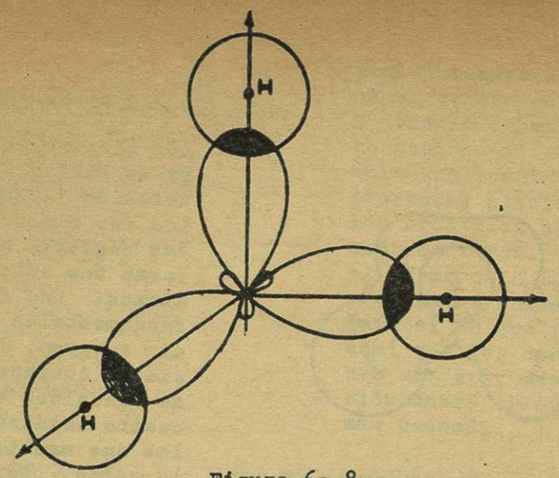


Figura 6a-8

REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE AMONIACO, SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES ATOMICOS PARA DAR TRES ENLACES s - p

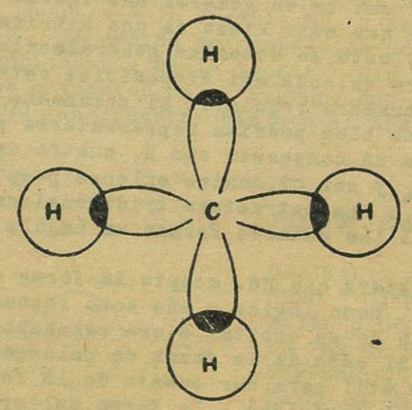


Figura 6a-9

SUPERPOSICION DEL ORBITAL s DEL HIDROGENO CON CUATRO ORBITALES HIBRIDOS sp^3 DEL CARBONO.

un orbital sp^3. Sin usar el modelo podríamos llegar a la misma conclusión diciendo que un orbital no puede ser ocupado por cuatro electrones al mismo tiempo, sino por dos (Principio de Exclusión de Pauli). No escondemos el hecho de que debe Ud. llenar un vacío en su razonamiento con estos modelos. Dicho vacío ha surgido pues le hemos hecho al modelo una pregunta muy difícil de contestar, cuál es: Qué forma se obtiene al mezclar o sumar una pelota (orbital s) a tres palanquetas (orbitales p). Los modelos utilizados no dan la respuesta. Tenemos que suministrarla con nuestra imaginación. La dificultad radica en haber utilizado modelos geométricos para expresiones matemáticas que no fueron hechos para tener forma geométrica. Pero a los científicos les gustan los modelos y los encuentran útiles. De hecho Ud. usará analogía y modelos a través de su carrera científica cada vez que ello sea útil.

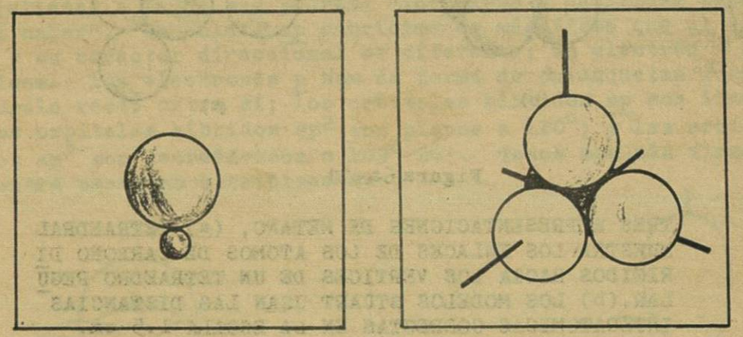


Figura6a- 10

(a) Un orbital atómico híbrido sp^3

(b) Perspectiva de cuatro orbitales híbridos sp^3

Si Ud. hace este esfuerzo en su pensamiento le prometemos menos dificultad en el futuro. Quede Ud. convencido que no está solo en este camino, pues la mayor parte de los autores de este libro no han pasado a través del riguroso análisis matemático que se requiere para resolver la ecuación de onda. Hemos aceptado esta solución y el modelo como una base de trabajo.

Esperamos que Ud. profundizará lo suficiente en ciencia y matemáticas de tal modo que algún día uno de Uds. pueda manejar las ecuaciones de la mecánica ondulatoria. Mientras tanto Ud. encontrará muy útiles los modelos de "Styroforam" (Plumavit) de orbitales y átomos para ver en tres dimensiones los esquemas que aparecen en perspectiva en el papel.

