



## Introducción

Con la teoría del enlace de valencia, aprendimos que los enlaces resultan del intercambio de electrones en orbitales superpuestos de diferentes átomos. Describimos los electrones en orbitales superpuestos de diferentes átomos como localizados en los enlaces entre los dos átomos involucrados. Usamos la hibridación para comprender la geometría de una molécula o ion poliatómico; sin embargo, consideramos que cada orbital pertenece a un átomo individual.

En la teoría del orbital molecular, la combinación de orbitales atómicos en diferentes átomos forma orbitales moleculares de modo que los electrones en ellos pertenecen a la molécula en su conjunto.

## Lista de ecuaciones

Orden de enlace

$$OE = \frac{1}{2} (e^- \text{ de enlace} - e^- \text{ de antienlace}) \quad (1)$$

## Problemas

1. Traza el diagrama de niveles de energía o de orbitales moleculares (OM) del  $N_2$  y del  $O_2$ . A partir de los diagramas, indica el número de electrones de enlace y de antienlace de cada molécula.

### ➤ Solución

Un orbital tiene significado físico solo cuando cuadrarnos su función de onda para describir la densidad electrónica. Por tanto, el signo general de la función de onda que describe un solo orbital atómico no es importante, pero cuando combinamos dos orbitales, los signos de las funciones de onda se vuelven muy significativos.

Cuando las ondas se combinan interactúan de forma constructiva o destructiva. Asimismo, cuando dos orbitales atómicos se superponen, pueden estar en fase o fuera de fase. Cuando se superponen en fase, se produce una interacción constructiva en la región entre los núcleos y se produce un orbital molecular de enlace. La energía del orbital de enlace es siempre menor (más estable) que las energías de los orbitales combinados.

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 produce un orbital molecular antienlazante. Éste es más alto en energía (menos estable) que los orbitales atómicos originales, lo que lleva a una repulsión entre los dos átomos. La superposición de dos orbitales atómicos siempre produce dos

orbitales moleculares: uno enlazante y otro antienlazante.

Los diagramas de niveles de energía muestran los orbitales moleculares resultantes de la combinación de los orbitales atómicos de valencia de los átomos de la molécula, ordenados en orden de energía creciente. En este tipo de diagramas, los electrones ocupan orbitales moleculares de acuerdo con las mismas reglas que estudiamos para orbitales atómicos: el principio de construcción (*aufbau*), el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

Estudiemos los diagramas de orbitales moleculares del  $N_2$  y del  $O_2$ .

### Paso 1. Elección del diagrama de OM apropiado.

Este tipo de diagramas distribuye en sus extremos a los orbitales atómicos que interactúan (s, p, etcétera), mientras que los orbitales moleculares, etiquetados como  $\sigma$  y  $\pi$ , se organizan en el centro.

Los diagramas de niveles de energía de moléculas diatómicas homonucleares ( $X_2$ ) y sus iones, que se componen de átomos (X) con número atómico entre 1 y 7, tienen la forma que se muestra en el diagrama 1.

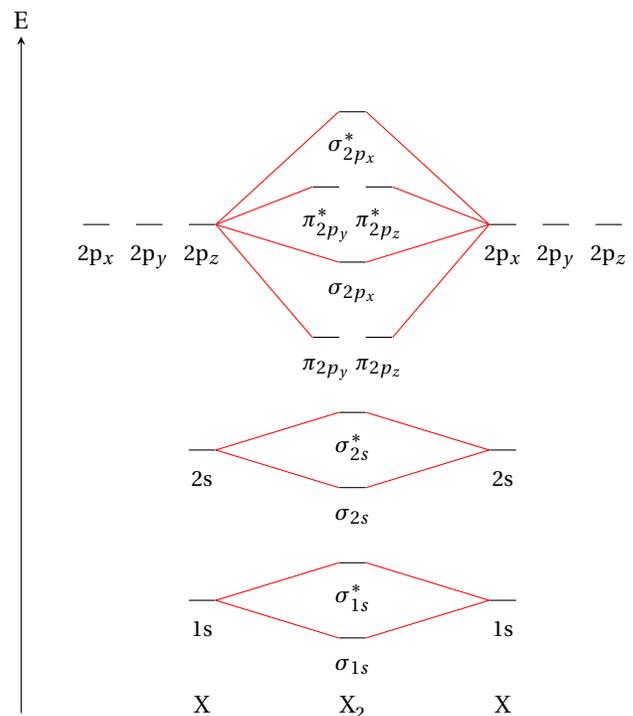


Diagrama 1. Diagrama de OM ( $\pi_{2p} - \sigma_{2p}$ ) de moléculas diatómicas homonucleares y sus iones.

