

## Material complementario – PRÁCTICO 4

### ORBITALES HIBRIDOS

Linus Pauling propuso que los orbitales atómicos de valencia en la molécula son diferentes de aquéllos en los átomos aislados. Cálculos matemáticos de ciertas combinaciones de orbitales en un átomo da como resultado nuevos orbitales atómicos. *El proceso de combinación de orbitales atómicos se denomina hibridación y a los nuevos orbitales atómicos se les conoce como orbitales híbridos. Dos puntos clave sobre los orbitales híbridos son:*

- a- El número de orbitales híbridos obtenido es igual al número de orbitales atómicos combinados
- b- El tipo de orbitales híbridos varía de acuerdo con los tipos de orbitales atómicos combinados.

Es posible visualizar la hibridación como un proceso en el cual se combinan orbitales atómicos en un átomo, formándose orbitales híbridos que son ocupados por electrones con sus espines paralelos (regla de Hund) para crear enlaces estables al solaparse con un orbital atómico de otro átomo.

#### ***Tipos de orbitales híbridos.***

- **hibridación  $sp$ :** la teoría de enlace de valencia (TEV) propone que la combinación de dos orbitales no equivalentes de un átomo, uno  $s$  y otro  $p$ , da lugar a dos orbitales híbridos  $sp$  equivalentes, que se encuentran a  $180^\circ$  entre sí
- **hibridación  $sp^2$ :** implica la hibridación de un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$  del átomo dando lugar a tres orbitales híbridos que se orientan hacia los vértices de un triángulo equilátero, con sus ejes a  $120^\circ$  grados entre sí (como en el caso del arreglo del grupo de electrones trigonal planar y las moléculas derivadas de éste). A estos orbitales se los denomina orbitales híbridos  $sp^2$
- **hibridación  $sp^3$ :** cuando se tiene un arreglo tetraédrico de grupos de electrones, lo que propone la TEV es que el orbital  $s$  y los tres orbitales  $p$  del átomo se combinan y forman cuatro orbitales híbridos  $sp^3$
- **hibridación  $sp^3d$ :** las formas de moléculas con arreglos de grupos de electrones de bipiramidal trigonal u octaédrica se fundamentan en la TEV en la formación de los orbitales híbridos combinando orbitales  $d$ , así como  $s$  y  $p$ . Se combinan, entonces, un orbital  $s$ , los tres orbitales  $p$  y un orbital  $d$ , formando cinco orbitales híbridos  $sp^3d$ , los cuales apuntan hacia los vértices de una bipirámide trigonal
- **hibridación  $sp^3d^2$ :** la combinación de un orbital  $s$ , los tres orbitales  $p$  y dos de los orbitales  $d$  dan lugar a seis orbitales  $sp^3d^2$ , los cuales apuntan a los vértices de un octaedro

Note que el símbolo de orbitales híbridos indica el número y tipo de orbitales atómicos implicados en la hibridación. Así,  $sp^3$  significa que se combinaron *un* orbital  $s$  y *tres* orbitales  $p$ .

## **Curso de Química I, Química General y Química Enlace Químico**

Ahora vamos a utilizar la TEV para analizar la manera en que los orbitales se traslapan (frente a frente o lado a lado) para entender los tipos de enlace covalente y la composición detallada de los enlaces múltiples.

Hay esencialmente *dos tipos de traslape de orbitales*:

### **Traslape extremo a extremo: enlace sigma ( $\sigma$ )**

El enlace que resulta del traslape extremo a extremo de dos orbitales se denomina enlace sigma ( $\sigma$ ). Todos los enlaces sencillos, formados por cualquier combinación de orbitales híbridos que se traslapan, s o p, tienen su densidad electrónica concentrada a lo largo del eje del enlace y son, por tanto, enlaces  $\sigma$ .

### **Traslape lado a lado: enlace pi ( $\pi$ )**

El enlace que resulta del traslape lado a lado es un enlace covalente diferente, denominado enlace pi ( $\pi$ ). Este enlace tiene dos regiones de densidad electrónica, una por arriba y otra por debajo del eje del enlace  $\sigma$ . Un enlace  $\pi$  contiene dos electrones que se mueven por ambas regiones del enlace. Un enlace doble consiste en un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$  y un enlace triple en un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ .

## **TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES (OM)**

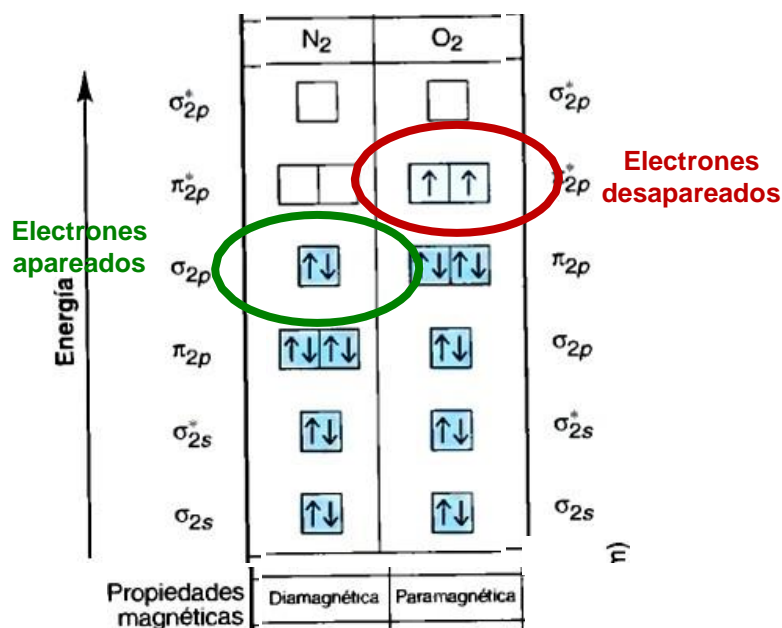
De la misma forma que los átomos tienen orbitales atómicos (OA) de una energía y forma dadas, que estarán ocupados por los electrones del átomo, las moléculas tienen orbitales moleculares (OM) de una energía y forma dadas, que estarán ocupados por los electrones de las moléculas.

**Formación de orbitales moleculares:** los OM surgen de combinaciones matemáticas de las funciones de onda de orbitales atómicos. Las combinaciones más comunes corresponden a la adición o sustracción matemática *de los orbitales atómicos (funciones de onda atómicas) de los átomos cercanos, para formar orbitales moleculares (funciones de onda moleculares)*.

Sumar las funciones de ondas entre sí, forma **OM de enlace** con una región de alta densidad electrónica entre los núcleos.

Restar las funciones de ondas entre sí, forma **OM de antienlace** con una región de densidad electrónica cero (nodo) entre los núcleos.

Esta teoría permite entre otras cosas predecir propiedades espectroscópicas y magnéticas de las moléculas. Así, en una molécula **diamagnética** (repelida por los imanes) todos los electrones están apareados, por lo que los fenómenos magnéticos individuales se cancelan (por ej.  $N_2$ , ver figura a continuación). Moléculas con electrones desapareados se dice que son **paramagnéticas** (atraídas por los imanes), los electrones desapareados inducen un campo magnético que hace que se vea afectado por un campo magnético externo (por ej.  $O_2$ , ver figura a continuación).



### Ideas básicas con relación a los orbitales moleculares

- ✓ El número de OA combinados siempre equivale al número de OM formados
- ✓ El OM de enlace tiene menor energía que los OA que se combinaron para formarlo, mientras que el de antienlace tiene mayor energía.
- ✓ En los OM, los electrones se llenan de la misma manera que los OA:
  - Los orbitales se llenan en orden ascendente de energía (principio de Aufbau)
  - Un orbital tiene una capacidad máxima de dos electrones con espines opuestos (principio de exclusión de Pauli)
- ✓ Los orbitales de la misma energía se llenan parcialmente, con espines paralelos, antes de que se llene cualquiera de ellos (regla de Hund)
- ✓ Los diagramas de orbitales moleculares muestran las energías relativas y el número de electrones en cada OM, así como los OA de los cuales se forman

Esta teoría redefine el orden de enlace: *el orden de enlace OM es el número de electrones en los OM de enlace, menos el número de OM de antienlace dividido dos.*

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2} [(n^{\circ} e^{-} \text{ en OM enlace}) - (n^{\circ} e^{-} \text{ en OM antienlace})]$$

## ENLACE IÓNICO

Este enlace se produce cuando átomos de elementos metálicos (especialmente los situados más a la izquierda en la tabla periódica -períodos 1, 2 y 3) se encuentran formando enlaces con átomos no metálicos (los elementos situados a la derecha en la tabla periódica, especialmente los grupos 16 y 17).

