

# 3 La forma de las moléculas

- 3.1 La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR)
- 3.2 Las moléculas polares
- 3.3 La descripción mecano-cuántica del enlace químico
- 3.4 La teoría del enlace de valencia (TEV)
- 3.5 La teoría de los orbitales moleculares (TOM)

## 3.1 La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR)

A diferencia del enlace iónico, el enlace covalente es *direccional*. La forma de una molécula explica una parte esencial de sus propiedades. La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR) hace una simple adición a las ideas de Lewis que permite prever la forma de una molécula dada: “Los pares electrónicos se repelen unos a otros, por lo que se sitúan lo más alejados posible entre sí”.

**Moléculas sin pares solitarios.** La VSEPR predice las siguientes formas de moléculas:

<i>Molécula</i>	<i>Estructura de Lewis</i>	<i>Pares electrónicos</i>	<i>Geometría molecular</i>
<b>BeCl<sub>2</sub></b>		<b>2</b>	lineal
<b>BF<sub>3</sub></b>		<b>3</b>	triangular plana
<b>CH<sub>4</sub></b>		<b>4</b>	tetraédrica
<b>PCl<sub>5</sub></b>		<b>5</b>	bipirámide trigonal
<b>SF<sub>6</sub></b>		<b>6</b>	octaédrica

**Moléculas con pares solitarios.** Para los pares solitarios se sigue el mismo esquema que para los pares de enlace. Ahora bien, la forma de una molécula viene dada por la disposición de los átomos alrededor del átomo central, por lo que los pares solitarios son, desde ese punto de vista, transparentes. Por otra parte, los pares solitarios ocupan un espacio mayor y más cercano al átomo que los pares de enlace, pues mientras aquellos son atraídos por un único núcleo éstos lo son por dos. Para disminuir las repulsiones, los ángulos tienen que ser mayores alrededor de los pares solitarios y decrecer en el orden (PS,PS) > (PS,PE) > (PE,PE) [PE = par de enlace, PS = par solitario]. En una molécula con pares solitarios de geometría electrónica tetraédrica, los ángulos no son iguales a 109,5°, sino que son mayores en torno a los pares solitarios y, por tanto, menores entre pares de enlace. Así, el ángulo H–N–H es de 107° en NH<sub>3</sub> y el H–O–H es de 105° en H<sub>2</sub>O.

En una bipirámide trigonal, los tres vértices situados en el plano ecuatorial no son equivalentes con los dos situados en los ápices. Un vértice ecuatorial tiene como vecinos más próximos dos ecuatoriales a

120° y dos axiales a 90°, mientras que uno apical tiene tres vecinos próximos a 90°. Al haber más espacio en las posiciones ecuatoriales, los pares solitarios ocupan preferentemente estas posiciones. Por la misma razón, en un octaedro dos pares solitarios se colocan en posiciones opuestas.

<i>Mol.</i>	<i>Est. de Lewis</i>	<i>PE</i> <i>PS</i> <i>P</i>	<i>Geometría electrónica</i>	<i>Geometría Molecular</i>
<b>SnCl<sub>2</sub></b>		2 1 3	triangular plana	angular
<b>NH<sub>3</sub></b>		3 1 4	tetraédrica	pirámide trigonal
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2 2 4	tetraédrica	angular
<b>SF<sub>4</sub></b>		4 1 5	bipirámide trigonal	tetraedro deformado o balancín
<b>ClF<sub>3</sub></b>		3 2 5	bipirámide trigonal	forma de T
<b>I<sub>3</sub><sup>-</sup></b>		2 3 5	bipirámide trigonal	lineal
<b>BrF<sub>5</sub></b>		5 1 6	octaédrica	pirámide cuadrada
<b>XeF<sub>4</sub></b>		4 2 6	octaédrica	plano-cuadrada

**Moléculas con sustituyentes de distinta electronegatividad** Un sustituyente electronegativo retira densidad electrónica del átomo central de forma que el par de enlace ocupa más espacio en torno al átomo sustituyente que en torno al central. Cuanto más electronegativo sea el sustituyente, menor es el espacio que ocupa el par electrónico en el átomo central y, en consecuencia, los ángulos entre enlaces a átomos muy electronegativos son menores que a átomos menos electronegativos. Por ejemplo, el ángulo X-P-X es de 97,8° en PF<sub>3</sub>, 100,3° en PCl<sub>3</sub> y 101,0° en PBr<sub>3</sub>.

**Moléculas con enlaces múltiples.** En un enlace doble o triple, los dos o tres pares de enlace se encuentran en el espacio situado entre los dos átomos que enlazan. Una forma conveniente de abordar un enlace múltiple es considerar que ocupa una única zona del espacio y tratarlo como uno sencillo. Ahora bien, un enlace múltiple ocupa más espacio y, tal como pasa con los pares solitarios, los ángulos de enlace en su torno son mayores y ocupan preferentemente las posiciones ecuatoriales de las bipirámides trigonales.

Molécula	Estructura de Lewis	Enlaces	PS	Geometría molecular
CO <sub>2</sub>		2	0	lineal
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		3	0	triangular plana
SOF <sub>4</sub>		5	0	bipirámide trigonal
XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		4	1	balancín

### 3.2 Las moléculas polares

Una de las propiedades que depende de la forma de una molécula es su *polaridad*. Una *molécula polar* es una molécula con un momento dipolar eléctrico no nulo. Es importante diferenciar entre *enlace polar* y *molécula polar*. En algunas moléculas, la suma de los momentos dipolares de los enlaces puede ser nula, dando lugar a una molécula no polar.

Algunas moléculas apolares		Cl $\leftrightarrow$ Be $\leftrightarrow$ Cl	O $\leftrightarrow$ C $\leftrightarrow$ O	
Algunas moléculas polares				

### 3.3 La descripción mecano-cuántica del enlace químico

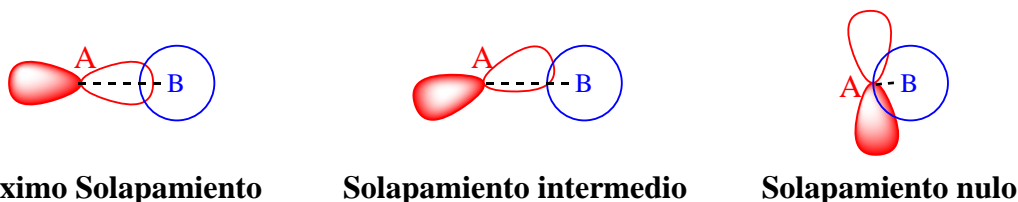
La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger es imposible para moléculas polielectrónicas, por lo se precisa realizar algunas aproximaciones. Estas aproximaciones se basan en dos modelos alternativos.

La *teoría del enlace de valencia* construye la función de onda de la molécula vista como un conjunto de pares electrónicos *localizados* en un átomo o entre dos átomos. Se trata de la versión mecano-cuántica de las ideas de Lewis y comparte con ellas conceptos como la resonancia.

