

ESTRUCTURA MOLECULAR

SEGUNDA PARTE: FORMA Y ESTRUCTURA MOLECULARES

Introducción

Los colores, aromas, sabores y acciones de los diferentes compuestos están íntimamente relacionados a la forma de las moléculas. Las formas moleculares cumplen una función esencial en las reacciones que tienen lugar en los seres vivos y que resultan indispensables para la vida. A partir del siglo XX los científicos descubrieron como pequeñas diferencias en las estructuras de las moléculas en los compuestos podían modificar procesos tales como la fotosíntesis, la producción de vitaminas que mejoraban el fenómeno de polinización, entre muchos otros. El conocimiento de las formas de las moléculas y los orbitales ocupados por electrones, ayudan a comprender las propiedades de los compuestos y los procesos en los que intervienen.

Sin embargo, el impacto que resultó en el conocimiento de la estructura, las propiedades y las reacciones de los compuestos que involucran fenómenos naturales, trasciende estos tópicos, permitiendo el desarrollo de nuevos materiales que implican el desarrollo de nuevas tecnologías. Un ejemplo claro y vigente en esta época es la industria farmacéutica, que está recurriendo al diseño asistido por ordenadores (en el que el conocimiento de la estructura electrónica y la forma molecular también cumplen un papel relevante) para descubrir nuevos fármacos específicos y potentes.

Existen tres modelos que pretenden explicar las formas moleculares. El primero de ellos se basa en considerar que la forma molecular es una consecuencia de las interacciones electrostáticas entre el núcleo y pares de electrones. Las otras dos teorías se encargan de estudiar la distribución de los electrones en términos de ocupación de orbitales, responsabilizando a este ordenamiento electrónico, de la forma molecular.

Modelo o Teoría de la Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV)

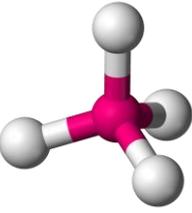
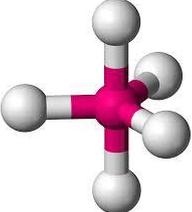
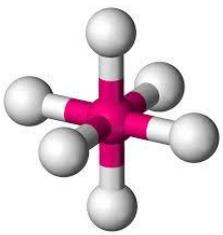
La estructura de Lewis brinda una representación bidimensional de los enlaces entre átomos para dar lugar a las moléculas. No obstante ello, sabemos que los compuestos son tridimensionales y por ende las estructuras de Lewis no representan la disposición de los átomos en el espacio. La Teoría de la Repulsión de los Electrones de la Capa de Valencia (VSEPR en inglés), extiende la teoría de formación de enlaces de Lewis, aplicando los conceptos de ángulos y distancias de enlace. El modelo se basa en la idea de que los electrones de valencia, ubicados alrededor de un átomo central, se repelen entre sí, por lo cual los pares de electrones que se enlazan en moléculas simples se ubican en disposiciones geométricas lo más alejado posibles.

Regla 1. Las regiones de alta concentración de electrones se repelen entre sí, enlaces y pares solitarios (también se los suele llamar libres, no enlazantes o aislados) sobre el átomo central, y para minimizar sus repulsiones estas regiones de alejan lo más posible manteniendo la misma distancia desde el átomo central.

Una vez identificada la posición de las localizaciones más distantes de enlaces y pares de electrones solitarios sobre el átomo central, es decir la **disposición, distribución o forma electrónica de la molécula**, se le asigna un nombre acorde.

En el siguiente cuadro pueden observarse las formas electrónicas para el caso de moléculas simples con **geometría ideal** porque no presentan pares de electrones solitarios sobre el átomo central.

Cuadro 1. Formas electrónicas ideales

NÚMERO DE PARES DE ELECTRONES	MOLÉCULA TIPO A: Átomo central L: Átomo vecino o ligando	GEOMETRÍA	REPRESENTACIÓN	EJEMPLOS
1	AL	Lineal		HCl O ₂
2	AL ₂	Lineal		BeCl ₂ CO ₂
3	AL ₃	Trigonal plana		BF ₃ CH ₂ O Ión CO ₃ ²⁻
4	AL ₄	Tetraédrica		CH ₄ CH ₂ F ₂
5	AL ₅	Bipirámide trigonal		PCl ₅ PCl ₂ F ₃ Ión IO ₅ ³⁻
6	AL ₆	Octaédrica		SF ₆ Ión PF ₆ ⁻

La segunda regla hace referencia a la presencia de enlaces múltiples.

Regla 2. No hay distinción entre enlaces simples y múltiples, un enlace múltiple es tratado como una única región de alta concentración electrónica.

Esta regla indica que los dos pares de electrones de un enlace doble permanecen juntos y repelen a otros enlaces o pares solitarios como una unidad. La misma situación se observa para un enlace triple, es decir, funciona como una única región de alta concentración electrónica. Estas situaciones se pueden observar en algunos de los ejemplos presentados en el Cuadro 1. Por ejemplo, una molécula de dióxido de carbono, que posee dos enlaces dobles, posee una estructura similar a la del cloruro de berilio que solo presenta enlaces simples.

Cuando existe más de un átomo central, se considera el enlace alrededor de cada átomo de manera independiente. Por ejemplo, para un compuesto orgánico como el etileno cuya fórmula es $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, hay dos centros para considerar, los dos átomos de carbono. A partir de la estructura de Lewis es posible observar que cada uno de ellos está unido a tres átomos y sin pares de electrones solitarios. La disposición alrededor de cada átomo de carbono es igual y corresponde a una estructura trigonal plana.

Debido a la que la teoría de la repulsión no discrimina entre enlaces simples y múltiples, no interesa cuál de las estructuras de Lewis que contribuyen a una estructura de resonancia está en consideración. Por ejemplo, para el ión carbonato, es posible dibujar, según Lewis, tres estructuras contribuyentes, no obstante ello, todas tienen tres regiones de concentración electrónica alrededor del átomo de carbono (el átomo central), y en cada caso se espera que la forma sea trigonal plana. El hecho de que los tres enlaces C-O sean iguales está confirmado experimentalmente, ya que los tres tienen la misma longitud de enlace y los tres ángulos idénticos. La equivalencia de los tres enlaces es lo que se esperaría en una estructura de resonancia.

De acuerdo con el Modelo de la Repulsión, las regiones de alta concentración de electrones adoptan posiciones que maximizan sus separaciones, los pares de electrones múltiples se tratan como una unidad simple. Por lo tanto, la forma de la molécula se identifica a partir de las localizaciones relativas de sus átomos.

Moléculas con pares solitarios sobre el átomo central

Para predecir la forma de las moléculas cuando sobre el átomo central existen pares de electrones solitarios, se utiliza la fórmula genérica AL_mN_n , donde:

A: Átomo central.

L: Átomos vecinos o ligandos.

N: Pares de electrones solitarios o aislados.

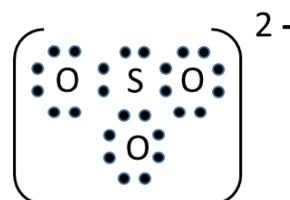
m: Atomicidad de los vecinos, es decir número de átomos unidos al átomo central.

n: Número de pares de electrones solitarios o aislados.

