



## Tema 2: Enlace químico

## Contenidos del tema

- Tipos de enlace
- Distribuciones electrónicas: Teoría de Lewis
  - Símbolos utilizados. Compartición de electrones. Regla del octeto
  - Interpretación del enlace según Lewis: enlace covalente y enlace covalente dativo
  - Carga formal. Ejemplos de estimación
  - Estructuras resonantes: híbridos de resonancia
  - Excepciones a la regla del octeto
    - moléculas impares
    - moléculas hipovalentes
    - moléculas hipervalentes
  - Reglas para la dilucidación de las estructuras de Lewis. Ejemplos
- Geometría molecular
  - Modelo RPECV. Conceptos básicos. Reglas del modelo
  - Estrategia para la determinación de la geometría molecular
  - Geometrías ideales: Poliedros regulares
  - Geometría real. Geometrías comunes.
  - Moléculas derivadas de la geometría tetraédrica, octaédrica y bipirámide trigonal. Distorsiones de la geometría ideal
  - Distribución de cargas en las moléculas. Momento dipolar. Moléculas polares
- Teoría de Orbitales Moleculares
  - OM enlazantes y antienlazantes. Energía de enlace
  - Orbitales moleculares del dihidrógeno. Formación del enlace en el dihidrógeno
  - Ideas clave para la formación de los OM
  - Enlaces sigma y pi
- Diagrama de OM de moléculas sencillas
  - Moléculas diatómicas homonucleares del primer y segundo periodo
  - Espectro fotoelectrónico
- Sustancias covalentes
- Fuerzas intermoleculares. Tipos

## Introducción

- Los elementos se combinan entre si para formar compuestos
  - 90 elementos químicos estables
  - Estos pocos elementos se combinan en proporciones bien definidas para formar millones de combinaciones
- Cuando los elementos químicos se combinan hay una reorganización de los electrones de las capas mas externas de cada átomo.
- Se forman enlaces químicos
- El objeto del tema es estudiar la naturaleza del enlace químico

## Tipos de enlace

- **Covalente**
  - Entre elementos No metálicos de semejante electronegatividad.
  - El enlace se establece por compartición de electrones
  - Enlace direccional
  - Formación de moléculas discretas:
    - sencillas: H<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>
    - complejas (proteínas)
- **Iónico**
  - Entre elementos de muy diferente EN
  - El enlace se establece por atracción electrostática entre iones de signo opuesto
  - Enlace no direccional
  - Redes cristalinas infinitas: sólidos iónicos
- **Metálico**
  - Entre elementos electropositivos (metales)
  - Compartición de electrones, extendida a todo el sólido: Bandas electrónicas
  - Sólidos de propiedades metálicas

## Propiedades de los compuestos iónicos

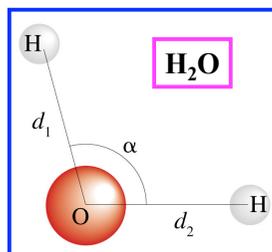
- Las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones de carga opuesta son fuertes
- Los compuestos iónicos se caracterizan por:
  - altos puntos de fusión
  - altos puntos de ebullición
  - en estado sólido no conducen la electricidad
  - fundidos son conductores de la electricidad debido a la movilidad de los iones

## Propiedades asociadas al enlace covalente

- Los enlaces covalentes en el seno de una molécula son fuertes pero las fuerzas de atracción entre las moléculas son débiles
- En consecuencia:
  - los compuestos covalentes formados por moléculas pequeñas tienen puntos de fusión y ebullición bajos
    - HCl:  $T_f = -115^\circ\text{C}$ ,  $T_e = -85^\circ\text{C}$
  - las sustancias enlazadas covalentemente no son conductoras de la electricidad porque no hay cargas libres presentes

## Términología utilizada

- **Molécula** → conjunto finito de átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes
- **Longitud de enlace** → distancia entre dos núcleos unidos.
- **Ángulo de enlace** → ángulo entre enlaces adyacentes.
- **Fuerza de enlace** → Es la energía necesaria para romper un enlace
  - enlace fuerte:  $> 800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
  - enlace intermedio:  $\sim 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
  - enlace débil:  $< 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



¿Cómo se combinan los átomos para formar moléculas?



En 1916 G.N. Lewis sugirió la *novedosa* idea de que los enlaces se forman por **compartición de electrones**

## Estructuras de Lewis para moléculas covalentes

### Distribución electrónica en las moléculas covalentes

## Revisión de la Teoría de Lewis del enlace



G. N. Lewis (1875-1946)

Teoría de la compartición de electrones  
Estructuras de Lewis  
Teoría ácido-base de Lewis

### Enlace según Lewis. Ideas principales:

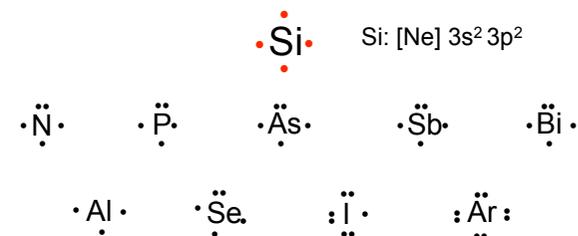
- Los electrones, especialmente los de la capa más externa (**de valencia**), juegan un papel fundamental en el enlace.
- Los enlaces se establecen por compartición de dos electrones.
- En algunos casos se transfieren electrones de un átomo al otro (**iónico**).
- En otros se comparten uno o más pares de electrones (**covalente**).
- **Idea clave:** Los electrones se transfieren o se comparten de modo que los átomos adquieran una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente de gas noble. **Octeto**. En sentido estricto sólo es aplicable a los elementos del segundo periodo

## Puntualizaciones sobre las estructuras de Lewis

- Las estructuras de Lewis no indican nada acerca de la forma o de la geometría de una molécula.
- Tampoco informan acerca de los orbitales de donde proceden los electrones a compartir ni donde se alojan definitivamente estos. Basta contar los electrones de valencia y distribuirlos de **forma correcta** alrededor de los átomos.
- A pesar de ello constituyen una herramienta muy simple y eficaz para el estudio de la **distribución electrónica** de moléculas sencillas (estructura electrónica).
- El modelo de Lewis es anterior a la teoría del orbital molecular, mucho menos sofisticado y menos potente.

## Símbolos de Lewis

- Un símbolo de Lewis representa el núcleo y los  $e^-$  internos de un átomo.
- Los puntos alrededor del símbolo representan a los  $e^-$  de valencia. **Los de  $n$  más alto.**



## Compartición de electrones

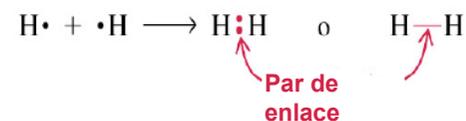
- El enlace químico entre dos átomos se origina mediante la **compartición de electrones**
- Los  $e^-$  son compartidos para dar a cada átomo una configuración de gas noble

### regla del octeto:

- En las moléculas, los átomos se unen entre sí compartiendo pares de electrones para adquirir cada átomo la configuración de gas noble (para los elementos del 2º periodo:  $8e^-$ ).
- Esta regla funciona bien con átomos del 2º periodo pero en los del 3º se presentan bastantes casos de incumplimiento

## Enlace covalente según Lewis

- La molécula de dihidrógeno ( $H_2$ ):



un par de enlace se puede representar por una línea continua

- ¿Cómo se origina el enlace entre los átomos de H?
  - por compartición de ambos electrones por los dos núcleos.
- ¿Qué configuración adquiere cada átomo de H?
  - la configuración del gas noble He ( $1s^2$ , ambos electrones apareados espines opuestos,  $m_s = \pm 1/2$ )
- ¿Cuántos  $e^-$  atrae cada núcleo?
  - atrae a los 2 electrones de enlace.
- La estabilidad de la molécula ¿se debe a...?
  - que el par de  $e^-$  se localiza preferentemente entre ambos núcleos atrayéndolos.

## Enlace covalente según Lewis

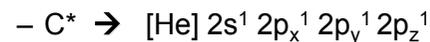
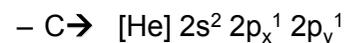
- La molécula de Cloro ( $Cl_2$ ):



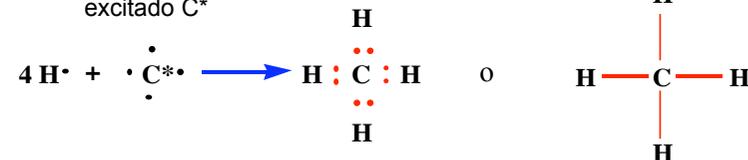
- Par electrónico de enlace:** aquel que es compartido por dos átomos y que por tanto **contribuye de modo eficaz al enlace**
- Par solitario:** aquel que pertenece exclusivamente a un átomo. No contribuye al enlace pero **es crucial a la hora de determinar las estructuras moleculares**

## Enlace covalente según Lewis

- La molécula de Metano ( $CH_4$ ):



- la energía liberada al formar 4 enlaces C-H compensa con exceso la energía necesaria para la formación del estado excitado  $C^*$

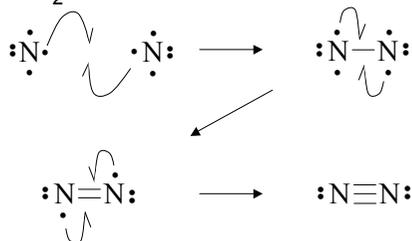


- ¿Qué configuración adquiere el átomo de C?
  - configuración del gas noble que le sigue Ne ( $[He] 2s^2 2p^6$ )
- ¿Qué configuración adquiere cada átomo de H?
  - configuración del gas noble He ( $1s^2$ )

## Enlaces covalentes múltiples

- Enlaces covalentes múltiples:

- Molécula N<sub>2</sub>



### orden de enlace (O.E.):

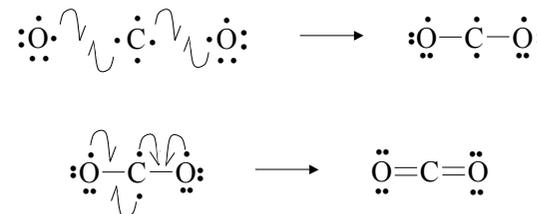
– número de pares de e<sup>-</sup> que contribuyen al enlace entre dos átomos.

