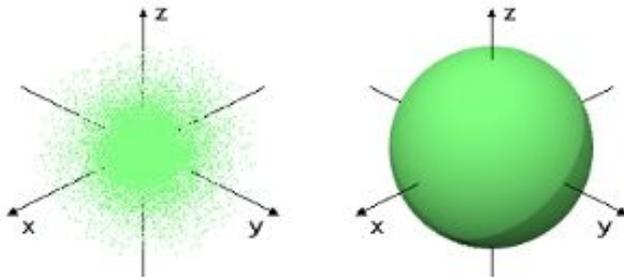


La teoría cuántica (en su versión ondulatoria) describe al electrón mediante una función de onda, pero no podemos considerarlo como una partícula con una localización definida. Lo único que podemos afirmar es que **el cuadrado de la función de onda da la probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio en un momento dado.**

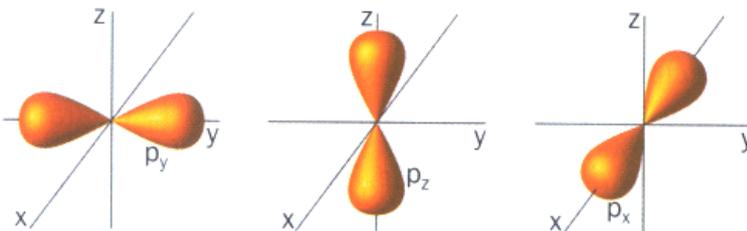
**No es posible hablar de órbitas definidas, pero sí de regiones del espacio en las que existe una gran probabilidad de encontrar al electrón. La función de onda obtenida se denomina orbital atómico, describe el comportamiento del electrón y permite calcular su energía.**

**Una manera de dar sentido físico a los orbitales atómicos consiste en calcular la distribución de probabilidad de encontrar el electrón alrededor del núcleo y trazar una superficie tal que en su interior exista una gran probabilidad de encontrar al electrón (pongamos un 90%). Obtendremos de esta forma una representación muy útil de "la forma" de los orbitales.**



**Orbitales s ( $l=0$ ).**

El electrón se sitúa alrededor del núcleo en una zona con simetría esférica.



**Orbitales p ( $l=1$ )**

La máxima probabilidad de encontrar al electrón se localiza a lo largo de los ejes coordenados para cada uno de los orbitales:  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  correspondientes a los posibles valores de  $m_l = -1, 0, +1$

¿Cómo se pueden usar estos conceptos para describir la formación de moléculas?

Existen dos métodos que conducen a resultados similares:

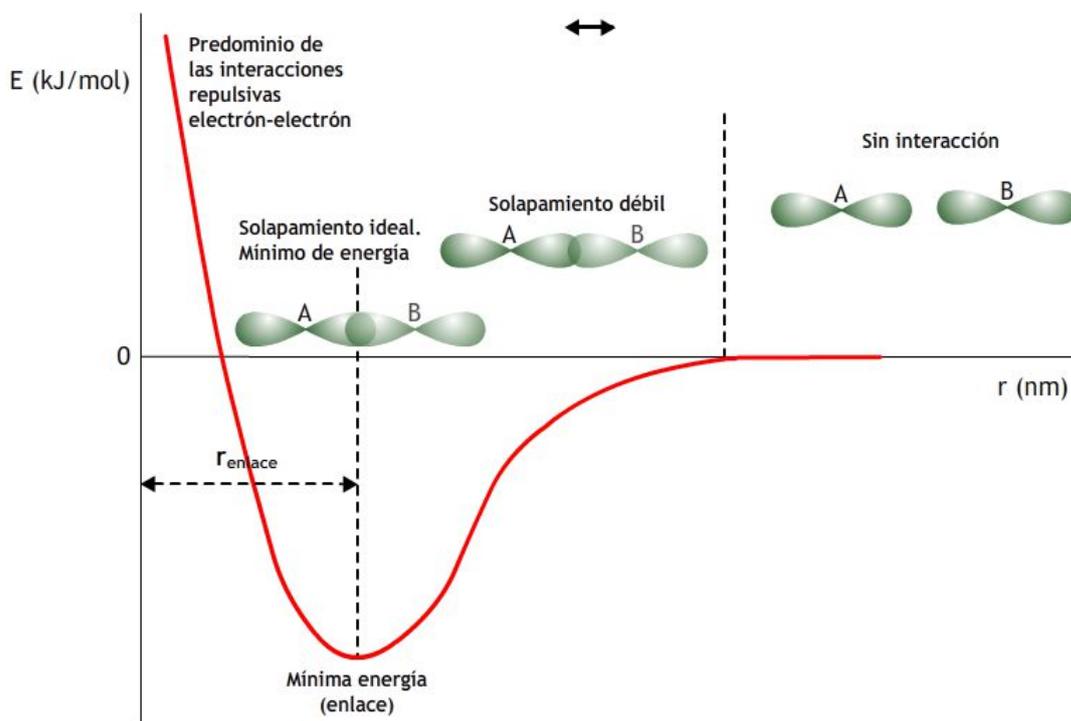
- a) Método de Orbitales Moleculares (OM).
- b) **Método del Enlace Valencia (EV).**