Por ejemplo, ión sulfito (SO_3^{2-}):

Molécula tipo AL_3N

m = 3 n = 1



Si no hay pares de electrones sobre el átomo central (molécula tipo AL_m), cada región con alta concentración electrónica corresponde a un átomo, la forma de la molécula o forma molecular se corresponde con la disposición electrónica, esto implica, como ya se indicó, geometría ideal.

No obstante, cuando hay pares de electrones solitarios sobre el átomo central, la forma molecular difiere de la disposición electrónica debido a que solo se consideran las posiciones de los átomos cuando se hace mención a la forma de la molécula o del ión.

Tomando el ejemplo del ión sulfito, es posible observar cuatro pares de electrones buscando ubicarse los más alejados posible entre sí, lo que implica una disposición electrónica tetraédrica. Sin embargo, la forma del ión se describe por las ubicaciones que toman los átomos, no tomando en cuenta los pares de electrones solitarios, por lo tanto en este ión no hay geometría ideal ya que la disposición electrónica es tetraédrica pero la forma del ión es piramidal trigonal.

Regla 3. Todas las regiones de alta densidad electrónica, pares solitarios y enlaces, se incluyen en la descripción de la disposición electrónica, pero solo se consideran las posiciones de los átomos cuando se identifica la forma de una molécula o ión.

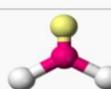
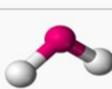
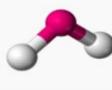
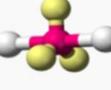
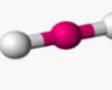
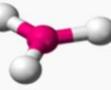
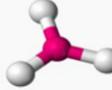
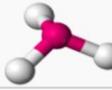
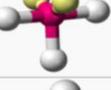
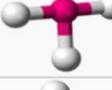
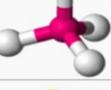
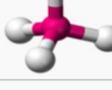
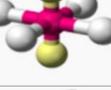
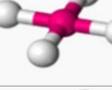
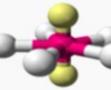
Un aspecto importante para analizar es la influencia que tienen los pares de electrones solitarios sobre los ángulos y longitudes de enlace. En el caso del metano (CH_4), donde la geometría es ideal correspondiendo a una forma tetraédrica, es posible observar que todos los ángulos de enlace son iguales y tienen un valor de $109,5^\circ$. Para el ión sulfito, que también posee una disposición electrónica tetraédrica, se debería esperar el mismo ángulo de enlace, pero hallazgos experimentales indican que los ángulos de enlace son de 106° .

Para explicar las distorsiones observadas en los ángulos de enlace cuando existen pares solitarios, el modelo de la repulsión considera que estos pares de electrones aislados poseen un efecto de repulsión más fuerte que el de los electrones de los enlaces, empujando a éstos a unirse más al átomo central. Este efecto, probablemente se produce porque la nube electrónica de un par solitario puede esparcirse en un volumen mayor, por no estar inmovilizado por dos átomos como es el caso de los electrones en los enlaces.

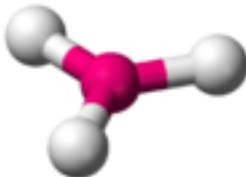
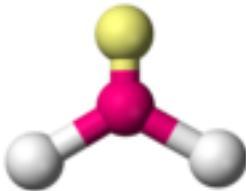
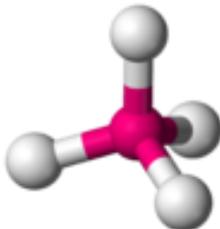
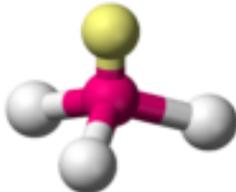
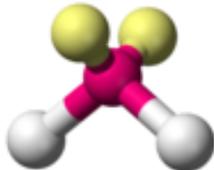
Regla 4. Las fuerzas de repulsiones están ordenadas así: par solitario-par solitario > par solitario-átomo > átomo-átomo.

La regla 4 permite predecir la posición en la que puede encontrarse el par solitario. Por consiguiente, la menor energía se logra cuando los pares solitarios se encuentran tan lejos uno del otro como sea posible. La energía también es mínima si los átomos unidos al átomo central se encuentran lejos de los pares solitarios, aun cuando esto implique acercar a los átomos vecinos entre sí.

Cuadro 2. Geometrías electrónica y molecular de moléculas y de iones poliatómicos

Tipo de molécula	Forma	Geometría electrónica	Geometría Molecular	Ejemplos
AM ₁ N ₀	Lineal			HF; O ₂
AM ₂ N ₀	Lineal			BeCl ₂ ; HgCl ₂ ; CO ₂
AM ₂ N ₁	Angular			SO ₂ ; O ₃
AM ₂ N ₂	Angular			H ₂ O
AM ₂ N ₃	Lineal			XeF ₂ ; I ₃ ⁻
AM ₃ N ₀	Triangular plana			BF ₃ ; SO ₃ ; CO ₃ ²⁻
AM ₃ N ₁	Pirámide trigonal			NH ₃ ; PCl ₃
AM ₃ N ₂	Forma de T			ClF ₃ ; BrF ₃
AM ₄ N ₀	Tetraédrica			CH ₄ ; PO ₄ ⁻³ ; SO ₄ ⁻⁴
AM ₄ N ₁	Balancín			SF ₄
AM ₄ N ₂	Cuadrada plana			XeF ₄
AM ₅ N ₀	Bipirámide trigonal			PCl ₅
AM ₅ N ₁	Pirámide cuadrada			ClF ₅ ; BrF ₅
AM ₅ N ₂	Pentagonal plana			XeF ₅
AM ₆ N ₀	Octaédrica			SF ₆

Cuadro 3. Geometrías electrónica y molecular más comunes de moléculas y de iones

ÁTOMOS VECINOS (m)	PARES SOLITARIOS (n)	GEOMETRÍA MOLECULAR	EJEMPLOS
2	0	LINEAL	$O = C = O$  $Cl - Be - Cl$
3	0	TRIGONAL PLANA	 $H - C = O$ H $F - B - F$ F
2	1	ANGULAR	 H S H
4	0	TETRAÉDRICA	 H H H
3	1	PIRAMIDAL TRIGONAL	 H H H
2	2	ANGULAR	 H H

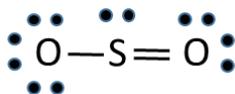
Procedimiento para aplicar la TRPECV

Las regiones de alta concentración electrónica, enlaces y pares solitarios que rodean al átomo central, se disponen en forma tal de minimizar las repulsiones mutuas. El modo general para predecir la fórmula de una molécula o ión consta de los siguientes pasos:

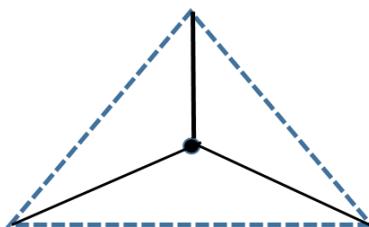
1. Escribir la estructura de Lewis de la molécula o ión y contar el número de pares enlazantes (los que forman el enlace entre el átomo central y sus vecinos) y el número de pares de electrones solitarios.
2. Identificar la disposición geométrica que incluya tanto a los pares de electrones enlazantes como a los solitarios, considerando además, que los enlaces múltiples se cuentan como un solo enlace.
3. Ubicar los átomos y clasificar la forma molecular obtenida.
4. Permitir que en presencia de pares solitarios, la molécula se distorsione de manera que estos electrones se alejen lo más posible de los electrones presentes en los enlaces.