¿O.E. N<sub>2</sub>?

## Enlaces covalentes múltiples

- Enlaces covalentes múltiples:

- Molécula CO<sub>2</sub>



¿O.E.?

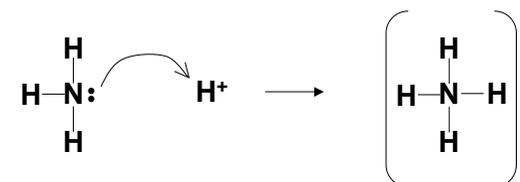
## Resumen de las ideas de Lewis

- Las estructuras de Lewis utilizan puntos para mostrar los electrones que funcionan como pares de enlace y como pares solitarios
- Las capas mas externas de los átomos en las moléculas suelen estar completamente ocupadas: los átomos adoptan estructuras electrónicas de gas noble
- Un enlace covalente se forma cuando los electrones perteneciente a dos átomos diferentes ocupan la region espacial entre los dos átomos
- El número de pares de electrones compartidos determina el orden de enlace:
  - un par: enlace sencillo
  - dos pares: enlace doble
  - tres pares: enlace triple

## Enlace covalente dativo

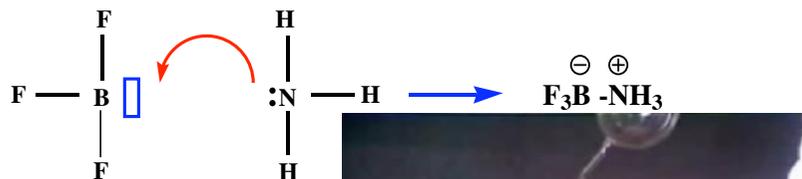
- Enlace covalente coordinado (o dativo):

- Se establece cuando uno de los dos átomos que forman el enlace aporta ambos electrones del par compartido
  - Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>
  - Formación del ión amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



## Enlace covalente dativo

- El  $\text{BF}_3$  es un ácido de Lewis. El  $\text{NH}_3$  es una base de Lewis



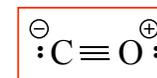
**reacción ácido-base  
de Lewis**



## Carga formal. Definición

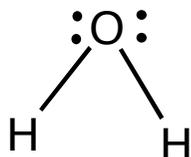
$$CF = n^\circ e^- \text{ de valencia} - n^\circ e^- \text{ en par solitario} - (1/2)n^\circ e^- \text{ en par enlazante}$$

- La CF no representa la distribución real de la carga en la molécula. Es sólo una herramienta de trabajo que permite dilucidar qué distribuciones electrónicas no son adecuadas.
- Ejemplo: Molécula CO (gas tóxico):
  - Estructura de Lewis satisfactoria  $:\text{C} \equiv \text{O}:$
  - Las cargas formales sobre cada átomo son las siguientes:
    - C:  $4 - 2 - 3 = -1$  electronegatividad=2,55
    - O:  $6 - 2 - 3 = +1$  electronegatividad=3,40
  - Esta distribución de cargas no es adecuada porque **asigna una carga formal negativa sobre el átomo menos electronegativo**



## Ejercicios

Calcula las cargas formales para la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$



$$CF(\text{O}) = 6 - 4 - (4/2) = 0$$

$$CF(\text{H}) = 1 - (2/2) = 0$$

## Carga formal. Reglas

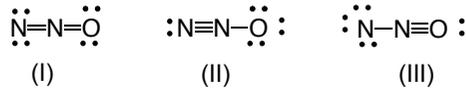
- En una molécula neutra la suma de las CF será 0.
- En una especie iónica la suma de las CF será igual a la carga del ión.
- Las CF deben ser tan pequeñas como sea posible.
- Las CF negativas deben estar sobre los elementos más electronegativos a ser posible.
- Estructuras de Lewis con CF del mismo signo sobre átomos adyacentes son poco probables.

Las cargas formales determinan la plausibilidad de las posibles estructuras de Lewis

Formal Charges

## Cargas formales en el N<sub>2</sub>O

- Es una molécula lineal asimétrica con un N como átomo central. Tenemos 3 posibles diagramas de Lewis que cumplen la regla del octeto:



asignación de cargas formales

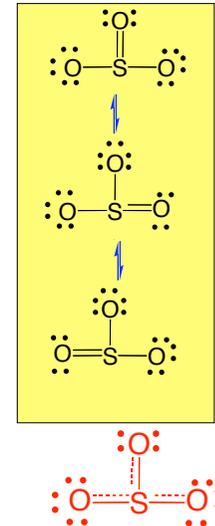


la estructura de menor energía será: (1) la que tenga menores cargas formales sobre los átomos y (2) distribuidas de acuerdo con su electronegatividad

		e- valencia	e- solitarios	1/2 e- comp	CF
estructura (I)	N(t)	5	4	2	-1
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	4	2	0
estructura (II)	N(t)	5	2	3	0
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	6	2	-1
estructura (III)	N(t)	5	6	1	-2
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	2	3	+1

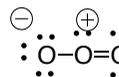
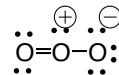
## Estructuras resonantes

- Resuelven problemas de algunas estructuras de Lewis:
  - hay especies en las que son posibles más de dos estructuras resonantes de la misma energía de modo que no hay manera de decidir cuál es la estructura correcta. Son **estructuras equivalentes**.
  - cuando hay varias estructuras equivalentes, ninguna de ellas describe de modo correcto las propiedades moleculares.
    - Las estructuras de Lewis del SO<sub>3</sub> predicen que la molécula tendría 1 enlace doble y 2 sencillos.
    - Los datos estructurales confirman que las tres distancias de enlace S-O son idénticas.
  - la fusión de las tres estructuras se denomina **resonancia** y a la estructura de Lewis resultante **híbrido de resonancia**



## Resonancia. Molécula de ozono

- Hay 2 posibles estructuras de Lewis. Ninguna de ellas es satisfactoria
- ¿Porqué estas estructuras de Lewis no son satisfactorias?
  - Las estructuras de Lewis presenta dos enlaces diferentes (doble y sencillo). Sin embargo, los datos experimentales indican que ambos enlaces son idénticos (1,28 Å) e intermedios entre enlace simple O-O y doble O=O.
- La estructura electrónica es una combinación de ambas o **híbrido de resonancia**:



	d(pm)
O-O	147
O=O	121
O-O (ozono)	128



¿Qué concepto subyace?

Deslocalización electrónica

## Excepciones a la Regla del Octeto

Incumplimiento de la Regla Octeto

Moléculas impares

Por defecto (Moléculas hipovalentes)

Por exceso (Moléculas hipervalentes)

**Regla del Octeto:**

Suelen cumplirla los átomos del 2º período  
Los átomos del 3º período y superiores presentan bastantes casos de incumplimiento

## Moléculas impares

- Molécula de NO (11 e<sup>-</sup>):
  - Con un número impar de electrones es imposible cumplir la regla del octeto. *Se prefiere colocar el electron impar sobre el átomo menos electronegativo*



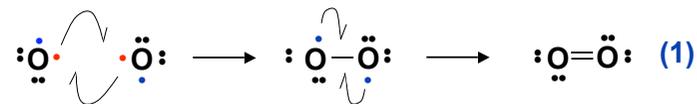
- Molécula de CN (9 e<sup>-</sup>)
  - La estructura de Lewis no cumple la regla del octeto
  - Explica la gran tendencia a la dimerización



## Estructura de Lewis del O<sub>2</sub>

- El problema de la molécula de dioxígeno O<sub>2</sub>:
  - Orden de enlace 2
  - Una molécula par (12 e<sup>-</sup>) pero **paramagnética (electrones desapareados)**

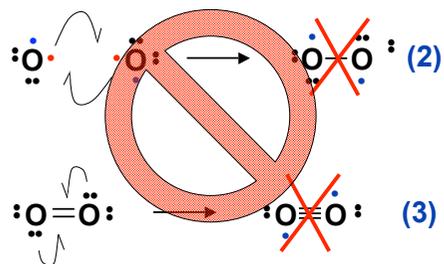
¿Qué estructura de Lewis podemos proponer?



