

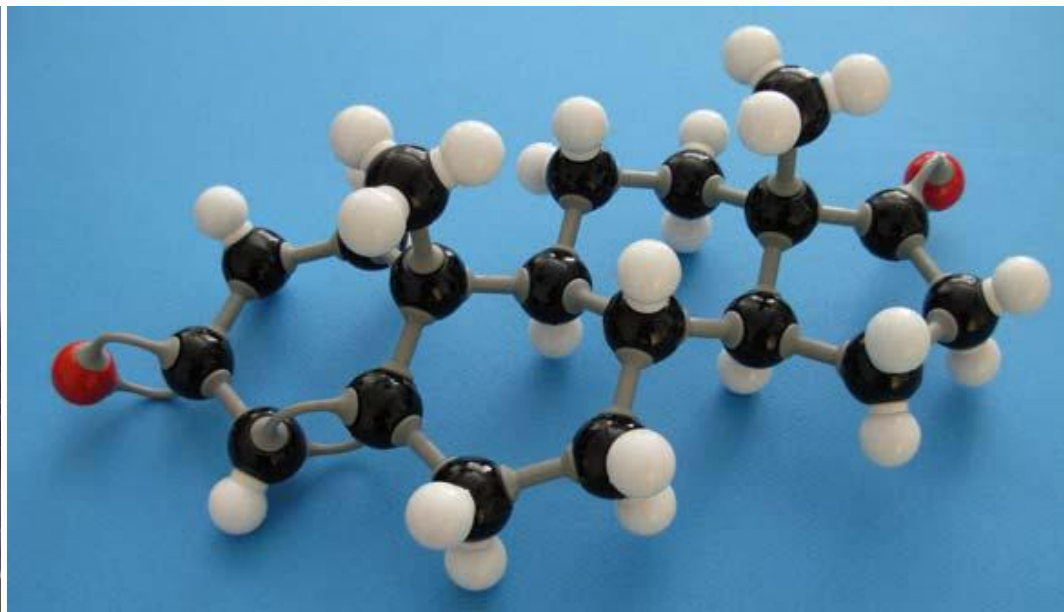
Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 España  
Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported  
CC BY-NC-ND 3.0

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

# 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 <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,079 Å	sp <sup>2</sup>	33 %
CH <sub>4</sub>	1,094 Å	sp <sup>3</sup>	25 %

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

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 Fortaleza y distancia de enlace**

Enlace	k	$\mu$	$\sqrt{\frac{k}{\mu}}$	$\bar{\nu}$
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 ↑,  $\nu$  ↑, fortaleza ↑

OE ↑, fortaleza ↑

m ↓,  $\mu$  ↓,  $\nu$  ↑, 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)

$\mu$  = 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.

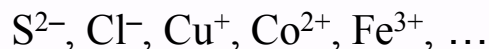
## Propiedades Moleculares Valencia y Estado de Oxidación

“*valencia*” 1850, capacidad de combinación de un elemento. Hablamos de  $\text{Na}^+$ , 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:*

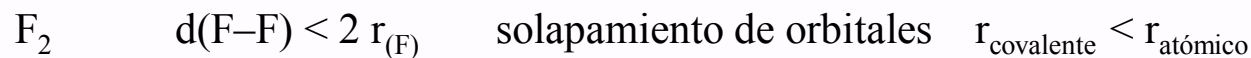
- 1) Estado Oxidación elementos, formas alotrópicas, **0**.
- 2) Estado Oxidación Oxígeno, “**-2**”, salvo  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ .
- 3) Estado Oxidación Hidrógeno, “**+1**”, salvo hidruros “**-1**”.
- 4) Estado Oxidación del resto de los átomos, tal que la suma algebraica de los estados de oxidación sea igual a la carga neta del ión o molécula en su conjunto:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

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

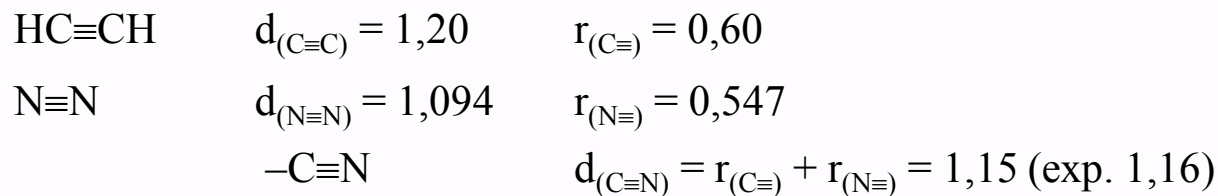
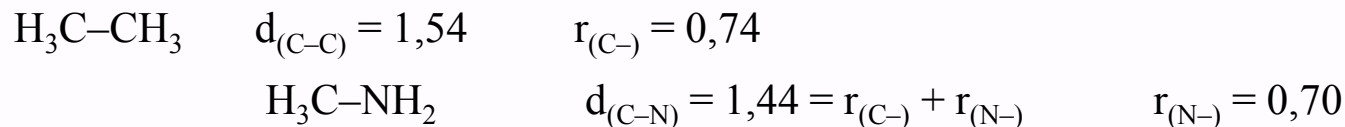
\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