La *teoría de los orbitales moleculares* construye la función de onda de la molécula como un

conjunto de *orbitales moleculares deslocalizados* por toda la molécula.

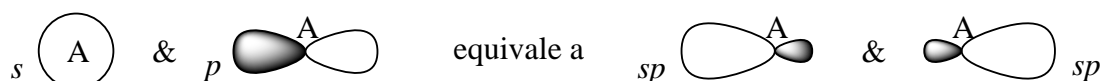
En ambas teorías, el *solapamiento* de orbitales atómicos juega un papel fundamental. Cuando participan orbitales direccionales, el solapamiento depende de la dirección de interacción:



### 3.4 La teoría del enlace de valencia (TEV)

La teoría de enlace de valencia supone que un enlace entre dos átomos se forma por el solapamiento de dos orbitales, uno de cada átomo, si el total de electrones que ocupan ambos orbitales es de dos.

Un enlace óptimo exige un máximo solapamiento entre los orbitales participantes, por lo que cada átomo debe tener orbitales adecuados dirigidos hacia los otros átomos con los que se enlaza. A menudo esto no es así, y en la formación de un enlace no participa un orbital atómico puro sino una mezcla (*hibridación*) de orbitales atómicos adecuada para que los orbitales híbridos se encuentren orientados en las direcciones de enlace. Por ejemplo, en una molécula lineal como  $\text{BeCl}_2$ , los enlaces Be–Cl estarán previsiblemente formados por orbitales híbridos  $sp$  (50%  $s$ , 50%  $p$ ) del berilio:



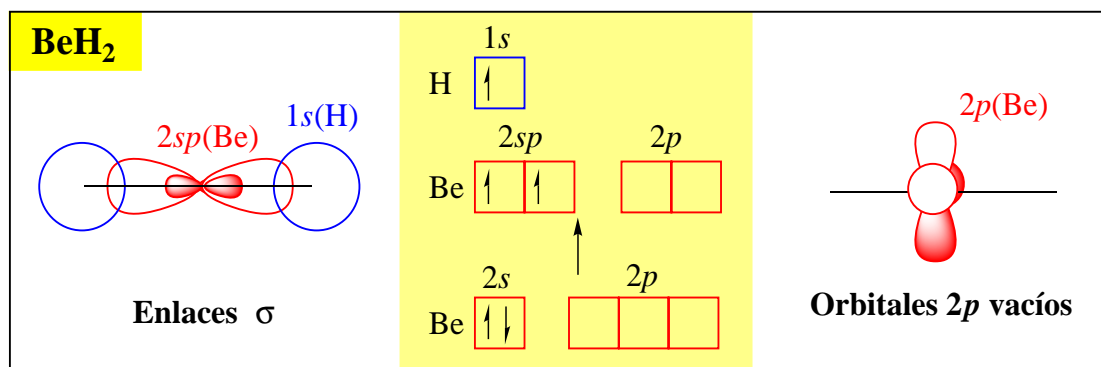
En la tabla 3.1, se da la hibridación necesaria para cada tipo de geometría. En los ejemplos, la hibridación dada es la de los orbitales del átomo central.

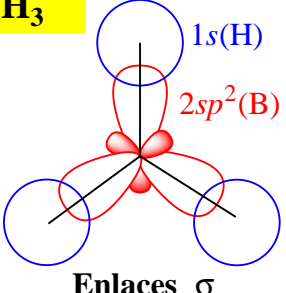
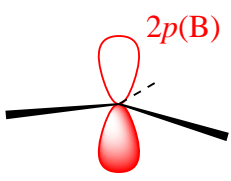
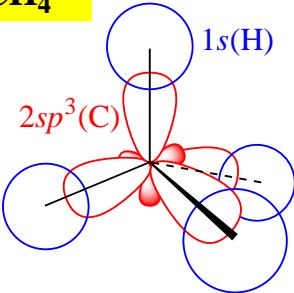
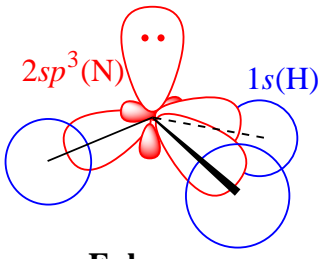
**Tabla 3.1. Hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica**

Geometría electrónica	Orbitales necesarios	Orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	$s + p$	$sp$	$\text{BeCl}_2$ , $\text{CO}_2$
Triangular plana	$s + p + p$	$sp^2$	$\text{BF}_3$ , $\text{SnCl}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$
Tetraedro	$s + p + p + p$	$sp^3$ (o $sd^3$ )	$\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	$sp^3d$ (o $spd^3$ )	$\text{PCl}_5$ , $\text{SF}_4$ , $\text{ClF}_3$ , $\text{I}_3^-$
Octaedro	$s + p + p + p + d + d$	$sp^3d^2$	$\text{SF}_6$ , $\text{BrF}_5$ , $\text{XeF}_4$

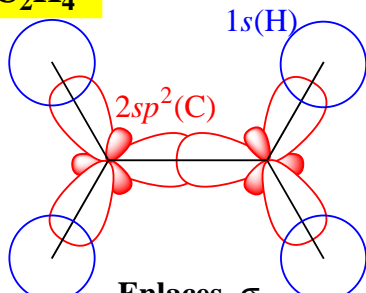
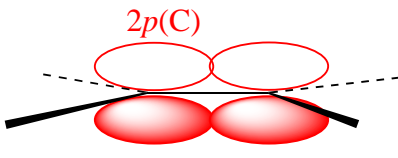
La energía de un orbital híbrido es la media aritmética de la de los orbitales mezclados. Es importante resaltar que la tabla anterior *predice* los orbitales híbridos que participarán en los enlaces a partir de la geometría de molécula (estimada por la VSEPR u obtenida experimentalmente), y no viceversa.