El primero método consiste, básicamente, en considerar la molécula como un átomo con varios núcleos y con un número de electrones igual a la totalidad de los que tienen los átomos que integran la molécula. A continuación se calculan los **orbitales moleculares (OM)**, o estados de energía, que pueden tener los electrones, pero que ahora abarcan la totalidad de la molécula. **Los electrones ocuparán orbitales moleculares (estados de energía) que pertenecen a toda la molécula** y no a un átomo particular. Una vez situados los electrones en los correspondientes OM se puede calcular la energía del conjunto y mostrar si la molécula considerada tendrá más o menos estabilidad.

### Método del enlace valencia (EV)<sup>(1)</sup>

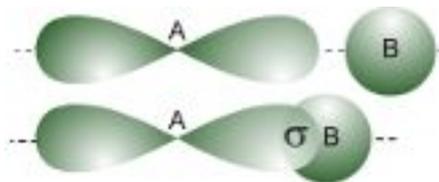
El método del enlace valencia (EV) parte de los átomos separados a una distancia infinita (no hay ninguna interacción), y se van acercando poco a poco. Como consecuencia del acercamiento se produce una superposición de los orbitales atómicos y se forman regiones (donde los orbitales atómicos se superponen) en las que existe una probabilidad máxima de encontrar los electrones de ambos átomos (compartición de electrones), produciéndose una disminución de energía que favorece la formación de la molécula. Para que esto suceda los orbitales atómicos:

- Deben solaparse en considerable extensión.
- Deben tener electrones desapareados.
- Han de tener energías del mismo orden (tamaño comparable, ya que el tamaño está relacionado con la energía).
- Deben tener la simetría apropiada.

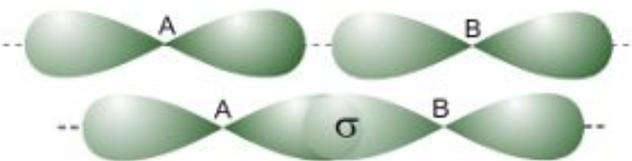


Como consecuencia de la superposición de los orbitales atómicos de los átomos pueden formarse dos tipos de enlaces distintos:

- Enlaces  $\sigma$  (sigma).** Se forman cuando los orbitales atómicos se solapan según el eje de la molécula A-B.



Enlace  $\sigma$  formado por la superposición de un orbital atómico s y uno p.

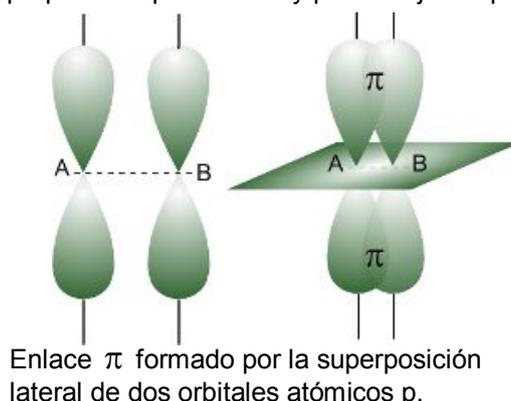


Enlace  $\sigma$  formado por la superposición de dos orbitales atómicos p.

