

## TOM i TEV:

T.O.M.: teoria dels orbitals moleculars

T.E.V.: teoria de l'enllaç de valència.

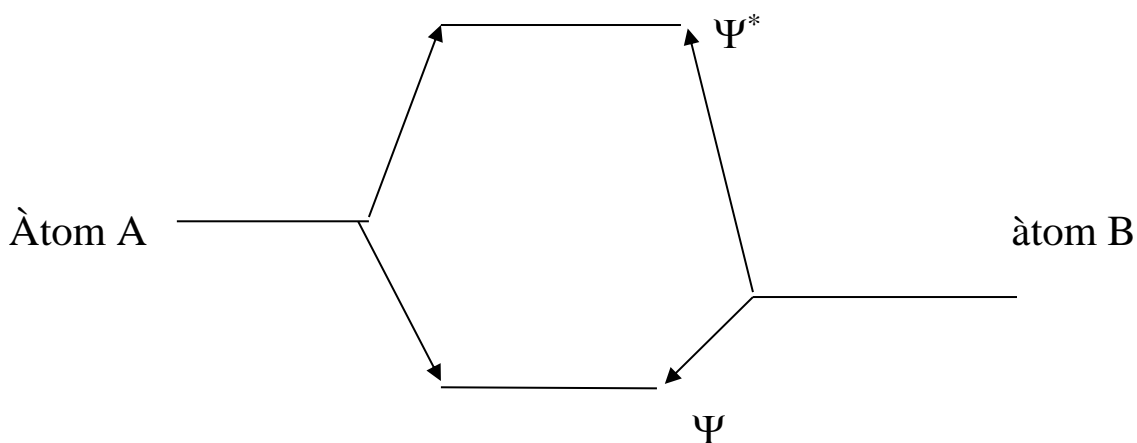
Hibridació: combinació de  $\Psi$  de l'àtom central.

Recordem que cada orbital està descrit per una funció d'ona o  $\Psi$ .

Definició d'orbital: la funció d'ona ( $\Psi$ ) defineix la probabilitat de trobar l' $e^-$  en una regió determinada de l'espai, mentre que l'orbital és la representació de cada punt de l'espai;  $\Psi$  pot representar-se en coordenades polars o cartesianes.

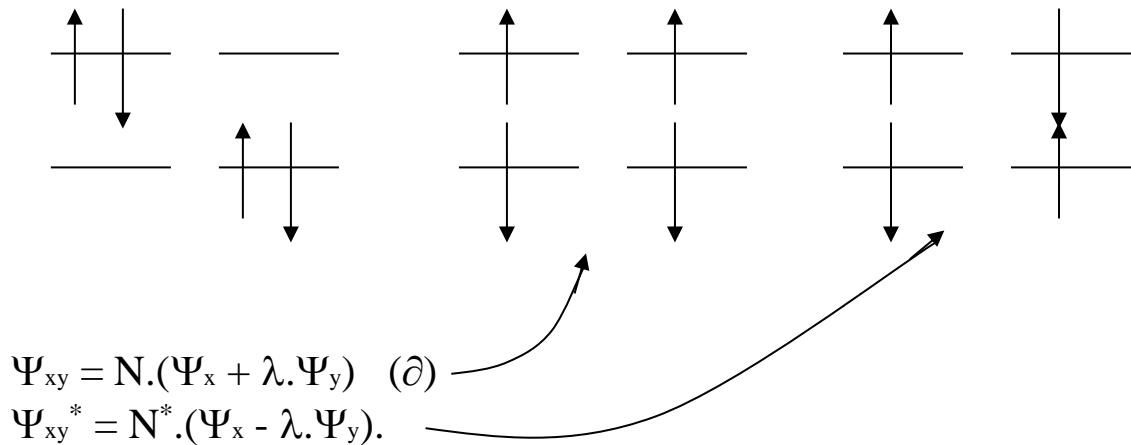
Parlem de **funcions d'ona aplicades a la teoria d'enllaços**; Com deueu saber ja, cada  $\Psi_{om}$  conté les  $\Psi$  de cada àtom o  $\Psi$  implicada en l'enllaç (TOM) en canvi en la TEV tot gira al voltant de l'àtom central i la seva hibridació (que ha de ser geomètrica, és a dir, lineal, trigonal, tetraèdrica, i altres combinacions que podem veure en el VSEPR).

