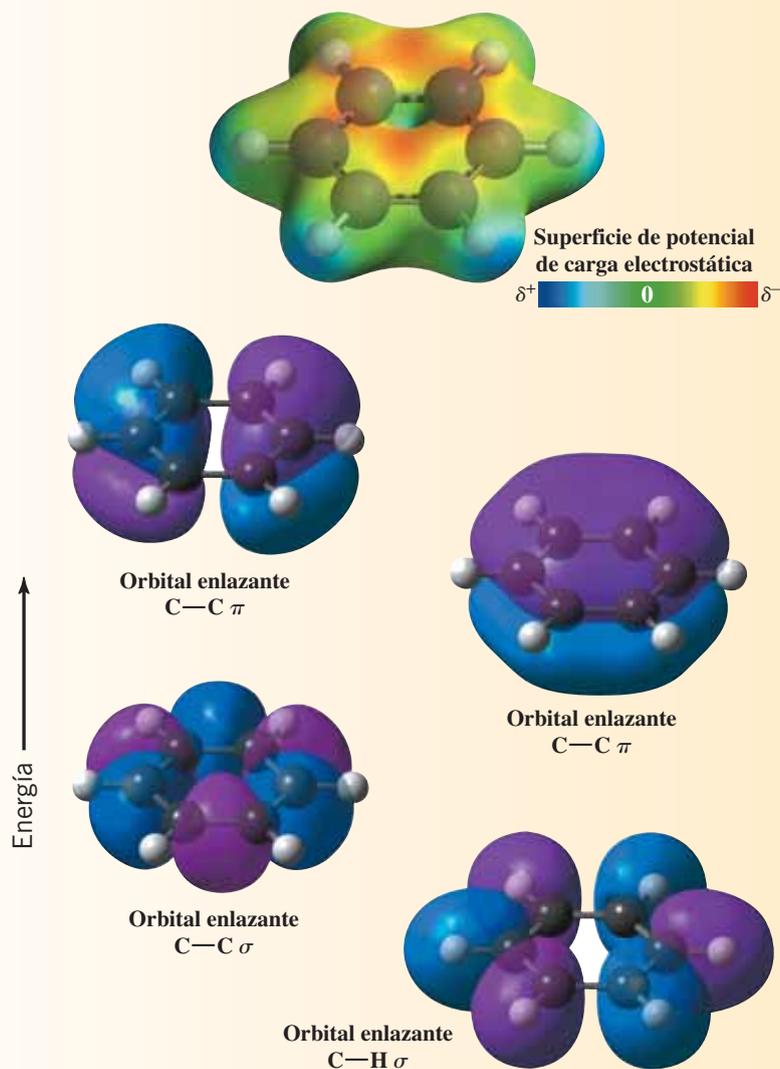


Orbitales moleculares en el enlace químico

9



En la parte baja de la figura se muestran algunos orbitales moleculares del benceno (C_6H_6) que contribuyen a las diversas interacciones enlazantes σ y π C—H y C—C. En colores morado y azul se representan las diferentes fases (+ o -) para las funciones de onda que definen a los orbitales. En la imagen superior se presenta un modelo de barras y esferas del benceno superpuesto a una superficie de potencial de carga electrostática que muestra las cargas relativas. Estas imágenes se generaron mediante un programa de computadora (Gaussian 09) con el que se puede calcular la estructura electrónica de las moléculas y trazar gráficas de los orbitales moleculares.

CONTENIDO

- 9.1 Orbitales moleculares
- 9.2 Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares
- 9.3 Orden de enlace y estabilidad de enlace
- 9.4 Moléculas diatómicas homonucleares
- 9.5 Moléculas diatómicas heteronucleares
- 9.6 Deslocalización y forma de los orbitales moleculares

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- ▶ Describir los conceptos básicos de la teoría de los orbitales moleculares
- ▶ Relacionar la forma y la superposición de orbitales atómicos con la forma y energía de los orbitales moleculares resultantes
- ▶ Distinguir la diferencia entre orbitales enlazante, antienlazante y no enlazante
- ▶ Aplicar el principio de Aufbau para determinar la descripción orbital molecular de moléculas y iones diatómicos homonucleares
- ▶ Aplicar el principio de Aufbau para determinar la descripción orbital molecular de moléculas y iones diatómicos heteronucleares en pequeños valores $\Delta(\text{EN})$
- ▶ Encontrar el orden de enlace en las moléculas y iones diatómicos
- ▶ Relacionar el orden de enlace a la estabilidad de enlace
- ▶ Emplear el concepto de OM de deslocalización de moléculas para las cuales la teoría del enlace de valencia postularía resonancia

Hasta el momento se ha descrito el enlace y la geometría molecular en términos de la teoría del enlace de valencia (EV). En ésta postulamos que los enlaces son el resultado del compartimento de electrones en orbitales superpuestos de diferentes átomos; además, describimos que los electrones que ocupan los orbitales superpuestos de átomos diferentes se localizan en los enlaces de los dos átomos involucrados. Utilizamos la hibridación para poder explicar la geometría de una molécula. Sin embargo, en la teoría del enlace de valencia consideramos que cada orbital pertenece a un átomo individual.

En la **teoría de los orbitales moleculares** (OM), postulamos que

la combinación de orbitales atómicos en átomos diferentes forma **orbitales moleculares**, de modo tal que los electrones que los ocupan pertenecen a la molécula como un todo.

Las teorías del enlace de valencia y de los orbitales moleculares son descripciones alternativas del enlace químico; tienen fortalezas y debilidades, de manera que se complementan. La teoría del enlace de valencia es atractiva de manera descriptiva y conduce por sí misma a una mejor visualización; la teoría de los orbitales moleculares proporciona una mejor descripción de la distribución de las nubes de electrones, de las energías de enlace y de las propiedades magnéticas, pero sus resultados no son fáciles de visualizar.

La descripción del enlace de valencia de los enlaces de la molécula de O_2 involucra un doble enlace.



En ésta no hay electrones desapareados, por lo que predice que el O_2 es diamagnético; sin embargo, los experimentos demuestran que el O_2 es paramagnético y, en consecuencia, tiene electrones desapareados. Por lo tanto, la descripción del enlace valencia es incongruente con los hechos experimentales y no puede aceptarse como descripción del enlace en el O_2 . Mediante la teoría de los orbitales moleculares se explica el hecho de que el O_2 tiene dos electrones desapareados. La capacidad de la teoría de los OM para explicar el paramagnetismo del O_2 le otorga credibilidad como una mejor teoría del enlace químico, por lo que desarrollaremos algunas de las ideas de la teoría de los OM y las aplicaremos a algunas moléculas y iones poliatómicos.