**Enlaces sencillos.** Se forman por solapamiento frontal de orbitales, llamado solapamiento  $\sigma$ .



<b>BH<sub>3</sub></b>  <b>Enlaces <math>\sigma</math></b>		 <b>Orbital 2p vacío</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>  <b>Enlaces <math>\sigma</math></b>		
<b>NH<sub>3</sub></b>  <b>Enlaces <math>\sigma</math></b>		

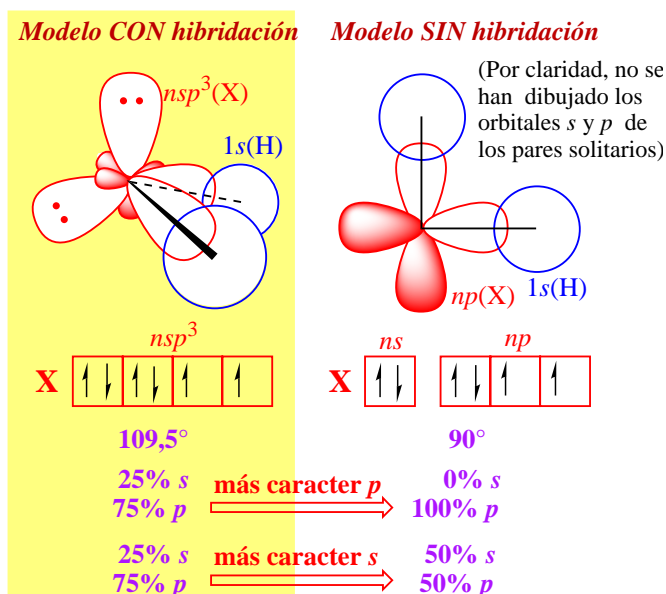
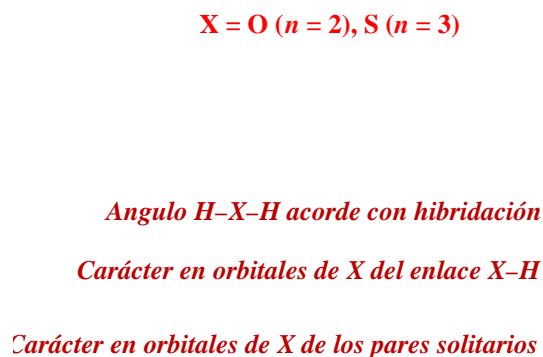
**Enlaces dobles y triples.** Sólo se puede formar un enlace entre dos átomos por solapamiento  $\sigma$ . En los enlaces múltiples, un enlace se forma por solapamiento frontal  $\sigma$  y el resto por solapamiento lateral  $\pi$ .

<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>  <b>Enlaces <math>\sigma</math></b>		 <b>Enlaces <math>\pi</math></b>
--	--	--

**Moléculas con direcciones de enlace no equivalentes.** En moléculas como el NH<sub>3</sub> o el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, todos los híbridos no tienen por qué ser exactamente iguales, ya que juegan papeles diferentes (en el NH<sub>3</sub>, 3 sirven para enlazar N con H y otro aloja un par solitario; en el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, dos enlazarán C con H y otro C con C). En dichos casos se pueden esperar separaciones de la hibridación prevista. Para el H<sub>2</sub>O o el H<sub>2</sub>S, podemos pensar en dos modelos extremos (ver figura 3.1). Posiblemente el modelo con hibridación sea más real para el H<sub>2</sub>O, ya que H–O–H = 104°, y el modelo sin hibridación lo sea para el H<sub>2</sub>S, ya que H–S–H = 92°. Sólo mediante el *cálculo mecano-cuántico* correspondiente se podría confirmar esa previsión.

**Hibridación y electronegatividad.** Recordemos (ver tema 2) que la capacidad de un átomo para atraer los

**Figura 3.1.** Dos modelos para el enlace X–H en el agua y en el sulfuro de hidrógeno.

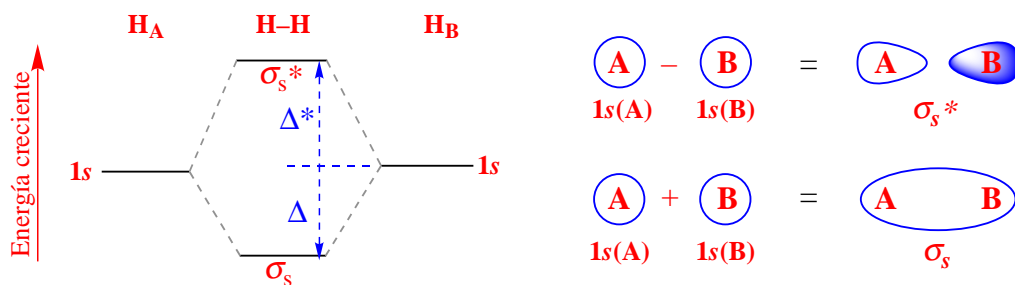


electrones de un enlace covalente puede ser modificada por varios factores, de manera que la electronegatividad de un átomo es mayor cuanto mayor es su estado de oxidación y cuanto mayor es el carácter s del orbital híbrido que participa en el enlace.

### 3.5 La teoría de los orbitales moleculares

Muchas moléculas no son descritas correctamente mediante la teoría de Lewis. Un ejemplo es el diborano ( $B_2H_6$ ) que es un *compuesto electro-deficiente*: no hay suficientes electrones de valencia para poder asignarle una estructura de Lewis. Otro ejemplo es el  $O_2$  que es paramagnético, mientras que la teoría de Lewis prevee que sea diamagnético.

**Orbitales enlazantes y antienlazantes.** En la teoría de orbitales moleculares, los orbitales atómicos al solapar forman orbitales moleculares. Dos orbitales atómicos solapan dando un *orbital molecular enlazante* y otro *antienlazante*. En un orbital enlazante, los electrones que lo ocupan tienen una alta probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado estabiliza la molécula. En un orbital antienlazante, los electrones que lo ocupan tienen una baja probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado desestabiliza la molécula. En un *diagrama de interacción* (fig. 3.2) se muestran los niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares, así como los orbitales atómicos que contribuyen a cada orbital molecular.



**Figura 3.2.** Diagrama de interacción para la molécula de hidrógeno.

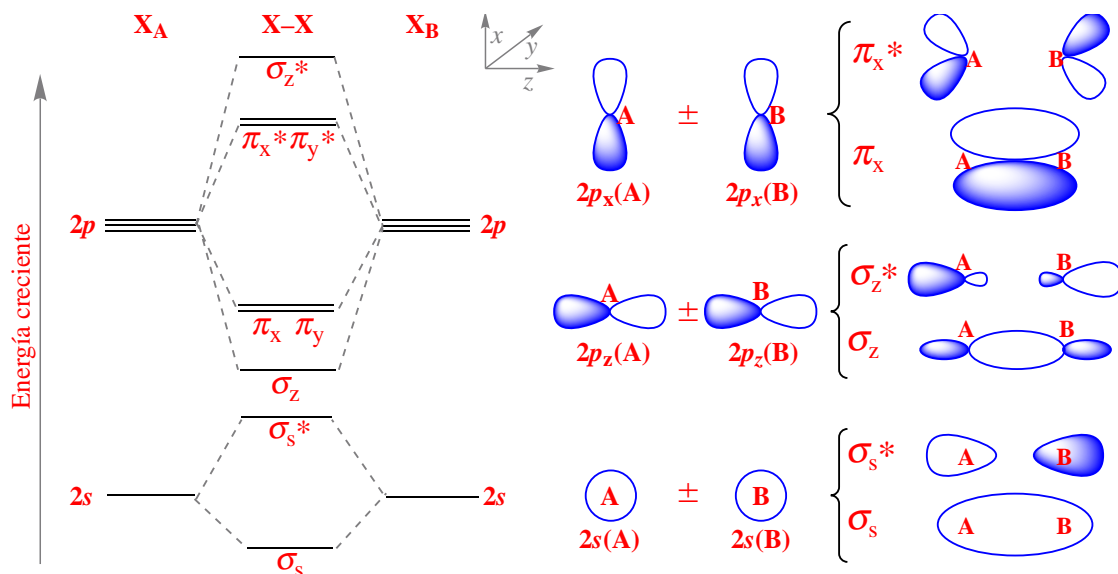
Como  $\Delta < \Delta^*$ , las interacciones entre 2 orbitales son estabilizadoras si son a 2 electrones y desestabilizadoras si son a 4 electrones. El *orden de enlace* es igual a

(número de electrones en orbitales enlazantes – número de electrones en orbitales antienlazantes)/2.

