

Moléculas diatómicas



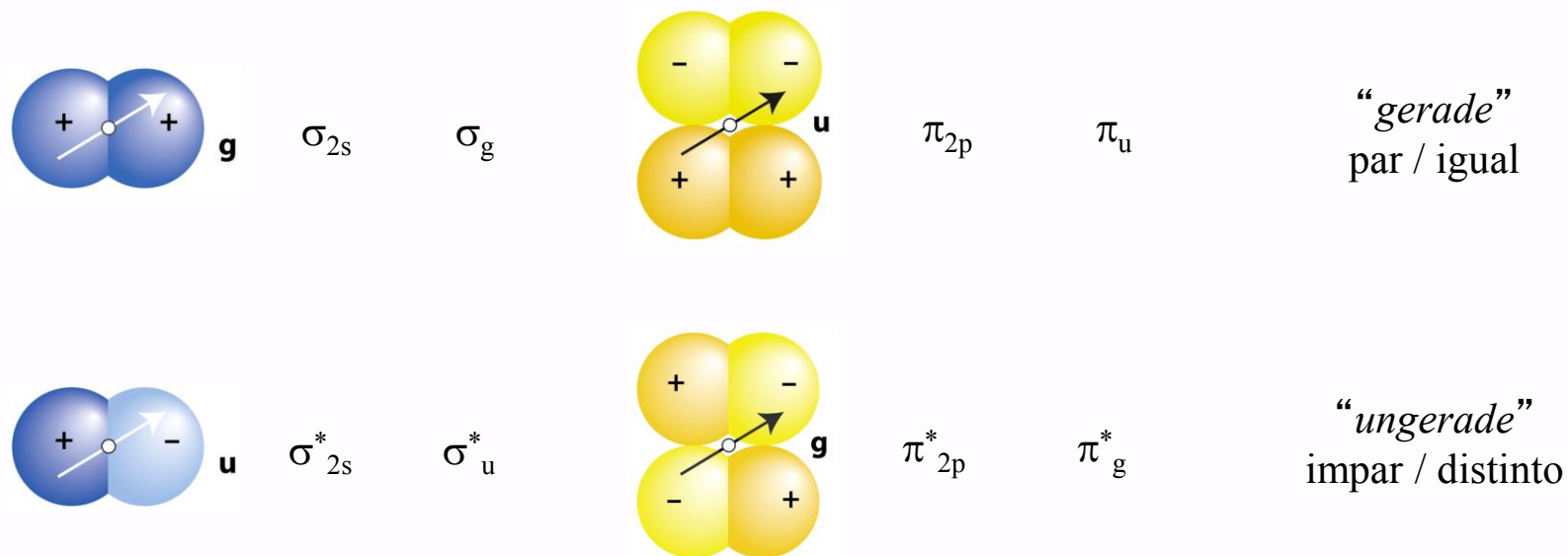
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 5.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 4.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 4.**
- * DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989. **Capítulo 4.**

- * Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 10.**
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., (Shriver-Atkins) “*Inorganic Chemistry*”, 4ª Ed., Oxford University Press, 2006. Traducción española de la 4ª Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008. **Capítulo 2.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 2.** Traducción española de la 2ª Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 1.**
- * Lagowski, J. J., “*Modern Inorganic Chemistry*”, Marcel Dekker Inc, 1973. Traducción española: “*Química Inorgánica Moderna*”, Reverté, 1978. **Capítulo 4**
- * Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994. **Capítulo 5.**

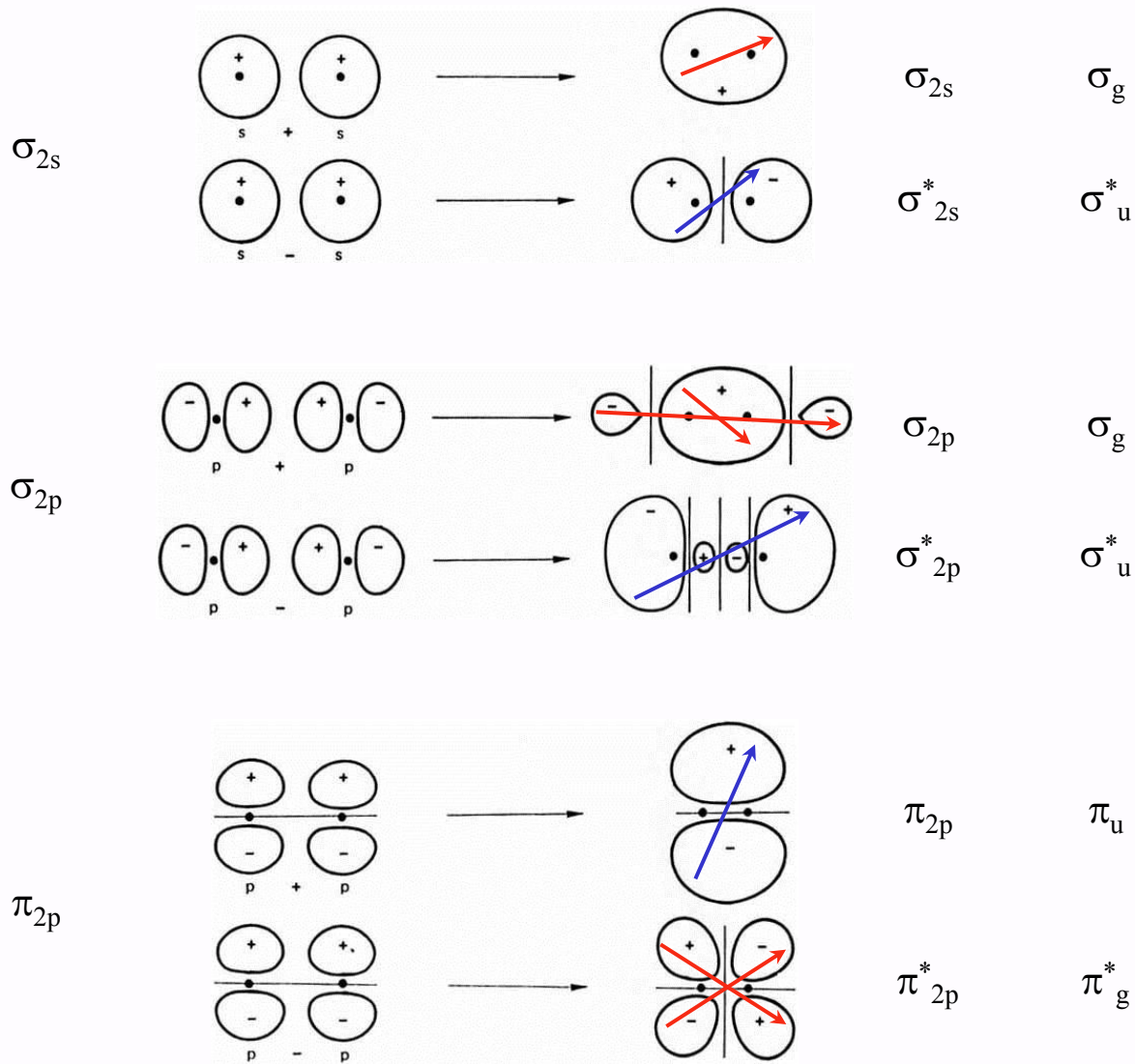
Moléculas Diatómicas Homonucleares

- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 162.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 151.**
- * DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989, **pp 228.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 33.**

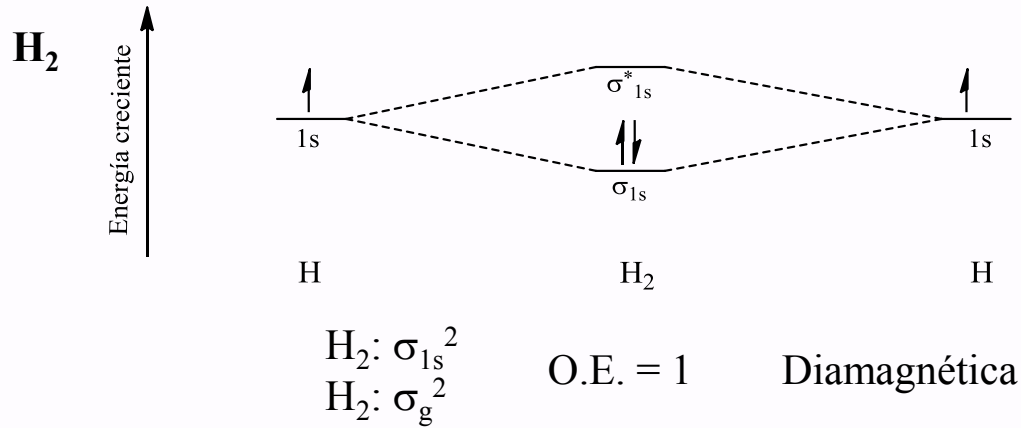
Dos orbitales atómicos se combinan para dar dos orbitales moleculares si cumplen simultáneamente la *condición de energía* y la *condición de simetría*.