9.1 Orbitales moleculares

En el capítulo 4 se vio que cada solución de la ecuación de Schrödinger, llamada función de onda, representa a un orbital atómico. En la teoría del enlace de valencia (consulte el capítulo 5), la representación matemática de los orbitales híbridos puede generarse por combinación de las funciones de onda que describen dos o más orbitales atómicos (OA) de un *solo* átomo. En forma semejante, la combinación de las funciones de onda que describen orbitales atómicos de átomos *separados* genera descripciones matemáticas de orbitales moleculares.

Un orbital sólo tiene significado físico cuando elevamos al cuadrado su función de onda para describir la densidad electrónica; por lo tanto, no es importante el signo total de la función de

▶ En ciertas moléculas poliatómicas, un orbital molecular puede extenderse sólo sobre una pequeña fracción de la molécula.

▶ Los iones poliatómicos como el CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y NH_4^+ pueden describirse mediante el enfoque del orbital molecular.

▶ Las especies con todos los electrones apareados son diamagnéticas; las especies que tienen electrones desapareados son paramagnéticas (consulte la sección 4.20).

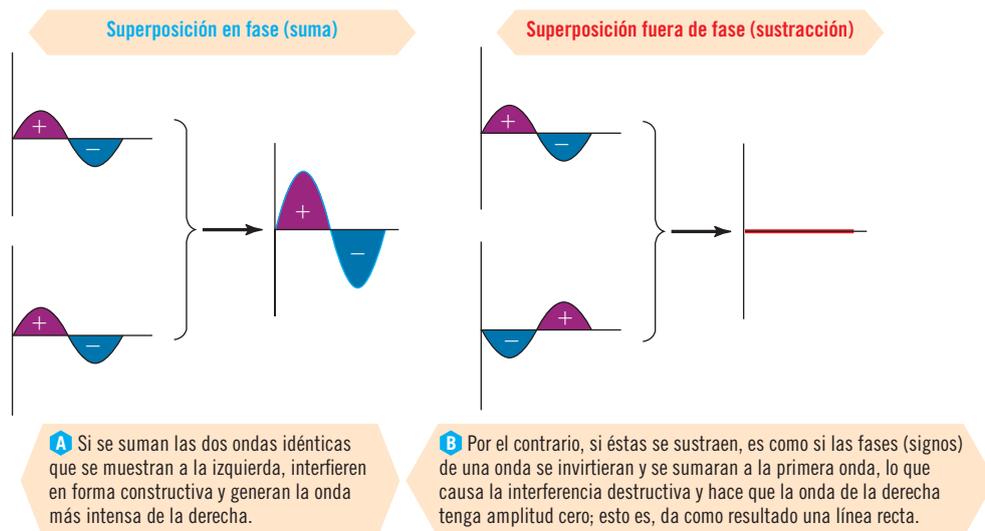


Figura 9.1 Ilustración de las interferencias constructiva y destructiva de las ondas.

onda que describe *un* orbital atómico. No obstante, cuando *combinamos* dos orbitales, el signo de las funciones de onda sí resulta muy importante. Cuando se combinan ondas pueden interactuar ya sea en forma constructiva o destructiva (figura 9.1). De igual manera, cuando dos orbitales atómicos se superponen pueden estar en fase o fuera de fase. Cuando se superponen en fase, tiene lugar una interacción constructiva en la región entre los dos núcleos y se produce un **orbital molecular enlazante**. La energía del orbital enlazante siempre es menor (más estable) que la energía de los orbitales que se combinan. Cuando los orbitales se superponen fuera de fase, la interacción destructiva reduce la probabilidad de encontrar electrones en la región entre los núcleos y se genera un **orbital molecular antienlazante**. Éste tiene mayor energía (menos estable) que los orbitales atómicos originales y conduce a una repulsión entre los dos átomos. La superposición de dos orbitales atómicos siempre genera dos OM: uno enlazante y uno antienlazante.

La densidad electrónica en un orbital enlazante es alta *entre* los dos átomos, lo cual estabiliza el arreglo por atracción de ambos núcleos. Los electrones son *más* estables (tienen menor energía) en los orbitales moleculares enlazantes que en los átomos individuales. En contraste, el orbital antienlazante tiene un nodo (una región de cero densidad electrónica) entre los núcleos; esto provoca que los núcleos se repelan con más fuerza y hace que el arreglo sea menos estable. Colocar electrones en los orbitales antienlazantes requiere un aumento en su energía, lo que los hace *menos* estables que en los átomos individuales.

En resumen, los electrones que ocupan orbitales *enlazantes* tienden a *estabilizar* a la molécula o ion; los electrones que ocupan orbitales *antienlazantes* tienden a *desestabilizar* la molécula o ion. El número relativo de electrones en orbitales enlazantes en función del número que ocupan los orbitales antienlazantes determina la *estabilidad general* de la molécula o ion.

Podemos ejemplificar este principio básico considerando la combinación de orbitales atómicos $1s$ de *dos átomos distintos* (figura 9.2); cuando estos orbitales son ocupados por electrones, las formas de los orbitales son gráficas de densidad electrónica. En estas gráficas se muestran las regiones de las moléculas donde la probabilidad de encontrar electrones es más alta.

En el orbital enlazante, los dos orbitales $1s$ se refuerzan entre sí en la región entre los dos núcleos por superposición en fase (constructiva) de sus ondas electrónicas. En el orbital antienlazante, se cancelan mutuamente en esta región por superposición fuera de fase (destructiva) de sus ondas electrónicas. Designamos a ambos orbitales moleculares como **orbitales moleculares sigma** σ (lo cual indica que tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear). Indicamos con subíndices los orbitales atómicos que se combinaron. El asterisco (*) denota a un orbital antienlazante; así, dos orbitales $1s$ producen un orbital enlazante σ_{1s} (léase “sigma $1s$ ”) y un orbital antienlazante σ_{1s}^* (léase “sigma asterisco $1s$ ”). En el lado derecho de la figura 9.2 se muestran los niveles de energía relativos de estos orbitales; todos los orbitales antienlazantes



© Leon Lewandowski

El oxígeno líquido es atraído a los polos de un poderoso imán, indicando que es paramagnético. Un primer triunfo de la teoría de los orbitales moleculares fue que con ella se pudo explicar el paramagnetismo del oxígeno: O_2 . Según las primeras teorías, se esperaba que el O_2 fuera diamagnético, esto es, que sólo tuviera electrones apareados.

► La forma de dar nombre a los ejes es arbitraria. Aquí designamos al eje internuclear como la dirección x .