La interacción entre dos orbitales atómicos es mayor cuanto mayor sea su solapamiento y menor su diferencia de energía.

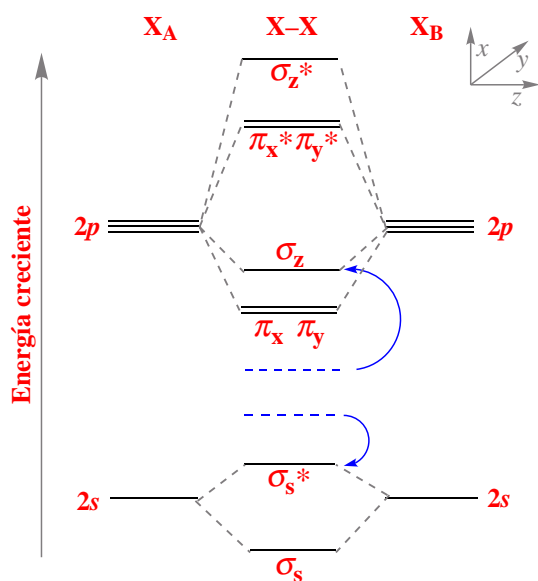
**Diagramas de interacción para moléculas homodiatómicas del segundo período.** (Figura 3.3). El diagrama de la figura 3.3 es cualitativamente correcto sólo cuando se puede despreciar la interacción

entre el orbital  $2s$  de un átomo y el  $2p_z$  del otro. Si dicha interacción no es despreciable, los orbitales moleculares  $\sigma_s$  y  $\sigma_z$  se mezclan entre sí. El resultado de su mezcla es, de acuerdo a una propiedad general de la mecánica cuántica, un alejamiento de sus energías: el orbital  $\sigma_s$  refuerza su carácter enlazante, disminuyendo algo su energía, mientras que el orbital  $\sigma_z$  pierde carácter enlazante, aumentando su energía. Lo mismo ocurre con los orbitales  $\sigma_s^*$  y  $\sigma_z^*$ . El resultado puede ser un cambio en el diagrama cualitativo tal como se muestra en el diagrama de la figura 3.4. Esta mezcla en la TOM entre  $2s$  y  $2p_z$  es equivalente a la hibridación  $s-p$  en la TEV.

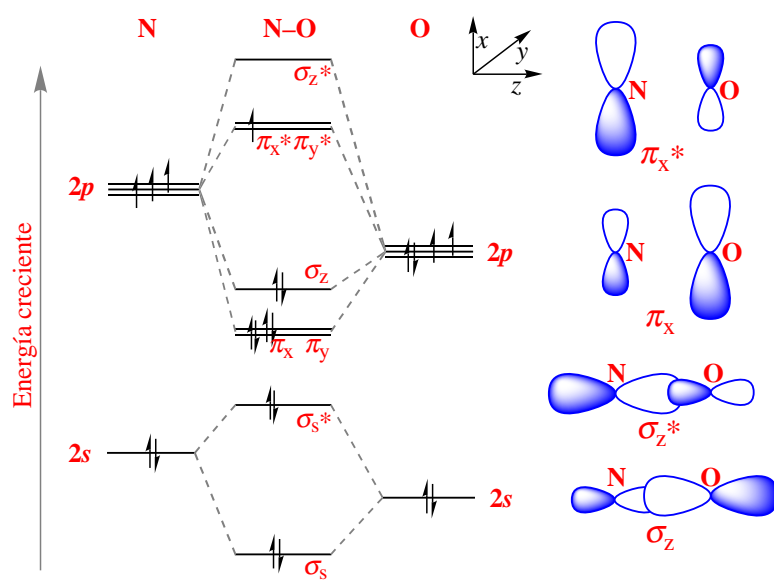


**Figura 3.3.** Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital  $2s$  de un átomo con el  $2p_z$  del otro es pequeña.

**Diagramas de interacción para moléculas heterodiatómicas.** (Ver figura 3.5) El átomo más electronegativo (el oxígeno en este caso) tiene los orbitales más bajos en energía. Los orbitales moleculares enlazantes tienen más participación de los orbitales atómicos del oxígeno, pues están más próximos en energía, que del nitrógeno (matemáticamente  $\psi_{\sigma_z} = a\psi_{pz}(N) + b\psi_{pz}(O)$ , donde  $a < b$ ) y los antienlazantes del nitrógeno ( $\psi_{\sigma_z^*} = b\psi_{pz}(N) - a\psi_{pz}(O)$ , donde  $a < b$ ). Por ello, los orbitales enlazantes están más localizados sobre el oxígeno y los antienlazantes sobre el nitrógeno. Como hay más orbitales en-



**Figura 3.4.** Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital  $2s$  de un átomo con el  $2p_z$  del otro es grande.



**Figura 3.5.** Diagrama de interacción para la molécula NO.



lazantes llenos que antienlazantes llenos, el resultado es que la densidad electrónica total está más localizada sobre el oxígeno.

## Bibliografía

Atkins, págs. 319–349; Whitten, págs. 177–222; Butler, págs. 68–91; Shriver, págs. 42–47; 58–72; Sharpe, págs. 97–135.

## Bibliografía complementaria

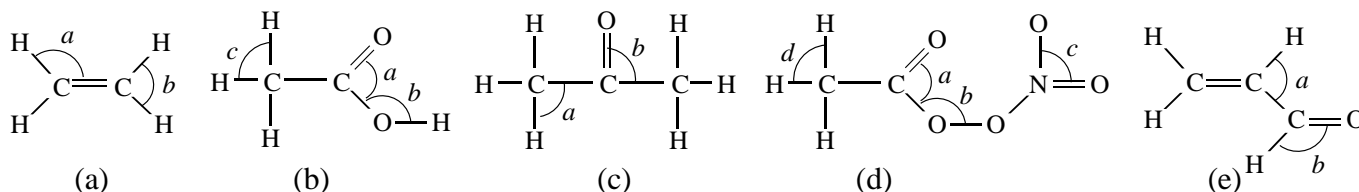
- 1 H. Weyl, “Simetría”, McGraw–Hill, Madrid, **1990**, 130 páginas.
- 2 P. W. Atkins, “Molecules”, W. H. Freeman and Company, New York, **1987**, 197 páginas.