Moléculas Diatómicas Homonucleares



Moléculas Diatómicas Homonucleares



Orden de enlace:

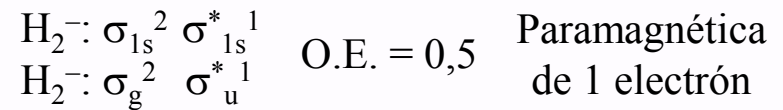
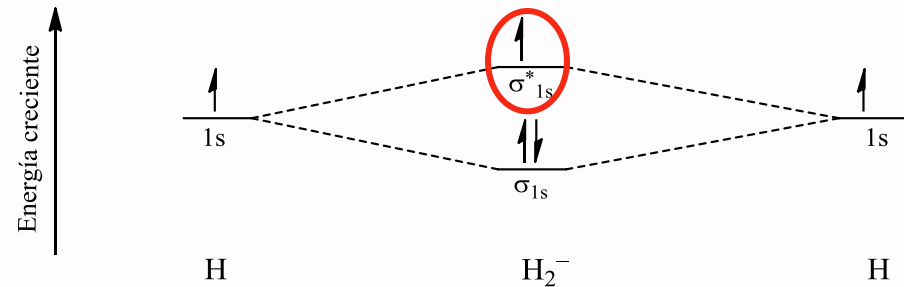
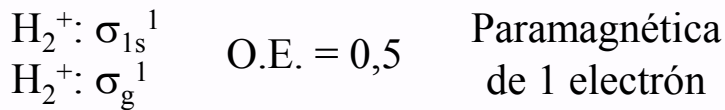
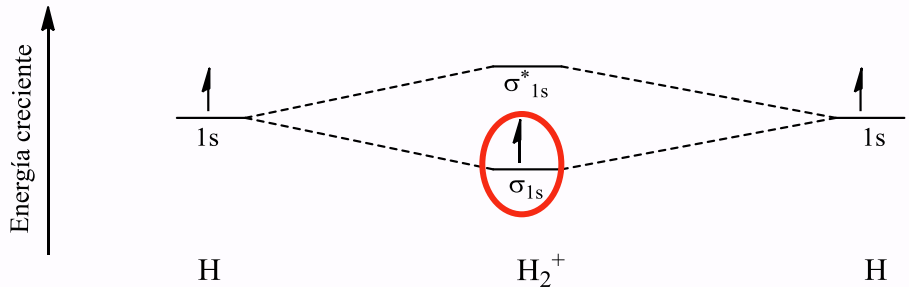
$$O.E. = \frac{N^{\circ}e^{-}OM - N^{\circ}e^{-}OM^*}{2}$$

Todos los electrones apareados:

Diamagnético

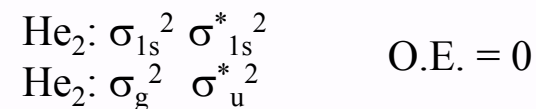
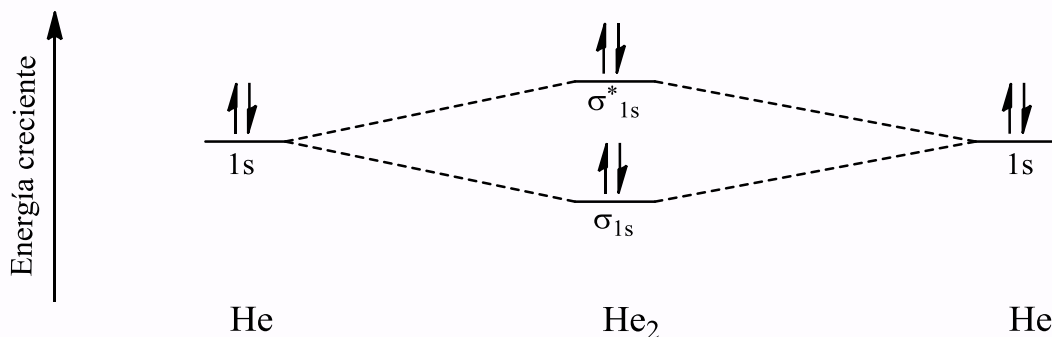
Con electrones desapareados:

Paramagnético de "n" e⁻

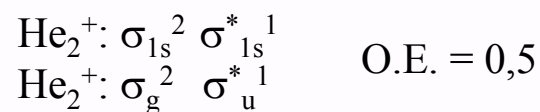
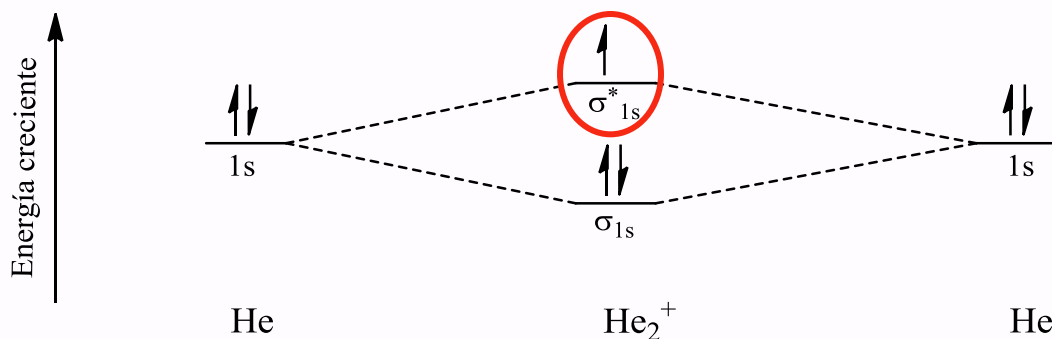


Moléculas Diatómicas Homonucleares

He₂



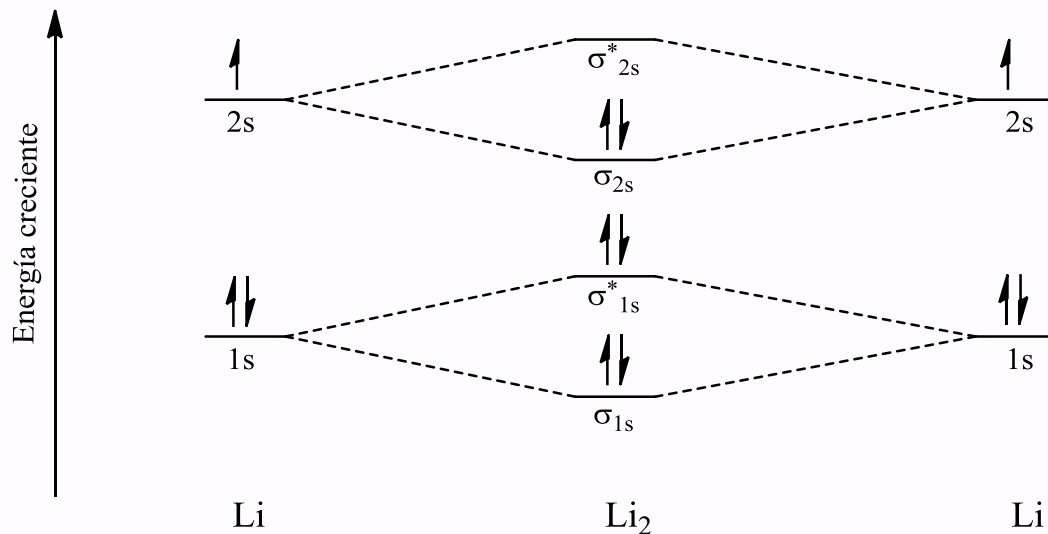
¿ ¿ ¿ Diamagnética ???



Paramagnética
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Homonucleares

Li₂



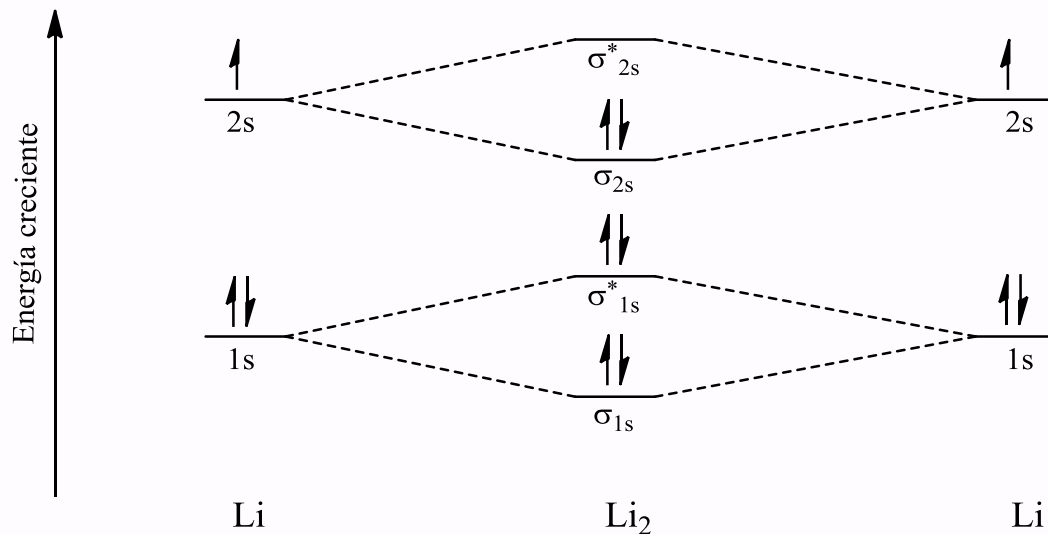
O.E. = 1 Diamagnética

HOMO: **H**ighest-energy **O**ccupied **M**olecular **O**rbital
Orbital molecular ocupado de mayor contenido energético

