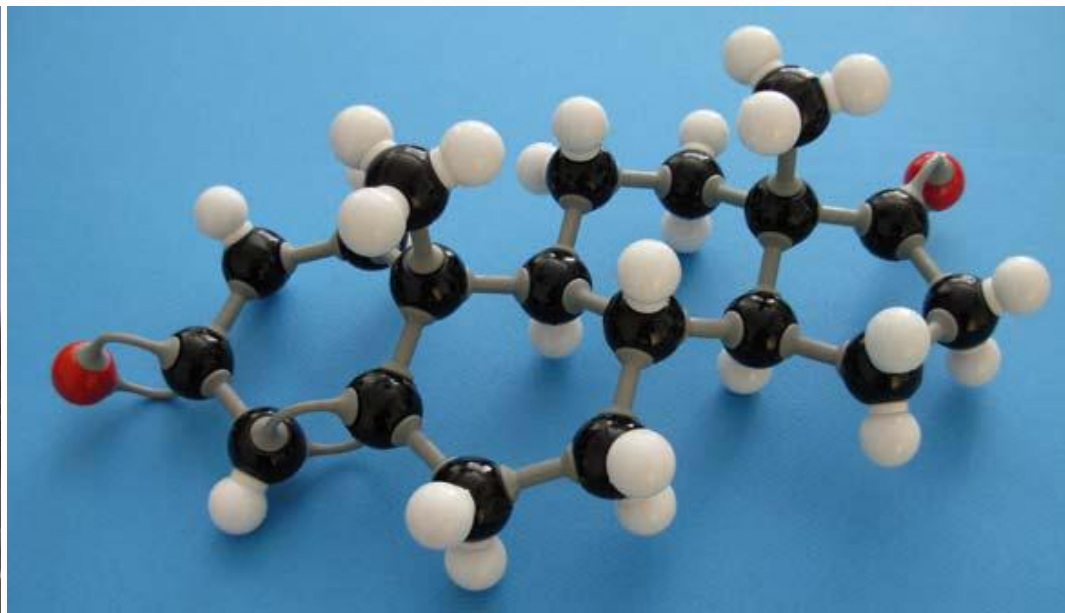


Moléculas poliatómicas (3)



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 % |

$d(\text{C}\equiv\text{C}) < d(\text{C}=\text{C}) < d(\text{C}-\text{C})$
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 | 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 \equiv 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 \uparrow , ν \uparrow , fortaleza \uparrow

OE \uparrow , fortaleza \uparrow

m \downarrow , μ \downarrow , ν \uparrow , fortaleza \uparrow

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.

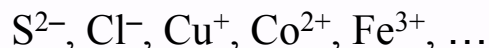
Propiedades Moleculares Valencia y Estado de Oxidación

“*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.

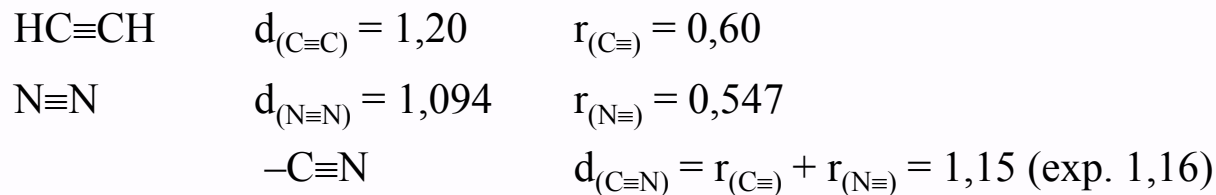
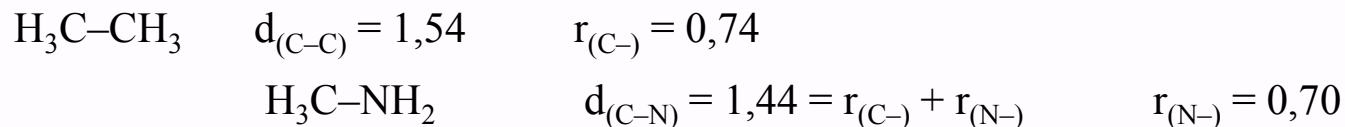
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