- Estructura (1): distribución de Lewis mas racional**
  - compatible con la energía y longitud de enlace experimentales
  - incompatible con paramagnetismo (no deja electrones desapareados)

## Estructura de Lewis del O<sub>2</sub>

- Otras alternativas para O<sub>2</sub> que no cumplen la regla del octeto pero que son paramagnéticas



- Estructura (2) y (3):**
  - compatibles con paramagnetismo
  - incompatibles con la energía y longitud de enlace experimentales

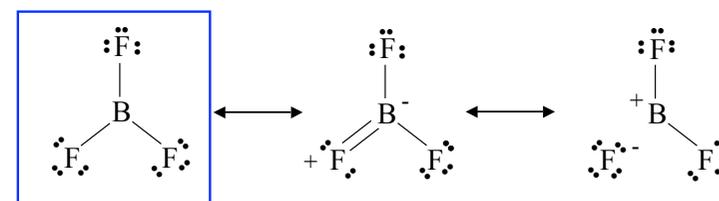
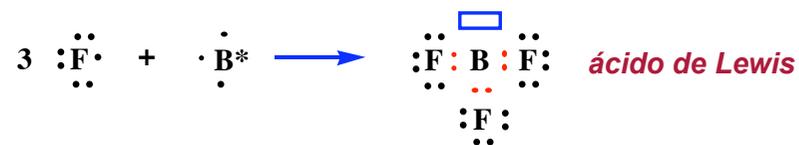
- Estructura (3):**
  - además no es viable porque.....
  - El átomo de O no dispone de 5 orbitales en la capa de valencia

No podemos proponer ninguna estructura de Lewis que sea compatible con los datos experimentales

La TOM **sí es capaz** de explicar tanto el orden de enlace como el paramagnetismo de la molécula de O<sub>2</sub>

## Moléculas hipovalentes, BF<sub>3</sub>

- Octeto incompleto (moléculas hipovalentes): BF<sub>3</sub>



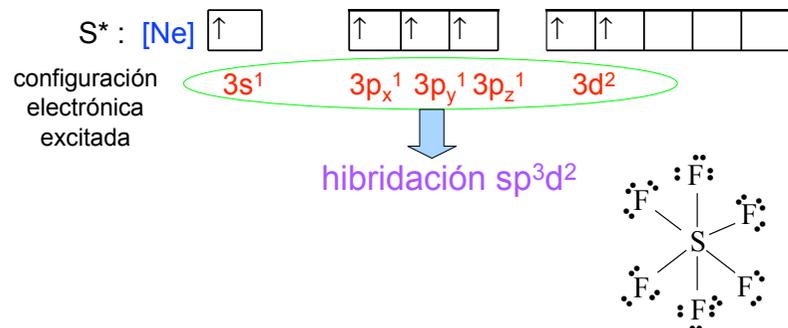
¿Cuál contribuye más ?



## Moléculas hipervalentes, SF<sub>6</sub>

### • Molécula SF<sub>6</sub> (12 e<sup>-</sup> alrededor del S)

- S → [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sub>x</sub><sup>2</sup> 3p<sub>y</sub><sup>1</sup> 3p<sub>z</sub><sup>1</sup> 3d<sup>0</sup>
- El S sólo dispone de 2 e<sup>-</sup> desapareados para formar 2 enlaces simples (p.e. en SF<sub>2</sub>)



## Estrategia para dibujar estructuras de Lewis

## Estructuras de Lewis. Reglas(I)

- El H sólo puede adquirir 2e. Los elementos del 2º período: 8e y los del 3ª y sig. pueden ampliar el octeto: 12, 14,...
- Escribir una fórmula esqueleto con el elemento más voluminoso (o el menos electronegativo) en el centro, enlazado por enlaces sigma a los átomos periféricos. El H siempre es periférico
- **Nv**: suma de electrones de valencia. Si la molécula es iónica sumar o restar su carga.
- **No**: número de electrones necesarios para que cada átomo cumpla la regla del octeto **No=8n** (n= número átomos). Excepto H que solo puede rodearse de 2 e.
- **Nc**: elec. a compartir para que se cumpla la R.O. **Nc=No-Nv**
- **Nσ**: Número de electrones que participan en enlaces sigma.
  - **Nσ=2(n-1)**
- **Nπ**: Número de electrones que participan en enlaces pi.
  - **Nπ=Nc-Nσ**
  - Nπ=0: la molécula sólo tiene enlaces sencillos
  - Nπ>0: Nπ electrones implicados en enlaces múltiples
  - Nπ<0: el átomo central amplía su octeto en Nπ electrones. En este caso, recalcular No, Nc, Nσ y Nπ

## Estructuras de Lewis. Reglas(II)

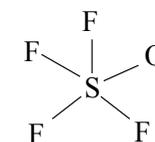
- **Nps**: Número de electrones en pares solitarios.
  - **Nps=Nv-Nc (o Nσ si se ha ampliado el octeto)**
- Proceder a la asignación de los enlaces y pares solitarios respetando la regla del octeto
  - asignar pares solitarios preferentemente a los átomos periféricos
- Carga formal **CF=Nv - Nps - Nc/2**
  - las cargas formales han de ser razonables y lo más bajas posibles
  - estructuras más razonables son las que tienen una menor separación de cargas formales
- Tener en cuenta la posibilidad de estructuras resonantes.
- No violar nunca la regla del octeto para elementos del 2º período.

## Resumen reglas de Lewis

- **Nv**: suma de electrones de valencia.
- **No = 8n** (n= número átomos)
- **Nc = No-Nv**
- **Nσ = 2(n-1)**
- **Nπ = Nc-Nσ**
  - Nπ=0: la molécula sólo tiene enlaces sencillos
  - Nπ>0: Nπ electrones implicados en enlaces múltiples
  - Nπ<0: el átomo central amplía su octeto en Nπ electrones. En este caso, recalcular No, Nc, Nσ y Nπ
- **Nps = Nv-Nc (o Nσ si se ha ampliado el octeto)**
- **CF = Nv - Nps - Nc/2**

## Estructura de Lewis del SOF<sub>4</sub>

- 1) Atomo central:
  - el menos electronegativo: S
- 2)  $Nv = 6 + 6 + 4 \times 7 = 40$
- 3)  $No = 8 \times (n) = 8 \times 6 = 48$
- 4)  $Nc = No - Nv = 48 - 40 = 8$
- 5)  $N\sigma = 2(n-1) = 2 \times 5 = 10$
- 6)  $N\pi = Nc - N\sigma = 8 - 10 = -2$  **amplía octeto**



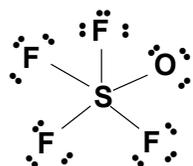
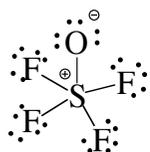
esqueleto de la molécula SOF<sub>4</sub>

- 3)  $No = 48 + 2 = 50$
- 4)  $Nc = No - Nv = 50 - 40 = 10$
- 5)  $N\sigma = 2(n-1) = 2 \times 5 = 10$  se forman 5 enlaces sigma
- 6)  $N\pi = Nc - N\sigma = 10 - 10 = 0$  no hay enlaces pi
- 7)  $Nps = (Nv - Nc) = (40 - 10) = 30$  15 pares solitarios

## Refinando la estructura de Lewis del SOF<sub>4</sub>

análisis de cargas formales :

$$\begin{aligned} CF(O) &= 6 - 6 - 2/2 = -1 \\ CF(S) &= 6 - 0 - 10/2 = -1 \\ CF(F) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} CF(O) &= 6 - 4 - 4/2 = 0 \\ CF(S) &= 6 - 0 - 12/2 = 0 \\ CF(F) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$

Estructura más probable al minimizar las cargas formales

## Ejercicios

### Ejercicios prácticos sobre estructuras electrónicas de Lewis

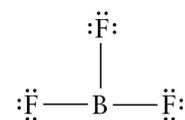
Proponer la estructura de Lewis de las siguientes entidades moleculares:

NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HF, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PCl<sub>3</sub>, ICl<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClF<sub>3</sub>, IF<sub>4</sub><sup>-</sup>, XeOF<sub>4</sub>, XeO<sub>3</sub>, ICl<sub>2</sub><sup>+</sup>

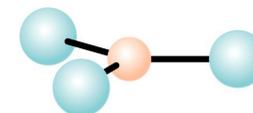
## La forma de las moléculas

### Geometría molecular

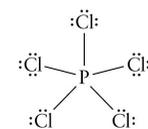
## Estructura de Lewis vs estructura molecular



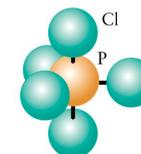
4 Boron trifluoride,  $\text{BF}_3$



5 Boron trifluoride,  $\text{BF}_3$



6 Phosphorus pentachloride,  $\text{PCl}_5$



7 Phosphorus pentachloride,  $\text{PCl}_5$

## Geometría molecular

Las estructuras de Lewis en nada nos indican la forma de la molécula. Para ello recurrimos a una idea muy sencilla pero eficaz: **Repulsión entre los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (RPECV o VSPR, en inglés)**

- Desarrollado por N.V. Sidgwick y H.E. Powell (1940) refinado por R.J. Gillespie y R.S. Nyholm
- Buena capacidad de predicción y sencillo de aplicar

## Conceptos básicos del modelo RPECV

- Los pares de electrones se repelen entre sí, tanto si se encuentran formando enlaces (**pares de enlace**) como cuando están sin compartir (**pares solitarios**).
- Los pares de electrones (tanto solitarios como de enlace) se distribuyen en torno al átomo central de modo que se **minimicen las repulsiones** entre ellos
- La geometría molecular viene definida por **distribución espacial de los átomos** que integran la molécula.

## Reglas del modelo RPECV

### idea principal

Los pares de electrones se repelen entre sí, tanto si se encuentran formando enlaces (pares de enlace) como cuando están sin compartir (pares solitarios). **MODELO ELECTROSTÁTICO**

### 1ª Regla (N.V. Sidgwick y H.E. Powell, 1940)

*Los pares electrónicos se distribuyen alrededor de un átomo central de manera que se minimicen las repulsiones entre ellos.*

Generalización del par de electrones El modelo RPECV no se centra en pares de electrones sino en **agrupamientos de electrones**.