LUMO: **L**owest-energy **U**noccupied **M**olecular **O**rbital
Orbital molecular desocupado de menor contenido energético

Moléculas Diatómicas Homonucleares

Li₂



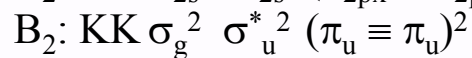
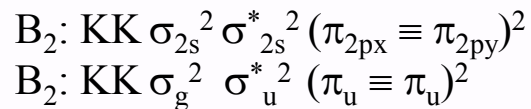
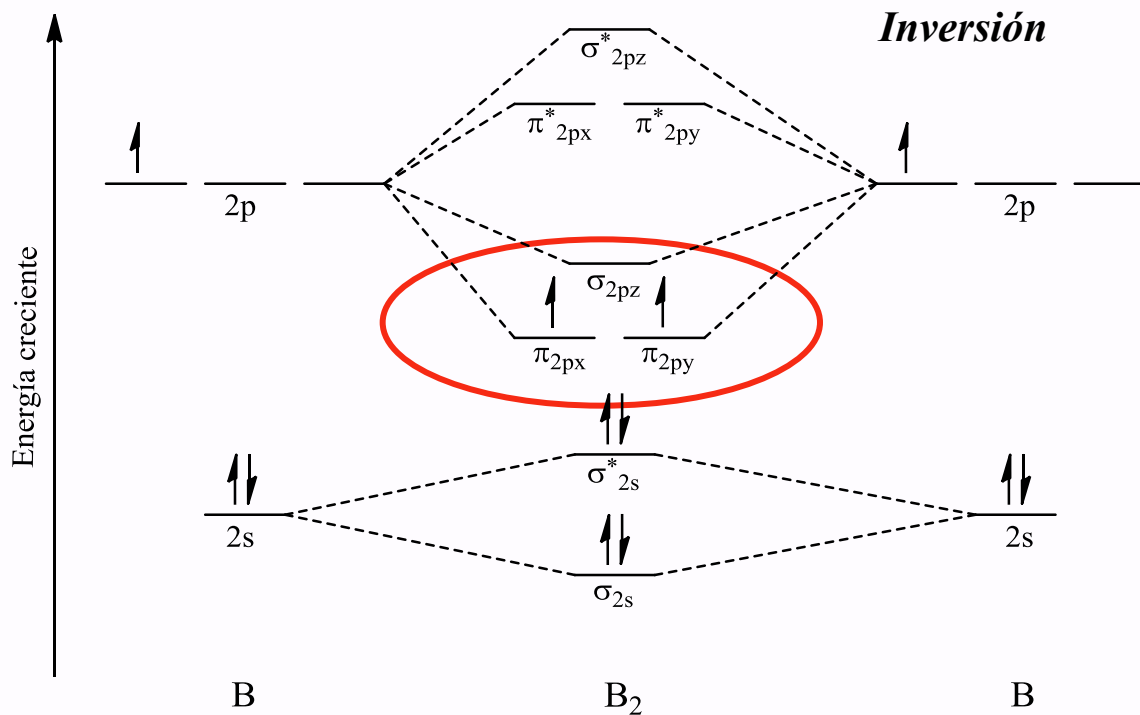
O.E. = 1 Diamagnética

Para casa

Diagrama de O.M. "Be₂"

Moléculas Diatómicas Homonucleares

B_2

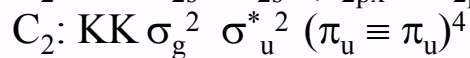
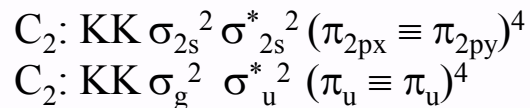
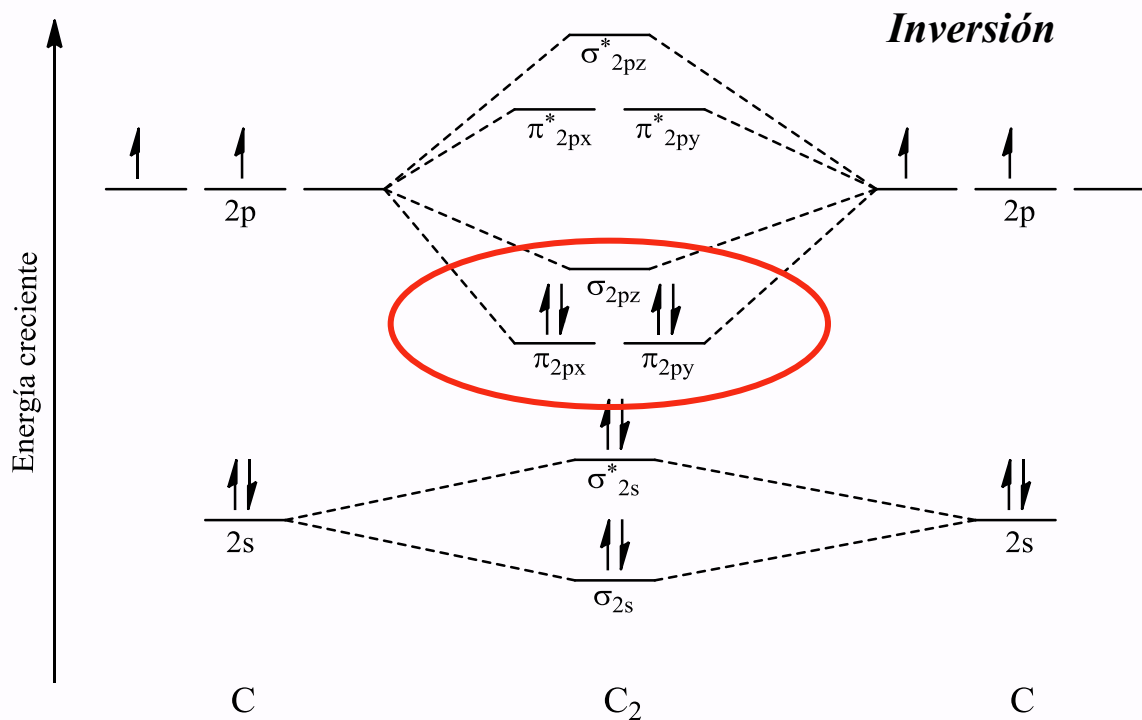