Los diagramas de niveles de energía de moléculas diatómicas homonucleares ( $X_2$ ) y sus iones, que se componen de

átomos (X) con número atómico entre 8 y 10, tienen la forma que se muestra en el diagrama 2.

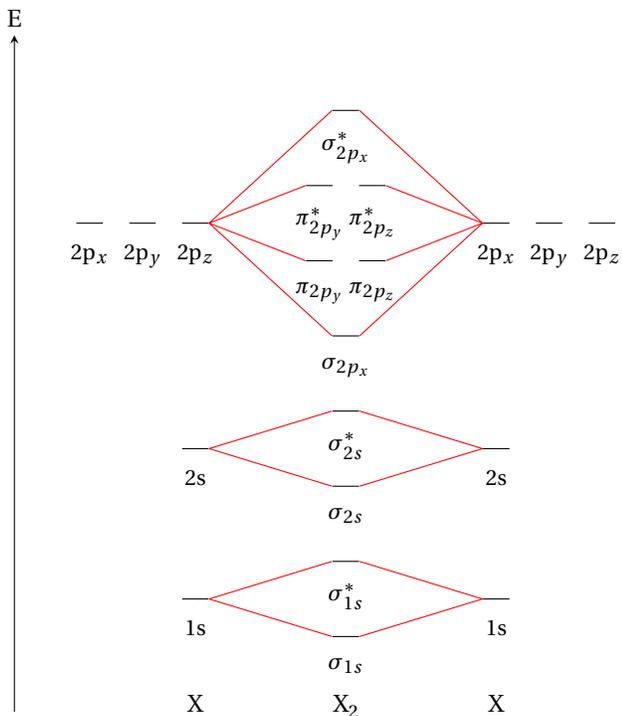


Diagrama 2. Diagrama de OM ( $\sigma_{2p} - \pi_{2p}$ ) de moléculas diatómicas homonucleares y sus iones.

Como se observa, para especies diatómicas que corresponden con el diagrama 1, los dos orbitales  $\pi_{2p}$  tienen menor energía que el orbital  $\sigma_{2p}$ . En cambio, para especies que corresponden con el diagrama 2, el orbital  $\sigma_{2p}$  tiene menor energía que los orbitales  $\pi_{2p}$ .

De acuerdo con lo anterior, al  $N_2$  le corresponde el diagrama 1, mientras que al  $O_2$  le concierne el diagrama 2.

### Paso 2. Conteo de electrones en la molécula o ion.

Durante este paso consideraremos todos los electrones de cada átomo. Esto incluye tanto los electrones de la capa interna como los electrones de valencia.

Por tanto, la molécula de  $N_2$  tiene 14 electrones, ya que cada N cuenta con 7 electrones, y la molécula de  $O_2$  tiene 16 electrones, debido a que cada O cuenta con 8 electrones.

### Paso 3. Distribución de los electrones en el diagrama de OM.

Los electrones se colocan cada uno en el nivel de energía más bajo disponible (principio de construcción). Un máximo de dos electrones pueden ocupar cualquier orbital molecular dado, solo si tienen espín opuesto (principio de exclusión de Pauli). Los electrones deben ocupar todos los orbitales de la misma energía por separado antes de que comience el emparejamiento. Estos electrones no apareados deben tener espines paralelos (regla de Hund).

Coloquemos los electrones del  $N_2$  en el diagrama 1. Para ello, llenaremos los orbitales atómicos con los electrones que tiene cada átomo de N ( $7 e^-$ ), mientras que en los orbitales moleculares acomodaremos los electrones totales ( $14 e^-$ ) de la molécula. De manera opcional, etiquetaremos las «columnas» de los orbitales atómicos con el símbolo del átomo que corresponde (N) y la «columna» de los orbitales moleculares con la fórmula de la molécula ( $N_2$ ).