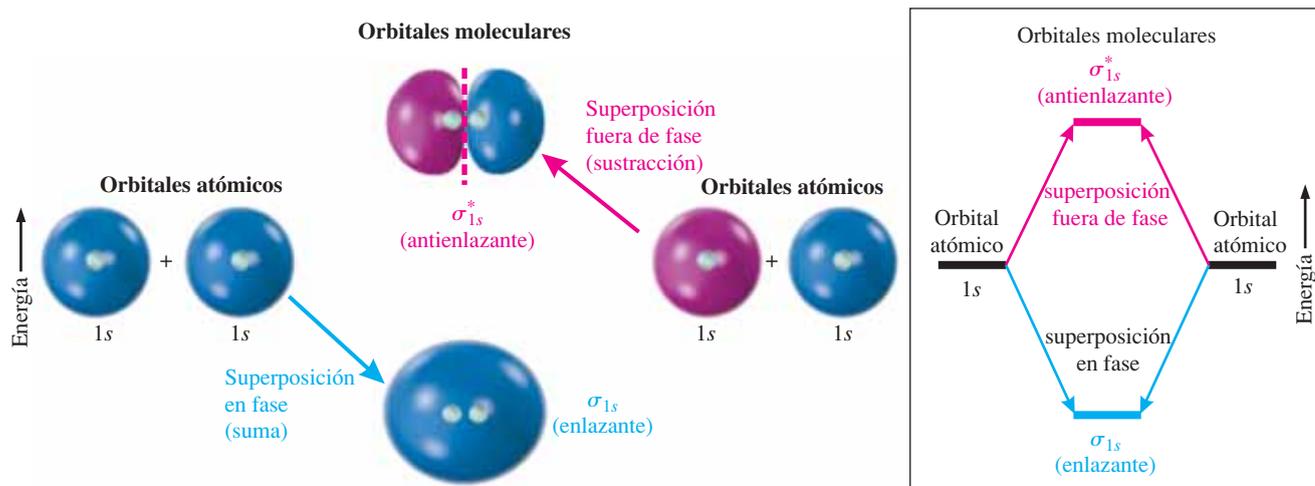


Figura 9.2 Diagrama de orbitales moleculares de la combinación de orbitales atómicos $1s$ (OA) de dos átomos idénticos para formar dos nuevos orbitales moleculares (OM). Uno es un orbital *enlazante*, σ_{1s} , que resulta de la superposición constructiva (en fase) de las funciones de onda de los orbitales $1s$ que tienen los mismos signos matemáticos (ambos + o ambos -, representados por el mismo color). El otro es un orbital *antienlazante*, σ_{1s}^* , de mayor energía que resulta de la superposición destructiva (fuera de fase) de las funciones de onda de los orbitales $1s$ con signos opuestos (representados por colores diferentes de orbitales), lo cual trae como resultado una fuerza de repulsión entre los átomos. En todos los OM tipo σ , la densidad electrónica es simétrica alrededor de una línea imaginaria que conecta a los dos núcleos. El plano nodal entre los átomos en el σ_{1s}^* , se indica por una línea roja punteada.

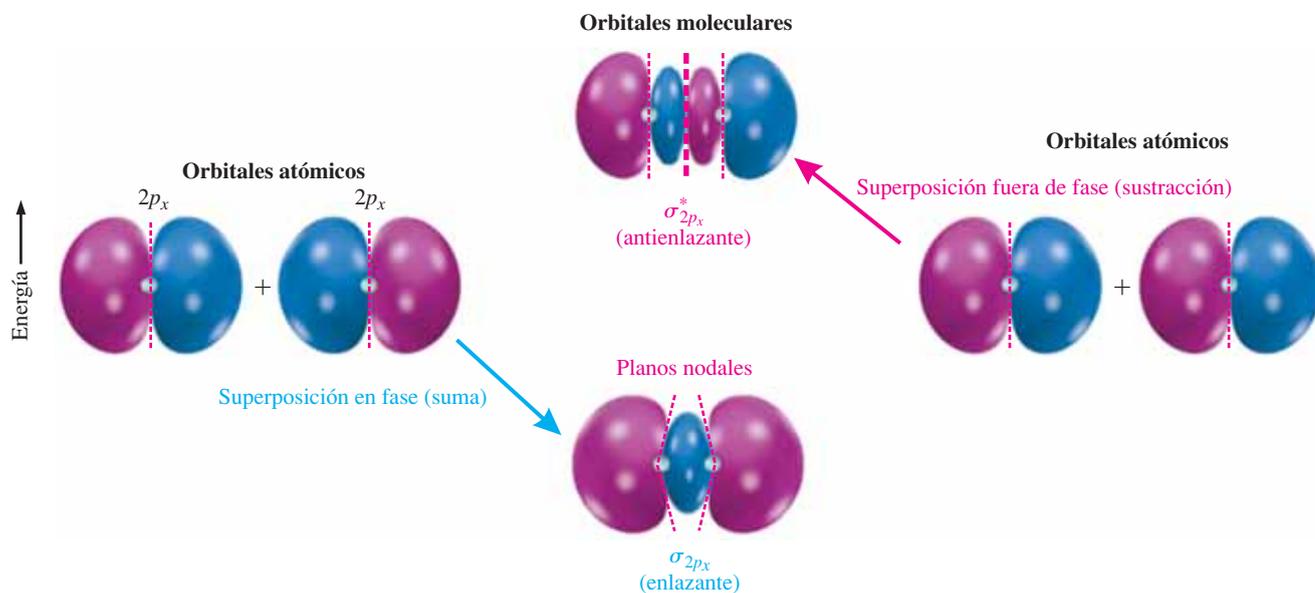


Figura 9.3 Formación de orbitales moleculares σ_{2p_x} y $\sigma_{2p_x}^*$ por superposición de orbitales atómicos $2p_x$ en dos átomos.

sigma tienen planos nodales que bisecan al eje internuclear. Un **nodo**, o **plano nodal**, es una región en la cual la probabilidad de encontrar electrones es cero.

En todos los orbitales p de dos átomos diferentes, los orbitales correspondientes p_x pueden superponerse de manera *frontal*. Esta superposición frontal de orbitales $2p_x$ de dos átomos genera orbitales σ_p y σ_p^* , como se muestra en la figura 9.3.

Si se superponen los orbitales p restantes (p_y con p_y y p_z con p_z), estos deben hacerlo en forma lateral para formar **orbitales moleculares pi** (π). Dependiendo de si todos los orbitales p se superponen, puede haber hasta dos orbitales π_p y dos π_p^* . En la figura 9.4 se ejemplifica la su-

► Esto implicaría girar 90° las figuras 9.2, 9.3 y 9.4, de tal manera que el eje internuclear sea perpendicular al plano de las páginas.