O.E. = 1

Paramagnética
de 2 electrones

Moléculas Diatómicas Homonucleares

C₂



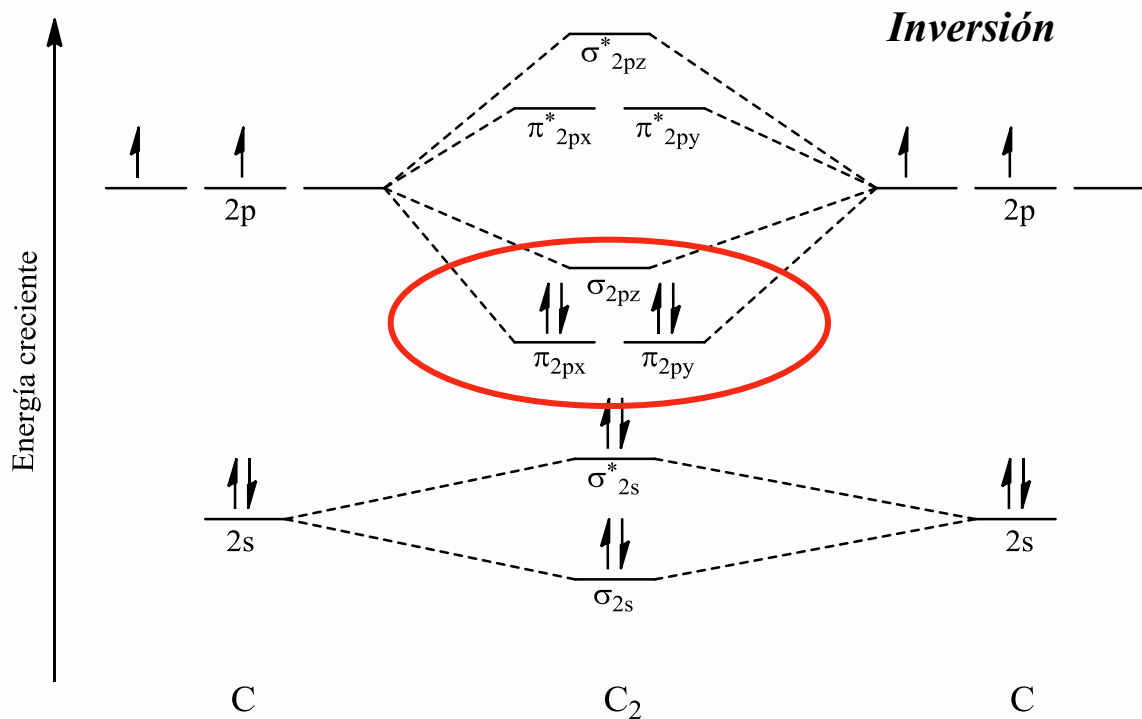
O.E. = 2 Diamagnética

HOMO: $(\pi_{2px} \equiv \pi_{2py}) / (\pi_u \equiv \pi_u)$

LUMO: σ_{2pz} / σ_g

Moléculas Diatómicas Homonucleares

C_2

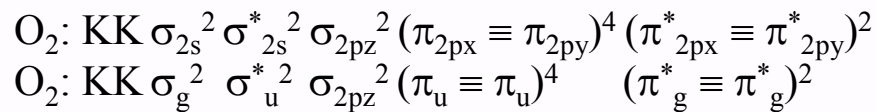
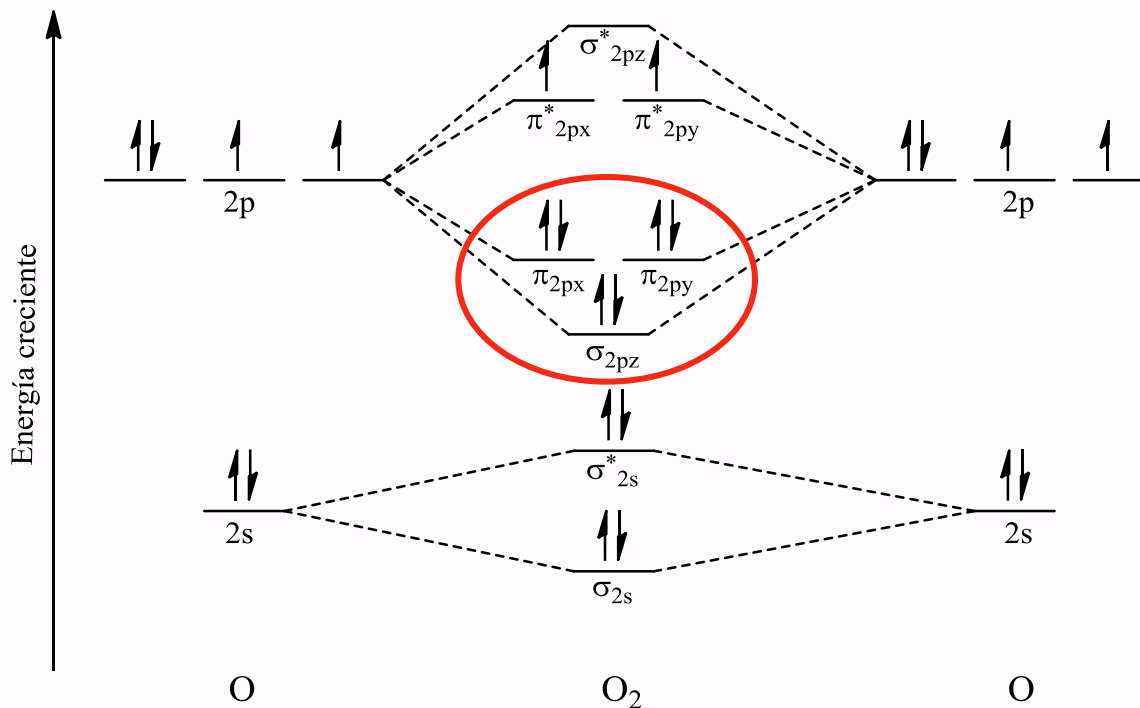


Para casa

Diagrama de O.M. "N₂"

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O₂

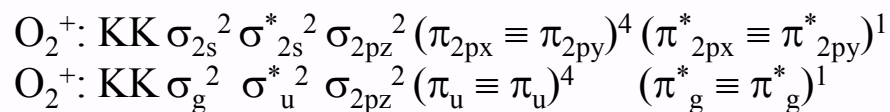
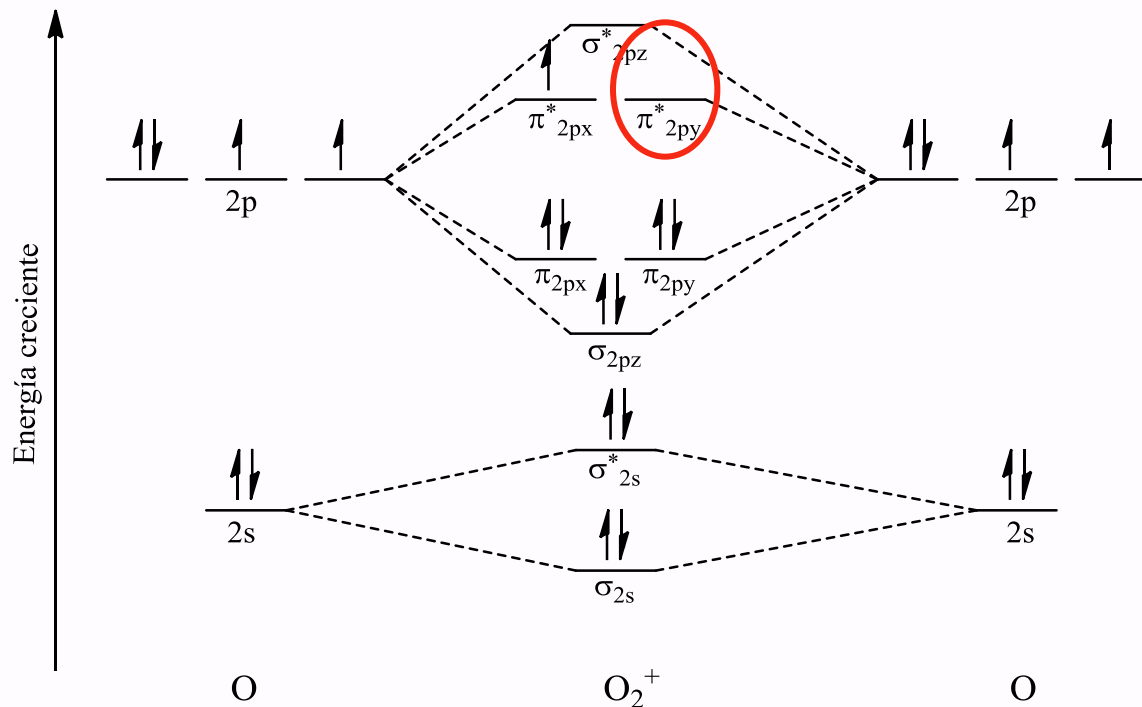


O.E. = 2

Paramagnética
de 2 electrones

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O₂

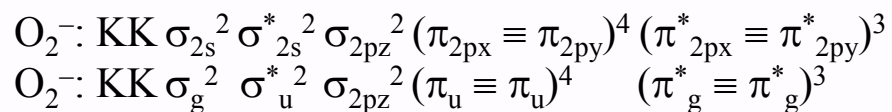
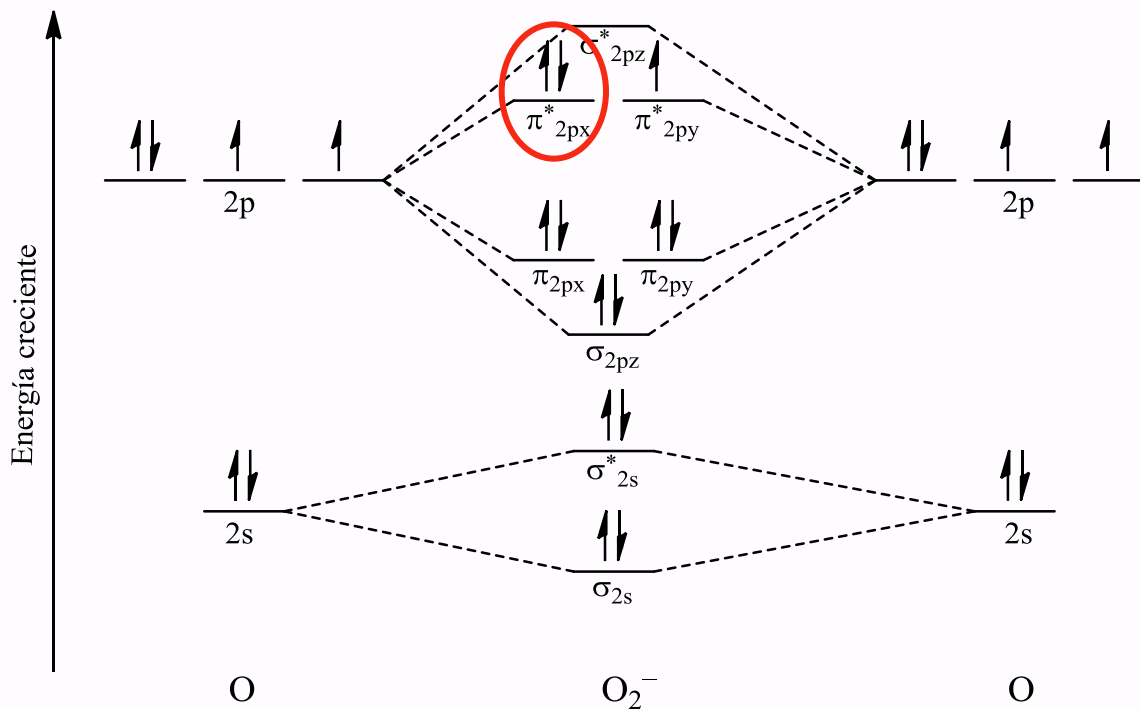