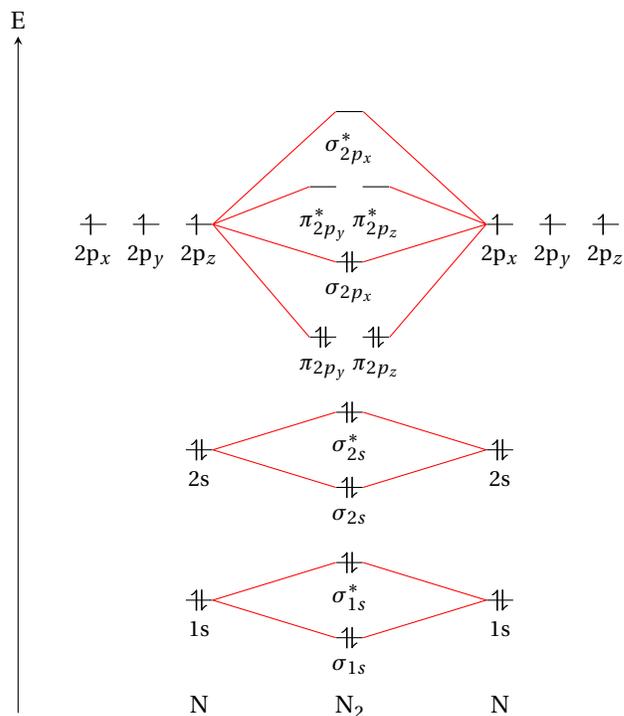


Diagrama 3. Diagrama de OM del  $N_2$ .

Ahora coloquemos los electrones del  $O_2$  en el diagrama 2. A los electrones de cada O ( $8 e^-$ ) los situaremos en los orbitales atómicos, mientras que a los electrones totales ( $16 e^-$ ) de la molécula los organizaremos en los orbitales moleculares.

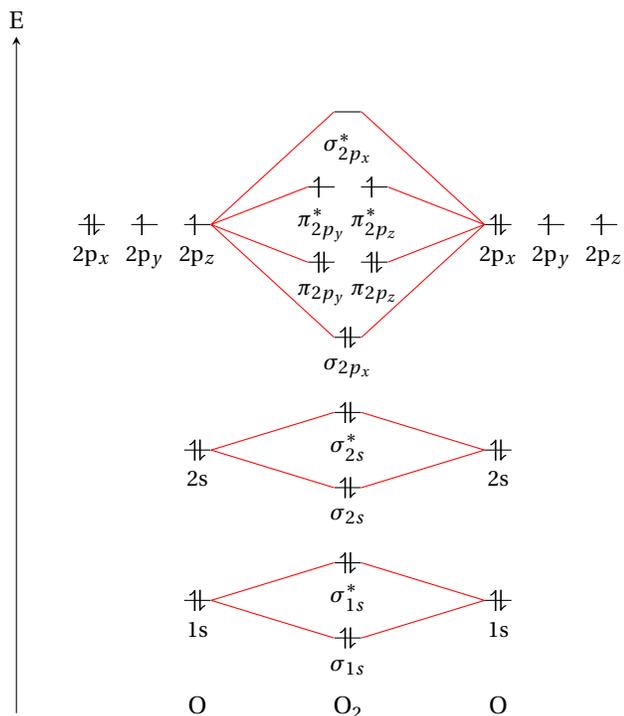


Diagrama 4. Diagrama de OM del O<sub>2</sub>.

#### Paso 4. Conteo de electrones de enlace y de antienlace.

En los diagramas de orbitales moleculares, a los orbitales de antienlace se les coloca un asterisco (\*) para diferenciarlos de los orbitales de enlace. Naturalmente, los electrones contenidos en los orbitales de antienlace se conocen como electrones de antienlace y los electrones ubicados en los orbitales de enlace, como electrones de enlace.

Cabe mencionar que los orbitales de enlace y de antienlace pueden ser orbitales  $\sigma$  o  $\pi$ . En un orbital molecular  $\sigma$  (de enlace o de antienlace) la densidad electrónica se concentra de forma simétrica en torno a la línea internuclear de los átomos que se enlazan. Dos electrones en un orbital molecular  $\sigma$  forman un enlace  $\sigma$ .

En un orbital molecular  $\pi$  (de enlace o de antienlace), la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan. Dos electrones en un orbital molecular  $\pi$  forman un enlace  $\pi$ .

Veamos cuántos electrones de enlace y de antienlace tienen las moléculas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

En el caso del N<sub>2</sub> (diagrama 3), 10 electrones ocupan orbitales de enlace  $\sigma_{1s}$ ,  $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{1s}$ ,  $\pi_{2py}$ ,  $\pi_{2pz}$  y  $\sigma_{2px}$ , y 4 electrones se distribuyen en los orbitales de antienlace  $\sigma_{1s}^*$  y  $\sigma_{2s}^*$ . Por tanto, la molécula diatómica de nitrógeno se compone de 10  $e^-$  de enlace y 4  $e^-$  de antienlace.

