

ORBITALES HIBRIDOS sp

La enseñanza del tema de orbitales híbridos (OH) en la Química de Enseñanzas Medias está llena de tópicos que trataremos de resolver y aclarar.

En primer lugar, la forma. Aparecen con un lóbulo muy grande y otro muy pequeño, debido a la combinación lineal de los orbitales s y p, pero ¿tienen siempre esa forma?. ¿Es igual que se mezclen un orbital s y uno p que un s y dos o tres orbitales atómicos p?. ¿Tiene la misma forma el orbital híbrido producido por la mezcla de un 2s y un 2p, que un 3s y un 3p?. Siempre se dibujan iguales, pero no lo son.

Nunca se habla de la densidad de probabilidad en las zonas que delimitan los lóbulos ¿dónde están las curvas de los niveles de probabilidad?

Para aclararlo usaremos el mismo sistema empleado en el tratamiento de los orbitales atómicos p, d y f, trabajando con funciones de onda en coordenadas cartesianas.

Las funciones de onda que se combinarán para formar dos orbitales híbridos sp son:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \text{ y } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \quad (1)$$

(debe recordarse que el término $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7$, procede de la condición de normalización)

Ahora bien, la función de onda 2s como se ha visto tiene por ecuación general:

$$\psi_{2s} = \left(\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \right) * \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} * \left(2 - \frac{Z'r}{a_0} \right) * e^{-\frac{Z'r}{2a_0}} \quad (2)$$

mientras que la 2p

$$\psi_{2px} = \left(\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \right) * \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} * x e^{-\frac{Z'r}{2a_0}} = 0,1 * \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} * x e^{-\frac{Z'r}{2a_0}} \quad (3)$$

Hasta ahora se habían usado para el hidrógeno, esto es en orbitales atómicos hidrogenoides en los que $Z'=1$. Sin embargo los orbitales atómicos que normalmente se hibridan corresponden a átomos característicos, como son C, N, etc, y por lo tanto habrá que introducir en las ecuaciones 2 y 3, el valor de Z' que es la carga nuclear efectiva de cada átomo, esto es la carga nuclear modificada por los parámetros de Slater. Este hecho es el factor que modificará esencialmente el tamaño del orbital híbrido.

En nuestro trabajo tomaremos para el C, $Z'=3,15$. Para el N, $Z'=3,8$. Para el O, $Z'=4,45$ y para el F, $Z'=5,1$

Al llevar la ecuaciones 2 y 3, a la 1, y aplicarla al carbono, considerando la longitud en unidades bohr ($a_0=1$), dan lugar a la expresión:

$$\Psi_{sp} = 0,385 \left(2 - 3,15\sqrt{(x^2 + y^2)} \right) e^{-\frac{3,15\sqrt{(x^2 + y^2)}}{2}} + 1,232xe^{-\frac{3,15\sqrt{(x^2 + y^2)}}{2}} \quad (4)$$

Esta expresión correspondería a una de las combinaciones lineales; bastaría con cambiar el signo para tener la otra.

Para representar el OH, se usará el programa de dibujo tridimensional que se ha empleado en trabajos anteriores obteniéndose para el carbono, el gráfico superficial de la fig.1 , con el corte de líneas de nivel, que se puede apreciar mejor en la fig.2.

El programa genera una malla superficial, en la que cada punto (x, y) corresponde valor de ψ . Como se trabaja sobre el plano XY, se hace $z=0$.