O.E. = 2,5

Paramagnética
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O₂

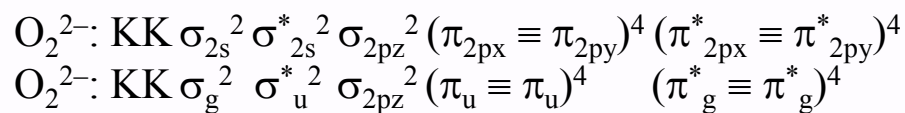
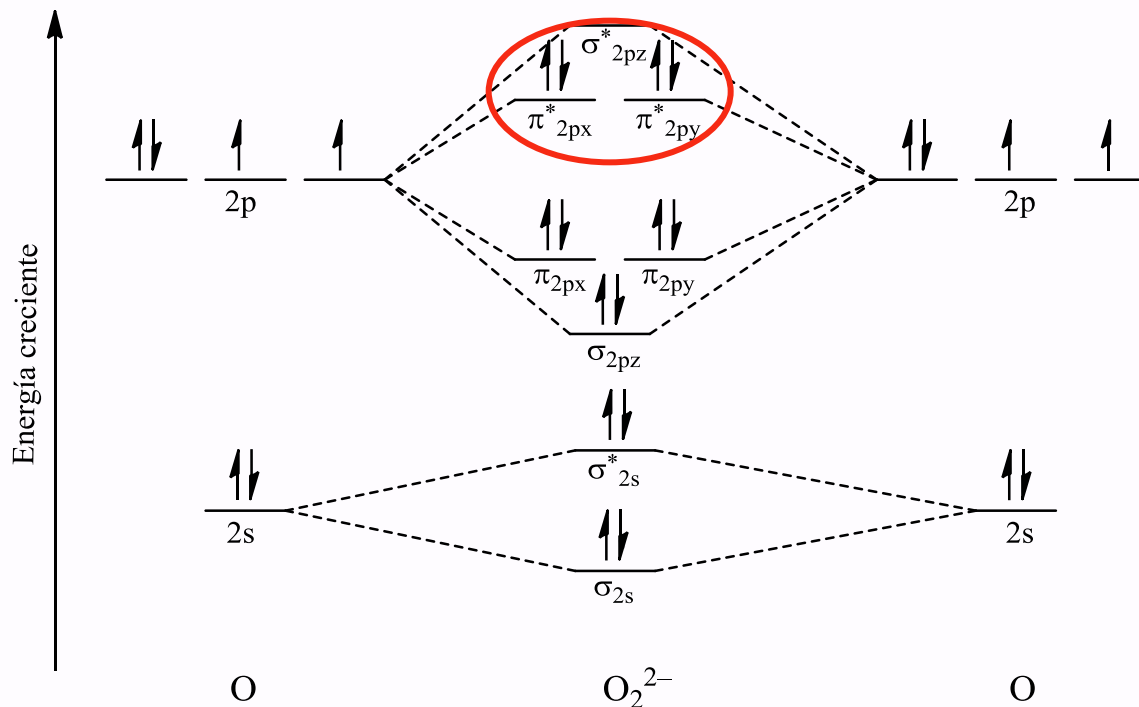


O.E. = 1,5

Paramagnética
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O₂



O.E. = 1

Diamagnética

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O₂	$O_2^+ : KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_{2px} \equiv \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*)^1$	O.E. = 2,5	d = 1,12 Å
	$O_2^+ : KK \sigma_g^2 \sigma_u^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_u \equiv \pi_u)^4 (\pi_g^* \equiv \pi_g^*)^1$		
	$O_2 : KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_{2px} \equiv \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*)^2$	O.E. = 2	d = 1,21 Å
	$O_2 : KK \sigma_g^2 \sigma_u^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_u \equiv \pi_u)^4 (\pi_g^* \equiv \pi_g^*)^2$		
$O_2^- : KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_{2px} \equiv \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*)^3$	O.E. = 1,5	d = 1,26 Å	
$O_2^- : KK \sigma_g^2 \sigma_u^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_u \equiv \pi_u)^4 (\pi_g^* \equiv \pi_g^*)^3$			
$O_2^{2-} : KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_{2px} \equiv \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*)^4$	O.E. = 1	d = 1,49 Å	
$O_2^{2-} : KK \sigma_g^2 \sigma_u^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_u \equiv \pi_u)^4 (\pi_g^* \equiv \pi_g^*)^4$			
O.E.	$O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$ 2,5 > 2 > 1,5 > 1	distancia	$O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$
fortaleza	$O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$	estabilidad	$O_2 = O_2^{2-} > O_2^+ = O_2^-$

Moléculas Diatómicas Homonucleares

Cuestionarios

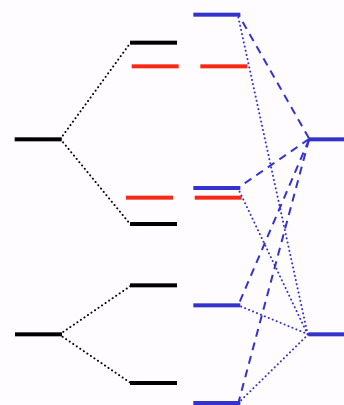
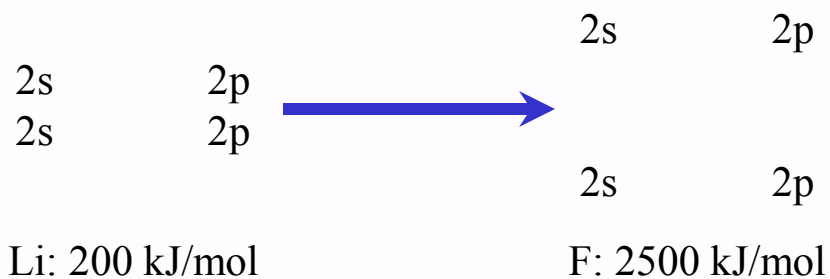
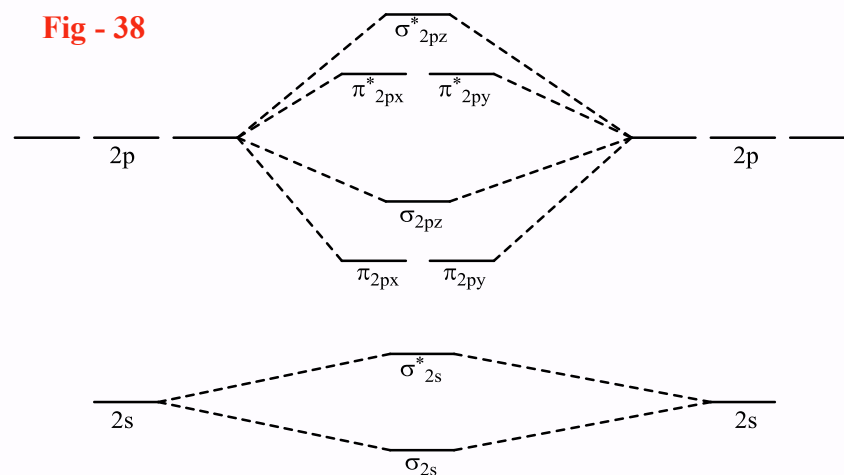
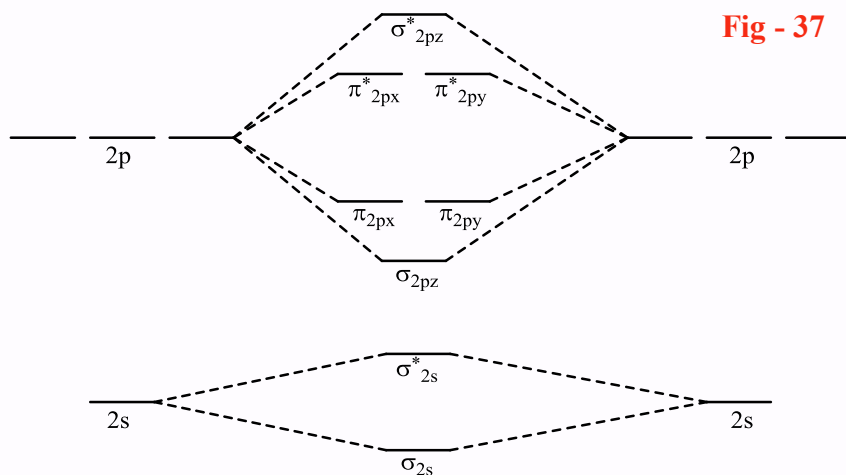
Diagrama de O.M. "F₂"

Cuestionarios

Diagrama de O.M. "Ne₂"