En los enlaces sigma la probabilidad de encontrar al electrón es máxima en la región del plano molecular situada entre los núcleos de los átomos enlazados.

<sup>(1)</sup> El método del EV fue aplicado inicialmente a la molécula de H<sub>2</sub> por **Heitler y London** y posteriormente, ampliado a moléculas poliatómicas por **Slater y Pauling**, por lo que se le conoce como método **HLSP**

- **Enlaces  $\pi$  ( $\rho i$ ).** Se forman cuando los orbitales atómicos tipo p se solapan lateralmente, produciéndose la superposición por encima y por debajo del plano molecular.



En los enlaces pi la probabilidad de encontrar al electrón es nula en el plano molecular y máxima en las zonas situadas por encima y por debajo del plano molecular.

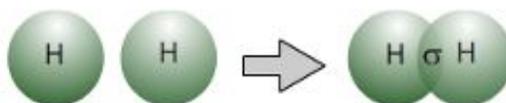
Los enlaces sigma son más estables (más fuertes) que los pi.

Los enlaces pi pueden romperse si se trata de girar la molécula alrededor del eje molecular A-B, mientras que los enlaces sigma admiten este tipo de giro.

### Método del enlace valencia (EV). Descripción de algunas moléculas sencillas

#### Molécula de $H_2$

En la molécula de  $H_2$  se enlazan dos átomos de H con estructura  $1s^1$ . Cada átomo tiene, por tanto, un electrón desapareado en un orbital s. La molécula se formará por el solapamiento de ambos orbitales formando un enlace  $\sigma$  sencillo:



#### Molécula de $Cl_2$ (halógenos)

Átomos a enlazar: 2 átomos de Cl

Estructura electrónica: [Cl]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$

Electrones desapareados: un electrón en cada átomo de Cl (situados en un orbital  $2p_z$ )

La molécula se formará por el solapamiento de ambos orbitales formando un enlace  $\sigma$  sencillo:



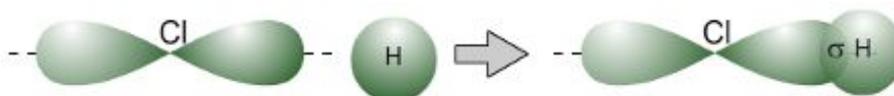
#### Molécula de HCl (ácidos hidrácidos)

Átomos a enlazar: 1 átomo de Cl, 1 átomo de H

Estructura electrónica: [Cl]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ; [H]:  $1s^1$

Electrones desapareados: un electrón en el átomo de Cl (orbital  $2p_z$ ), un electrón en el átomo de H (orbital s)

La molécula se formará por el solapamiento de ambos orbitales formando un enlace  $\sigma$  sencillo:



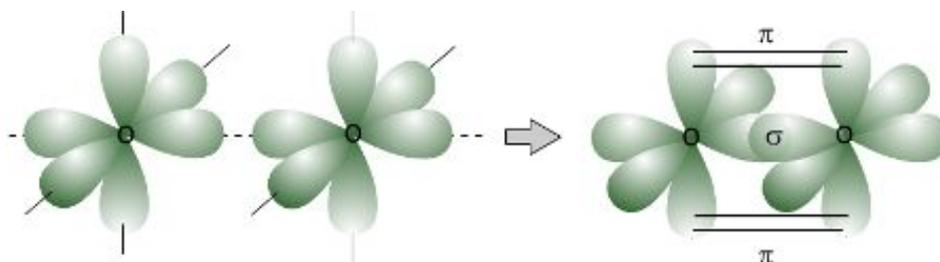
**Molécula de O<sub>2</sub>. Enlaces dobles.**

Átomos a enlazar: 2 átomos de O.