## Seminarios

### teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia

Ejercicios interactivos en la página Web <http://www2.alcala.es/edejesus/interactivos/inicio.htm>

- 3.1 Predice la forma de cada una de las siguientes moléculas:  
a)  $\text{BeCl}_2$ , b)  $\text{CS}_2$ , c)  $\text{SO}_3$ , d)  $\text{ICl}_3$ , e)  $\text{BF}_3$ , f)  $\text{CBr}_4$ , g)  $\text{SiH}_4$ , h)  $\text{NCl}_3$ , i)  $\text{SeF}_6$ , j)  $\text{PF}_3$ , k)  $\text{SF}_2$ , l)  $\text{XeO}_3$ , m)  $\text{SO}_2$ , n)  $\text{SF}_6$ , o)  $\text{ClO}_2$ , p)  $\text{IF}_5$ , q)  $\text{OF}_2$ , r)  $\text{H}_2\text{Te}$ , s)  $\text{N}_2\text{F}_2$ , t)  $\text{POBr}_3$ .
- 3.2 Predice la forma de cada uno de los siguientes iones:  
a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ , b)  $\text{ClO}_2^-$ , c)  $\text{NO}_2^-$ , d)  $\text{SO}_3^{2-}$ , e)  $\text{NH}_4^+$ , f)  $\text{SO}_4^{2-}$ , g)  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- 3.3 Predice la forma alrededor del átomo escrito en *cursiva*:  
a)  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ , b)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , c)  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ , d)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ , e)  $\text{HC}\equiv\text{C—CH=CH}_2$ .
- 3.4 Estima el valor de los ángulos de enlace marcados con un arco y una letra minúscula:

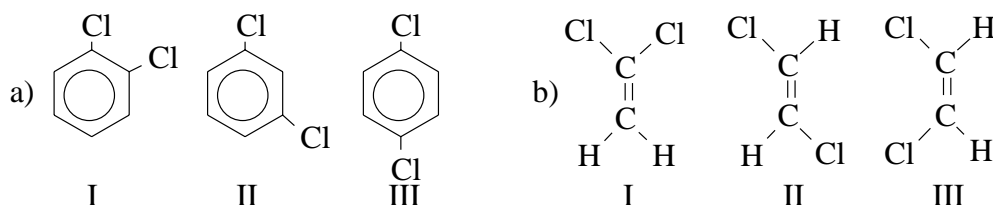


- 3.5 Para cada ion o molécula, di un átomo A de los grupos principales para el que se correspondan la fórmula y la estructura:  
a)  $[\text{AH}_3]$  triangular plana    b)  $[\text{AH}_3]$  piramidal    c)  $[\text{AH}_3]^-$  piramidal    d)  $[\text{AH}_4]^-$  tetraédrica  
e)  $[\text{AH}_4]^{2-}$  tetraédrica    f)  $[\text{AH}_2]$  lineal    g)  $[\text{AH}_2]$  angular
- 3.6 Contrariamente a lo que predice la VSEPR, en el  $\text{Li}_2\text{O}$ , la disposición de los dos litios con respecto al oxígeno es lineal. Busca una explicación a este hecho, teniendo en cuenta el modelo de enlace en el que se basa esta teoría.
- 3.7 Para la molécula  $\text{F}_2\text{C=O}$ , ¿el ángulo FCF es mayor o menor que el FCO?
- 3.8 Compara los ángulos de enlace que se predicen para los siguientes pares de moléculas:  
a)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , b)  $\text{OF}_2$ ,  $\text{OCl}_2$ , c)  $\text{OF}_2$ ,  $\text{OH}_2$ , d)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ , e)  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ .

### polaridad de las moléculas

- 3.9 ¿Cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que tengan momento dipolar?:  
a)  $\text{H}_2$ , b)  $\text{O}_2$ , c)  $\text{HI}$ , d)  $\text{HF}$ .
- 3.10 Predice si serán o no polares las siguientes moléculas:  
a)  $\text{ICl}$ , b)  $\text{H}_2\text{S}$ , c)  $\text{CH}_4$ , d)  $\text{PCl}_3$ , e)  $\text{HgCl}_2$ , f)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , g)  $\text{HCHO}$  (formaldehído).
- 3.11 Ordena los siguientes isómeros de mayor a menor momento dipolar, indicando cuáles no son polares:





### hibridación

3.12 Para las siguientes moléculas y iones, escribe una estructura de Lewis razonable (o más de una, si crees que mediante la resonancia de ellas se mejora la descripción de la molécula), cuenta el número de electrones del átomo central, propón una estructura (en base a la VSEPR), y estima la hibridación previsible que tienen los orbitales atómicos del átomo central.

a)  $\text{SF}_4$ , b)  $\text{SF}_6$ , c)  $\text{ICl}_4^-$ , d)  $\text{O}_3$ , e)  $\text{CO}_3^{2-}$ .

3.13 Indica la geometría de la molécula, la hibridación más probable para los orbitales atómicos de valencia del átomo central y la polaridad de cada una de las siguientes moléculas:

a)  $\text{CS}_2$ , b)  $\text{CBr}_4$ , c)  $\text{H}_2\text{Te}$ , d)  $\text{SiH}_4$ , e)  $\text{OF}_2$ , f)  $\text{SF}_2$ , g)  $\text{BF}_3$ , h)  $\text{XeOF}_4$ .

3.14 Señala la hibridación de cada átomo de carbono en las siguientes moléculas:

a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ , b)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ , c)  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ , d)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , e)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , f)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (benceno), g)  $\text{HCHO}$  (formaldehído).

3.15 ¿Cuál es la geometría de los entornos de cada uno de los átomos del ácido acético ( $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ )? ¿Cuál es la hibridación de los orbitales atómicos de cada uno de los átomos? ¿Qué enlace carbono-oxígeno será más largo?

3.16 Da la composición de cada uno de los enlaces de cada molécula en la forma, por ejemplo, ( $\text{Csp}$ ,  $\text{H}1s$ ):

a)  $\text{C}_2\text{H}_6$ , b)  $\text{C}_2\text{H}_2$ , c)  $\text{HCN}$ , d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , e)  $\text{NO}_3^-$ .

3.17 En el etileno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) los cuatro hidrógenos están en el mismo plano. Explica si la VSEPR y la TEV justifican dicha observación experimental.

3.18 Describe el enlace en las moléculas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , de acuerdo a la teoría de enlace de valencia. ¿Qué diferencias pueden señalarse entre ellas?

