

3 Orbitales y enlaces químicos

- 3.1 La descripción mecano-cuántica del enlace químico
- 3.2 La teoría del enlace de valencia (TEV)
- 3.3 La teoría de los orbitales moleculares (TOM)
- 3.4 Ácidos y bases de Lewis

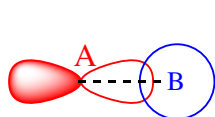
3.1 La descripción mecano-cuántica del enlace químico

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.

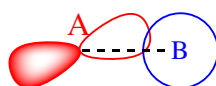
La *teoría del enlace de valencia* construye la función de onda de la molécula vista como un conjunto de pares electrónicos *localizados* en un átomo o entre dos átomos. Se trata de la versión mecano-cuántica de las ideas de Lewis y comparte con ellas conceptos como la resonancia.

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.

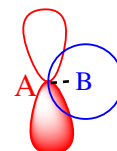
En ambas teorías, el *solapamiento* de orbitales atómicos juega un papel fundamental. Cuando participan orbitales direccionales, el solapamiento depende de la dirección de interacción:



Máximo Solapamiento



Solapamiento intermedio

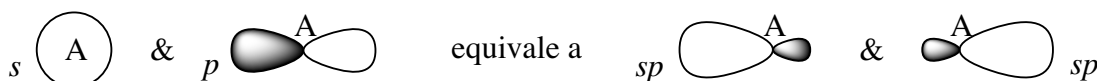


Solapamiento nulo

3.2 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 BeCl_2 , los enlaces Be–Cl estarán previsiblemente formados por orbitales híbridos sp (50% s , 50% p) del berilio:



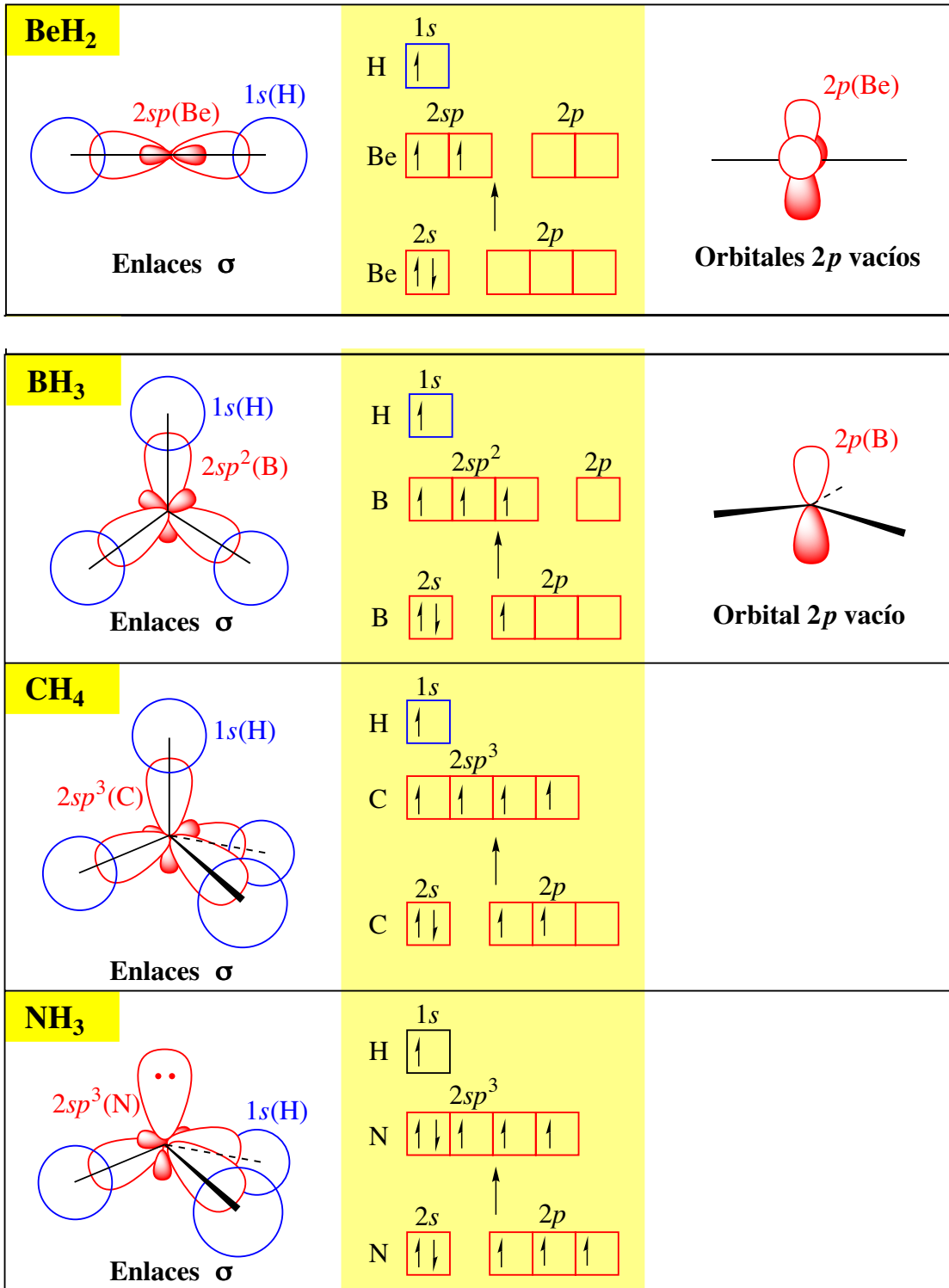
En la tabla 3.1, se da la hibridación necesaria para cada tipo de geometría. En los ejemplos, la hibridación dada es la de los orbitales del átomo central.

