

UNIONES QUÍMICAS

4 - 1. El enlace covalente

Uno de los principales problemas con los que se enfrentaban los químicos de principios del siglo XX fue el de encontrar una explicación para la estabilidad de las moléculas. En el caso de los compuestos iónicos, la energía de cohesión de sus cristales se podía interpretar adecuadamente mediante el concepto clásico de atracción eléctrica entre iones con carga opuesta. Pero el problema subsistía para todas aquellas sustancias que formaban moléculas discretas en el estado gaseoso o para aquellas sustancias sólidas que no mostraban carácter iónico. Para poder interpretar la interacción entre todos los átomos desde el punto de vista de la interacción eléctrica de cargas positivas y negativas, se postularon distintas teorías acerca de la formación de dipolos permanentes o inducidos, interacciones dipolo – dipolo, fuerzas de van der Waals, de London, etc. Sin embargo, todos los cálculos fallaban cuando se trataba de moléculas formadas por átomos iguales. En el caso del H_2 , por ejemplo, los cálculos clásicos indicaban que el enlace entre los dos átomos de hidrógeno debía ser más débil de lo que en realidad es, con lo cual la molécula H_2 sería inestable.

El advenimiento de la Mecánica Cuántica puso en un segundo plano las interacciones eléctricas y puso el mayor énfasis en calcular las energías de los átomos individuales que forman las moléculas y luego calcular la energía de la molécula misma. De esta manera la explicación radicaba en lo siguiente:

Una molécula será más estable que los átomos que la forman si su energía es menor que la suma de las energías de los átomos individuales.

Precisamente, esa diferencia entre las energías es una medida de la intensidad del enlace en la molécula.

Para el caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger suministra un método exacto para el cálculo de las energías del átomo, tanto en su estado fundamental como en los estado excitados, pero para el caso de las moléculas, si bien la formulación del problema es fácil, su cálculo detallado es complicado y, a veces, imposible.

El agregado estable de partículas con más de un núcleo más sencillo que se conoce es el ión molécula de hidrógeno, H_2^+ . Esta especie, descubierta por J. J. Thomson al estudiar los rayos catódicos, es medianamente estable en el estado gaseoso y cada partícula está formada por dos núcleos, generalmente dos protones, y un electrón interactuando con ambos.

Ni la Mecánica Clásica ni la Mecánica Cuántica pueden resolver el problema de describir con exactitud el movimiento de más de dos cuerpos. Obviamente, cuanto mayor es el número de partículas en movimiento tanto más se agrava el problema. Estas imposibilidades hacen que se deba recurrir a diversas aproximaciones para poder encontrar los valores de las energías moleculares. Algunos métodos para el cálculo de energías moleculares parten de una aproximación que tiene un cierto sustento teórico — como la de Born – Oppenheimer, que veremos más adelante — y a partir ella hacen un desarrollo para obtener dichas energías. Tales métodos se denominan métodos *ab initio*. Otros métodos tratan de encontrar los valores de energía planteando ecuaciones puramente empíricas. Estos métodos se llaman *empíricos*. Entre esos dos métodos límites hay una amplia gama de métodos intermedios que, con la ayuda de las computadoras modernas, permiten encontrar no sólo los valores de las energías moleculares sino predecir longitudes de enlace y geometrías moleculares.

Al postular descripciones aproximadas del sistema, se pueden dilucidar algunos aspectos de la naturaleza del enlace químico. Hay dos maneras principales de afrontar este problema, el *método del enlace de valencia (EV)*, desarrollado principalmente por Heitler, London, Slater y Pauling y el *método del orbital molecular (OM)* desarrollado por Hund y Mulliken.

El método del enlace de valencia parte de la base que para formar un enlace químico se requieren dos electrones. De esta manera el método centra su estudio en el comportamiento de *un par electrónico*. El méto-

do sitúa a los electrones de una molécula en orbitales atómicos y a partir de allí construye la función de onda molecular que permita el "intercambio" de pares de electrones de valencia entre los orbitales atómicos de los átomos intervinientes.

El método del orbital molecular considera la estructura de la molécula aislada y dice que esta estructura debe tener un conjunto de niveles de energía como los tiene el átomo de hidrógeno. Este método sitúa a los electrones de la molécula en estos niveles, observando el principio de Pauli para obtener así la descripción de la estructura electrónica molecular.

La teoría de los orbitales moleculares es quizás más adecuada desde el punto de vista estético, pero debido a que no hace hincapié en un enlace químico localizado, muchos químicos prefieren el método del enlace valencia ya que este método ofrece un esquema más gráfico de la situación.

La distinción entre ambas teorías fue marcada en sus comienzos pero, a través de sucesivos refinamientos en ambas, cualquier diferencia entre ellas es más imaginaria que real.

$$H = T_{\text{Núcleo - Núcleo}} + T_{\text{Electrónicas}} + U_{\text{Internuclear}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 1}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 2}} + U_{\text{Interelectrónicas}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha \beta > \alpha} \sum_{\beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4-1)$$

El primer término del segundo miembro representa la energía cinética de los núcleos, el segundo la energía cinética de los electrones, el tercero la energía potencial debida a la interacción entre los núcleos, el cuarto la energía potencial debida a la interacción entre los electrones y los núcleos y el último, la energía potencial debida a la interacción electrónica.

La función de onda dependerá de las coordenadas de los núcleos (q_{α}) y de las coordenadas de los electrones (q_i). De modo que puede escribirse

$$\Psi = \Psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (4-2)$$

En el caso de moléculas pequeñas, se podría resolver la ecuación con cierta precisión. Para ello hay que

Notemos que partiendo de concepciones diferentes se llega, mediante aproximaciones adecuadas a los mismos resultados, de modo que la molécula no es como dice una teoría o la otra, en cuyo caso los resultados darían valores diferentes.

Desde el punto de vista práctico la teoría del orbital molecular funciona de manera más sencilla, pues no es fácil determinar a priori estructuras covalentes en moléculas más complicadas que la del H_2 .

4 - 2. Estructura electrónica de moléculas

El caso más sencillo de analizar es el de las moléculas diatómicas. Conocer la estructura electrónica de una molécula implica conocer

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Para ello debe poder escribirse el hamiltoniano para todas las interacciones

introducir la ecuación (4 - 1) en la (4 - 2). Las complicaciones que pueden surgir en su resolución se obvian recurriendo a la *aproximación de Born - Oppenheimer*.

Como los núcleos son más pesados que los electrones, su movimiento es relativamente lento; el movimiento electrónico es lo suficientemente rápido como para ajustarse a cualquier variación en la posición de los núcleos. Por lo tanto, los movimientos nucleares, rotacionales y vibracionales de las moléculas deben analizarse como un problema aparte. Precisamente en esto consiste la aproximación de Born - Oppenheimer: en el problema del movimiento electrónico, las distancias internucleares y la orientación relativa de los núcleos se consideran como parámetros.

La utilidad de la aproximación de Born - Oppenheimer se asienta en el *principio de variación*, que hemos analizado en la sección 3 - 3, según el cual el valor de la energía del estado fundamental hallado por cualquier método aproximado es siempre mayor que el valor verdadero. Utilizando esta aproximación, se intenta lograr la resolución de la (4 - 2) mediante la separación de la función en dos componentes, una que se refiere al problema electrónico, en el que se consideran *fijos* los núcleos. De ella se obtiene una *función de las coordenadas nucleares*; y a partir de esto, se estudia el *problema nuclear*.

Por lo tanto, considerando a los núcleos fijos se puede omitir el primer término del segundo miembro de la ecuación (4 - 1) que representa la energía cinética nuclear, de manera que el hamiltoniano aproximado se reduce a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4 - 3)$$

El término

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (4 - 4)$$

corresponde a la repulsión nuclear y lo podemos representar mediante $U_{N,N}$, de modo que la ecuación anterior se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + U_{N,N} \quad (4 - 5)$$

Los primeros tres términos del segundo miembro constituyen el hamiltoniano puramente electrónico de la molécula, al que podemos representar mediante \hat{H}_{el} . De esta manera llegamos a una ecuación de Schrödinger aproximada que incluye la repulsión nuclear

$$(\hat{H}_{el} + U_{N,N})\Psi = E\Psi \quad (4 - 6)$$

La aproximación consiste en considerar que las distancias internucleares $r_{\alpha,\beta}$ *no son variables sino que*

se mantienen constantes. Obviamente, como son posibles infinitas configuraciones nucleares, para cada una de ellas habría que resolver la ecuación de Schrödinger (4 - 6) con lo que se obtendría un conjunto de funciones de onda electrónicas - y las energías electrónicas correspondientes - para cada estado molecular distinto. De aquí concluimos que las funciones de onda (aproximadas) y las energías electrónicas dependen *paraméricamente* de la configuración nuclear.

Las variables de la ecuación de Schrödinger (4 - 6) son las coordenadas electrónicas. La cantidad $U_{N,N}$ es independiente de estas coordenadas y para cada configuración nuclear es constante. Se puede demostrar que la omisión de un término constante K del hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, sino que simplemente disminuye cada valor propio de la energía en una cierta cantidad K . Así pues, al omitir $U_{N,N}$ de la (4 - 6) se obtiene

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4 - 7)$$

en la cual $E_{el} = E - U_{N,N}$.

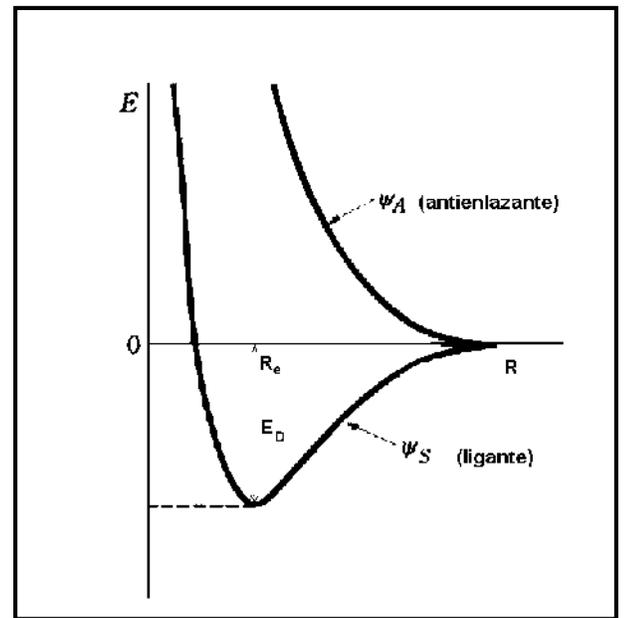


Figura 4 - 1. Representación gráfica de la energía de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear

En la práctica se recurre a lo siguiente: Se hace una conjetura sobre la descripción de Ψ_{el} sobre la base

de parámetros nucleares — esto es, suponiendo que la distancia entre los núcleos tiene un determinado valor fijo — y se trata de resolver la ecuación de Schrödinger. Luego se ajustan los parámetros nucleares para hacer mínimo el valor de la integral $E_{aprox} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr / \int \Psi^* \Psi dr$. Este valor será mayor que la energía del estado fundamental. Luego se van adicionando funciones de prueba que van acercando cada vez más los cálculos al valor correcto de la energía en el estado fundamental, el que se obtiene a partir del espectro molecular.

Si se representa la energía electrónica, incluyendo la repulsión nuclear, para un estado enlazante de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear R , se obtienen gráficos como el de la Figura 4 -1.

En $R = 0$ la repulsión internuclear hace que E tienda a infinito. El mínimo de la curva corresponde a la energía de disociación, E_D , ya que es la energía requerida para separar los átomos llevando la distancia R que los separa a un valor infinito. El valor de R_e corresponde a la distancia para la cual la molécula tiene máxima estabilidad y se la llama *distancia internuclear de equilibrio*¹. Debemos tener en cuenta que debido a las aproximaciones realizadas $E_D = E(\infty) - E(R_e)$ difiere de la energía de disociación experimental.

La curva superior del diagrama corresponde a un estado excitado y no conduce a una molécula estable ya que carece de mínimo. La molécula en ese estado se disocia de inmediato en sus átomos componentes.

4 - 3. El método del orbital molecular

La teoría del orbital molecular comienza por considerar un sistema en el que en la molécula estable los núcleos están en sus posiciones de equilibrio y analiza la forma en que los electrones se asocian de alguna manera a todos los núcleos para poder describirlos por funciones de onda. El procedimiento — que es análogo

al que se usa para sistemas atómicos — puede resumirse como sigue:

1. Cada electrón se coloca en un estado de energía molecular, u orbital molecular, que se describe mediante números cuánticos apropiados. El orbital molecular será polinuclear, esto es, estará asociado con todos los núcleos atómicos presentes en la molécula, y la función de onda para el orbital tendrá el mismo significado físico que tiene para átomos sencillos; es decir, $\Psi^2 d\tau$ es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en un volumen dado $d\tau$ del espacio.

2. Cada función de onda molecular corresponde a valores de energía definidos, y la suma de las energías individuales de los electrones en los orbitales moleculares, después de corregir las interacciones entre ellos, representa la energía total de la molécula.

3. Se aplica el principio del *Aufbau*; los electrones se introducen uno a uno en los orbitales moleculares, llenándose primero por completo el orbital molecular de más baja energía. Como cada electrón puede tener espín $+1/2$ ó $-1/2$, por el principio de exclusión de Pauli, cada orbital molecular puede tener un máximo de dos electrones a condición que sus espines sean opuestos.

Los orbitales moleculares se pueden obtener por varios métodos, uno de ellos es conocido como *combinación lineal de orbitales atómicos* (CLOA).

Consideremos una molécula diatómica homonuclear, es decir, dos átomos idénticos unidos por un enlace de un par de electrones. (Aunque los dos átomos sean idénticos, será conveniente distinguir los dos núcleos, representando la molécula por A — B).

Aunque, en general, la ecuación de Schrödinger para un sistema que contiene más de un electrón no puede resolverse completamente para dar funciones de onda exactas que describan el comportamiento de los electrones en la molécula, es posible idear la forma de estas funciones con la ayuda de la intuición química y matemática y también con la experiencia previa. En la molécula A—B podemos suponer que en la vecindad del átomo A un electrón estará influido solamente por el núcleo A y los electrones asociados a él. La función de onda ϕ_A , que describe el electrón en esta situación corresponde a la función de onda atómica que obtendríamos para un átomo aislado A. De la misma manera,

¹ Un sistema es estable cuando su energía tiene un mínimo, distinto de cero.

otra función de onda ϕ_B describirá el comportamiento del electrón cuando está próximo al núcleo B. Estos son casos extremos, pues, en general el electrón estará bajo la influencia de los dos núcleos A y B. Suponemos que una aproximación adecuada o “proyecto” de orbital molecular es una combinación lineal de los orbitales atómicos ϕ_A y ϕ_B , es decir,

$$\Psi = N [c_A \phi_A + c_B \phi_B]$$

donde N es una constante de normalización, elegida de tal forma que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio sea igual a la unidad, y c_A y c_B son coeficientes numéricos. Si las funciones ϕ_A y ϕ_B son soluciones de una ecuación de onda, la combinación lineal de ellas también lo es.