Un agrupamiento de electrones puede ser:

- un par de electrones, ya sea enlazante o solitario,
- un único electrón desapareado sobre el átomo central (p.e. NO)
- un doble (p.e. O=C=O) o un triple enlace (H-C≡N)

## Reglas del modelo RPECV

2ª Regla: no equivalencia entre par solitario (PS) y par de enlace (PE)

*La repulsión entre los pares electrónicos disminuye según el orden: PS-PS > PS-PE > PE-PE*

### Justificación

Un par electrónico solitario se encuentra bajo la acción de un único núcleo por lo que ocupa un mayor espacio que un par de enlace

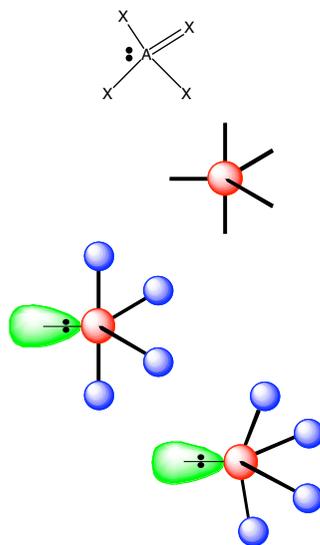
### Consecuencia

Cuando existan dos o más pares solitarios, éstos tienden a estar lo más separados posible

*los enlaces múltiples concentran mayores densidades de carga y por tanto generan mayores repulsiones que los sencillos.*

## Estrategia para el uso del modelo RPECV

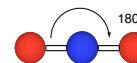
- Dibujar la estructura de Lewis
  - ¿Cuántos pares electrónicos?
  - Considerar el doble enlace como el sencillo
- Distribuir los pares electrónicos de forma que minimicen sus repulsiones: geometrías ideales
- Decidir qué posiciones ocuparán los PS y cuales los PE
  - Cuando los PS puedan ocupar más de una posición no equivalente, situarlos allí donde minimicen sus repulsiones
- Identificar la geometría molecular a partir de las posiciones de los átomos periféricos
- Permitir las distorsiones debido a las repulsiones entre PS y PE  
 $R(PS-PS) > R(PS-PE) > R(PE-PE)$



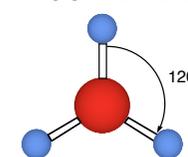
## Geometrías ideales

## AX<sub>n</sub>

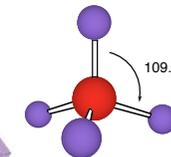
2 pares enlace  
**LINEAL**



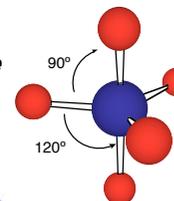
3 pares enlace  
**TRIGONAL PLANA**



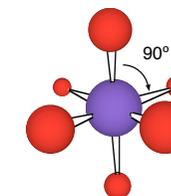
4 pares enlace  
**TETRAÉDRICA**



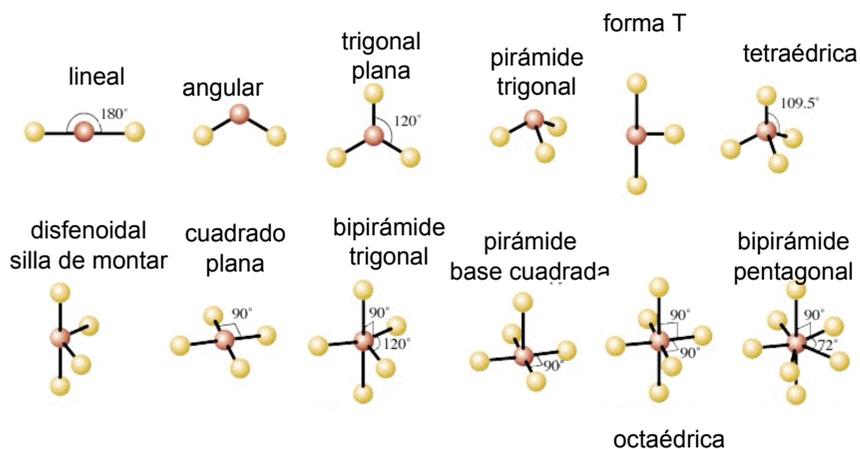
5 pares enlace  
**BIPIRÁMIDE TRIGONAL**



6 pares enlace  
**OCTAÉDRICA**



## Denominación de las estructuras de moléculas sencillas



## Notación en el modelo RPECV

Notación

$AX_nE_m$

A: átomo central

X: átomos periféricos

E: pares solitarios asociados al átomo central

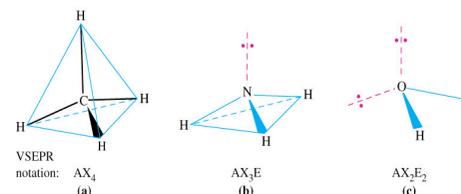
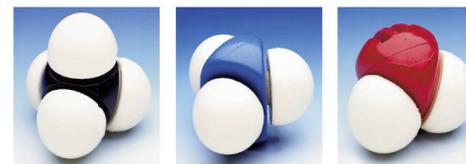
VSEPR

## Algunas geometrías comunes

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
2	Lineal 	AX <sub>2</sub>	Lineal	BeH <sub>2</sub>
3	Triángulo equilátero 	AX <sub>3</sub> AX <sub>2</sub> E	Trigonal Plana Angular	BCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub>
4	Tetraedro 	AX <sub>4</sub> AX <sub>3</sub> E AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> AXE <sub>3</sub>	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal	CH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub> HF
5	Bipirámide Trigonal 	AX <sub>5</sub> AX <sub>4</sub> E AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bipirámide Trigonal Disfenoidal Forma de T Lineal	PCl <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> SF <sub>4</sub> ClF <sub>3</sub> XeF <sub>2</sub>
6	Octaedro 	AX <sub>6</sub> AX <sub>5</sub> E AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana	SF <sub>6</sub> BrF <sub>5</sub> XeF <sub>4</sub>

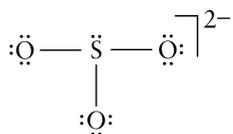
## Moléculas derivadas del tetraedro: $AX_nE_{4-n}$

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
4	Tetraedro 	AX <sub>4</sub> AX <sub>3</sub> E AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> AXE <sub>3</sub>	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal	CH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub> HF

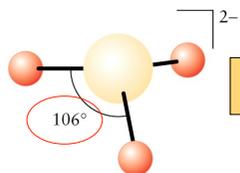


ángulos:  
Metano: HCH = 109,5°  
Amoníaco: HNH = 106,6°  
Agua: HOH = 104,5°

## Efecto de un par solitario, $[\text{SO}_3]^{2-}$

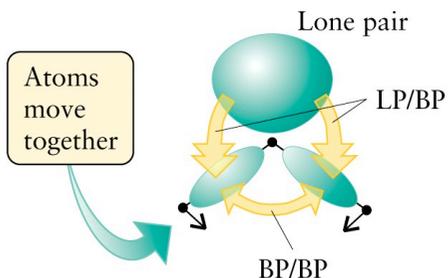


15 Sulfite ion,  $\text{SO}_3^{2-}$



17 Sulfite ion,  $\text{SO}_3^{2-}$

$\text{AX}_3\text{E}$

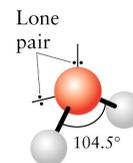


Distribución de pares de electrones **tetraédrica** pero geometría **pirámide de base triangular**

el ángulo O-S-O es menor que el ideal de  $109,5^\circ$  debido a las repulsiones PS-PE que *cierran* el enlace

## Efecto de dos pares solitarios

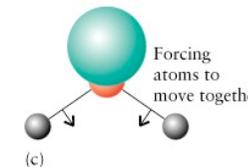
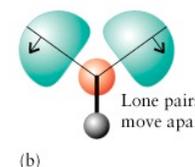
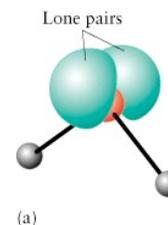
$\text{AX}_2\text{E}_2$



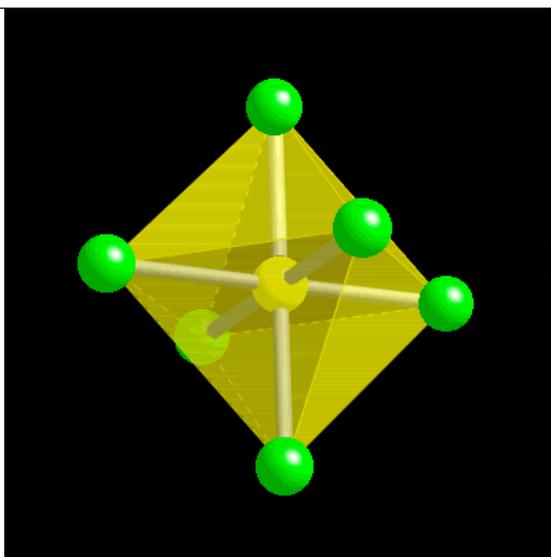
18 Water,  $\text{H}_2\text{O}$

Los pares solitarios ejercen una repulsión que tiene como consecuencia la disminución del ángulo H-O-H respecto del ideal  $109,5^\circ$

Distribución de pares de electrones **tetraédrica** pero geometría **angular**

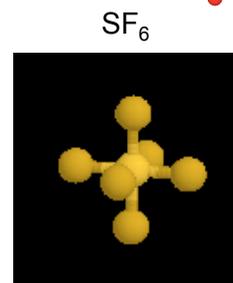


## Octaedro

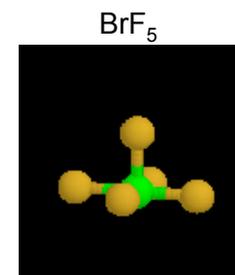


## Moléculas derivadas del octaedro: $\text{AX}_n\text{E}_{6-n}$

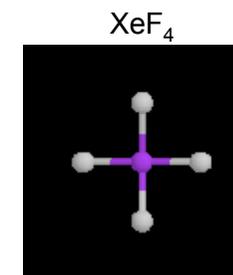
PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
6	Octaédro	$\text{AX}_6$ $\text{AX}_5\text{E}$ $\text{AX}_4\text{E}_2$	Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana	$\text{SF}_6$ $\text{BrF}_5$ $\text{XeF}_4$