Estructura electrónica: [O]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

Electrones desapareados: dos electrones en cada átomo de O (situados en orbitales 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>)

Los orbitales 2p<sub>z</sub> se solapan según el eje molecular formando un enlace σ y los orbitales 2p<sub>y</sub> forman un enlace π solapándose lateralmente por encima y por debajo del plano molecular.



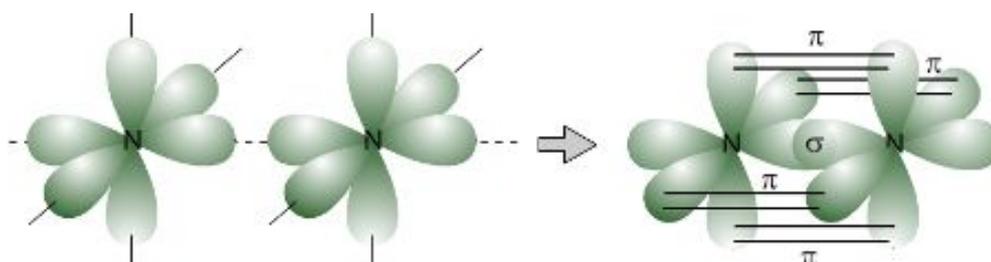
**Molécula de N<sub>2</sub>. Enlaces triples.**

Átomos a enlazar: 2 átomos de N.

Estructura electrónica: [N]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

Electrones desapareados: tres electrones en cada átomo de N (situados en orbitales 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>)

Los orbitales 2p<sub>x</sub> se solapan según el eje molecular formando un enlace σ y los orbitales 2p<sub>y</sub> y 2p<sub>z</sub> forman dos enlaces π solapándose lateralmente por encima y por debajo del plano molecular y en la zona anterior y posterior de la molécula.



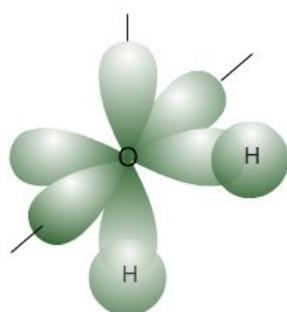
A pesar de lo expuesto el método del enlace-valencia no da buenos resultados a la hora de explicar algunas otras moléculas:

**Molécula de H<sub>2</sub>O**

Átomos a enlazar: 2 átomos de H, 1 átomo de O

[O]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>; [H]: 1s<sup>1</sup>

Electrones desapareados: dos electrones en el O (orbitales 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>), un electrón s en el H



La estructura propuesta prevé dos enlaces sigma O-H idénticos con un ángulo de 90°.

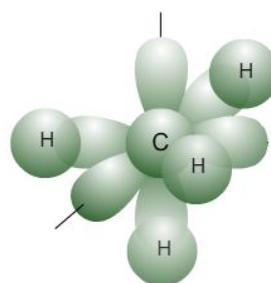
Los datos para la molécula de agua dan para el ángulo de enlace 104,5°.

**Molécula de CH<sub>4</sub>**

Átomos a enlazar: 4 átomos de H, 1 átomo de C

[C]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>; [H]: 1s<sup>1</sup>

Electrones desapareados: cuatro electrones en el C (orbitales 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>), un electrón s en los H



La estructura propuesta da tres enlaces sigma C-H con un ángulo de 90° (solapamiento s-p).

El tercer enlace sigma (solapamiento s-s) no tiene un ángulo de enlace definido y sería más corto.

Se forman cuatro enlaces idénticos con ángulo de 109,5° (tetraédrico)

### Método del enlace valencia (EV). Orbitales híbridos

Como ya sabemos la función de onda  $\Psi$ , u orbital atómico, describe al electrón y le asocia una energía determinada. Esta función de onda se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger. Ahora bien, si tenemos dos orbitales atómicos  $\Psi_{2s}$  y  $\Psi_{2p_x}$ , próximos en energía y que son soluciones para la ecuación, las matemáticas nos indican que una nueva función de onda, combinación lineal de ambas, también será una solución válida:  $\Psi = a\Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x}$  (a y b son constantes a determinar).