Ejemplo: Predecir la forma molecular de SO_2

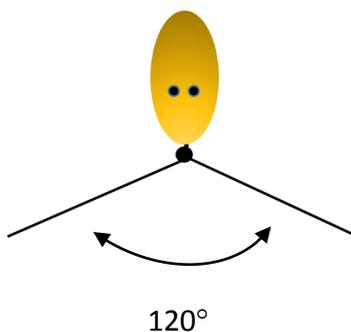
1. Dibujar la estructura de Lewis



2. Asignar la disposición electrónica alrededor del átomo central, en este caso trigonal plana. (Dos enlaces y un par solitario).

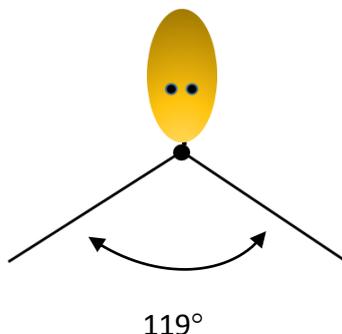


3. Identificar la forma molecular, es decir donde hay átomos unidos al átomo central. Para esta molécula la forma adoptada es angular.



4. Indicar distorsiones si correspondiera. En este caso el ángulo será menor ya que los átomos vecinos se juntarán para sentir menos la repulsión ejercida por el par solitario.

Finalmente, la forma obtenida es:



Polaridad

Un enlace covalente es polar cuando los electrones no están distribuidos de manera uniforme y por lo tanto tiene un momento dipolar (μ) distinto de cero.

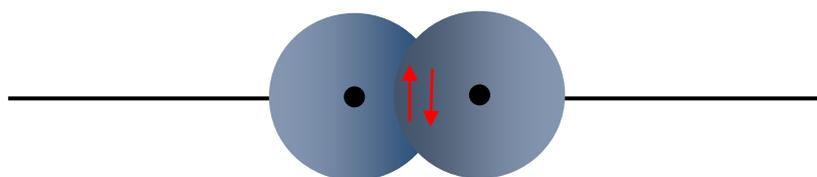
Una molécula diatómica homonuclear, aquella conformada por la misma clase de átomos como O_2 , N_2 , Cl_2 , claramente no presenta un dipolo eléctrico porque su enlace es no polar. Una molécula diatómica, en cambio, es polar cuando su enlace es polar tal el caso del HCl.

Una molécula poliatómica puede ser no polar, incluso en casos en donde no todos los átomos que forman parte de una molécula sean iguales. Por ejemplo en la molécula lineal de CO_2 , los dos enlaces dipolares C-O apuntan en direcciones opuestas que se anulan entre sí y por lo tanto la molécula de CO_2 no es polar.

En el caso del H_2O en cambio, como posee forma molecular angular y no lineal, por la presencia de dos pares de electrones solitarios, los dipolos sobre los enlaces no se anulan, resultando en una molécula polar. Esta polaridad es la razón que justifica porqué es tan buen solvente para los compuestos iónicos.

Cuando una molécula poliatómica presenta todos los átomos enlazados iguales y no tiene pares de electrones solitarios sobre el átomo central es posible afirmar que tendrá un momento dipolar nulo y por lo tanto no será polar. Cuando los átomos vecinos no sean iguales hay que considerar como se han ubicado alrededor del átomo central pero en general podemos decir que las moléculas comunes que presentan esta situación serán polares. De igual manera, es posible pensar que aquellas moléculas que presentan pares de electrones solitarios sobre el átomo central también serán polares.

Una molécula diatómica es polar si su enlace es polar. Una molécula poliatómica es polar si tiene enlaces polares dispuestos en el espacio de manera que los momentos dipolares asociados con los enlaces no se anulan.



La nube electrónica resultante de la superposición de los dos orbitales, que presenta simetría alrededor del eje de unión tomando una forma de cilindro alargado y con una acumulación de densidad electrónica entre los núcleos, conforma un enlace **tipo σ** .

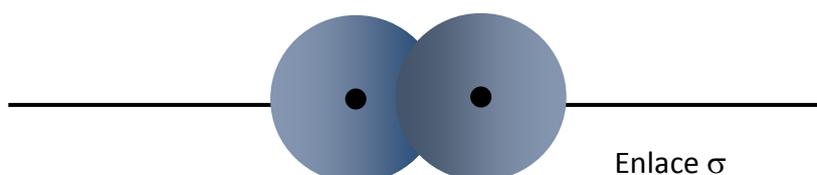


Figura 1. Representación de etapas en la formación del enlace en la molécula de H_2

La molécula de hidrógeno se encuentra unida por un enlace σ . La fusión de los dos orbitales atómicos se conoce como **superposición o solapamiento** de orbitales. Un aspecto a tener en cuenta es que a mayor superposición de orbitales, más fuerte es el enlace.

Algo similar ocurre en la molécula de un halogenuro de hidrógeno como por ejemplo el HF. En este caso, el electrón del H ocupa el orbital $1s$ y el último electrón del F se ubica en el orbital $2p_z$. Estos dos electrones son los que se aparean para formar un enlace σ . Si bien este enlace tiene una forma más complicada, mantiene la simetría cilíndrica.

Podemos afirmar que todos los enlaces simples son σ .