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

Propiedades Moleculares Radios Covalentes



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

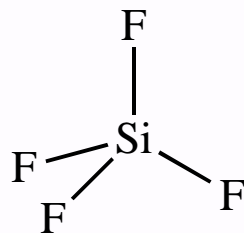
Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

*** Por energía de resonancia iónica**

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

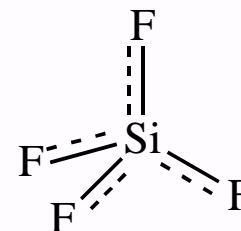
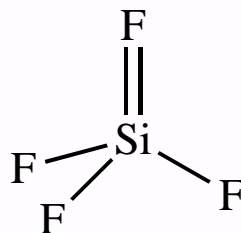
Efecto más acusado al aumentar el número de sustituyentes electronegativos.

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



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

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



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.

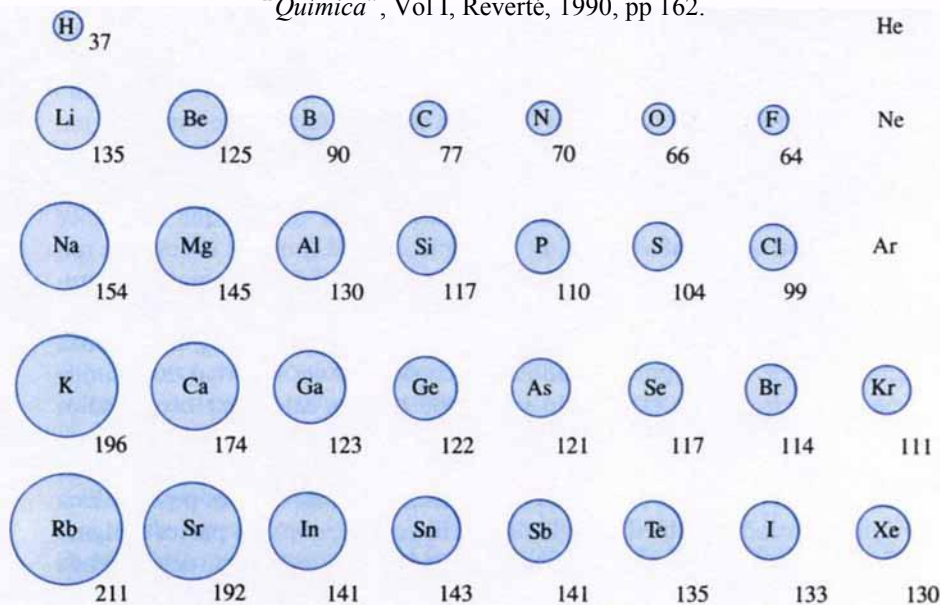
* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

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

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

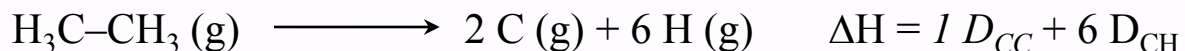
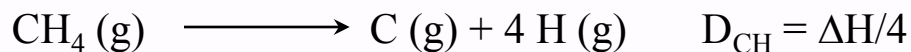
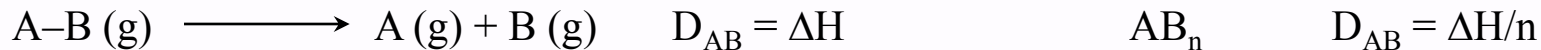
Figura 4.7 Radios covalentes.
Los tamaños de los átomos aumentan generalmente al descender en un grupo y disminuyen de izquierda a derecha dentro de un período. Los radios están expresados en picómetros. No se dan valores para el He, Ne y Ar porque no se conoce ningún compuesto de estos elementos.

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.

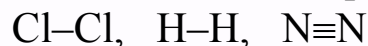
Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - μ

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

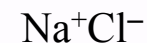
DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, pp 123.

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

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

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

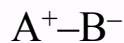
Covalente puro



$\delta = 0$

$\mu = 0$

Iónico puro

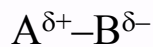


$\delta = 1$

μ_{th}

100 % C.I.

Compuesto



δ

μ_{exp}

% C.I.