En este caso los átomos del metal ceden electrones a los átomos del no metal, transformándose en iones positivos y negativos, respectivamente. Al formarse iones de carga opuesta éstos se atraen por fuerzas eléctricas intensas, quedando fuertemente unidos y dando lugar a un compuesto iónico.

No existe un enlace direccional predominante, sino que cada uno de los átomos se considera enlazado al resto del cristal. La Figura 1 muestra un ejemplo de celda unidad para un sólido bidimensional. Las dos unidades que aparecen sombreadas representan sendas celdas unidades, ya que su traslado a lo largo del plano conduce a la formación de la red. Sin embargo, suele emplearse como celda unidad aquella de más alta simetría y de menor tamaño, lo que en este caso sucede para (a).

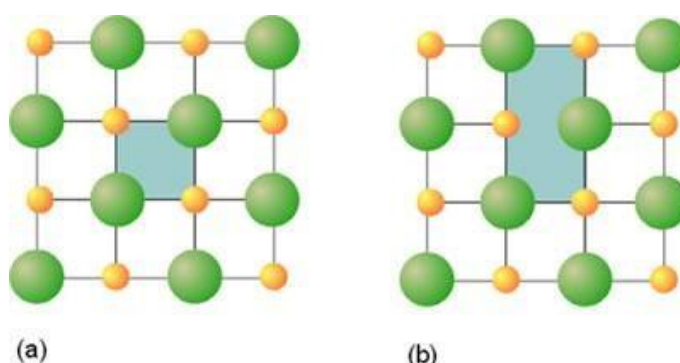


Figura 1

Muchas de las estructuras pueden considerarse constituidas por redes formadas por iones positivos y negativos en las que se maximizan las fuerzas atractivas entre iones de signos opuestos y se minimizan las fuerzas repulsivas entre iones de la misma carga. Cada ión de un signo está rodeado de 6 iones de signo contrario, por lo que el número de coordinación del catión y del anión en este tipo de estructura es de 6. Se dice que la estructura presenta coordinación (6,6), donde el primer dígito representa el número de coordinación del catión y el segundo el del anión. Los seis iones de signo contrario que rodean a un ión central se disponen en forma octaédrica. Este tipo de estructura es adoptada por la mayoría de los haluros alcalinos.



La energía reticular (energía de red,  $U$ ), de un sólido iónico se define como *la energía necesaria para disociar un mol del compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso*. Para el caso del NaCl se define como la variación de energía involucrada en la reacción:



La energía reticular es siempre positiva (es necesario un aporte energético exterior para estos procesos); y es igual, pero de signo contrario, que la energía que se libera al colapsar la nube de iones para formar el sólido

Como siempre en termodinámica, la energía reticular debe definirse en condiciones estándar de todos los reactivos y productos de la reacción (fase estable a 1 atm de presión y a 25 °C).

**Kapustinskii**, señaló que si las constantes de Madelung para una serie de compuestos iónicos con diferentes estructuras, se dividen por el número de iones en su unidad de fórmula, los valores son prácticamente constantes, que le llevó a proponer una ecuación general para la energía de red, lo que podría ser aplicado a cualquier compuesto iónico, independientemente de su estructura.

$$U = \frac{1070 Z_+ Z_- \nu}{r_+ + r_-} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Siendo  $z_+$  y  $z_-$  la carga del catión y del anión respectivamente,  $r_+$  y  $r_-$  son radio del catión y del anión respectivamente y  $\nu$  el número de iones en la fórmula molecular.

### Propiedades atómicas y Tabla Periódica

- **Electronegatividad (EN):** Habilidad relativa de un átomo enlazado para atraer los electrones compartidos en el enlace
- **Afinidad electrónica (o electroafinidad, AE):** Es el cambio de energía que acompaña la adición de un mol de electrones a 1 mol de átomos o iones gaseosos



- **Energía de ionización:** Energía requerida para la remoción completa de un mol de electrones de un mol de átomos o iones gaseosos

