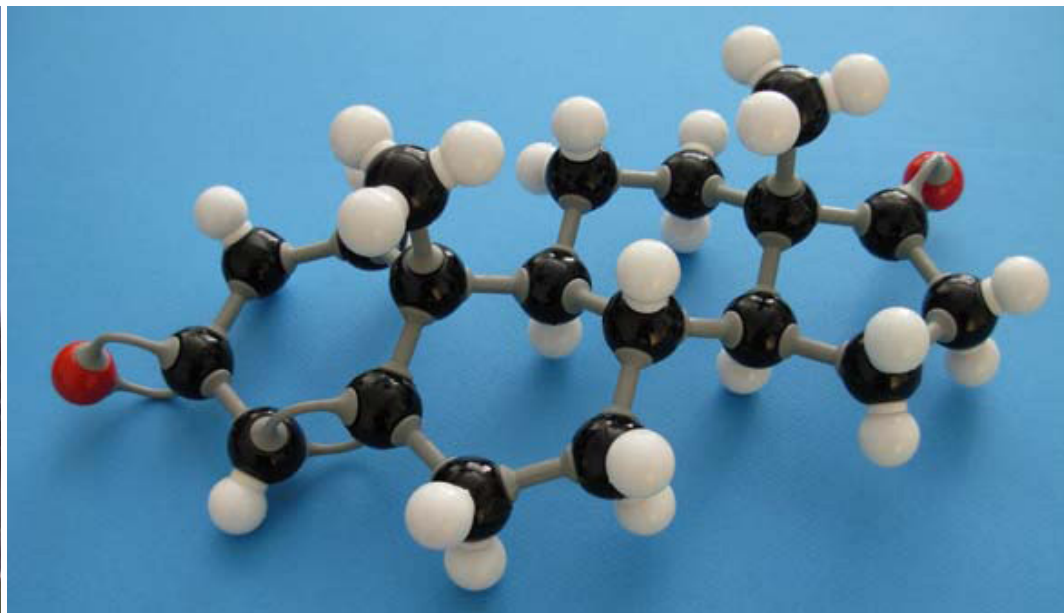


Moléculas poliatómicas (3)



Propiedades Moleculares Fortaleza y distancia de enlace

Solapamiento de dos orbitales atómicos, $s > 0$ enlazante
 $s < 0$ antienlazante

Cuanto más corta sea la distancia del enlace químico, mayor será el carácter “s” de los orbitales híbridos que lo generan.

	d(C-H)	Hibridación	% s
H-C≡C-H	1,057 Å	sp	50 %
H ₂ C=CH ₂	1,079 Å	sp ²	33 %
CH ₄	1,094 Å	sp ³	25 %

$d(C\equiv C) < d(C=C) < d(C-C)$
 OE ↑, fortaleza ↑, distancia ↓

Fortaleza de enlace - Espectroscopía I.R.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = constante de elasticidad de Hooke (F = -kx)

μ = masa reducida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “Inorganic Chemistry”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “Química Inorgánica”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.
 * Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 145.
 * Jolly, W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Fortaleza y distancia de enlace

Enlace	k	μ	$\sqrt{\frac{k}{\mu}}$	$\bar{\nu}$
C–N	5,3	6,46	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C=N	10,5	6,46	1,27	$\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$
C≡N	17,2	6,46	1,63	$\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$
C–N	5,3	6,46	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C–C	5	6,0	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C–H	5	0,941	2,30	$\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$

k ↑, ν ↑, fortaleza ↑

OE ↑, fortaleza ↑

m ↓, μ ↓, ν ↑, fortaleza ↑

Fortaleza de enlace - Espectroscopía I.R.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = constante de elasticidad de Hooke (F = -kx)

μ = masa reducida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Valencia y Estado de Oxidación

“*valencia*” 1850, capacidad de combinación de un elemento. Hablamos de Na^+ , valencia 1.

“*valencia*” actualmente, como adjetivo, *asociado al enlace químico*. Hablamos de electrones de valencia, capa de valencia.

Estado de oxidación, para describir los cambios sufridos en procesos Red-Ox.