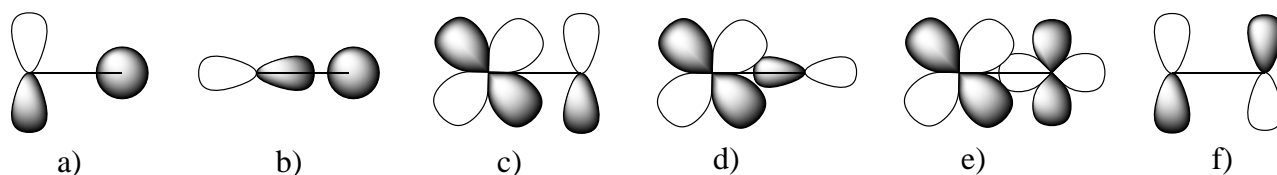
3.19 La adición de cierto carácter  $d$  a un orbital híbrido, ¿aumenta o disminuye la electronegatividad del átomo?

3.20 Calcula cualitativamente el carácter  $s$  del orbital híbrido que el átomo de carbono emplea en los orbitales que están dirigidos hacia los átomos de H y F, en los siguientes compuestos:

Compuesto	Ángulo H-C-H	Ángulo F-C-F
$\text{CH}_3\text{F}$	110–112°	
$\text{CH}_2\text{F}_2$	119±0,4°	108,3±0,1°
$\text{CHF}_3$		108,8±0,75°

### solapamiento

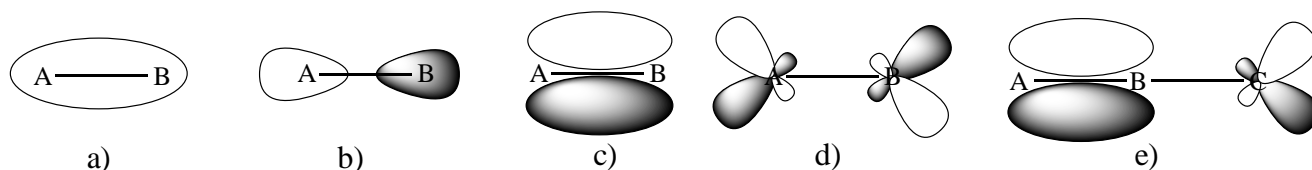
3.21 ¿Cuáles de los siguientes orbitales atómicos situados sobre átomos diferentes en la geometría representada solapan entre sí?



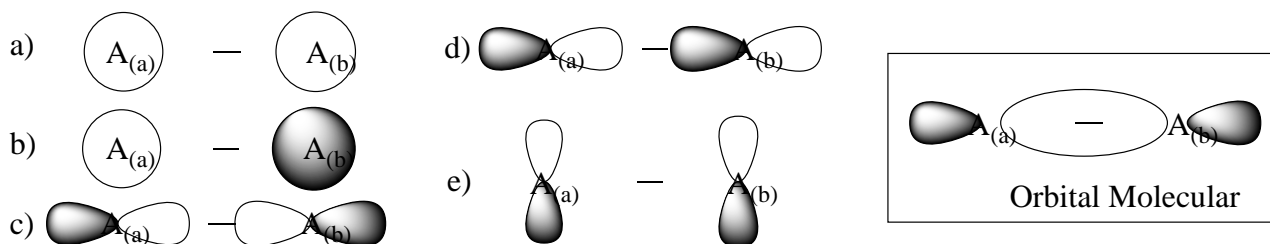
3.22 Di cuando el solapamiento de los siguientes orbitales situados en átomos vecinos producirá un enlace  $\sigma$  y cuando  $\pi$ . El eje  $z$  es el que une los dos átomos.

a) ( $1s$ ,  $1s$ ), b) ( $2p_z$ ,  $2p_z$ ), c) ( $2p_x$ ,  $2p_x$ ), d) ( $2s$ ,  $2p_z$ ), e) ( $3d_{z^2}$ ,  $3d_{z^2}$ )

3.23 ¿Cuáles de los siguientes orbitales moleculares son enlazantes y cuáles antienlazantes? ¿Cuáles son  $\sigma$  y cuáles  $\pi$ ?



3.24 ¿Cuál de las siguientes combinaciones de los átomos  $A_{(a)}$  y  $A_{(b)}$  debe conducir al orbital molecular representado en la figura? ¿Es un orbital enlazante o antienlazante? ¿Qué combinación debe conducir al correspondiente orbital antienlazante?



3.25 ¿Cuál es el orden de enlace del catión  $Cl_2^+$ ? ¿Sería su energía de enlace mayor o menor que la del  $Cl_2$ ? ¿Es paramagnético?

3.26 Escribe las configuraciones electrónicas moleculares para las especies  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2$  y  $O_2^+$ .

a) Diferencia las que sean diamagnéticas de las que sean paramagnéticas.

b) Ordénalas de mayor a menor distancia de enlace.

c) Ordénalas de menor a mayor energía de enlace.

3.27 ¿Cuál de los siguientes procesos endotérmicos debe tener mayor entalpía?

a)  $O_2^-(g) \rightarrow O^-(g) + O(g)$ ; b)  $O_2(g) \rightarrow O(g) + O(g)$ ; c)  $O_2^+(g) \rightarrow O^+(g) + O(g)$

3.28 ¿Podrían existir las siguientes moléculas (aplica la teoría que consideres más adecuada)?

a)  $He_2^{2+}$ , b)  $C_2$ , c)  $Ne_2$ , d)  $F_2$ , e)  $F_2^+$ .

3.29 ¿Cuál de las siguientes especies debe tener el enlace más largo?

a)  $CN^+$ , b)  $CN$ , c)  $CN^-$ .

3.30 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son paramagnéticas? (aplica la teoría que consideres más adecuada):

a)  $CO$ , b)  $Cl_2$ , c)  $NO$ , d)  $N_2$ , e)  $BN$ , f)  $NO^-$ .

3.31 La figura siguiente representa el diagrama de interacción para el fluoruro de hidrógeno. Contesta a las siguientes preguntas empleando únicamente la información aportada por el diagrama.

a) ¿Qué interpretación en términos de electronegatividad puedes dar al hecho de que los orbitales del flúor tengan menor energía que los del hidrógeno?

b) ¿Por qué son no enlazantes los orbitales moleculares procedentes de los orbitales atómicos  $2p_x$  y  $2p_y$  del flúor?

c) ¿Por qué el orbital  $2s$  del flúor no interacciona con el  $1s$  del hidrógeno y, en cambio, si lo hace el  $2p_z$ ?

