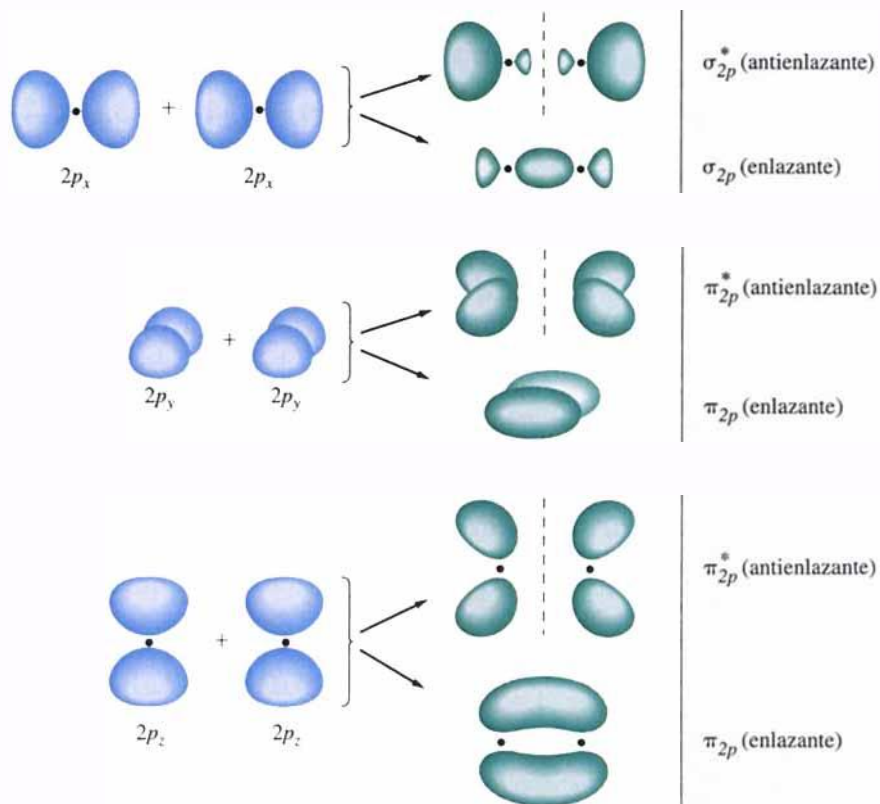


Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 155.

Fig - 21

## Teoría de Orbitales Moleculares - T.O.M.

Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., "Química general", 8ª Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006, pp 454.



## Teoría de Enlace de Valencia - T.E.V.

- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 138**.
- \* Lagowski, J. J., “*Modern Inorganic Chemistry*”, Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: “*Química Inorgánica Moderna*”, Reverté, 1978, **pp 118**.
- \* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, **pp 212**.
- \* DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989, **pp 135**.

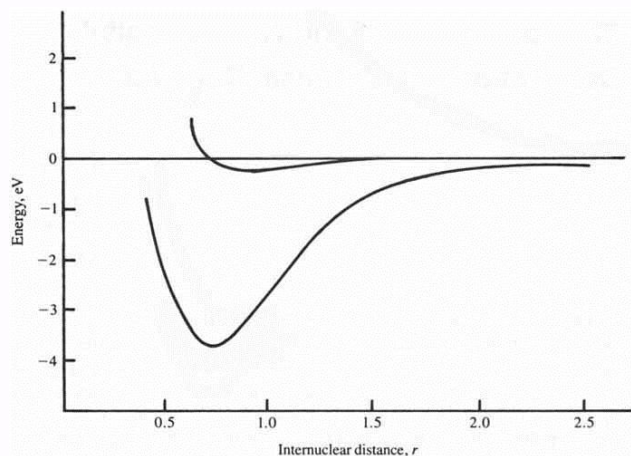
Se parte de los núcleos separados a una distancia infinita, interacción nula, y se van acercando, al tiempo que se estudia la variación del sistema como consecuencia de las interacciones.

Cronológicamente es anterior a la T.O.M., incluso en algunos aspectos resulta más intuitiva.

Surge como consecuencia de las ideas de apareamiento de electrones de Lewis.

### Teoría de Enlace de Valencia - T.E.V.

Atomo A ( $\Psi_A$ ) en un orbital atómico tipo “s”  
Atomo B ( $\Psi_B$ ) en un orbital atómico tipo “s”



Atomos suficientemente separados  $\Rightarrow$  no hay interacción y el sistema se compone de dos átomos, cada uno con su electrón

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$$

Función de onda	Energía (kJ/mol)	Distancia (pm)
No corregida, $\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$	24	90
Heitler-London	303	86.9
Adición efecto de pantalla	365	74.3
Adición contribuciones iónicas	388	74.9
Valores experimentales	458	74.1

Electrones indiscernibles

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad \text{“Energía de intercambio” (1/a)}$$

Efecto de pantalla e/e

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

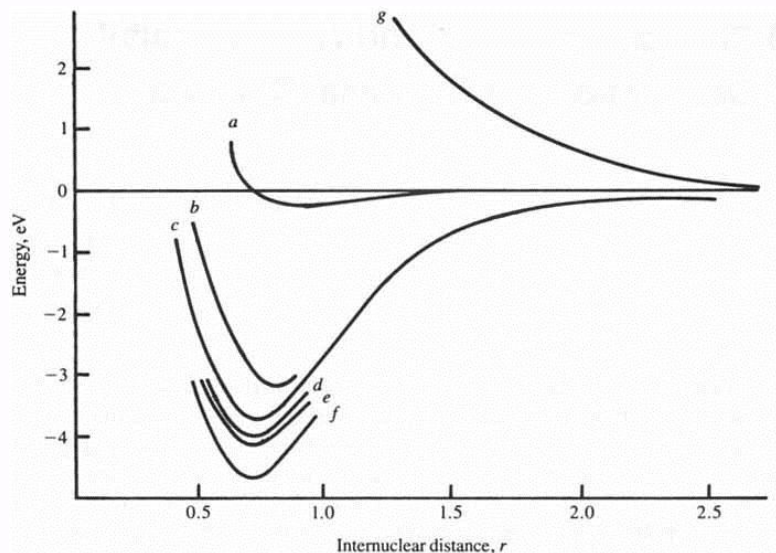
Formas iónicas

$$\Psi = \underbrace{\Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}}_{\text{H-H}} + \underbrace{\lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)}}_{\text{H}^+ \text{H}^-} + \underbrace{\lambda \Psi_{B(2)} \Psi_{B(1)}}_{\text{H}^- \text{H}^+}$$

$$\Psi = \Psi_{\text{Cov}} + \lambda \Psi_{\text{H}^+ \text{H}^-} + \lambda \Psi_{\text{H}^- \text{H}^+} \quad \lambda < 1$$