La hibridización no es un fenómeno particular del carbono o

o de los otros átomos del grupo IV. Los dos elementos que preceden al C en el cuadro periódico, Berilio y Boro y otros elementos en los mismos grupos II y III también forman enlaces híbridos. De hecho la mayor parte de los enlaces covalentes conocidos son híbridos.

La estructura electrónica del Be, $1s^2$ $2s^2$ sugeriría primero que este elemento es inerte (dos orbitales s llenos). Sin embargo, no puede ser llamado inerte ya que forma dos enlaces covalentes con el cloro, por ejemplo. Nuevamente se sugiere que el paso de un electrón 2s a un nivel 2p y una hibridización de los dos orbitales cuando son llenados por electrones de otros átomos, da cuenta de la existencia de un compuesto como el $BeCl_2$.

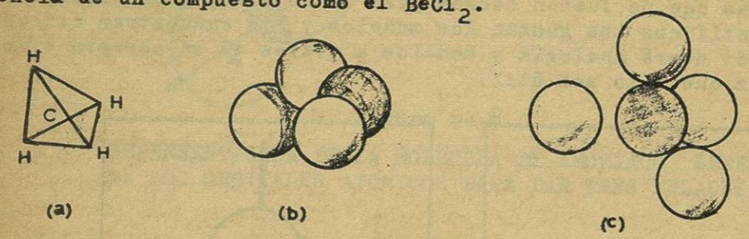


Figura 6a-11

TRES REPRESENTACIONES DE METANO, (a) TETRAEDRAL MUESTRA LOS ENLACES DE LOS ATOMOS DE CARBONO DIRIGIDOS HACIA LOS VERTICES DE UN TETRAEDRO REGULAR.(b) LOS MODELOS STUART USAN LAS DISTANCIAS INTERATOMICAS CORRECTAS EN LA ESCALA 1.5 cm.-1A (c) EL MODELO DE LA PELOTA Y DE LA VARILLA MUESTRA SOLAMENTE LOS ANGULOS Y EL ORDEN EN QUE LOS ATOMOS ESTAN ENLAZADOS.

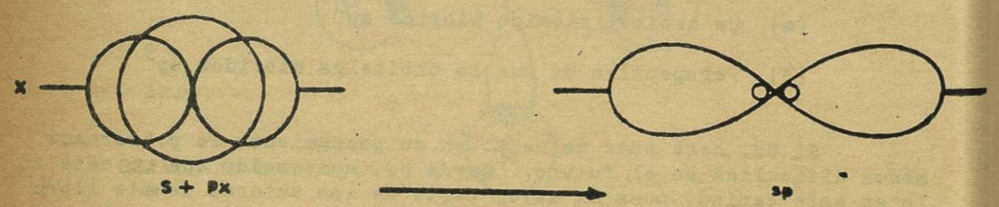


Figura 6a-12

FORMACION DE LOS ORBITALES HIBRIDOS sp A PARTIR DE LOS ORBITALES s y p

Los electrones de enlace de los dos hidrógenos son electrones s. Del Be, los enlaces híbridos sp lleva a la descripción s - sp para los dos enlaces en el $BeCl_2$. En el B, No. 5 del Cuadro Periódico, la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$ también podría hacer suponer que el Boro sólo podría formar un enlace covalente con otros átomos. Pero este no es el caso. Tres enlaces covalentes son formados y pueden ser explicados, si un electrón 2s pasa al nivel 2p. La hibridación de los tresenlaces desde un electrón s y dos electrones p ($2s^1 2p_x^1 2p_y^1$) produce un enlace híbrido sp^2 en moléculas como BF_3 y BCl_3. Dado que hay electrones p del Cl y F, los tres enlaces son descritos como enlaces p - sp^2.

Los enlaces híbridos sp equivalentes que resultan son lineales y los enlaces híbridos sp^2 son planos y forman ángulos de 120° entre sí (fig.6-13).