$\alpha (\text{FSF}) = 90^\circ$



$\alpha (\text{F}_{\text{ec}}\text{BrF}_{\text{ax}}) = 84,9^\circ$

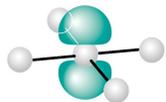


$\alpha (\text{FSF}) = 90^\circ$

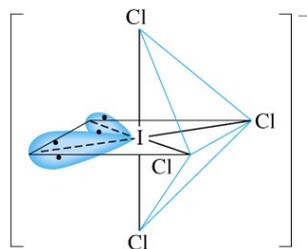
## Ejemplo de AX<sub>n</sub>E<sub>6-n</sub>. Estructura de ICl<sub>4</sub><sup>-</sup>

Repulsión entre PS-PS muy intensa para ángulo de 90°

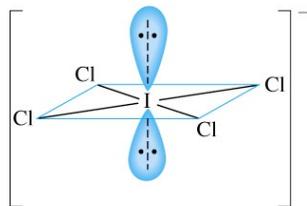
Estructura molecular incorrecta



Estructura molecular correcta



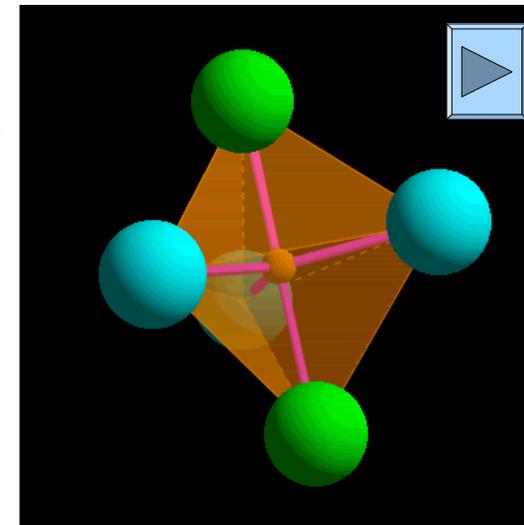
(Incorrect)



(Correct)

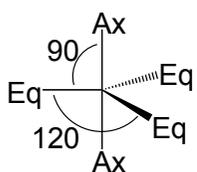
## Bipirámide trigonal

	d(O-X <sub>ax</sub> )	d(O-X <sub>ec</sub> )
PF <sub>5</sub>	1,577	1,534
PCl <sub>5</sub>	2,140	2,02
AsF <sub>5</sub>	1,711	1,656

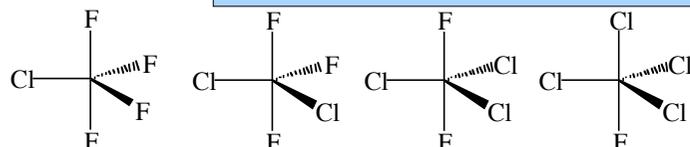


## Moléculas derivadas de la bpt: AX<sub>n</sub>E<sub>5-n</sub>

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
5	Bipirámide Trigonal	AX <sub>5</sub> AX <sub>4</sub> E AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bipirámide Trigonal Disfenoidal Forma de T Lineal	PCl <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> SF <sub>4</sub> ClF <sub>3</sub> XeF <sub>2</sub> disfenoidal=balancín

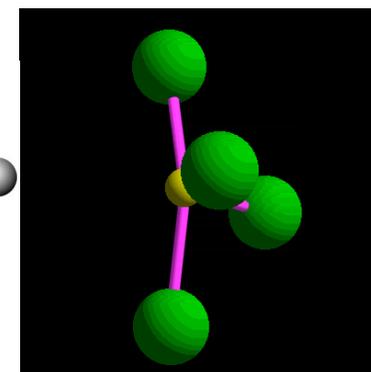
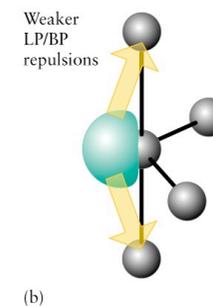
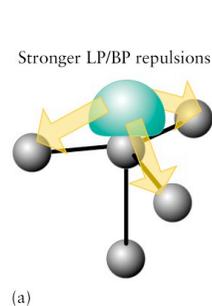


- Las posiciones axial (Ax) y ecuatorial (Eq) no son equivalentes
- La repulsión PS-PS es muy fuerte a 90°
- Los pares solitarios E tienden a situarse en las posiciones Ecuatoriales donde la separación es de 120°



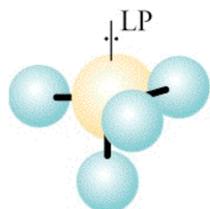
## Disposición del par solitario en AX<sub>4</sub>E

Los pares solitarios minimizan sus repulsiones si se sitúan en el plano ecuatorial



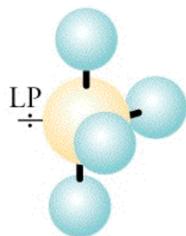
## Estructura del SF<sub>4</sub>

Disposición axial incorrecta del par solitario (a)



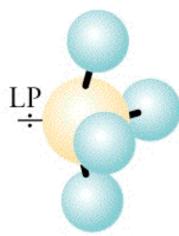
(a)

Disposición ecuatorial correcta del par solitario (b)



(b)

Efecto distorsionador del par solitario (b)



(c)

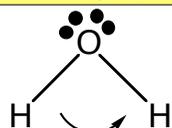
## Efecto de la diferencia de electronegatividad

3ª Regla: efecto de la diferencia de electronegatividad ( $\chi$ ) entre el átomo central y los terminales (ligandos)

El volumen de un par electrónico de enlace disminuye al aumentar la electronegatividad del ligando

### Justificación

Cuanto mayor sea la  $\chi$  del átomo terminal, más desplazado estará hacia él el par electrónico de enlace (y más lejos del átomo central), por lo tanto, menos interactuará repulsivamente con los demás pares de electrones localizados alrededor del átomo central (produciendo una disminución del ángulo)



104.5



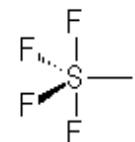
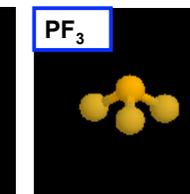
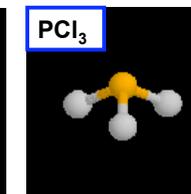
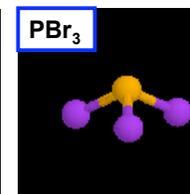
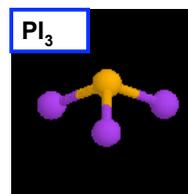
103.1

## Efecto de la diferente electronegatividad

Trihaluros de Fósforo PX<sub>3</sub>

$\chi(P)=2,19$

AX <sub>3</sub> E	PI <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>
$\chi(X)$	2,66	2,96	3,16	3,98
Ángulos X-P-X	102°	101,5°	100,3°	97,8°

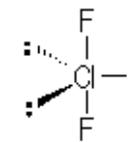
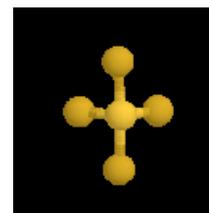


SF<sub>4</sub>

$$F_{ec} S F_{ec} = 101,6^\circ (<120^\circ)$$

$$F_{ax} S F_{ax} = 173,5^\circ (<180^\circ)$$

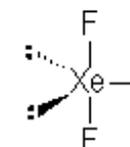
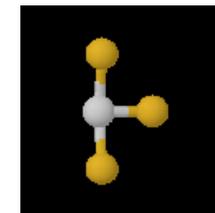
**disfenoidal (o balancín)**



ClF<sub>3</sub>

$$F_{ax} Cl F_{ec} = 87,5^\circ (<90^\circ)$$

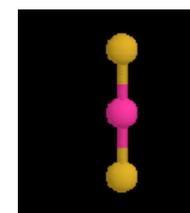
**punta de flecha**



XeF<sub>2</sub>

$$FXeF = 180^\circ$$

**lineal**



## Finalmente...

- ¿Otras geometrías? Existen estructuras basadas en la coordinación de mas de seis pares de electrones:  $\text{IF}_7$
- **Regla general:** Moléculas isoelectrónicas son tambien isoestructurales:
  - $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $\text{CCl}_4$  : tetraédricas
  - $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ : triangular plana
  - $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BOCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ : lineales

## Ejercicio

Determina la geometría de las siguientes especies de acuerdo con el modelo de repulsiones de pares electrónicos de la capa de valencia:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{ICl}_2^+$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{OSF}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{XeO}_2$ ,  $\text{IOF}_5$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{IF}_4^-$

## Teoría del orbital molecular

El enlace covalente se explica mediante la **Teoría del Orbital Molecular (TOM)**. Este es un modelo abordable para moléculas sencillas pero complicado de abordar para moléculas poliatómicas. Para éstas sigue siendo útil la **Teoría de Lewis**.