El paso siguiente consiste en encontrar los valores de c_A y c_B que conduzcan a la solución más satisfactoria, es decir, aquella que más se aproxima al verdadero orbital molecular, lo cual se puede realizar usando el método variacional. Podemos escribir un gran número de funciones de onda aproximadas Ψ , dando diferentes valores a c_A y c_B . Asociada con cada una de esas funciones estará la correspondiente energía E_1, E_2, \dots, E_n . Como cada una de las funciones ϕ_A y ϕ_B actúan como “funciones de prueba” cualquier combinación lineal de ellas dará una energía asociada menor a la que corresponde a ϕ_A y ϕ_B por separado. Además, la aproximación más cercana a la verdadera función de onda será la combinación que dé la menor energía. Esto significa que al aplicar la combinación lineal a la molécula A—B la energía E que se obtenga debe presentar un mínimo con respecto a c_A y c_B . La ecuación de la que se puede encontrar el valor mínimo de E tiene dos soluciones, una para $c_A = c_B$ y la otra para $c_A = -c_B$, de modo que son posibles dos combinaciones lineales:

$$\Psi_+ = N c_A [\phi_A + \phi_B]$$

y

$$\Psi_- = N c_A [\phi_A - \phi_B]$$

La función Ψ_+ da una distribución de carga en la que está reforzada la densidad electrónica en la región situada entre los núcleos. Esto provoca un “apantallamiento” más efectivo entre los núcleos lo que reduce la repulsión entre los mismos y, al disminuir la energía

del conjunto respecto de la de los átomos separados, lleva consigo la formación de un enlace. El enlace que une a los átomos A y B se describe, pues, por la función Ψ_+ que se llama *orbital molecular “enlazante”*. Se dice que este orbital molecular se ha formado por la superposición de los dos orbitales atómicos representados por ϕ_A y ϕ_B .

Un examen detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ_+ indica que solamente se produce la combinación efectiva de las funciones ϕ_A y ϕ_B si

(a) representan estados de energía semejantes,

(b) se superponen en considerable extensión y

(c) tienen la misma simetría con respecto al eje molecular A—B.

Si no se cumplen estas condiciones, los coeficientes c pueden tener valores muy pequeños, y las funciones de onda correspondientes contribuirán muy poco en la combinación lineal.

La función Ψ_- se llama *orbital “antienlazante”*, ya que representa un estado de mayor energía, en el que los electrones han sido desplazados de la región internuclear.

La energía del orbital molecular antienlazante es mayor que la de los orbitales atómicos de tal manera que, si fuera posible, el electrón del orbital antienlazante volvería al orbital atómico más estable, de menor energía. Esto tendrá tanto más importancia cuanto más compleja sea la molécula que se analice, en la que los electrones puedan ocupar ambos orbitales moleculares de enlace y antienlace. La presencia de un electrón en un orbital antienlazante introduce un factor que se opone a la formación de una molécula estable.

4 - 4. El ión - molécula de hidrógeno

Para simplificar la manera de expresar las ecuaciones y los cálculos, se suelen utilizar las unidades atómicas. Mediante ellas se refieren las distancias, las cargas eléctricas, las energías y las masas al radio de

Bohr, la carga del electrón la energía del electrón en el estado fundamental del hidrógeno y la masa del electrón, respectivamente. En este sistema se le asigna valor unitario a

$$a_0 \text{ (radio de Bohr)} = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$e \text{ (carga del electrón)} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

E_h (energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental) = Hartree: $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$

Además se le asigna valor unitario a \hbar

Como ya hemos dicho, el sistema hidrogenoide más simple lo constituye el ión - molécula de hidrógeno, un sistema de dos núcleos y un electrón, que si bien no se encuentra aislada y no forma sales estables $\text{H}_2^+ \text{X}^-$, aparece en altas concentraciones en descargas eléctricas en gas hidrógeno, lo que permite estudiar con facilidad sus espectros y sus propiedades cinéticas. La energía de disociación



es de 2,75 eV y la distancia de enlace H - H⁺ es de 0,106 nm o sea 2,003 a_0 (prácticamente el doble del radio de Bohr)

Expresado en unidades atómicas el hamiltoniano para el ión molécula de hidrógeno con la aproximación de Born - Oppenheimer toma la forma

$$\hat{H}_{\text{H}_2^+} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

donde r_a es la distancia del electrón al átomo H_a y r_b es la distancia al átomo H_b . La ecuación

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

se resuelve con bastante exactitud, - ya que es una molécula hidrogenoide - obteniéndose un valor para el orbital $1s_{a,b}$

$$1s_{ab} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a,b}}$$

No obstante, como la adición de más electrones requiere la introducción de aproximaciones, es de interés ver como funciona un método simple de orbitales moleculares para el H_2^+ .

En el enfoque del orbital molecular se supone que la función de onda del H_2^+ es una combinación lineal de estos dos orbitales atómicos.

$$\Psi_{\text{H}_2^+} = N[c_A(1s_A) + c_B(1s_B)]$$

o, si la función está normalizada

$$\Psi_{\text{H}_2^+} = c_1(1s_A) + c_2(1s_B)$$

donde $1s_A$ y $1s_B$ representan a las funciones de onda normalizadas $1s$ asociadas con los protones A y B y las constantes c_1 y c_2 tienen que evaluarse por el método de las variaciones. Dicha función de onda se conoce como *función CLOA*, ya que es una *combinación lineal de orbitales atómicos*.

La expresión de la energía por el método de las variaciones es

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

Resolviendo la ecuación se encuentran dos valores para la energía que se designan con E_g y E_u y por lo tanto se corresponden dos funciones de onda Ψ_g (simétrica) y Ψ_u (antisimétrica)

Los subíndices g y u provienen de las palabras alemanas "gerade" (apareado) y "ungerade" (no apareado), y se refieren a las importantes propiedades de simetría de las funciones de onda. Un orbital se dice que es simétrico (gerade) si la función de onda no cambia cuando se reemplazan las coordenadas x, y, z del electrón por $-x, -y, -z$, es decir, cuando cualquier punto del orbital se refleja en el punto medio o centro de simetría; por el contrario, un orbital es asimétrico (ungerade) si la función de onda cambia de signo cuando las coordenadas x, y, z se reemplazan por $-x, -y, -z$.

Las funciones de onda son del tipo

$$\Psi_g = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [(1s_A) + (1s_B)]$$

$$\Psi_u = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [(1s_A) - (1s_B)]$$

en las que S es una integral llamada “integral de solapamiento”.

Las densidades de probabilidad electrónica a lo largo de la línea de los dos núcleos se representan en la Figura 4 - 2 mediante trazo continuo en comparación con las densidades de probabilidad que se esperan para dos átomos de hidrógeno separados en el estado 1s (líneas punteadas)

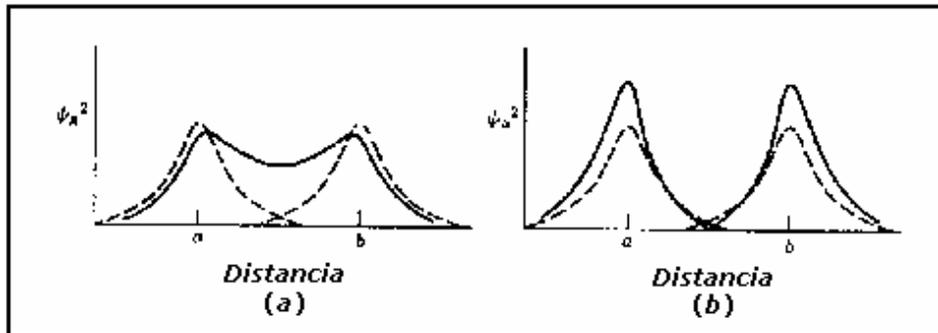


Figura 4 - 2. Densidades de probabilidad electrónica para el ión molécula de hidrógeno

Los cuadrados de las funciones de onda muestran que la densidad electrónica aumenta entre los núcleos con Ψ_g y disminuye con Ψ_u . El enlace químico se debe, precisamente, a la acumulación de densidad electrónica entre los protones cuando se eleva al cuadrado la función Ψ_g . Como este orbital es simétrico alrededor del eje internuclear recibe el nombre de orbital *sigma* y como está balanceado (gerade) y formado por dos orbitales 1s, se designa $\sigma_g 1s$.

Cuando para el ion molécula de hidrógeno se representan los valores de E_g en función de $r_{a,b}$ se obtiene una curva del tipo de la Figura 4 - 3.

En lo que respecta a la función de onda Ψ_u la molécula se disocia de inmediato y por esta razón este orbital molecular recibe el nombre de *orbital antienlazante*. Este orbital antienlazante si bien es simétrico respecto del eje internuclear presenta dos lóbulos separados por un plano nodal; (Figura 4 - 4) respecto del cual la función de onda cambia de signo; y se designa como orbital $\sigma_u^* 1s$, El símbolo * que sigue a la notación de un orbital indica que ese orbital es antienlazante.

Mediante cálculos bastante complicados se puede demostrar que la energía de un orbital $\sigma_u^* 1s$ es mucho mayor que la de un orbital $\sigma_g 1s$. Esto se suele representar mediante diagramas como el de la Figura 4 - 5

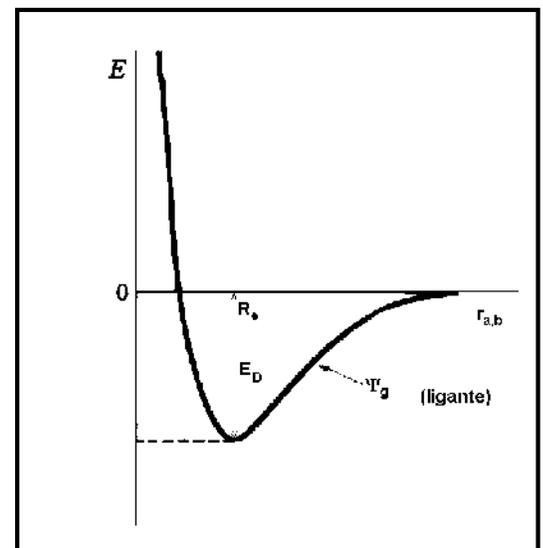


Figura 4 - 3. Representación gráfica de E_g en función de $r_{a,b}$

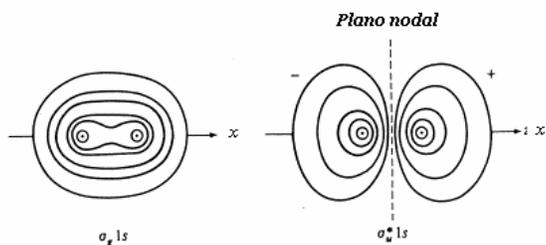


Figura 4 - 4. Contornos de $|\Psi|$ para los orbitales moleculares $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensionales se generan por rotación de estas figuras en torno al eje x

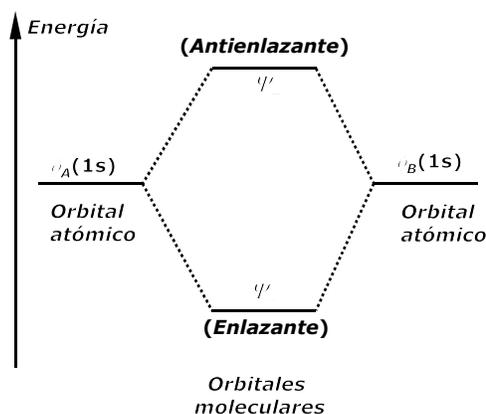


Figura 4 - 5. Energías de orbitales moleculares en relación a las de los orbitales atómicos constituyentes

Los valores que se obtienen mediante la aproximación *CLOA*, comentada más arriba, difieren de los experimentales: la distancia internuclear calculada, R_e , es de $0,123 \text{ nm}$ (la real es $0,106 \text{ nm}$) y el valor calculado de la energía de disociación es de $1,77 \text{ eV}$ (el valor real es $2,75 \text{ eV}$).

Los cálculos pueden mejorarse añadiendo más términos a las funciones de onda y empleando el método de variación a fin de evaluar más parámetros de ajuste. La función de prueba tiene que cumplir con las condiciones de contorno: cuando $R = 0$ el ión molécula de hidrógeno se asimila al catión He^+ y, por lo tanto la función de onda vale e^{-2r} . En cambio cuando $R = \infty$, la función de onda es la del átomo de hidrógeno.

La aproximación se puede mejorar más introduciendo una carga nuclear efectiva $Z_{\text{EFFECT}} = k$ de modo que esta sea función de la distancia entre los protones

$$k = k(R)$$

Mediante esta mejora se obtiene un valor teórico para la distancia internuclear de equilibrio de $2,02 a_0$, muy próximo a $2,003 a_0$ que es el valor experimental. Pero el valor de E_D calculado teóricamente es de $2,35 \text{ eV}$, que dista bastante del valor de la energía de disociación que se obtiene experimentalmente ($2,75 \text{ eV}$)

Para mejorar aún más la función de onda por el método aproximado se puede hacer una combinación lineal con un orbital $2p$ (de acuerdo con la regla de selección, dada en la Sección 2 - 8, según la cual el valor de ℓ debe cambiar en ± 1)

$$\Psi_{H_2^+} = [(1s_A) + (2p_{ZA})] + [(1s_B) + (2p_{ZB})]$$

Si suponemos que introducimos un orbital p a cada átomo, el aumento de carga negativa entre los núcleos estabiliza más a la molécula (Figura 4 - 6)

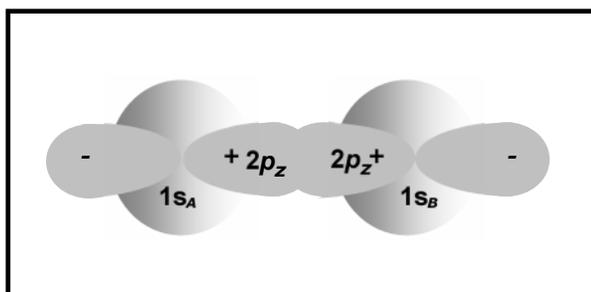


Figura 4 - 6. Efecto estabilizante de los orbitales p sobre una molécula

Un orbital, como $1s_A + \alpha(2p_0)_A$, que resulta de la combinación de dos orbitales atómicos sobre un mismo átomo se dice que es un *orbital híbrido*.

De acuerdo con el principio variacional, al agregar más funciones se aproxima más a los valores experimentales y tanto las distancias como las energías teóricas se aproximan a los valores experimentales.