La hibridación de los orbitales tiene alguna semejanza con un caso de la naturaleza, familiar para Uds. El cruce de un caballo con una burra da una mula, un animal extraordinario con propiedades distintas a la de sus padres: "fortaleza y habilidad para soportar el calor". Un enlace sp hibridizado es más firme que el enlace s o p y su carácter direccional es diferente: un electrón s es no direccional; los electrones p son de forma de palanquetas formando un ángulo recto entre sí; los orbitales híbridos sp son lineales (180°); Los orbitales híbridos sp^2 son planos a 120°; y los orbitales híbridos sp^3 son tetraédricos a 109° 28'. Todos son más firmes que su contra parte no hibridizadas.

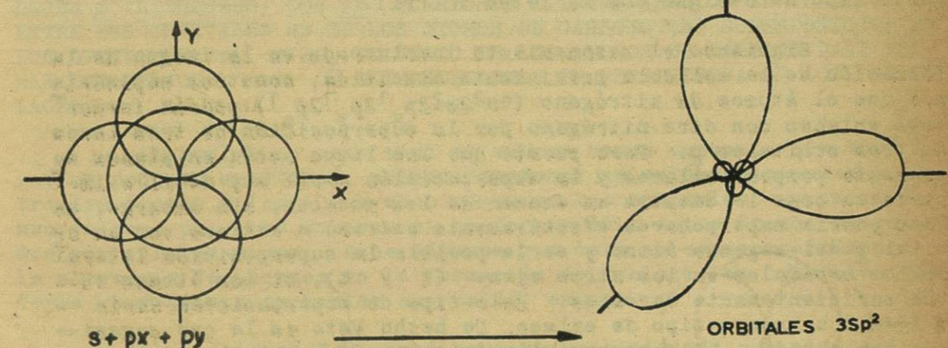


Figura 6a-13

HIBRIDIZACION DEL ORBITAL s Y DE LOS DOS ORBITALES p A ORBITALES 3 sp^2

6-6.- ENLACES SIGMA Y PI

A menudo es conveniente distinguir orbitales atómicos, ya sea hibridizados o no - hibridizados del tipo s, p, d, f, de los orbitales encontrados cuando los dos átomos se unen. Todos los orbitales en las moléculas descritas hasta ahora se llaman orbitales moleculares σ (sigma) y los enlaces se llaman enlaces σ.

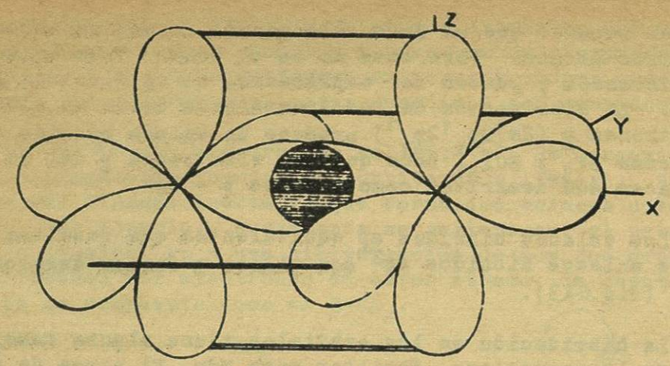


Figura 6a-14

SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES EN EL N_2 EL SOMBREADO SEÑALA EL ENLACE SUPERPUESTO. LAS LINEAS DOBLES MUESTRAN LOS ORBITALES A PARTIR DE LA SUPERPOSICION DE LOS DOS ORBITALES p

Sin embargo, en algunas situaciones puede ocurrir un doble tipo de enlace después que el enlace sigma se ha formado. Este segundo tipo se designa con la letra π (Pi).

Siguiendo el razonamiento involucrado en la imagen de la formación de la molécula previamente discutida, nosotros supondríamos que el átomos de nitrógeno ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) podría formar tres enlaces con otro nitrógeno por la superposición de tres lazos de tres orbitales p. Pero puesto que los lazos están en planos mutuamente perpendiculares y la superposición sería muy débil e imperfecta como lo muestra un examen de los modelos, sin embargo, un lazo podría superponerse efectivamente extremo a extremo con un orbital p del segundo átomo y sería posible la superposición lateral de los orbitales en los otros ejes. (Y y Z), si los átomos están suficientemente cercanos. Este tipo de superposición daría origen a un nuevo tipo de enlace. De hecho esto es lo que sugerimos que sucede. La superposición de extremos a extremos de los orbitales p da origen a un enlace σ, mencionado en los ejemplos anteriores como orbitales s - s (H_2), p - p (Cl_2) y s-p (HF). La superposición lateral da origen a un enlace pi. La molécula de nitrógeno se dice que tiene un enlace σ y enlace pi podemos abreviar éste en la forma N ⋮⋮ N. La distribución electrónica es similar a la indicada para el acetileno en la fig.6a-15c.