### Teoría del orbital molecular

La TOM ofrece el método más refinado y útil para explicar la manera cómo los átomos se combinan para formar moléculas covalentes

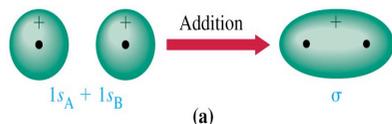
La TOM asume que los orbitales atómicos (OA) solapan y se combinan para dar lugar a orbitales moleculares (OM)

## Introducción a la TOM

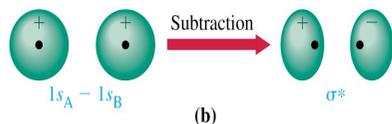
modelo químico

- Cuando dos átomos se aproximan, sus orbitales atómicos (OA) se mezclan formando orbitales moleculares (OM). Los electrones ya no pertenecen a cada átomo sino a la molécula en su conjunto.
- La combinación de dichos orbitales se realiza mediante una operación matemática que implican la **Combinación Lineal de los Orbitales Atómicos (LCAO)**, en sus siglas inglesas o **CLOA**, en sus siglas castellanas): **Teoría CLOA o LCAO**

$$\sigma = (s_A + s_B)$$

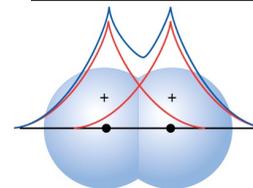


$$\sigma^* = (s_A - s_B)$$

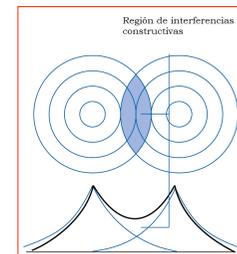


## Orbitales moleculares enlazantes

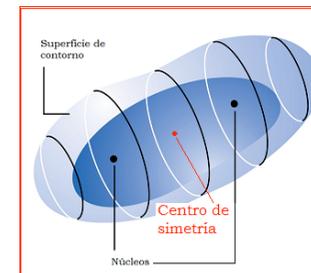
### Orbital enlazante



cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan los mismos signos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (línea roja) **interfieren constructivamente** para dar lugar a una región de mayor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



combinaciones de ondas

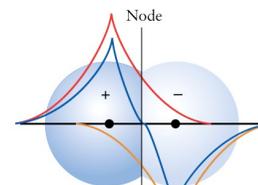


## Prueba visual

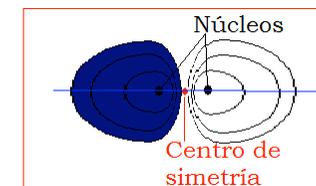
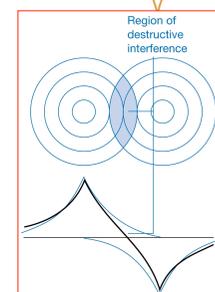
scanear la pag 68 con una imagen STM

## Orbitales moleculares antienlazantes

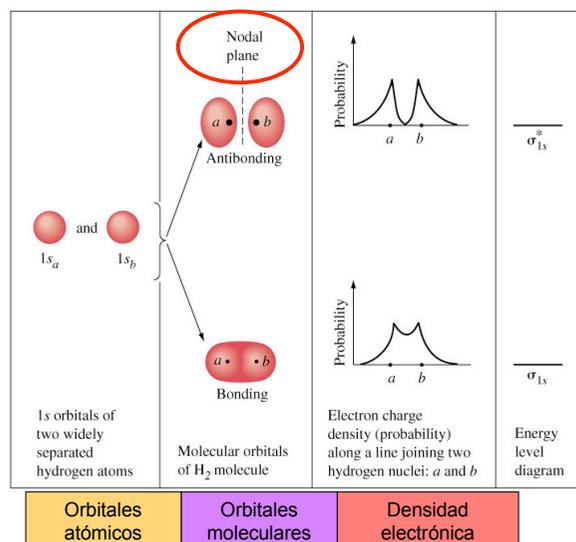
### Orbital antienlazante



cuando dos orbitales 1s solapan en forma que tengan signos opuestos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas roja y amarilla) **interfieren destructivamente** para dar lugar a una región de menor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



## Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes



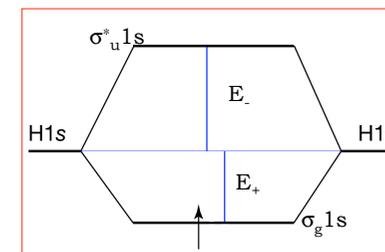
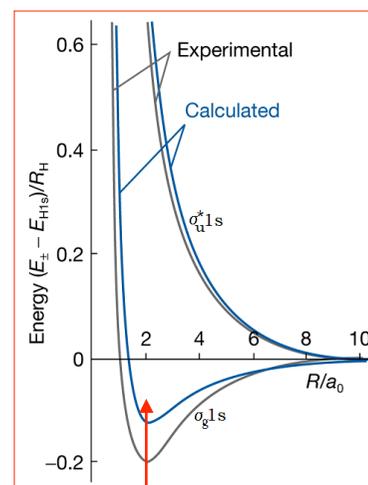
### Orbital antienlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear disminuye por lo que los átomos experimentan una **repulsión electrostática**

### Orbital enlazante

La densidad electrónica en la zona internuclear aumenta; los átomos experimentan una **atracción** por esa zona

## Energías de los orbitales



$$|E_+ - E_{1s}| < |E_- - E_{1s}|$$

distancia de enlace

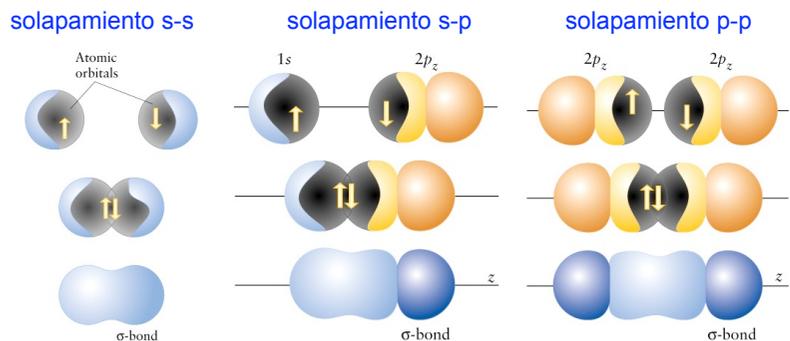
## Ideas clave para la formación de OM

- Los orbitales moleculares, OM, se forman por **solapamiento** de orbitales atómicos, OA.
- Para que los OA solapen, los **signos** de los lóbulos que solapan deben ser **idénticos**.
- Cuando dos OA se combinan, se forman dos OM: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El enlazante tiene una energía menor que el antienlazante.
- Para que dos OA se combinen deben tener una **energía similar** y una **simetría adecuada** para que su solapamiento sea eficaz.
- Cada OM formado puede alojar hasta un **máximo de 2e<sup>-</sup>** de modo que sus espines se orienten **antiparalelamente**.
- La configuración electrónica de la molécula se puede construir siguiendo el principio de **Aufbau** (rellenándose en una secuencia de menor a mayor energía).
- Cuando los electrones se sitúan en diferentes OM **degenerados** (de la misma energía), sus espines se orientan de forma paralela (Regla de **Hund**).
- El **orden de enlace** de una molécula se define como el número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes.
- La molécula será **estable** si hay un mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes, o dicho de otro modo, si el **orden de enlace es mayor que 0**.

## Tipos de enlace según su simetría

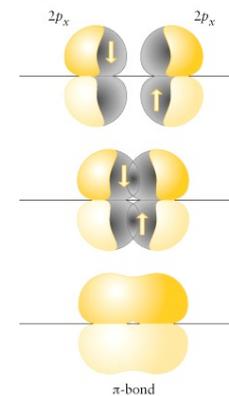
## Enlaces sigma

**Enlace sigma:** el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica en el eje que une los dos núcleos. **Simetría cilíndrica**



## Enlaces pi

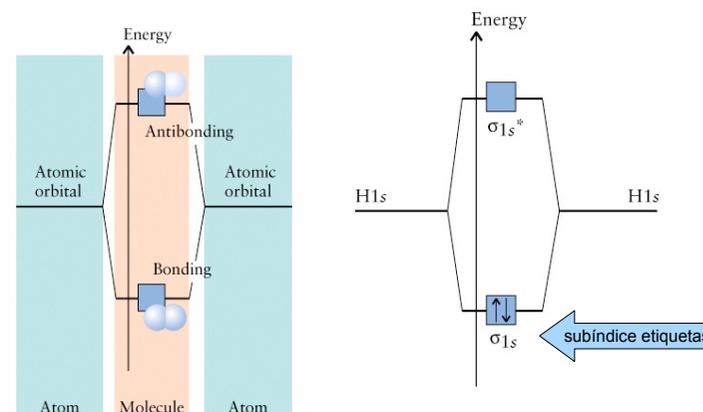
**Enlace pi:** el solapamiento entre los orbitales atómicos sitúa la máxima densidad electrónica por encima y debajo del plano que contiene los núcleos



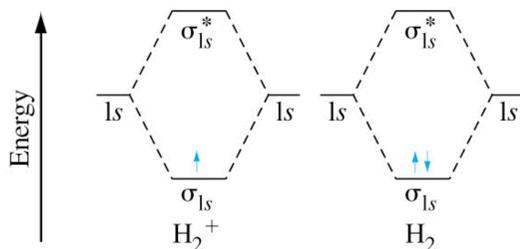
## Diagrama de OM de moléculas sencillas

## OM del H<sub>2</sub>

Diagrama de OM resultado de la combinación de dos orbitales 1s. Se originan 2 OM: uno **enlazante** (de baja energía) y otro **antienlazante** (de alta energía)