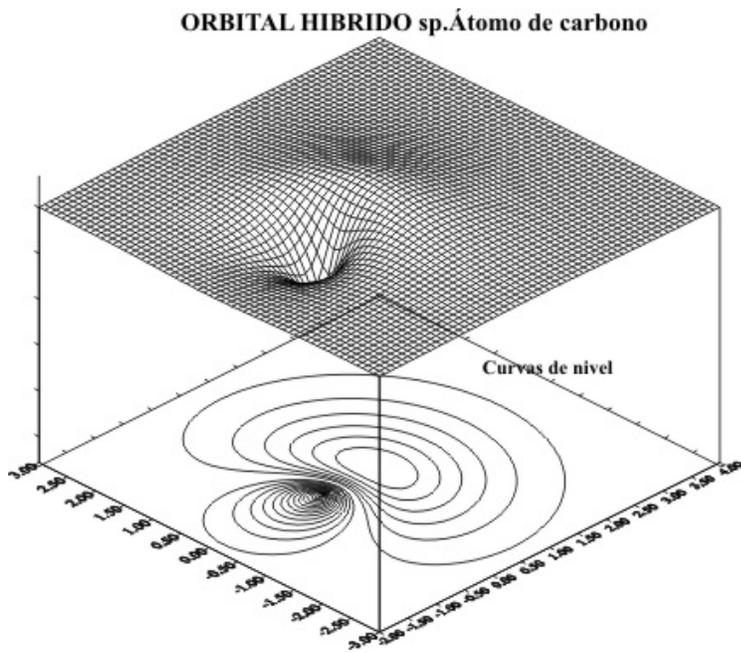


Fig.1

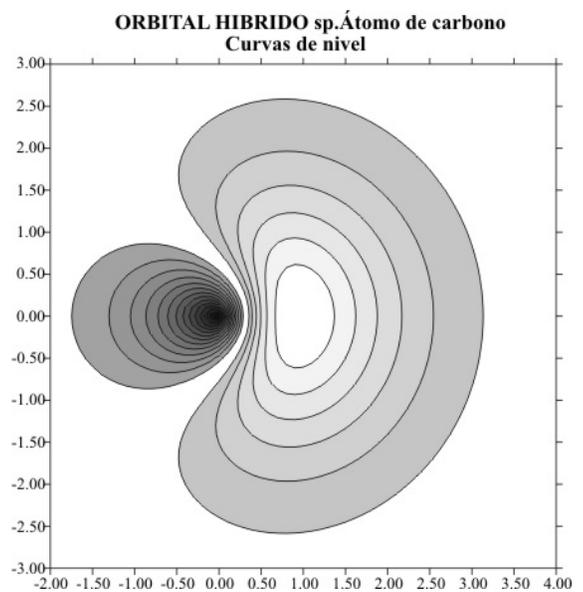


Fig. 2

Dado que los valores de ψ_{sp} pueden ser positivos o negativos, la malla superficial contendrá “montañas $\psi > 0$ y “abismos”, $\psi < 0$. Los abismos corresponden a valores negativos y en los dibujos se representan en la escala de grises hacia el negro; cuanto más oscuro, más negativo, mientras que los valores positivos se toman en la escala de grises hacia el blanco, cuanto más blanco más positivo. La proyección sobre el plano XY, conforma unas superficies de nivel, que determinarán la forma del orbital híbrido sp para el carbono, con dos lóbulos bien diferenciados, separados por un plano nodal(fig.2). Como se puede apreciar, el mayor desnivel se encuentra en el lóbulo pequeño, en contra de lo que se cree.

Si ahora se eleva al cuadrado la funciones anteriores, para buscar las densidades de probabilidad, se obtendrán, gráficos bien diferentes. Los cortes son parecidos, con una mayor diferencia de densidades en función de la distancia. El lóbulo pequeño en contra de lo que se cree es el que tiene mayor densidad de probabilidad, pero debido a su proximidad al núcleo del átomo presentaría mayores inconvenientes en la superposición.

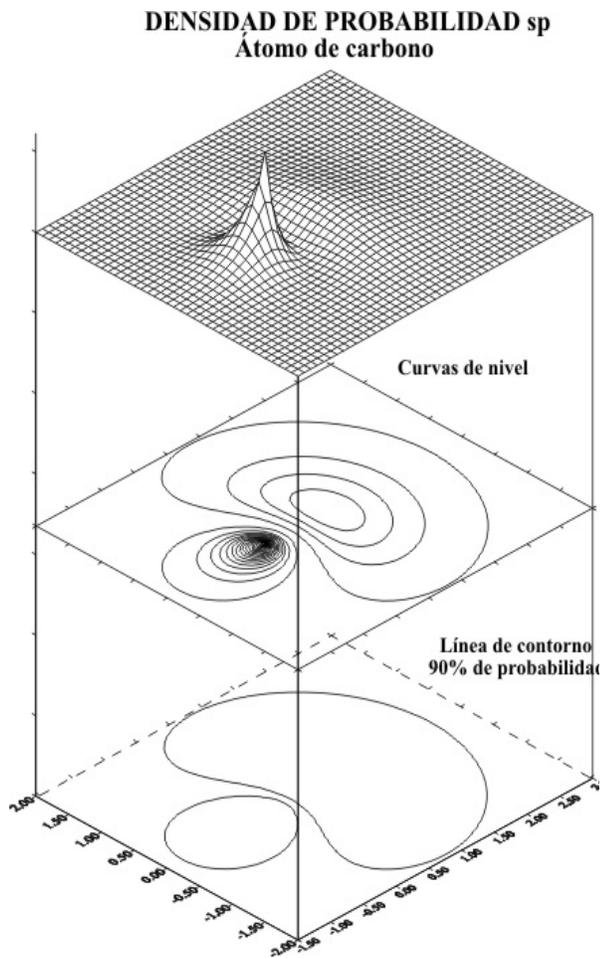


Fig. 3

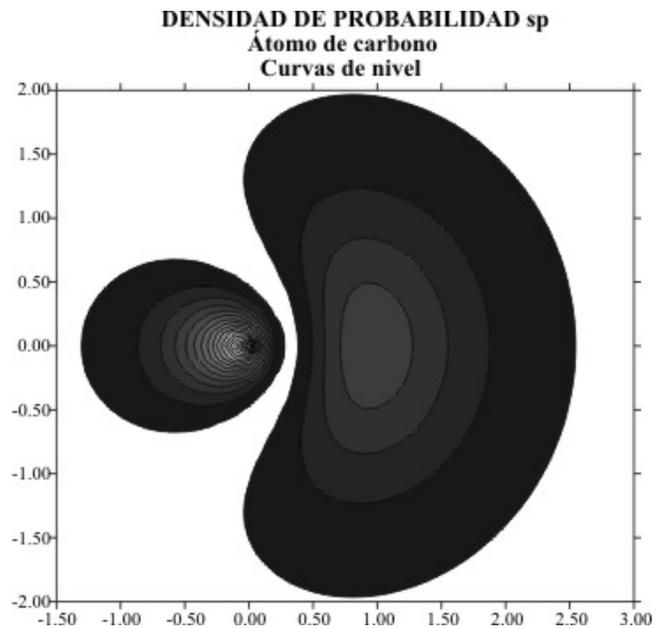


Fig. 4

El criterio de colores empleado ya no vale para la función R^2 , dado que siempre dará valores positivos. Se deberá fijar en la línea de contorno que perfilaría el dibujo del orbital híbrido

Se van a comparar ahora estos orbitales y densidades de probabilidad con los obtenidos en la hibridación de un 3s y un 3p, para el átomo “hermano” del carbono; el silicio, a fin de observar si su forma es similar o no. La combinación lineal es la misma, pero no así las funciones que en este caso serían:

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \quad (5) \quad y$$

$$\psi_{3p_x} = \left(\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \right) * \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} * \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) * x e^{-\frac{Zr}{3a_0}} = 0.01 * \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} * \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) * x e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \quad (6)$$

La carga nuclear efectiva Z para el Si es 4,28. Sustituyendo estos valores en 4 y 5, y llevándolas a la 1, dan lugar a la función R_{3sp} , que se representa como en los casos anteriores obteniéndose:

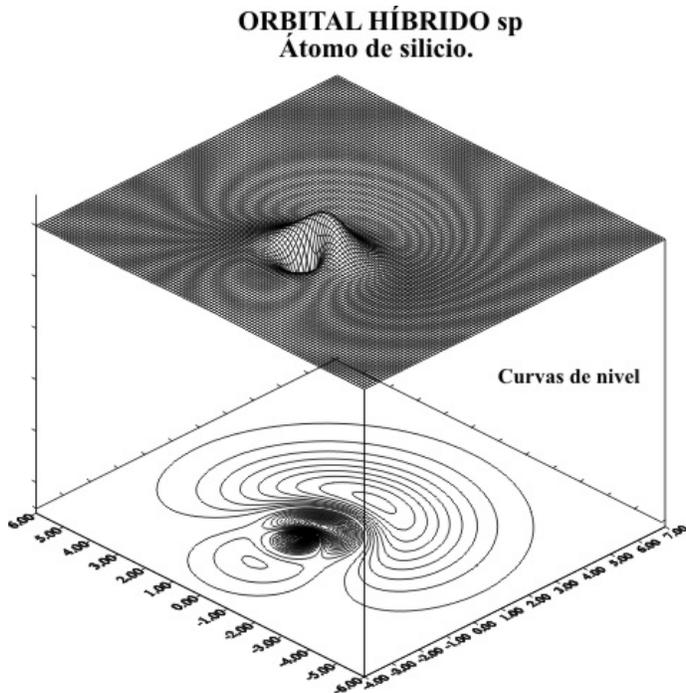
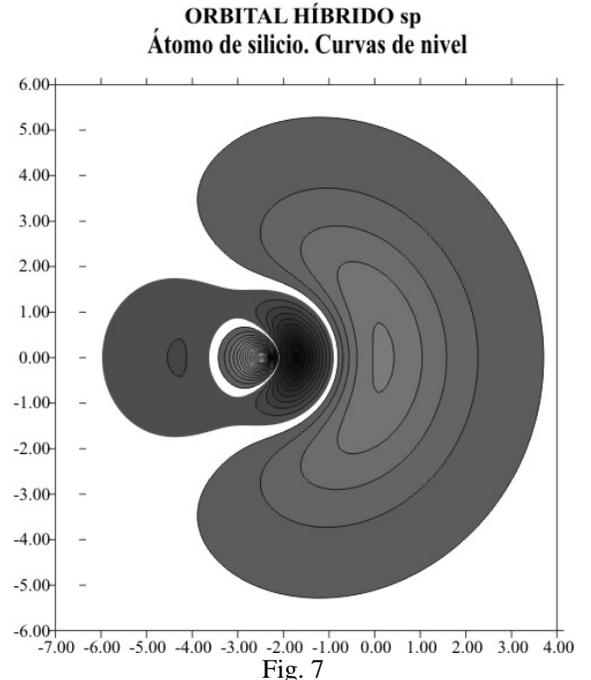


Fig. 6



Si se eleva la función R_{3sp} al cuadrado se obtiene la densidad de probabilidad que se representa en las figuras 8 y 9.

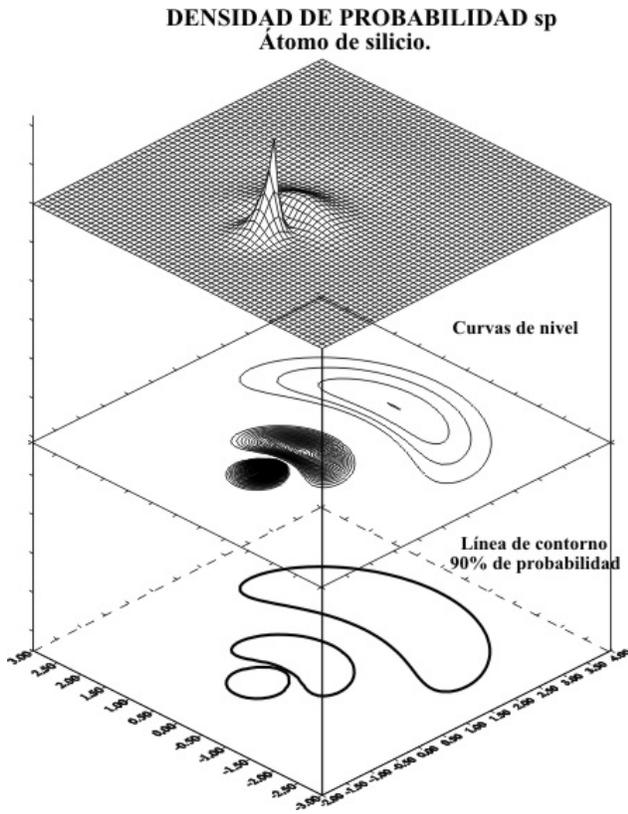


Fig. 8

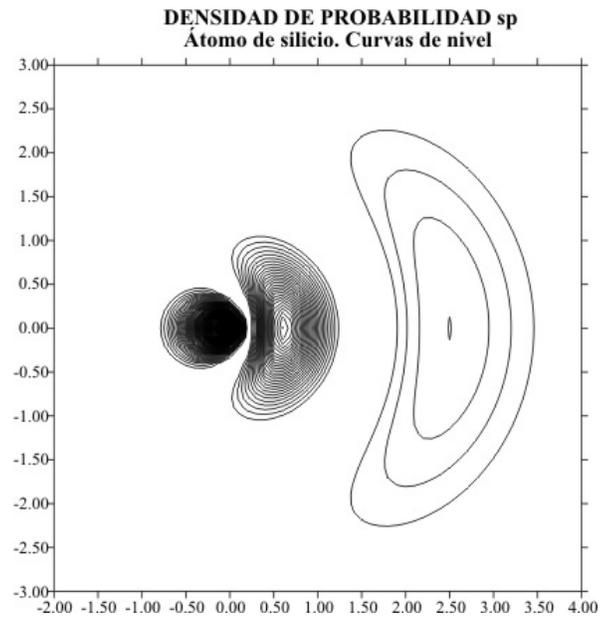


Fig. 9

Las comparaciones demuestran las diferencias entre estos orbitales híbridos de elementos de la misma familia, no solamente en el tamaño, como es lógico, sino también en la forma, como corresponde a la combinación lineal de funciones diferentes. Como podemos apreciar, la función **R3sp** (fig.7), lleva incluida la forma del sp anterior, surgiendo una superficie nodal interior, como ocurría en los OA sin hibridar. Los dos planos nodales se aprecian mucho mejor en las figuras 8 y 9, de las densidades de probabilidad, al delimitar esta al 90%.

Se tratará ahora de ir hacia la derecha en el sistema periódico para observar la variación en la forma y el tamaño de los mismos orbitales híbridos, para el N y F. Como se ha dicho se modificará la carga nuclear efectiva, en la fórmula de la función de onda para el carbono y se sustituirá por el valor correspondiente a cada átomo. Las representaciones gráficas corresponderán a las figuras

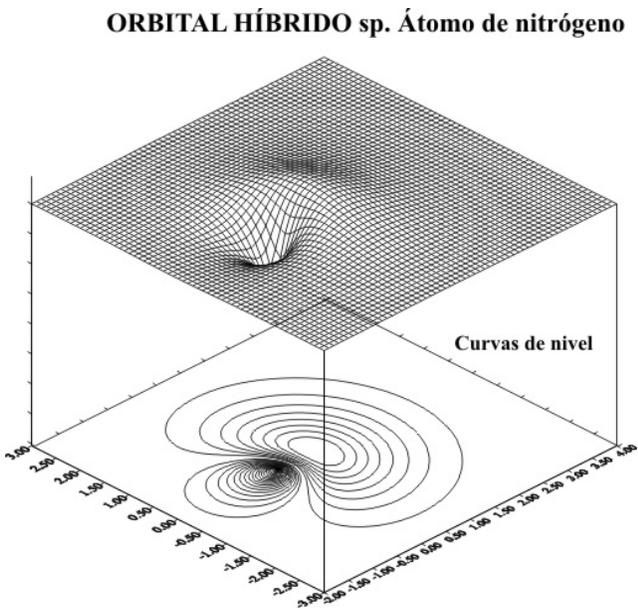


Fig. 10

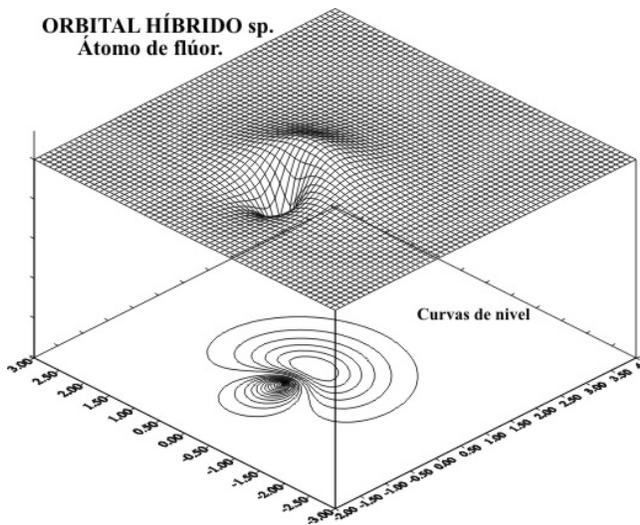
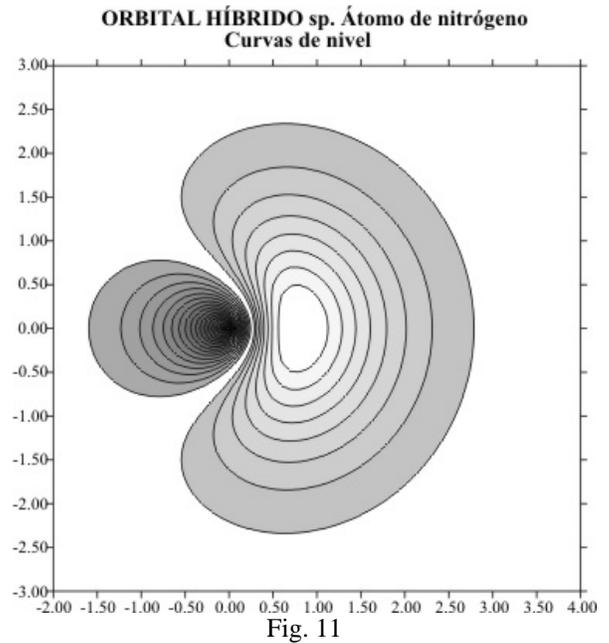
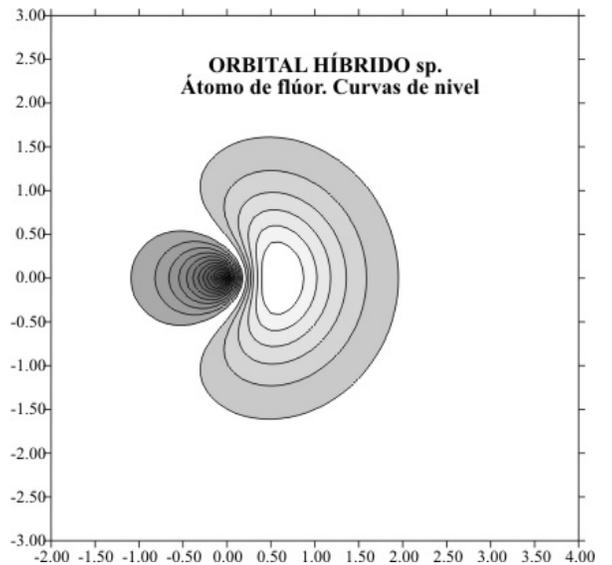


Fig. 12



Se observa muy poca diferencia de tamaño entre los orbitales híbridos sp del carbono y del nitrógeno, pero al saltar dos posiciones en el sistema periódico y pasar al flúor, la diferencia de tamaños se hace mas considerable. Mientras en el flúor el lóbulo grande avanza hasta los 2 bohr, en el carbono hasta los 3,25 y en el nitrógeno hasta los 3 bohr.