Tabla 3.1. Hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica

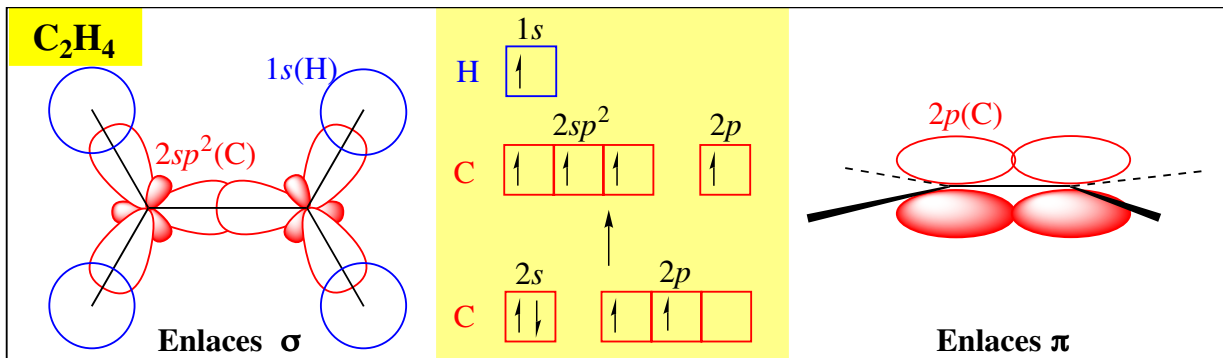
Geometría electrónica	Orbitales necesarios	Orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	$s + p$	sp	BeCl_2 , CO_2
Triangular plana	$s + p + p$	sp^2	BF_3 , SnCl_2 , C_2H_4
Tetraedro	$s + p + p + p$	sp^3 (o sd^0)	CH_4 , NH_3 , H_2O
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	sp^3d (o sp^3d^0)	PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , I_3^-
Octaedro	$s + p + p + p + d + d$	sp^3d^2	SF_6 , BrF_5 , 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 σ .

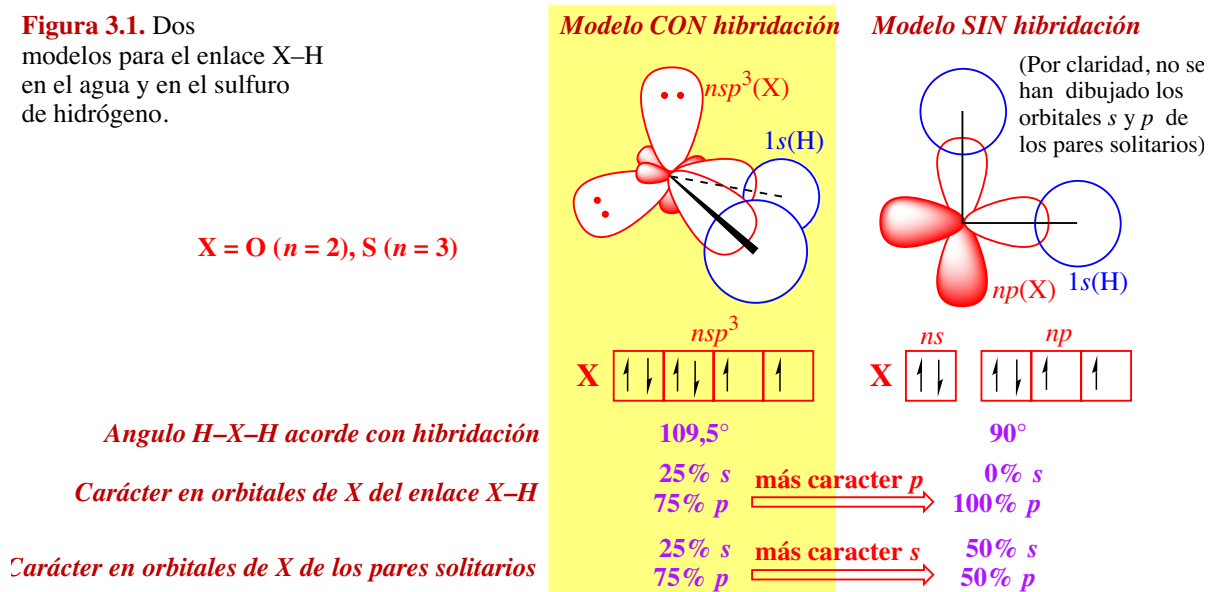


Enlaces dobles y triples. Sólo se puede formar un enlace entre dos átomos por solapamiento σ . En los enlaces múltiples, un enlace se forma por solapamiento frontal σ y el resto por solapamiento lateral π .



Moléculas con direcciones de enlace no equivalentes. En moléculas como el NH_3 o el C_2H_4 , todos los híbridos no tienen por qué ser exactamente iguales, ya que juegan papeles diferentes (en el NH_3 , 3 sirven para enlazar N con H y otro aloja un par solitario; en el C_2H_4 , dos enlazan C con H y otro C con C). En dichos casos se pueden esperar separaciones de la hibridación prevista. Para el H_2O o el H_2S , podemos pensar en dos modelos extremos (ver figura 3.1). Posiblemente el modelo con hibridación sea más real para el H_2O , ya que $\text{H-O-H} = 104^\circ$, y el modelo sin hibridación lo sea para el H_2S , ya que $\text{H-S-H} = 92^\circ$. Sólo mediante el *cálculo mecano-cuántico* correspondiente se podría confirmar esa previsión.

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



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

3.3 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.

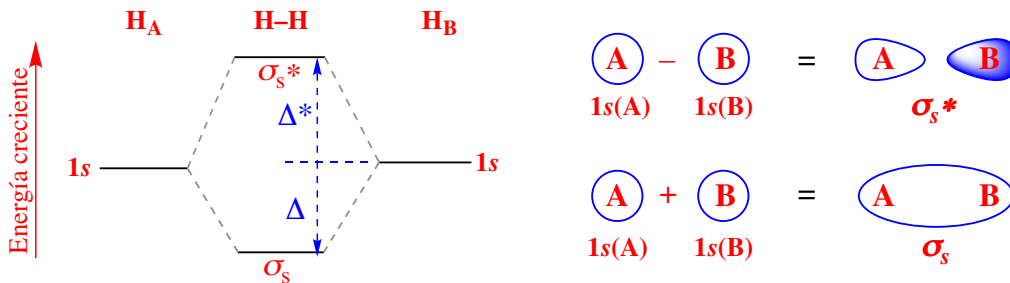


Figura 3.2. Diagrama de interacción para la molécula de hidrógeno.

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

$$(\text{número de electrones en orbitales enlazantes} - \text{número de electrones en orbitales antienlazantes})/2.$$

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 σ_s y σ_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 σ_s refuerza su carácter enlazante, disminuyendo algo su energía, mientras que el orbital σ_z pierde carácter enlazante, aumentando su energía. Lo mismo ocurre con los orbitales σ_s^* y σ_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.

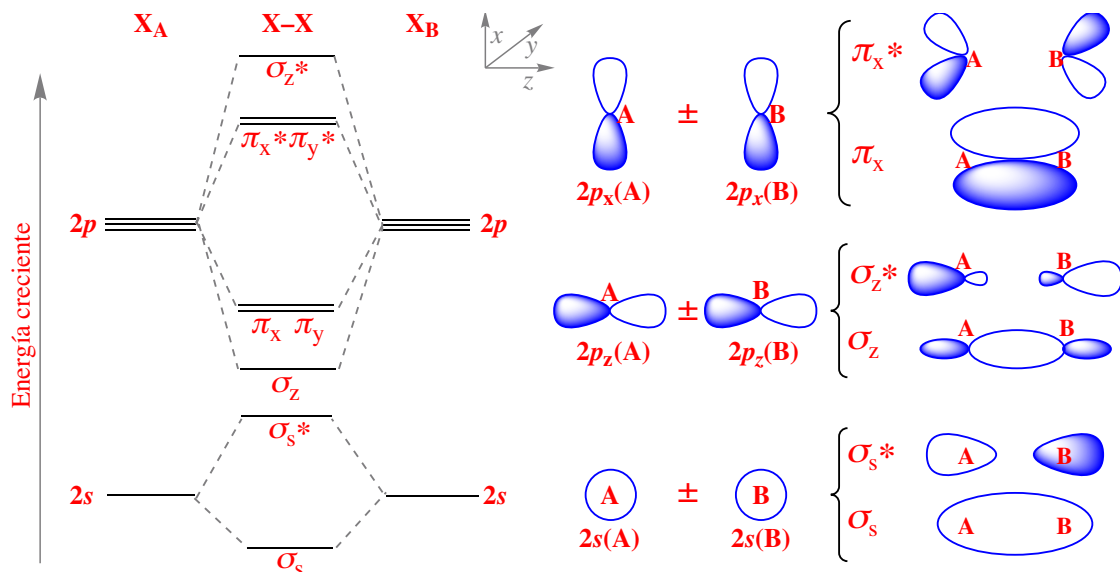


Figura 3.3. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro es pequeña.

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 $\psi_{\sigma_z} = a\psi_{p_z}(\text{N}) + b\psi_{p_z}(\text{O})$, donde $a < b$) y los antienlazantes del nitrógeno ($\psi_{\sigma_z^*} = b\psi_{p_z}(\text{N}) - a\psi_{p_z}(\text{O})$, donde $a < b$). Por ello, los orbitales enlazantes están más localizados sobre el oxígeno y los antienlazantes sobre el nitrógeno. Como hay más orbitales enlazantes llenos que antienlazantes llenos, el resultado es que la densidad electrónica total está más localizada sobre el oxígeno.

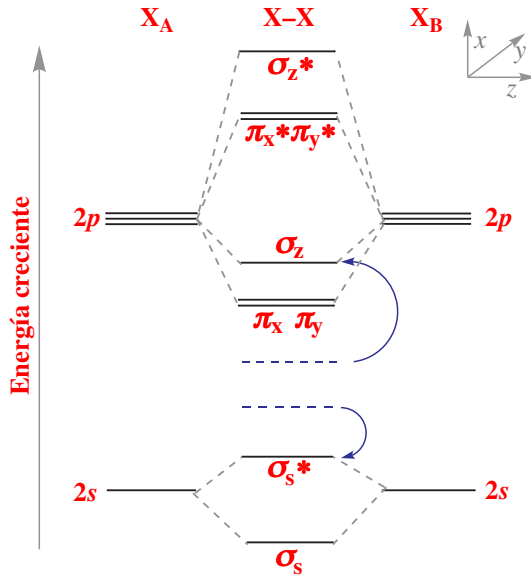


Figura 3.4. Diagrama de interacción cualitativa para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital 2s de un átomo con el $2p_z$ del otro es grande.

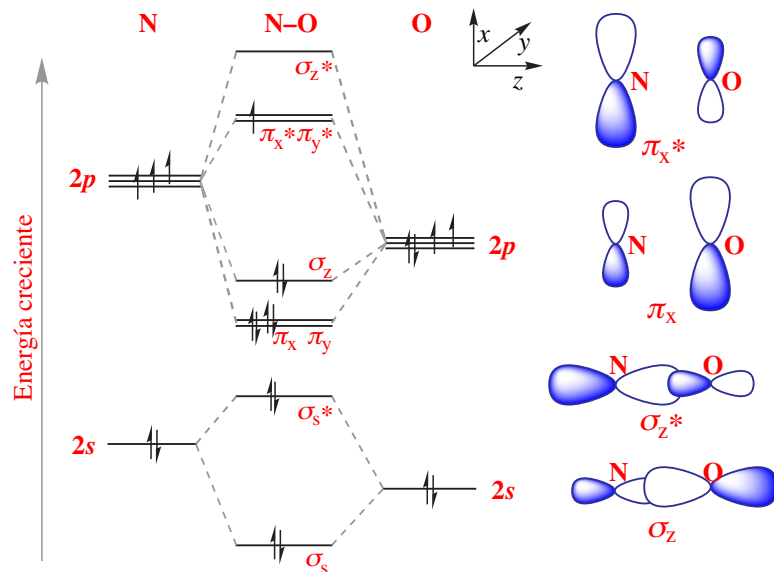


Figura 3.5. Diagrama de interacción para la molécula NO.

3.4. Ácidos y bases de Lewis

Ácidos y bases de Brønsted (revisión). En 1923 Brønsted y Lowry propusieron la siguiente definición de ácido y base:

Un **ácido de Brønsted** es cualquier molécula o ion dadora de iones hidrógeno, H^+ .

Una **base de Brønsted** es cualquier molécula o ion aceptora de iones hidrógeno, H^+ .

Las sustancias que pueden comportarse como ácidos y como bases de Brønsted se llaman *anfipróticas*. Ejemplos: H_2O , HCO_3^- , HS^- , HSO_4^- . En una reacción ácido-base se transfieren iones hidrógeno del ácido a la base $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$, donde HA y BH^+ son los ácidos conjugados de las bases B y A^- .

Ácidos y bases conjugados

Ácido	HCl	HNO_3	H_2SO_4	HSO_4^-	H_2CO_3	CH_3COOH	H_2O	OH^-	H_3O^+	H_2S	HS^-	NH_3	NH_4^+
Base	Cl^-	NO_3^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CH_3COO^-	OH^-	O^{2-}	H_2O	HS^-	S^{2-}	NH_2^-	NH_3

La constante del equilibrio $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$ será tanto mayor cuanto mayor sea la fuerza del ácido y de la base. Los ácidos (o bases) se clasifican por su fuerza ácida midiendo la constante de equilibrio frente a una base (o ácido) de referencia, por ejemplo el agua.

Constantes de ionización de ácidos en agua a 25°C, $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

HA	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₃ O ⁺	HF	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	NH ₄ ⁺	H ₂ O
K (mol l⁻¹)	∞	∞	∞	∞	1	3,5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁵	4,3 · 10 ⁻⁷	5,6 · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻¹⁴

Constantes de ionización de bases en agua a 25°C, $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$

B	H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	CH ₃ COO ⁻	NH ₃	OH ⁻	NaOH	NH ₂ ⁻	O ²⁻
K (mol l⁻¹)	1,0 · 10 ⁻¹⁴	1,3 · 10 ⁻¹⁴	5,6 · 10 ⁻¹⁰	1,8 · 10 ⁻⁵	1	∞	∞	∞

Ácidos y bases de Lewis. Lewis formuló en 1923 una definición alternativa a la de Brønsted:

Un **ácido de Lewis** es un ion o molécula aceptor de pares electrónicos.

Una **base de Lewis** es un ion o molécula dador de pares electrónicos.

Se denominan *anfóteras* a las sustancias que pueden actuar como ácidos y como bases de Lewis. En una reacción ácido-base, el ácido y la base comparten el par electrónico aportado por la base, formando un enlace covalente, $A + :B \rightarrow A-B$. La definición de una base de Brønsted como aceptora de H⁺, $H^+ + B \rightarrow BH^+$, no es más que un caso particular de base de Lewis, donde H⁺ es el ácido de Lewis. Sin embargo, muchos ácidos de Lewis no son ácidos de Brønsted. Por ejemplo, BF₃ ($BF_3 + :NH_3 \rightarrow F_3B-NH_3$) o SO₃ ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$).

Fuerza de ácidos y bases de Lewis: ácidos y bases duros y blandos, efectos estéricos. En la definición de Lewis, la fuerza de un ácido se puede evaluar mediante la constante del equilibrio $A + :B \rightleftharpoons A-B$, donde B es una base de referencia. En realidad, la escala de fuerza ácida depende de la base escogida como referencia, de forma que un ácido puede ser más fuerte que otro frente a una base pero más débil frente a otra. Para los ácidos y bases de Lewis se han desarrollado reglas cualitativas que permiten prever su fuerza y estimar qué clases de bases preferirá un ácido determinado y viceversa. Estas reglas se basan en dividir las bases en:

- *bases duras*, que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) difícilmente. Por ello, normalmente el átomo dador es pequeño y muy electronegativo (N, O y F). Ejemplos: F⁻, OH⁻, O²⁻, H₂O, R₂O (éteres), NH₃.
- *bases blandas* que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) con facilidad. Los átomos dadores son generalmente menos electronegativos y mayores que los de las bases duras (elementos no cabecera de los grupos 15 a 17). Ejemplos: Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, H⁻, R⁻, RS⁻, CO, RNC.

En general, las bases blandas deberían ser más fuertes que las duras pues ceden con mayor facilidad el par electrónico. Ahora bien, se ha observado que ciertos ácidos forman enlaces más estables con las bases duras que con las blandas. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases duras reciben el nombre de *ácidos duros*. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases blandas reciben el nombre de *ácidos blandos*. La siguiente tabla muestra una lista de ácidos blandos y duros.

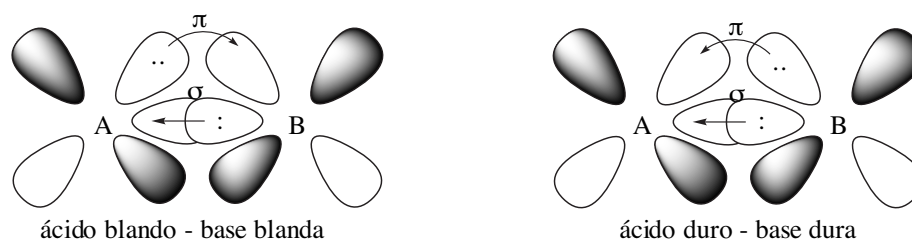
Ácidos duros	Ácidos intermedios	Ácidos blandos
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺		Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Cs ⁺
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Al ³⁺		Tl ³⁺
Si ⁴⁺		I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺

Para explicar este comportamiento experimental, se pueden utilizar dos modelos complementarios:

- **modelo iónico-covalente.** Los ácidos duros se encuentran con preferencia entre los cationes metálicos pequeños y/o con alta carga, mientras que los ácidos blandos se encuentran con preferencia entre los

cationes grandes y/o con baja carga. Una base dura es poco polarizable por lo que tenderá a formar enlaces con una importante componente iónica. Estos enlaces importantemente iónicos serán más fuertes cuando el catión sea un ácido duro, es decir pequeño y/o con alta carga. Una base blanda tenderá a formar enlaces con una importante componente covalente. Estos enlaces covalentes serán más fuertes con un ácido blando (ver escala de electronegatividad de Jaffé en tema 2).

• **modelo de enlace π .** Es un modelo apropiado para los cationes de los metales de transición. Entre los cationes de transición blandos predominan aquellos que tienen electrones en orbitales d débilmente sujetos (a consecuencia de la baja carga y/o gran tamaño). Las bases blandas contienen ligandos con orbitales d vacíos en el átomo dador (P, As, S, I, etc.) o tienen orbitales π^* vacíos (CO). El enlace entre un ácido blando y una base blanda se encuentra reforzado por una contribución π . La característica principal de los ácidos duros es tener orbitales d vacíos que tienen tendencia a aceptar electrones y pueden recibir pares electrónicos de ligandos con átomo dador pequeño como O ó F.



Bibliografía

Seminarios

hibridación

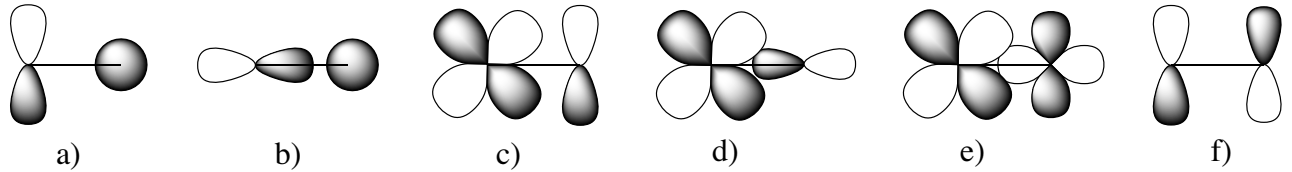
- Para las siguientes moléculas y iones, escribe una estructura de Lewis razonable (o más de una, si crees que mediante la resonancia de ellas se mejora la descripción de la molécula), cuenta el número de electrones del átomo central, propón una estructura (en base a la VSEPR), y estima la hibridación previsible que tienen los orbitales atómicos del átomo central.
 - SF_4 , b) SF_6 , c) ICl_4^- , d) O_3 , e) CO_3^{2-} .
- 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:
 - CS_2 , b) CBr_4 , c) H_2Te , d) SiH_4 , e) OF_2 , f) SF_2 , g) BF_3 , h) XeOF_4 .
- Señala la hibridación de cada átomo de carbono en las siguientes moléculas:
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, 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) C_6H_6 (benceno), g) HCHO (formaldehído).
- ¿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?
- Da la composición de cada uno de los enlaces de cada molécula en la forma, por ejemplo, (Csp , $\text{H}1s$):
 - C_2H_6 , b) C_2H_2 , c) HCN , d) CH_3OH , e) NO_3^- .
- 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.
- Describe el enlace en las moléculas de CH_4 , NH_3 y H_2O , de acuerdo a la teoría de enlace de valencia. ¿Qué diferencias pueden señalarse entre ellas?
- La adición de cierto carácter d a un orbital híbrido, ¿aumenta o disminuye la electronegatividad del átomo?

3.9 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
CH ₃ F	110-112°	
CH ₂ F ₂	119±0,4°	108,3±0,1°
CHF ₃		108,8±0,75°

solapamiento

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

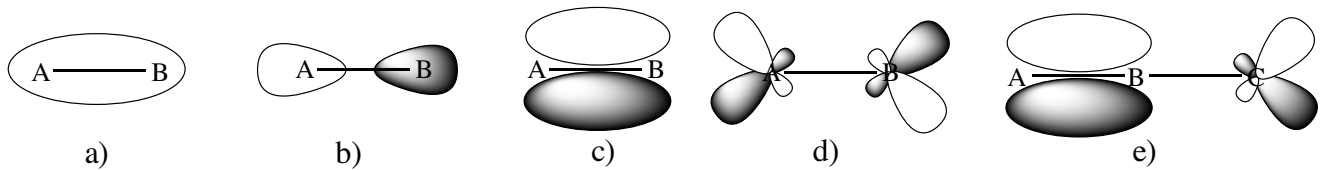


3.11 Di cuando el solapamiento de los siguientes orbitales situados en átomos vecinos producirá un enlace σ y cuando π . El eje *z* es el que une los dos átomos.

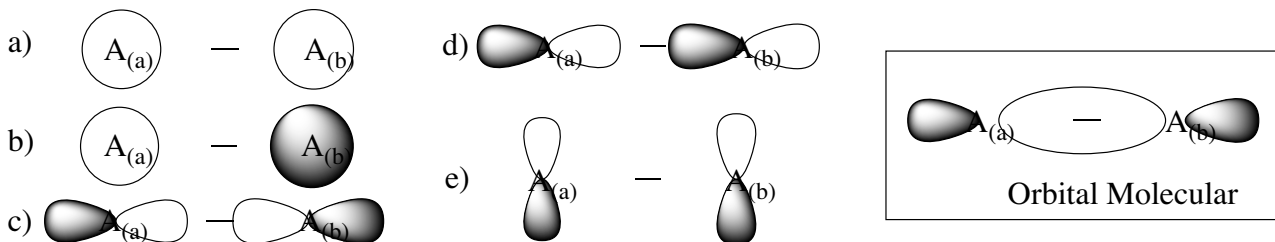
- a) (1*s*, 1*s*), b) (2*p_z*, 2*p_z*), c) (2*p_x*, 2*p_x*), d) (2*s*, 2*p_z*), e) (3*d_{z²}*, 3*d_{z²}*)

teoría de orbitales moleculares

3.12 ¿Cuáles de los siguientes orbitales moleculares son enlazantes y cuáles antienlazantes? ¿Cuáles son σ y cuáles π ?



3.13 ¿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?



3.14 ¿Cuál es el orden de enlace del catión Cl₂⁺? ¿Sería su energía de enlace mayor o menor que la del Cl₂? ¿Es paramagnético?

3.15 Escribe las configuraciones electrónicas moleculares para las especies O₂²⁻, O₂⁻, O₂ y O₂⁺.

- 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.

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

- a) O₂⁻(g) → O⁻(g) + O(g); b) O₂(g) → O(g) + O(g); c) O₂⁺(g) → O⁺(g) + O(g)

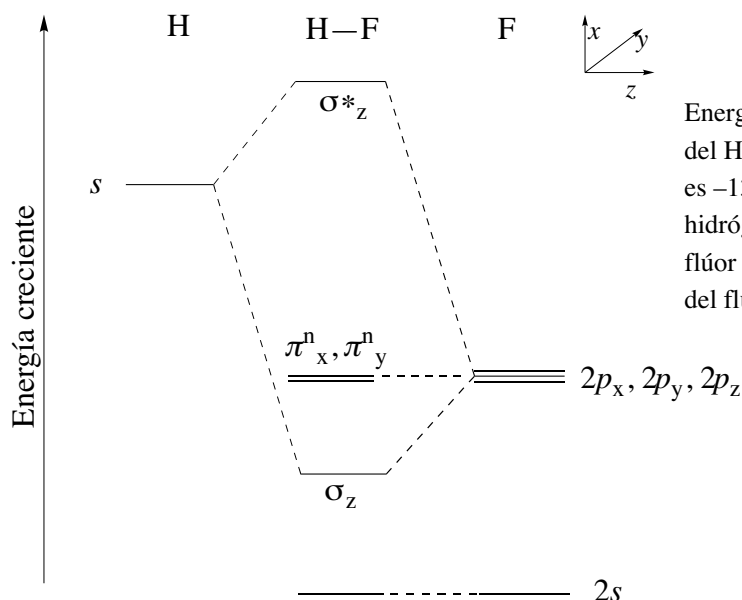
3.17 ¿Podrían existir las siguientes moléculas (aplica la teoría que consideres más adecuada)?

- a) He₂²⁺, b) C₂, c) Ne₂, d) F₂, e) F₂⁺.

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

- a) CN⁺, b) CN, c) CN⁻.

- 3.19 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son paramagnéticas? (aplica la teoría que consideres más adecuada):
 a) CO, b) Cl₂, c) NO, d) N₂, e) BN, f) NO⁻.
- 3.20 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.
- ¿Qué interpretación en términos de electronegatividad puedes dar al hecho de que los orbitales del flúor tengan menor energía que los del hidrógeno?
 - ¿Por qué son no enlazantes los orbitales moleculares procedentes de los orbitales atómicos 2p_x y 2p_y del flúor?
 - ¿Por qué el orbital 2s del flúor no interacciona con el 1s del hidrógeno y, en cambio, si lo hace el 2p_z?
 - Coloca los electrones adecuados en el diagrama.
 - ¿Cuál es el orden de enlace?
 - ¿Cómo es la forma aproximada del orbital enlazante? ¿De qué orbitales atómicos procede?
 - ¿Es el enlace H–F un enlace covalente puro?
 - ¿Quién tendrá la carga parcial negativa?



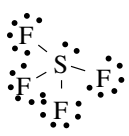
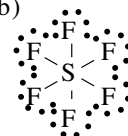
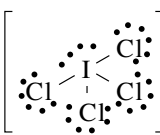
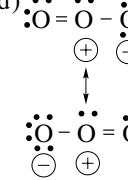
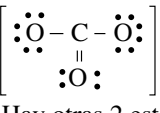
Energías relativas de los orbitales atómicos y moleculares del HF. La energía del electrón 1s del átomo de hidrógeno es $-1310 \text{ kJ mol}^{-1}$ (la primera entalpía de ionización del hidrógeno es $+1310 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la de los orbitales 2p del flúor es $-1682 \text{ kJ mol}^{-1}$ (la primera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

- 3.21 Dibuja el diagrama de interacción para el LiH.
- 3.22 ¿Qué diferencias existen entre la teoría de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares al estudiar las moléculas de B₂ y de O₂?
- 3.23 Discute la existencia o no de las siguientes moléculas, clasificándolas por orden de estabilidad: H₂⁺, H₂⁻, H₂²⁻ y H₂.

ácidos y bases de Lewis

- 3.24 ¿Es $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \longrightarrow \text{CaSiO}_3$ una reacción ácido–base de Brønsted? ¿Y de Lewis?
- 3.25 Clasifica las siguientes sustancias como ácidos o bases de Lewis: NH₃, PH₃, Fe³⁺, H₂O, CO, BF₃, Cl⁻, CO₃²⁻, BeCl₂.
- 3.26 En la siguiente reacción, el dióxido de carbono se comporta ¿como ácido o como base de Lewis?
 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$
- 3.27 ¿Cuál de los dos aductos F₃B–NH₃ y F₃B–PH₃ es más estable?
- 3.28 La siguiente lista recoge algunos minerales comunes de los que se extraen metales. ¿Podrías sugerir qué metales son blandos, cuáles son duros y cuáles tienen un carácter intermedio?
óxidos: hematites, Fe₂O₃; magnetita, Fe₃O₄; bauxita, Al₂O₃; periclas, MgO; sílice, SiO₂
sulfuros: calcopirita, CuFeS₂; calcocita, Cu₂S; esfalerita, PbS; pirita de hierro, FeS₂; cinabrio, HgS

Soluciones a los seminarios

- 3.1 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 σ y 1 par solitario
Geometría electrónica: Triangular plana
Hibridación: sp^2
Geometría molecular: angular
- e)  En torno al C hay 3 Pares de enlace σ (y uno π)
Geometría electrónica: Triangular plana
Hibridación: sp^2
Geometría molecular: triangular plana
Hay otras 2 est. resonantes de la misma energía.
- 3.2 (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.
- 3.3 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 .
- 3.4 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.
- 3.5 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 ($N2p$, $O2p$).
- 3.6 Ver teoría.
- 3.7 Los cuatro híbridos sp^3 únicamente son puros e iguales entre sí en el metano.
- 3.8 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).
- 3.9 Posiblemente, los híbridos sp^3 del carbono tienen mayor participación s en los enlaces con el H que con el F.
- 3.10 b, c y f.
- 3.11 Sigma: a, b, d y e; Pi: c.
- 3.12 Enlazantes: a y c; antienlazantes: b y d. Sigma: a y b. Pi: c, d y e.
- 3.13 El c.
- 3.14 (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.
- 3.15 a)

O_2^+	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*)^1(\pi_{2py}^*)^1$	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) $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$.
- 3.16 El c) ya que la mayor energía de enlace corresponde al O_2^+ (ver 3.21).
- 3.17 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.
- 3.18 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.
- 3.19 Aplicamos la teoría de orbitales moleculares (rellena el diagrama apropiado). a) diamagnética, b) diamagnética, c) paramagnética, d) diamagnética, e) diamagnética, f) paramagnética.
- 3.20 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 π , mientras que la del orbital s del H es σ).
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.

3.21

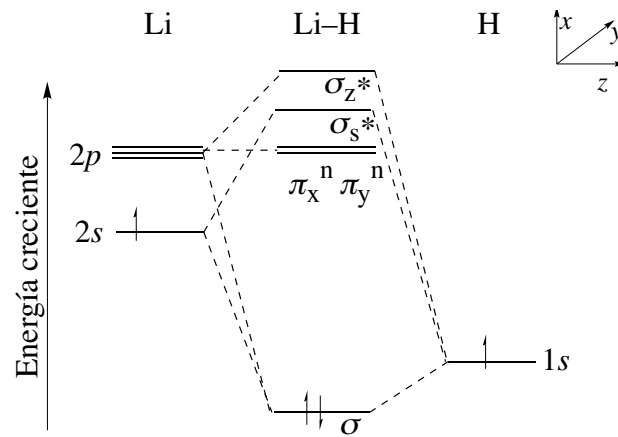


Diagrama de interacción para el hidruro de litio.

- 3.22 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.
- 3.23 H_2 ($OE = 1$) > H_2^+ ($OE = 0,5$), H_2^- ($OE = 0,5$). H_2^{2-} ($OE = 0$) no es estable.
- 3.24 Es una reacción ácido-base de Lewis pero no de Brønsted.
- 3.25 Ácidos de Lewis: Fe^{3+} , BF_3 , $BeCl_2$. Bases de Lewis: NH_3 , PH_3 , H_2O , CO , Cl^- , CO_3^{2-} .
- 3.26 Como ácido de Lewis.
- 3.27 El del borano con el amoníaco, ya que ambos son duros.
- 3.28 Podríamos sugerir que son duros: Al, Mg, Si; blandos: Pb, Hg, Cu; intermedios: Fe.