Para sustancias monoatómicas se define como el número atómico del átomo menos el número de electrones no compartidos, es decir, *la carga formal*.



Para moléculas (NO) requiere conocer en detalle la distribución electrónica *exacta*, imposible.

“NO”, O(-II) no implica que tenga 10 de los 15 e^- .

Estado de oxidación, arbitrario. Reglas:

- 1) Estado Oxidación elementos, formas alotrópicas, **0**.
- 2) Estado Oxidación Oxígeno, “**-2**”, salvo O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- .
- 3) Estado Oxidación Hidrógeno, “**+1**”, salvo hidruros “**-1**”.
- 4) Estado Oxidación del resto de los átomos, tal que la suma algebraica de los estados de oxidación sea igual a la carga neta del ión o molécula en su conjunto: SO_4^{2-} , NO_3^- .

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

F_2 $d(F-F) < 2 r_{(F)}$ solapamiento de orbitales $r_{\text{covalente}} < r_{\text{atómico}}$

Experimentalmente $r_{(F)} = d/2$ $d_{(AB)} = r_{(A)} + r_{(B)}$

H_3C-CH_3 $d_{(C-C)} = 1,54$ $r_{(C-)} = 0,74$
 H_3C-NH_2 $d_{(C-N)} = 1,44 = r_{(C-)} + r_{(N-)}$ $r_{(N-)} = 0,70$

$HC\equiv CH$ $d_{(C\equiv C)} = 1,20$ $r_{(C\equiv)} = 0,60$
 $N\equiv N$ $d_{(N\equiv N)} = 1,094$ $r_{(N\equiv)} = 0,547$
 $-C\equiv N$ $d_{(C\equiv N)} = r_{(C\equiv)} + r_{(N\equiv)} = 1,15$ (exp. 1,16)

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

* *Por impedimento estérico*

$r_{(C)}$ en $CF_4 < r_{(C)}$ en Cl_4 sustituyentes voluminosos con mayor requerimiento estérico, radio del átomo central “*aparentemente*” mayor.

$r_{(A)}$ en AH anormalmente corto H puede penetrar más en la nube electrónica, no sufre repulsiones interelectrónicas.

$r_{(N-)} = 0,70$ H_2N-NH_2 $d(N-N) = r_{(N-)} + r_{(N-)} = 1,40$ (exp. 1,46)
mayor de lo esperado, repulsión PS(N)/PS(N)

* *Por diferencia de EN*

A mayor diferencia de electronegatividades, mayor acortamiento de la distancia.

Schomaker y Stevenson sugieren el siguiente cálculo:

$$r_{(AB)} = r_{(A)} + r_{(B)} - 9 \Delta\chi_{(AB)} \quad \Delta\chi_{(AB)} = \text{diferencia de electronegatividades}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

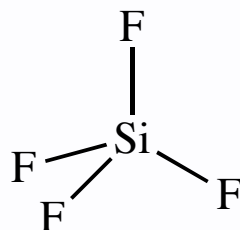
Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

* *Por energía de resonancia iónica*

A mayor diferencia de electronegatividades mayor contribución de la formas iónicas, estabilización por la energía de resonancia iónica, acortamiento.

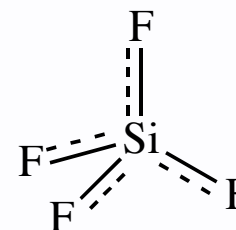
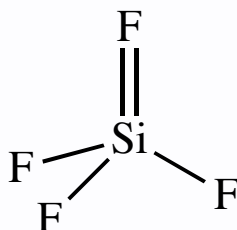
Efecto más acusado al aumentar el número de sustituyentes electronegativos.

	d(C-F) (pm)
CH ₃ F	139,1
CH ₂ F ₂	135,8
CHF ₃	133,2
CF ₄	132,3



$$r_{(\text{Si})} + r_{(\text{F})} = 1,81$$

$$d_{(\text{Si-F})} = 1,54$$



$$\text{OE} = 5/4 > 1$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, **pp 130**.

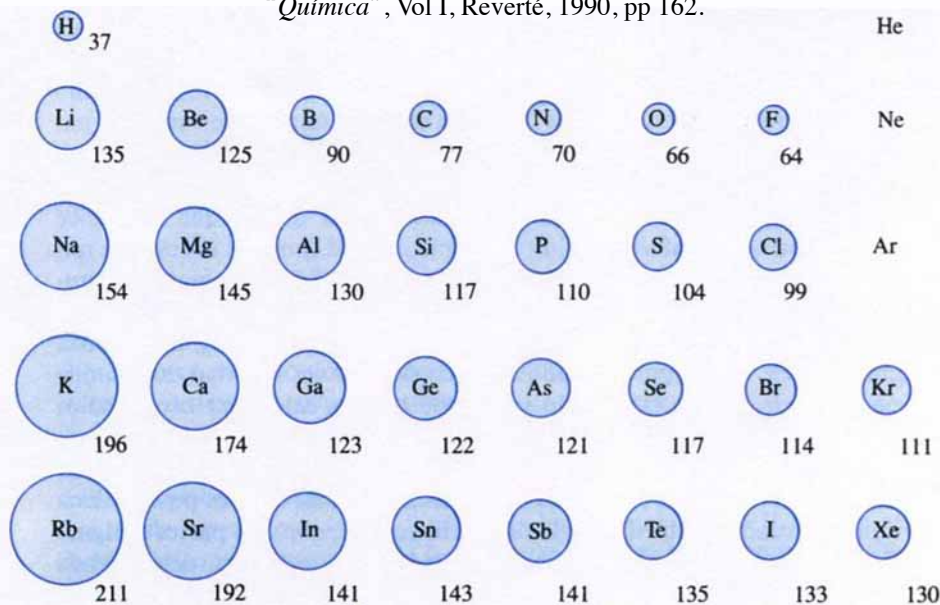
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 145**.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, **pp 52**.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

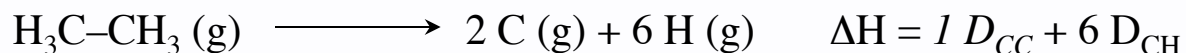
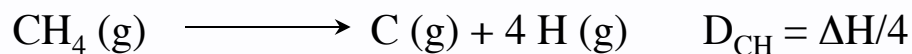
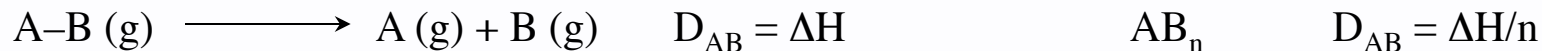
Figura 4.7 Radios covalentes.
Los tamaños de los átomos aumentan generalmente al descender en un grupo y disminuyen de izquierda a derecha dentro de un período. Los radios están expresados en picómetros. No se dan valores para el He, Ne y Ar porque no se conoce ningún compuesto de estos elementos.

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A.,
"Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 162.



* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.
* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.
* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Energía de Enlace/Disociación



Valores promedio

$$E_{C \equiv C} > E_{C=C} > E_{C-C}$$

$$\sigma + \pi + \pi \quad \sigma + \pi \quad \sigma$$

$$E_{\sigma} > E_{\pi}$$

I-I	Enlace covalente	fuerte
I ₂ ·····I ₂	Van der Waals	débil

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

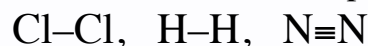
Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - μ

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 373.

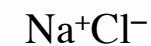
DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, pp 123.

Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 195.

Hemos visto "covalente puro"



Veremos "iónico puro"



Cargas iguales y opuestas (δ) separadas una distancia (l), constituyen un dipolo, generando un momento dipolar $\mu = \delta \cdot l$.

Magnitud vectorial $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{l}$

$\delta = 1 e^- = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ uee}$
 $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$

$\mu = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ uee} \cdot \text{cm} = 1 \text{ D (Debye)}$

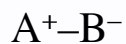
Covalente puro



$\delta = 0$

$\mu = 0$

Iónico puro

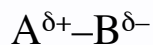


$\delta = 1$

μ_{th}

100 % C.I.

Compuesto



δ

μ_{exp}

% C.I.

$\% \text{ C.I.} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} \cdot 100$

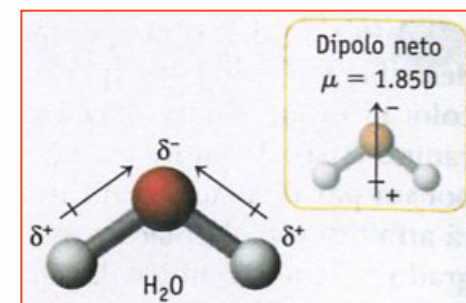
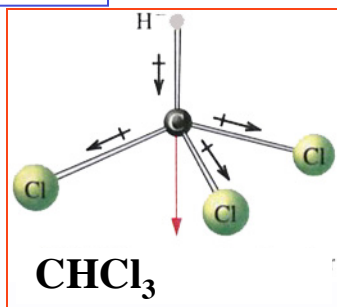
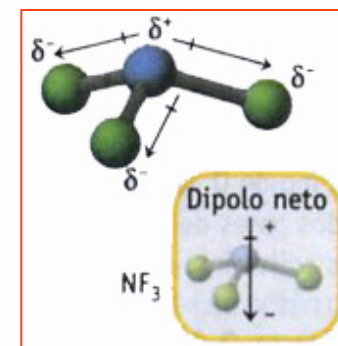
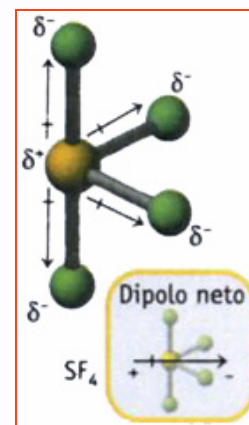
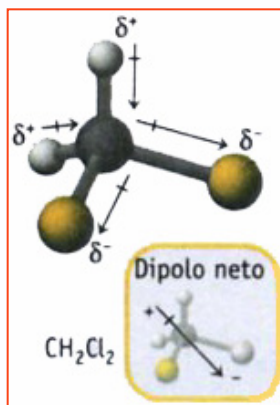
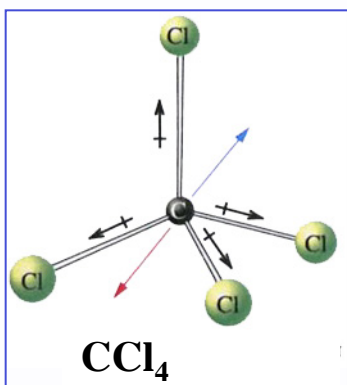
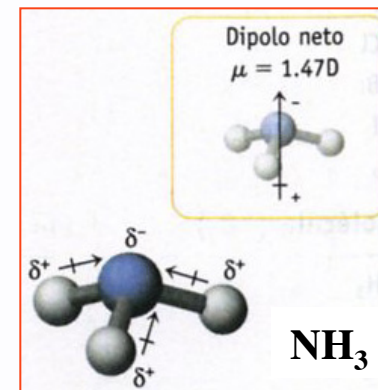
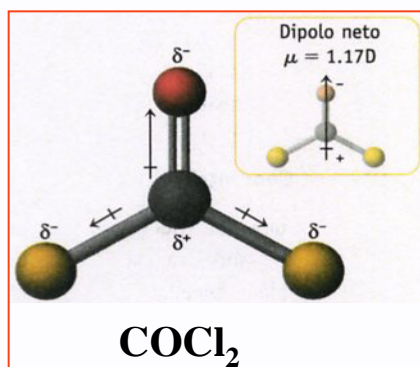
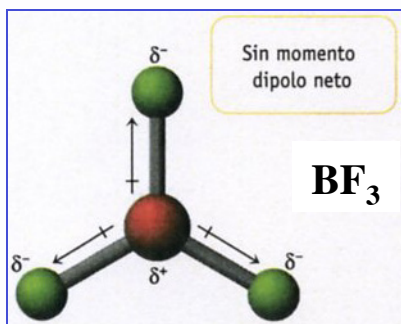
	HI	HBr	HCl	HF
μ (D)	0,38	0,79	1,03	1,98

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - μ



* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.