Trobem que en el cas d'un enllaç entre 2 àtoms (tant  $H_2$ , com  $NO$ ,...) tots 2 àtoms o orbitals que representen cada àtom (com veurem en  $\partial$ ) tenen igual importància, i tant la TEV com la TOM donen iguals expressions ( $A_2$  o  $AB$ ).



En la TOM existeix un coeficient anomenat **coeficient de mescla** ( $\lambda$ ) que dóna la idea de **polaritat** o on la densitat electrònica present es troba en major probabilitat (resulta que si  $\lambda$  és 1, tots dos orbitals tenen igual majoria, en canvi si és  $>1$  representa que tal  $\Psi$  es troba en majoria.(fig.16).

Fig. 16:



On XY representa AB o A<sub>2</sub> i

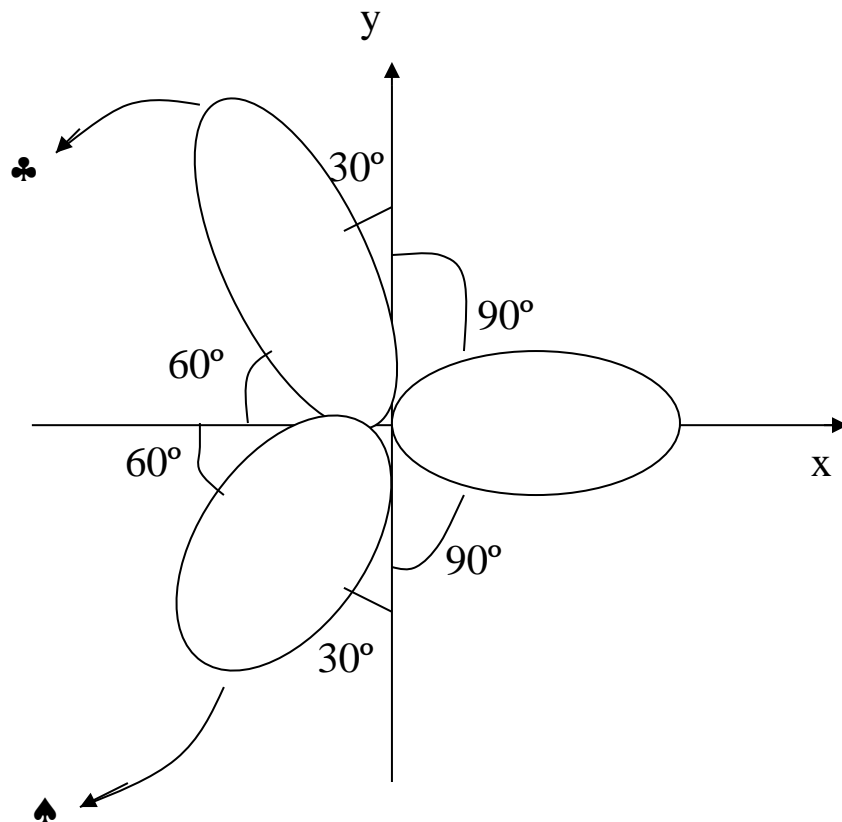
- Com que  $n^\circ \text{ OM} = n^\circ \text{ OA}$  cal visualitzar que hi ha dos maneres de veure una  $\Psi_{om}$ : **enllaçant i antienllaçant**, i en última instància se pot observar que els  $n^\circ$ 's concorden.
- Resulta que tenim *orbitals enllaçants i antienllaçants*, i primer s'emplenen els enllaçants.
- Cal que se formin O.M. a partir **d'igual simetria , iguals E's i solapament constructiu.**

TEV	TOM				
$sp$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
$sp^2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	
$sp^3$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
que representa	A	B	B'	B''	B'''
$N_A^2 + N_B^2 + N_{B'}^2 + N_{B''}^2 + N_{B'''}^2 = 1$					

On els signes dels **factors de normalització** no se tenen en compte perquè estan elevats al quadrat.