Al hablar de este tipo de enlace hemos supuesto que tuvo lugar un proceso en etapas; primero se forma un enlace sigma (σ) entre los átomos y luego los electrones en los orbitales sobrantes forman enlaces pi. Los enlaces pi se forman sólo entre átomos ya unidos por enlaces sigma. Debe notarse que ésta no es necesariamente la secuencia de sucesos en la formación del enlace, es más

bien una forma conveniente de hablar acerca del enlace.

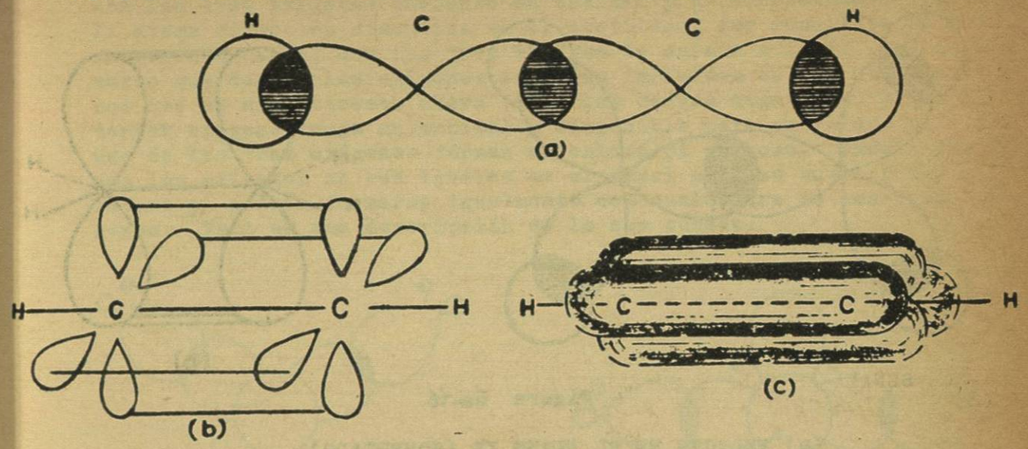


Figura 6a-35

FORMACION DE ENLACES EN EL ACETILENO. (a) SUPERPOSICION DE LOS ENLACES s (HIDROGENO) CON sp (CARBONO) Y TRANSLAPACION EN EL CENTRO ENTRE DOS ORBITALES sp EN LOS ATOMOS DE CARBONO (b) SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES $2p_y$ y $2p_z$ NO USADO DE LOS ATOMOS DE CARBONO PARA FORMAR DOS ENLACES (c) REPRESENTACION EN PERSPECTIVA DE LOS DOS ENLACES.

Al hablar de este tipo de enlace hemos supuesto que tuvo lugar un proceso en etapas; primero se forma un enlace sigma (σ) entre los átomos y luego los electrones en los orbitales sobrantes forman enlaces pi. Los enlaces pi se forman sólo entre átomos ya unidos por enlaces sigma. Debe notarse que ésta no es necesariamente la secuencia de sucesos en la formación del enlace, es más bien una forma conveniente de hablar acerca del enlace.

El acetileno C_2H_2 está bastante relacionado con el nitrógeno en su estructura. Cada carbono lleva un enlace sigma (un enlace s - sp) a un hidrógeno y un segundo enlace (sp - sp), al otro carbono. Dos orbitales p no - hibridizados permanecen en cada carbono. Estos se superponen hacia los lados como en el nitrógeno y forman dos enlaces pi. La estructura del acetileno es: H - C ⋮⋮ C - H y la molécula será lineal. (comparar con el $BeCl_2$, pág.6a-12).