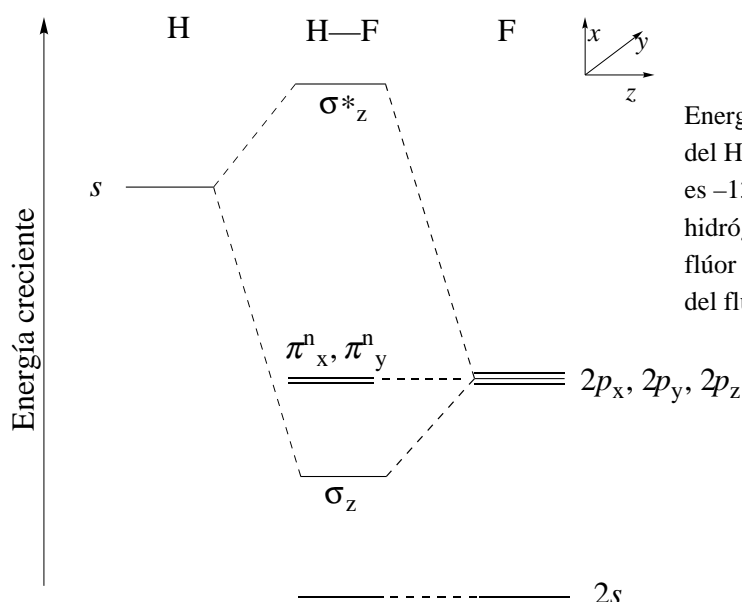
d) Coloca los electrones adecuados en el diagrama.

e) ¿Cuál es el orden de enlace?

f) ¿Cómo es la forma aproximada del orbital enlazante? ¿De qué orbitales atómicos procede?

g) ¿Es el enlace  $H-F$  un enlace covalente puro?

h) ¿Quién tendrá la carga parcial negativa?

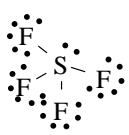
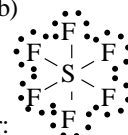
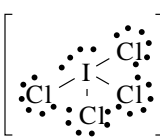
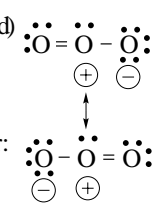
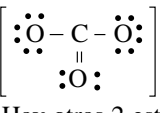


Energías relativas de los orbitales atómicos y moleculares del HF. La energía del electrón 1s del átomo de hidrógeno es  $-1310 \text{ kJ mol}^{-1}$  (la primera entalpía de ionización del hidrógeno es  $+1310 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y la de los orbitales 2p del flúor es  $-1682 \text{ kJ mol}^{-1}$  (la primera entalpía de ionización del flúor es  $+1682 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

- 3.32 Dibuja el diagrama de interacción para el LiH.
- 3.33 ¿Qué diferencias existen entre la teoría de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares al estudiar las moléculas de B<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub>?
- 3.34 Discute la existencia o no de las siguientes moléculas, clasificándolas por orden de estabilidad: H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub><sup>2-</sup> y H<sub>2</sub>.
- 3.35 Al tratar las moléculas de H<sub>2</sub> y de Li<sub>2</sub> por la teoría de orbitales moleculares resulta un orden de enlace 1, en ambos casos. Sin embargo, las distancias de enlace son 0,75 y 2,67 Å y las energías de enlace 431 y 105 kJ/mol, respectivamente. ¿Cuál de ellas es la más estable y por qué la diferencia existente entre las magnitudes dadas?
- 3.36 Estudia las moléculas A<sub>2</sub> para los halógenos según la teoría de orbitales moleculares. Justifica además la secuencia siguiente de energía de enlace F<sub>2</sub> < Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>.

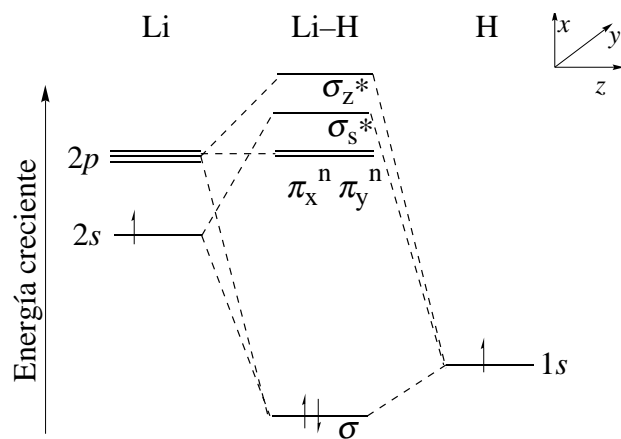
### Soluciones a los seminarios

- 3.1 Ver las estructuras de Lewis de estas moléculas en el seminario 4.17. Se da la geometría molecular y, entre paréntesis, la geometría electrónica cuando no coincide con la molecular: a) lineal; b) lineal; c) triangular plana; d) forma de T (bipirámide trigonal); e) triangular plana; f) tetraédrica; g) tetraédrica; h) pirámide trigonal (tetraédrica); i) octaédrica; j) pirámide trigonal (tetraédrica); k) angular (tetraédrica); l) pirámide trigonal (tetraédrica); m) angular (triangular plana); n) octaédrica; o) angular (tetraédrica); p) pirámide cuadrada (octaédrica); q) angular (tetraédrica); r) angular (tetraédrica); s) angular (triangular plana); t) tetraédrica.
- 3.2 Se da la geometría molecular y, entre paréntesis, la geometría electrónica cuando no coincide con la molecular: a) pirámide trigonal (tetraédrica); b) angular (tetraédrica); c) angular (trigonal); d) piramidal (tetraédrica); e) tetraédrica; f) tetraédrica; g) tetraédrica.
- 3.3 a) tetraédrica; b) triangular plana; c) lineal; d) tetraédrica; e) lineal.
- 3.4 a) a ≈ 120°, b ≈ 120°; b) a ≈ 120°, b ≈ 109,5°, c ≈ 109,5°; c) a ≈ 109,5°, b ≈ 120°; d) a ≈ 120°, b ≈ 109,5°, c ≈ 120°; d) a ≈ 120°, b ≈ 109,5°, c ≈ 120°, d ≈ 109,5°; e) a ≈ 120°, b ≈ 120°.
- 3.5 a) elementos del grupo 13, b) grupo 15, c) grupo 14, d) grupo 13, e) grupo 2, f) grupo 2, g) grupos 14 y 16.
- 3.6 El enlace es predominantemente iónico y los iones de carga igual tienden a alejarse mutuamente.
- 3.7 Menor.
- 3.8 a) H–C–H > H–N–H (por par electrónico sobre N); b) F–O–F < Cl–O–Cl (F más electronegativo que Cl); c) F–O–F < H–O–H (F más electronegativo que H); d) H–N–H > F–N–F (F más electronegativo que H); e) H–P–H < H–N–H (N más electronegativo que P).
- 3.9 HI y HF.
- 3.10 Serán polares a), b), d), f) y g).
- 3.11 a) I > II > III (III no es polar); b) II no es polar.