### Teoría de Enlace de Valencia - T.E.V.

Atomo A ( $\Psi_A$ ) en un orbital atómico tipo “s”  
Atomo B ( $\Psi_B$ ) en un orbital atómico tipo “s”



Atomos suficientemente separados  $\Rightarrow$  no hay interacción y el sistema se compone de dos átomos, cada uno con su electrón

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$$

Función de onda	Energía (kJ/mol)	Distancia (pm)
No corregida, $\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$	24	90
Heitler-London	303	86.9
Adición efecto de pantalla	365	74.3
Adición contribuciones iónicas	388	74.9
Valores experimentales	458	74.1

### Resonancia

Formas iónicas

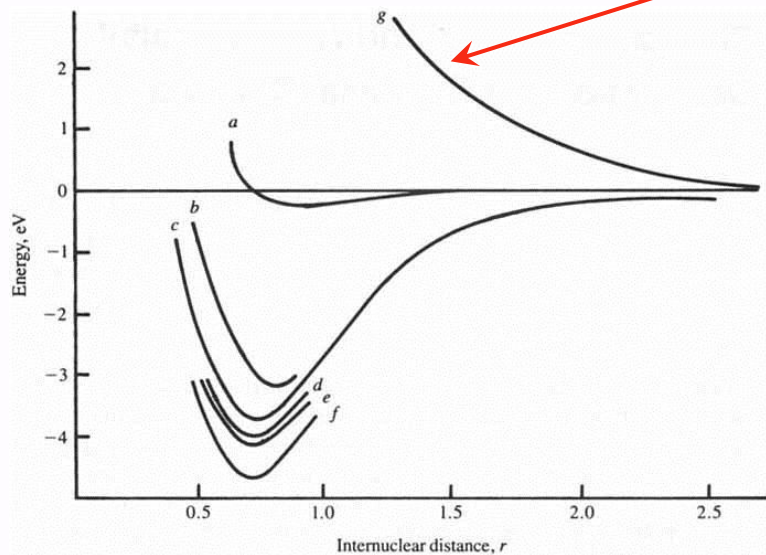
$$\Psi = \underbrace{\Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}}_{\text{H-H}} + \underbrace{\lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)}}_{\text{H}^+ \text{H}^-} + \underbrace{\lambda \Psi_{B(2)} \Psi_{B(1)}}_{\text{H}^- \text{H}^+}$$

$$\Psi = \Psi_{\text{Cov}} + \lambda \Psi_{\text{H}^+ \text{H}^-} + \lambda \Psi_{\text{H}^- \text{H}^+} \quad \lambda < 1$$



## Teoría de Enlace de Valencia - T.E.V.

Ambos electrones con spines paralelos  
No hay enlace, se producen repulsiones (P. Ex. Pauli)



Imprecisión intrínseca:

Para el caso de átomos polielectrónicos, no conocemos con precisión los orbitales atómicos implicados en el enlace.

Utilizamos orbitales atómicos aproximados, que en el mejor de los casos darán lugar a orbitales moleculares aproximados.

Así T.E.V. da pie al concepto de hibridación



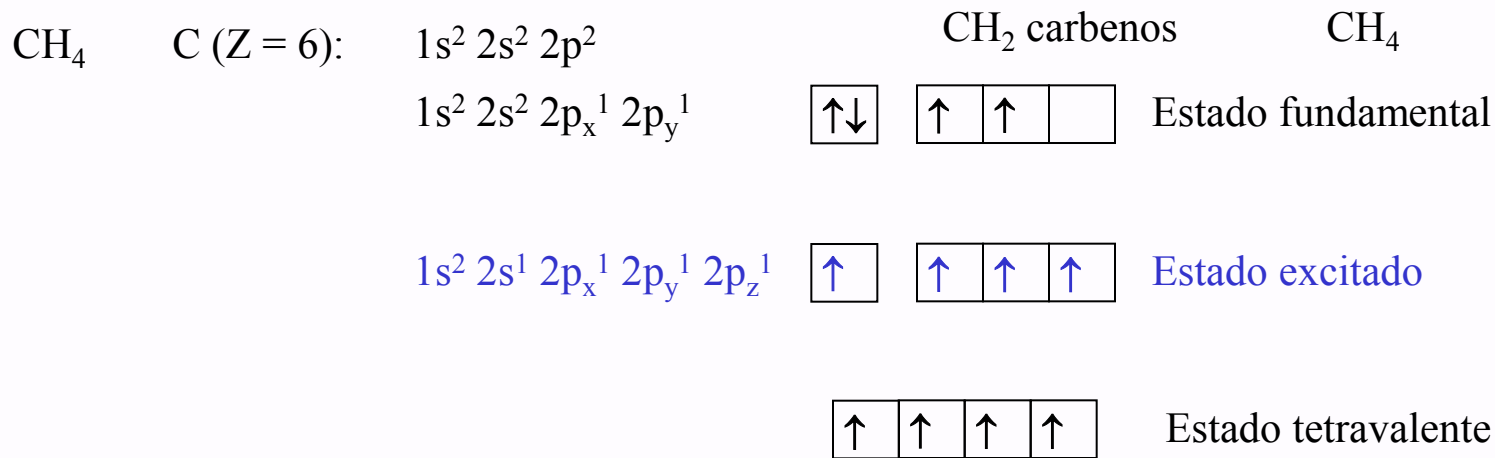
## Hibridación de Orbitales Atómicos

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 148.**

\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 67.**

\* Lagowski, J. J., "Modern Inorganic Chemistry", Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: "Química Inorgánica Moderna", Reverté, 1978, **pp 123.**

\* DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, **pp 145.**



Estado en que se encuentra un átomo en una molécula, pero sin la adición de los átomos a los que se une (puramente teórico)

## Hibridación de Orbitales Atómicos

Fig - 24

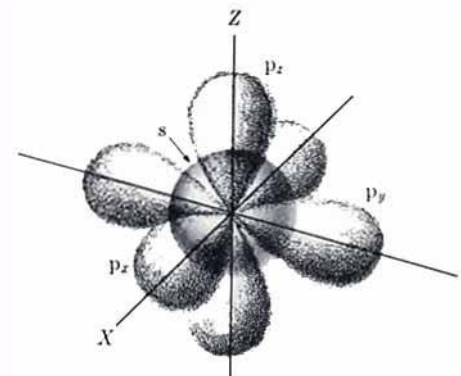
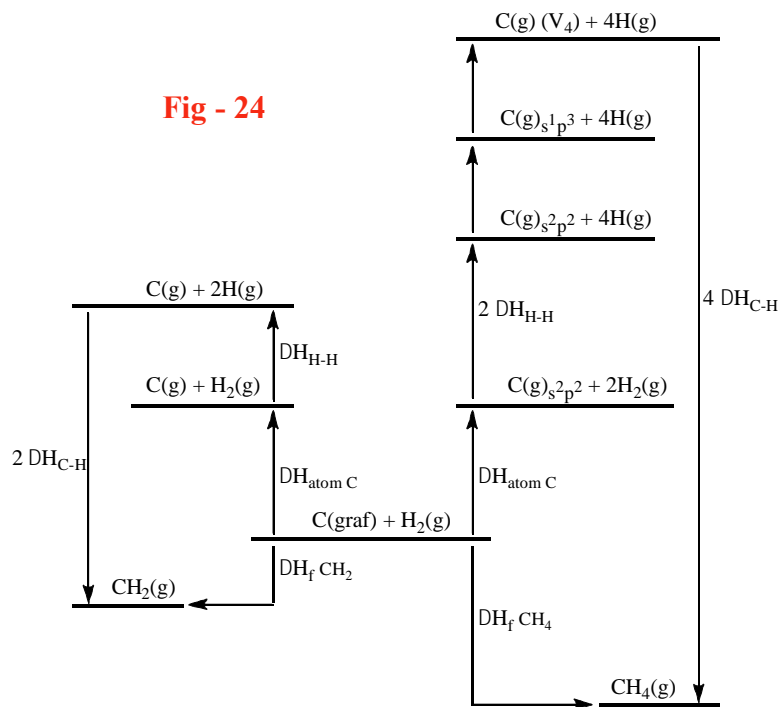
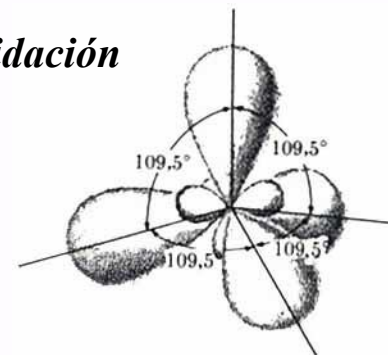


Fig - 25

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 210.

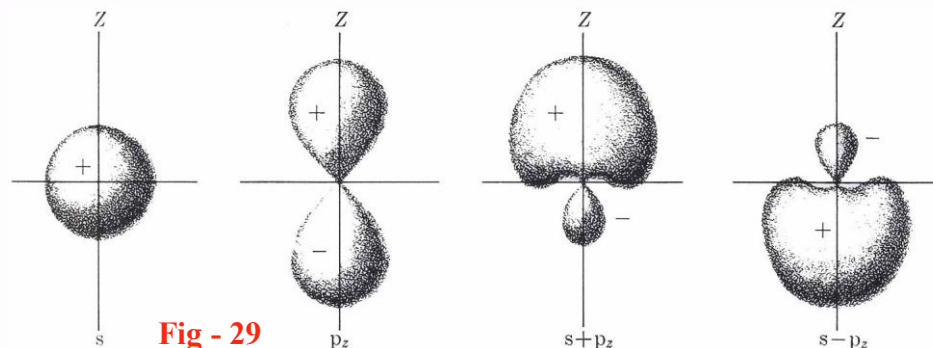
### Hibridación



## Hibridación de Orbitales Atómicos

**Hibridación:** proceso de mezcla o combinación lineal de Orbitales Atómicos puros de un átomo dando como resultado nuevos Orbitales Híbridos.

### Hibridación $sp$



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 213.

La Hibridación es una operación matemática de "n" combinaciones lineales de orbitales atómicos par dar lugar a "n" orbitales híbridos. Deben cumplir ciertas condiciones:

- Ortogonalidad
- Normalidad
- Participación total igual a la unidad
- Equivalencia energética y espacial

**Hibridación de Orbitales Atómicos**

$$h_1 = a_1 \cdot \Psi_s + b_1 \cdot \Psi_p$$

$$h_2 = a_2 \cdot \Psi_s + b_2 \cdot \Psi_p$$

Participación total igual a la unidad

$$a_1 + a_2 = 1 \quad a_1 + b_1 = 1$$

$$b_1 + b_2 = 1 \quad a_2 + b_2 = 1$$

Ortogonalidad  $a_1 \cdot a_2 + b_1 \cdot b_2 = 0$

$$a_1 \cdot a_2 = -b_1 \cdot b_2 \Rightarrow a_1^2 \cdot a_2^2 = b_1^2 \cdot b_2^2 \Rightarrow a_1^2 = a_2^2 = b_1^2 = b_2^2$$

Normalidad

$$a_1^2 + b_1^2 = 1 \quad 2 \cdot a_1^2 = 1 \Rightarrow a_1 = 1/\sqrt{2}$$

$$a_2^2 + b_2^2 = 1 \quad a_2 = 1/\sqrt{2} \quad b_1 = 1/\sqrt{2} \quad b_2 = -1/\sqrt{2}$$