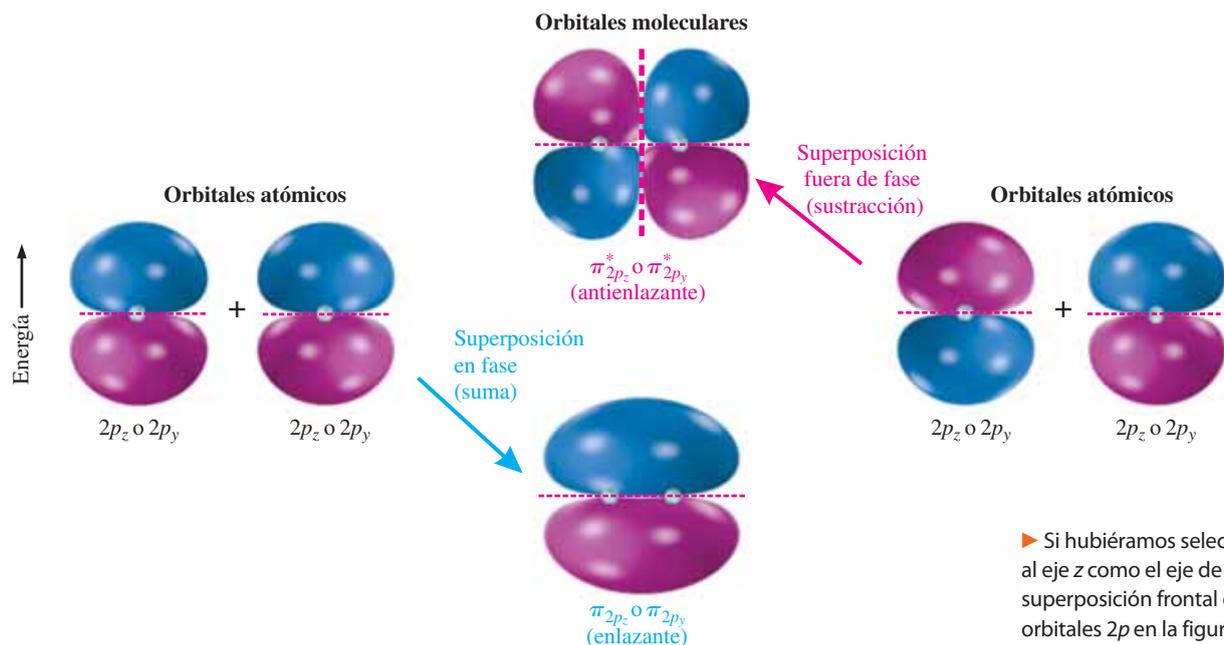


Figura 9.4 Orbitales moleculares π_{2p} y π_{2p}^* que se forman por superposición de un par de orbitales atómicos $2p$ (p. ej., orbitales $2p_x$). Puede haber un par idéntico de orbitales moleculares perpendicular a estos, formado por otro par de orbitales p de los dos mismos átomos (en este caso, orbitales $2p_z$).

► Si hubiéramos seleccionado al eje z como el eje de superposición frontal de los orbitales $2p$ en la figura 9.3, la superposición lateral de los orbitales $2p_x-2p_x$ y $2p_y-2p_y$ formaría los orbitales moleculares tipo π .

superposición de dos orbitales p correspondientes de dos átomos para formar orbitales moleculares π_p y π_p^* . Hay un plano nodal a lo largo del eje internuclear para todos los orbitales moleculares pi. Si se observa un orbital molecular sigma a lo largo del eje internuclear, parece ser simétrico alrededor del eje igual que un orbital atómico s puro. Una vista transversal de un orbital molecular pi tendría parecido a un orbital atómico p puro, con un nodo a lo largo del eje internuclear.

El número de orbitales moleculares que se forma es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. Cuando dos orbitales atómicos se combinan, uno de los OM resultantes es de menor energía que los orbitales atómicos originales; éste es un orbital *enlazante*. El otro OM es de mayor energía que los orbitales atómicos originales; éste es un orbital *antienlazante*.

9.2 Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares

Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares (diagramas OM para abreviar) muestran los OM que resultan de la combinación de los orbitales atómicos de valencia de todos los átomos de la molécula, ordenados en orden creciente de energía. En la figura 9.5 se muestran diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del primero y segundo periodos. Cada diagrama es una extensión del diagrama de la derecha de la figura 9.2, al que se le agregaron los orbitales moleculares que se forman a partir de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$.

Para la especie diatómica que se muestra en la figura 9.5a, los dos orbitales π_{2p} son de menor energía que el orbital σ_{2p} ; sin embargo, los cálculos de los orbitales moleculares indican que, en las moléculas de O_2 , F_2 y las moléculas hipotéticas de Ne_2 , el orbital σ_{2p} es de menor energía que los orbitales π_{2p} (véase la figura 9.5b).

Para describir el enlace en términos de OM, se utilizan diagramas de este tipo. Los electrones ocupan los OM según las mismas reglas de los orbitales atómicos y siguen el principio de Aufbau, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund (consulte la sección 4.18). Para obtener la descripción orbital molecular del enlace de una molécula o ion, siga los pasos siguientes:

► "Homonuclear" significa que sólo se compone de átomos del mismo elemento; "diatómica" significa que consta de dos átomos.

► Los datos espectroscópicos dan sustento a este orden.

9.3 Orden de enlace y estabilidad de enlace

Una vez que llenamos con el número adecuado de electrones el diagrama de niveles de energía de una molécula, necesitamos juzgar cuán estable es ésta. El criterio para utilizar es el **orden de enlace**:

$$\text{orden de enlace} = \frac{(\text{número de electrones enlazantes}) - (\text{número de electrones antienlazantes})}{2}$$

Por lo general, el orden de enlace corresponde al número de enlaces que se describen en la teoría del enlace de valencia. Existen órdenes de enlace fraccionarios en especies que tienen un número impar de electrones, como es el caso de la molécula de óxido de nitrógeno, NO (15 electrones) y del ion superóxido, O_2^- (17 electrones).

Un orden de enlace *igual a cero* significa que la molécula tiene igual número de electrones en OM enlazantes (más estable que en los átomos separados) y en los OM antienlazantes (menos estable que en los átomos separados). Tal molécula no sería más estable que los átomos separados; por lo tanto, no existiría. Un orden de enlace *mayor que cero* significa que hay más electrones en los OM enlazantes (estabilización) que en los OM antienlazantes (desestabilización). Esta molécula sería más estable que sus átomos separados y podemos predecir que su existencia es posible; no obstante, dicha molécula sería muy reactiva.

Conforme aumenta el orden de enlace de una molécula diatómica o ion, predecimos que se acrecienta su estabilidad. De igual manera, para un enlace entre dos átomos dados, cuanto mayor es el orden de enlace, tanto más corta es su longitud de enlace y mayor es su energía de enlace.

La **energía de enlace** es la cantidad de energía que se necesita para romper una mol de enlaces (consulte la sección 15.9); por consiguiente, la energía de enlace es una medida de la fuerza de enlace.