Si dos hidrógenos más están disponibles para los carbones como en el compuesto C_2H_4 llamado etileno, solamente se forma un enlace pi. Esta vez tres orbitales hibridos sp^2 en el carbono forman enlaces sigma y el cuarto orbital p no hibridizado está disponible para un enlace pi (π) (Fig. 6a-16). Los enlaces sp^2 resultarán en una molécula plana (comparar con la figura 6a-13)

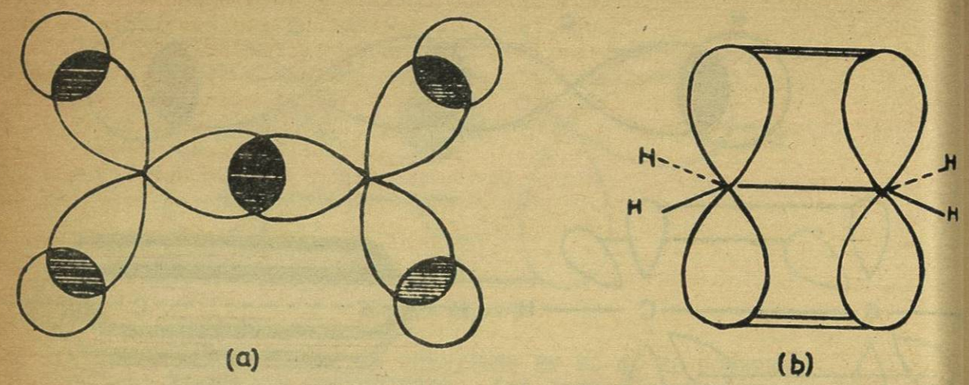


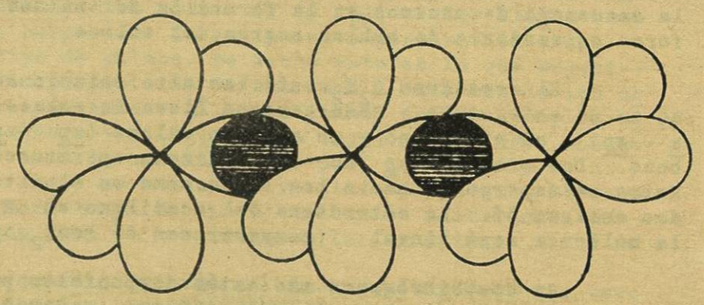
Figura 6a-16

(a) ENLACES EN EL PLANO XZ (SOMBREADO)

(b) ENLACE EN EL PLANO XZ (LINEAS DOBLES)

Examinemos ahora la situación de enlace en el CO_2. Primero supondremos que dos orbitales híbridos sp están disponibles para un enlace sigma con cada oxígeno (electrones p). Dos orbitales p no hibridizados quedan en el carbono a 90° uno de otro y un orbital p en el oxígeno. Por lo tanto se puede formar un enlace pi con el oxígeno y el símbolo será O ⊥ C ⊥ O. La molécula de dióxido de carbono será lineal para dar mejor superposición de orbitales p en los enlaces pi. Los orbitales pi están en planos perpendiculares unos a otros.

O ⊥ C ⊥ O



(a) (b)

Figura 6a-17

ENLACE HIBRIDO EN EL CO_2. UN ENLACE PARA CADA OXIGENO Y UN ENLACE PARA CADA CARBONO

Otro aspecto del problema se presenta con el ión carbonato, $CO_3^{=}$. De nuevo suponemos que el carbono formará tres enlaces sp^2-p con los tres oxígenos quedando un orbital p no hibridizado. Esta es la misma situación discutida en el acetileno, que resultaba en una estructura plana, con los tres ángulos de enlace a 120°. Podría pensarse que dos de los oxígenos estarían incluidos en los otros enlaces que no discutiremos ahora (note las cargas negativas) y que el tercer oxígeno tenga un orbital p disponible para un enlace pi. Así uno de los tres oxígenos forman un enlace pi carbono. Puesto que todos los oxígenos se ven iguales en el papel podemos suponer que el enlace pi podría formarse igualmente con cualquiera de los tres oxígenos. Esto es una descripción de lo que sucede.

