

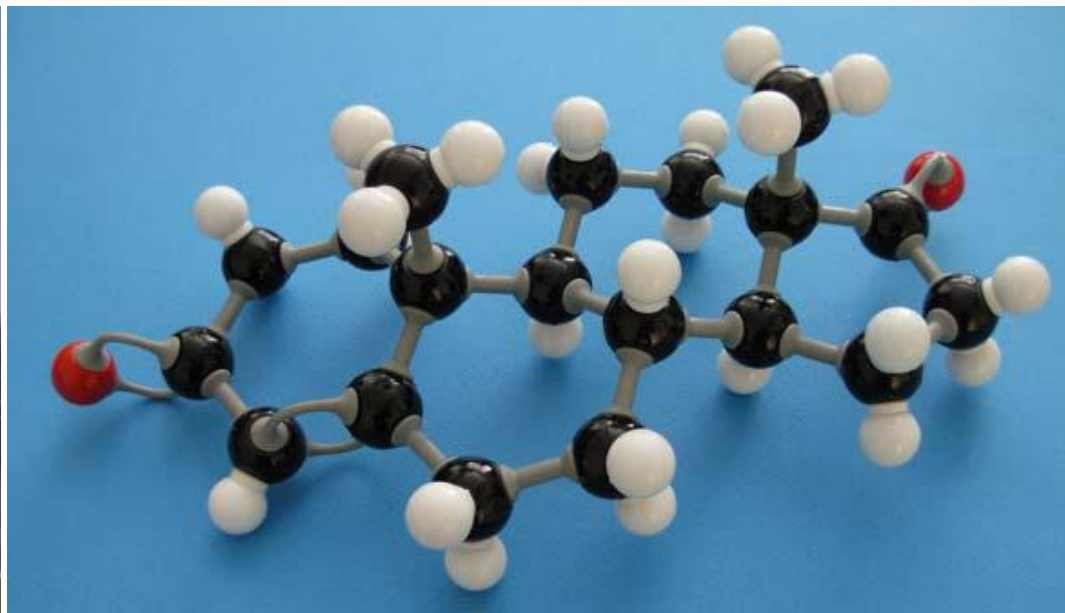
Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



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.

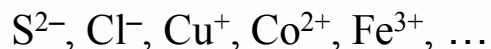
## Propiedades Moleculares Valencia y Estado de Oxidación

“*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:*

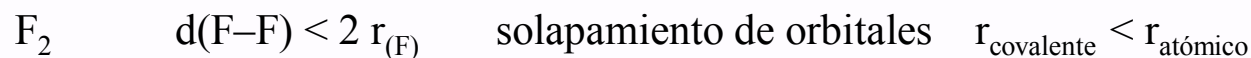
- 1) Estado Oxidación elementos, formas alotrópicas, **0**.
- 2) Estado Oxidación Oxígeno, “**-2**”, salvo  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ .
- 3) Estado Oxidación Hidrógeno, “**+1**”, salvo hidruros “**-1**”.
- 4) Estado Oxidación del resto de los átomos, tal que la suma algebraica 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.

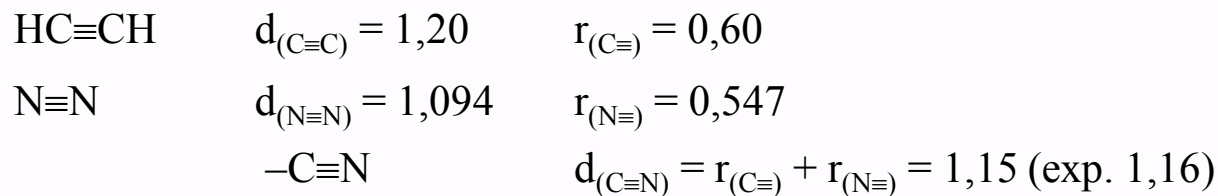
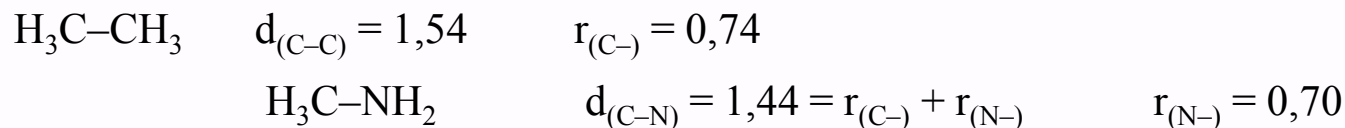
\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

\* 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

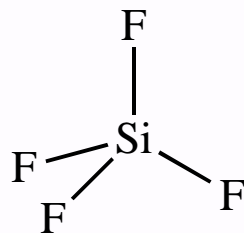
Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

### \* Por energía de resonancia iónica

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

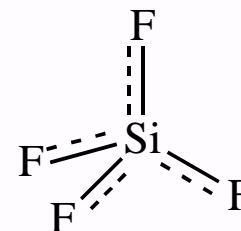
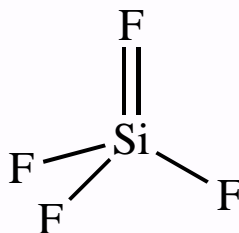
Efecto más acusado al aumentar el número de sustituyentes electronegativos.

	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.

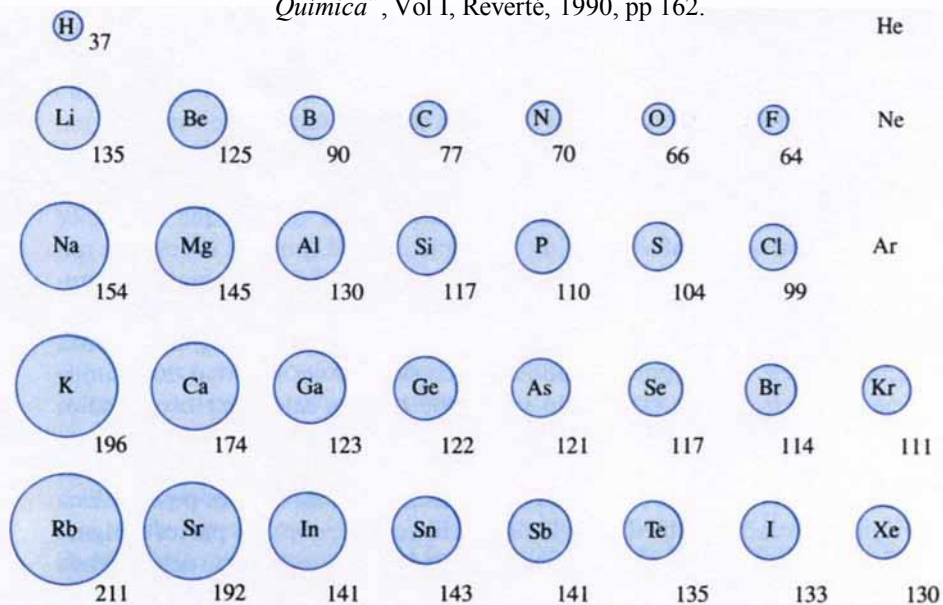
\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

\* 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.

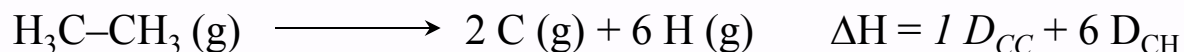
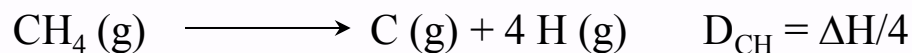
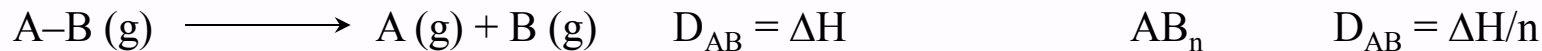
Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A.,  
"Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 162.



\* 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.

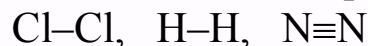
## Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - $\mu$

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

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

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

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

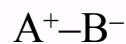
Covalente puro



$$\delta = 0$$

$$\mu = 0$$

Iónico puro

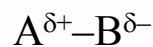


$$\delta = 1$$

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

100 % C.I.

Compuesto



$$\delta$$

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

% C.I.