Sugerencia para resolver problemas Manejo de la teoría de los OM

La teoría de los OM es el mejor modelo para predecir el orden de enlace, la estabilidad de enlace o las propiedades magnéticas de una molécula o ion. El procedimiento es:

1. Seleccione (o dibuje) el diagrama OM de nivel de energía adecuado.
2. Cuente el número total de electrones de la molécula o ion.
3. A medida que coloque cada electrón en el orbital disponible que tenga la menor energía, debe cumplir con el principio de exclusión de Pauli y con la regla de Hund.
4. Calcule el orden de enlace = $\left(\frac{e \text{ enlazantes} - e \text{ antienlazantes}}{2}\right)$.
5. Utilice el orden de enlace para evaluar la estabilidad.
6. Investigue si hay electrones desapareados para determinar si la especie es **paramagnética**.

9.4 Moléculas diatómicas homonucleares

La configuración electrónica de las moléculas diatómicas homonucleares del primero y segundo periodos se muestra en la tabla 9.1, junto con su orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace. Puede deducir estas configuraciones electrónicas colocando el número de electrones necesario en el diagrama adecuado de la figura 9.5. Este procedimiento se ejemplifica con los casos siguientes.

► Los electrones que ocupan orbitales enlazantes suelen recibir el nombre de **electrones enlazantes**, y los electrones que ocupan orbitales antienlazantes se llaman **electrones antienlazantes**.

► Esto es como el proceso de Aufbau que utilizamos en el capítulo 4 para escribir la configuración electrónica de átomos aislados. Ahí colocamos electrones en los orbitales atómicos de átomos aislados y aquí los colocamos en los orbitales moleculares de una colección de átomos.

Molécula de hidrógeno, H₂

La superposición de los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno genera a los orbitales moleculares σ_{1s} y σ_{1s}^* . Los dos electrones de la molécula ocupan el orbital σ_{1s} de menor energía (figura 9.6a).

► Orden de enlace

$$\text{del H}_2 = \frac{2-0}{2} = 1$$

Como los dos electrones de una molécula de H₂ están en un orbital enlazante, el orden de enlace es de uno, por lo que concluimos que la molécula H₂ sería estable, y sabemos que lo es. La energía asociada con dos electrones de la molécula de H₂ es más baja que la asociada con los mismos dos electrones en orbitales atómicos 1s separados. Cuanto más baja sea la energía de un sistema, tanto más estable será.

Molécula (hipotética) de helio, He₂

El diagrama de niveles de energía para la molécula de He₂ es semejante al del H₂, salvo que tiene dos electrones más, los cuales ocupan el orbital antienlazante σ_{1s}^* (véanse las figuras 9.5a y 9.6b y consulte la tabla 9.1), lo cual le da al He₂ un orden de enlace de cero. Esto es, los dos electrones en el orbital enlazante de la molécula de He₂ harían que la molécula fuera *más estable* que los átomos separados. Sin embargo, los dos electrones que están en el orbital antienlazante harían que la molécula fuera *menos estable* que los átomos separados. Estos efectos se anulan, por lo que la molécula sería menos estable que los átomos separados. El orden de enlace es de cero y la molécula no existiría; en efecto, no se conoce la molécula de He₂.

► Orden de enlace

$$\text{de He}_2 = \frac{2-2}{2} = 0$$

Molécula de boro, B₂

La configuración electrónica del boro es 1s² 2s² 2p¹. Aquí los electrones p participan en el enlace. En la figura 9.5a y en la tabla 9.1 se muestra que los orbitales moleculares π_{p_y} y π_{p_z} son de menor energía que los σ_{2p} de la molécula de B₂. Por lo tanto, la configuración electrónica es



► Orden de enlace

$$\text{de B}_2 = \frac{6-4}{2} = 1$$

Los electrones desapareados concuerdan con el paramagnetismo que se observa en la molécula de B₂. Aquí se muestra la aplicación de la regla de Hund en la teoría de los orbitales moleculares.

Tabla 9.1 Orbitales moleculares de las moléculas diatómicas^a del primero y segundo periodos

	H ₂	He ₂ ^c	Li ₂ ^b	Be ₂ ^c	B ₂ ^b	C ₂ ^b	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂ ^c
Aumento de energía (no está a escala)	σ_{2p}^*	—	—	—	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	—	—	—	—	—	—	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
	σ_{2p}	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
	π_{2p_y}, π_{2p_z}	—	—	—	—	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	σ_{2s}^*	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	σ_{2s}	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	σ_{1s}^*	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	σ_{1s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
¿Paramagnética?	no	no	no	no	sí	no	no	sí	no	no
Orden de enlace	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0
Longitud de enlace observada (Å)	0.74	—	2.67	—	1.59	1.31	1.09	1.21	1.43	—
Energía de enlace observada (kJ/mol)	436	—	110	9	≈ 270	602	945	498	155	—

^aDistribución de los electrones en orbitales moleculares, orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del primero y segundo periodos. Advierta que la energía de enlace de las moléculas de N₂ es más grande que todas las demás; su orden de enlace es de tres. Le siguen en magnitud las energías de enlace de las especies C₂ y O₂, con orden de enlace de dos.

^bSólo existe en fase de vapor a temperatura elevada.

^cSe desconoce esta especie.

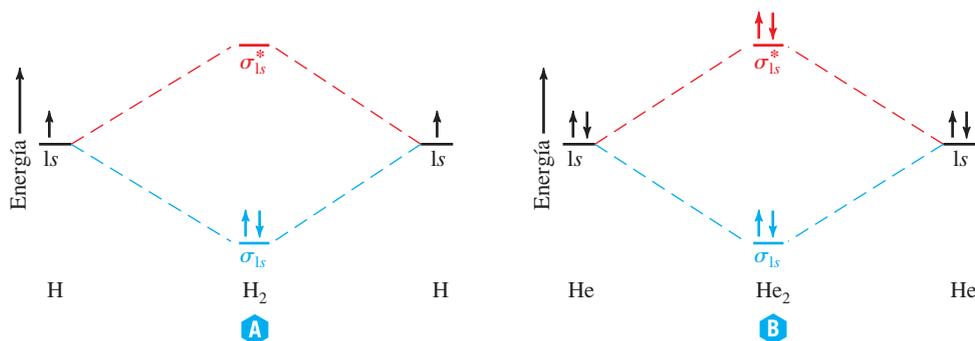
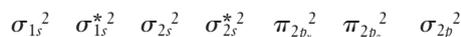


Figura 9.6 Diagramas de orbitales moleculares de a) H_2 y b) He_2 .

Los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} son iguales en energía y contienen un total de dos electrones. En concordancia con ésta, un electrón ocupa cada orbital; el orden de enlace es uno. Mediante experimentos se verifica que existen moléculas de B_2 en fase de vapor.