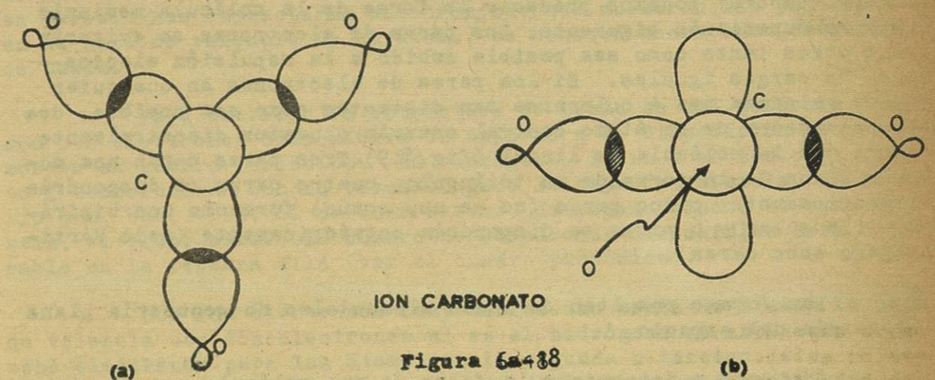


Figura 6a-18

Una representación del ión carbonato. (a) Tres enlaces sp^2 - p) entre el átomo de carbono y tres átomos de oxígeno. (b) Representación esquemática que muestra el enlace (p - p) entre el átomo de carbono y un átomo de oxígeno perpendicular al plano de los enlaces.

Una forma de escribir el enlace sería decir que cada oxígeno forma 1/3 de un enlace pi con el carbono central; esto sugiere un punto débil en nuestro modelo. ¿Qué entendemos por 1/3 de un enlace? Quizás nostros quisiéramos tener un significado para 1/3 de un enlace, pero nuestro modelo no lo permite. Consideraremos esto como una debilidad en el modelo y no en la idea.

6-7.- DISPOSICION DE PARES DE ELECTRONES EN LAS MOLECULAS COVALENCIALES

Los ángulos de enlace entre átomos en enlace covalentes están determinados por consideración geométrica a la naturaleza direccional de los orbitales atómicos, tal como se discutió en las últimas páginas. Por ejemplo, en el H_2S los orbitales p del átomo S central están en ángulo recto y la molécula resultante tiene la forma de V con cualquier átomo central de la segunda y tercera fila en el cuadro periódico. Los ángulos de enlace estarán fijados por la

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"

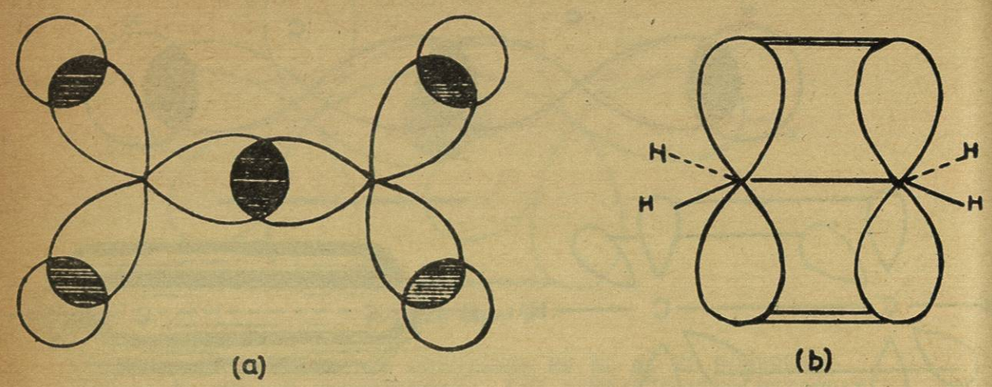


Figura 6a-16

(a) ENLACES EN EL PLANO XZ (SOMBREADO)

(b) ENLACE EN EL PLANO XZ (LINEAS DOBLES)

Examinemos ahora la situación de enlace en el CO_2. Primero supondremos que dos orbitales híbridos sp están disponibles para un enlace sigma con cada oxígeno (electrones p). Dos orbitales p no hibridizados quedan en el carbono a 90° uno de otro y un orbital p en el oxígeno. Por lo tanto se puede formar un enlace pi con el oxígeno y el símbolo será O ⊟ C ⊟ O. La molécula de dióxido de carbono será lineal para dar mejor superposición de orbitales p en los enlaces pi. Los orbitales pi están en planos perpendiculares unos a otros.