El nuevo orbital obtenido tendrá características de los orbitales atómicos mezclados y se dice que es **un híbrido** de ellos.

A continuación se detallan los híbridos más importantes:

Híbridos sp	Características
	<p><b>Los híbridos sp</b> resultan de mezclar (hibridar) un orbital atómico s y uno p.</p> <p><b>El híbrido resultante tiene dos lóbulos dispuestos linealmente (ángulo 180°).</b></p> <p>Como se puede observar el híbrido resultante conserva la direccionalidad del orbital p, pero sus lóbulos s tiene ahora una simetría más cercana a la esférica, propia del orbital s.</p>
Híbridos sp <sup>2</sup>	Características
	<p><b>Los híbridos sp<sup>2</sup></b> resultan de mezclar (hibridar) un orbital atómico s y dos p.</p> <p><b>El híbrido resultante tiene tres lóbulos con disposición triangular (ángulo 120°).</b></p>
Híbridos sp <sup>3</sup>	Características
	<p><b>Los híbridos sp<sup>3</sup></b> resultan de mezclar (hibridar) un orbital atómico s y tres p.</p> <p><b>El híbrido resultante tiene cuatro lóbulos con una disposición tetraédrica (ángulo 109,5°).</b></p>

## Orbitales híbridos. Descripción de algunas moléculas sencillas

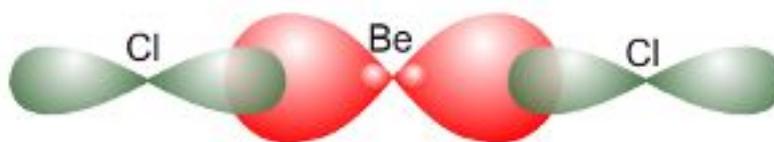
### Híbridos $sp$ . Molécula de $\text{BeCl}_2$

La molécula de  $\text{BeCl}_2$ , aunque está formada por un metal y un no metal, tiene un marcado carácter covalente con un ángulo de enlace de  $180^\circ$  (molécula lineal).

Átomos a enlazar: 2 átomos de Cl, 1 átomo de Be.

Estructura electrónica: [Cl]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ; [Be]:  $1s^2 2s^2$

Para justificar la posibilidad de dos enlaces covalentes Cl-Be deberemos de pensar en la promoción de un electrón 2s del Be a un orbital  $2p_x$  para dar: [Be]:  $1s^2 2s^1 2p_x^1$ . **Los orbitales s y p del Be dan lugar a un híbrido  $sp$**  que se solapa con el orbital p semilleno del Cl para dar dos enlaces  $\sigma$  lineales:



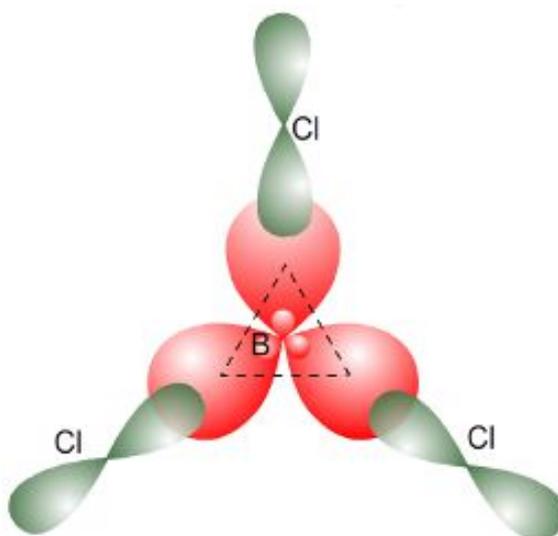
### Híbridos $sp^2$ . Molécula de $\text{BCl}_3$

La molécula de  $\text{BCl}_3$ , es triangular plana, con un ángulo de enlace de  $120^\circ$ .

