

Q4. Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

a) A partir de la teoría de orbitales moleculares justifique si es posible que existan las especies: molécula de hidrógeno con una carga positiva y molécula de hidrógeno con una carga negativa. Determinar sus órdenes de enlace y sus configuraciones electrónicas. Sabiendo que la energía de enlace del H₂ es de 436 kJ/mol, estimar aproximadamente la de la molécula de hidrógeno con una carga positiva.

b) Considere la siguiente tabla:

ESPECIE	N ₂	N ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁺
ENERGÍA DE ENLACE (kJ/mol)	945	841	498	623
LONGITUD DE ENLACE (pm)	110	112	121	112

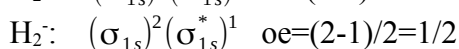
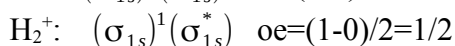
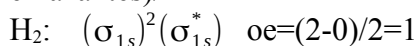
Puede observarse que al eliminar un electrón del N₂ se forma un ión con un enlace más débil y más largo que en la molécula original, mientras que en el ión formado de un O₂ tiene un enlace más fuerte y más corto. Explique estos hechos con diagramas que muestren las secuencia y la ocupación de los orbitales moleculares. ¿Qué carácter magnético tendrán las especies N₂⁺ y O₂⁺?

c) Clasifique las siguientes moléculas en orden creciente de sus puntos de ebullición: CCl₄, Cl₂, CINO y N₂.

Referencias

https://en.wikipedia.org/wiki/Bond_order

a) $oe = \text{orden de enlace} = (\text{n}^\circ \text{ electrones en orbitales enlazantes} - \text{n}^\circ \text{ electrones en orbitales no enlazantes})/2$



La teoría no impide la existencia de estas moléculas, pero orienta sobre su estabilidad: mayor orden de enlace (mayor número de electrones en orbitales enlazantes) implica mayor estabilidad.

Los órdenes de enlace fraccionarios en principio no son estables, aunque H₂⁺ en referencias parece que sí es estable *Bruce Averill and Patricia Eldredge, Chemistry: Principles, Patterns, and Applications (Pearson/Prentice Hall, 2007), 409.*

Respecto a la energía de enlace, si el orden de enlace es la mitad, el enlace será más débil, y la energía de enlace será menor. Se podría decir cualitativamente que “aproximadamente la mitad” *Conceptos y modelos de química inorgánica, Bodie Eugene Douglas, John J.*

https://books.google.es/books?id=x4N0NPso_GIC&pg=PA129&lpg=PA129

“El enlace resultante, de un electrón, con un orden de enlace 1/2, es aproximadamente la mitad de fuerte que el enlace por par electrónico de H₂ – σ², orden de enlace 1”

Para estimar un valor numérico desconozco expresiones que los relacione numéricamente.

Unas referencias permiten ver que el valor es algo superior a la mitad:

Química general, Maurice Pierre Garric

<https://books.google.es/books?id=i54bZ3hS7HIC&pg=PA80&lpg=PA80>

H₂⁺ 61,1 kcal/mol, H₂ 103,2 kcal/mol

Electrones y enlaces químicos, Harry B. Gray

<https://books.google.es/books?id=JTEAjdTwOooC&pg=PA45&lpg=PA45>

H₂⁺ 61,06 kcal/mol, H₂ 103,24 kcal/mol

b) Se indican primero las configuraciones electrónicas y los órdenes de enlace

$$\text{N}_2: (\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}=\pi_{2py})^4 \quad \text{oe}=(8-2)/2=3$$

$$\text{N}_2^+: (\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}=\pi_{2py})^3 \quad \text{oe}=(7-2)/2=2,5$$