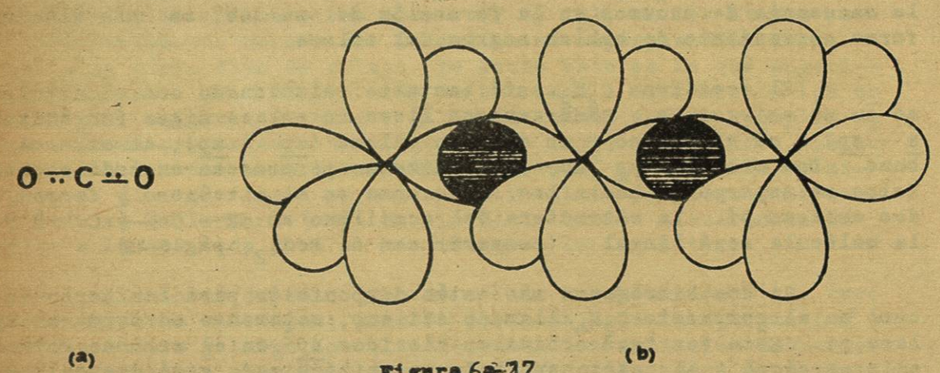


Figura 6a-17

ENLACE HIBRIDO EN EL CO_2. UN ENLACE PARA CADA OXIGENO Y UN ENLACE PARA CADA CARBONO

Otro aspecto del problema se presenta con el ión carbonato, $CO_3^{=}$. De nuevo suponemos que el carbono formará tres enlaces sp^2-p con los tres oxígenos quedando un orbital p no hibridizado. Esta es la misma situación discutida en el acetileno, que resultaba en una estructura plana, con los tres ángulos de enlace a 120°. Podría pensarse que dos de los oxígenos estarían incluidos en los otros enlaces que no discutiremos ahora (note las cargas negativas) y que el tercer oxígeno tenga un orbital p disponible para un enlace pi. Así uno de los tres oxígenos forman un enlace pi carbono. Puesto que todos los oxígenos se ven iguales en el papel podemos suponer que el enlace pi podría formarse igualmente con cualquiera de los tres oxígenos. Esto es una descripción de lo que sucede.

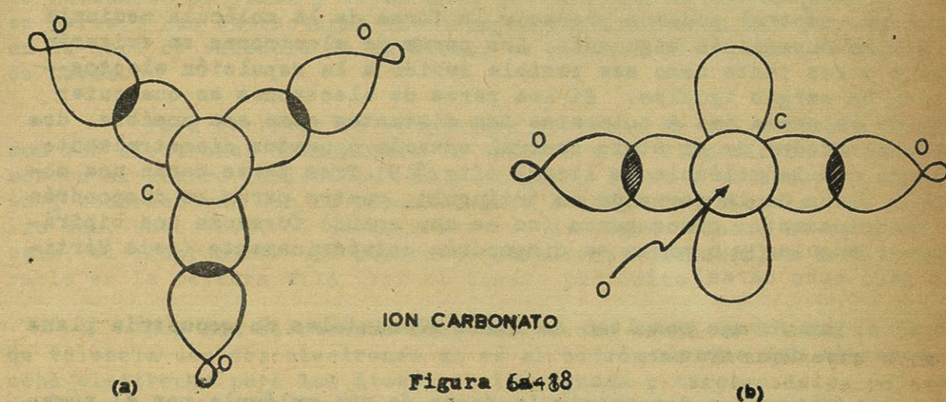


Figura 6a-18

Una representación del ión carbonato. (a) Tres enlaces sp^2 - p) entre el átomo de carbono y tres átomos de oxígeno. (b) Representación esquemática que muestra el enlace (p - p) entre el átomo de carbono y un átomo de oxígeno perpendicular al plano de los enlaces.

Una forma de escribir el enlace sería decir que cada oxígeno forma 1/3 de un enlace pi con el carbono central; esto sugiere un punto débil en nuestro modelo. ¿Qué entendemos por 1/3 de un enlace? Quizás nostros quisiéramos tener un significado para 1/3 de un enlace, pero nuestro modelo no lo permite. Consideraremos esto como una debilidad en el modelo y no en la idea.

6-7.- DISPOSICION DE PARES DE ELECTRONES EN LAS MOLECULAS COVALENCIALES

Los ángulos de enlace entre átomos en enlace covalentes están determinados por consideración geométrica a la naturaleza direccional de los orbitales atómicos, tal como se discutió en las últimas páginas. Por ejemplo, en el H_2S los orbitales p del átomo S central están en ángulo recto y la molécula resultante tiene la forma de V con cualquier átomo central de la segunda y tercera fila en el cuadro periódico. Los ángulos de enlace estarán fijados por la

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
"ALFONSO REYES"