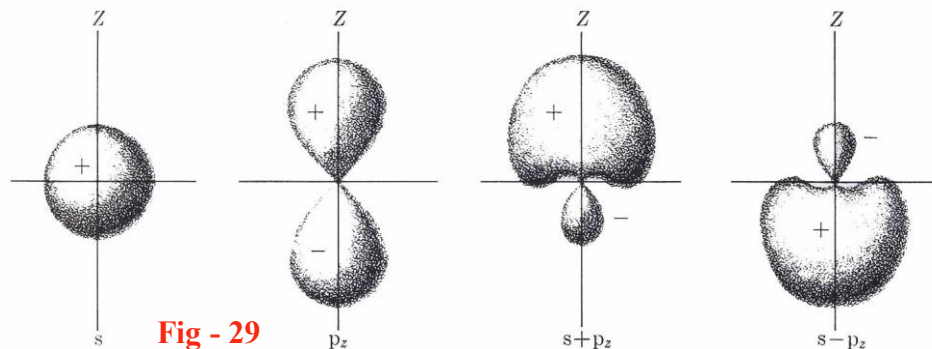
Equivalentes

$$a_1^2 = a_2^2$$

$$b_1^2 = b_2^2$$

$$h_1 = 1/\sqrt{2} \cdot (\Psi_s + \Psi_p)$$

$$h_2 = 1/\sqrt{2} \cdot (\Psi_s - \Psi_p)$$



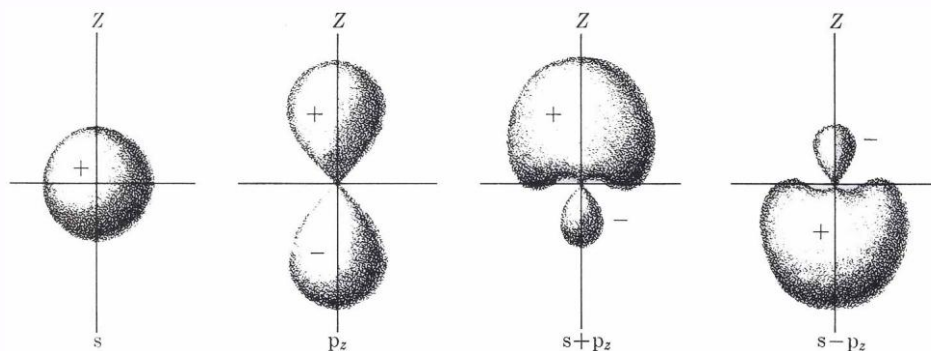
**Fig - 29**

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
 Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 213.

## Hibridación de Orbitales Atómicos

### Hibridación $sp$

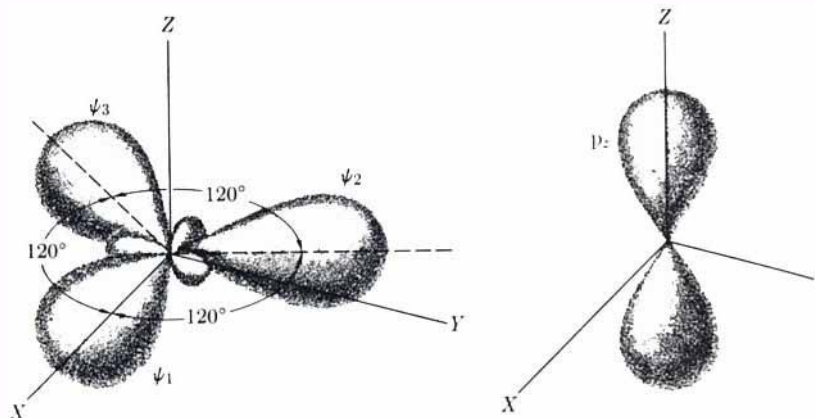
Fig - 29



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 213.

### Hibridación $sp^2$

Fig - 30

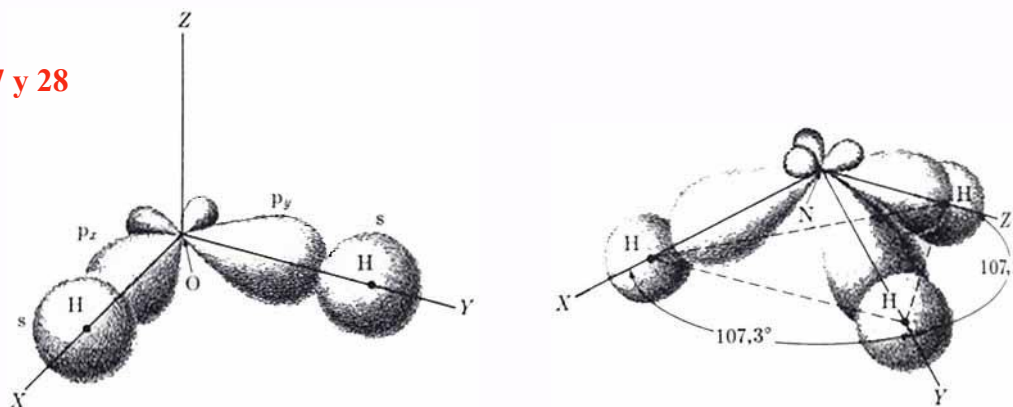


Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 212.