En el caso del O<sub>2</sub> (diagrama 4), 10 electrones ocupan orbitales de enlace  $\sigma_{1s}$ ,  $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{1s}$ ,  $\pi_{2py}$ ,  $\pi_{2pz}$  y  $\sigma_{2px}$ , y 6 electrones

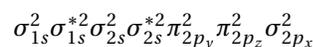
se distribuyen en los orbitales de antienlace  $\sigma_{1s}^*$ ,  $\sigma_{2s}^*$ ,  $\pi_{2py}^*$  y  $\pi_{2pz}^*$ . Por tanto, la molécula diatómica de oxígeno se compone de 10  $e^-$  de enlace y 6  $e^-$  de antienlace.

2. Escribe la configuración electrónica de las moléculas diatómicas homonucleares del problema 1.

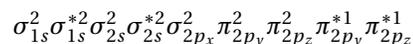
#### ➤ Solución

Por analogía con las configuraciones electrónicas atómicas, las configuraciones electrónicas moleculares también las escribiremos con superíndices para indicar la ocupación de electrones en el orbital molecular que corresponde. Naturalmente, la configuración electrónica correcta de una molécula se escribe en orden de energía creciente (de acuerdo con su diagrama de orbitales moleculares).

Entonces, la configuración electrónica del N<sub>2</sub> es:



Y la configuración electrónica del O<sub>2</sub> es:



3. Determina si las moléculas diatómicas homonucleares del problema 1 tienen un enlace sencillo, doble o triple.

#### ➤ Solución

La estabilidad de un enlace covalente y otras propiedades se relacionan con su orden de enlace. De acuerdo con la ecuación 1, tomamos la mitad de la diferencia de electrones de enlace menos los electrones de antienlace porque se considera que los enlaces se forman por pares de electrones. Un orden de enlace de 1 representa un enlace sencillo, un orden de enlace de 2 representa un enlace doble y un orden de enlace de 3 representa un enlace triple<sup>12</sup>.

Calculemos el orden de enlace del N<sub>2</sub> y del O<sub>2</sub> para determinar qué tipo de enlace une a sus átomos.

$$OE_{N_2} = \frac{1}{2} (10 e^- - 4 e^-) = 3$$

$$OE_{O_2} = \frac{1}{2} (10 e^- - 6 e^-) = 2$$

De acuerdo con lo anterior, el N<sub>2</sub> tiene un enlace triple y el O<sub>2</sub> tiene un enlace doble.



4. Responde lo que se pide para las moléculas diatómicas homonucleares del problema 1.

<sup>1</sup>También existen órdenes de enlace fraccionales en especies que contienen un número impar de electrones.

<sup>2</sup>Un orden de enlace igual a cero significa que la molécula tiene el mismo número de electrones de enlace (más estable que en los átomos separados) y de no enlace (menos estable que en los átomos separados). Tal molécula no sería más estable que los átomos separados, por lo que no existiría.

- (a) ¿Qué molécula es más estable?
- (b) ¿Qué molécula tiene menor longitud de enlace?
- (c) ¿Qué molécula tiene mayor entalpía de enlace?

#### ➤ Solución

Como se comentó en la solución del problema anterior, el orden de enlace se relaciona con diversas propiedades de las moléculas o iones, como la entalpía de enlace, la longitud de enlace e incluso la estabilidad. Por ello, usaremos el orden de enlace como un criterio para diferenciar entre las propiedades que se mencionan.

Cuanto mayor sea el orden de enlace de una molécula o ion, más estable será. Del mismo modo, para un enlace dado, cuanto mayor es el orden de enlace, más corta es la longitud de enlace y mayor es la entalpía de enlace<sup>3</sup>.

Por tanto, el  $N_2$  (OE = 3) es más estable que el  $O_2$  (OE = 2); el  $N_2$  tiene menor longitud de enlace que el  $O_2$ ; el  $N_2$  tiene mayor entalpía de enlace que el  $O_2$ .