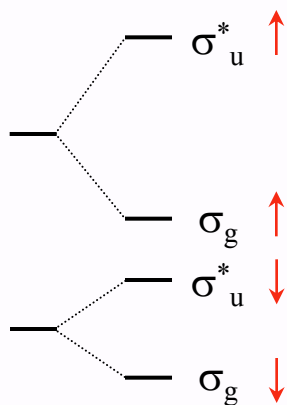
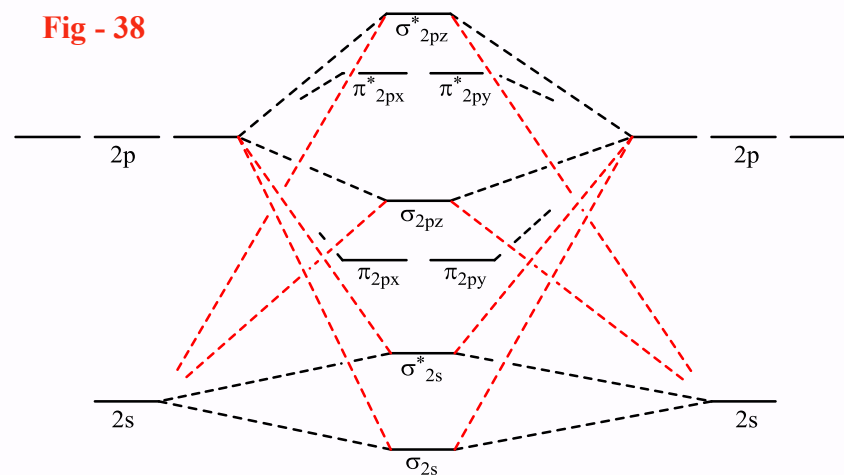
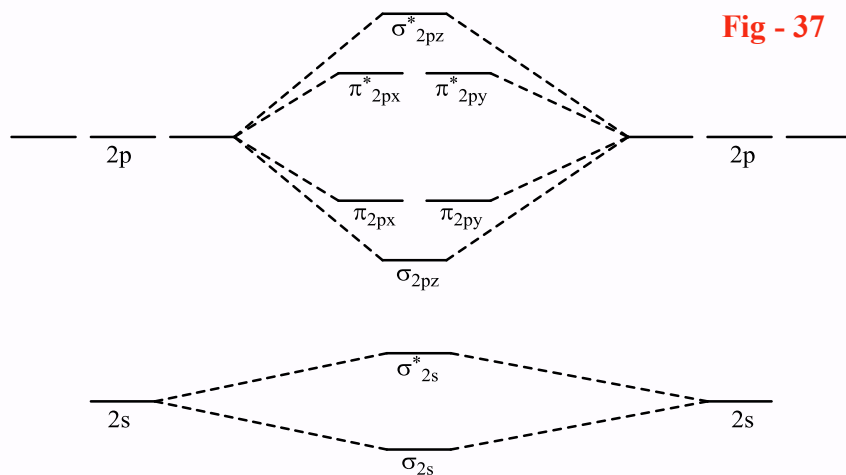
Moléculas Diatómicas Homonucleares

Inversión

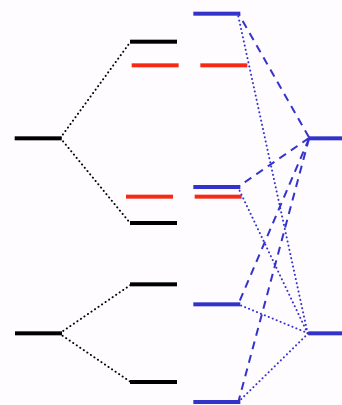


Moléculas Diatómicas Homonucleares

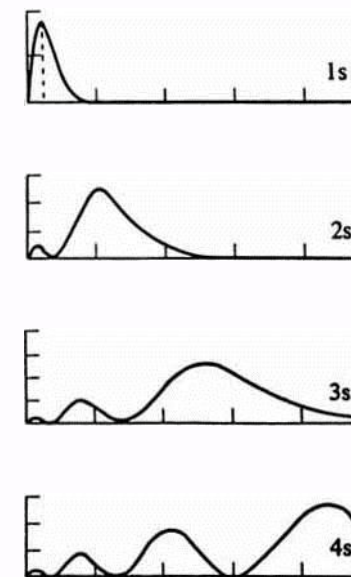
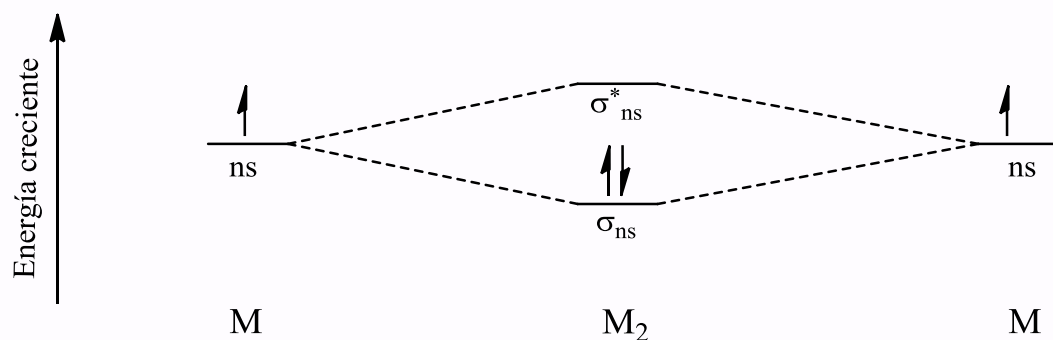
Inversión



Regla de no
cruzamiento
 σ/σ^*



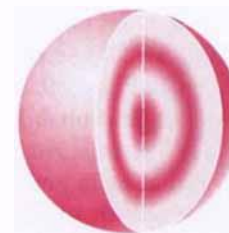
Moléculas Diatómicas Homonucleares



Molécula	Nº e ⁻	O.E.	d (pm)	E (kJ/mol)
Li ₂	2	1	267	104,6
Na ₂	2	1	308	62,38
K ₂	2	1	392	49,57
Rb ₂	2	1	----	45,18
Cs ₂	2	1	----	43,51



1s



2s

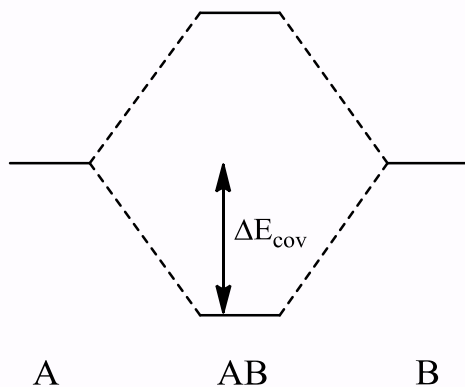


3s

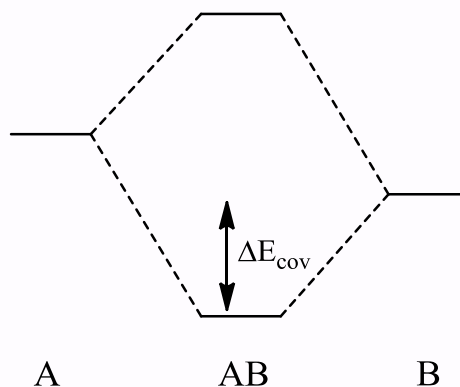
Moléculas Diatómicas Heteronucleares

- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 167.
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 161.
- * DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, pp 250.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 46.

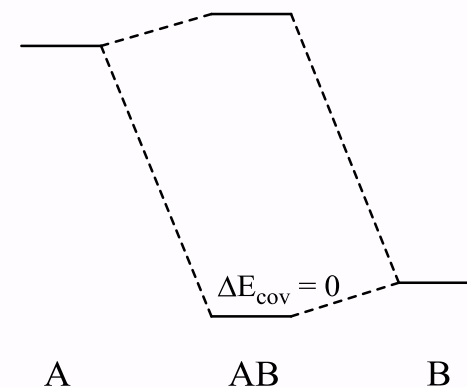
En base al concepto de electronegatividad: E.N \uparrow , atracción \uparrow , Energía \downarrow
Distorsión de la nube electrónica, asimetría



Molécula diatómica
homonuclear

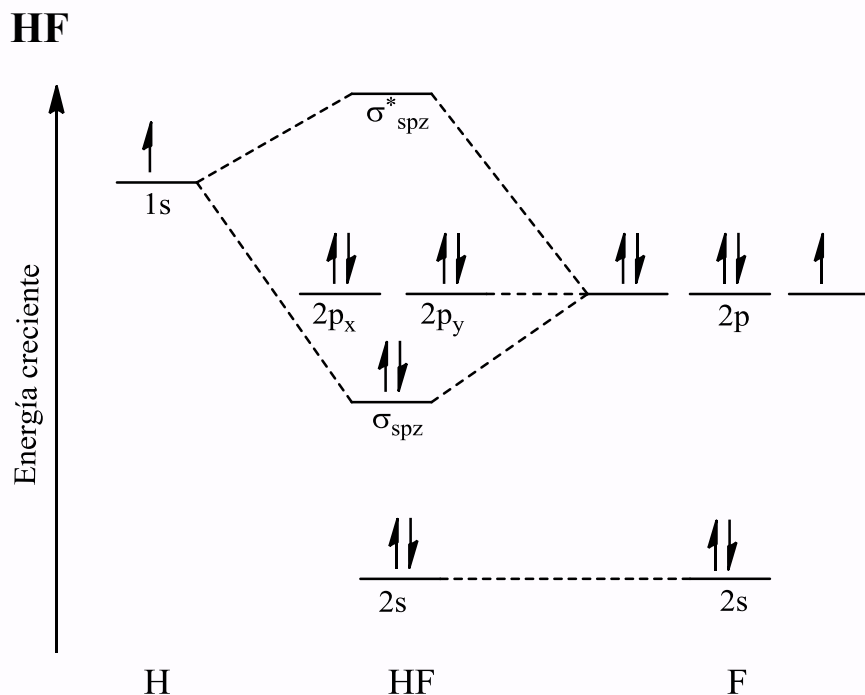


Molécula diatómica
heteronuclear
 ΔEN relativamente
pequeña
Se reduce la covalencia