## Hibridación de Orbitales Atómicos

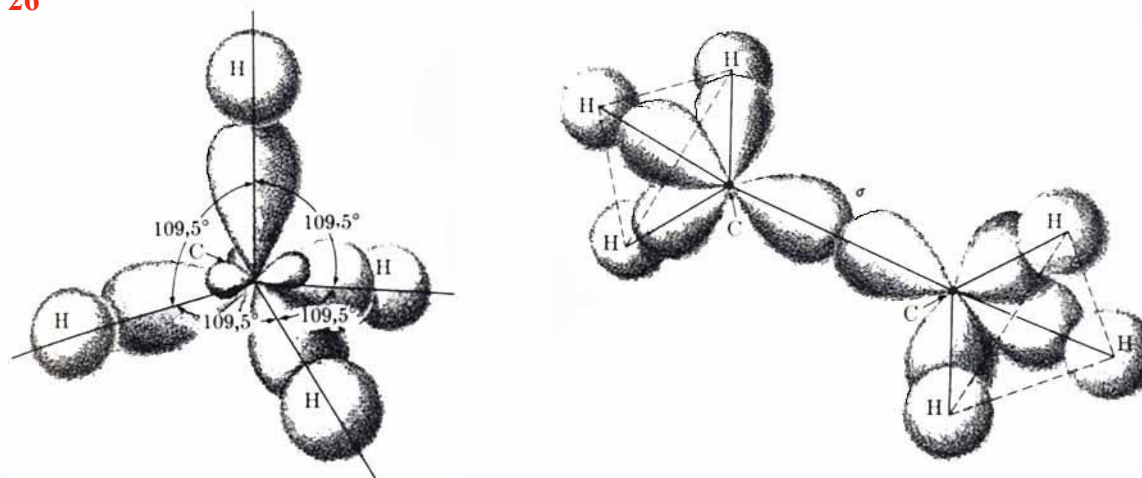
### Hibridación $sp^3$

Fig - 27 y 28



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 210.

Fig - 26

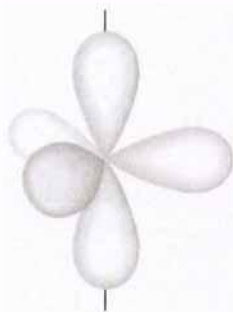


Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 211.

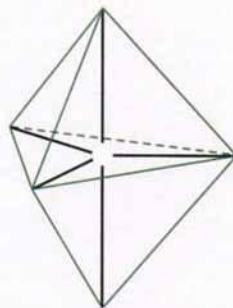
## Hibridación de Orbitales Atómicos

### Hibridación $sp^3d$

$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$



Orbitales  $sp^3d$



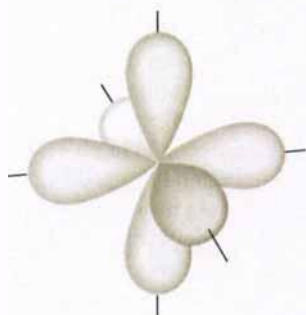
Estructura de bipirámide trigonal

$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$

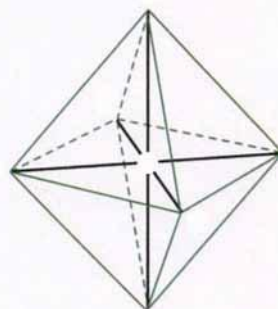


### Hibridación $sp^3d^2$

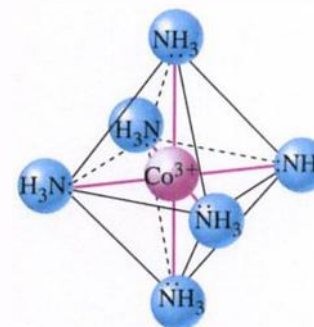
$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$



Orbitales  $sp^3d^2$



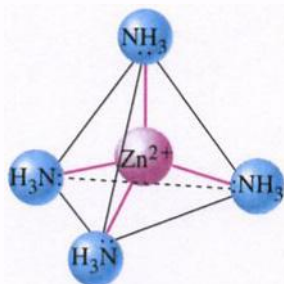
Estructura octaédrica





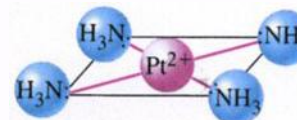
## Hibridación de Orbitales Atómicos

**Hibridación  $sd^3$**   $s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$








**Hibridación  $sp^3d^3$**   $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

**Hibridación  $sp^2d$**   $s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$



Número de pares $\sigma$ y pares solitarios	Configuración (considerando los pares solitarios dirigidos como otro grupo cualquiera)	Hibridación
2	Lineal	$sp$
3	Trigonal plana	$sp^2$
4	Tetraédrica	$sp^3$
5	Bipirámide trigonal	$d_{z^2}sp^3$
5	Piramidal cuadrada	$d_{x^2-y^2}sp^3$
6	Octaédrica	$d^2sp^3$
7	Bipirámide pentagonal	$d^3sp^3$

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 80.

TIPO DE MOLÉCULA	ORBITAL HÍBRIDO O DE ENLACE	DISPOSICIÓN DE LOS ORBITALES
$AX_2$	$sp$	Lineal 
$AX_3$	$sp^2$	Triangular 
$AX_4$	$sp^3$	Tetraédrica 
$AX_5$	$sp^3d$	Bipiramidal trigonal 
$AX_6$	$sp^3d^2$	Octaédrica 

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 351.



**Hibridación de Orbitales Atómicos**

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 385.

	Ordenamiento de orbitales híbridos	Figura geométrica	Ejemplo
Dos pares de electrones $sp$		Lineal	$180^\circ$ BeCl <sub>2</sub>
Tres pares de electrones $sp^2$		Plana trigonal	$120^\circ$ BF <sub>3</sub>
Cuatro pares de electrones $sp^3$		Tetraédrica	$109.5^\circ$ CH <sub>4</sub>
Cinco pares de electrones $sp^3d$		Bipirámide trigonal	$120^\circ$ and $90^\circ$ PF <sub>5</sub>
Seis pares de electrones $sp^3d^2$		Octaédrica	$90^\circ$ SF <sub>6</sub>

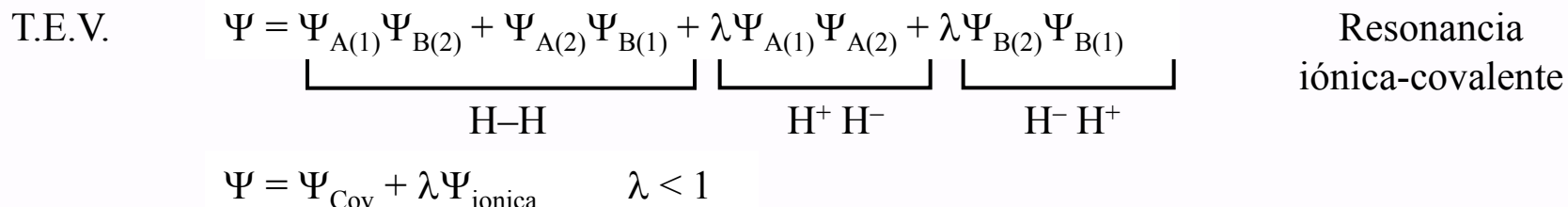
## Resonancia

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 142.

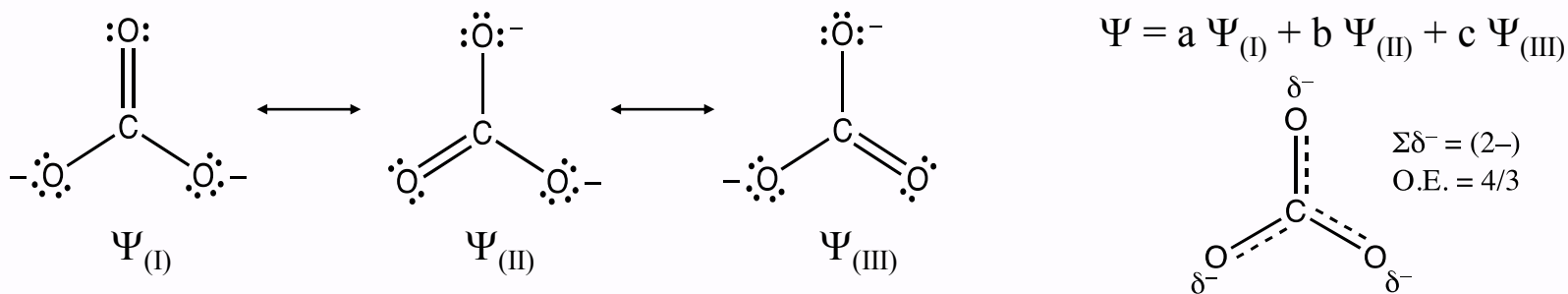
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 61.

\* DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, pp 103.

\* Lagowski, J. J., "Modern Inorganic Chemistry", Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: "Química Inorgánica Moderna", Reverté, 1978, pp 122.



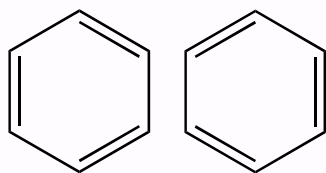
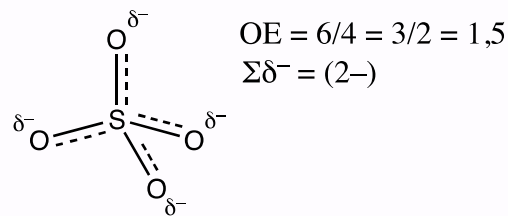
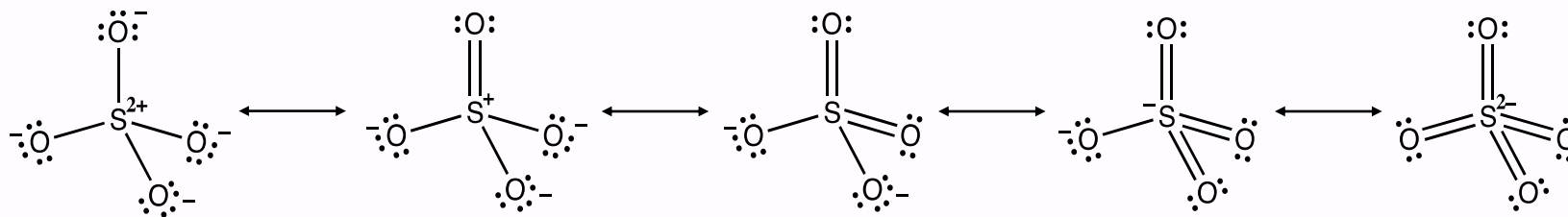
Otro tipo de resonancia es la que presenta el ion carbonato, las tres formas igualmente probables.



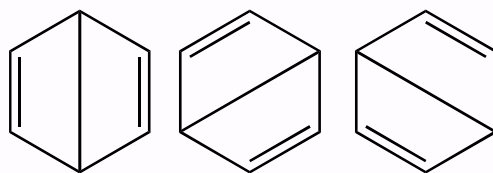
Menor energía que cualquiera de las formas canónicas escritas  
Diferencia *energía de resonancia* del ion carbonato

## Resonancia

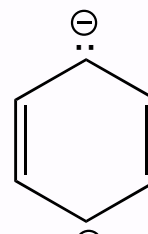
En ocasiones no todas las formas son igualmente probables, y habremos de seleccionarlas.