Mediante este método se obtiene un valor de $2,01 a_0$ para la distancia de equilibrio entre los núcleos y un valor de $2,70 \text{ eV}$ para la energía de disociación.

Si bien agregando más términos mejora la aproximación, hay un límite que por más que se agreguen

términos al orbital híbrido no se logra una mayor aproximación, ya que si bien disminuye la energía potencial del sistema aumenta la energía cinética de los electrones. (Esto se demuestra con el *teorema cuántico del virial* que vincula valores medios de la energía cinética con la energía potencial)

En la figura 4 - 7 están representados los orbitales moleculares de enlace y antienlace y su relación con los orbitales atómicos $1s$. Vale la pena destacar de nuevo que cada superficie que aparece en la figura representa simplemente la región en que con más probabilidad se encuentra el electrón; la máxima “densidad electrónica” está normalmente dentro de tales superficies. (La representación de los orbitales atómicos con signos positivos y negativos es de utilidad para elegir las combinaciones de simetría correcta)

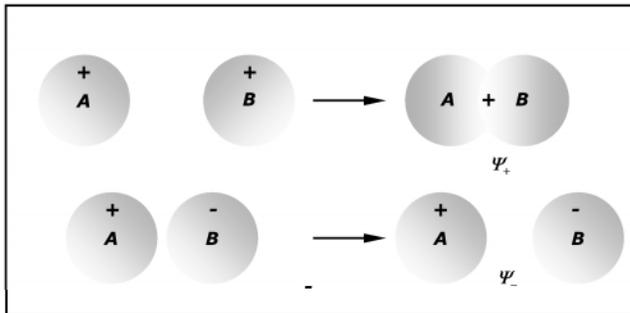


Figura 4 - 7. Combinación de orbitales atómicos s para formar orbitales moleculares. Los contornos de igual probabilidad se dan en la Figura 4 - 4

Así como los orbitales moleculares formados por combinación lineal de los orbitales atómicos $1s$ se llaman σ_{1s} y σ^*_{1s} , la combinación de dos orbitales atómicos $2s$ producirá los orbitales moleculares σ_{2s} y σ^*_{2s} ; éstos tendrán mayor energía que los orbitales σ_{1s} , ya que están formados a partir de orbitales atómicos de mayor energía. Se observa que estos orbitales son simétricos con respecto al eje de la molécula A—B, siendo éste un aspecto característico de los orbitales σ .

Analicemos la combinación de orbitales atómicos tipo p para formar orbitales moleculares. Tenemos que recordar dos hechos importantes acerca de los orbitales p ; primero que, para un número cuántico principal dado, hay tres orbitales p equivalentes, p_x , p_y y p_z , los cuales son mutuamente perpendiculares. En segundo lugar, las dos mitades de los orbitales p tienen signo matemá-

tico opuesto; un lóbulo es positivo y el otro negativo. Cuando se combinan los orbitales dispuestos en la dirección del eje imaginario que une a ambos núcleos, llamémoslos p_x (Figura 4 - 8) se obtienen orbitales moleculares de enlace y antienlace que se representan por $\sigma_g p$ y $\sigma_u^* p$. La combinación de orbitales p ubicados perpendicularmente al eje que une los núcleos produce, sin embargo, orbitales moleculares de formas muy diferentes, ya que en este caso ambos lóbulos del orbital p , se superponen. El orbital de enlace consta de dos “nubes electrónicas de carga” concentradas en la región de penetración; y ubicadas por encima por debajo del plano nodal que contiene al eje molecular. La Figura 4 - 9 (arriba) muestra una sección transversal a través de estas “penetraciones”. La forma del orbital de antienlace (Figura 4 - 9 abajo) revela un característico alejamiento de los electrones de la región internuclear, de tal forma que la repulsión entre los núcleos es mayor; este orbital tiene un contenido mayor de energía que el enlazante.

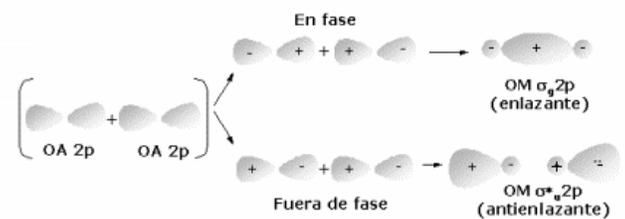


Figura 4 - 8. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ en la dirección del eje que une a ambos núcleos.

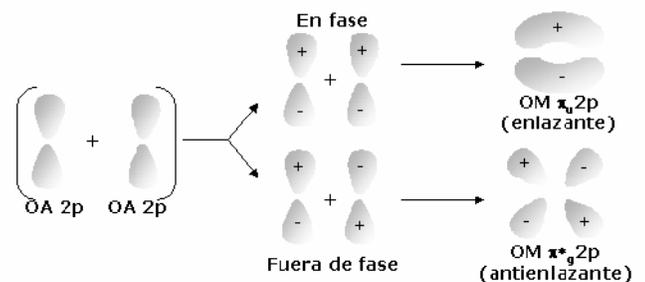


Figura 4 - 9. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ perpendiculares a la dirección del eje que une a ambos núcleos.

Los orbitales que tienen la misma energía y son descritos por funciones de onda que sólo difieren en su orientación espacial son “orbitales degenerados”.

Así, los $\pi 2p$ son orbitales doblemente degenerados, ya que existen dos orbitales de igual energía ($\pi_u 2p_y = \pi_u 2p_x$); los orbitales $\pi^* 2p$ son también doblemente degenerados ($\pi_g^* 2p_y = \pi_g^* 2p_x$). La figura 4 – 9 (arriba) muestra que si un punto del orbital $\pi 2p$ se refleja en el centro, el signo de la función cambia; por eso, Ψ se escribe como Ψ_u . Una reflexión análoga en el *centro de simetría* del orbital $\pi^* 2p$ (abajo) muestra que el signo de la función no cambia; por tanto, en este caso Ψ se escribe como Ψ_g .

Conviene asociar los orbitales moleculares con un nuevo número cuántico λ , que está relacionado con el número cuántico m de los orbitales atómicos. La componente del momento angular del electrón con respecto al eje internuclear es $\lambda h/2\pi$, donde λ toma los valores 0, +1, +2, ..., etc. Los orbitales moleculares del tipo σ tienen $\lambda = 0$, y los orbitales moleculares tipo π , $\lambda = 1$. La combinación de los orbitales atómicos d da orbitales moleculares δ , para los que $\lambda = 2$. Estos orbitales δ parecen orbitales “ π -dobles”, que tienen dos planos nodales con intersección en el eje molecular.

Antes de discutir la disposición de los electrones (y aplicar el principio del *aufbau* a las moléculas) en moléculas distintas que el ion molécula de hidrógeno, debemos clasificar los orbitales moleculares de acuerdo a sus energías. Estas energías han sido determinadas por observaciones espectroscópicas.

Para cada molécula, los tamaños y energías de los orbitales moleculares varían al cambiar la distancia internuclear. Además, varían con la naturaleza de las moléculas, cuanto mayor es la carga nuclear de una molécula diatómica homonuclear, el orbital molecular $\sigma_g 1s$ es más compacto. Debido a estas variaciones no hay un ordenamiento regular de los orbitales moleculares sino que se producen entrecruzamientos tales como los que se verifican para las energías de los orbitales atómicos. Todo orbital enlazante se llena antes que el correspondiente orbital antienlazante y en cada orbital pueden coexistir dos electrones. Al avanzar en la Clasificación Periódica, se van completando las configuraciones electrónicas según el siguiente orden de energías crecientes

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_u^* 2p$$

4 - 5. Moléculas diatómicas homonucleares

De acuerdo con lo indicado en el último párrafo de la sección anterior, se puede utilizar el orden creciente de energías de los orbitales moleculares para determinar las configuraciones electrónicas de moléculas homonucleares diatómicas. Con ligeras excepciones este modelo funciona bien. La Figura 4 – 10 muestra un esquema de energías crecientes para orbitales atómicos y moleculares

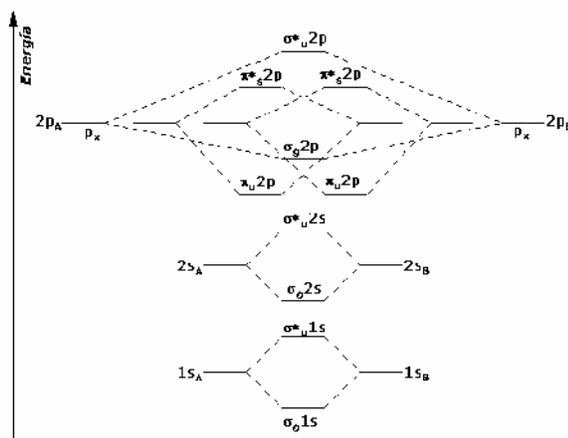
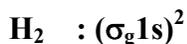


Figura 4 – 10. Energías de orbitales atómicos y moleculares y formación de los OM inferiores a partir de OA.

Para el ion molécula de hidrógeno la configuración más estable es



La molécula de hidrógeno contiene un electrón más que el ion molécula de hidrógeno y en el estado fundamental este electrón adicional se encuentra también en el orbital $\sigma 1s$ dando la configuración

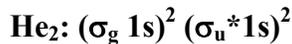


La especie diatómica homonuclear He_2^+ tiene 3 electrones. La construcción de la función de onda por el método del orbital molecular nos lleva a una configuración para el estado de energía más baja



Esto es, hay dos electrones en un orbital enlazante (con espines opuestos) y un electrón en un orbital anti-enlazante, lo que permite esperar un enlace neto. Efectivamente, esta especie ha sido observada espectroscópicamente y tiene una energía de disociación de 3,0 eV.

Al aplicar el método del orbital molecular para la molécula de He₂ se deben disponer a los cuatro electrones en los dos OM de energía más baja. Esto da lugar a la configuración del estado fundamental



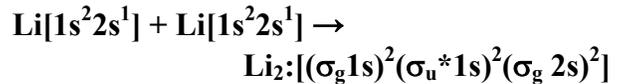
La función de onda OM se obtiene mediante un determinante de Slater de cuatro filas y cuatro columnas. Los dos electrones anti-enlazantes $\sigma_u^* 1s$ tienen mayor energía que los dos electrones enlazantes $\sigma_g 1s$, por lo que no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable. Esto está de acuerdo con la experiencia.

Si se representa la energía electrónica en función de la distancia R que separa a ambos átomos de He en el estado fundamental, se obtiene una curva de energía similar a la curva superior de la Figura 4 – 1. Sin embargo, la curva tiene un ligero mínimo para un valor de R relativamente grande, lo que implica que, para valores de R relativamente grandes, existe una atracción muy débil. Si bien a temperatura ambiente la concentración de He₂ en cualquier masa de ese gas es despreciable, debido a esa atracción es factible la licuación del He a temperaturas muy bajas. Es así que a temperaturas del orden de 10^{-3} K se forman moléculas de He₂ en estado fundamental muy débilmente enlazadas ($E_D = 10^{-7}$ eV)

Cuando dos átomos de He $1s^2$ se acercan, el requisito de antisimetría da lugar a una repulsión de Pauli aparente entre el electrón con espín α de un átomo y el electrón con espín α del otro átomo; y de modo semejante para los electrones con espín β . Al irse acercando los átomos de He, disminuye la densidad de probabilidad electrónica en la región entre los núcleos (y un correspondiente aumento de la densidad de probabilidad en las regiones fuera de los núcleos) y los átomos se repelen.

Se puede intentar formar configuraciones electrónicas para el estado fundamental del Li₂, por combinación lineal de los orbitales 2s correspondientes al estado fundamental de dos de esos átomos. Se obtiene así

un orbital molecular $(\sigma_g 2s)^2$ enlazante. El proceso puede esquematizarse



En la práctica, cuando se hace referencia al estado fundamental, no es necesario designar explícitamente los electrones de la capa interna, en este caso de la capa K , sino que solo hay que tomar en consideración los electrones de la capa externa, llamados *electrones de valencia*. Es por ello que la configuración del Li₂ en el estado fundamental se abrevia



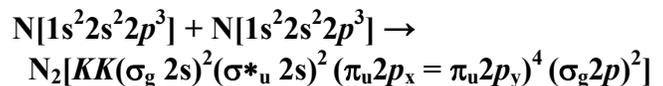
La molécula de Li₂ es estable en el modo de agregación gaseoso, tiene una energía de disociación de 1,14 eV y una distancia internuclear de 0,2672 nm.

Las moléculas de otros metales alcalinos tienen configuraciones análogas a la del Li₂. Así, para el Na₂ la configuración es $(KKLL) (\sigma_g 3s)^2$, la del K₂ es $(KKLLMM) (\sigma_g 4s)^2$, etc. En el caso del catión Li₂⁺, este es estable pero menos que la molécula neutra. Su energía no es la mitad debido a que no hay repulsión electrónica.



Si se intenta combinar dos átomos de Be en el estado fundamental mediante el método del orbital molecular se encuentra que la disposición de los ocho electrones es Be₂ $[KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2]$. En este caso — al igual que en el caso de la molécula de He₂ comentado anteriormente — no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable

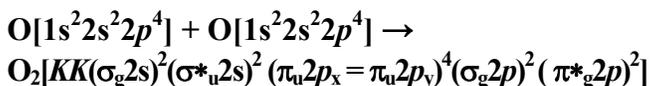
Para el N₂, la formación de la configuración del estado fundamental es



Observamos que hay 6 electrones en orbitales enlazantes lo que “explica” el triple enlace.

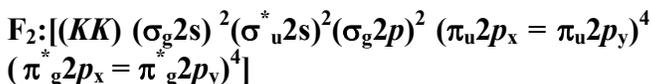
La molécula de P₂ tiene una configuración análoga pero con las capas internas K y L completas

El O_2 tiene 16 electrones y, de acuerdo con el diagrama de la Figura 4 – 8, la configuración del estado fundamental se formaría según

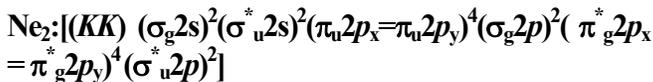


Sin embargo, en el caso particular del O_2 , la espectroscopia muestra que el orbital molecular $\sigma_g 2p$ tiene una energía ligeramente inferior a la del $\pi_u 2p$ por lo que debería precederlo en la expresión de la configuración. En esa configuración hay seis electrones enlazantes y dos electrones antienlazantes, estos últimos ubicados cada uno de ellos en un OM cumpliendo la regla de máxima multiplicidad de Hund, es decir ambos con espín $+\frac{1}{2}$. Esta ubicación explica el paramagnetismo del O_2 . La teoría del orbital molecular predice un doble enlace entre los átomos, uno σ y el otro π , lo que está de acuerdo con su alto valor de D_e . En efecto, mientras que para el enlace simple F—F la energía de disociación es de 1,7 eV para el doble enlace O=O es de 5,2 eV.