Molécula diatómica
heteronuclear
 ΔEN muy grande
Esencialmente iónico

Moléculas Diatómicas Heteronucleares



$1s_{(H)}$ Condición de simetría
 $2s_{(F)}$ y $2p_{z(F)}$

$1s_{(H)}$ Condición de energía
 $2p_{x(F)}$, $2p_{y(F)}$ y $2p_{z(F)}$

$$HF: K 2s^2 \sigma_{spz}^2 2p_x^2 2p_y^2$$

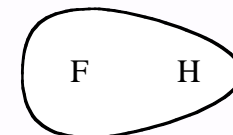
$$O.E. = 1$$

Diamagnética

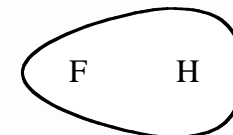
$$\Psi = c_1 \cdot \Phi_1 + c_2 \cdot \Phi_2 \quad c_1 = c_2$$



$$\Psi = c_H \cdot \Phi_H + c_F \cdot \Phi_F \quad c_H < c_F$$



$$\Psi^* = c_H \cdot \Phi_H + c_F \cdot \Phi_F \quad c_H > c_F$$

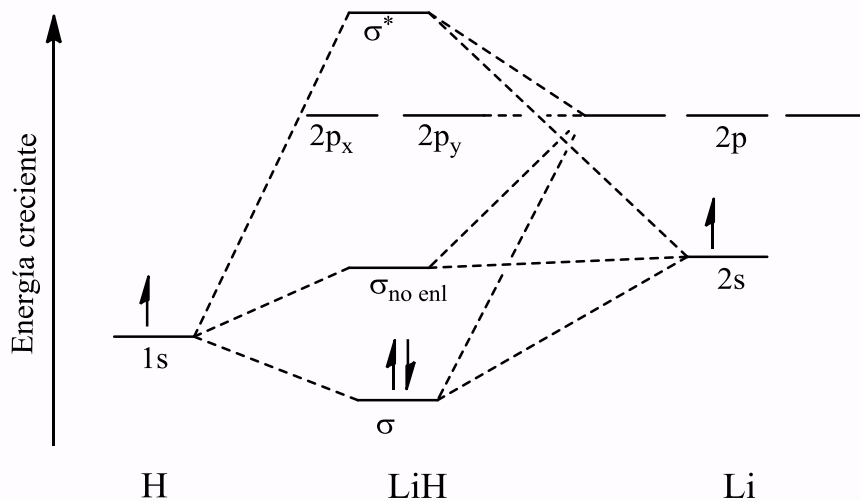


HF: $K 2s^2 \sigma_{spz}^2 2p_x^2 2p_y^2$
 e⁻ sobre Fluor
 e⁻ del Fluor



Moléculas Diatómicas Heteronucleares

LiH



$1s_{(H)}$ Condición de simetría
 $2s_{(Li)}$ y $2p_z_{(Li)}$

$1s_{(H)}$ Condición de energía
 $2s_{(Li)}$, $2p_x_{(F)}$, $2p_y_{(F)}$ y $2p_z_{(F)}$

LiH: $K \sigma^2$

O.E. = 1

Diamagnética

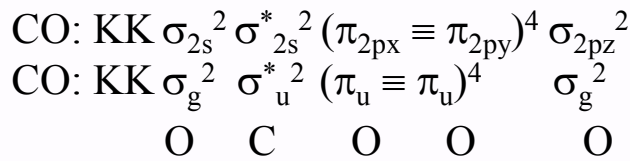
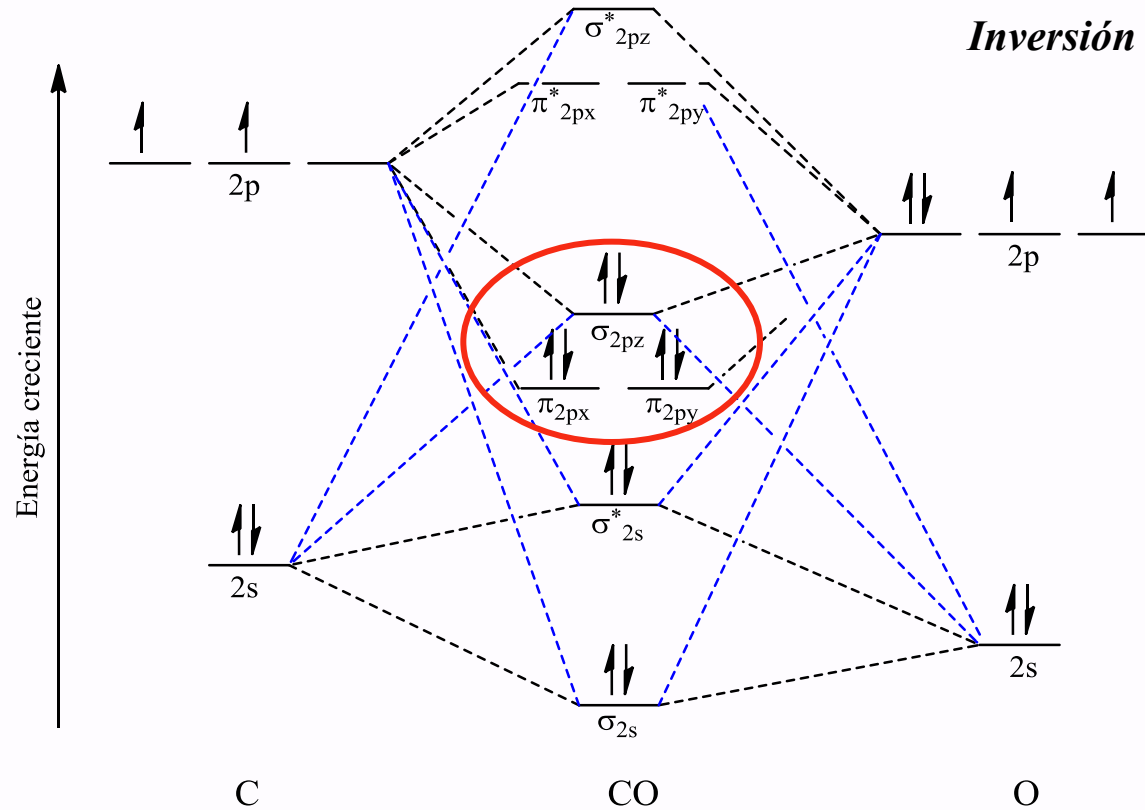
LiH: $K \sigma_{spz}^2$

$H^{\delta-}-Li^{\delta+}$

e^- sobre Hidruro

Moléculas Diatómicas Heteronucleares

CO



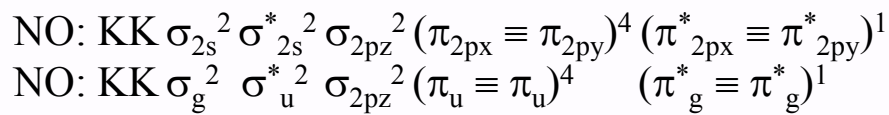
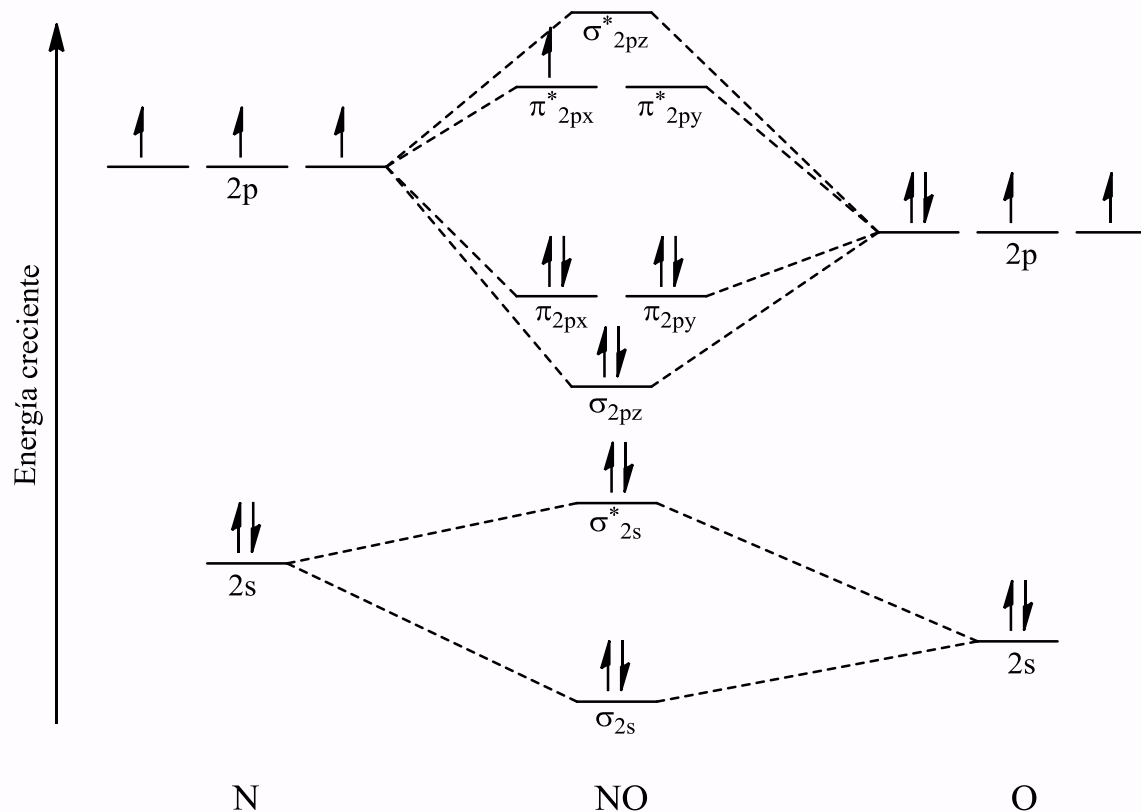
O.E. = 3 Diamagnético

HOMO: $\sigma_{2pz}^2 / \sigma_g^2$

LUMO: $(\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*) / (\pi_u^* \equiv \pi_u^*)$

Moléculas Diatómicas Heteronucleares

NO



O.E. = 2,5

Paramagnética
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Heteronucleares

Considerando

Con Inversión	CO	CN
Sin Inversión	NO	

Acabamos de estudiar

Con Inversión	CO
Sin Inversión	NO

Para casa

Diagrama de O.M. "CN⁻"
Comparación con "CN"

Para casa

Diagrama de O.M. "NO⁺"
Comparación con "NO"

Ver tablas de Electronegatividades - <http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/electroneg.htm>

Electronegatividad

- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 182.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 82.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 42.**

Escala de Electronegatividades de Pauling

La potencia de un átomo en una molécula para atraer hacia sí mismo el par de enlace.