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

## Propiedades Moleculares Radios Covalentes



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



\* 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 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

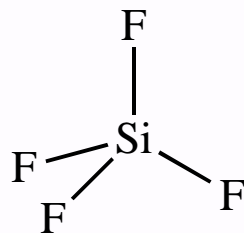
Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

### \* *Por energía de resonancia iónica*

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

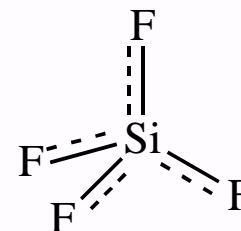
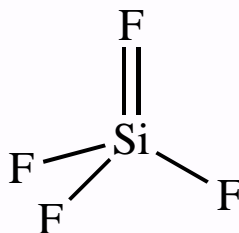
Efecto más acusado al aumentar el número de sustituyentes electronegativos.

	d(C–F) (pm)
CH <sub>3</sub> F	139,1
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	135,8
CHF <sub>3</sub>	133,2
CF <sub>4</sub>	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.

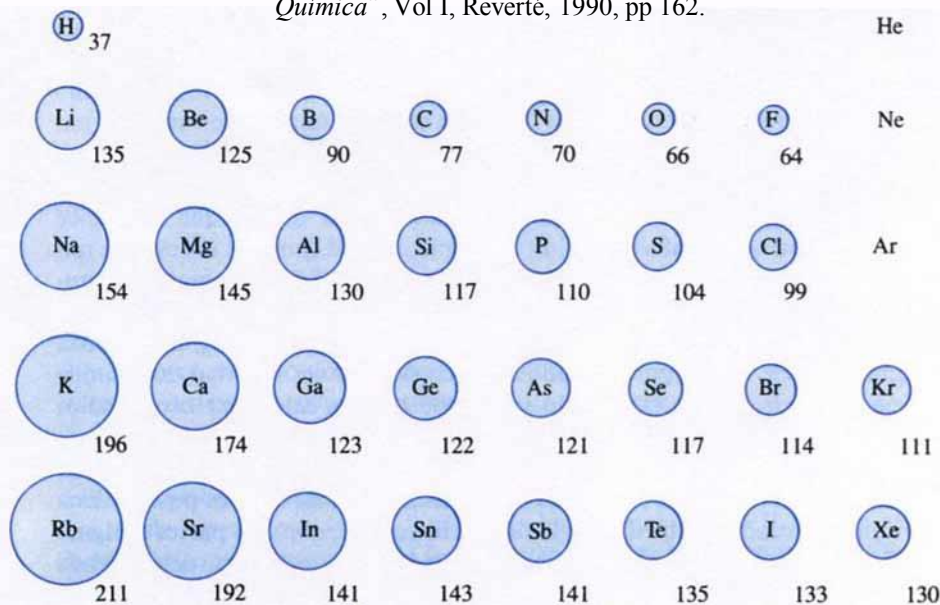
\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

\* 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.

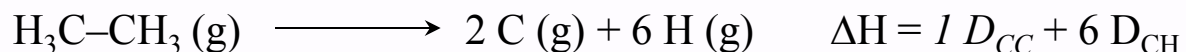
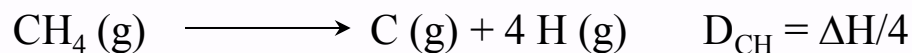
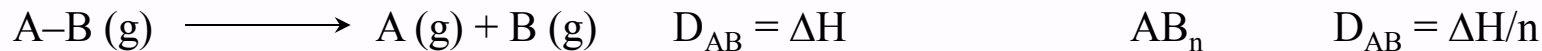
Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A.,  
"Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 162.



\* 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 <sub>2</sub> ·····I <sub>2</sub>	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.

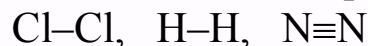
## Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - $\mu$

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

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

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

$$l = 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

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

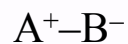
Covalente puro



$$\delta = 0$$

$$\mu = 0$$

Iónico puro

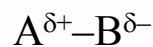


$$\delta = 1$$

$$\mu_{\text{th}}$$

100 % C.I.

Compuesto



$$\delta$$

$$\mu_{\text{exp}}$$

% C.I.

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

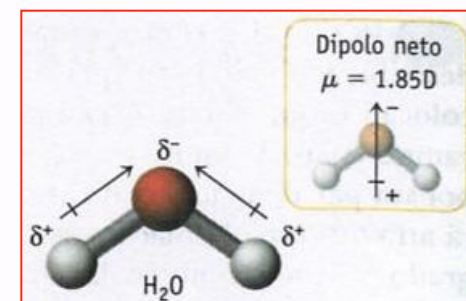
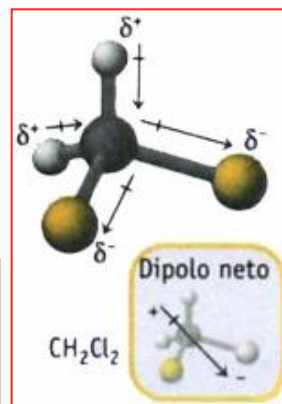
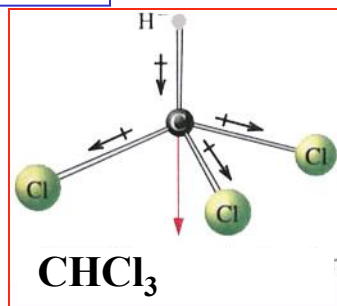
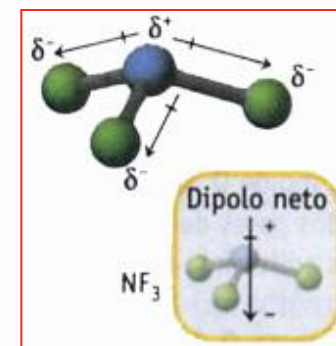
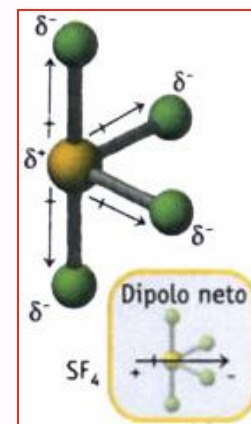
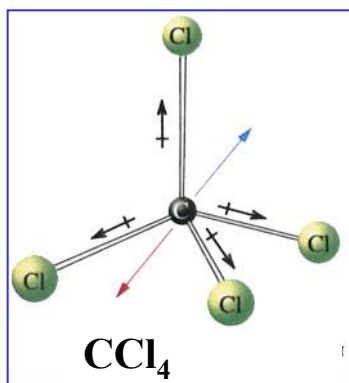
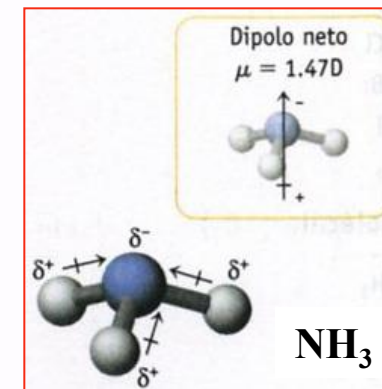
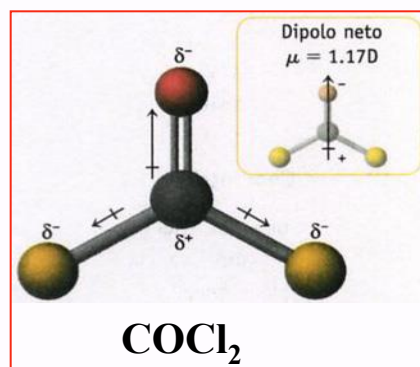
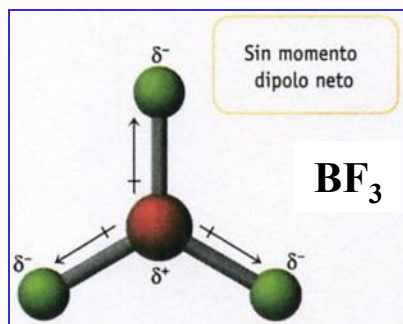
	HI	HBr	HCl	HF
$\mu$ (D)	0,38	0,79	1,03	1,98

\* 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 -  $\mu$**



\* 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.