La configuración de la molécula de flúor es



Los 4 electrones $\pi_u 2p$ se “compensan” con los 4 electrones $\pi_g^* 2p$, de manera que hay un solo enlace formado por los electrones del orbital $(\sigma_g 2p)$. El neón tendría una configuración



Observamos que hay tantos electrones enlazantes como antienlazantes. Por lo tanto la molécula Ne_2 no es estable.

Problema:

1. Para el ión molécula de hidrógeno (H_2^+) la teoría del orbital molecular establece que la función de onda resulta de una combinación lineal de los respectivos orbitales atómicos. Indicando con A a la función

Y_{1sA} del orbital A y con B a la función Y_{1sB} del orbital B, la función de onda resultante puede escribirse $\Psi_{\pm} = N(A \pm B)$. Normalice la función Ψ_{+} .

Solución:

Se requiere encontrar el valor de N que haga

$$\int \Psi_{+}^* \Psi_{+} d\tau = 1$$

Para ello reemplazamos las funciones de onda bajo el signo integral por la combinación lineal recordando que las orbitales atómicas son funciones reales y que están normalizadas.

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \left(\int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + \int AB d\tau \right)$$

y como A y B están normalizadas

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 (1 + 1 + 2S)$$

para que la integral sea igual a 1, se debe cumplir

$$N = \frac{1}{[2(1 + S)]^{1/2}}$$

que es el factor de normalización buscado.

Nota: se puede demostrar que

$$S = \int AB d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde la distancia internuclear R es 106 pm y a_0 el radio de Bohr. Efectuando los cálculos se encuentra que S , también llamada integral de superposición o de solapamiento, vale 0,585. De modo que el factor de normalización N vale 0,562

4 – 6. Moléculas diatómicas heteronucleares.

Si los dos núcleos de una molécula diatómica son diferentes, se pierde parte de la simetría característica de las moléculas homonucleares. Al desaparecer el centro de simetría entre los núcleos carece de sentido aplicar la designación *g* y *u* de los orbitales, los que se identifican solamente mediante las letras σ , π , δ , etc.

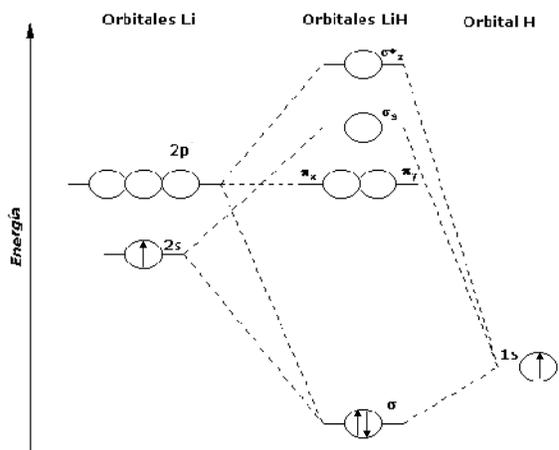


Figura 4 – 11 Energías orbitales relativas en el LiH

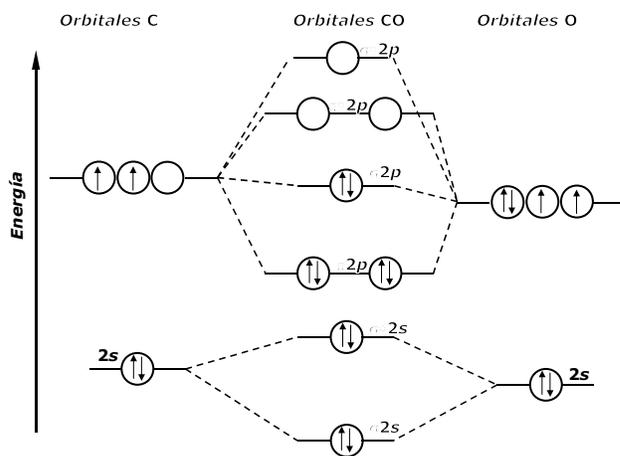


Figura 4 – 12 Energías orbitales relativas en el CO

La partícula heteronuclear más simple es HeH^+ formada por dos núcleos diferentes y dos electrones. La ecuación de Schrödinger para este sistema no pue-

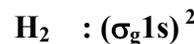
de separarse. Sin embargo, utilizando el método de las variaciones se ha calculado con bastante aproximación el valor de la energía de disociación, 1,89 eV, al igual que la distancia de enlace, 0,143 nm.

Para que se forme un enlace covalente entre moléculas heteronucleares se impone el cumplimiento de ciertas condiciones que posibiliten la combinación efectiva de los orbitales atómicos: que las energías de los orbitales atómicos no sean demasiado diferentes; que los orbitales se superpongan lo suficiente y que tengan las mismas propiedades de simetría respecto del eje que une ambos núcleos.

Las Figuras 4 – 11 y 4 – 12 muestran las energías orbitales relativas en la formación de moléculas diatómicas heteronucleares

4 - 7. Métodos para estimar orbitales moleculares

Hemos visto que para el H_2 , la configuración electrónica más estable es



La función de onda tiene que ser antisimétrica de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Una forma práctica de escribirla es mediante el determinante de Slater

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{H}_2}^{MO} &= cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} = cte |\sigma_g 1s(1)\bar{\sigma}_g 1s(2)| \\ &= cte [1s_a(1) + 1s_b(1)] \cdot [1s_a(2) + 1s_b(2)] \end{aligned}$$

Esta es la aproximación del Orbital Molecular. La esencia de esta aproximación es que sitúa a los electrones de una molécula en orbitales moleculares que se extienden sobre toda la molécula. Planteada así, hay buena concordancia con las distancias internucleares que se encuentran experimentalmente pero, en general, las energías de disociación calculadas teóricamente tienen valores más bajos que los reales. Para el caso

del H_2 la concordancia con los valores experimentales es

	Valores teóricos	Valores experimentales
R_e	0,732 Å	0,742 Å
D_e	3,49 eV	4,75 eV

La aproximación del *OM* se puede mejorar por el método del orbital híbrido pero hay un límite comentado en la Sección 4 - 4. Mientras que en el método del orbital híbrido la aproximación se logra escribiendo la función de onda como un solo determinante, hay otro método, el de la *interacción de configuraciones (CI)* en el que la función se escribe como una suma de determinantes. Por ejemplo

$$\Psi_{H_2} = cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} + cte' \begin{vmatrix} \sigma_u^* 1s(1) & \bar{\sigma}_u^* 1s(1) \\ \sigma_u^* 1s(2) & \bar{\sigma}_u^* 1s(2) \end{vmatrix}$$

El método de la interacción de configuraciones permite llegar a los valores más aproximados posibles a los experimentales.

4 - 8. El método enlace-valencia

En las secciones anteriores discutimos métodos aproximados de obtener soluciones de la ecuación de Schrödinger apropiadas para las moléculas. Considerábamos el esqueleto (formado por los núcleos atómicos, o núcleos más electrones de las capas más internas) y calculábamos los niveles de energía molecular que podían ser ocupados por los electrones. Estos niveles u orbitales moleculares se obtenían tomando una combinación lineal adecuada de los orbitales atómicos.

En ésta sección describiremos otro procedimiento de aproximación, *el método enlace-valencia*. Si bien restringiremos la discusión a moléculas diatómicas sencillas como el ion molécula de hidrógeno y la molécula de hidrógeno, el método se aplica a moléculas más complicadas tales como el dióxido de carbono y el benceno.

La ecuación de Schrödinger para el ion molécula de hidrógeno H_2^+ es:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \Psi = 0$$

o, en unidades atómicas

$$\nabla^2 \Psi + 2 \left(E + \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \Psi = 0$$

Esta ecuación difiere de la dada para el átomo de hidrógeno, en que la expresión de la energía potencial U contiene ahora tres términos, $-e^2/r_A$ y $-e^2/r_B$ — debidos a la atracción que ejerce el electrón sobre los núcleos A y B —, y e^2/R , debido a la repulsión internuclear. En la figura 4 - 13 se muestra un esquema de las distancias entre las partículas.

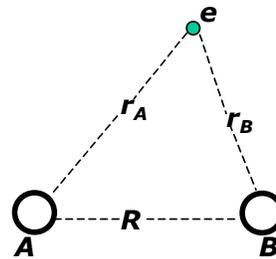


Figura 4 - 13 El ion molécula de hidrógeno. A y B representan los dos protones y e el único electrón

Cuando en este sistema los dos núcleos están muy separados, se pueden considerar dos posibles estructuras: en una el electrón está completamente asociado con el núcleo de hidrógeno A , siendo el núcleo B un simple protón (representaremos esta estructura como $H_A H_B^+$, siendo Ψ_I la función de onda que la describe); en la otra estructura el electrón está completamente asociado con el núcleo B y le asignamos una función de onda Ψ_{II} , que describe la estructura $H_A^+ H_B$. Las dos estructuras corresponden a estados de igual energía, y si los núcleos estuviesen a una distancia infinita, darían una descripción exacta de la onda electrónica estacionaria asociada con el protón A o con el protón B . Sin embargo, cuando los dos núcleos se aproximan bastante, no hay una estructura adecuada que describa la situación. Por lo tanto supondremos que se puede obtener una descripción mejor mediante una combina-

ción lineal de Ψ_I y Ψ_{II} , de modo que la función de onda aproximada que describe a la molécula sea

$$\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$$

Puesto que Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía, deben contribuir al valor de Ψ de igual manera, y se puede demostrar que en este caso hay dos combinaciones lineales posibles:

$$\Psi_+ = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [\Psi_I + \Psi_{II}]$$

$$\Psi_- = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [\Psi_I - \Psi_{II}]$$

en las que $S = \int \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau$. Como $\Psi_I \neq \Psi_{II}$ si suponemos que la integral está normalizada su valor (delta de Kronecker) es cero, por lo que podemos aproximar a

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II})$$

y

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II})$$

El factor $1/\sqrt{2}$ es un valor aproximado de la constante de normalización, la cual asegura que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio es igual a uno. Ahora bien: la densidad de la nube de carga es proporcional a Ψ^2 ; por tanto

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 + 2\Psi_I \Psi_{II})$$

mientras que

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 - 2\Psi_I \Psi_{II})$$

Encontramos así que la función Ψ_+ describe un estado en el cual la densidad de carga es mayor que la

suma de las densidades de carga separadas, $\frac{1}{2}(\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2)$, siendo la diferencia $2\Psi_I \Psi_{II}$. Las distribuciones de estas densidades de carga son enteramente análogas a las que se muestran en la Figura 4 - 2, estando representada la densidad de las funciones Ψ_I^2 y Ψ_{II}^2 por líneas de trazos, y las Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas continuas; también se puede representar Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas de igual densidad electrónica, dando una imagen como la que se indica en la Figura 4 - 4. Los diagramas de la Figura 4 - 4 muestran claramente que para la función Ψ_+^2 el aumento de densidad de carga electrónica, asociado con esta combinación lineal, se concentra en la región comprendida entre los núcleos (diagrama de la izquierda), mientras que la nube de carga queda fuera de esta región en la combinación Ψ_-^2 (diagrama de la derecha).

La figura 4 - 14 muestra la variación de la energía con la distancia internuclear. La función Ψ_+ evidentemente está asociada con el estado estable o "fundamental" del ion molécula H_2^+ , ya que la curva presenta un mínimo de energía para una distancia internuclear (o "longitud de enlace") de r_0 . La curva designada por Ψ_- muestra un aumento continuo de energía cuando los núcleos se aproximan entre sí; en otras palabras, muestra que no se forma ninguna molécula estable

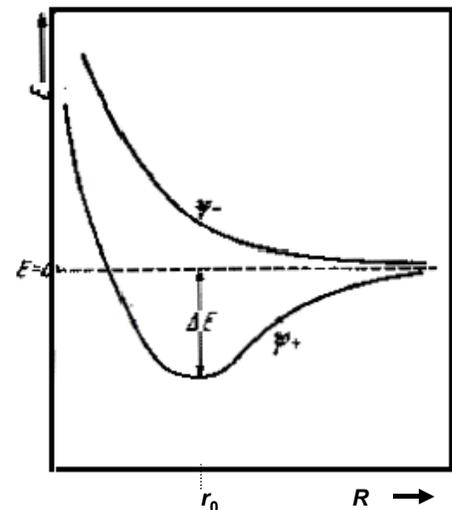


Figura 4 - 14. Ion molécula de hidrógeno: variación de la energía con la distancia internuclear

Podemos resumir ahora lo que sucede cuando un protón se aproxima a un átomo de hidrógeno. Cuando los núcleos están muy separados, la energía electróni-

ca será la correspondiente a un electrón en un átomo de hidrógeno sencillo, pero a medida que los núcleos se aproximan entrarán en juego las fuerzas electrostáticas (culombianas) de atracción entre el electrón y los protones y de repulsión entre los protones. Por eso, un aumento de la densidad de carga electrónica en la región que separa los protones disminuirá la repulsión protón – protón. En general, la formación de un enlace químico se puede asociar con el aumento de la densidad de carga electrónica entre los átomos unidos.

En el caso del ion molécula de hidrógeno, tanto el método del orbital molecular como el de enlace-valencia conducen a los mismos valores de energía y longitud de enlace, ya que Ψ_I representa una estructura en la que el electrón está asociado únicamente con el núcleo A, es un orbital atómico de A e idéntico a uno de los orbitales atómicos componentes (Ψ_A) del método CLOA; análogamente, Ψ_{II} es idéntico a Ψ_B . Ambos métodos emplean la técnica de combinación lineal, pero el método enlace-valencia considera “estructuras” hipotéticas, mientras que en la aproximación del orbital molecular se destaca el papel del orbital molecular enlazando a ambos núcleos. La diferencia entre los dos métodos es más notable cuando se consideran moléculas con más electrones, pues entonces las funciones de onda componentes de las combinaciones lineales ya no son iguales.

4 – 9. El método del enlace-valencia y la molécula de hidrógeno²

En la ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrógeno, el término energía potencial U es el siguiente:

$$- e^2/r_{a1} - e^2/r_{b1} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b2} + e^2/R_{AB} + e^2/R_{12}$$

donde las distancias r_{a1} , etc., son las que se indican en la figura 4 - 15. Los cuatro términos negativos corresponden a la atracción de los electrones 1 y 2 con los protones A y B y los dos términos positivos a la repulsión entre protón y protón y electrón y electrón.

² Por su importancia histórica, el método de Heitler London para la molécula del H_2 se da en el Apéndice C.