EN no es una propiedad del átomo aislado, sino del átomo en una molécula

$$\text{Cl}_2 \quad E = 242 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{F}_2 \quad E = 153 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{ClF} \quad E = 255 \text{ kJ/mol}$$

Molécula AB

$$-\Delta H_f^\circ = 96,49 (X_A - X_B)^2$$

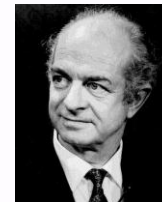
X = Electronegatividad

Molécula AB_n

$$-\Delta H_f^\circ = n \cdot 96,49 (X_A - X_B)^2$$

Pauling sugirió que en las moléculas formadas a partir de átomos de diferentes electronegatividades se estabilizaban adicionalmente por la energía de resonancia asociada a la participación de las formas iónicas.

$$\Psi_{AB} = a \cdot \Psi_{AB} + b \cdot \Psi_{A^+B^-} + c \cdot \Psi_{A^-B^+}$$



Escala de Electronegatividades de Allred-Rochow

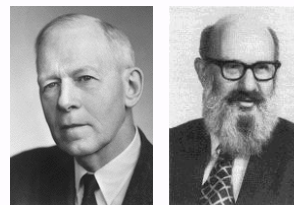
La fuerza de tipo electrostático ejercida por el núcleo sobre los electrones de valencia

$$F = \frac{Z^* e e}{r^2} = \frac{Z^* e^2}{r^2} \quad X_{A-B} = \left(3590 \frac{Z^*}{r^2} \right) + 0,744 \quad r = \text{radio covalente (pm)}$$



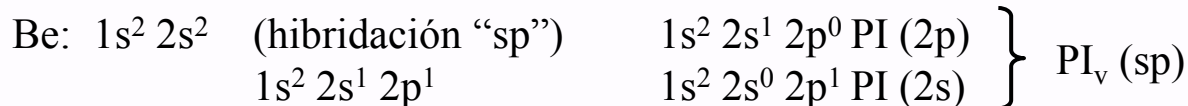
Electronegatividad

Escala de Electronegatividades de Mulliken-Jaffé



Sugiere que la atracción de un átomo por los electrones sería función de su PI y su AE .

$$X = \frac{PI_v + AE_v}{2} \quad PI_v \quad AE_v \text{ del estado de valencia}$$



Electronegatividad expresada en electrón-voltios ($1 \text{ ev} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

$$X_M = 0,336 \cdot \left[\frac{PI_v + AE_v}{2} - 0,615 \right] \quad X_M = 0,168 \cdot (PI_v + AE_v - 1,23)$$

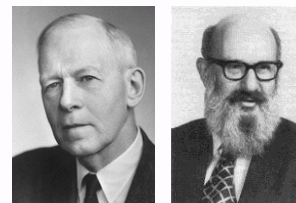
Electronegatividad depende de la hibridación, de la participación de OA s.

Los electrones "s" son más penetrantes y están más fuertemente atraídos, $\% s \uparrow, EN \uparrow$

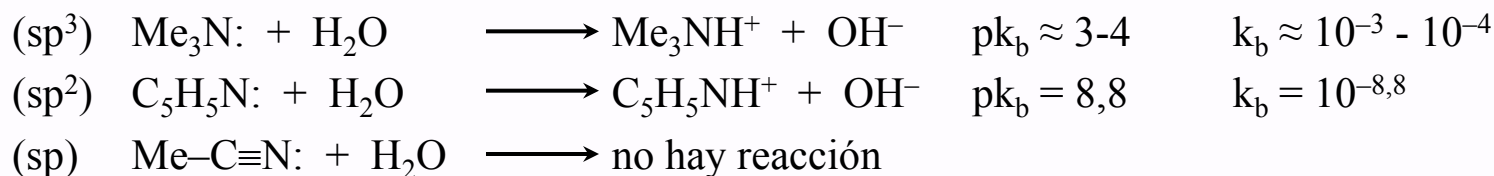
$X_{sp^3} < X_{sp^2} < X_{sp}$	E.N.	sp^3	sp^2	sp	Tabulado
$C-C < C=C < C \equiv C$	C	2,48	2,75	3,29	2,5
	N	3,68	3,94	4,67	3,0

Electronegatividad

Escala de Electronegatividades de Mulliken-Jaffé

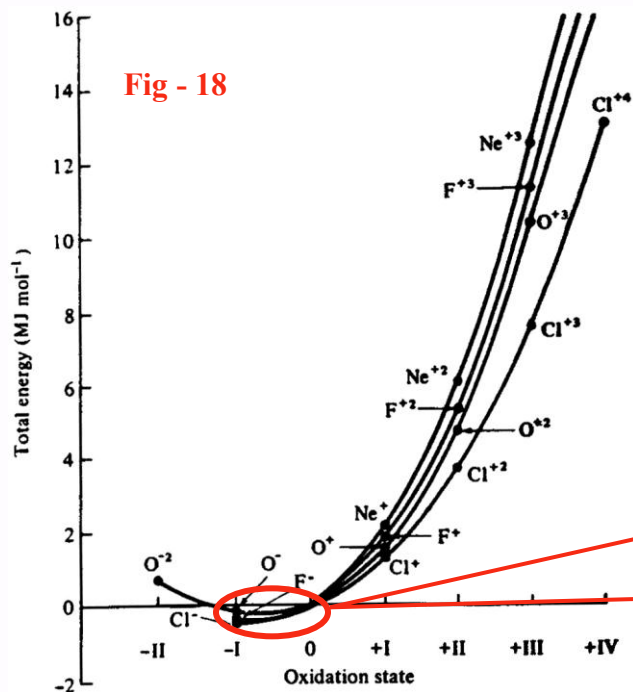
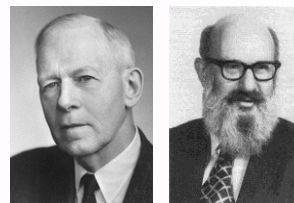


Hibridación, electronegatividad y **basicidad**, estrechamente relacionados
% s \uparrow , EN \uparrow , Basicidad \downarrow

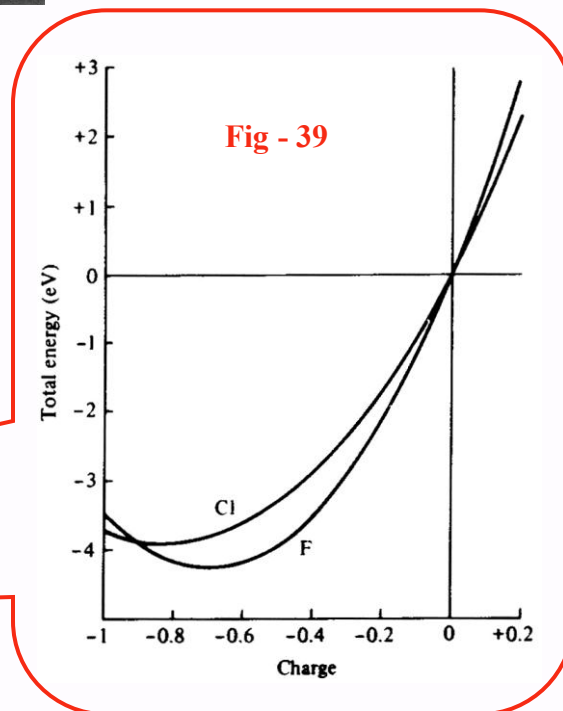


Electronegatividad

Escala de Electronegatividades de Mulliken-Jaffé



Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A.,
"Inorganic Chemistry: Principles of Structure
and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993,
pp 41 pp 184



$$E = \alpha q + \beta q^2$$

$$X = \frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q$$

α/a = EN del átomo

β/b = coeficiente de carga,

variación de EN con la carga

$$E = a\delta + b\delta^2$$

$$X = \frac{dE}{d\delta} = a + 2b\delta$$

Electronegatividad

Electronegatividad de grupos



C sp³



Distintos sustituyentes, varían la electronegatividad del grupo en su conjunto