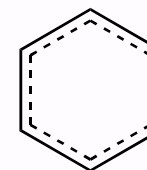
Kekulé



Dewar

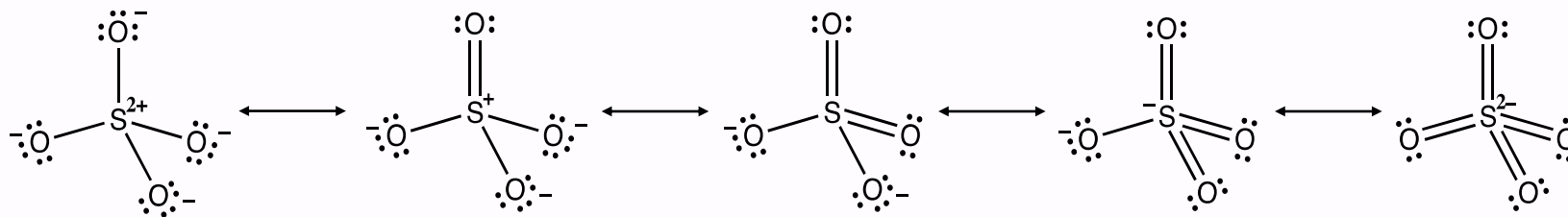


Iónica



## Resonancia

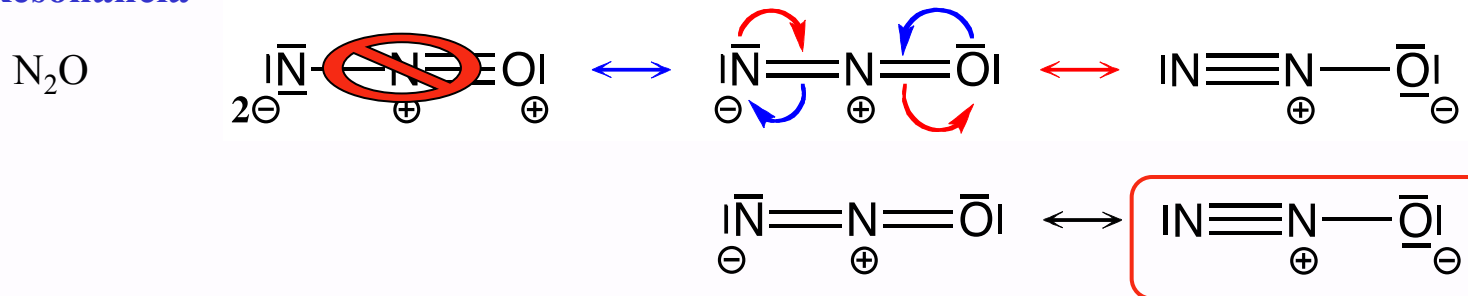
En ocasiones no todas las formas son igualmente probables, y habremos de seleccionarlas.



Reglas:

- El mayor número posible de enlaces, pares de enlace compartidos.
- Todos los átomos con las mismas posiciones relativas. Se mueven electrones, no átomos.
- Distribución de cargas coherente, razonable.
  - Suma de cargas igual a la carga de la especie.
  - Evitar concentraciones de cargas.
  - Carga “+” al más electropositivo y carga “-” al más electronegativo.
  - Cargas iguales mejor separadas, cargas distintas mejor próximas.
  - Mínimo posible de cargas formales localizadas.
- Todas las formas resonantes deben tener el mismo número de electrones desapareados.

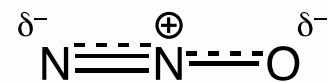
Resonancia



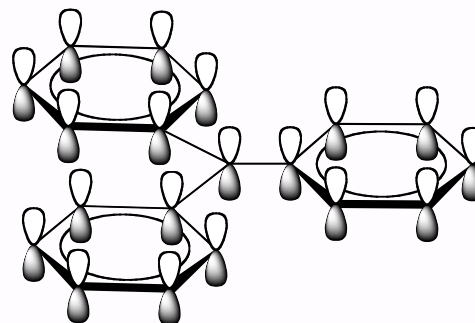
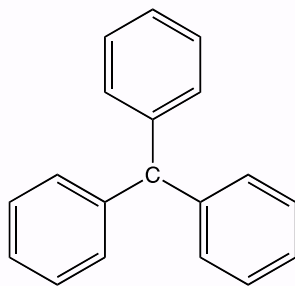
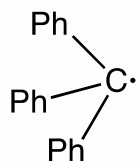
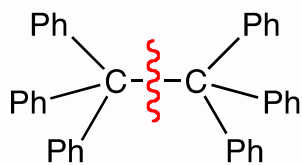
**Ahora vosotros**

---

**OCN<sup>-</sup> cianato**  
**SCN<sup>-</sup> tiocianato**



$d_{(NN)}: 2,5 - 3$   
 $d_{(NO)}: 1,5 - 1$   
 $q_{(N)}: (-0,5) - (0)$   
 $q_{(O)}: (-0,5) - (-1)$



## Resonancia

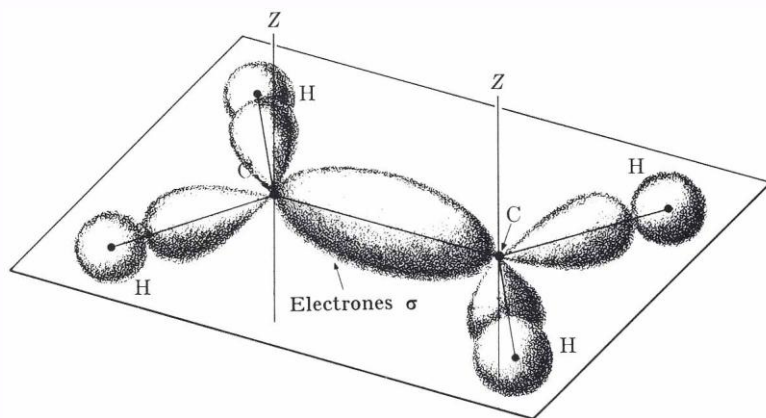


Fig - 33

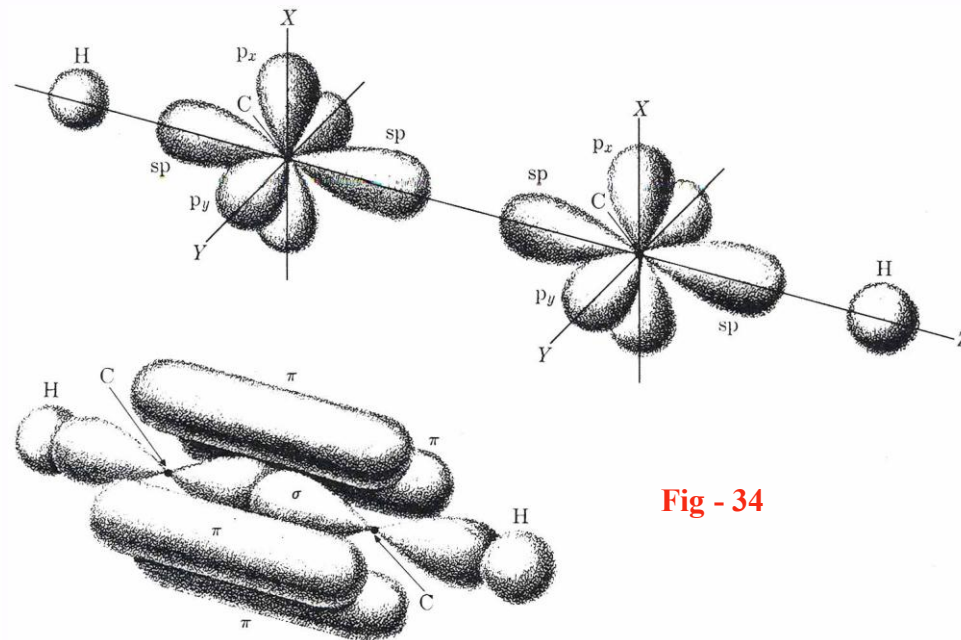
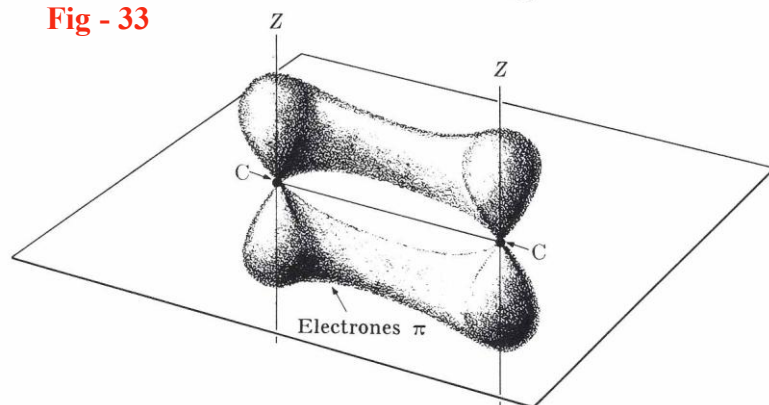