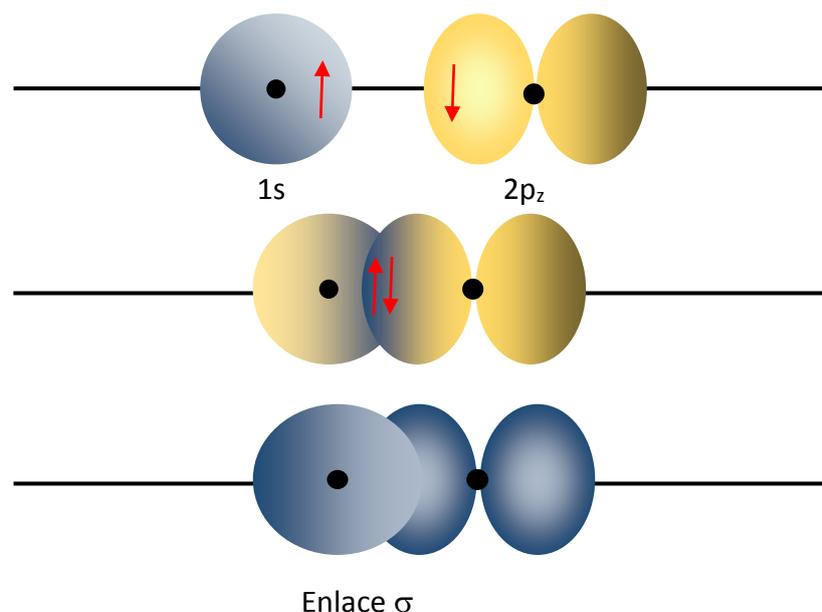
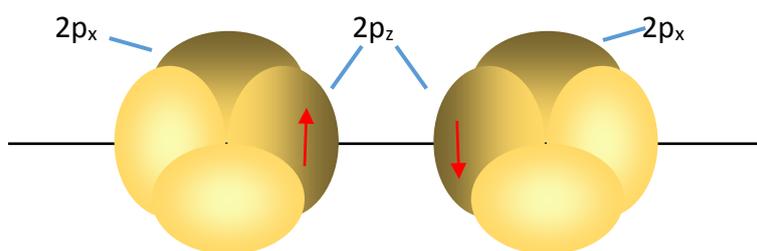
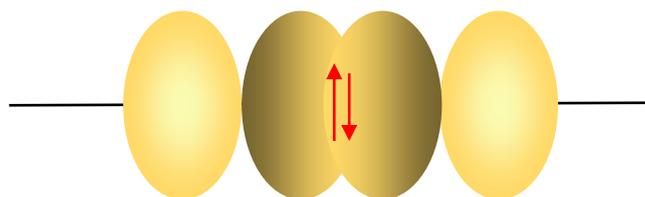


Figura 2. Representación de etapas en la formación del enlace en la molécula de HCl

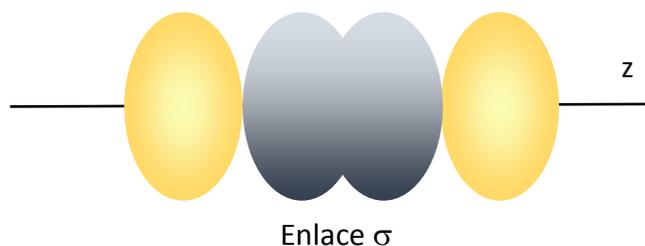
Un caso diferente aparece cuando las moléculas tienen enlaces múltiples. Por ejemplo la molécula de N_2 . Recordemos que el nitrógeno tiene $Z=7$ y por lo tanto 5 electrones de valencia distribuidos como $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Hay un único electrón en cada uno de los tres orbitales $2p$ sobre cada nitrógeno. Sin embargo, al momento de formar el enlace solo un orbital por cada nitrógeno puede superponerse extremo por extremo para lograr la máxima superposición. Los otros dos orbitales ($2p_x$ y $2p_y$) de cada átomo de nitrógeno, son perpendiculares al eje y cada uno de ellos queda con un electrón desapareado. (En la figura se muestran, por simplicidad, solo los orbitales p_z y p_x).



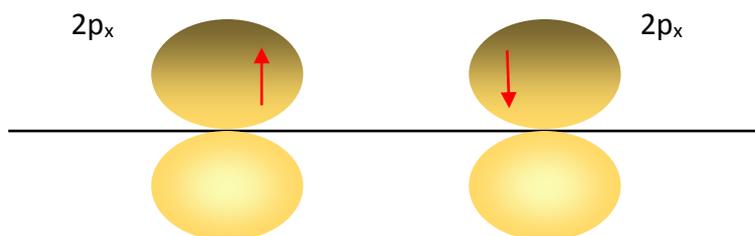
Ambos átomos poseen un orbital p_z con un electrón desapareado dando lugar a la única superposición de los extremos, en ocasiones denominado cabeza a cabeza.



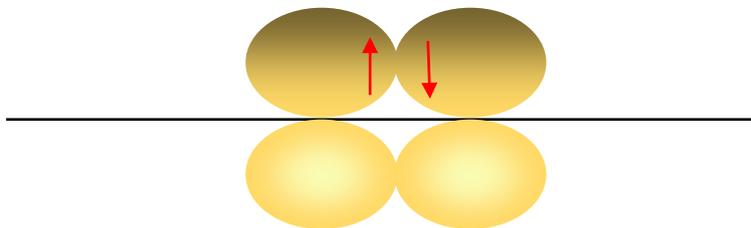
El enlace se producirá por superposición frontal de estos orbitales p a lo largo del eje z dando origen a un enlace σ .



Los otros dos orbitales (p_x y p_y) de cada átomo de nitrógeno son perpendiculares al eje internuclear y cada uno contiene un electrón desapareado. Cuando los electrones de los orbitales p_x y p_y en un átomo se aparean con los orbitales p_x y p_y del otro átomo, solo pueden hacerlo de manera paralela o lateral.



Estos orbitales p interactúan lateralmente apareciendo zonas de mayor probabilidad de encontrar los electrones p como nubes, una por encima y una por debajo del eje internuclear.



Queda un plano, a lo largo de dicho eje, donde la probabilidad de encontrar a los electrones es nula. Esta superposición da lugar a un enlace tipo π .

La misma situación ocurre con los electrones de los orbitales p_y .

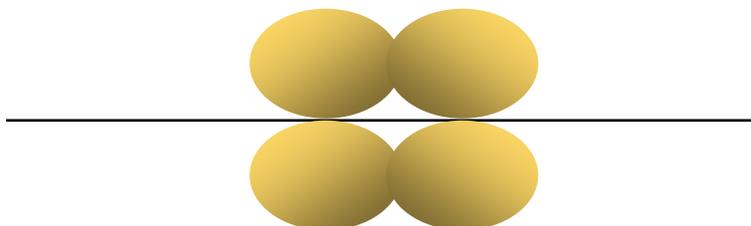


Figura 3. Representación de etapas en la formación del enlace en la molécula de N_2

Aunque el enlace π tiene densidad electrónica a ambos lados del eje internuclear, se trata de un solo enlace, con la nube electrónica en forma de dos lóbulos, al igual que el orbital p que es un orbital con dos lóbulos. En moléculas como la del nitrógeno que además de un enlace σ cuenta con dos enlaces π , los dos átomos parecen estar rodeados por un cilindro de densidad electrónica.

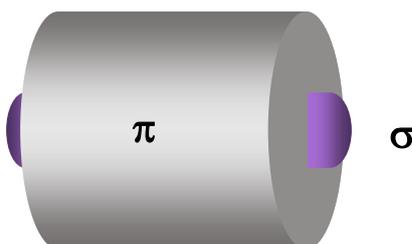


Figura 4. Distribución de densidad electrónica cilíndrica en la molécula de N_2

Es posible generalizar lo siguiente:

Un enlace simple es un enlace σ .

Un enlace doble es un enlace σ más un enlace π .

Un enlace triple es un enlace σ más dos enlaces π .

La TEV postula que los enlaces se forman cuando los electrones se aparean en los orbitales atómicos de valencia. Los orbitales atómicos se superponen por los extremos (cabeza a cabeza) para formar enlaces σ o uno al lado del otro (laterales) para formar enlaces π .

Promoción de electrones y tipos de hibridación de orbitales más comunes

Las teorías de Lewis y la TRPECV ayudan a predecir como los electrones de valencia se comparten para formar enlaces y cuál será la distribución espacial de los átomos en una molécula o ión poliatómico, respectivamente.