#### 5. Traza los diagramas de orbitales moleculares de los iones

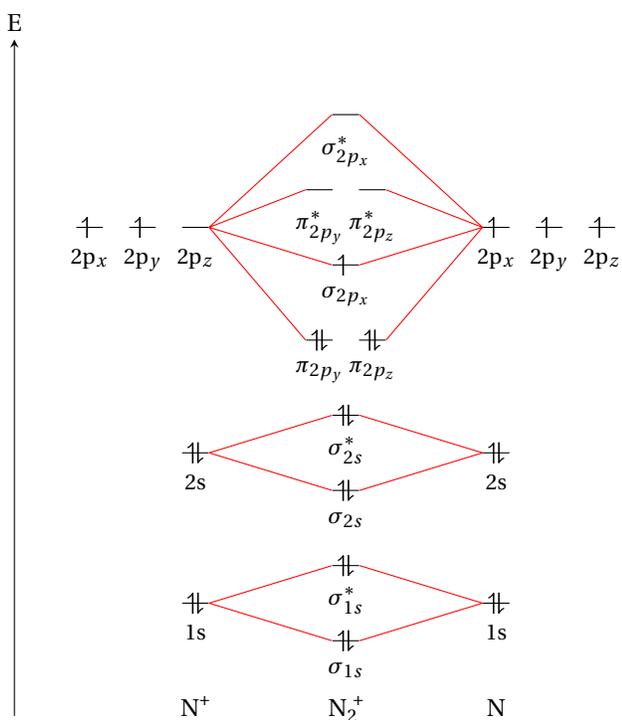


Diagrama 5. Diagrama de OM del  $N_2^+$ .

$N_2^+$  y  $N_2^-$ , y clasifícalos como paramagnéticos y diamagnéticos, junto al  $N_2$ .

#### ➤ Solución

En el problema 1 vimos que el diagrama 1 corresponde con la molécula de  $N_2$  y que ese mismo diagrama se ajusta con sus iones. Por tanto, también asignaremos el diagrama 1 a los iones  $N_2^+$  y  $N_2^-$ .

Construiremos los diagramas de niveles de energía de los iones de la misma forma que lo hicimos con la molécula neutra. Sin embargo, en la parte que corresponde con los orbitales atómicos, distribuiremos los electrones de los iones  $N^+$  y  $N^-$ , según sea el caso y sin importar si es del lado izquierdo o derecho del diagrama.

El  $N_2$  (diagrama 3) tiene todos sus electrones apareados, por lo que es débilmente repelido por un campo magnético y se considera diamagnético. En cambio, los iones  $N_2^+$  (diagrama 5) y  $N_2^-$  (diagrama 6) tienen al menos un electrón desapareado, lo que ocasiona que sean atraídos hacia un campo magnético y se consideren paramagnéticos.

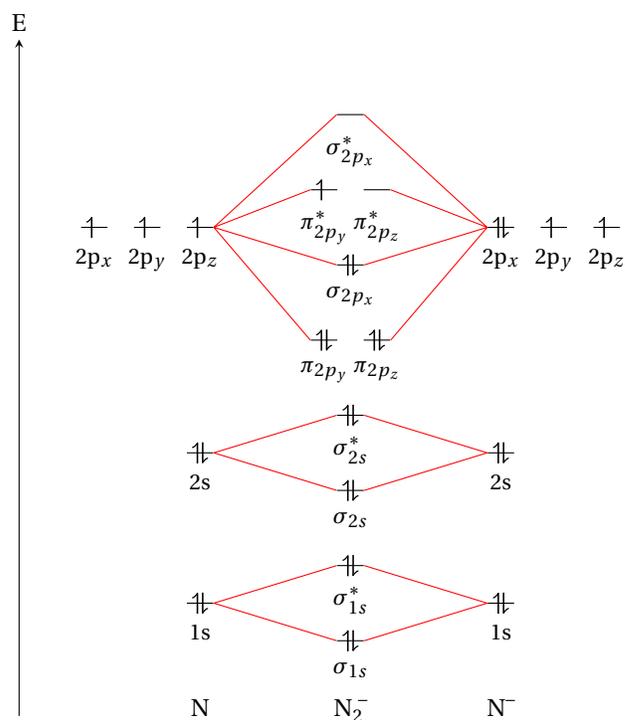


Diagrama 6. Diagrama de OM del  $N_2^-$ .

#### Recursos adicionales

1. Bolívar, G. (s.f). Teoría del orbital molecular [Web]. Disponible en [www.edutics.mx/GME](http://www.edutics.mx/GME).
2. González, M. (agosto, 2010). Orden de enlace [Entrada de blog]. Disponible en [www.edutics.mx/GMR](http://www.edutics.mx/GMR).
3. Universidad de Alcalá. (s.f.). Orbitales moleculares [PDF]. Disponible en [www.edutics.mx/GMb](http://www.edutics.mx/GMb).
4. Universidad Nacional Autónoma de México. (s.f.). Teoría de orbitales moleculares [PDF]. Disponible en [www.edutics.mx/GMa](http://www.edutics.mx/GMa).
5. Universidad de Valencia. (s.f). Modelo del orbital molecular [Web]. Disponible en [www.edutics.mx/GMD](http://www.edutics.mx/GMD).

<sup>3</sup>La energía de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces.