

# Moléculas diatómicas



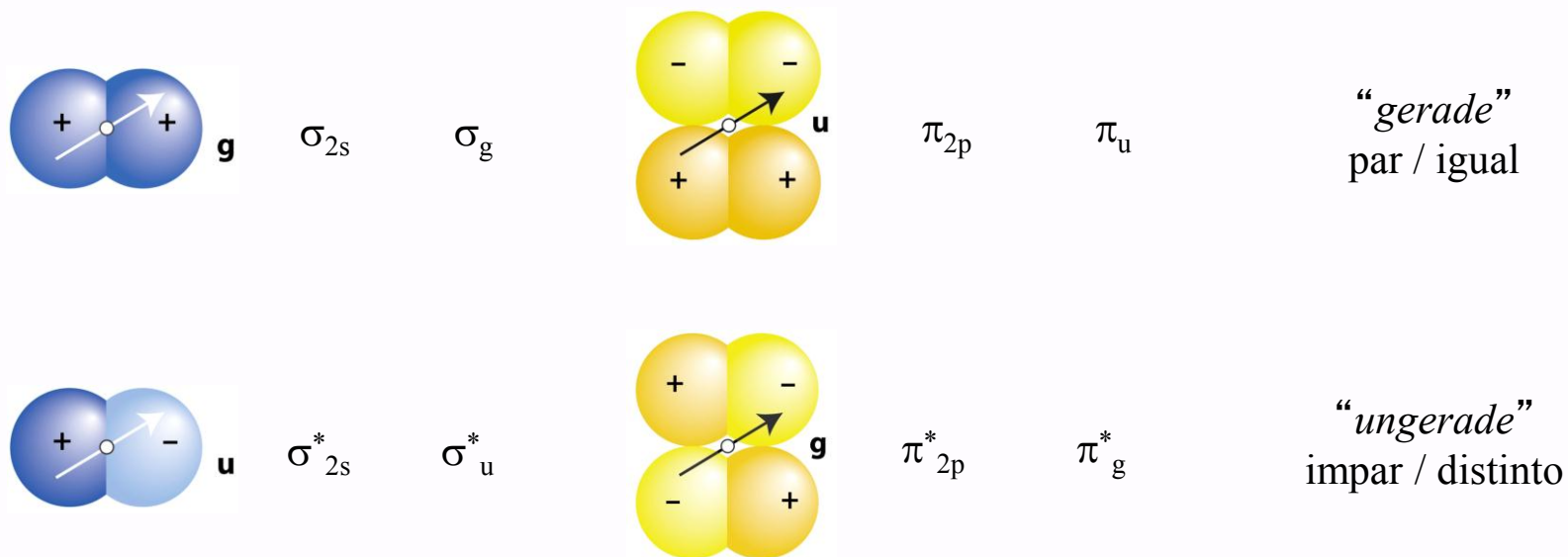
- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 5.**
- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 4.**
- \* 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.**

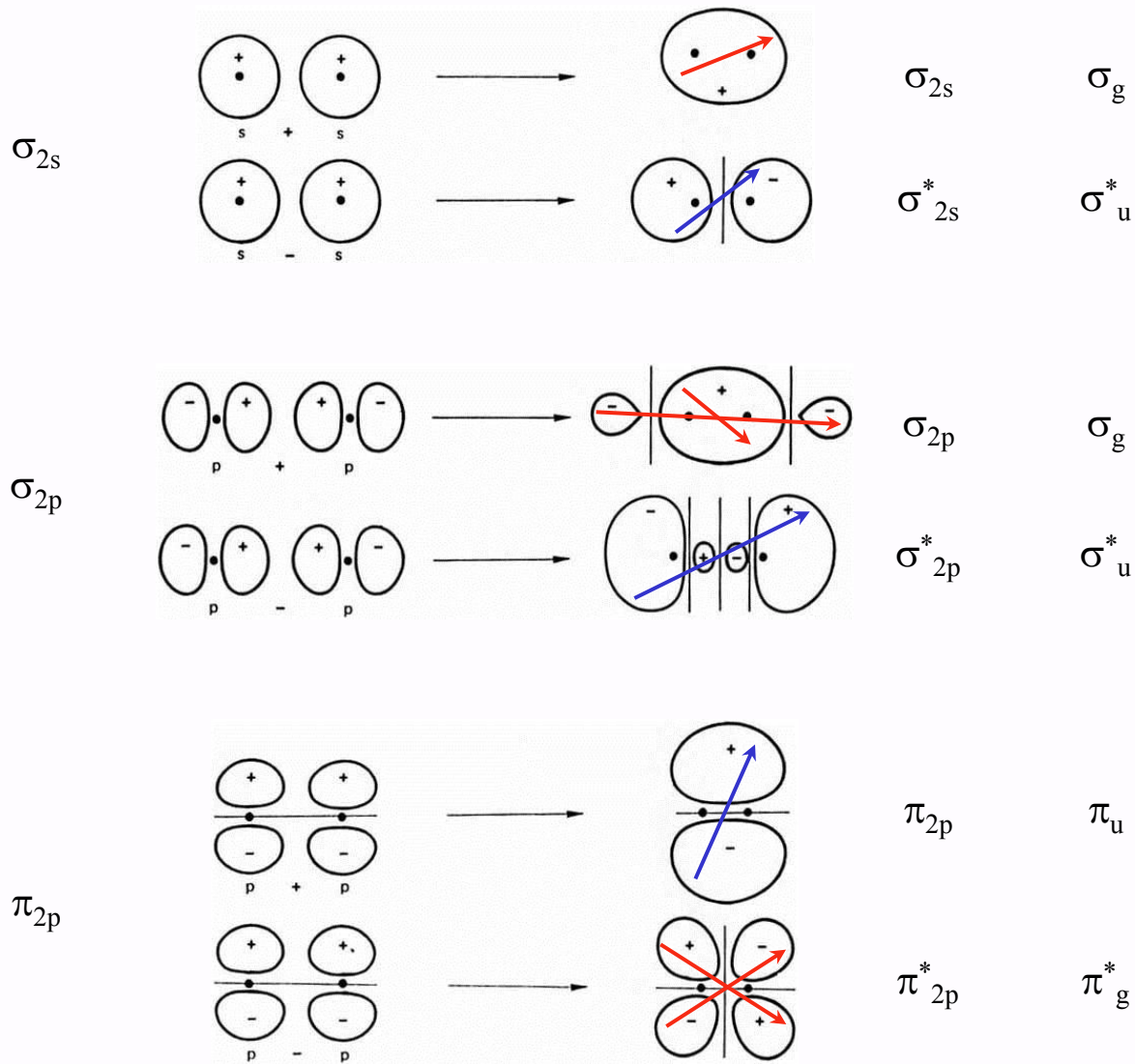
## Moléculas Diatómicas Homonucleares

- \* 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.**

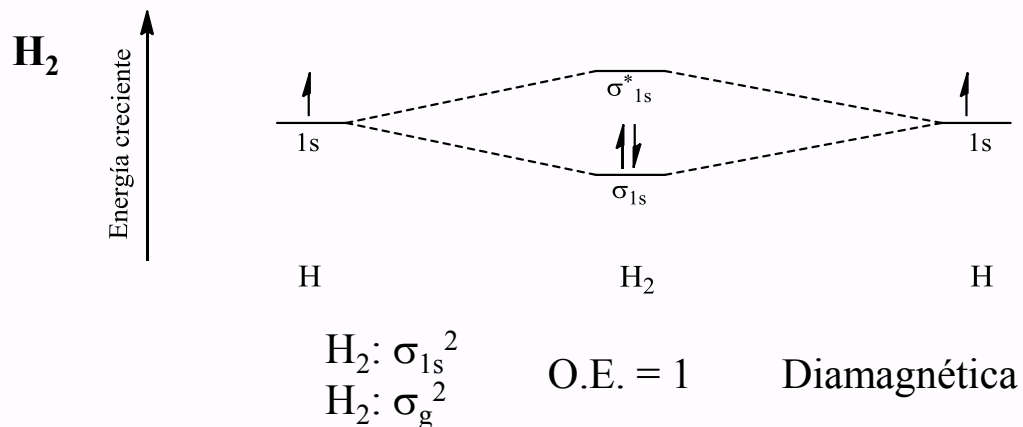
Dos orbitales atómicos se combinan para dar dos orbitales moleculares si cumplen simultáneamente la *condición de energía* y la *condición de simetría*.



**Moléculas Diatómicas Homonucleares**



### Moléculas Diatómicas Homonucleares



Orden de enlace:

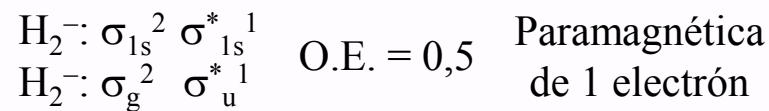
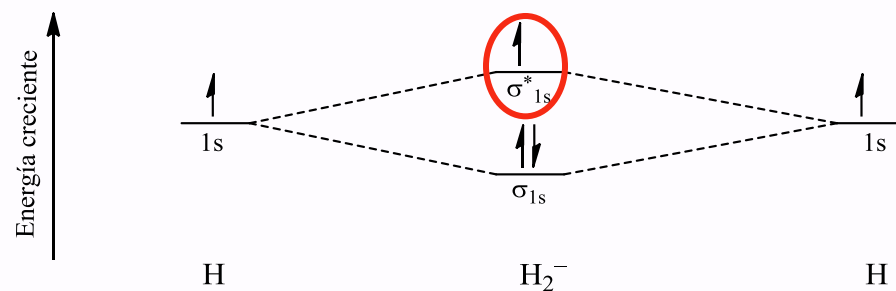
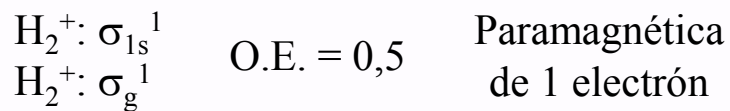
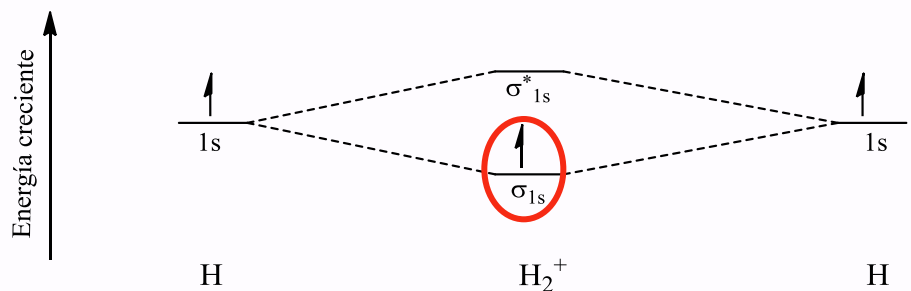
$$O.E. = \frac{N^{\circ}e^{-}OM - N^{\circ}e^{-}OM^{*}}{2}$$

Todos los electrones apareados:

*Diamagnético*

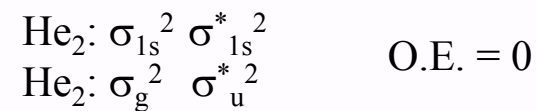
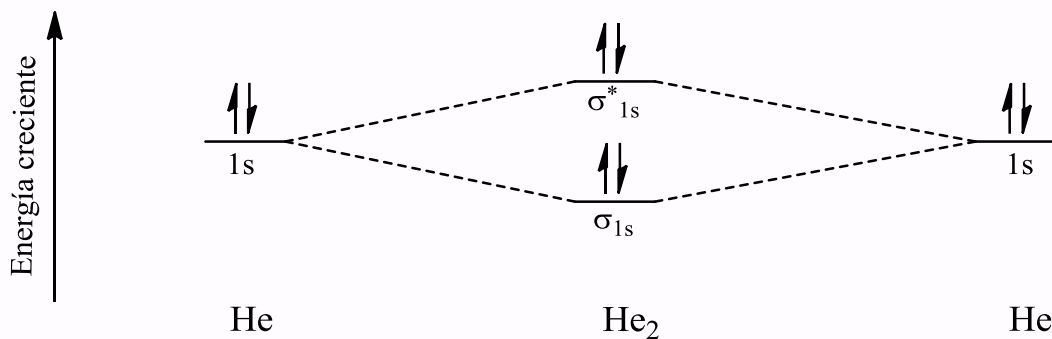
Con electrones desapareados:

*Paramagnético de "n" e<sup>-</sup>*

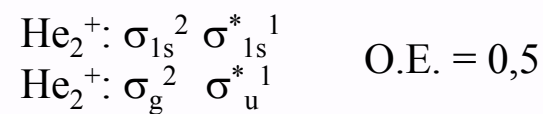
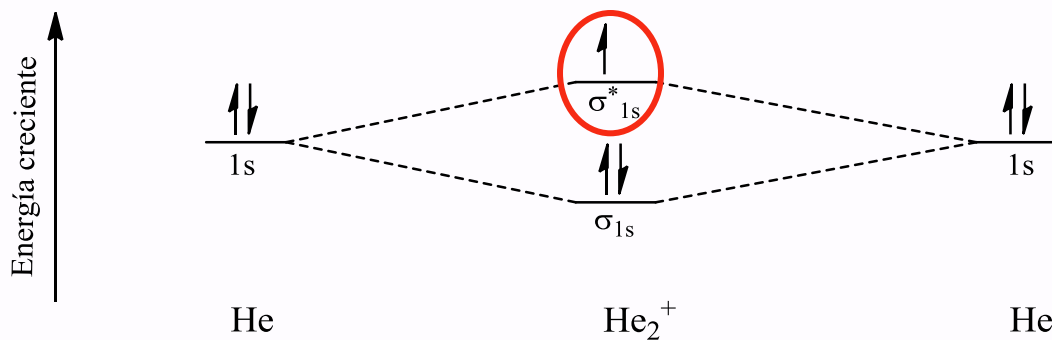


## Moléculas Diatómicas Homonucleares

He<sub>2</sub>



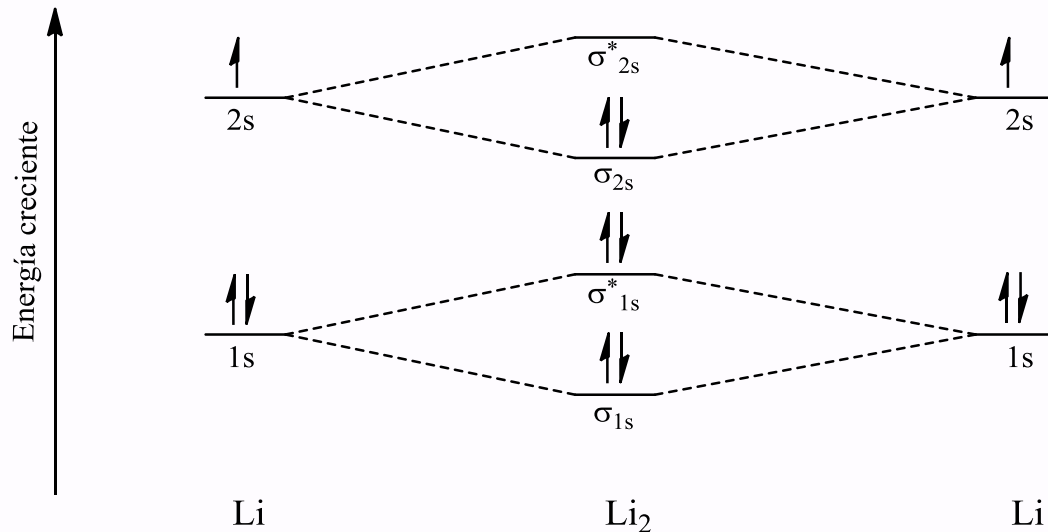
¿ ¿ ¿ Diamagnética ? ? ?



Paramagnética  
de 1 electrón

## Moléculas Diatómicas Homonucleares

Li<sub>2</sub>



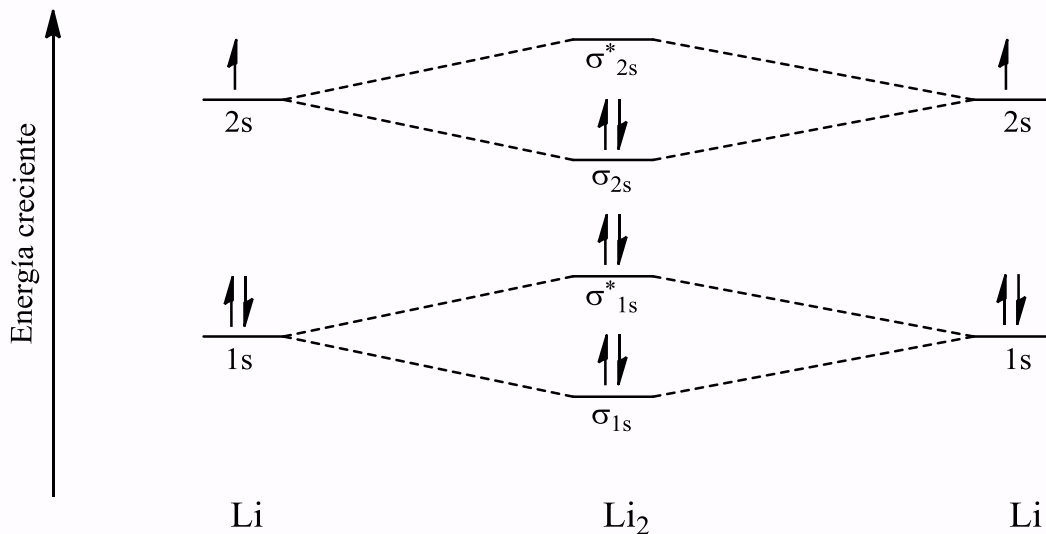
O.E. = 1      Diamagnética

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

Li<sub>2</sub>



O.E. = 1      Diamagnética

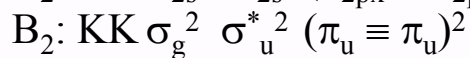
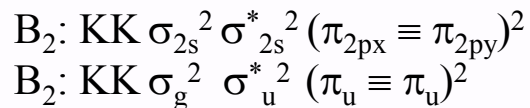
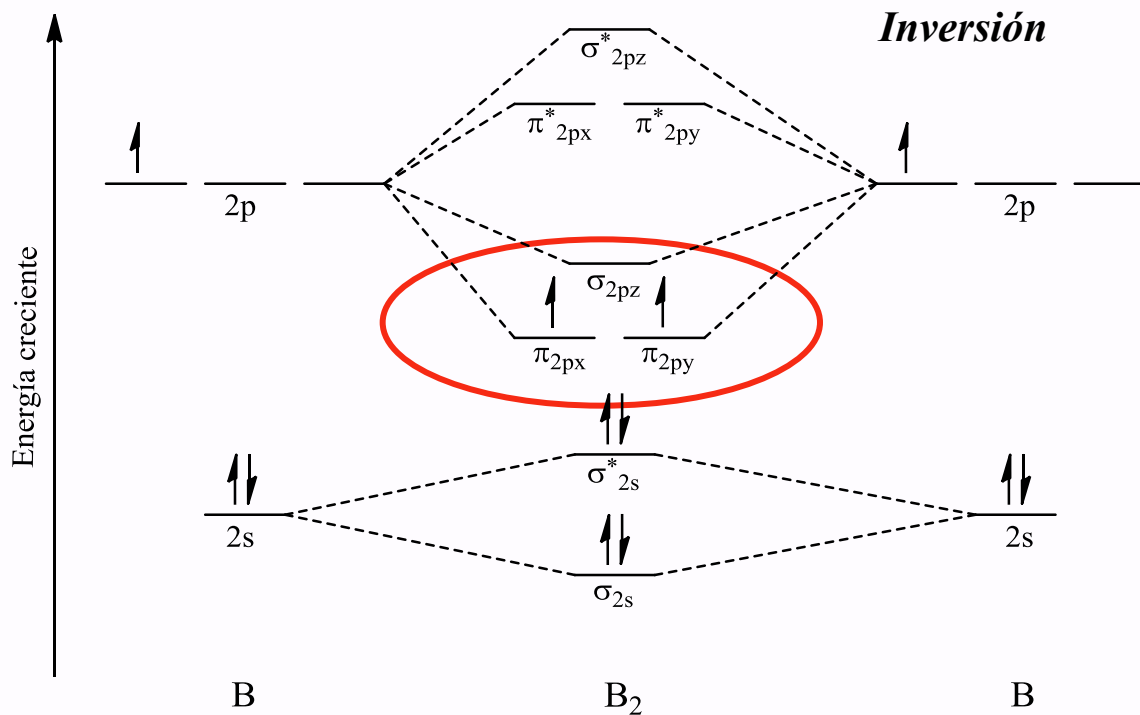
**Para casa**

**Diagrama de O.M. "Be<sub>2</sub>"**



Moléculas Diatómicas Homonucleares

B<sub>2</sub>



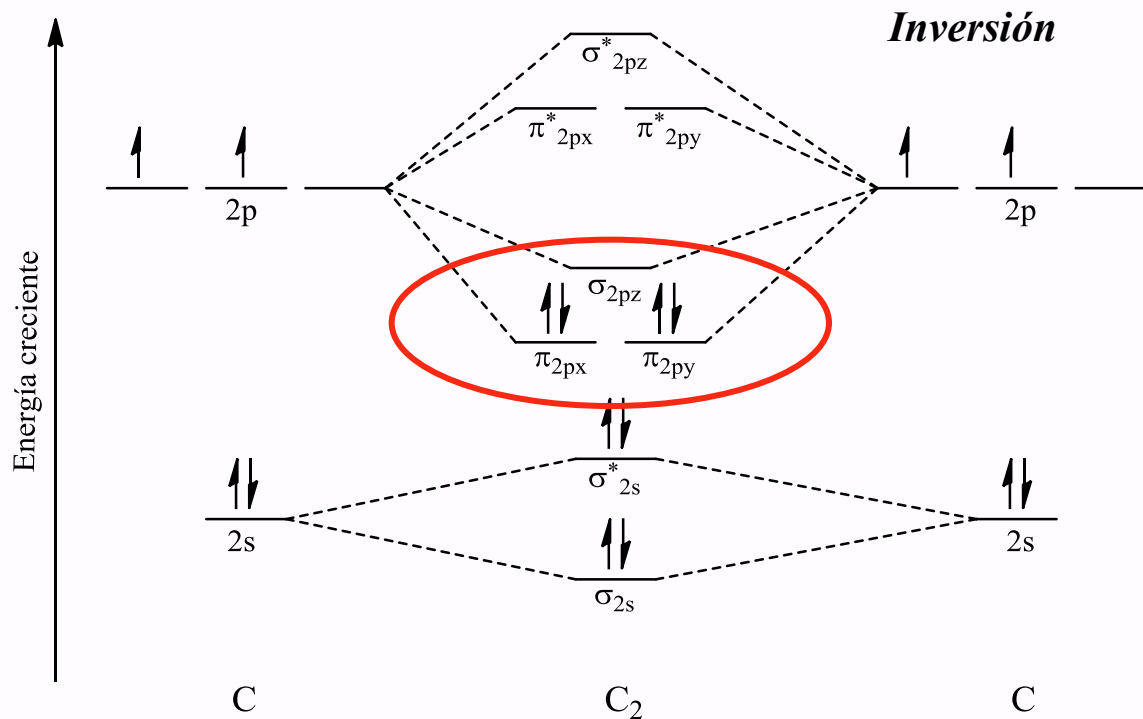
O.E. = 1

Paramagnética  
de 2 electrones



### Moléculas Diatómicas Homonucleares

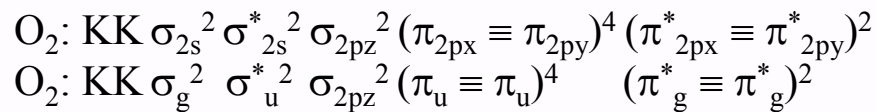
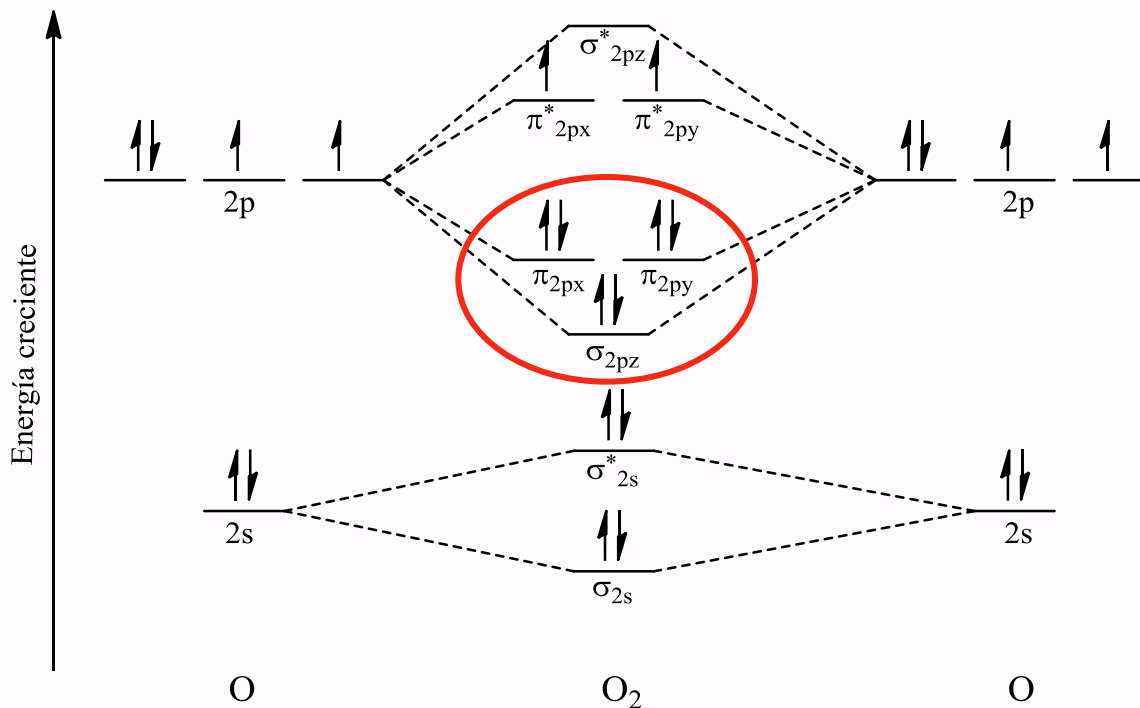
C<sub>2</sub>



**Para casa**  
**Diagrama de O.M. "N<sub>2</sub>"**

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O<sub>2</sub>

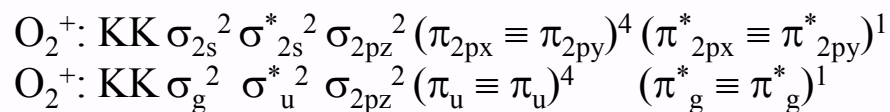
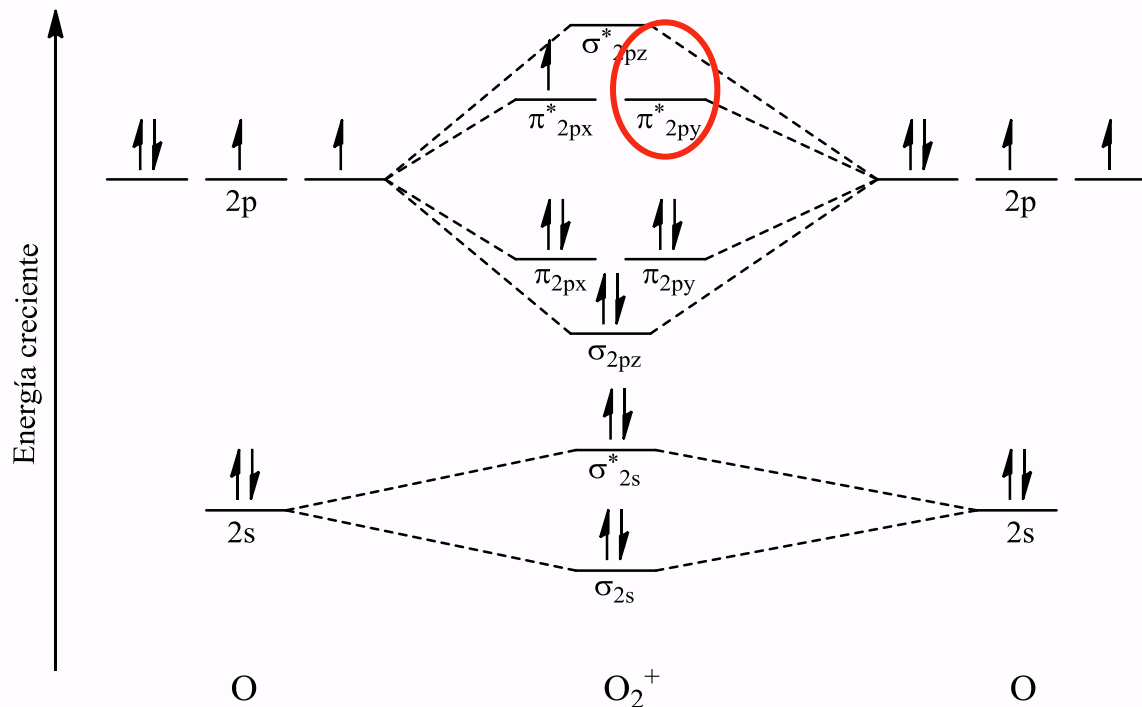


O.E. = 2

Paramagnética  
de 2 electrones

## Moléculas Diatómicas Homonucleares

O<sub>2</sub>

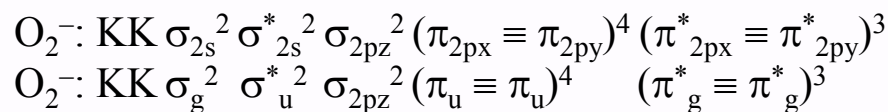
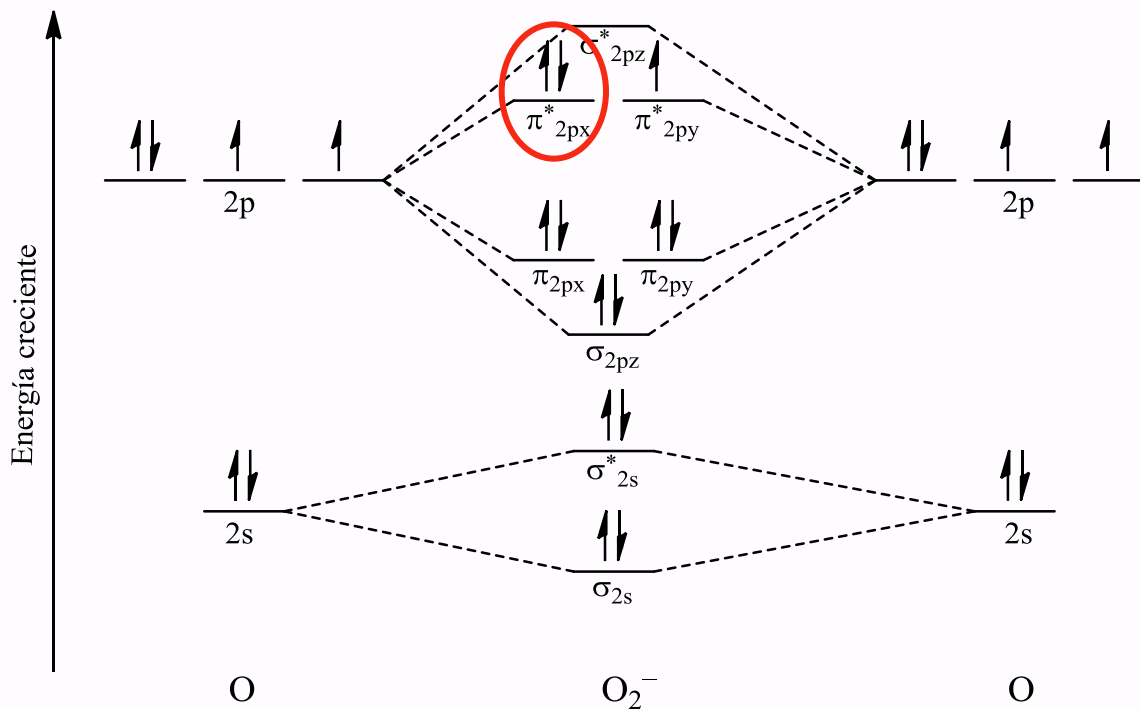


O.E. = 2,5

Paramagnética  
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O<sub>2</sub>

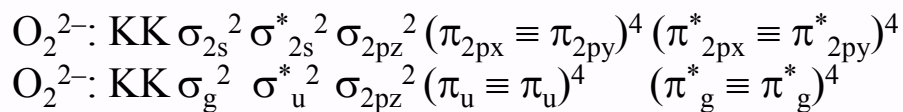
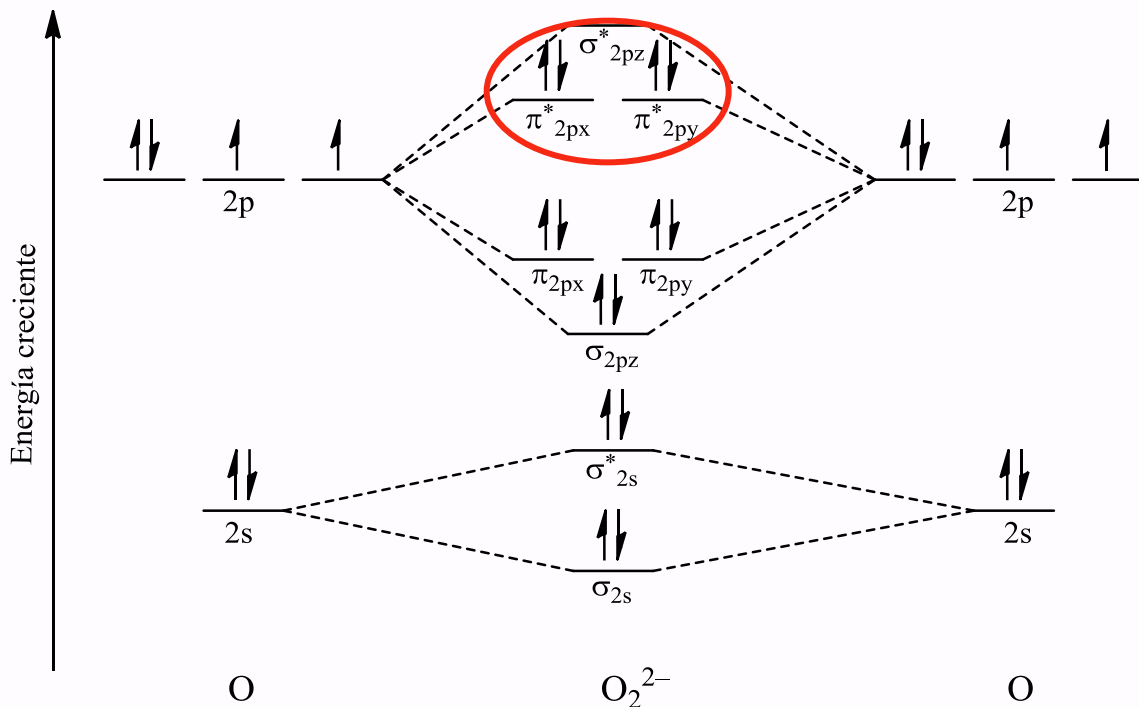


O.E. = 1,5

Paramagnética  
de 1 electrón

Moléculas Diatómicas Homonucleares

O<sub>2</sub>



O.E. = 1

Diamagnética

Moléculas Diatómicas Homonucleares

<b>O<sub>2</sub></b>	$O_2^+ : KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 (\pi_{2px} \equiv \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^* \equiv \pi_{2py}^*)^1$	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**

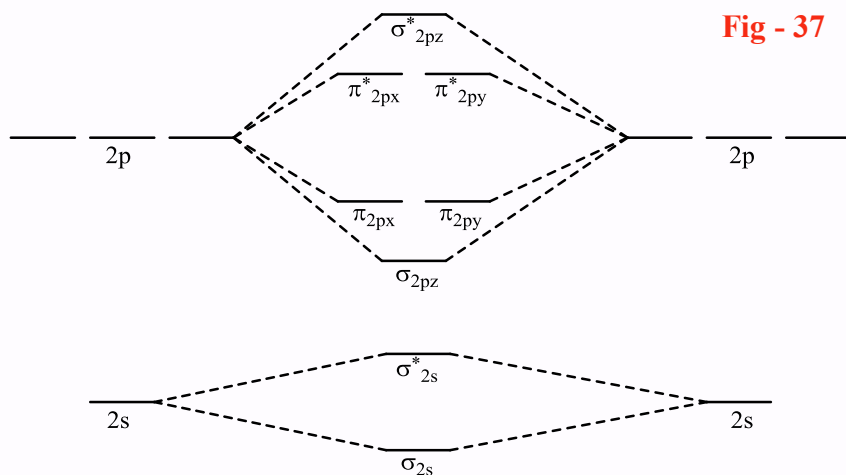
**Diagrama de O.M. "F<sub>2</sub>"**

**Cuestionarios**

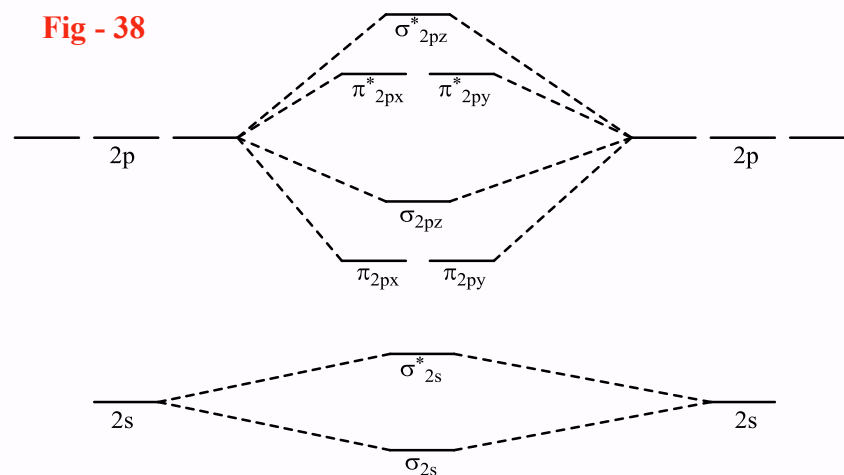
**Diagrama de O.M. "Ne<sub>2</sub>"**

**Moléculas Diatómicas Homonucleares**

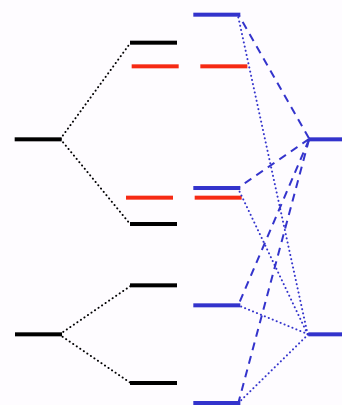
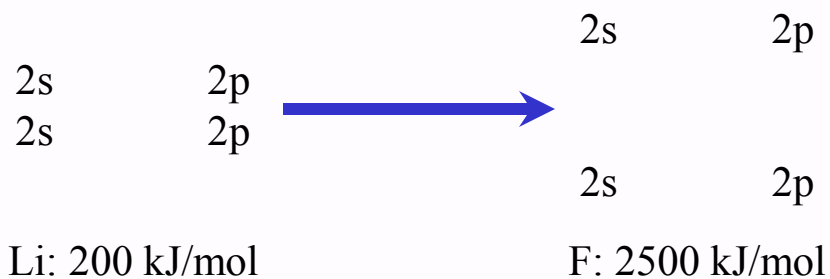
**Inversión**



**Fig - 37**

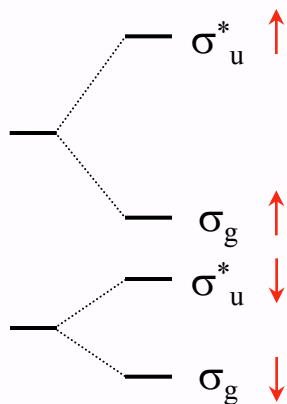
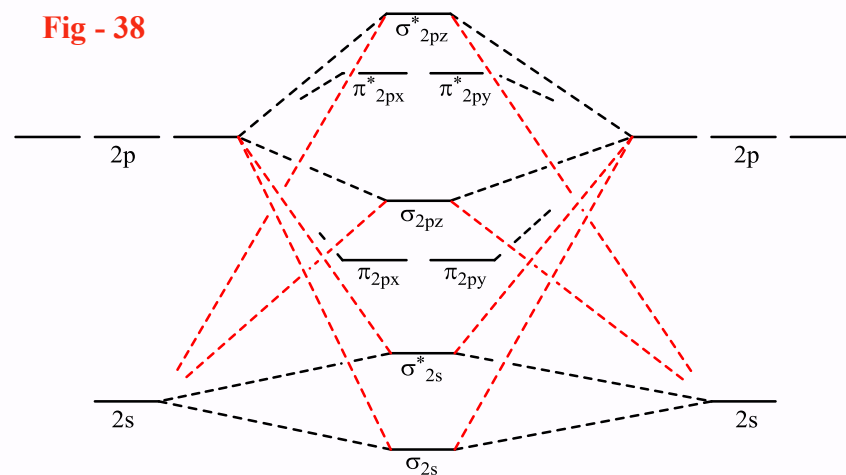
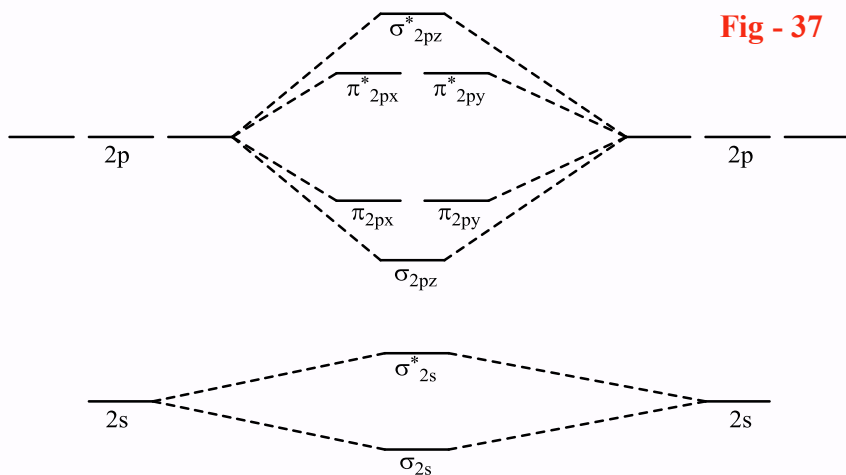


**Fig - 38**

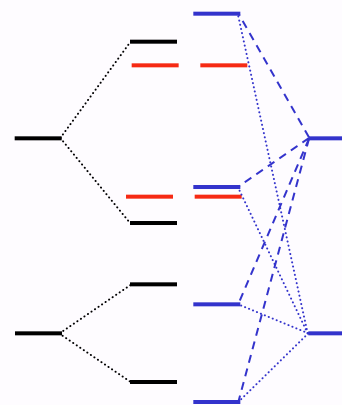


**Moléculas Diatómicas Homonucleares**

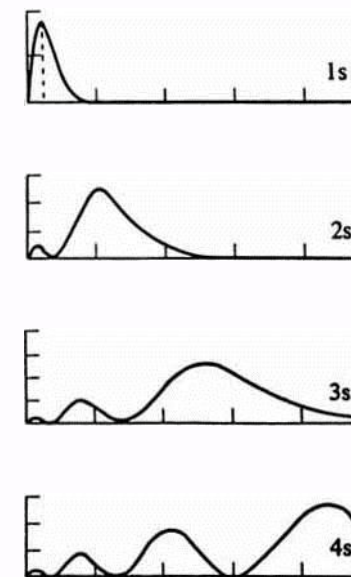
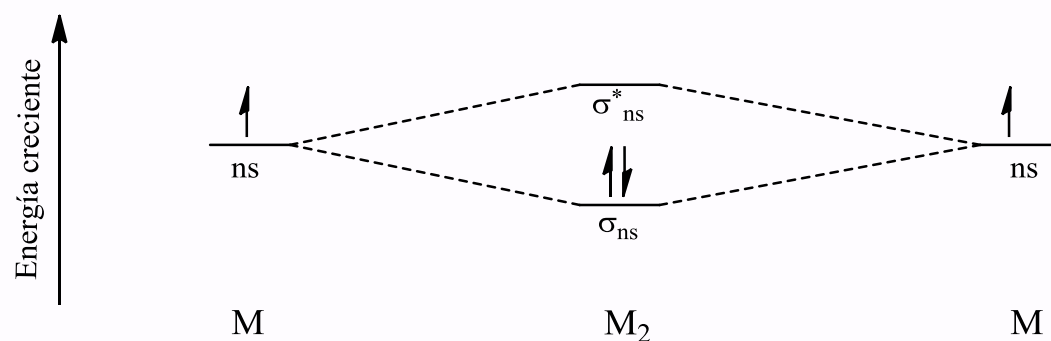
**Inversión**



Regla de no  
 cruzamiento  
 $\sigma/\sigma^*$



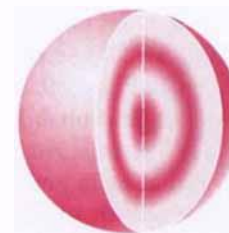
**Moléculas Diatómicas Homonucleares**



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



1s



2s

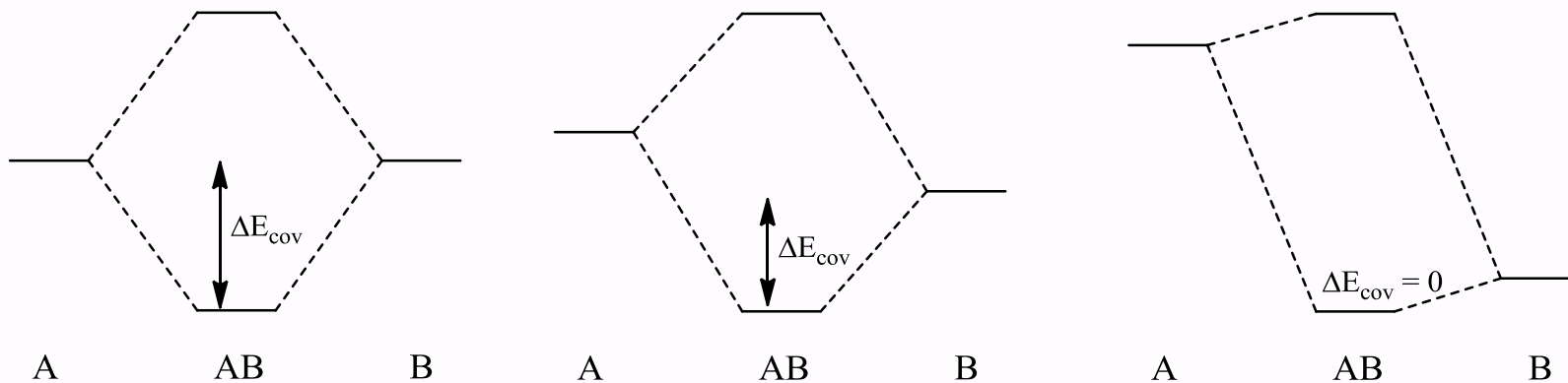


3s

## 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

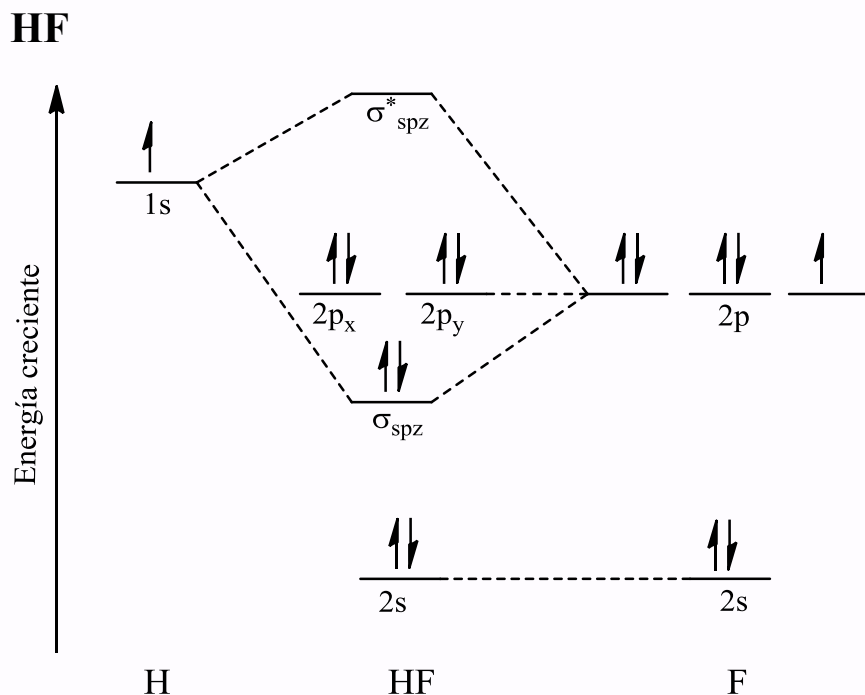


Molécula diatómica  
homonuclear

Molécula diatómica  
heteronuclear  
 $\Delta EN$  relativamente  
pequeña  
Se reduce la covalencia

Molécula diatómica  
heteronuclear  
 $\Delta EN$  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:  $K 2s^2 \sigma_{spz}^2 2p_x^2 2p_y^2$

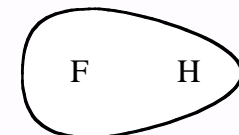
O.E. = 1

Diamagnética

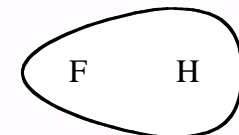
$\Psi = c_1 \cdot \Phi_1 + c_2 \cdot \Phi_2$      $c_1 = c_2$



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



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

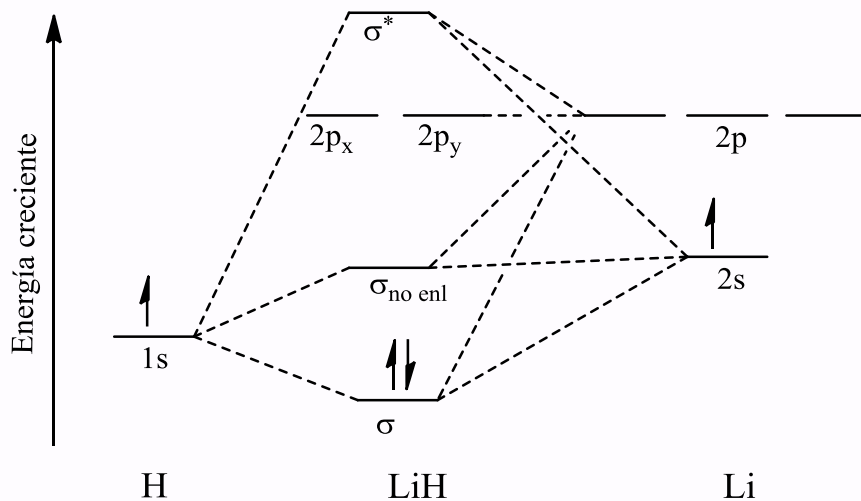


HF:  $K 2s^2 \sigma_{spz}^2 2p_x^2 2p_y^2$   
 e<sup>-</sup> sobre Fluor  
 e<sup>-</sup> del Fluor



## 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

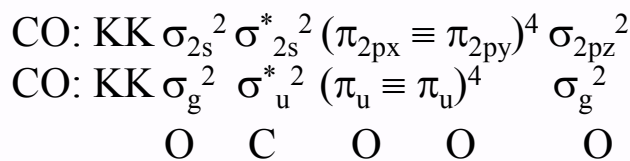
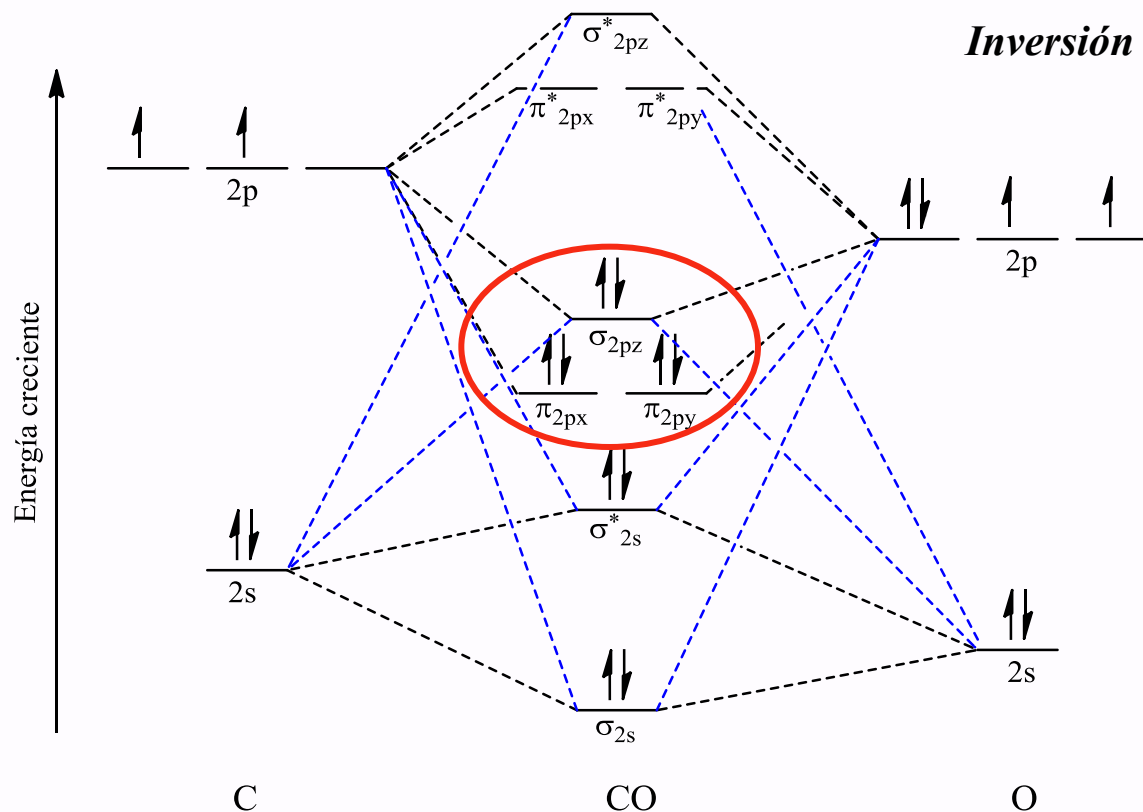
LiH:  $K \sigma_{spz}^2$

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

$e^-$  sobre Hidruro

Moléculas Diatómicas Heteronucleares

CO



O.E. = 3 Diamagnético

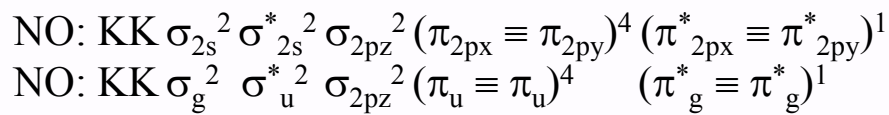
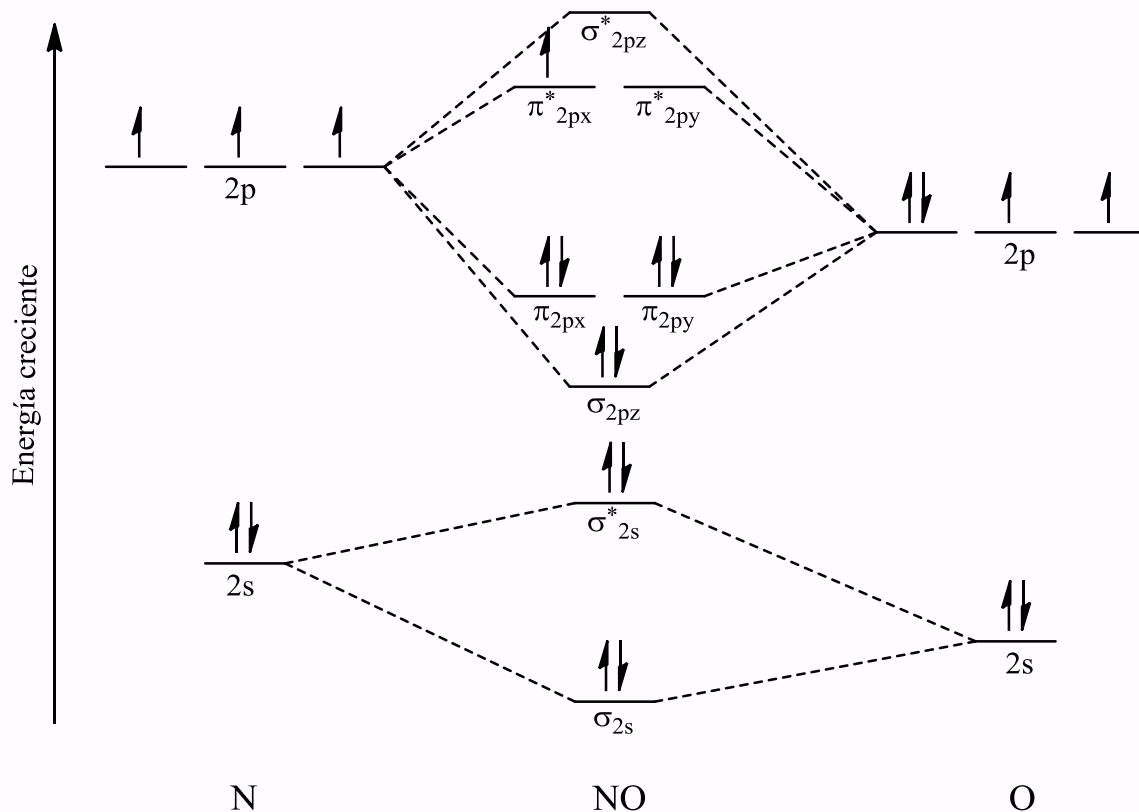
HOMO:  $\sigma_{2pz}^2 / \sigma_g^2$

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<sup>-</sup>"**  
**Comparación con "CN"**

**Para casa**

**Diagrama de O.M. "NO<sup>+</sup>"**  
**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

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

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

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

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.

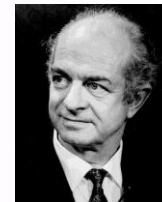
$$\Psi_{AB} = a \cdot \Psi_{AB} + b \cdot \Psi_{A^+B^-} + c \cdot \Psi_{A^-B^+}$$

Molécula AB

$$-\Delta H_f^\circ = 96,49 (X_A - X_B)^2 \quad X = \text{Electronegatividad}$$

Molécula AB<sub>n</sub>

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



### Escala de Electronegatividades de Allred-Rochow

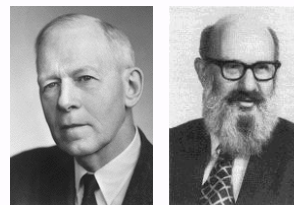
*La fuerza de tipo electrostático ejercida por el núcleo sobre los electrones de valencia*

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



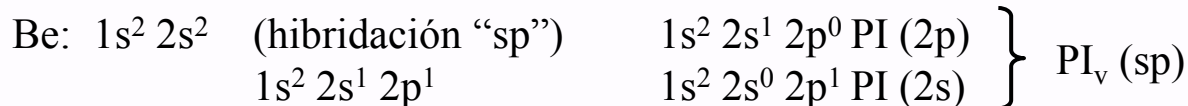
## Electronegatividad

### 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 ( $1 \text{ ev} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

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

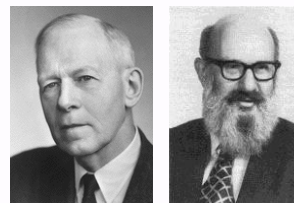
Electronegatividad depende de la hibridación, de la participación de OA s.

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

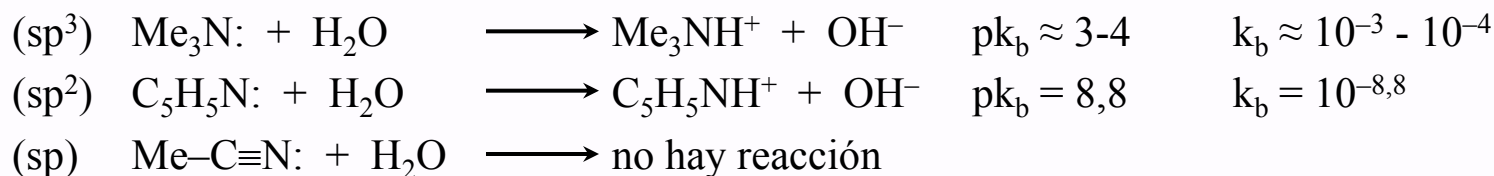
$X_{sp^3} < X_{sp^2} < X_{sp}$	E.N.	$sp^3$	$sp^2$	$sp$	Tabulado
$C-C < C=C < C \equiv C$	C	2,48	2,75	3,29	2,5
	N	3,68	3,94	4,67	3,0

## Electronegatividad

### Escala de Electronegatividades de Mulliken-Jaffé

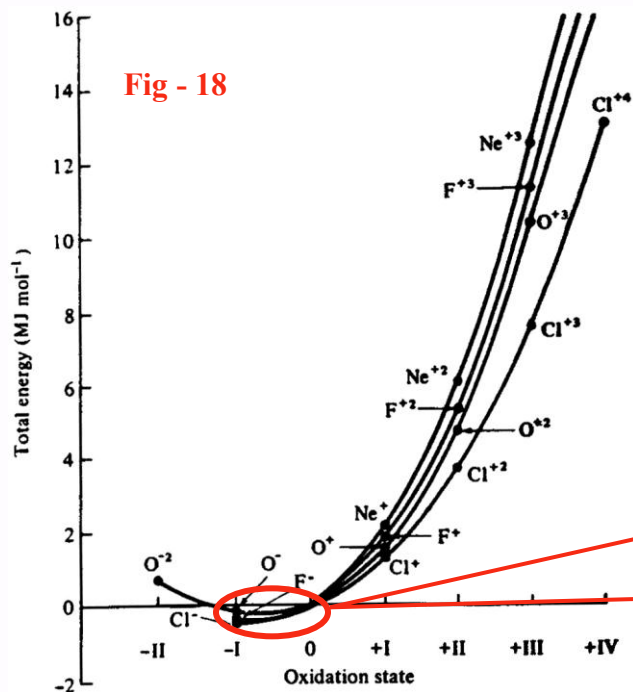
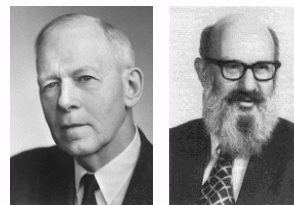


Hibridación, electronegatividad y **basicidad**, estrechamente relacionados  
% s ↑, EN ↑, Basicidad ↓

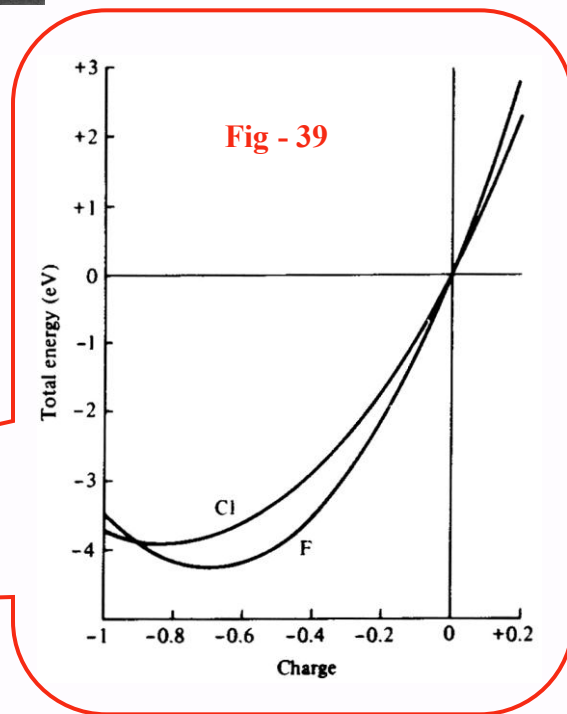


## Electronegatividad

### 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



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

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

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

$$X = \frac{vE}{v\delta} = a + 2b\delta$$

$\alpha/a$  = EN del átomo  
 $\beta/b$  = coeficiente de carga,  
variación de EN con la carga

## Electronegatividad

### *Electronegatividad de grupos*



C sp<sup>3</sup>



Distintos sustituyentes, varían la electronegatividad del grupo en su conjunto