## OM del H<sub>2</sub>

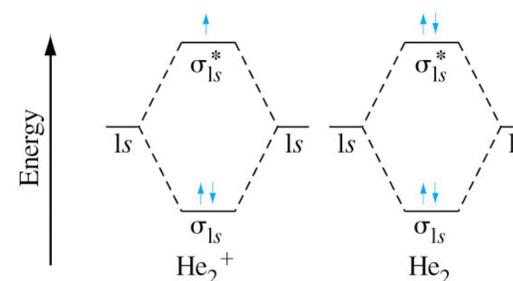


OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>1</sup>	1/2	255	106
H <sub>2</sub>	2	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup>	1	436	74

$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

## Molécula de He<sub>2</sub>



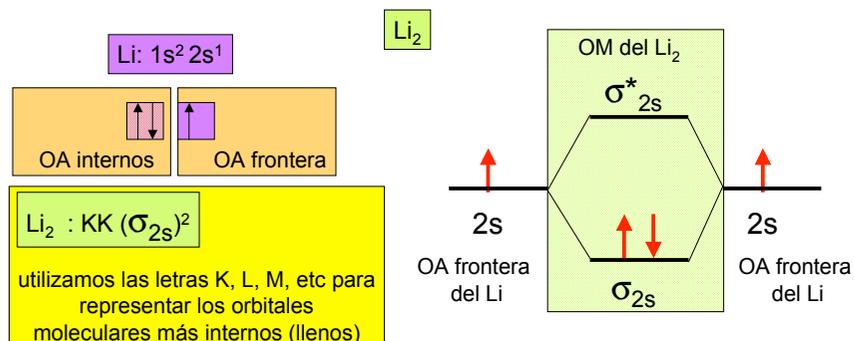
OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Distancia enlace (pm)
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup>	1/2	251	108
He <sub>2</sub>	4	(σ <sub>1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup>	0	-	-

**La molécula He<sub>2</sub> no es una especie estable**

## Moléculas diatómicas homonucleares del 2º Periodo

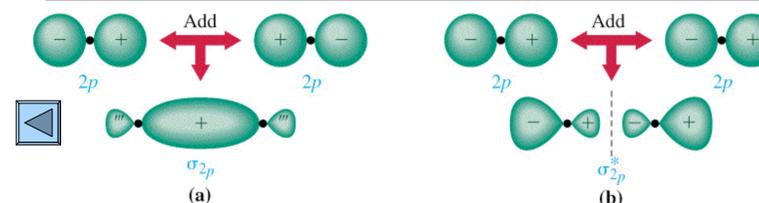
- **Orbitales atómicos frontera:** son los orbitales atómicos **ocupados** más **externos**. Son los que se combinan para formar el enlace.
- El Li es el elemento más sencillo de este segundo periodo. En fase sólida o líquida presenta un enlace metálico pero en fase gaseosa hay evidencias de la formación de la molécula Li<sub>2</sub>.
  - el orbital 1s es un orbital **interno**. No participa en el enlace
  - el orbital 2s es el **orbital frontera**. **Participa en el enlace**



## Combinando orbitales p

- Los orbitales p se pueden combinar de dos formas diferentes:
  - De forma **frontal**: el solapamiento da lugar a OM de tipo σ
  - De forma **lateral**: **solapamiento menos eficiente**. Da lugar a OM de tipo π
- Por razones de disposición espacial, de cada conjunto de orbitales p (p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>) sólo uno de ellos es susceptible de combinarse de forma frontal. Los otros dos lo harán necesariamente de forma lateral.

**Formación de OM de simetría sigma partir de OA tipo p. Solapamiento frontal**

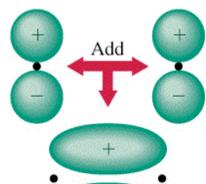


Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

Todos los OM **antienlazantes** tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear

## Combinando orbitales p

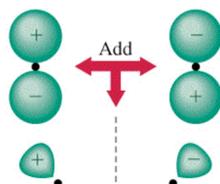
Formación de OM de simetría  $\pi$ , a partir de OA tipo p.  
Solapamiento lateral



$\pi_{2p}$

(c)

OM enlazante



$\pi_{2p}^*$

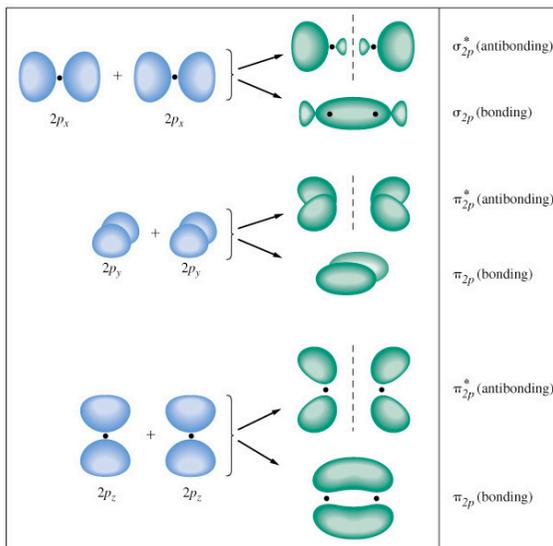
(d)

OM antienlazante

## Orbitales sigma y pi

- escanear las figuras de la pagina 70

## Combinando orbitales p



OM tipo  $\sigma$

OM tipo  $\pi$

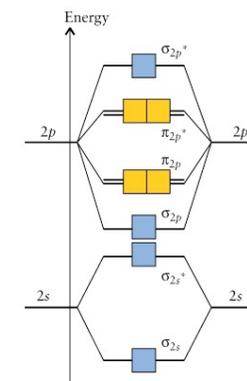
OM tipo  $\pi$

## Moléculas diatómicas homonucleares del 2° Periodo

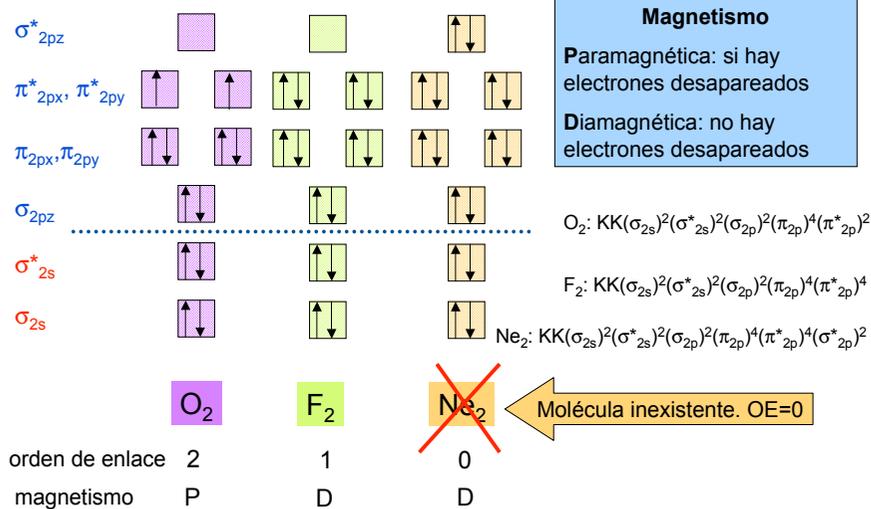
- El diagrama de energías esperado está relacionado con la energía de los OA que se combinan
- Es razonable suponer energía de los orbitales  $\sigma(p_z)$  va a ser menor que la de los OM  $\pi(p_x, p_y)$  dado que el solapamiento frontal es más eficiente que el lateral

Diagrama de energía válido para átomos pesados ( $Z \geq 8$ ):  $O_2$  y  $F_2$

¿Puedes imaginar cuál es la situación para el  $Ne_2$ ?

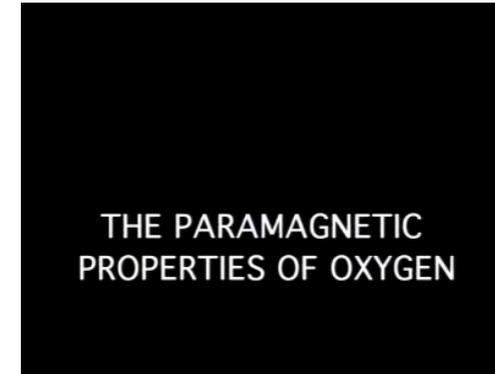


## Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados



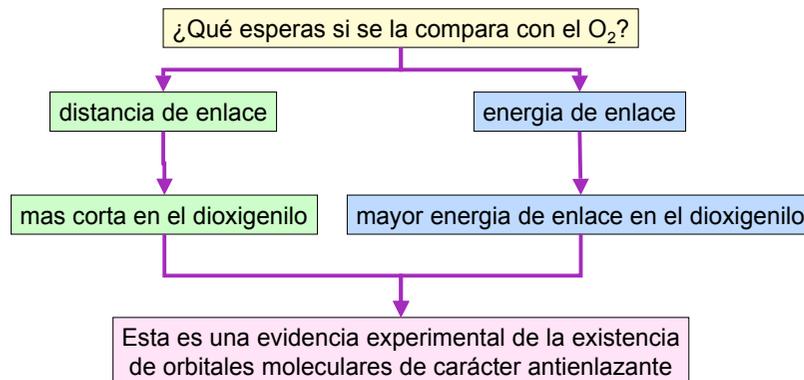
## O<sub>2</sub> paramagnético

- En 1845, M. Faraday demostró que el oxígeno molecular es paramagnético por lo que debería tener electrones desapareados.
- La TOM pone de manifiesto que la molécula de O<sub>2</sub> tiene un **doble enlace** (OE=2) y **dos electrones desapareados**.