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

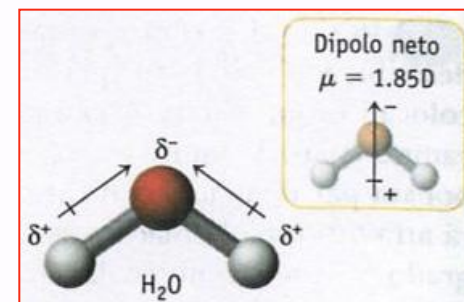
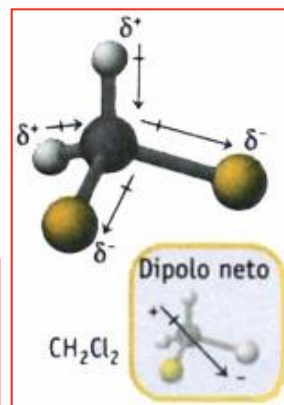
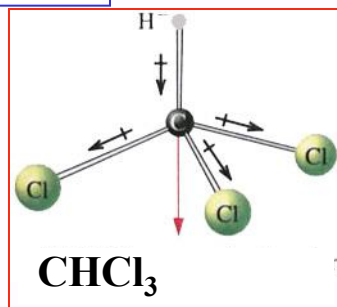
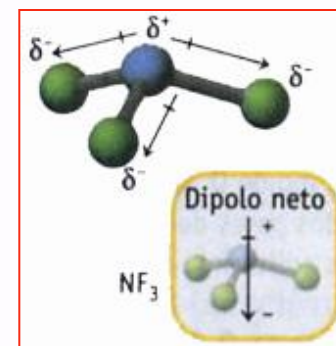
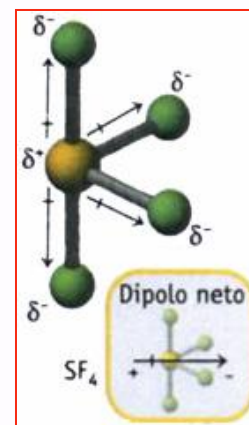
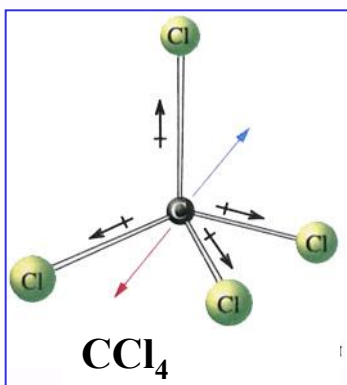
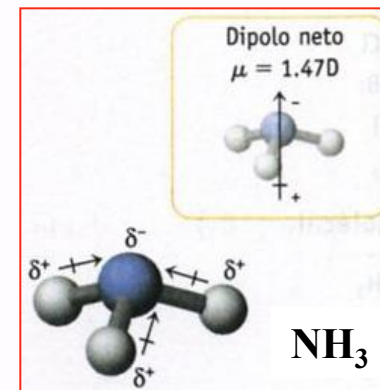
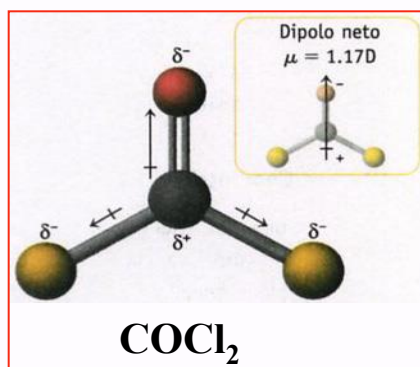
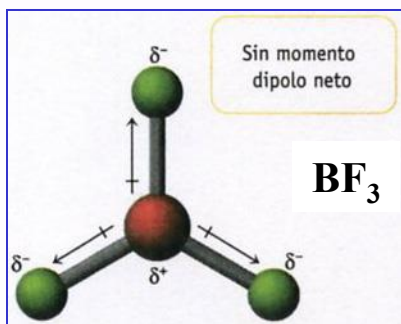
$\mu$ (D)	HI	HBr	HCl	HF
	0,38	0,79	1,03	1,98

\* 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.