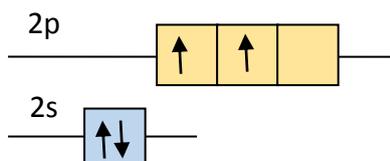
La TEV describe cómo se forma el enlace en términos de la superposición de los orbitales atómicos. Los orbitales atómicos suelen mezclarse o **hibridarse** para formar nuevos orbitales con orientación espacial diferente. En forma conjunta, estas teorías, se complementan y permiten comprender el enlace, las formas moleculares y las propiedades de una amplia variedad de moléculas y de iones poliatómicos.

Un átomo tiene distribuidos sus electrones en orbitales de manera tal que la energía total del átomo sea la más baja posible. Sin embargo, por lo general estos orbitales “atómicos puros” no poseen la energía o la orientación adecuada para describir donde se encuentran los electrones cuando forman parte de un enlace. Cuando los átomos se encuentran en una molécula o ión poliatómico se encuentran lo suficientemente cerca como para combinar sus electrones de la capa de valencia para formar una nueva serie de orbitales, cuya energía total sea más baja en presencia de los otros átomos que la que tendrían sus orbitales atómicos puros. Este proceso recibe el nombre de **hibridación** y los nuevos orbitales que se forman se llaman **orbitales híbridos**. Estos orbitales pueden superponerse con orbitales de otros átomos para compartir electrones y formar enlaces dando una mejor descripción de la geometría de la molécula o ión, corroborada por la que se observa por medios experimentales. En efecto, el concepto de orbitales híbridos se desarrolló específicamente para explicar la geometría molecular.

La aplicación de la TEV para analizar la estructura de las moléculas, permite dilucidar algunos aspectos de los enlaces que las estructuras de Lewis y de la repulsión no pueden explicar.

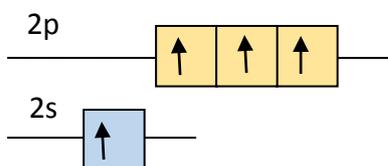
Un claro ejemplo se presenta al tratar de justificar, por la TRPECV, los cuatro enlaces C–H presentes la molécula del metano (CH_4). El átomo de carbono tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, con 4 electrones de valencia. Sin embargo, dos electrones están apareados y solo los dos electrones ubicados en los orbitales p que están desapareados, parecerían estar disponibles para formar enlaces. Visto esto, entonces cómo se puede explicar que el carbono presente una valencia de cuatro, formando cuatro enlaces iguales y dispuestos de forma tetraédrica. Para dar respuesta a situaciones como esta se propone la TEV.

Para explicar los cuatro enlaces, se plantea en primer lugar la configuración de los electrones de valencia del átomo de carbono.



Se observa que, para formar los cuatro enlaces, el átomo de carbono debería tener cuatro electrones desapareados disponibles, por ello un electrón es promovido, reubicándose en un orbital de mayor energía.

Cuando se promueve un electrón 2s hasta el orbital vacío 2p, se logra la siguiente configuración $1s^2 2s^2 2p^1$.



Sin promoción, un átomo de carbono solo puede formar dos enlaces, pero a partir del carbono promovido se obtiene los cuatro enlaces.

La característica tetravalente del carbono se debe a que es muy pequeña la energía necesaria para promover el electrón del orbital 2s al 2p vacío. Aunque el electrón ingresa a un orbital de mayor energía, experimenta menor repulsión de los otros electrones que antes de ser promovido.

Este fenómeno aplica solo en aquellos átomos en donde la promoción de electrones da por resultado menor energía, carbono, boro, berilio, etc. Átomos como el N, el O o el F no promueven electrones porque no tienen electrones p vacíos.

Retomando el ejemplo de la molécula de metano, una vez que se tiene el carbono promovido, podría esperarse la formación de dos tipos de enlaces diferentes, uno a partir de la superposición de un orbital 1s del hidrógeno y un orbital 2s del carbono y tres enlaces más de la superposición de los orbitales 1s del hidrógeno con cada uno de los tres orbitales 2p del carbono. De esta manera no sería posible obtener cuatro enlaces equivalentes, como se evidencia desde los datos experimentales.

EL modelo plantea que los cuatro orbitales interfieren unos con otros dando como resultado el origen de nuevos orbitales denominados híbridos. Cada uno de los cuatro orbitales híbridos obtenidos está formado por una combinación lineal de los cuatro orbitales atómicos que los originaron. Se denominan híbridos sp^3 porque surgieron de la combinación de un orbital s y tres orbitales p.



Los cuatro orbitales híbridos son idénticos y solo difieren en su orientación ya que cada uno de ellos apunta hacia los vértices de un tetraedro (forma indicada para el metano por TRPECV).

Ahora el modelo está listo para aplicarlo a la formación de enlaces en el metano. En el átomo hibridado, cada uno de los electrones en los orbitales híbridos sp^3 puede aparearse con un electrón del orbital 1s del hidrógeno. Sus orbitales superpuestos forman cuatro enlaces σ adoptando una forma molecular tetraédrica. La descripción aportada por la TEV es congruente con los datos experimentales de la geometría molecular.

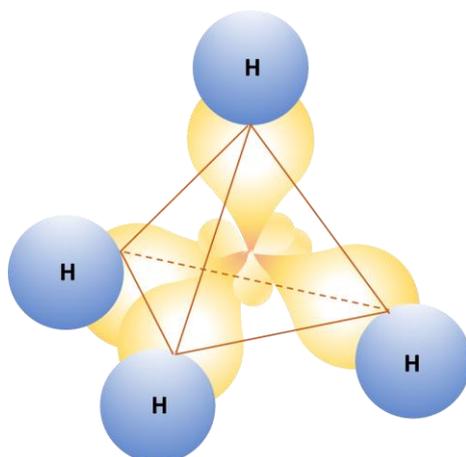
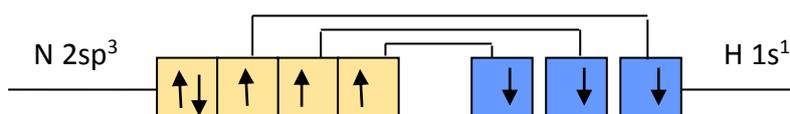


Figura 5. Imagen del patrón de enlace de la molécula de metano (CH_4)

Para aquellas moléculas que tienen más de un átomo central, como en el caso del etano (C_2H_6), se debe focalizar la atención en uno por vez, haciendo corresponder la hibridación de cada átomo a la forma predicha por la TRPECV.

En la molécula de C_2H_6 los dos átomos de carbono hacen las veces de átomo central. Se elige primero uno de ellos que, de acuerdo con la TRPECV, tomará una disposición tetraédrica. Si observamos el otro átomo de carbono vemos que presenta la misma disposición. Los cuatro pares de electrones alrededor de cada carbono se disponen hacia los vértices de un tetraedro, sugiriendo la misma hibridación sp^3 que presenta el átomo de carbono en la molécula de metano. Cada carbono tiene un electrón desapareado en cada uno de los cuatro orbitales híbridos sp^3 , pudiendo formar cuatro enlaces σ dirigidos a los vértices de un tetraedro. Cada átomo de carbono se unirá a tres átomos de hidrógeno formando tres enlaces C-H a través de un enlace σ y con el orbital híbrido restante se unirán los átomos de carbono entre sí con un enlace C-C.