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

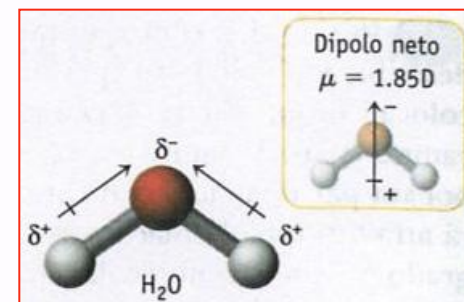
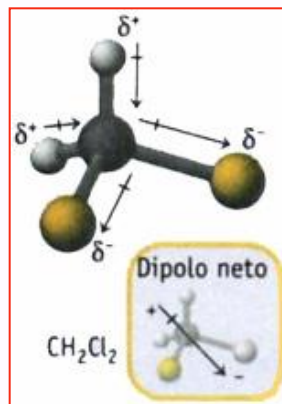
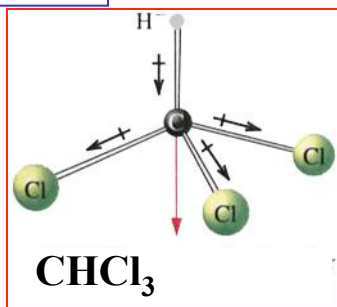
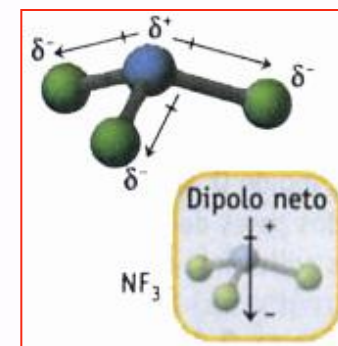
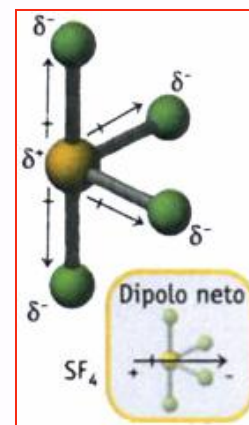
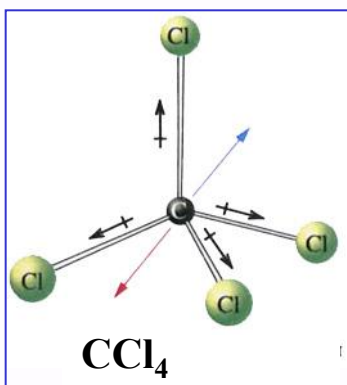
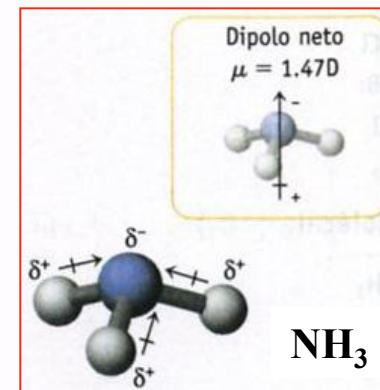
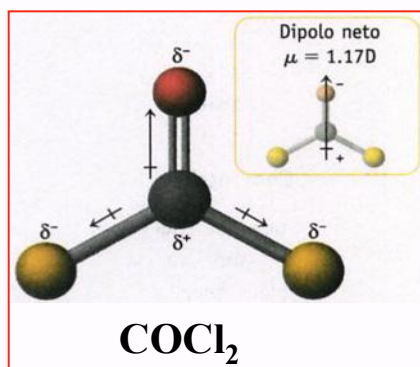
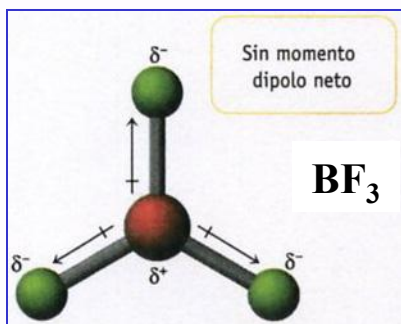
| | | | | |
|-----------|------|------|------|------|
| | HI | HBr | HCl | HF |
| μ (D) | 0,38 | 0,79 | 1,03 | 1,98 |

* 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.