En el cas d'una *molècula trigonal* tenim la següent representació (fig.17).

Fig. 17:



i la part superior, que definim com a (♣) se pot deduir que per l'angle 360° hi ha 1/3 de proporció, mentre que pel de 30° n'hi ha 2/3, aleshores la contribució ja està trobada.

La part inferior (♠) també està trobada: 2/3 per y i 1/3 per x llavors 2/3 multiplicat per 2/3 dóna 0'44, i 1/3 multiplicat per 2/3 dóna 0'22; el que manca és 1/3, valor que està inclòs en l'orbital s, que contribueix en cadascun dels *híbrids* (TEV).

$$\Psi_{sp^2} = 1/3 \cdot \phi_s + 2/3 \cdot \phi_{px}$$

$$\Psi_{sp^2} = 1/3 \cdot \phi_s - 2/9 \phi_{px} + 4/9 \phi_{py}$$

$$\Psi_{sp^2} = 1/3 \phi_s - 2/9 \phi_{px} - 4/9 \phi_{py}$$

Atenció que en la *molècula tetraèdrica* no és tan fàcil deduir la contribució dels angles; ho tenim analitzat més avall a (∇).

En aquest cas l'orbital s present en cadascun dels 4 híbrids val sempre 1/4; en canvi *els components x,y,z de cada un dels 4 híbrids* és un càlcul dels 0'75 que manquen per a obtenir la normalització.

Recordem que la normalització és:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} (N_a \cdot \phi_a + N_b \cdot \phi_b + \dots + N_n \cdot \phi_n) \cdot (N_a^* \cdot \phi_a^* + \dots + N_n^* \cdot \phi_n^*) dx =$$

$$= N_a^2 + N_b^2 + \dots + N_n^2 = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \cdot \Psi^* dx$$

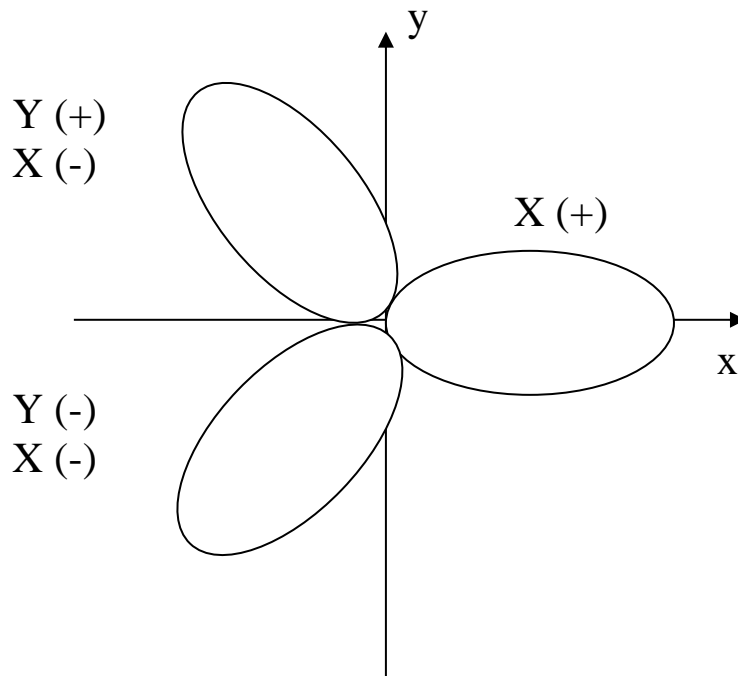
$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \cdot \Psi_i^* dx = 1 \text{ ja que hi ha } \textit{solapament}. \text{ En canvi:}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \cdot \Psi_j dx = 0 \text{ ja que no existeix } \textbf{interpenetració}$$

Resulta que en aquest cas els signes no tenen importància. Només se fan imprescindibles quan no tractem de descobrir els factors de

normalització  $N$ 's sinó dels signes de cada  $\varphi$  de l'híbrid  $\Psi_{sp^2}$ ,  $\Psi_{sp^2}$ ,  $\Psi_{sp^2}$ . Així. analitzarem l'híbrid trigonal, que és més fàcil.(fig.18).