Átomos a enlazar: 3 átomos de Cl, 1 átomo de B.

Estructura electrónica: [Cl]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ; [B]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1$

Para justificar la posibilidad de tres enlaces covalentes Cl-B deberemos de pensar en la promoción de un electrón 3s del B a un orbital  $3p_y$  para dar: [B]:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^1 2p_x^1 2p_y^1$ . **Los orbitales s,  $p_x$  y  $p_y$  del B dan lugar a un híbrido  $sp^2$**  que se solapa con el orbital p semilleno del Cl para dar tres enlaces  $\sigma$  que forman un ángulo de  $120^\circ$ :



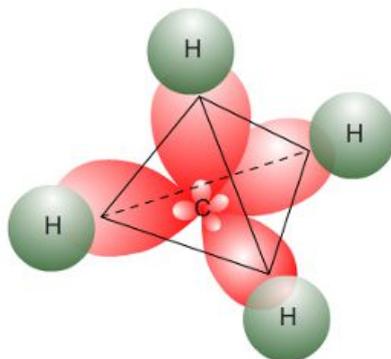
**Híbridos  $sp^3$ . Molécula de  $CH_4$** 

La molécula de  $CH_4$ , es tetraédrica, con un ángulo de enlace de  $109,5^\circ$ .

Átomos a enlazar: 4 átomos de H, 1 átomo de C.

Estructura electrónica: [C]:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ; [H]:  $1s^1$

Para justificar la posibilidad de cuatro enlaces covalentes C-H **los orbitales s,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  del C dan lugar a un híbrido  $sp^3$**  que se solapa con el orbital s semilleno del H para dar cuatro enlaces  $\sigma$  que forman un ángulo de  $109,5^\circ$ :

**Enlaces dobles. Molécula de  $CH_2=CH_2$** 

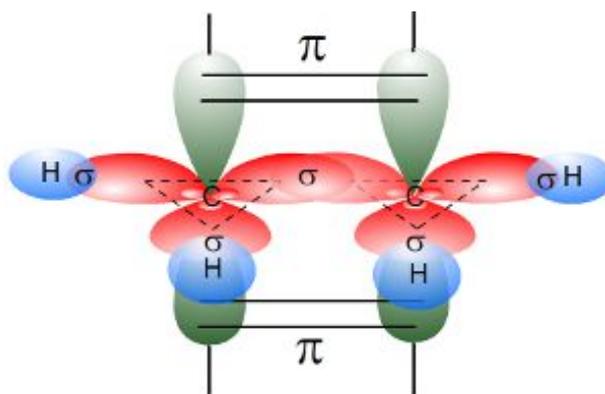
Los enlaces múltiples aparecen como consecuencia de la formación de enlaces  $\pi$  **formados por el solapamiento de orbitales atómicos p no hibridados**.

Átomos a enlazar: 4 átomos de H, 2 átomos de C.

Estructura electrónica: [C]:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ; [H]:  $1s^1$

En la molécula de  $CH_2=CH_2$  (eteno o etileno) el carbono forma híbridos  $sp^2$  (orbitales s,  $p_x$ ,  $p_y$ ) con estructura triangular plana. Dos de los lóbulos de los híbridos de los carbonos se solapan entre sí formando un enlace  $\sigma$  y los lóbulos restantes del híbrido se solapan con los orbitales s del H formando dos enlaces  $\sigma$  por cada carbono. Los orbitales  $2p_z$ , que no forman parte del híbrido, **se solapan lateralmente formando un enlace  $\pi$**  (doble enlace).