Molécula de nitrógeno, N_2

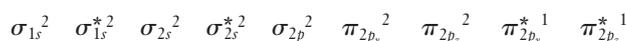
Los datos termodinámicos experimentales indican que la molécula de N_2 es estable, diamagnética y que posee una energía de enlace muy grande: 946 kJ/mol. Esto es coherente con la teoría de los orbitales moleculares. Cada átomo de nitrógeno tiene 7 electrones, de modo que la molécula diamagnética de N_2 posee 14 electrones.



Hay seis electrones más en los orbitales enlazantes que en los orbitales antienlazantes; por lo tanto, el orden de enlace es de tres. Vemos (tabla 9.1) que la longitud de enlace de N_2 es muy corta: sólo de 1.09 Å, la más corta de una especie diatómica, salvo la de la molécula H_2 .

Molécula de oxígeno, O_2

Entre las moléculas diatómicas homonucleares, sólo las moléculas de N_2 y la molécula muy pequeña de H_2 tienen longitudes de enlace menores que la de O_2 : 1.21 Å. Recuerde que la teoría del EV predice que la molécula de O_2 es diamagnética; sin embargo, los experimentos indican que la molécula de O_2 es paramagnética, con dos electrones desapareados. La teoría de los OM predice una estructura que concuerda con esta observación. En la molécula de O_2 , el orbital σ_{2p} es de menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} . Cada átomo de oxígeno tiene 8 electrones, de modo que la molécula de O_2 tiene 16 electrones.



Los dos electrones desapareados residen en los orbitales antienlazantes *degenerados* $\pi_{2p_y}^*$ y $\pi_{2p_z}^*$; puesto que en los orbitales enlazantes hay cuatro electrones más que en los orbitales antienlazantes, el orden de enlace es de dos (véase la figura 9.5b y la tabla 9.1). Vemos por qué la molécula de oxígeno es más estable que sus dos átomos separados.

En forma semejante, la teoría de los OM puede usarse para predecir la estructura y la estabilidad de los iones, como se muestra en el ejemplo 9.1.

Ejemplo 9.1 Predicción de estabilidad y orden de enlace

Prediga la estabilidad y el orden de enlace de los iones a) O_2^+ y b) O_2^- .

Estrategia

- El ion O_2^+ se forma por eliminación de un electrón de la molécula de O_2 . Los electrones que se desprenden con más facilidad son los que se encuentran en orbitales de energía más alta.
- El ion superóxido, O_2^- , resulta de la adición de un electrón a la molécula de O_2 .

► Los orbitales de igual energía reciben el nombre de orbitales degenerados. La regla de Hund para el llenado de los **orbitales degenerados** se discutió en la sección 4.18.

► Orden de enlace

$$\text{de } N_2 = \frac{10-4}{2} = 3$$

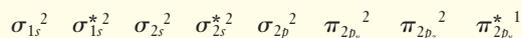
► En la representación del enlace de valencia, la molécula de N_2 se muestra como $N \equiv N$, con un enlace triple.

► Orden de enlace

$$\text{de } O_2 = \frac{10-6}{2} = 2$$

Respuesta

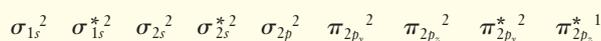
- a) Eliminamos uno de los electrones π_{2p}^* de la molécula de O_2 para obtener la configuración del ion O_2^+ :



En los orbitales enlazantes hay cinco electrones más que en los orbitales antienlazantes; por lo tanto, el orden de enlace es de 2.5. Concluimos que el ion sería razonablemente estable respecto de otros iones diatómicos y, en consecuencia, este ion sí existe.

En efecto: el compuesto iónico poco común $[O_2^+][PtF_6^-]$ desempeñó un rol importante en el descubrimiento del primer compuesto de un gas noble: el $XePtF_6$ (consulte la sección 28.2).

- b) Agregamos un electrón a un orbital adecuado de la molécula de O_2 para obtener la configuración del ion O_2^- . Con base en la regla de Hund, colocamos este electrón en el orbital $\pi_{2p_y}^*$ para formar un par:



Hay tres electrones enlazantes más que electrones antienlazantes, así que el orden de enlace es de 1.5; por ello concluimos que el ion sí existe, pero que es menos estable que la molécula de O_2 .

El ion superóxido, O_2^- , está presente en los superóxidos de los elementos más pesados del grupo 1A (KO_2 , RbO_2 y CsO_2). Estos compuestos se forman por combinación de los metales libres con oxígeno (consulte la sección 5.9, segunda subsección).

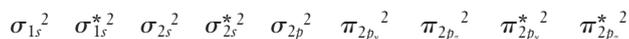
Ahora debe resolver los ejercicios 20 y 22.

A NALICE

Recuerde los pasos para evaluar la estabilidad de una molécula o ion. Primero, determine la configuración de los electrones en los orbitales moleculares, como se describe en la sección 9.1. Después, encuentre el orden de enlace como se mostró previamente. Cuanto más alto sea el orden de enlace, se espera que sea tanto más estable la molécula o ion.

Molécula de flúor, F_2

Cada átomo de flúor tiene 9 electrones, de modo que en la molécula de F_2 hay 18 electrones.



El orden de enlace es de 1 y, como ya sabe, la molécula de F_2 sí existe. La longitud de enlace $F-F$ (1.43 Å) es mayor que la longitud de enlace de las moléculas de O_2 (1.21 Å) o de N_2 (1.09 Å). El orden de enlace en la molécula de F_2 (uno) es menor que en el de las moléculas de O_2 (dos) o de N_2 (tres). La energía de enlace de las moléculas F_2 es menor que en las moléculas de O_2 o de N_2 (consulte la tabla 9.1). En consecuencia, las moléculas de F_2 son las más reactivas de las tres.

► Orden de enlace

$$\text{de } F_2 = \frac{10-8}{2} = 1$$

Moléculas diatómicas homonucleares más pesadas

Parecería razonable usar el mismo tipo de diagramas de orbitales moleculares para predecir la estabilidad de las moléculas diatómicas homonucleares del tercer periodo y subsiguientes. Sin embargo, los halógenos más pesados Cl_2 , Br_2 e I_2 , que tienen sólo enlaces sigma (sencillos), son los únicos ejemplos bien caracterizados a temperatura ambiente. Mediante la teoría de los orbitales moleculares y la teoría del enlace de valencia podríamos predecir que las otras moléculas diatómicas homonucleares (no halógenos) que siguen a las del segundo periodo podrían formar enlaces pi y, por lo tanto, enlaces múltiples.