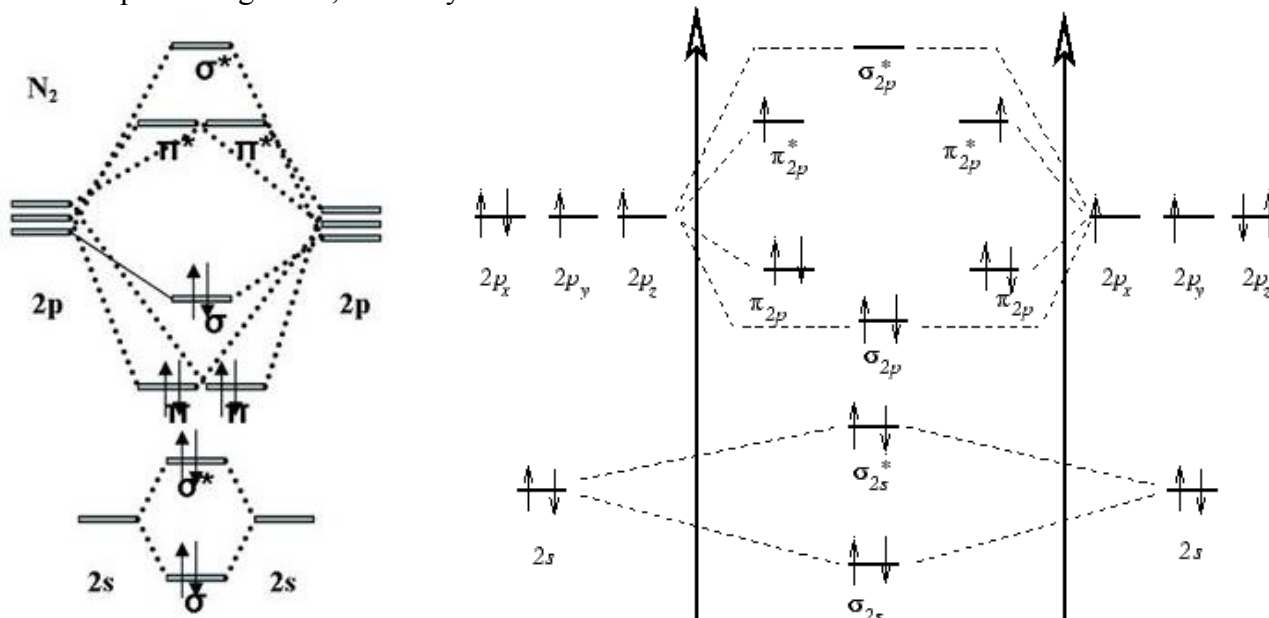
Como el ión tiene menor orden de enlace su energía de enlace es menor y su distancia mayor.

$$\text{O}_2: (\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}=\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*=\pi_{2py}^*)^2 \quad \text{oe}=(8-4)/2=2$$

$$\text{O}_2^+: (\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px}=\pi_{2py})^4(\pi_{2px}^*=\pi_{2py}^*)^1 \quad \text{oe}=(8-3)/2=2,5$$

Como el ión tiene mayor orden de enlace su energía de enlace es mayor y su distancia menor.

Como se piden diagramas, se incluyen varios:



N₂, UC3M, cc-by-nc-sa

O₂, Luis González McDowell, UCM

Respecto al carácter magnético, como los iones tienen electrones desapareados, tendrán carácter magnético: En ambos hay 1 electrón desapareado, serán paramagnéticos.

c) Los puntos de ebullición dependen de las fuerzas de cohesión entre las partículas que forman las sustancias, y como todas son sustancias covalentes moleculares, dependen de las fuerzas intermoleculares

CCl₄: molécula covalente apolar (enlace C-Cl polar, pero geometría tetraédrica hace que la molécula sea apolar)

Cl₂: molécula covalente apolar (enlace Cl-Cl apolar)

CINO: molécula covalente polar (enlace Cl-N polar y enlace doble N-O polares, geometría angular, la molécula es polar)

N₂: molécula covalente apolar (enlace triple N-N apolar)

Por lo tanto podemos ordenar a priori por orden creciente de punto de ebullición primero las tres apolares y luego la polar, ya que la fuerza dipolo permanente-dipolo permanente es a priori la más intensa.

Entre las tres apolares habrá fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido, e interviene el tamaño de la molécula. Ordenando por masas moleculares N₂ (28) < Cl₂ (70) < CCl₄ (154)

La masa molecular de CINO es 35,5+14+16=65,5 g/mol: podemos ver que la de CCl₄ es mucha más grande y puede hacer que las fuerzas intermoleculares sean suficientemente intensas (de la misma forma en la que el I₂ es sólido mientras Cl₂ es gas solamente por la masa molecular y el tamaño de la nube de electrones)

Por lo que el orden final podemos estimar que será

$$\text{N}_2 < \text{Cl}_2 < \text{CCl}_4 \approx \text{CINO}$$

Validamos con datos reales:

<https://es.wikipedia.org/wiki/Nitr%C3%B3geno> 63,14 K

<https://es.wikipedia.org/wiki/Cloro> 171,6 K

https://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_carbono_%28IV%29 250 K

https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrosyl_chloride 213,8 K