- 3.12 a)  En torno al S hay 4 Pares de enlace y 1 Par solitario  
Geometría electrónica: Bipirámide trigonal  
Hibridación:  $dsp^3$   
Geometría molecular: tetraedro deformado
- b)  En torno al S hay 6 Pares de enlace  
Geometría electrónica: Octaédrica  
Hibridación:  $d^2sp^3$   
Geometría molecular: octaédrica
- c)  En torno al I hay 4 Pares de enlace y 2 Pares solitarios  
Geometría electrónica: Octaédrica  
Hibridación:  $d^2sp^3$   
Geometría molecular: plano-cuadrada
- d)  En torno al O central hay 2 Pares de enlace  $\sigma$  y 1 par solitario  
Geometría electrónica: Triangular plana  
Hibridación:  $sp^2$   
Geometría molecular: angular
- e)  En torno al C hay 3 Pares de enlace  $\sigma$  (y uno  $\pi$ )  
Geometría electrónica: Triangular plana  
Hibridación:  $sp^2$   
Geometría molecular: triangular plana  
Hay otras 2 est. resonantes de la misma energía.
- 3.13 (Entre paréntesis se indica la geometría electrónica cuando es distinta de la molecular). a) lineal,  $sp$ , no polar; b) tetraédrica,  $sp^3$ , no polar; c) angular (tetraédrica),  $sp^3$ , polar; d) tetraédrica,  $sp^3$ , no polar; e) angular (tetraédrica),  $sp^3$ , polar; f) angular (tetraédrica),  $sp^3$ , polar; g) triangular plana,  $sp^2$ , no polar; h) pirámide de base cuadrada (octaédrica),  $d^2sp^3$ , polar.
- 3.14 a)  $sp^3$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3$ ; b)  $sp^2$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ; c)  $sp^3$ ,  $sp$ ,  $sp$ ; d)  $sp^2$ ,  $sp$ ,  $sp$ ,  $sp^2$ ; e)  $sp$ ,  $sp$ ,  $sp$ ; f) todos  $sp^2$ ; g)  $sp^2$ .
- 3.15 De izquierda a derecha: C: tetraédrica,  $sp^3$ ; C: triangular plana,  $sp^2$ ; O: angular,  $sp^3$ . El enlace C–OH es más largo que C=O.
- 3.16 a) 6 enlaces sigma ( $C2sp^3$ ,  $H1s$ ), 1 enlace sigma ( $C2sp^3$ ,  $C2sp^3$ ); b) 2 enlaces sigma ( $C2sp$ ,  $H1s$ ), 1 enlace sigma ( $C2sp$ ,  $C2sp$ ), 2 enlaces pi ( $C2p$ ,  $C2p$ ) ( $C2p$ ,  $C2p$ ); c) 1 enlace sigma ( $C2sp$ ,  $H1s$ ), 1 enlace sigma ( $C2sp$ ,  $N2sp$ ), 2 enlaces pi ( $C2p$ ,  $N2p$ ) ( $C2p$ ,  $N2p$ ); d) 3 enlaces sigma ( $C2sp^3$ ,  $H1s$ ), 1 enlace sigma ( $C2sp^3$ ,  $O2sp^3$ ), 1 enlace sigma ( $O2sp^3$ ,  $H1s$ ); e) 3 enlaces sigma ( $N2sp^2$ ,  $O2p$ ), 1 enlace pi ( $N2p$ ,  $O2p$ ).
- 3.17 Ver teoría.
- 3.18 Los cuatro híbridos  $sp^3$  únicamente son puros e iguales entre sí en el metano.
- 3.19 Disminuye si es un orbital  $d$  de la misma capa (su energía es mayor que la de los orbitales  $s$  y  $p$ ). Aumenta si es un orbital  $d$  de la capa anterior (su energía es menor que la de los orbitales  $s$  y  $p$ ).
- 3.20 Posiblemente, los híbridos  $sp^3$  del carbono tienen mayor participación  $s$  en los enlaces con el H que con el F.
- 3.21 b, c y f.
- 3.22 Sigma: a, b, d y e; Pi: c.
- 3.23 Enlazantes: a y c; antienlazantes: b y d. Sigma: a y b. Pi: c, d y e.
- 3.24 El c.
- 3.25 (Rellenar el apropiado diagrama de orbitales moleculares). O.E. ( $Cl_2^+$ ) = 1,5, O.E. ( $Cl_2$ ) = 1. La energía de enlace del  $Cl_2^+$  será mayor que la del  $Cl_2$ . El  $Cl_2^+$  es paramagnético mientras que el  $Cl_2$  es diamagnético.
- 3.26 a) 

$O_2^+$	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*)^2(\pi_{2py}^*)^2$	Paramagnética	O.E. = 2,5
$O_2$	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*)^2(\pi_{2py}^*)^2$	Paramagnética	O.E. = 2
$O_2^-$	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*)^3(\pi_{2py}^*)^3$	Paramagnética	O.E. = 1,5
$O_2^{2-}$	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*)^4(\pi_{2py}^*)^4$	Diamagnética	O.E. = 1
- b)  $O_2^{2-} > O_2^- > O_2 > O_2^+$ .
- c)  $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$ .
- 3.27 El c) ya que la mayor energía de enlace corresponde al  $O_2^+$  (ver 3.21).
- 3.28 Aplicamos la teoría de orbitales moleculares (rellena el diagrama apropiado). a) O.E. = 1, si; b) O.E. = 2, si; c) O.E. = 0, no; d) O.E. = 1, si; e) O.E. = 1,5, si.
- 3.29 Aplicamos la teoría de orbitales moleculares (rellena el diagrama apropiado). a) O.E. = 2; b) O.E. = 2,5; c) O.E. = 3. El  $CN^+$  tiene el menor O.E. por lo que tendrá la mayor longitud de enlace.
- 3.30 Aplicamos la teoría de orbitales moleculares (rellena el diagrama apropiado). a) diamagnética, b) diamagnética, c) paramagnética, d) diamagnética, e) diamagnética, f) paramagnética.
- 3.31 a) Que los orbitales de valencia del F tengan menor energía que los del H está relacionado con su mayor electronegatividad.  
b) Porque no solapan con el orbital  $s$  del hidrógeno (su simetría es  $\pi$ , mientras que la del orbital  $s$  del H es  $\sigma$ ).  
c) En realidad sí interacciona, pero la interacción fundamental es la del orbital  $p_z$  pues su energía es más cercana a la del  $s(H)$ .  
d)  $(2s)^2(\sigma_z)^2(\pi_x^n, \pi_y^n)^4$   
e) O.E. = 1.  
f) Procede del orbital  $s$  del H y del  $p_z$  del F. Hay más participación del segundo que del primero.  
g) No, el orbital enlazante está más centrado sobre el flúor que sobre el hidrógeno.  
h) De acuerdo a lo dicho, el F tendrá la carga parcial negativa.

3.32



3.33 Según la teoría de orbitales moleculares,  $B_2$  tiene OE = 1 y es paramagnético;  $O_2$  tiene OE = 2 y es paramagnética (en concordancia con los datos experimentales). Una aplicación intuitiva de la teoría de enlace de valencia, haría pensar que  $B_2$  y  $O_2$  son diamagnéticas.

3.34  $H_2$  (OE = 1) >  $H_2^+$  (OE = 0,5) >  $H_2^-$  (OE = 0,5).  $H_2^{2-}$  (OE = 0) no es estable.

3.35

3.36