Segons els quadrants, els signes de cada component de la  $\Psi$  híbrida (  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ) varien de la següent manera:



$S$  és sempre positiu.

(∇) si definim els angles que cada un dels 4 híbrids dibuixa respecte als eixos x,y,z `podem veure que:

$$80^\circ \longrightarrow y$$

$$40^\circ \longrightarrow x$$

$$20^\circ \longrightarrow z$$

Lavors els sumem i obtenim  $140^\circ$ . Sabent que fent el % obtenim que:

$$80/140 = 0'57$$

$$40/140 = 0'28$$

$$20/140 = 0'14$$

$$\frac{\quad}{1} + (!)$$

A partir d'aquí farem que els 0'75 siguin 100, i cada un dels valors aconseguits a dalt (!) serà el que doni la contribució de cada eix x o y o z a la  $\Psi_{sp^3}$ .

Així:

$$100 \longrightarrow 0'75$$

$$28 \longrightarrow x_y \quad \text{on } x_y = 0'21$$

$$100 \longrightarrow 0'75$$

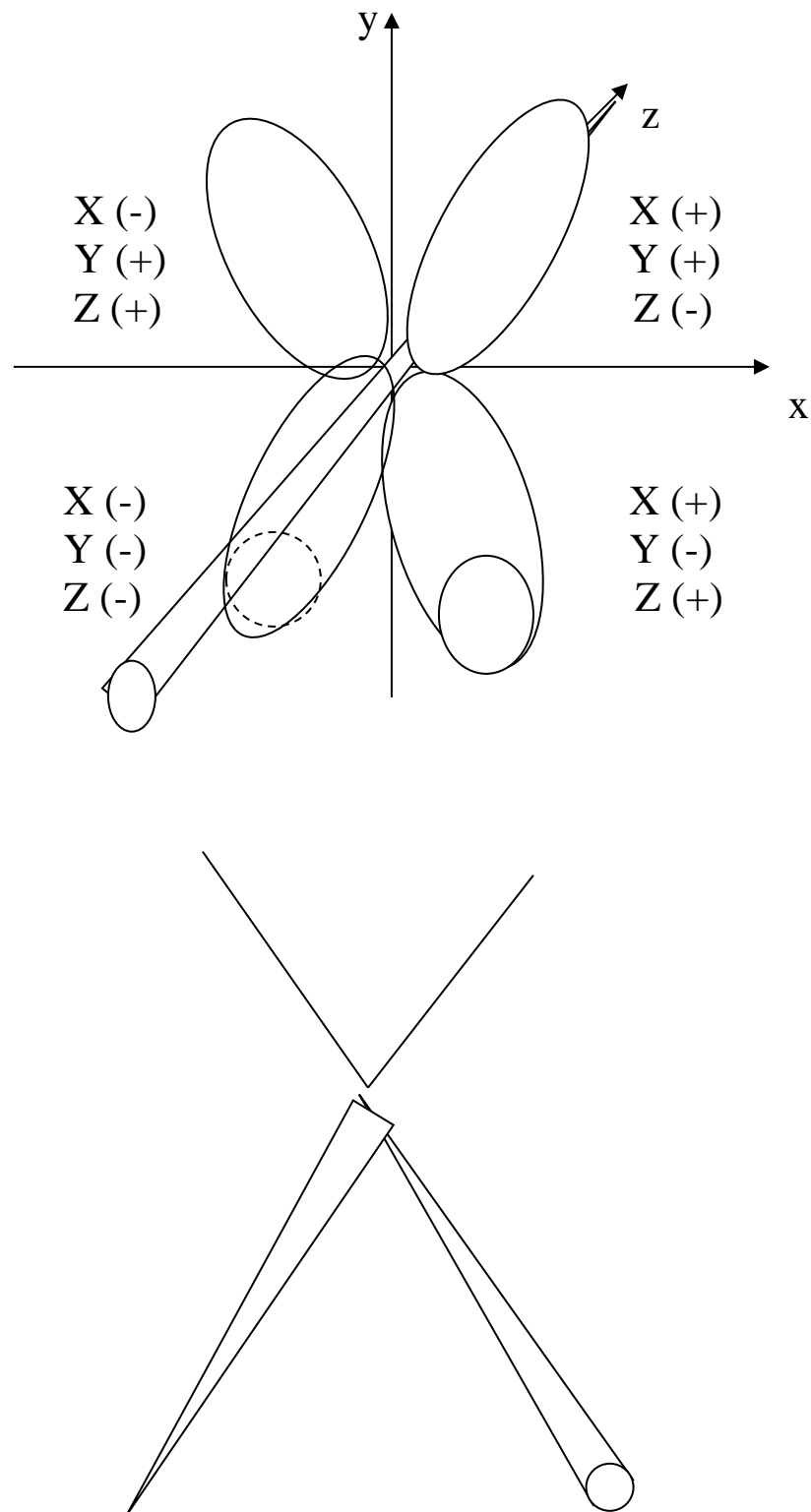
$$57 \longrightarrow x_x \quad \text{on } x_x = 0'42$$