Algunos elementos pesados existen como especies diatómicas, como la molécula S_2 , en fase de vapor a temperatura elevada. Esta especie ni es común ni muy estable. La inestabilidad se atribuye a la incapacidad de los elementos pesados a formar enlaces fuertes pi *entre sí*. En los átomos más grandes, la longitud del enlace sigma es demasiado grande y no permite la superposición eficaz de los orbitales p de átomos diferentes. Por lo tanto, la fuerza del enlace pi disminuye con rapidez al aumentar el tamaño atómico; por ejemplo, la molécula de N_2 es *mucho*

más estable que la de P_2 , lo cual se debe a que los orbitales $3p$ de un átomo de P no se superponen en forma lateral para formar un enlace pi con los orbitales correspondientes $3p$ de otro átomo de P con la misma efectividad como lo hacen los orbitales $2p$ de los átomos de N más pequeños. La teoría de los OM no predice enlaces múltiples en las moléculas de Cl_2 , Br_2 o I_2 , cuyo orden de enlace es de uno.

9.5 Moléculas diatómicas heteronucleares

Moléculas diatómicas heteronucleares de los elementos del segundo periodo

Los orbitales atómicos correspondientes de dos elementos distintos, como los orbitales $2s$ de los átomos de nitrógeno y oxígeno, tienen energía diferente porque sus núcleos tienen cargas diferentes y, por lo tanto, atracción diferente por los electrones. Los orbitales atómicos del elemento más electronegativo son de menor energía que los orbitales correspondientes del elemento menos electronegativo. Según esto, un diagrama de orbitales moleculares como el de la figura 9.5 resultaría inadecuado en el caso de moléculas diatómicas heteronucleares. Si los dos elementos son semejantes (como en las moléculas de NO o CN, por ejemplo), el diagrama de la figura 9.5 puede modificarse haciéndola un poco asimétrica. En la figura 9.7 se muestran el diagrama de niveles de energía y la configuración electrónica del óxido de nitrógeno, NO, que también se conoce con el nombre de óxido nítrico.

Cuanto más parecida sea la energía de un orbital molecular a la de uno de los orbitales atómicos a partir de los cuales se formó, tanta más naturaleza tendrá de ese orbital atómico. Así, como podemos advertir en la figura 9.7, los OM enlazantes de la molécula de NO tendrán más carácter de orbital atómico del oxígeno, y los orbitales antienlazantes tendrán más naturaleza de orbital atómico del nitrógeno.

En general, las diferencias de energía ΔE_1 , ΔE_2 y ΔE_3 (fondos naranja de la figura 9.7) dependen de la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Cuanto mayor sea la

► Nota: La molécula de CN es muy poco reactiva, no así el ion cianuro, CN^- , estable.

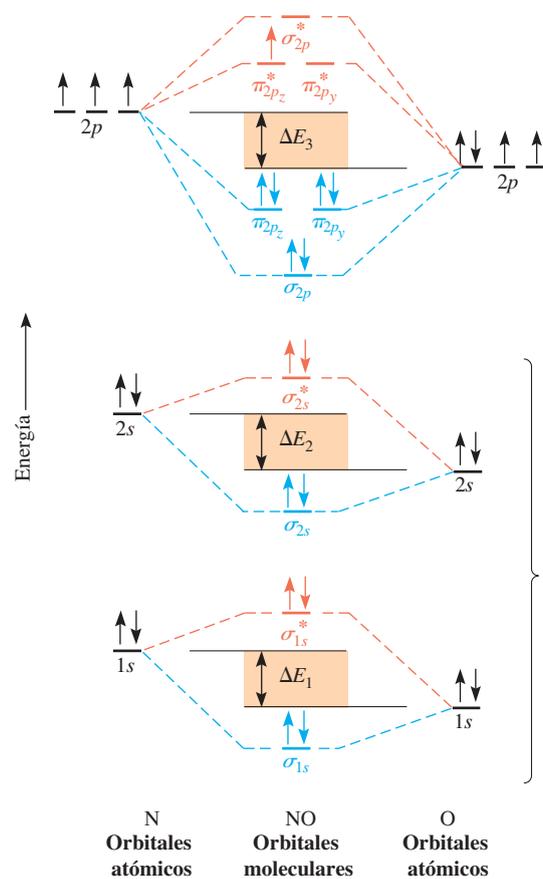


Figura 9.7 Diagrama OM de niveles de energía para el óxido de nitrógeno, NO: una molécula diatómica heteronuclear ligeramente polar ($\mu = 0.15$ D). La energía de los orbitales atómicos del oxígeno, el elemento más electronegativo, es un poco menor que la de los orbitales atómicos correspondientes del nitrógeno: el elemento menos electronegativo. En esta molécula, las diferencias de energía ΔE_1 , ΔE_2 y ΔE_3 no son muy grandes; la molécula no es tan polar.

diferencia, tanto más polar será el enlace que une a los átomos y mayor será su naturaleza iónica; por otra parte, la diferencia de energía refleja el grado de superposición entre los orbitales atómicos; cuanto más pequeñas sean estas diferencias, es mayor la posibilidad de que se superpongan los orbitales moleculares, y el carácter covalente del enlace aumenta.

Vemos que la molécula de NO tiene 15 electrones, lo cual la hace isoelectrónica del ion N_2^- ; por lo tanto, la distribución de los electrones será igual en el NO y el N_2^- , aunque esperamos que los niveles de energía de los OM sean diferentes. Según nuestras predicciones, la molécula de óxido de nitrógeno es estable. Esta molécula tiene un orden de enlace de 2.5, una longitud de enlace corta nitrógeno-oxígeno de 1.15 Å, un momento dipolar bajo de 0.15 D y una energía de enlace grande de 891 kJ/mol.

Molécula de fluoruro de hidrógeno, HF

La diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno ($EN = 2.1$) y el flúor ($EN = 4.0$) es muy grande [$\Delta(EN) = 1.9$]. La molécula de fluoruro de hidrógeno tiene un enlace muy polar ($\mu = 1.91$ D). En el enlace del HF interviene el electrón $1s$ del H y un electrón desapareado del orbital $2p$ del F. En la figura 9.8 se muestra la superposición del orbital $1s$ del H con un orbital $2p$ del F para formar orbitales moleculares σ_{sp} y σ_{sp}^* . Los dos orbitales $2p$ restantes del F no se superponen con los orbitales del H. Estos reciben el nombre de **orbitales moleculares no enlazantes**; lo mismo es cierto para los orbitales $2s$ y $1s$ del F. Estos orbitales no enlazantes conservan las características de los orbitales atómicos del F del cual se formaron. En la figura 9.9 se muestra el diagrama OM de la molécula de HF.

Otras especies diatómicas con valor grande de $\Delta(EN)$

Si la energía de los orbitales atómicos de dos átomos de una molécula o ion diatómicos es muy diferente, el diagrama OM puede ser distinto del que se conoce para cualquier especie homonuclear. Su diagrama OM único se construye combinando las ecuaciones de Schrödinger para los dos átomos. La construcción del diagrama OM del CO es un caso complicado fuera del alcance de este libro.