Estos conceptos se pueden extender a otras moléculas, por ejemplo el caso del amoníaco (NH_3) que tiene un par de electrones solitarios o no enlazado sobre el átomo central (N). De acuerdo con la TRPECV, los cuatro pares de electrones se disponen hacia los vértices de un tetraedro regular, lo que implica que la hibridación es sp^3 . Debido a que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, uno de los orbitales híbridos ya está ocupado con dos electrones apareados correspondiendo al par solitario sobre el átomo central. Los tres electrones no apareados de los orbitales híbridos sp^3 restantes se aparean con los electrones $1s$ de los tres átomos de hidrógeno para formar tres enlaces σ N-H. Siempre que se tiene una disposición electrónica tetraédrica, la hibridación será sp^3 .



La promoción de electrones sucederá cuando ocasione una disminución de energía al permitir la formación de enlaces. Los orbitales híbridos se construyen sobre un átomo para reproducir la disposición electrónica característica de la forma determinada de manera experimental de una molécula.

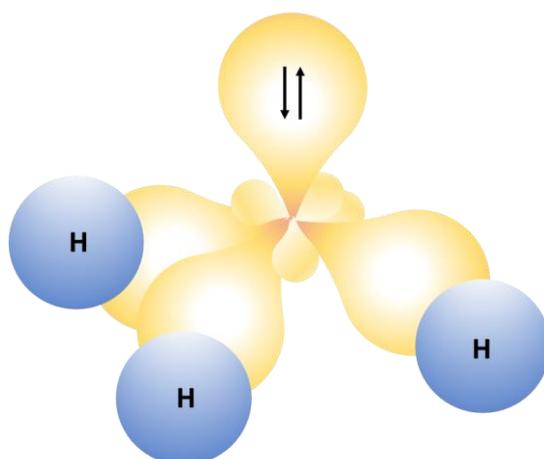


Figura 6. Imagen del patrón de enlace de la molécula de amoníaco (NH₃)

Para analizar otros tipos de hibridación comunes, se utilizan esquemas similares a los que fueron analizados para híbridos sp^3 . Por ejemplo para explicar una disposición electrónica trigonal plana, como por ejemplo en el trifluoruro de boro (BF₃) o en cada átomo de carbono del eteno o etileno (C₂H₄), se mezclan un orbital s con dos orbitales p, obteniendo de este modo, tres orbitales híbridos sp^2 .

Los tres orbitales sp^2 son idénticos y se orientan hacia los vértices de un triángulo equilátero.

Una disposición lineal de los pares de electrones requiere dos tipos de orbitales, por ende se mezclan un orbital s con un orbital p, para originar dos orbitales híbridos sp.

Estos dos orbitales híbridos sp se apartan entre sí con un ángulo de 180°, lo que da por resultado una molécula lineal, como por ejemplo en las moléculas de cloruro de berilio (BeCl₂) o en la de dióxido de carbono (CO₂).

Algunos de los elementos del período 3 y posteriores pueden alojar cinco o más pares de electrones, como el caso de la molécula de pentacloruro de fósforo (PCl₅). Es posible idear un esquema de hibridación para describir estos tipos de enlaces mediante orbitales d del átomo central. Se explica así la disposición bipiramidal trigonal con cinco pares de electrones (PCl₅), donde se combinan un orbital s, tres orbitales p y un orbital d, dando lugar a cinco orbitales híbridos sp^3d .

Por su parte, se necesitan seis orbitales para alojar seis pares de electrones alrededor de un átomo central en una disposición octaédrica, como en las moléculas de hexafluoruro de azufre (SF₆) o de tetrafluoruro de xenón (XeF₄). Por lo tanto, se combinan un orbital s, tres orbitales p y dos orbitales d, para formar seis orbitales híbridos sp^3d^2 , idénticos y orientados hacia los vértices de un octaedro.

El Cuadro 4. resume la relación entre la disposición electrónica y el tipo de hibridación. Independientemente de cuántos sean los orbitales atómicos, siempre se obtienen tantos orbitales híbridos como orbitales atómicos participaron, es decir: N orbitales atómicos producen N orbitales híbridos.

Hay una relación que permite determinar la hibridación de una molécula: $m + n$, donde m es el número de pares de electrones enlazados o el número de átomos vecinos y n es el número de pares de electrones solitarios o no enlazados.

Cuadro 4. Hibridación y forma molecular

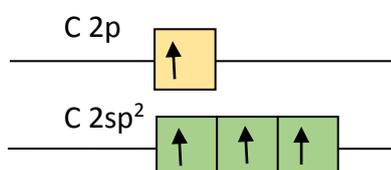
Disposición electrónica	Número de orbitales atómicos	Hibridación del átomo central	Cantidad de orbitales híbridos	$m + n$
Lineal	2	sp	2	2
Trigonal plana	3	sp^2	3	3
Tetraédrica	4	sp^3	4	4
Bipiramidal	5	sp^3d	5	5
Octaédrica	6	sp^3d^2	6	6

Es significativo saber si los átomos terminales o vecinos están hibridados, por ejemplo los átomos de cloro en el PCl_5 . Debido a que están enlazados solo al átomo central, no se pueden utilizar ángulos de enlace para predecir un esquema de hibridación. Sin embargo, datos espectroscópicos sugieren que orbitales s y p de los átomos terminales o vecinos toman parte en la formación de los enlaces, por lo tanto es factible suponer que sus orbitales están hibridados. El modelo más simple es suponer que los tres pares solitarios y el par enlazante están dispuestos en forma tetraédrica y en consecuencia, los átomos de cloro se estarían enlazando al átomo de fósforo mediante la utilización de orbitales híbridos sp^3 .

Hibridación en los enlaces múltiples

Los átomos de los elementos del período 2 de la Tabla Periódica, tales como C, N y O tienen la capacidad de formar fácilmente enlaces dobles entre sí, consigo mismo o con elementos de los últimos períodos. Sin embargo es difícil que los elementos del tercer período y en adelante formen enlaces dobles, debido a su gran tamaño que impide que los orbitales p formen parte de una superposición lateral.

Para describir un esquema de hibridación en una molécula como por ejemplo el eteno o etileno (C_2H_4) el primer paso es aplicar la teoría de Lewis, obteniendo la estructura $CH_2 = CH_2$. De acuerdo con la TRPECV y en coincidencia con datos experimentales, se sabe que los seis átomos están en el mismo plano, formando ángulos de 120° sugiriendo una disposición trigonal plana y con una hibridación sp^2 para cada átomo de carbono. Cada uno de los tres orbitales híbridos en cada átomo de carbono tiene un electrón disponible para formar un enlace, el cuarto electrón de valencia de cada átomo de carbono ocupa el orbital $2p$ que quedó sin hibridar que es perpendicular al plano formado por los híbridos.