Cuando los núcleos A y B están muy separados, tenemos una estructura $H_{A1} + H_{B2}$, donde H_{A1} representa el electrón 1 asociado con el núcleo A, y H_{B2} al electrón 2 asociado con el núcleo B. Este sistema de dos átomos de hidrógeno se puede describir por una función de onda Ψ_I . Una descripción igualmente buena es la suministrada por una estructura en la que el electrón 2 está asociado con el núcleo A, y el electrón 1 con el núcleo B (ya que los dos electrones no se pueden distinguir) y este estado $H_{A2} + H_{B1}$ está descrito por la función de onda Ψ_{II} . Cuando los átomos se aproximan, sus ondas estacionarias se interfieren y originan un nuevo movimiento ondulatorio, que según Heitler y London, se puede describir como una combinación lineal de Ψ_I y Ψ_{II} ; es decir,

$$\Psi = N(C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II})$$

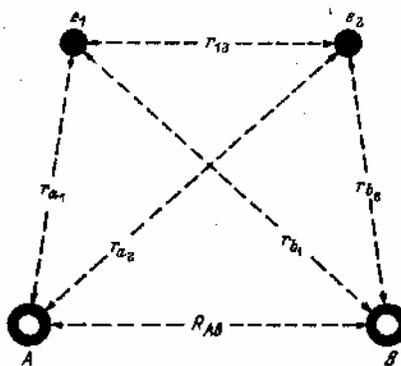


Figura 4 - 15. Molécula de hidrógeno; distancias entre los electrones e_1 y e_2 y los núcleos A y B

De nuevo Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía y tendrán la misma importancia en la combinación lineal. En efecto, $C_I = \pm C_{II}$; por consiguiente,

$$\Psi_+ = N C_I (\Psi_I + \Psi_{II})$$

$$\Psi_- = N C_I (\Psi_I - \Psi_{II})$$

Una representación de la energía frente a R_{AB} presenta un mínimo para la combinación Ψ_+ , que corresponde a la formación de la molécula. La energía de disociación (3,14 eV) y la longitud del enlace (0,87 Å) calculados son comparables, a grosso modo, con los valores determinados experimentalmente de 4,7466 eV y 0,74116 Å. Se puede mejorar el método de Heitler-London considerando dos estructuras adicionales

en las que ambos electrones están unidos a un mismo átomo; estas estructuras son las formas iónicas



donde $\mathbf{H}_A^{1,2}$ representa el núcleo A con dos electrones ligados a él. En este caso, Weinbaum usó la función

$$\Psi = \Psi_I + \Psi_{II} + c(\Psi_{III} + \Psi_{IV})$$

y aplicó el método de variación para determinar el valor de la constante c , que da el estado de menor energía. Estos cálculos dan para $c = 0,158$ una energía de disociación de 3,21 eV y una longitud de enlace de 0,884 Å.

4 - 10 Comparación de los métodos del orbital molecular y de enlace-valencia

Ahora podemos comparar la descripción de la molécula de hidrógeno por los métodos del orbital molecular y enlace-valencia, para lo cual debemos examinar con más detalle las funciones de onda componentes. Consideremos primero el método del orbital molecular. Si despreciamos la repulsión entre los electrones, la probabilidad de encontrar el electrón 1 en un volumen $d\tau_1$ ($= \Psi_1^2 d\tau_1$) es independiente de la probabilidad de encontrar el electrón 2 en un volumen $d\tau_2$ ($= \Psi_2^2 d\tau_2$); por tanto, la probabilidad de que el electrón 1 esté en el volumen $d\tau_1$, mientras simultáneamente el electrón 2 esté en el volumen $d\tau_2$, es el producto de las probabilidades individuales ($= \Psi_1^2 d\tau_1 \cdot \Psi_2^2 d\tau_2$).

De esta manera, la función de onda Ψ_+ , que describe la molécula, viene dada por el producto $\Psi_1 \Psi_2$, es decir, el producto de las funciones de los electrones individuales. Hemos visto en el tratamiento del orbital molecular que la función de onda para un electrón de enlace de una molécula está dada por la suma de los orbitales atómicos. Así,

$$\Psi_1 = \phi_{A(1)} + \phi_{B(1)}$$

donde $\phi_{A(1)}$ y $\phi_{B(1)}$ representan sistemas en los que el electrón 1 está asociado con los núcleos A y B , respectivamente (simplificamos las expresiones la constante de normalización y los coeficientes C_A y C_B). Análogamente, para el electrón 2,

$$\Psi_2 = \phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}$$

Por tanto, la función de onda molecular es

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 \Psi_2 = (\phi_{A(1)} + \phi_{B(1)})(\phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}) \\ &= [\phi_{A(1)} \phi_{A(2)} + \phi_{B(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{B(1)} \phi_{A(2)}] \end{aligned} \quad (4 - 8)$$

El término $\phi_{A(1)} \phi_{A(2)}$ representa una estructura en la que los dos electrones están sobre el núcleo A , dando lugar a los iones \mathbf{H}_A^+ y \mathbf{H}_B^+ , mientras que $\phi_{B(1)} \phi_{B(2)}$ representa la forma iónica $\mathbf{H}_A^- \mathbf{H}_B^-$.

En el método enlace-valencia cada una de las funciones que toma parte en la combinación lineal representa una disposición especial de protones y electrones, de tal manera que Ψ_I , por ejemplo, se refiere a la estructura en la que los electrones 1 y 2 están asociados con los núcleos A y B , respectivamente. De nuevo la probabilidad de que el electrón 1 esté próximo al núcleo A y simultáneamente el electrón 2 se encuentre sobre el núcleo B viene dada por producto de las probabilidades individuales, de modo que Ψ_I se puede escribir como $\phi_{A(1)} \phi_{B(2)}$ y Ψ_{II} como $\phi_{A(2)} \phi_{B(1)}$. Por tanto, para la combinación lineal tenemos:

$$\Psi_+ = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \phi_{B(1)} \quad (4 - 9)$$

La ecuación (4 - 9) difiere de la (4 - 8) en que no tiene los términos "iónicos" $\phi_{A(1)} \phi_{A(2)}$ y $\phi_{B(1)} \phi_{B(2)}$. La teoría enlace-valencia (de Heitler-London) supone que estas estructuras no son importantes debido a que la repulsión entre electrones reducirá la probabilidad de que ellos se encuentren juntos sobre el mismo núcleo. Por otra parte, la teoría del orbital molecular desprecia el efecto de la repulsión interelectrónica y da el mismo peso a los términos iónicos y no iónicos (es decir, covalentes). Es evidente que ninguno de los dos métodos darán resultados adecuados a menos que sean modificados convenientemente, ya que cada uno de ellos

considera condiciones límites. Se puede demostrar que cuando se mejoran los dos métodos “convergen” y, finalmente, llegan a ser equivalentes. Las modificaciones implican el empleo de funciones de onda más elaboradas y, por consiguiente, cálculos más detallados.

A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras le permitió a Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Kolos y Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born - Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10^{-5} sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H_2 .

4 – 11. Resonancia

Hasta aquí hemos tratado de evitar el uso de la palabra “resonancia”, que ha estado por mucho tiempo asociada con la teoría enlace-valencia. Hemos descripto la molécula de hidrógeno por una función de onda que es la combinación lineal de las funciones Ψ_I y Ψ_{II} , cada una de las cuales define una estructura o estado hipotético, es decir, $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El estado real de la molécula se describe como el de un híbrido de resonancia de los estados representados por Ψ_I y Ψ_{II} , o más simplemente, se dice que hay resonancia entre las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El peligro de usar esta terminología reside en que es casi imposible evitar el dar la impresión de que las estructuras hipotéticas tienen una existencia molecular real. En el caso señalado, las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$ corresponden a átomos separados y por tanto tiene existencia real, pero no debemos imaginar que haya una especie de intercambio rápido del electrón entre los núcleos; en otras palabras, no hay ninguna clase de equilibrio entre las estructuras.

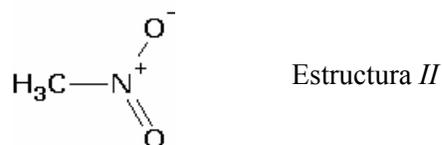
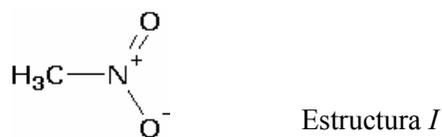
En general, en las moléculas más complicadas las estructuras contribuyentes no tienen existencia real. Es

un artificio conveniente para obtener una solución aproximada de una ecuación de ondas complicada, y también tiene la gran ventaja práctica de que facilita al químico la representación de la formación de la molécula sobre la base de diagramas convencionales y familiares, aunque el estado real de la molécula no se puede describir directamente por una fórmula estructural convencional que sea sencilla.

La selección de las estructuras hipotéticas a partir de las cuales, mediante una combinación lineal, se obtiene la verdadera estructura, no se hace de una forma arbitraria. Si las posibles estructuras tienen funciones de onda Ψ_I, Ψ_{II}, \dots , etc., las importantes son aquellas que en la combinación $\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + \dots)$ tienen valores grandes de sus constantes c . Un estudio detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ demuestra que las estructuras que contribuyen efectivamente son aquellas que

- tienen energías semejantes,
- sus núcleos ocupan aproximadamente las mismas posiciones relativas,
- tienen el mismo número de electrones desapareados.

Esto se observa al estudiar ejemplos específicos, como ser, la molécula de nitrometano. Si consideramos que los núcleos ocupan posiciones fijas en el espacio, la estructura de la molécula puede representarse por dos diagramas de enlace:

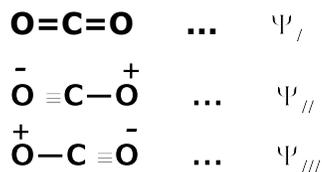


Del estudio de un conjunto de moléculas con enlaces nitrógeno – oxígeno, se ha establecido que el doble enlace es mucho más corto que el enlace simple, pero los resultados experimentales muestran que ambos enlaces tienen la misma longitud: 1,22 Å. El estado real se describe sobre la base de las estructuras hipotéticas I y II y la función de onda para la molécula de nitrometano se puede escribir como una combinación lineal

$$\Psi = N(C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II})$$

Cada una de las estructuras contribuye por igual a la combinación ya que tienen la misma energía, la misma posición relativa de los núcleos y el mismo número de electrones desapareados (cero).

Otro ejemplo lo constituye el dióxido de carbono al cual se le suele asignar la fórmula estructural O=C=O. Esta fórmula satisface las reglas convencionales de valencia. Sin embargo, mientras la longitud del doble enlace C=O en sustancias en las que solo hay uno de ellos, por ejemplo en las cetonas, es de 1,22 Å y la calculada para un triple enlace C≡O es 1,10 Å, en el CO₂ es de 1,15 Å. De esta manera, el enlace entre carbono y oxígeno en el CO₂ parece ser de carácter intermedio entre el doble y el triple enlace. Esto hace que se describa la estructura del CO₂ sobre la base de tres estructuras hipotéticas:



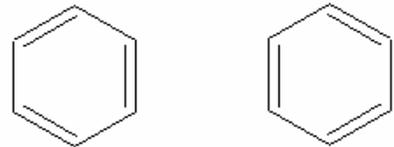
De manera que estado real de la molécula vendrá dado por una función

$$\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III})$$

La energía estándar de un doble enlace carbono – oxígeno es perfectamente conocida: es de 191 kcal/mol. Esto es, se requieren 191 kcal para disociar homolíticamente un mol de uniones C=O. Por lo tanto,

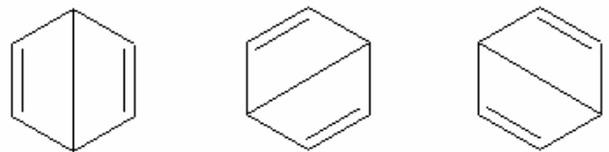
el calor de formación estándar de la molécula de O=C=O sería dos veces la energía de enlace cambiada de signo, esto es - 382 kcal/mol. Sin embargo, el valor experimental del calor de formación estándar del CO₂ es -394 kcal. Esto significa que al formarse un mol de CO₂ a partir de las respectivas sustancias simples se liberan 12 kcal más que la que correspondería a la formación de un mol de moléculas de estructura O=C=O. Dicho de otra manera, un mol de CO₂ — de estructura real — es 12 kcal más estable que un mol de moléculas de estructura O=C=O. Esta diferencia entre el valor empírico de la energía de formación de una sustancia y la que correspondería a su estructura hipotética más estable se llama *energía de estabilización por resonancia* o, simplemente, *energía de resonancia*.

Otro caso típico lo constituye la estructura del benceno. August Kekulé propuso en 1865 las siguientes estructuras



A pesar de que las estructuras presentan tres dobles enlaces la espectroscopía muestra que todos los enlaces carbono - carbono tienen la misma longitud: 1,397 Å y que la molécula es plana.

En 1871, James Dewar propuso las siguientes estructuras posibles



Cada una de esas cinco estructuras se puede representar mediante funciones de onda apropiadas, Ψ_b, Ψ_{II}, \dots . La estructura real del benceno estará dada por una función de onda resultante

$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III} + c_{IV} \Psi_{IV} + c_{V} \Psi_V$$

En las que las contribuciones de las fórmulas de Kekulé son más importantes que las fórmulas de Dewar.

Para romper todos los enlaces carbono - carbono de un mol de benceno se requieren 36 kcal más que si hubiese tres enlaces simples y tres enlaces dobles. Esta energía es precisamente la *energía de resonancia* y es la responsable de la estabilidad del benceno a pesar de su alto grado de insaturación.

Las estructuras hipotéticas extremas entre las cuales se encuentra la estructura real se llaman *formas canónicas* y en la jerga química se dice que la estructura real es un *híbrido de resonancia* entre las formas canónicas.

4 - 12. Electronegatividad

El concepto de “electronegatividad” ha sido usado por los químicos, con distintas acepciones, desde la época de Berzelius. Sin embargo, no es sencillo encontrar una definición operacional que se corresponda con el uso diario e intuitivo de ese concepto. Así, por ejemplo, Linus Pauling consideró a la electronegatividad como “el poder de un átomo de una molécula para atraer electrones a sí mismo”. Aunque la palabra “poder” se usa aquí con cierto sentido metafórico, la acentuación “átomo de una molécula” indica que la electronegatividad es una *propiedad del enlace* y no una propiedad de los átomos aislados. Precisamente Pauling ideó una escala numérica de electronegatividades relativas, sobre la base de las energías de enlace.

La función de onda aproximada que describe el estado de una molécula diatómica homonuclear se puede mejorar introduciendo en la función de prueba la resonancia iónico - covalente. De este modo, para una molécula A—A la función de onda podría escribirse, en forma abreviada, como

$$\Phi_{A-A} = a \Phi_{A:A} + b \Phi_{A^+A^-} + b \Phi_{A^-A^+} \quad (4 - 10)$$

Para otra molécula B—B podría escribirse una expresión similar. La relación b/a , que determina la contribución iónica al enlace, es indudablemente pequeña

y es de esperar que tenga valores muy parecidos para todas las uniones entre átomos iguales.