Fig - 34

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 213.

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 214.

## Resonancia

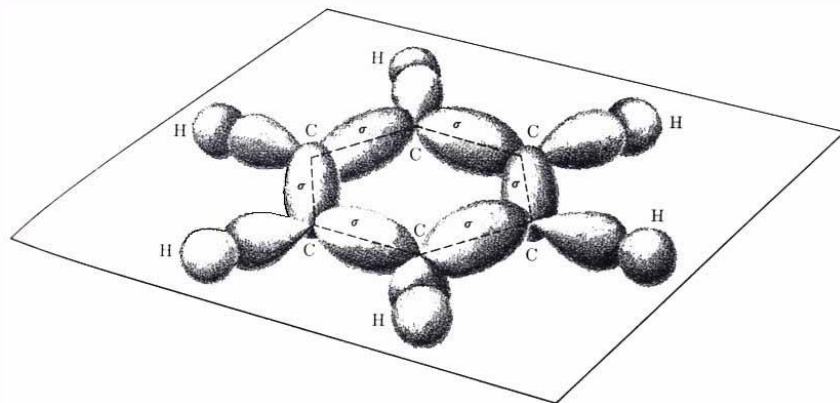


Fig - 35

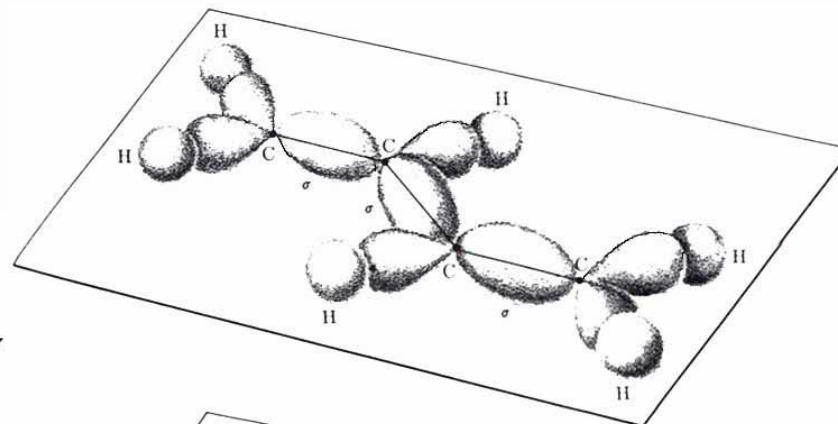
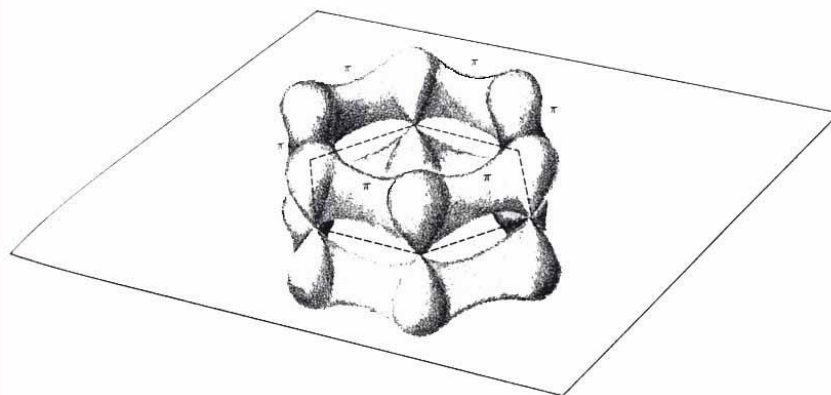
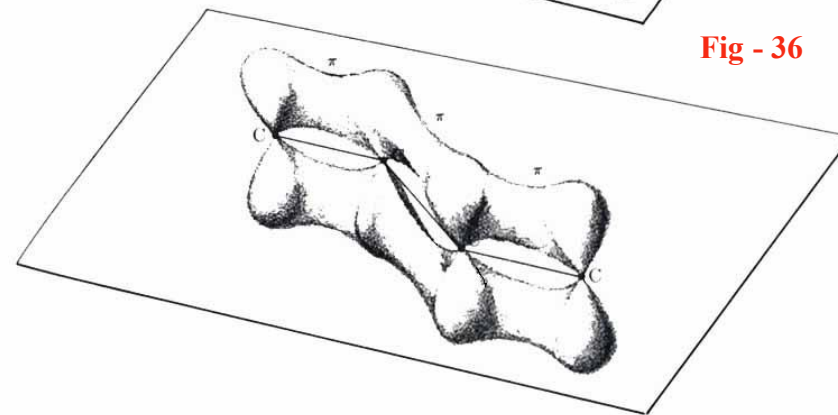


Fig - 36



Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 219.

Alonso, M.; Finn E. J., "Física: Fundamentos cuánticos y estadísticos",  
Volumen III, Fondo educativo interamericano, S. A., 1976, pp 215.