Los dos átomos de carbono se unen a través de un enlace σ por la superposición de un orbital híbrido sp^2 en cada átomo. Los átomos de hidrógeno con su orbital $1s$ se superponen con los dos híbridos sp^2 restantes de cada átomo de carbono, formando cuatro enlaces σ más. Los electrones en los dos orbitales $2p$ que quedaron sin hibridar forman un enlace π a través de la superposición lateral.

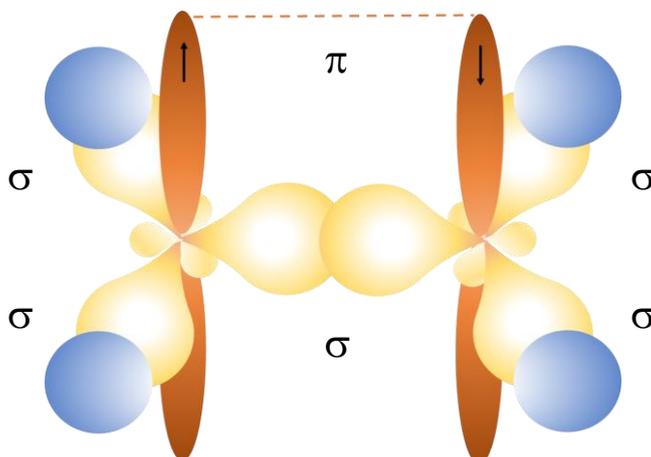
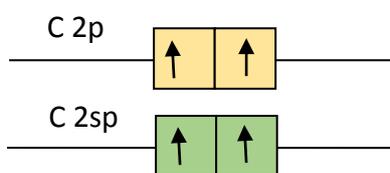


Figura 7. Imagen del patrón de enlace de la molécula de eteno (C_2H_4)

La presencia del doble enlace $C=C$ influye mucho en la forma de la molécula debido a que impide que una parte de la molécula rote frente a la otra parte, manteniendo a la molécula completamente plana.

Los dobles enlaces cumplen un rol vital en los organismos vivos.

Si se analizan los alquinos, hidrocarburos que presentan enlaces triples carbono-carbono. El acetileno (C_2H_2) cuya estructura de Lewis es $H-C\equiv C-H$, presenta una estructura lineal de acuerdo a la TRPECV. Para describir este tipo de moléculas es necesario un esquema de hibridación que produzca dos orbitales equivalentes ubicados a 180° uno respecto del otro, conformando una hibridación sp y un electrón desapareado en cada uno de los orbitales p no hibridados perpendiculares sobre cada átomo de carbono. Los electrones en los orbitales híbridos sp sobre los átomos de carbono se aparean formando un enlace σ $C-C$. Los electrones en los orbitales híbrido sp remanentes se aparean con el electrón del orbital $1s$ de cada hidrógeno formando dos enlaces σ $C-H$. Mientras que los electrones en los orbitales p perpendiculares que quedaron sin hibridar, se aparean con un solapamiento lateral (lado por lado) formando dos enlaces π a 90° entre sí.



Al igual que en la molécula de N_2 (que se analizó antes), la densidad electrónica en los enlaces π forma un cilindro en torno del enlace C–C. El patrón de enlace se muestra en la figura.

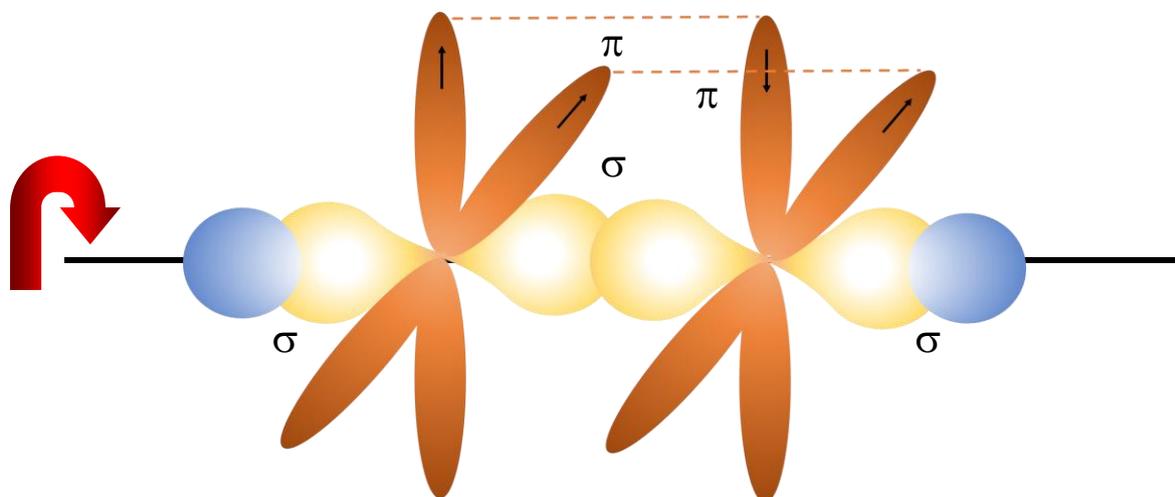


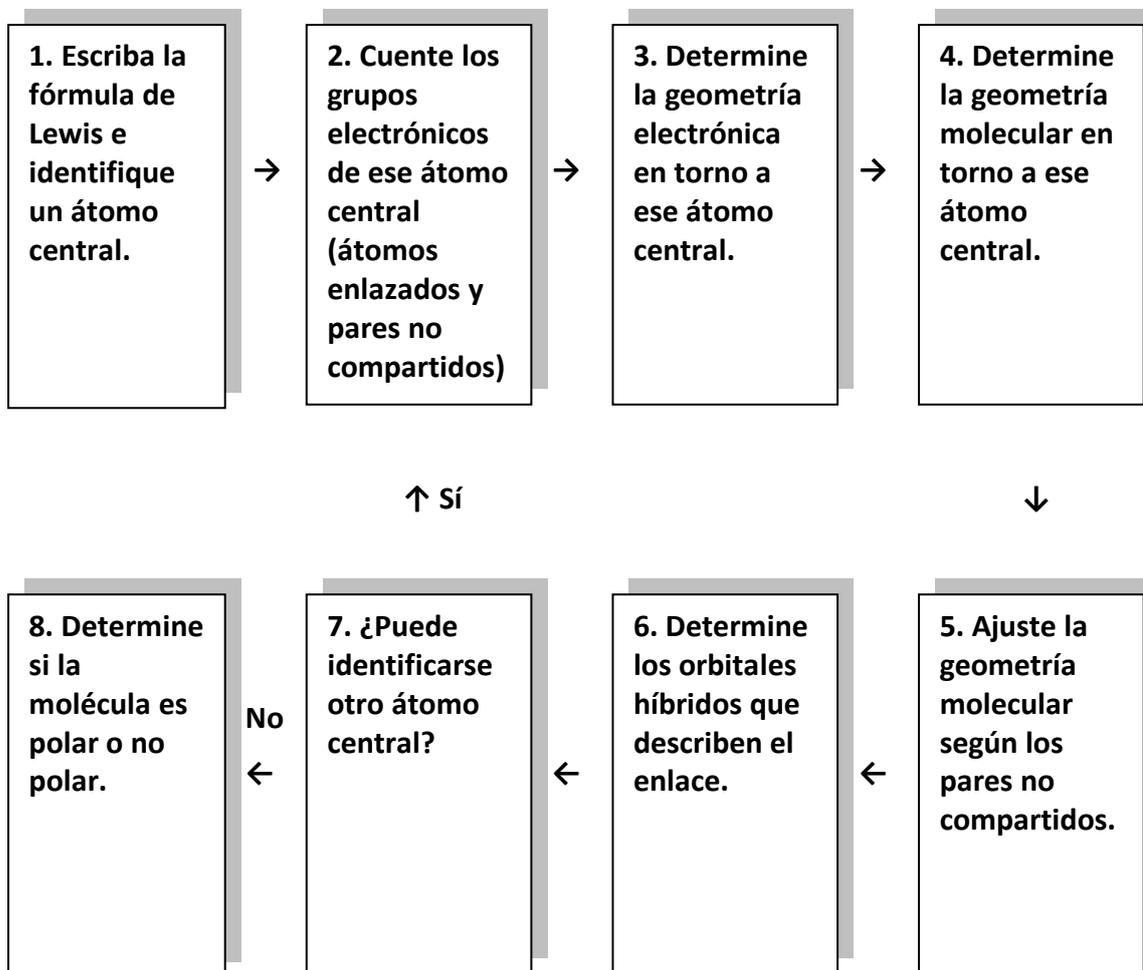
Figura 8. Imagen del patrón de enlace de la molécula de etileno (C_2H_2)