Consideremos ahora una molécula A—B que comprende un enlace simple entre dos átomos diferentes A y B. Si estos átomos fueran muy semejantes, la unión en esta molécula podría representarse mediante una función de onda como la (4 - 10) y su valor sería un promedio de las correspondientes a las moléculas simétricas A—A y B—B. En este caso diremos que la unión A—B es *covalente normal*. En cambio, si los átomos A y B son diferentes, uno con mayor “poder de atracción” que el otro, deberíamos usar una función de onda más general, del tipo

$$\Phi_{A-B} = a \Phi_{A:B} + c \Phi_{A^+B^-} + d \Phi_{A^-B^+} \quad (4 - 11)$$

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
Entalpía de formación (*)	104,2	36,6	58,0	46,1	36,1
		H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Entalpía de formación (*)		134,6	103,2	87,5	71,4
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		70,4	81,1	75,2	70,2
Δ		64,2	22,1	12,3	1,2
		Cl-F	Br-Cl	I-Cl	I-Br
Entalpía de formación (*)		60,6	52,3	50,3	42,5
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		47,3	52,1	47,1	41,1
Δ		13,3	0,2	3,2	1,4
(*) Según la convención moderna deberían tener signos negativos					

Figura 4 - 16. Energías de enlace para las moléculas de haluros de hidrógeno y haluros de halógenos en kcal/mol.

Los mejores valores de c/a y d/a son aquellos que hacen máxima la energía de unión, o sea, que hacen mínima la energía total de la molécula. En general,

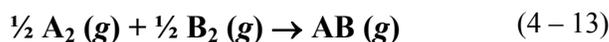
estos valores resultarán diferentes de b/a de la ecuación (4 - 10) y al dar un máximo de la energía de enlace no pueden ser menores que b/a . Dicho de otra manera, cuando cobra importancia la resonancia iónico - covalente (aumenta el carácter iónico parcial) de un enlace en una molécula formada por átomos diferentes A y B la energía de enlace real entre ellos es mayor (o igual) a la que tendría si el enlace entre ambos átomos fuese covalente normal.

Pauling postuló la aditividad de los enlaces covalentes normales, esto es, si $D(A-A)$ y $D(B-B)$ son las energías de enlace de las moléculas $A-A$ y $B-B$, la energía del enlace covalente normal entre los átomos diferentes A y B sería $\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$. Si este postulado fuese cierto, las energías reales de enlace $A-B$, $D(A-B)$, entre átomos diferentes sería siempre mayor o igual que las medias aritméticas de las correspondientes energías de enlace simétricas. Esta diferencia, que Pauling distinguió con Δ definida por

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] \quad (4 - 12)$$

nunca sería negativa. Para corroborarlo, Pauling utilizó las entalpías de formación³ de los haluros de hidrógeno y de los haluros de halógenos, que se expresan en la tabla de la Figura 4 - 16.

De los valores de la tabla se encuentra que Δ es positivo para cada una de las ocho moléculas. Se observa que la cantidad Δ es precisamente el calor liberado en la reacción



Sin embargo, al analizar las energías de unión para las moléculas gaseosas de los metales alcalinos y la de los hidruros de dichos metales, Pauling encontró que

³ Al utilizar los datos termodinámicos de entalpía de formación se incluyen no solo la energía de enlace sino también pequeños términos que corresponden a las energías de rotación y vibración de los núcleos y un término presión - volumen.

se obtenían resultados más próximos a los experimentales si en lugar de considerar la media aritmética se empleaba la media geométrica de las energías de enlace $D(A-A)$ y $D(B-B)$. Este *postulado de la media geométrica* establece que la energía de una unión covalente normal entre átomos A y B es igual a

$$[D(A-A)D(B-B)]^{1/2}$$

y que, en consecuencia, la cantidad Δ' definida por

$$\Delta' = D(A-B) - [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} \quad (4 - 14)$$

debe ser siempre mayor o igual que cero.

Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión
H-H	104,3	Cs-Cs	10,7	Si-S	54,2
Li-Li	26,5	C-H	98,8	Si-F	129,3
C-C	83,1	O-H	110,6	Si-Cl	85,7
N-N	38,4	As-H	58,6	Si-Br	69,1
O-O	33,2	S-H	81,1	Si-I	59,9
F-F	36,6	N-H	93,4	Ge-Cl	97,5
Na-Na	18,0	Si-H	70,4	N-F	64,5
Si-Si	42,2	P-H	76,4	N-Cl	47,7
P-P	51,3	Se-H	66,1	P-Cl	79,1
S-S	50,9	Te-H	57,5	P-Br	65,4
Cl-Cl	58,0	H-F	134,6	P-I	51,4
K-K	13,2	H-Cl	103,2	As-F	111,3
Ge-Ge	37,6	H-Br	87,5	As-Cl	68,9
As-As	32,1	C-N	69,7	As-Br	56,5
Br-Br	46,1	C-S	62,0	As-I	41,6
Sn-Sn	34,2	C-Si	69,3	O-Cl	48,5
Sb-Sb	30,2	C-F	105,4	S-Cl	59,7
Bi-Bi	25,0	C-Cl	78,5	S-Br	58,7
Se-Se	44,0	C-Br	65,9	Cl-F	69,6
Te-Te	33,0	C-I	57,4	Br-Cl	52,3
I-I	36,1	C-O	84,0	I-Cl	50,3
Rb-Rb	12,4	Si-O	88,2	I-Br	42,5

Figura 4 - 17. Valores de las energías para uniones simples en Kcal/mol

Si bien el postulado de la media geométrica conduce a valores más satisfactorios para la energía de la unión covalente normal entre átomos diferentes que el postulado de la aditividad, el primero es más difícil de aplicar ya que mientras los valores de Δ pueden obte-

nerse directamente a partir de calores de reacción, para el cálculo de Δ' se requiere el conocimiento de los valores individuales de las energías de unión

En el caso de las moléculas diatómicas los valores empíricos de las energías de unión se obtienen directamente de las energías de disociación (las que se pueden obtener por métodos químicos o espectroscópicos). Pero en el caso de moléculas poliatómicas los resultados experimentales sólo suministran información acerca de la energía *total* de disociación pero no acerca de las energías de unión individuales.

Gracias a los trabajos de muchos investigadores se han podido encontrar energías de unión individuales entre átomos que forman moléculas poliatómicas. Algunos de ellos se dan en la tabla de la Figura 4 - 17. Los valores de las energías de unión se eligen de manera tal que sus sumas representen las variaciones de entalpía ($-\Delta H$) a 298 K que acompañan a la formación de moléculas a partir de átomos todos en fase gaseosa. A partir de los datos de la tabla de la Figura 4 - 17, se pueden calcular los valores de Δ' utilizando la ecuación 4 - 14.

Pauling encontró, de manera empírica, que la raíz cuadrada de Δ' es aditiva respecto de los átomos A y

B. Dicho de otra manera, los valores de Δ' son proporcionales a la diferencia entre ciertos números χ asignados a cada átomo. El número que corresponde a cada átomo se llama su *electronegatividad*.

$$\Delta'^{1/2} = K |\chi_A - \chi_B|$$

Pauling eligió como constante de proporcionalidad $K = [30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2}$ La ecuación presentada por él tiene la forma

$$[\Delta'/30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2} = |\chi_A - \chi_B| \quad (4 - 15)$$

De esta manera, despejando la energía de unión $D(A-B)$ de la ecuación 4 - 14, se obtiene (en kcal/mol)

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} + 30 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4 - 16)$$

H 2,1												B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0												
Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0												
Na 0,9	Mg 1,2											K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5												
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2												
Fr 0,7	Ra	Ac**																										
		*	Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm	Sm 1,2	Eu	Ga 1,2	Tb	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,3	Yb	Lu 1,3												
		**	Th	Pa	U 1,4	Np 1,4	Pu 1,3	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw												

Figura 4 – 18. Escala de electronegatividades de Pauling (1960)

Así, por ejemplo, de la tabla de la Figura 4 – 17 se tiene que $D(\text{C—H}) = 98,8$; $D(\text{C—C}) = 83,1$ y $D(\text{H—H}) = 104,2$. Haciendo los cálculos a partir de la (4 – 16) se obtiene

$$|\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{H}}| = \left(\frac{98,8 - [83,1 \times 104,2]^{1/2}}{30} \right)^{1/2} = 0,44$$

Inicialmente Pauling le asignó valor 0 a la electronegatividad del hidrógeno pero luego le agregó una constante aditiva de 2,05 de modo que los valores de χ entre los elementos C y F del segundo período de la Tabla Periódica dieran valores entre 2,5 y 4,0. Además, con esa constante, la diferencia $\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ también da una estimación confiable del momento dipolar de A-B en unidades debye.

Si no se conocen las energías de unión de los elementos, el método de la media geométrica no es apli-

cable, pero para muchas uniones – exceptuando los hidruros metálicos - no hay gran diferencia entre la media geométrica y la aritmética. Por ello para los cálculos en los que por la media geométrica resulta imposible, Pauling propuso usar la ecuación

$$D(\text{A-B}) = \frac{1}{2} [D(\text{A-A}) + D(\text{B-B})] + 23 (\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2$$

(4 – 17)

Es- pe- cie	Configuración orbital electrónica	E ₁	E ₂	Es- pe- cie	Configuración orbital electrónica	E ₁	E ₂
H	1s	13,60	-	Kr	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	14,00	26,40
He	1s ²	24,58	54,50	Rb	(Kr)5s	4,18	27,36
Li	(He)2s	5,39	75,62	Sr	(Kr)5s ²	5,69	10,98
Be	(He)2s ²	9,32	18,21	Y	(Kr)5s ² 4d	6,5	12,3
B	(He)2s ² 2p	8,30	25,15	Zr	(Kr)5s ² 4d ²	6,95	13,97
C	(He)2s ² 2p ²	11,26	24,38	Ru	(Kr)5s ² 4d ⁷	7,36	-
N	(He)2s ² 2p ³	14,54	29,61	Rh	(Kr)5s ² 4d ⁸	7,46	-
O	(He)2s ² 2p ⁴	13,61	35,15	Pd	(Kr)4d ¹⁰	8,33	19,80
F	(He)2s ² 2p ⁵	17,42	34,98	Ag	(Kr)5s4d ¹⁰	7,54	21,41
Ne	(He)2s ² 2p ⁶	21,56	41,07	Cd	(Kr)5s ² 4d ¹⁰	8,99	16,84
Na	(Ne)3s	5,14	47,29	In	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p	5,79	18,79
Mg	(Ne)3s ²	7,64	15,03	Sn	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	7,34	14,50
Al	(Ne)3s ² 3p	8,98	18,22	Sb	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	8,64	18,00
Si	(Ne)3s ² 3p ²	8,15	16,34	I	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	10,45	19,4
P	(Ne)3s ² 3p ³	11,0	19,65	Xe	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	12,10	21,10
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	10,36	23,4	Cs	(Xe)6s	3,89	23,40
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	13,01	23,80	Ba	(Xe)6s ²	5,21	9,95
Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	15,76	27,62	La	(Xe)6s ² 5d	5,61	11,40
K	(Ar)4s	4,34	31,81	Hf	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	5,52	14,80
Ca	(Ar)4s ²	6,11	11,87	Ta	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	7,88	-
Sc	(Ar)4s ² 3d	6,56	12,89	W	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	7,98	-
Ti	(Ar)4s ² 3d ²	6,83	13,63	Re	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	7,87	-
V	(Ar)4s ² 3d ³	6,74	14,20	Os	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	8,7	-
Cr	(Ar)4s ² 3d ⁵	6,76	16,60	Ir	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	9,0	-
Mn	(Ar)4s ² 3d ⁵	7,43	15,70	Pt	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹	9,0	-
Fe	(Ar)4s ² 3d ⁶	7,90	16,16	Au	(Xe)6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰	9,22	19,95
Co	(Ar)4s ² 3d ⁷	7,86	17,30	Hg	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	10,43	18,65
Ni	(Ar)4s ² 3d ⁸	9,81	18,20	Tl	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	6,11	20,32
Cu	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,75	20,34	Pb	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	7,42	14,96
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,39	17,89	Bi	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	7,29	16,6
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	6,00	20,43	Rn	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	10,75	-
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	7,88	15,86	Ra	(Rn)7s ²	5,28	10,10
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	9,81	20,10	Th	(Rn)7s ² 6d ²	6,95	-
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	9,75	21,30	U	(Rn)7s ² 5f ³ 6d ²	6,1	-
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	11,84	19,10	Pu	(Rn)7s ² 5f ⁶	5,1	-

Figura 4 – 19 Energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales (en eV)

La contribución de esta unión al calor de formación de la sustancia es, por lo tanto, igual a $23(\chi_A - \chi_B)^2$. Esto es, el calor de formación de una sustancia se obtiene sumando esta expresión al total de las energías de uniones de la molécula. En el caso que en la molécula existan átomos de oxígeno o nitrógeno hay que hacer correcciones debido a que la unión triple del nitrógeno es muchísimo más estable que si la molécula de N_2 tuviera tres uniones covalentes simples. Esta estabilidad extra ha sido calculada en $110,8 \text{ kcal/mol}$ para el N_2 , o de $55,4 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de nitrógeno. En el caso del oxígeno, la unión doble es más estable que dos uniones simples y los cálculos dan una estabilidad extra de $26,0 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de oxígeno.

Elemento	Configuración electrónica	Afinidad electrónica	Configuración del anión
H	1s	0,77	He
F	(He)2s ² 2p ⁵	3,45	Ne
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	3,61	Ar
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	3,36	Kr
I	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	3,06	Xe
O	(He)2s ² 2p ⁴	1,47	(He)2s ² 2p ⁵
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	2,07	(Ne)3s ² 3p ⁵
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	1,7	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
Te	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	2,2	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
N	(He)2s ² 2p ³	-0,1	(He)2s ² 2p ⁴
P	(Ne)3s ² 3p ³	0,7	(Ne)3s ² 3p ⁴
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	0,6	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
C	(He)2s ² 2p ²	1,25	(He)2s ² 2p ³
Si	(Ne)3s ² 3p ²	1,63	(Ne)3s ² 3p ³
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	1,2	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
B	(He)2s ² 2p	0,2	(He)2s ² 2p ²
Al	(Ne)3s ² 3p	0,6	(Ne)3s ² 3p ²
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	0,18	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
In	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p	0,2	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Be	(He)2s ²	-0,6	(He)2s ² 2p
Mg	(Ne)3s ²	-0,3	(Ne)3s ² 3p
Li	(He)2s	0,54	(He)2s ²
Na	(Ne)3s	0,74	(Ne)3s ²
K	(Ar)4s	0,91	(Ar)4s ²
Rb	(Kr)5s	0,95	(Kr)5s ²
Cs	(Xe)6s	1,0	(Xe)6s ²

Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	-0,9	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p
Cd	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰	-0,6	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p

Figura 4 – 20. Afinidades electrónicas de algunos elementos (en eV)

Por lo tanto, la entalpía de formación de una sustancia puede calcularse (aproximadamente) usando la ecuación

$$\Delta H_f^0 = 23 \Sigma (\chi_A - \chi_B)^2 - 55,4 n_N - 26,0 n_O \quad (4 - 18)$$

En esta ecuación n_N es el número de átomos de nitrógeno en la molécula y n_O es el número de átomos de oxígeno, la sumatoria indicada debe comprender todas las uniones de la molécula. El cerillo del superíndice indica condiciones estándar ya que las energías extra están calculadas en esas condiciones y la ecuación no se aplica a sustancias que contengan dobles o triples enlaces.