La distribución de enlaces será triangular ( $120^\circ$ ) y la presencia de enlaces  $\pi$  impedirá el giro alrededor del eje C-C (lo que puede dar lugar a la existencia de isómeros geométricos o cis-trans)<sup>(2)</sup>

**Enlaces triples. Molécula de  $CH \equiv CH$** 

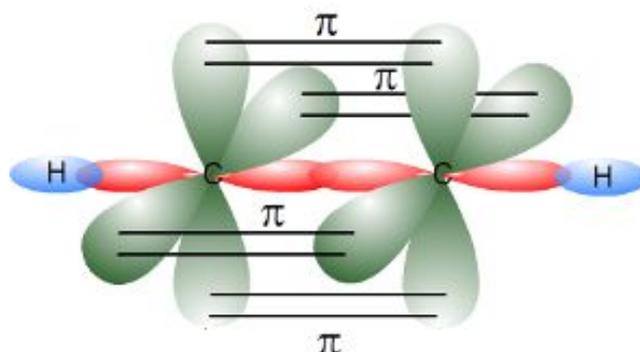
Los enlaces triples aparecen como consecuencia de la formación de dos enlaces  $\pi$  **formados por el solapamiento de orbitales atómicos p no hibridados**.

Átomos a enlazar: 2 átomos de H, 2 átomos de C.

Estructura electrónica: [C]:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ; [H]:  $1s^1$

<sup>(2)</sup> Ver isomería geométrica en los temas dedicados a la química del carbono

En la molécula de  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  (etino o acetileno) el carbono forma híbridos  $sp$  (orbitales  $s$ ,  $p_x$ ) con estructura lineal. Uno de los lóbulos de los híbridos de los carbonos se solapan entre sí formando un enlace  $\sigma$  y los lóbulos restantes del híbrido se solapan con los orbitales  $s$  del H formando un enlace  $\sigma$  por cada carbono. Los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$ , que no forman parte del híbrido, **se solapan lateralmente formando dos enlaces  $\pi$**  (triple enlace).

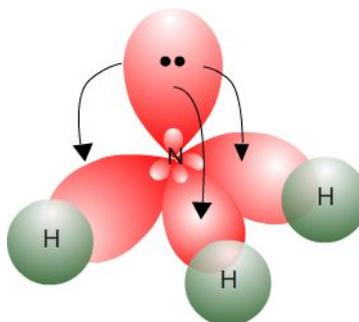


### Distorsión por repulsión de pares no enlazantes. Molécula de $\text{NH}_3$

Átomos a enlazar: 3 átomos de H, 1 átomos de N.

Estructura electrónica: [N]:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ; [H]:  $1s^1$

El nitrógeno utiliza un híbrido  $sp^3$  con cuatro lóbulos, tres de los cuales forman sendos enlaces  $\sigma$  con los átomos de H, el cuarto lóbulo alojaría el par electrónico restante (no enlazante). Debido a la fuerte repulsión entre este par y los pares de enlace N-H, la molécula se distorsiona pasando de una configuración tetraédrica a una pirámide triangular (ángulos de enlace N-H inferiores a  $109,5^\circ$ )



### Resumen. Para determinar la hibridación de un átomo en una molécula:

1. Obtener el diagrama de Lewis de la molécula correspondiente.
2. Determinar el número de átomos unidos (no importa que estén unidos por enlaces múltiples. Por ejemplo, un átomo unido mediante un enlace doble cuenta como un solo átomo) y el número de pares no enlazantes sobre el átomo considerado.
3. Sumar el número de átomos enlazados y el número de pares no enlazantes. El número resultante nos da el número de lóbulos del híbrido (y nos indica por tanto el tipo de hibridación)..
4. Los enlaces múltiples se obtienen por solapamiento lateral de los orbitales atómicos  $p$  no hibridados.

Ejemplo. Molécula de  $\text{CO}_2$ .

Átomos de O unidos al C: 2. Pares no enlazantes: 0. Total  $2 + 0 = 2$

**Hibridación del átomo de carbono:**  $sp$  (dos lóbulos), uno de los cuales formará el enlace  $\sigma$  entre los átomos de C y el otro formará un enlace  $\sigma$  con uno de los orbitales atómicos  $p$  del O ( $p_y$ , por ejemplo).

Los enlaces dobles se formarán por solapamiento lateral de los orbitales  $p$  no hibridados del átomo de C y los  $p$  del oxígeno que no han intervenido en el enlace ( $p_z$ , por ejemplo).