$$100 \longrightarrow 0'75$$

$$14 \longrightarrow x_z \quad \text{on } x_z = 0'15$$

i veiem que  $0'4 + 0'2 + 0'15 + 1/4$  és igual a 1, els factors de normalització d'un  $\Psi_{sp^3}$ . i cada  $\Psi_{sp^3}$  tindrà uns valors diferents depenent dels angles  $\alpha$  que dibuixa amb els eixos x, y, z.(fig.19).

Fig. 19:



D'altra banda, per trobar les N de les  $\Psi$ 's TOM cal veure la contribució de cada funció d'ona atòmica (que no molecular) o dit

d'una altra manera, en to d'exemple, si tractem amb AB<sub>2</sub>, la N de Ψ<sub>A</sub> serà el doble de cada Ψ<sub>B</sub> (recordem **Aufbau**) o sigui:

$$\Psi = \sqrt{1/2}\Psi_A + \sqrt{1/4}\Psi_B + \sqrt{1/4}\Psi_B'$$

I en el cas de AB<sub>3</sub> el triple:

$$\Psi = \sqrt{1/2}\Psi_A + \sqrt{1/6}\Psi_B + \sqrt{1/6}\Psi_B' + \sqrt{1/6}\Psi_B''.$$

**VSEPR** és un mecanisme que permet dilucidar la geometria de l'àtom central a partir dels àtoms secundaris.

**E de canvi:** força addicional per trobar la estabilitat posterior en forma d'un e<sup>-</sup> a cada espai (o àtom).

**Ordre d'enllaç** = (nº orbitals enllaçants – nº d'orbitals antienllaçants)/2.

**Principi d'exclusió de Pauli**, que diu que mai dos electrons tindran igual nº's quàntics (per repulsió electrònica).

*L'àtom principal*, A, se situa sempre al mig.

Segons *el signe dels eixos* és obvi que hi ha d'haver el cas oposat per nassos:



S'orienten diferentment en l'espai:





En termes de TOM:

En el cas d'AB, repetim, tenim la següent representació gràfica: (on els orbitals que manquen per aconseguir que  $n^\circ \text{O.M} = n^\circ \text{O.A}$ . són els corresponents a l'orbital "s").

Mentre que en el cas de  $\text{AB}_2$ , (per exemple  $\text{CO}_2$ ), tenim la representació de la fig.20

Fig. 20:

