

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:

Molécula	Estructura de Lewis	Pares electrónicos	Geometría molecular
BeCl ₂		2	lineal
BF ₃		3	triangular plana
CH ₄		4	tetraédrica
PCl ₅		5	bipirámide trigonal
SF ₆		6	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 provocan mayores repulsiones que los pares de enlace debido a su mayor extensión espacial (los pares solitarios son atraídos sólo por un núcleo mientras que los de enlace son atraídos por dos). La VSEPR supone que las repulsiones entre pares decrecen en el orden (PS,PS) > (PS,PE) > (PE,PE). Por eso, el ángulo H–N–H es de 107° en NH₃ y el H–O–H es de 105° en H₂O, frente a los 109.5° de un tetraedro perfecto. Por lo mismo, los pares solitarios se sitúan en el plano ecuatorial en las bipirámides trigonales. (PE = pares de enlace, PS = pares solitarios, P = pares electrónicos totales).

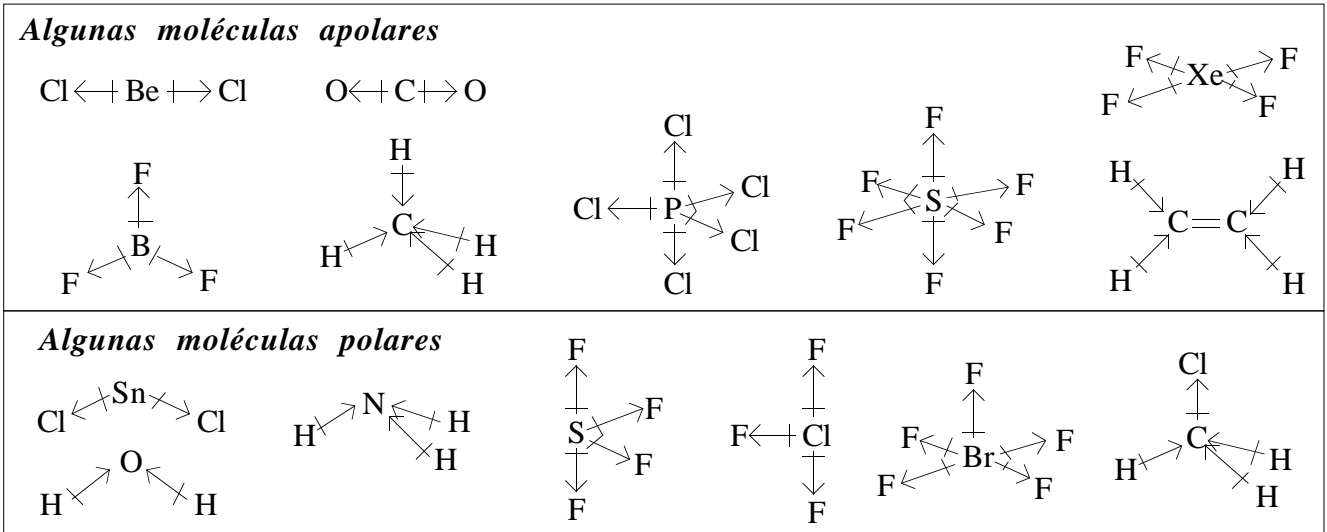
<i>Mol.</i>	<i>Est. de Lewis</i>	<i>PE</i>	<i>PS</i>	<i>P</i>	<i>Geom. electrónica</i>	<i>Geom. Mol.</i>	
SnCl ₂		2	1	3	triángular plana		angular
NH ₃		3	1	4	tetraédrica		pirámide trigonal
H ₂ O		2	2	4	tetraédrica		angular
SF ₄		4	1	5	bipirámide trigonal		tetraedro deformado o balancín
ClF ₃		3	2	5	bipirámide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

Moléculas con enlaces múltiples. La VSEPR supone que un enlace múltiple ocupa la misma dirección y aproximadamente el mismo sitio que uno simple. A la hora de contar los pares electrónicos, un enlace múltiple se cuenta como uno sencillo.

<i>Molécula</i>	<i>Estructura de Lewis</i>	<i>Pares electrónicos</i>	<i>Geometría molecular</i>
CO ₂		2	O=C=O lineal
C ₂ H ₄		3	 triangular plana

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.



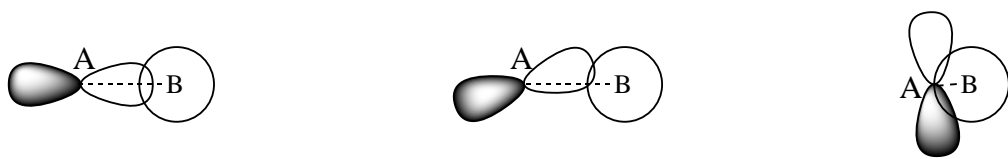
3.3 La descripción mecano-cuántica del enlace químico

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:



Máximo Solapamiento

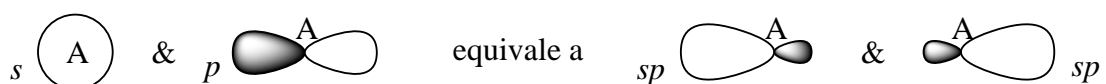
Solapamiento intermedio

Solapamiento nulo

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 BeCl_2 , los enlaces $\text{Be}-\text{Cl}$ estarán previsiblemente formados por orbitales híbridos sp (50% s , 50% p) del berilio:



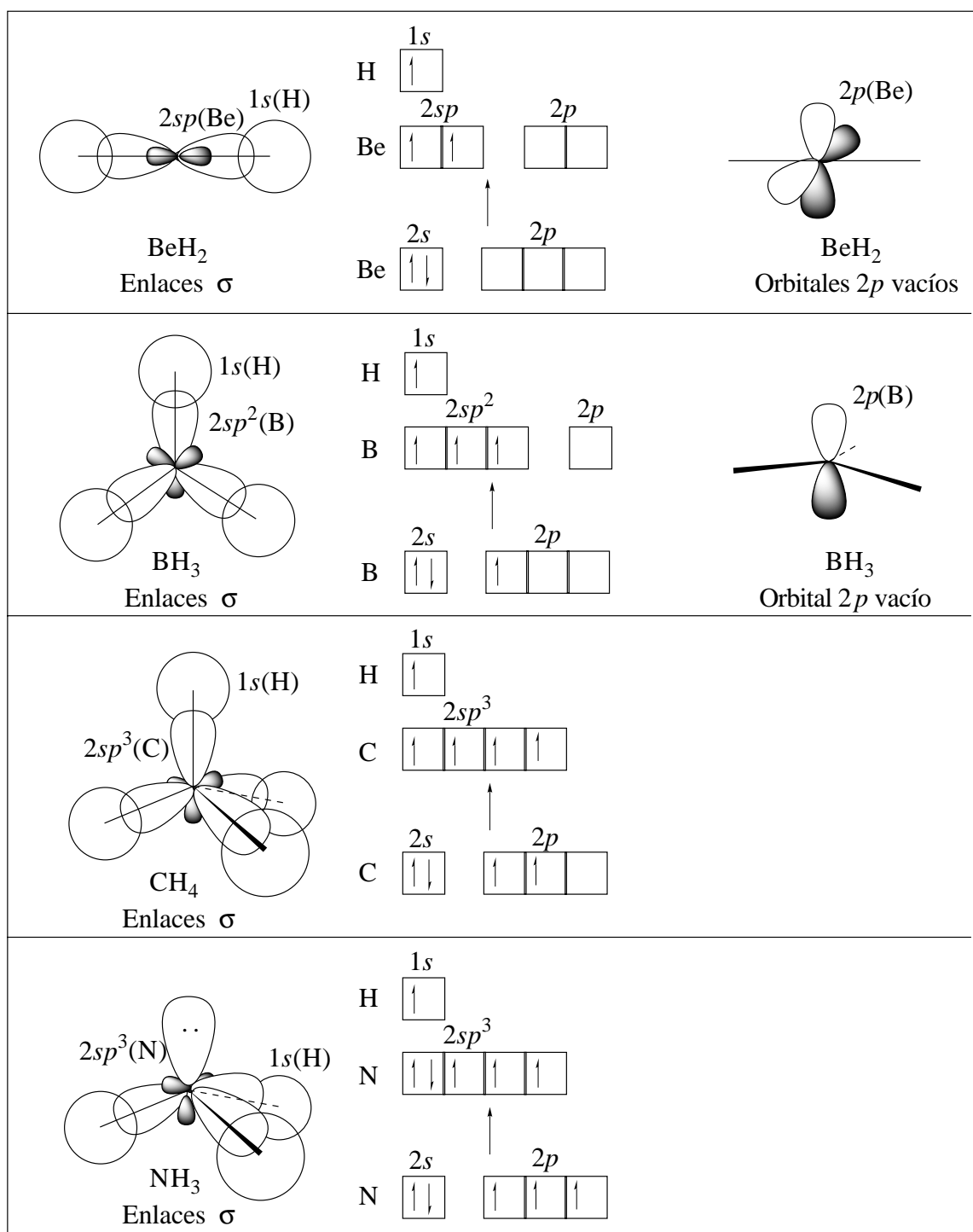
En la tabla 3.1, se da la hibridación necesaria para cada tipo de geometría. En los ejemplos, la hibridación dada es la de los orbitales del átomo central.

Tabla 3.1. Hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica

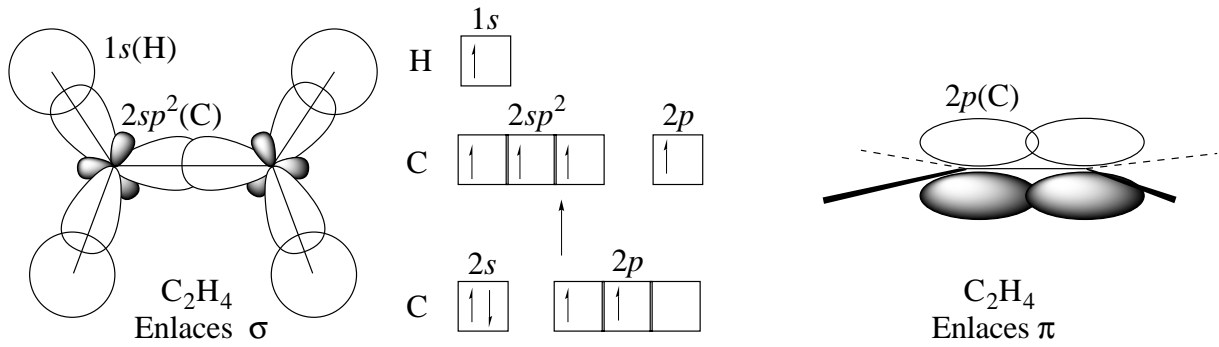
Geometría electrónica	Orbitales necesarios	Orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	$s + p$	sp	BeCl_2 , CO_2
Triangular plana	$s + p + p$	sp^2	BF_3 , SnCl_2 , C_2H_4
Tetraedro	$s + p + p + p$	sp^3 (o sd^3)	CH_4 , NH_3 , H_2O
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	sp^3d (o spd^3)	PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , I_3^-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

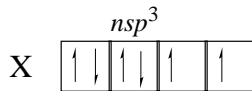
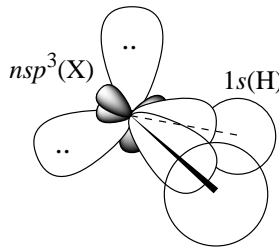


Moléculas con direcciones de enlace no equivalentes. En moléculas como el NH_3 o el C_2H_4 , todos los híbridos no tienen por qué ser exactamente iguales, ya que juegan papeles diferentes (en el NH_3 , 3 sirven para enlazar N con H y otro aloja un par solitario; en el C_2H_4 , dos enlazan C con H y otro 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.

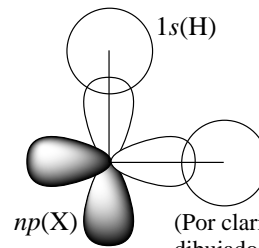
Figura 3.1. Dos modelos para el enlace X-H en el agua y en el sulfuro de hidrógeno.

X = O ($n = 2$), S ($n = 3$)

Modelo CON hibridación



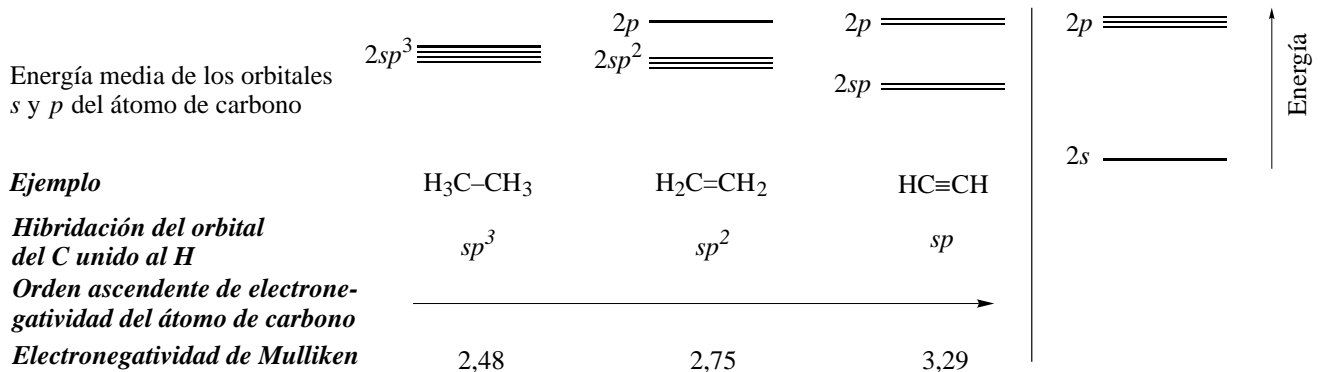
Modelo SIN hibridación



(Por claridad, no se han dibujado los orbitales s y p de los pares solitarios)

Angulo H-X-H acorde con hibridación	109,5°	90°
Carácter en orbitales de X del enlace X-H	25% s 75% p	0% s 100% p
Carácter en orbitales de X de los pares solitarios	25% s 75% p	50% s 50% p

Hibridación y electronegatividad. Aunque algunas escalas de electronegatividad no lo consideran, la capacidad de un átomo para atraer los electrones de un enlace covalente depende de factores como su estado de oxidación y la hibridación de los orbitales atómicos que participan en el enlace.



La electronegatividad de un átomo en es mayor cuanto mayor es el estado de oxidación y cuanto mayor

sea 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.

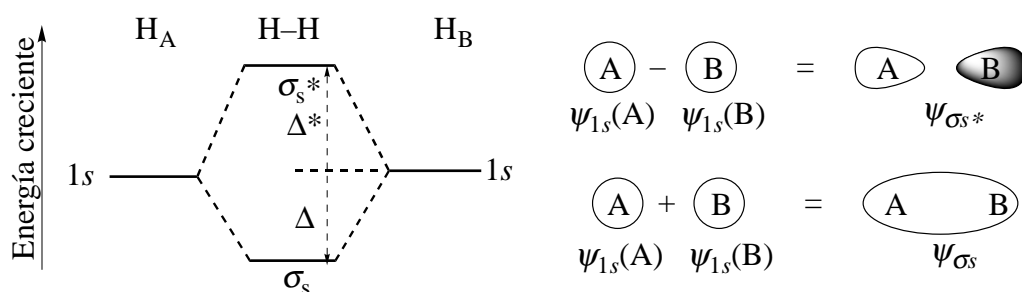


Figura 3.2. Diagrama de interacción para la molécula de hidrógeno.

Como $\Delta < \Delta^*$, las interacciones entre 2 orbitales son estabilizantes si son a 2 electrones y desestabilizantes 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

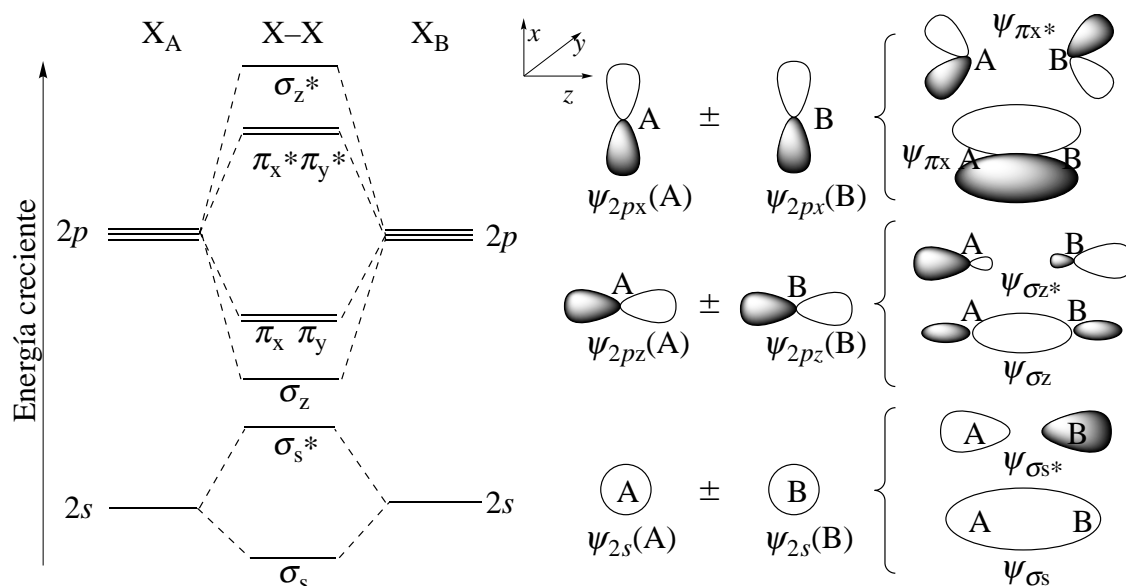


Figura 3.3. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro es pequeña.

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.

Diagramas de interacción para moléculas heterodiatómicas. (Ver el diagrama de la 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 $\psi_{\sigma_z} = a\psi_{p_z}(N) + b\psi_{p_z}(O)$, donde $a < b$) y los antienlazantes del nitrógeno ($\psi_{\sigma_z^*} = b\psi_{p_z}(N) - a\psi_{p_z}(O)$, 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.

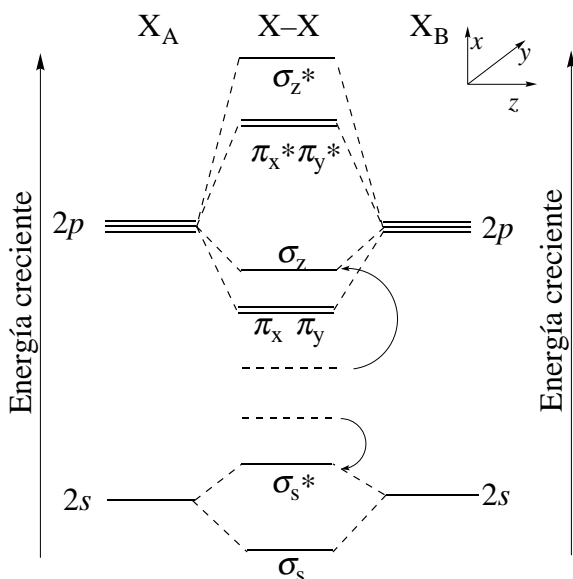


Figura 3.4. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro es grande.

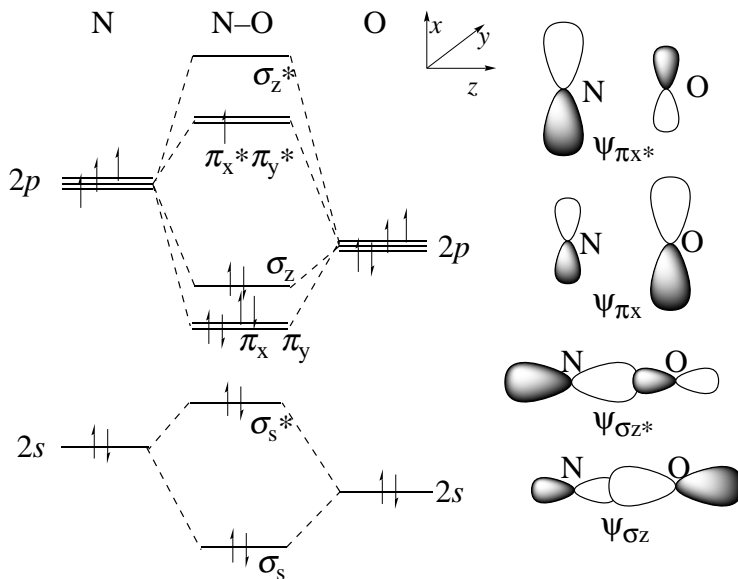


Figura 3.5. Diagrama de interacción para la molécula NO.

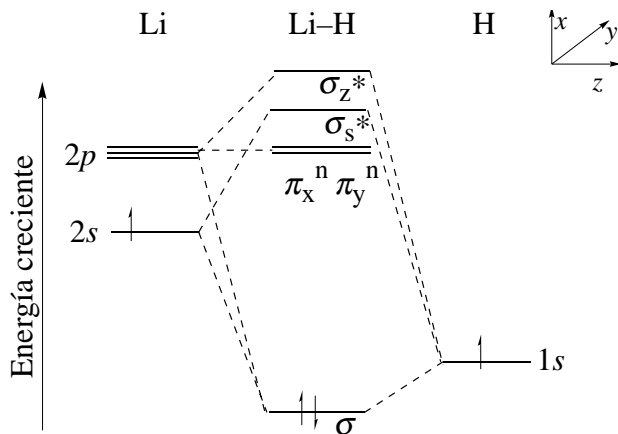


Figura 3.6. Diagrama de interacción para el hidruro de litio.

Bibliografía

Atkins, págs. 319–349; Dickerson, págs. 371–386, 417–497; Masterton, págs. 270–300; Russell, págs.

213–246; Whitten, págs. 177–222.

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.

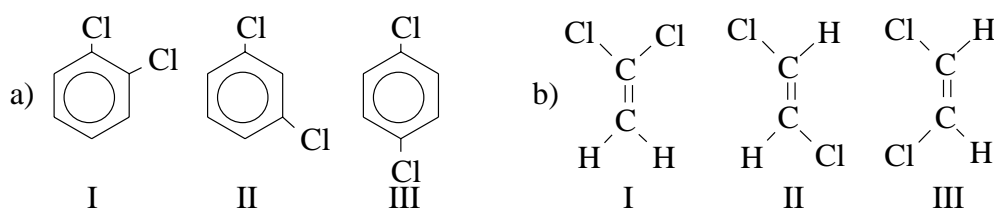
Seminarios

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

- 3.1 Predice la forma de cada una de las siguientes moléculas:
a) BeCl_2 , b) CS_2 , c) SO_3 , d) ICl_3 , e) BF_3 , f) CBr_4 , g) SiH_4 , h) NCl_3 , i) SeF_6 , j) PF_3 , k) SF_2 , l) XeO_3
m) SO_2 , n) SF_6 , o) ClO_2 , p) IF_5 , q) OF_2 , r) H_2Te , s) N_2F_2 , t) POBr_3 .
- 3.2 Predice la forma de cada uno de los siguientes iones:
a) H_3O^+ , b) ClO_2^- , c) NO_2^- , d) SO_3^{2-} , e) NH_4^+ , f) SO_4^{2-} , g) 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) $\text{HC}\equiv\text{C—CH}=\text{CH}_2$.
- 3.4 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
- 3.5 Contrariamente a lo que predice la VSEPR, en el Li_2O , 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.

polaridad de las moléculas

- 3.6 ¿Cuáles de las siguientes moléculas es de esperar que tengan momento dipolar?:
a) H_2 , b) O_2 , c) HI , d) HF
- 3.7 Predice si serán o no polares las siguientes moléculas:
a) ICl , b) H_2S , c) CH_4 , d) PCl_3 , e) HgCl_2 , f) CH_3OH , g) HCHO (formaldehído).
- 3.8 Ordena los siguientes isómeros de mayor a menor momento dipolar, indicando cuáles no son polares:

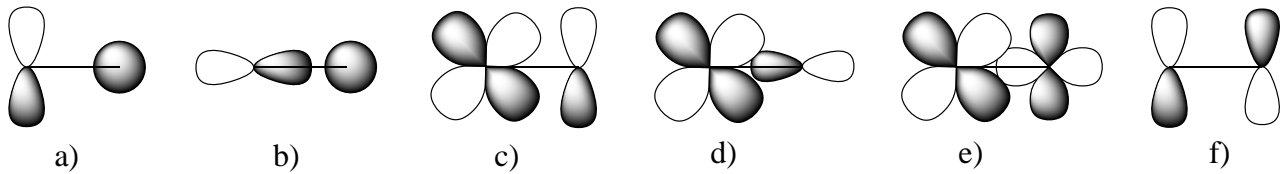


hibridación

- 3.9 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) SF_4 , b) SF_6 , c) ICl_4^- , d) O_3 , e) CO_3^{2-} .
- 3.10 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) CS_2 , b) CBr_4 , c) H_2Te , d) SiH_4 , e) OF_2 , f) SF_2 , g) BF_3 .
- 3.11 Da la composición de cada uno de los enlaces de cada molécula en la forma, por ejemplo, (Csp , $\text{H}1s$):
a) C_2H_6 , b) C_2H_2 , c) HCN , d) CH_3OH .
- 3.12 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.

solapamiento

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

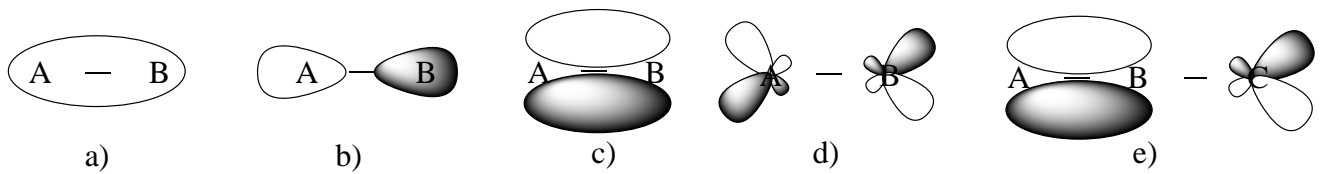


3.14 Di cuando el solapamiento de los siguientes orbitales situados en átomos vecinos producirá un enlace σ y cuando π . El eje z es el que une los dos átomos.

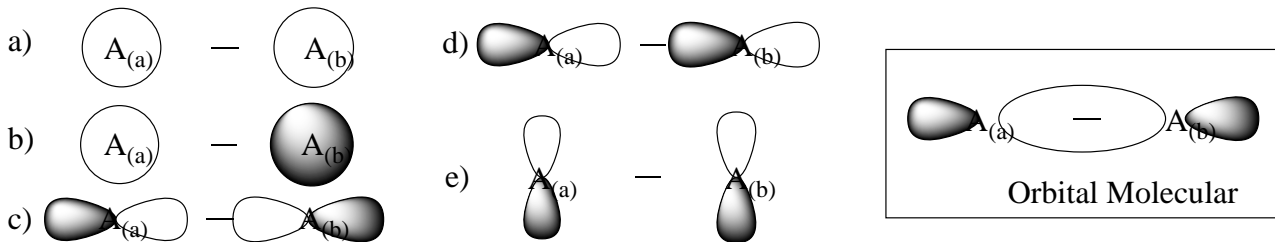
- a) $(1s, 1s)$, b) $(2p_z, 2p_z)$, c) $(2p_x, 2p_x)$, d) $(2s, 2p_z)$, e) $(3d_{z^2}, 3d_{z^2})$

teoría de orbitales moleculares

3.15 ¿Cuáles de los siguientes orbitales moleculares son enlazantes y cuales antienlazantes?



3.16 ¿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?



3.17 ¿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?

3.18 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.

3.19 ¿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) $O_2^+(g) \rightarrow O^+(g) + O(g)$

3.20 ¿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^+ .

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

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

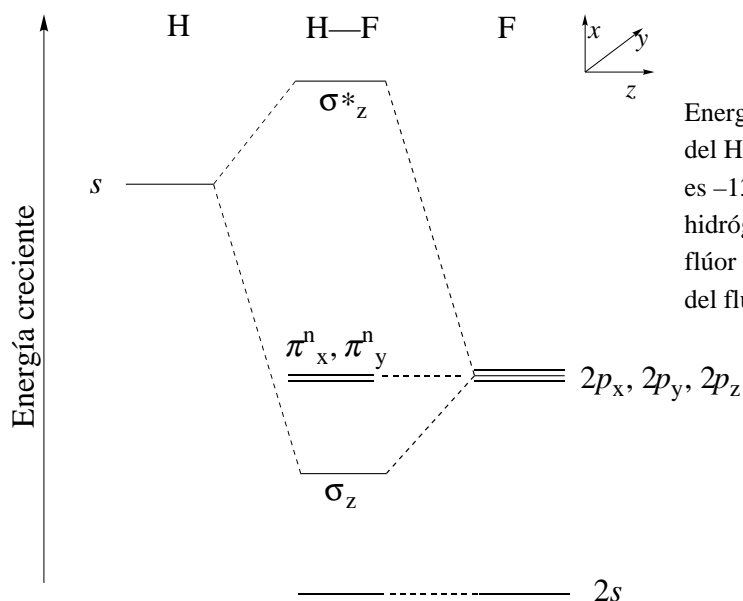
3.22 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son paramagnéticas? (aplica la teoría que consideres más adecuada):

- a) CO , b) Cl_2 , c) NO , d) N_2 , e) O_2 .

3.23 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) ¿Por qué los orbitales del flúor están más bajos que los del hidrógeno? ¿Cuál de los dos átomos es más electronegativo?

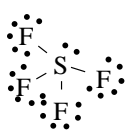
- b) ¿Por qué son no enlazantes los orbitales moleculares procedentes de los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ del flúor?
- c) ¿Por qué el orbital $2s$ del flúor no interacciona con el $1s$ del hidrógeno y, en cambio, si lo hace el $2p_z$?
- d) Coloca los electrones adecuados en el diagrama.
- e) ¿Cuál 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?

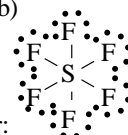


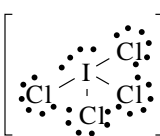
Energías relativas de los orbitales atómicos y moleculares del HF. La energía del electrón $1s$ del átomo de hidrógeno es $-1310 \text{ kJ mol}^{-1}$ (la primera entalpía de ionización del hidrógeno es $+1310 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la de los orbitales $2p$ del flúor es $-1682 \text{ kJ mol}^{-1}$ (la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

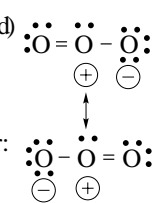
Soluciones a los seminarios

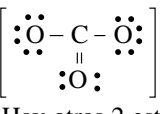
- 3.1 Ver las estructuras de Lewis de estas moléculas en el seminario 4.17. Se da la geometría molecular y, entre paréntesis, la geometría electrónica cuando no coincide con la molecular: a) lineal; b) lineal; c) triangular plana; d) forma de T (bipirámide trigonal); e) triangular plana, f) tetraédrica; 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) elementos del grupo 13, b) grupo 15, c) grupo 14, d) grupo 13, e) grupo 12, f) grupo 12, g) grupo 16.
- 3.5 El enlace es predominantemente iónico y los iones de carga igual tienden a alejarse mutuamente.
- 3.6 HI y HF.
- 3.7 Serán polares a), b), d), f) y g).
- 3.8 a) $I > II > III$ (III no es polar); b) II no es polar.

3.9 a)  En torno al S hay 4 Pares de enlace y 1 Par solitario
Geometría electrónica: Bipirámide trigonal
Hibridación: d^2sp^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.

3.10 (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.

3.11 a) $(C2sp^3, H1s)$ $(C2sp^3, C2sp^3)$; b) $(C2sp, H1s)$ $(C2sp, C2sp)$ $(C2p, C2p)$ $(C2p, C2p)$; c) $(C2sp, H1s)$ $(C2sp, N2sp)$ $(C2p, N2p)$ $(C2p, N2p)$; d) $(C2sp^3, H1s)$ $(C2sp^3, O2sp^3)$ $(O2sp^3, H1s)$.

3.12 Ver teoría.

3.13 b, c y f.

3.14 Sigma: a, b, d y e; Pi: c.

3.15 Enlazantes: a y c; anti-enlazantes: b y d.

3.16 El c.

3.17 (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.

3.18 a)	O_2^+	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}, \pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*, \pi_{2py}^*)^1$	Paramagnética	O.E. = 2,5
	O_2	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}, \pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*, \pi_{2py}^*)^2$	Paramagnética	O.E. = 2
	O_2^-	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}, \pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*, \pi_{2py}^*)^3$	Paramagnética	O.E. = 1,5
	O_2^{2-}	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}, \pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*, \pi_{2py}^*)^4$	Diamagnética	O.E. = 1

b) $O_2^{2-} > O_2^- > O_2 > O_2^+$.

c) $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$.

3.19 El c) ya que la mayor energía de enlace corresponde al O_2^+ (ver 3.21).

3.20 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.

3.21 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.

3.22 Aplicamos la teoría de orbitales moleculares (rellena el diagrama apropiado). a) diamagnética, b) diamagnética, c) paramagnética, d) diamagnética, e) paramagnética.

3.23 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.