Usando la ecuación (4 – 18) se puede calcular la diferencia de electronegatividad de dos elementos a partir de la entalpía de formación de sus compuestos y de esta manera, estudiando los compuestos de un elemento con otros de electronegatividad conocida puede calcularse la electronegatividad del elemento. Así por ejemplo, las entalpías estándar de formación del BeCl₂, BeBr₂, BeI₂ y BeS₂ son 122,3; 88,4; 50,6 y 55,9 kcal/mol. Estos valores dan diferencias de electronegatividades de 1,56; 1,33; 1,03 y 1,06. A partir de las electronegatividades del Cl, Br, I y S se encuentra para la electronegatividad del berilio los valores 1,44; 1,47; 1,47 y 1,44. Debido a las aproximaciones que se realizan, el límite de seguridad impone el uso de un solo decimal. Es por ello que al berilio se le asigna electronegatividad 1,5. La escala completa de electronegatividades de Pauling se da en la tabla de la Figura 4 – 19.

4 – 13. Energías de ionización y electroafinidad

Se define *energía de primera ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más

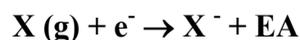
débilmente retenido a un átomo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo.

Análogamente, se define *energía de segunda ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más débilmente retenido de un catión monovalente positivo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo. De la misma forma se puede definir *energía de tercera ionización*, etc.

Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. En la tabla de la Figura 4 – 19 se dan algunos valores de energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales

La *electroafinidad* o *afinidad electrónica* de un elemento, es una propiedad que viene medida por la variación de energía asociada a la adición de un electrón a un átomo gaseoso (aislado) de ese elemento para dar un ión monovalente negativo.

Para un átomo aislado de un elemento X, la captura de un electrón puede representarse



Observemos que los halógenos tienen las electroafinidades más altas, es decir son los que liberan mayor energía al captar un electrón. Esto se debe a que adquieren la configuración del gas noble más próximo, que tiene una configuración electrónica estable.

Los metales en general tienen bajas electroafinidades, inclusive, muchos de ellos – como el berilio, el magnesio o el cinc - requieren del suministro de energía para incorporar un electrón (la afinidad electrónica tiene signo negativo) debido a que tienen subcapas electrónicas completas.

Si bien la variación de la electroafinidad en la Clasificación Periódica no es tan marcada como la

variación de la energía de primera ionización, la tendencia general de los elementos es que aumentan a lo largo de un período y para un mismo subgrupo disminuye con el número atómico. Esto es, una tendencia parecida a la de la energía de primera ionización.

Mulliken postuló que el promedio de la energía de primera ionización y la afinidad electrónica de un elemento debe ser una medida de la atracción electrónica del átomo neutro y, por lo tanto, de su electronegatividad.

Elemento	E_1 (eV)	EA (eV)	Suma/5,5	χ (Pauling)
H	13,60	0,77	2,6	2,1
F	17,42	3,45	3,8	4,0
Cl	13,01	3,61	3,0	3,0
Br	11,84	3,36	2,8	2,8
I	10,45	3,06	2,5	2,5
Li	5,39	0,54	1,1	1,0
Na	5,14	0,74	1,1	0,9
K	4,34	0,91	1,0	0,8
Rb	4,18	0,95	0,9	0,8
Cs	3,89	1,0	0,9	0,7

Figura 4 – 21. Electronegatividades de Mulliken y Pauling

Para átomos monovalentes, como el hidrógeno, los halógenos y los metales alcalinos, existe una correlación bastante aceptable entre las escalas de Pauling y los valores que se obtienen de la escala de Mulliken. En la tabla de la Figura 4 – 21 se comparan ambas escalas para esta clase de átomos.

Para átomos multivalentes deben hacerse correcciones a la escala de Mulliken debido a la naturaleza de los átomos e iones.

En 1951 R. T. Sanderson, propuso una escala basada en otros supuestos. Esta escala de electronegatividades se basa sobre el principio según el cual la capacidad de un átomo, o de un ión, para atraer electrones de un enlace depende de la carga nuclear efectiva que interactúa con los electrones de valencia más externos. Es bien sabido que, para elementos de un mismo período, a medida que aumenta la carga nuclear el tamaño de los átomos generalmente disminuye, es decir, los átomos se vuelven más

“compactos”. Sanderson razonó que la electronegatividad (χ_s) de un elemento debería ser proporcional a la densidad (número de electrones / volumen atómico) de sus átomos aislados. Esto es

$$\chi_s = \frac{D}{D_0} \quad (4 - 19)$$

donde D es la relación entre el número de electrones en la especie y el radio al cubo de dicha especie y D_0 es la relación entre el número atómico y el volumen atómico del gas noble con configuración electrónica más parecida al del elemento de la especie considerada.

Sobre esta base, Sanderson elaboró su tabla que si bien tiene valores numéricos diferentes a la de Pauling, pueden compararse con esta última multiplicando las de Sanderson por un factor apropiado.

Lo importante de la concepción de Sanderson radica en el principio de equalización de las electronegatividades. Cuando se enlazan átomos iguales la electronegatividad de cada uno de ellos no se altera, pero cuando se unen átomos de diferente electronegatividad se producen modificaciones en sus densidades electrónicas debidas a las variaciones de las cargas eléctricas en las proximidades de sus núcleos. De modo que cuando se combinan dos átomos que tienen inicialmente distinta electronegatividad, las mismas variarán a mitad que se forma el enlace hasta alcanzar un valor intermedio. El principio de equalización de las electronegatividades afirma que

“Cuando dos o más átomos de elementos de diferente electronegatividad se combinan, la electronegatividad de cada uno de ellos variará hasta que todos tengan el mismo valor intermedio dado por la media geométrica de las electronegatividades iniciales”.

Así, por ejemplo, los valores de las electronegatividades de Sanderson del hidrógeno y el oxígeno son 3,55 y 5,21 respectivamente. Por consiguiente la electronegatividad de cada elemento en el agua es

$$\chi_{H_2O} = \sqrt[3]{3,55^2 \times 5,21} = 4,03$$

En el caso del ácido sulfúrico, siendo la electro-negatividad de Sanderson del azufre 4,11, resulta que la electronegatividad de cada elemento en esta sustancia es

$$\chi_{H_2SO_4} = \sqrt[3]{3,55^2 \times 4,11 \times 5,21^4} = 4,513$$

En 1958 A. L. Allred y E. G. Rochow⁴ propusieron una escala de electronegatividades definida por

$$\chi_{\square} = 0,359 \frac{Z_{ef}}{[r_A(\text{\AA})]^2} + 0,744 \quad (4 - 20)$$

donde r_A es el radio de enlace, distancia media entre el electrón y el núcleo del elemento A y Z_{ef} es la carga nuclear efectiva que podría actuar sobre un electrón añadido a la capa de valencia del átomo neutro. Las constantes 0,359 y 0,744 se eligieron para hacer tan concordante como fuera posible con la escala de Pauling. En la tabla de la Figura 4 - 22 se dan los valores actualizados y refinados de la electronegatividad de Pauling en la parte superior de cada casillero y los de Allred y Rochow en la parte inferior

En 1989, Leland C. Allen propuso una escala de acuerdo con la ecuación

$$\chi_i = 0,169 \langle E_{i,Val} \rangle / eV \quad (4 - 21)$$

donde $\langle E_{i,Val} \rangle$ es la energía media de ionización de los electrones de la capa de valencia en el átomo libre en su estado fundamental. Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. Sean, ϵ_s la energía de ionización de los electrones de valencia s y ϵ_p la energía

de ionización de los electrones de valencia p , $\langle E_{i,Val} \rangle$ se calcula mediante

$$\langle E_{i,Val} \rangle = \frac{(m\epsilon_s + n\epsilon_p)}{m + n}$$

Expresión en la que m es el número de electrones de valencia s y n es el número de electrones de valencia p .

La escala Allen es difícil de aplicar a los elementos de transición porque no está claro cuántos de los electrones d deben ser considerados como electrones de valencia. En lo que hace a los elementos representativos, los valores en esta escala concuerdan bastante bien con los de la escala de Pauling.

⁴ A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.

H																	He
2.20																	NA
2.20																	NA
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	NA
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	NA
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	NA
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.60
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	1.10	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.00	2.20	NA
0.69	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	2.06

Fi

gura 4 – 23. Electronegatividades de Pauling (arriba) y de Allred – Rochow (abajo)

Autores como R. G. Pearson⁵ (1963) y R. G. Parr⁶ (1991) desarrollaron el concepto de *electronegatividad absoluta*. Esta es una propiedad de un sistema químico que se deduce de la teoría del funcional de la densidad y que se define por

$$\chi_{Absoluta} = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V \cong \frac{I + A}{2} \quad (4 -$$

22)

donde μ es el potencial químico electrónico, E el potencial debido al núcleo, y N es el número de electrones. I y A son la energía de ionización y la electroafinidad del sistema químico en su estado fundamental

(en contraste con la relación similar de Mulliken, donde I y A se refieren al estado de valencia). El término “absoluta” se debe a la relación con el potencial químico electrónico μ . La escala absoluta es esencialmente una medida de la reactividad química de una, molécula, radical, ión o átomo libre, mientras que la escala de Pauling carece de significado en lo que respecta a moléculas o iones. Por lo tanto, estas dos escalas sólo son comparables para átomos y radicales, donde son aproximadamente paralelas.

La electronegatividad absoluta sirve como una medida de la polaridad de un enlace. Para las especies constituidas por dos entidades X e Y , la diferencia $\chi_X - \chi_Y$ es positiva cuando $X-Y$ está polarizada $X^{\delta-}-Y^{\delta+}$

⁵ Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533

⁶ Parr, R. G., Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512

4 - 14. Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace

El mismo Pauling ha intentado establecer una relación cuantitativa entre la diferencia de electronegatividades de los elementos que forman un enlace químico y el carácter iónico parcial del mismo. El mayor tropiezo en formular una relación exacta deriva del hecho que la descripción de un enlace como un híbrido entre una unión covalente normal y una unión iónica pura es sólo una aproximación. Inicialmente, Pauling propuso una ecuación que diera la proporción de carácter iónico de una unión simple entre dos átomos A y B en función de las electronegatividades de esos elementos. Esa ecuación fue

$$\text{Proporción de carácter iónico} = 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}}$$

(4 - 23)

En la tabla de la Figura 4 - 24 se dan algunos valores resultantes de aplicar esta ecuación curva. Cuando se comparan estos valores con los experimentales que resultan de dividir el momento dipolar eléctrico observado por el producto de la carga electrónica internuclear para moléculas diatómicas formadas por elementos monovalentes se encontró que la ecuación es sólo aproximada.

Con posterioridad se logró mejorar la determinación del carácter iónico parcial de un enlace a partir de los valores experimentales de la energía de interacción del momento cuadripolar eléctrico de un núcleo atómico y del campo cuadripolar eléctrico producido en la vecindad del núcleo por los electrones de la molécula.

$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)	$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Figura 4 - 23. Diferencia de electronegatividades y carácter iónico parcial del enlace según la ecuación (4 - 23)

También hay una relación entre el porcentaje de carácter iónico de un enlace simple y la entalpía de formación del mismo. Si observamos la ecuación (4 - 17) encontramos que la contribución de la entalpía de formación a la electronegatividad, $23 (\chi_A - \chi_B)^2$, se corresponde con la expansión $(\chi_A - \chi_B)^2/4$. También en este caso deben hacerse correcciones debido a los enlaces múltiples del nitrógeno y del oxígeno.

APÉNDICE C

El método del enlace de valencia para la molécula de H_2 desarrollado por Heitler y London

En 1927, los físicos alemanes Walter Heitler y Fritz Wolfgang London⁷ desarrollaron un método para calcular la energía de la molécula de hidrógeno que explicaba su estabilidad, realidad hasta entonces inexplicable.

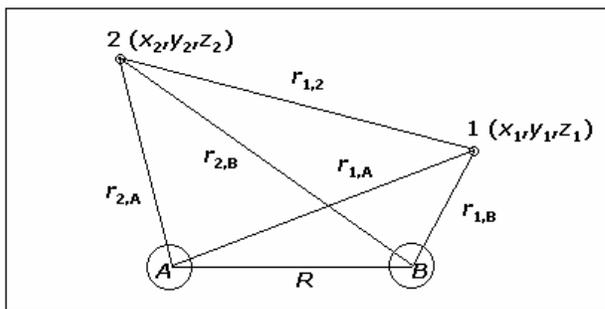


Figura 1. Distancias, en un cierto instante, entre las partículas que forman la molécula de hidrógeno

Si se indica con A a uno de los átomos y con 1 al electrón ligado a él, con B al otro átomo para el cual el electrón se indica con 2 , en un instante dado las posiciones relativas de las cuatro partículas pueden esquematizarse como se representa en la Figura 1. En ella R es la distancia entre los dos núcleos, r_{A1} es la distancia entre el electrón 1 y el núcleo A , r_{A2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo A , r_{B1} la distancia entre el electrón 1 y el núcleo B , r_{B2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo B y r_{12} la distancia entre los dos electrones.

El método parte de la aproximación de Born – Oppenheimer escribiendo el hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right]$$

La ecuación de Schrödinger carece de solución analítica y por lo tanto se requiere emplear funciones aproximadas. Heitler y London razonaron que cuando los átomos están completamente separados $R \gg r_{ij}$, la energía del sistema biatómico en el estado no excitado es $2E_0$ donde E_0 es la energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Si el electrón 1 está ligado al núcleo A y el electrón 2 al núcleo B , la autofunción de orden cero para el conjunto de los dos átomos es $\varphi(1)\varphi(2)$,

$$\varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{A1}/a_0} \quad (C-1)$$

$$\varphi(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{B2}/a_0} \quad (C-2)$$

Pero si se intercambian los electrones se obtiene el mismo valor de la energía del estado fundamental. La autofunción de orden cero para los dos átomos es ahora $\varphi(2)\varphi(1)$ donde r_{A2} reemplaza a r_{A1} en la (C-1) y r_{B1} reemplaza a r_{B2} en la (C-2). El sistema da lugar a dos funciones degeneradas.