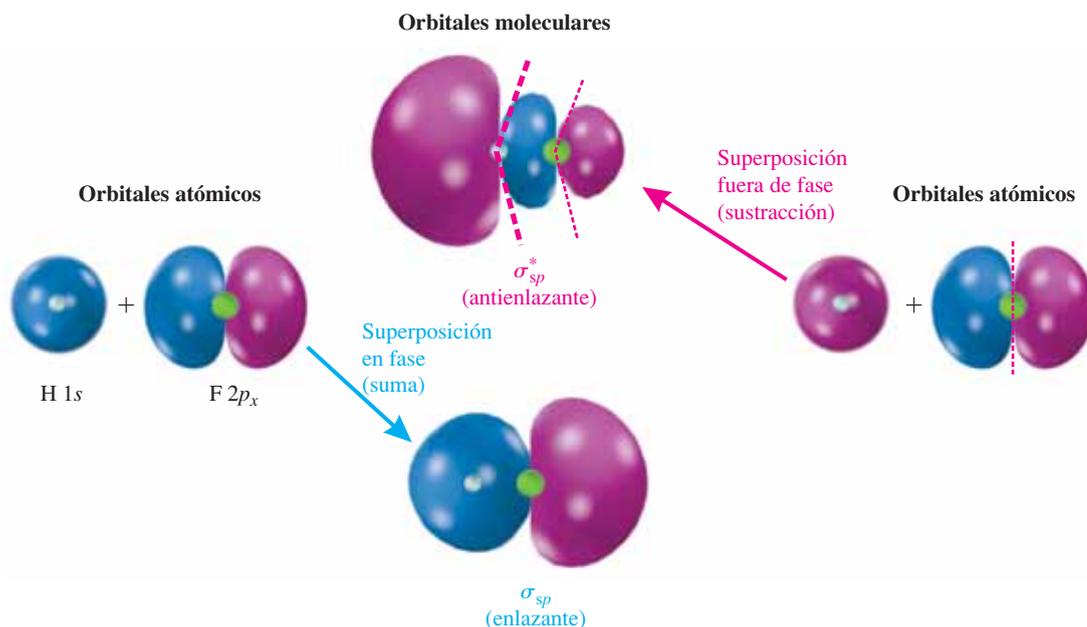


Figura 9.8 Formación de orbitales moleculares σ_{sp} y σ_{sp}^* del HF por superposición del orbital $1s$ del H y un orbital $2p$ del F.

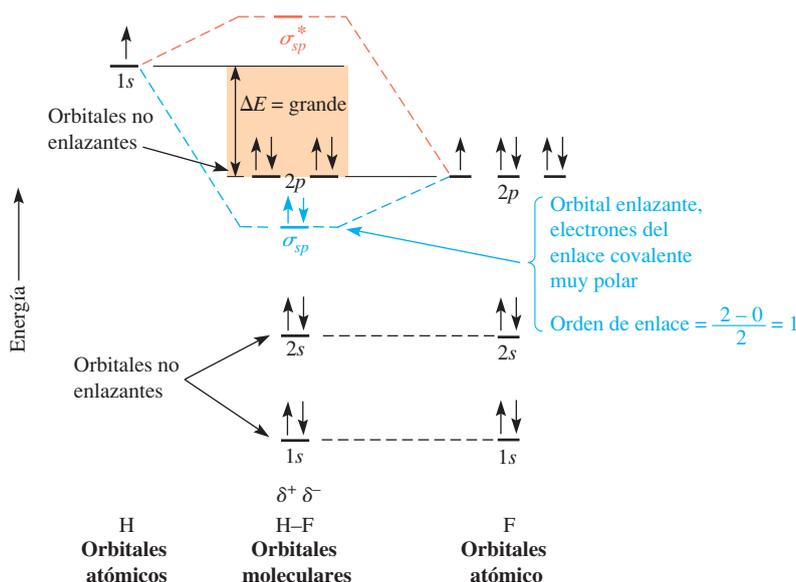


Figura 9.9 Diagrama OM de niveles de energía del fluoruro de hidrógeno, HF: una molécula muy polar ($\mu = 1.91$ D). ΔE es grande porque la diferencia de electronegatividad es grande.

9.6 Deslocalización y forma de los orbitales moleculares

En la sección 7.9 se describieron fórmulas resonantes de moléculas y iones poliatómicos. Se dice que hay resonancia cuando se pueden escribir dos o más fórmulas de Lewis equivalentes de la misma especie y cuando una sola fórmula no ayuda a explicar las propiedades de una sustancia. En términos de orbitales moleculares, una descripción más apropiada involucra la deslocalización de electrones. Las formas de los orbitales moleculares para especies en las que ocurre **deslocalización** de electrones puede predecirse combinando todos los orbitales atómicos que intervienen en ella.

Ion carbonato, CO_3^{2-}

Como ejemplo consideraremos al ion carbonato trigonal plano, CO_3^{2-} . Todos los enlaces carbono-oxígeno del ion tienen la misma longitud de enlace y la misma energía, ambas intermedias entre las típicas de los enlaces $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$. La teoría del enlace de valencia describe a este ion en términos de tres estructuras resonantes contribuyentes (figura 9.10a); ninguna de las tres formas resonantes describe en forma adecuada el enlace.

Según la teoría del enlace de valencia, el átomo de C tiene hibridación sp^2 y forma un enlace sigma con cada uno de los tres átomos de O. Así, queda un orbital atómico no híbrido $2p$ en el átomo de C, por decir el $2p_z$. Este orbital puede superponerse y mezclarse con el orbital $2p_z$ de cualquiera de los tres átomos de O. Cuando se comparten dos electrones en el orbital localizado pi resultante se forma un enlace pi; por lo tanto, pueden escribirse tres estructuras resonantes equivalentes en términos del enlace de valencia (figura 9.10b). Hacemos énfasis en que *no hay pruebas* de que existan tres estructuras resonantes separadas.

La descripción OM del enlace pi abarca la superposición y mezcla simultáneas del orbital $2p_z$ del carbono con los orbitales $2p_z$ de los tres átomos de oxígeno. Esto forma un sistema deslocalizado de orbitales moleculares enlazantes pi que se encuentra arriba y abajo del plano del sistema sigma, así como un sistema de orbitales pi antienlazantes. El par de electrones que ocupa este OM pi enlazante deslocalizado se dispersan sobre los cuatro átomos, como se ilustra en la figura 9.10c. El enlace de especies como el ion nitrato (NO_3^-) y el ozono (O_3) puede describirse en forma semejante.

► En esta sección se incluyen representaciones ilustradas de los orbitales moleculares. Los detalles de los diagramas de los orbitales moleculares correspondientes son demasiado complicados, por lo que no se verán aquí.

► El orden de enlace promedio en el ion CO_3^{2-} es de $1\frac{1}{3}$.

► En una molécula poliatómica o ion, los OM pueden formarse por superposición de OA de más de dos átomos.