Si se hace rotar la molécula sobre su eje central, los enlaces π , que si bien están representados por línea de puntos son planos perpendiculares, generan una densidad de carga electrónica cilíndrica.

Es posible entender entonces por qué los enlaces múltiples C–C son más fuertes que los enlaces simples. Si bien los enlaces π son más débiles que los σ porque la superposición es menor, la presencia de estos enlaces ocasiona que la longitud del enlace se acorte y por lo tanto sea más difícil romper un enlace múltiple. Sin embargo, es importante saber que un enlace triple (un enlace σ más dos enlaces π), es más débil que la sumatoria de tres enlaces σ .

Los enlaces múltiples se forman cuando un átomo forma un enlace σ usando un orbital híbrido sp o sp^2 y uno o más enlaces π a través de orbitales p no hibridados. La superposición lado a lado o lateral que forma un enlace π determina que la molécula sea resistente a la torsión, genera enlaces más débiles que los enlaces σ e impide la formación de enlaces múltiples en átomos con radios grandes.

Secuencia de las etapas para completar el procedimiento



Teoría de los Orbitales Moleculares (TOM)

Hasta el momento se ha descrito el enlace y la geometría molecular en términos de la aplicación de la teoría de Lewis, la TRPECV y la TEV. Se ha postulado que los enlaces son el resultado de compartir electrones en orbitales superpuestos de diferentes átomos. Se describe además, la forma en que los electrones que ocupan los orbitales superpuestos se localizan en los enlaces de la molécula. Sin embargo, la TEV considera que cada orbital pertenece a un átomo individual, mientras que la TOM, propuesta por Mulliken y Hund, postula que la combinación de orbitales atómicos, en átomos diferentes, forma **orbitales moleculares** de modo tal que los electrones que los ocupan pertenecen a toda la molécula.

Las TEV y TOM, contemporáneas entre sí, son descripciones alternativas del enlace químico, tienen fortalezas y debilidades, de manera que se complementan. La TEV es significativa de manera descriptiva y conduce a una buena visualización de la situación del enlace aunque lamentablemente no puede explicar algunas propiedades de las moléculas. La TOM también está basada en la mecánica cuántica y proporciona una mejor distribución de las nubes electrónicas, de las energías de enlace y de las propiedades magnéticas, pero sus resultados no son fáciles de visualizar.

La TOM permite explicar aquellas propiedades de las moléculas, como por ejemplo el paramagnetismo del O_2 , en que la TEV no encuentra respuestas. Explica además los compuestos con déficit de electrones y la estructura y propiedades de los metales y semiconductores.

Ambas teorías son procedimientos para construir aproximaciones para las funciones de onda de los electrones, pero construyen esas aproximaciones en diferentes formas. La TEV se aplica en toda la Química Orgánica, donde se habla de enlaces σ y π entre pares de átomos particulares, hibridación y resonancia. En la TOM, sin embargo, se enfoca en los electrones que se dispersan por todo el marco del núcleo y unen el conjunto entero de átomos en una molécula proponiendo un estado de deslocalización electrónica. Ha sido desarrollada de manera extensa siendo el procedimiento usado de modo universal en los cálculos de las estructuras moleculares.

Orbitales moleculares

Cada solución de la ecuación de Schrödinger, llamada función de onda, representa un orbital atómico. La combinación de funciones de onda que describen orbitales atómicos de átomos separados genera descripciones matemáticas de orbitales moleculares.

Un orbital tiene significado físico cuando se eleva al cuadrado la función de onda para obtener la probabilidad de encontrar el electrón o densidad electrónica. Cuando se combinan ondas pueden interactuar ya sea en forma constructiva o destructiva. De igual manera cuando los orbitales atómicos se superponen pueden estar en fase o fuera de fase. Cuando se superponen en fase, hay una interacción constructiva, originándose un **orbital molecular enlazante**, de menor energía (más estable) que la

de los orbitales que se combinan. Si los orbitales se superponen fuera de fase, la interacción es destructiva y reduce la posibilidad de encontrar electrones entre los núcleos, se genera un **orbital molecular antienlazante**, de mayor energía (menos estable) que los orbitales atómicos originales. La superposición de dos orbitales atómicos, siempre genera dos orbitales moleculares.

La densidad electrónica de un orbital enlazante es alta entre los dos átomos lo cual estabiliza el arreglo por atracción de ambos núcleos. Los electrones son más estables en los orbitales moleculares enlazantes que en los átomos individuales. En contraste, el orbital antienlazante tiene un nodo (donde la probabilidad de encontrar al electrón es nula) entre los núcleos, provocando que los núcleos se repelan con más fuerza.

En resumen, el número de orbitales moleculares que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. Los electrones que ocupan orbitales moleculares enlazantes tienden a estabilizar la molécula o ión, los electrones que ocupan orbitales antienlazantes tienden a desestabilizar la molécula o ión. El número relativo de electrones en orbitales enlazantes en función del número que ocupan los orbitales antienlazantes determinan la estabilidad general de la molécula o ión.

Bibliografía

Principios de Química. Los caminos del descubrimiento. P. Atkins y L. Jones. 5ª Edición (2010).

Química. K. Whitten, R. Davis, L. Peck y G. Stanley. 10ª Edición. (2015).

Química, la Ciencia Central. T. Brown, E. LeMay y B. Bursten. 7ª Edición (1998).

Química General. Enlace químico y estructura de la materia. R. Petrucci, W. Harwood y G. Herring. 8ª Edición. Volumen I. (2003).