Heitler y London sugirieron tomar como funciones aproximadas

$$\phi_\alpha = \varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1) \quad (C-3)$$

$$\phi_\beta = \varphi(1)\varphi(2) - \varphi(2)\varphi(1) \quad (C-4)$$

Estas dos funciones son evidentemente muy buenas, e incluso exactas, si R es muy grande, pero a medida que R disminuye los orbitales atómicos comienzan a superponerse, siendo esa superposición una función de R . Por lo tanto, debe incluirse un factor de corrección que tome en cuenta ese solapamiento de orbitales. Los autores encontraron que las mejores funciones normalizadas son

$$\phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1)] \quad (C-5)$$

⁷ *Theory of the Chemical Bond*: W Heitler & F London, *Z. Phys.* **44**, 455 (1927)

$$\phi_{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\varphi(1)\phi(2) - \varphi(2)\phi(1)] \quad (C-6)$$

En estas dos expresiones S es la integral de solapamiento del tipo de las dadas en la ecuación (3 - 18) cuya solución es una función de R dada por

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right) \quad (C-7)$$

en la que $\rho = R/a_0$.

Evidentemente la (5) es una función *simétrica*, ya que el intercambio de coordenadas no modifica el signo de la expresión mientras que la (6) es *antisimétrica*.

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (C-8)$$

Del hamiltoniano completo dado al comienzo del párrafo, el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo A alrededor del cual gravita el electrón 1 es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}$$

A partir de estas funciones deben calcularse los valores aproximados de las energías E_{α} y E_{β}

$$E_{\alpha} = \int \phi_{\alpha}^* \hat{H} \phi_{\alpha} d\tau$$

$$E_{\beta} = \int \phi_{\beta}^* \hat{H} \phi_{\beta} d\tau$$

Se pueden reducir estas dos ecuaciones a una sola desarrollando las funciones ϕ . Luego de una transformación apropiada se obtiene una función

Asimismo, del hamiltoniano original podemos extraer el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo B alrededor del cual gravita el electrón 2.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}$$

Notemos también que se cumple

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = 2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (C-9)$$

ya que el segundo término se obtiene sustituyendo 1 por 2 en la integral, cuyo valor no cambia en el caso de E_{α} , pero cambia de signo en el caso de E_{β} lo que compensa el signo menos que precede a $\varphi(2)\phi(1)$ en el último término de la integral (C - 8).

Se calcula ahora $\hat{H} \varphi(1)\phi(2)$. Desarrollando ahora \hat{H} se obtiene:

$$\begin{aligned} \hat{H} \varphi(1)\phi(2) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right] \varphi(1)\phi(2) + \\ &+ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right] \varphi(1)\phi(2) - \end{aligned}$$

$$-e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\phi(2)$$

(C - 10)

Los dos primeros términos son iguales puesto que los operadores son los del átomo de hidrógeno que se aplican respectivamente a los pares $A(1)$ y $B(2)$ en el mismo estado energético. Llamando E_H a la energía del átomo de hidrógeno en ese estado, la (C - 10) se reduce a

$$\begin{aligned} \hat{H} \varphi(1)\phi(2) &= \\ &= 2E_H \varphi(1)\phi(2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\phi(2) \end{aligned}$$

(C - 11) representa la energía de interacción coulombiana entre el núcleo A y el electrón 2 que gravita alrededor del núcleo B . De allí que J se conozca como *integral de Coulomb*. En cambio la integral

Ahora deben resolverse las cuatro integrales

$$\begin{aligned} I &= E_H \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ II &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{r_{A2}} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ III &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ IV &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{R} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (C - 12)$$

Por lo tanto

$$E_{\alpha+\beta} = \frac{1}{1 \pm S^2} [2I + 2II + III + IV] \quad (C - 13)$$

La integral I se puede escribir

$$I = E_H \iint \varphi^2(1)\phi^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \pm E_H \iint \varphi(2)\phi(1)\varphi(1)\phi(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (C - 14)$$

Puesto que φ y ϕ están normalizadas la primera integral doble vale 1 y la segunda integral doble es el producto de dos integrales de solapamiento S , es decir vale S^2 . De aquí concluimos que la integral I es

$$I = E_H (1 \pm S^2) \quad (C - 15)$$

Para calcular la integral II escribimos

$$II = -e^2 \int \varphi^2(1) d\tau_1 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 \pm (-e^2) \int \varphi(1)\phi(1) d\tau_1 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 \quad (C - 16)$$

La integral

$$-e^2 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 = J$$

$$-e^2 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 = K \quad (C - 2)$$

no tiene ningún equivalente clásico. Se la denomina *integral de intercambio* pues está relacionada con la indistinguibilidad de los electrones y con su posibilidad de *intercambio* entre las dos funciones de onda φ y ϕ . La tercera integral de la (16) es la de solapamiento, S , de modo que la II se puede abreviar

$$II = J \pm SK \quad (C - 17)$$

La integral más difícil de calcular es la III , llamada *integral de intercambio bielectrónica bicéntrica* que debe calcularse empleando un desarrollo en coordenadas elípticas confocales para $1/r_{12}$. Por ello nos limitaremos a descomponerla en dos expresiones

$$e^2 \iint \frac{\varphi^2(1)\phi^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = J'$$

y

$$e^2 \iint \frac{\varphi(1)\phi(2)\varphi(2)\phi(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = K'$$

La primera de estas integrales dobles representa la energía coulombiana de repulsión entre los electrones 1 y 2. La segunda, carece de equivalente clásico y se la llama *integral de doble intercambio*.

Se puede comprobar fácilmente que la última integral, IV , vale

$$IV = \frac{e^2}{R} (1 \pm S^2) \quad (C - 18)$$

De esta manera, la energía de la molécula de hidrógeno estará dada por la suma

$$E_{\alpha+\beta}(1 \pm S^2) = 2E_H(1 \pm S^2) + 2(J \pm SK) + J' \pm K + \frac{e^2}{R}(1 \pm S^2) \quad (C-19)$$

que reordenada da

$$E_{\alpha+\beta} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \frac{(2J + J') \pm (2SK + K')}{1 \pm S^2} \quad (C-20)$$

Si consideramos que en el equilibrio los núcleos están lo suficientemente alejados como para que S^2 sea lo suficientemente pequeño comparado con 1, podemos expresar la energía mediante

$$E_{\alpha+\beta} = E_H^{eq} \pm (2SK + K') \quad (C-21)$$

Expresión en la que E_H^{eq} representa una energía de los dos átomos de hidrógeno cuando la molécula se encuentra en equilibrio energético.

$$E_H^{eq} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + 2J + J' \quad (C-22)$$

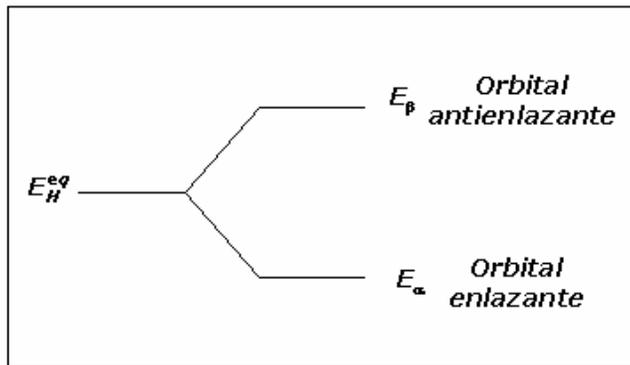


Figura 2

De las tres integrales encerradas en el paréntesis de la ecuación (21) S y K' son positivas mientras que K es negativa. Además, los cálculos muestran que K' es siempre menor en módulo que el producto SK . De esta manera, el resultado de las integrales encerradas en el paréntesis es menor que cero y, de acuerdo con el signo entre los dos términos del segundo miembro de la (21) que se considere, se obtendrán dos valores de la

energía de la molécula de hidrógeno. Uno de ellos, E_α será menor que E_H^{eq} y el otro valor, E_β será mayor que E_H^{eq} . Esto se suele representar mediante un diagrama de energía como el de la Figura 2

Esto significa que a cierta distancia entre los núcleos existe una función de onda ϕ_α para la cual la energía de la molécula de hidrógeno es menor que la tendrían los dos átomos en las mismas posiciones pero sin interacción entre ellos.

De esta manera Heitler y London demostraron que la estabilidad de la molécula de hidrógeno se debe a la indistinguibilidad de los electrones lo que permite el intercambio de los mismos.

En su razonamiento, los autores partieron de dos funciones no perturbadas $\varphi(1)\varphi(2)$ y $\varphi(2)\varphi(1)$ lo que produce dos niveles simétricos respecto de E_H^{eq} . Esto es cierto si se cumple que S es muy pequeña respecto de la unidad. Si S no es pequeña, la simetría desaparece.

En la Figura 3 se representan los valores de E_α y E_β en función de R y de la energía real para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno. Los valores obtenidos por Heitler y London no eran muy precisos. Los cálculos daban una distancia de equilibrio de 0,80 Å y una energía de disociación de 0,232 Rydberg⁸, o sea 304,5 kJ/mol. Los valores experimentales son 0,74 Å y 454,8 kJ/mol. Si bien los valores que se obtienen por el método de Heitler y London difieren de los experimentales, en su momento constituyeron un gran avance ya que los cálculos basados en la interacción clásica daban una energía de enlace muy débil, del orden de 0,02 Rydberg (26,3 kJ/mol).

⁸ 1 Rydberg (Ry) = $m_0e^4/8\epsilon_0^2h^2=2,1797 \cdot 10^{-18}J$.

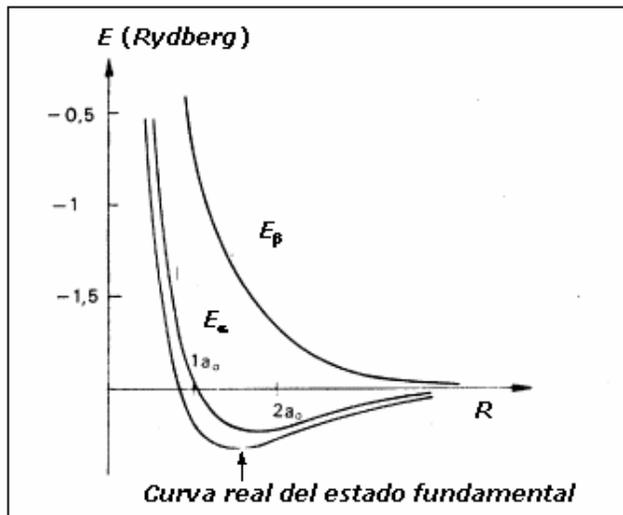


Figura 3. Curvas de energía para las funciones de Heitler – London

En 1928, Wang sustituyó las funciones de onda de hidrógeno por funciones

$$\varphi = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

en las que α es un parámetro variacional. La energía calculada en la forma precedente se minimiza en función de α . De esta manera Wang obtuvo un valor mejorado para la energía de $357,3 \text{ kJ/mol}$.

En 1931, Rosen mejoró los resultados de Wang partiendo de una función de prueba del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (\text{C - 23})$$

en la que cada orbital atómico está dado por

$$\varphi_A = e^{-\xi r_A} (1 + c r_A)$$

$$\varphi_B = e^{-\xi r_B} (1 + c r_B)$$

Esta corrección permite la polarización de los orbitales atómicos en la formación de la molécula. El resultado da una energía de enlace de $381,9 \text{ kJ/mol}$.

Aunque la repulsión entre los electrones tiende a que se mantengan separados, existe cierta probabilidad de encontrar a ambos electrones en las proximidades del mismo núcleo. Esto implica que hay cierta probabilidad de existencia de una estructura iónica. Por lo tanto, el método de Heitler London se puede mejorar introduciendo en la función de prueba (4 - 29) términos que correspondan a las dos posibles estructuras iónicas, es decir se parte de una función de prueba mejorada del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) + \delta[\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \quad (\text{C - 24})$$

En el lenguaje de la teoría del enlace de valencia, esta función de prueba representa una *resonancia iónico – covalente*. Debemos remarcar que la función de onda del estado fundamental del H_2 no cambia con el tiempo de ser una función covalente correspondiente a la estructura H-H a funciones iónicas del tipo $\text{H}_A^+ \text{H}_B^-$ o $\text{H}_A^- \text{H}_B^+$ sino que la función de onda es una mezcla, independiente del tiempo, de funciones covalentes e iónicas.

Si bien en un comienzo la aproximación de Heitler London por el enlace de valencia daba resultados diferentes a los obtenidos por Mulliken y Hund con los métodos aproximados de los orbitales moleculares y la CLOA, a medida que se fueron refinando ambos métodos fueron llegando a resultados coincidentes. A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras les permitieron a Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Kolos y Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10^{-5} sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H_2 .

Problemas propuestos:

4.1. Sabiendo que la integral de superposición del ión molécula de hidrógeno es

$$S = \int \Psi_{1sA} \Psi_{1sB} d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde Ψ_{1sA} es la función de onda del estado fundamental del átomo A y Ψ_{1sB} es la función de onda del estado fundamental del átomo B, $R = 106 \text{ pm}$ es la distancia internuclear y a_0 el radio de Bohr. Calcule el valor del factor de normalización del orbital molecular Ψ del H_2^+

4.2. Estime la factibilidad de la existencia de moléculas de K_2 en un estado basal e indique en orden creciente los orbitales moleculares en los que hay electrones.

4.3. El número P de enlaces covalentes de una molécula diatómica puede calcularse mediante la fórmula $P = (n - n^*)/2$, donde n y n^* son los números de orbitales enlazantes y antienlazantes, respectivamente. Calcule el número de enlaces covalentes en las moléculas de Li_2 , O_2 y N_2 .

4.3. La distancia internuclear en el HCl es de $127,3 \text{ pm}$ y su momento dipolar eléctrico es de $3,60 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. Estime el porcentaje de carácter iónico relacionando este valor con el con el momento bipolar que correspondería si la unión fuese iónica. Compare el valor obtenido con el que resulta de aplicar la ecuación 4 – 23 y la escala de electronegatividades de Pauling.

4.4. Utilizando las tablas de las Figuras 4 – 19 y 4 – 20 calcule las electronegatividades de Mulliken para los siguientes elementos: K, S, P, Al, Br y Zn. Divida los resultados por 5,5 y compare los valores obtenidos con los correspondientes en la escala de Pauling.

4.5. A partir de los resultados del ejercicio anterior y, supuesta válida la fórmula de Pauling estime el carácter iónico parcial de los compuestos binarios que forma el Br con el K, el Al y el Zn.