## Cation O<sub>2</sub><sup>+</sup>

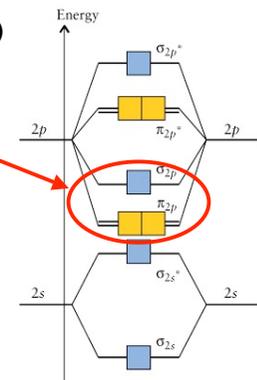
- Esta especie se denomina cation dioxigenilo



## Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

- Para átomos pesados como F, con una elevada Z<sub>ef</sub>, la diferencia de energía 2s—2p es 2,5 MJ·mol<sup>-1</sup>; muy grande lo que asegura la no interacción entre estos OA.
- Para los átomos ligeros (comienzo del periodo) esta diferencia es de sólo 0,2 MJ·mol<sup>-1</sup>. Los orbitales 2s y 2p<sub>z</sub> están muy próximos en energía y pueden interactuar de un modo efectivo
- El diagrama de OM se altera.  
**Se invierte el orden de los orbitales σ(2p) y π(2p)**

Diagrama de energía válido para átomos ligeros (Z≤8): Li<sub>2</sub>, ..., N<sub>2</sub>



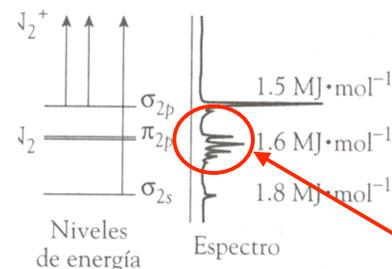
## Espectroscopia fotoelectrónica

¿Cómo podemos estar seguros de que las energías de los orbitales moleculares son efectivamente las que calcula la TOM?

La energía de los orbitales se puede medir experimentalmente:  
**ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA ULTRAVIOLETA  
 UV-PES (siglas en inglés)**

## Espectro fotoelectrónico

- Es el resultado de irradiar la molécula con radiación UV de alta frecuencia, arrancándose diversos electrones con energías específicas
- En el caso de N<sub>2</sub> permite confirmar la inversión de los niveles  $\sigma(2p)$  frente a los  $\pi(2p)$



**Figura 3.14** Correspondencia entre los tres orbitales moleculares ocupados de más alta energía de la molécula de dinitrógeno y su espectro fotoelectrónico.

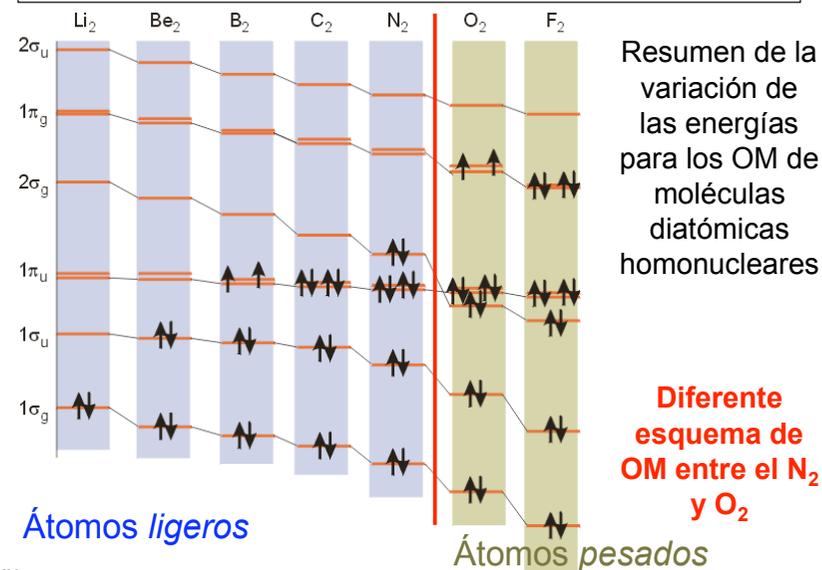
las múltiples líneas que corresponden a los orbitales  $\pi(2p)$  son producto de las vibraciones moleculares

## Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$
	$2p^*$ $2p^*$	$2p^*$ $2p^*$	$2p^*$ $2p^*$	$2p^*$ $2p^*$	$2p^*$ $2p^*$
	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$
	$2p$ $2p$	$2p$ $2p$	$2p$ $2p$	$2p$ $2p$	$2p$ $2p$
	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$
	$2s$	$2s$	$2s$	$2s$	$2s$
	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Bond order	1	0	1	2	3
Magnetism	Dia-magnetic	-	Para-magnetic	Dia-magnetic	Dia-magnetic

	OE	Magnetismo
Li <sub>2</sub> : KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup>	1	diamagnética
Be <sub>2</sub> : KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup>	0	<b>molécula inestable</b>
B <sub>2</sub> : KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>2</sup>	1	paramagnética
C <sub>2</sub> : KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>4</sup>	2	diamagnética
N <sub>2</sub> : KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>4</sup> ( $\sigma_{2p}$ ) <sup>2</sup>	3	diamagnética

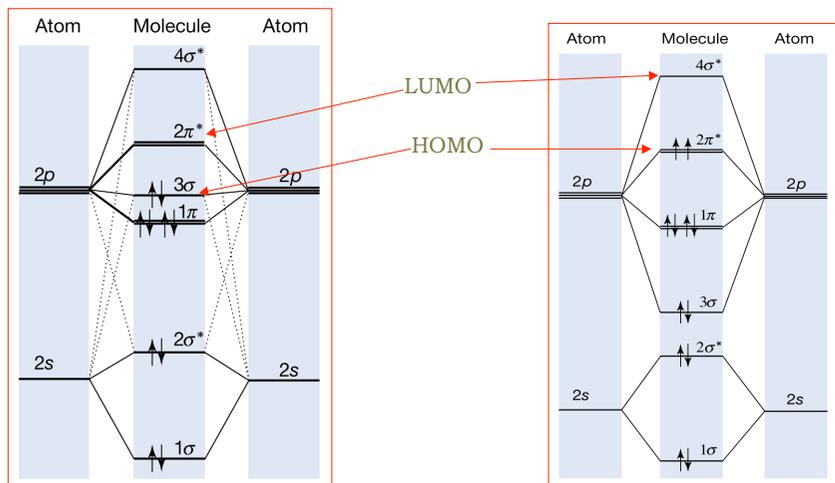
## Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo



Resumen de la variación de las energías para los OM de moléculas diatómicas homonucleares

**Diferente esquema de OM entre el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>**

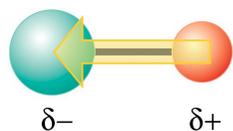
## Orbitales moleculares frontera



## Polaridad del enlace

## Distribución de cargas en las moléculas

- Enlace covalente polar: el que se establece entre átomos de diferente electronegatividad. Moléculas heteronucleares
- La separación de cargas inherente a un enlace covalente polar origina un momento dipolar de naturaleza electrostática.
- **Molécula polar:** una molécula con un momento dipolar no nulo



22 Dipole moment

## Distribución de densidad electrónica

- escanear la figura de pag 72 y 73

## Distribución de cargas en las moléculas

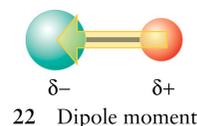
Table 9.1 Dipole moments of selected molecules

Molecule	Dipole moment, D	Molecule	Dipole moment, D
HF	1.91	PH <sub>3</sub>	0.58
HCl	1.08	AsH <sub>3</sub>	0.20
HBr	0.80	SbH <sub>3</sub>	0.12
HI	0.42	O <sub>3</sub>	0.53
CO	0.12	CO <sub>2</sub>	0
ClF	0.88	BF <sub>3</sub>	0
NaCl*	9.00	CH <sub>4</sub>	0
CsCl*	10.42	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	1.90
H <sub>2</sub> O	1.85	<i>trans</i> -CHCl=CHCl	0
NH <sub>3</sub>	1.47		

\*These two species consist of pairs of ions in the gas phase.

## Cálculo del momento dipolar

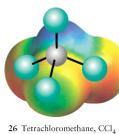
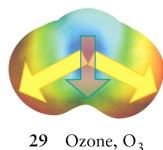
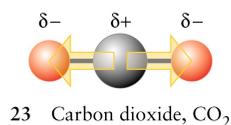
$$\mu = q \cdot r$$



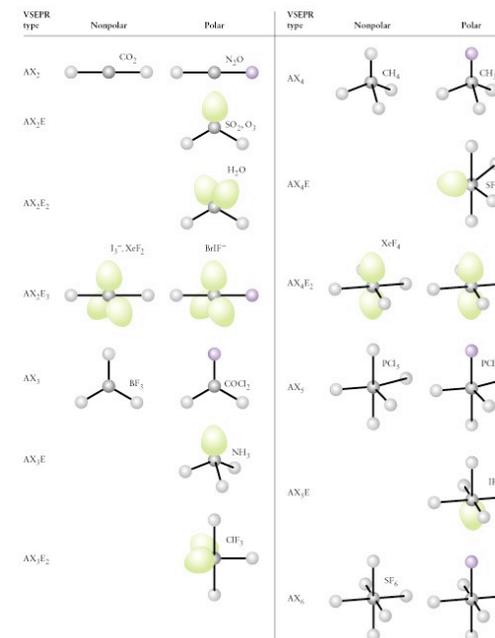
- Donde:
  - $q$ : es la carga en el sitio positivo (SI: Culombios)
  - $r$  es la distancia entre las cargas (SI: metro)
- Ejemplo: HCl
  - $q = n \cdot e = n \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ( $n < 1$ )
  - $r = 127 \text{ pm} = 127 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
  - $\mu = 3.603 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1,08 \text{ D}$
  - 1 Debye =  $3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 
    - Debye (1884-1966) recibió el Premio Nobel de Química en 1936 por sus estudios de la estructura molecular

## Enlaces polares pero moléculas apolares

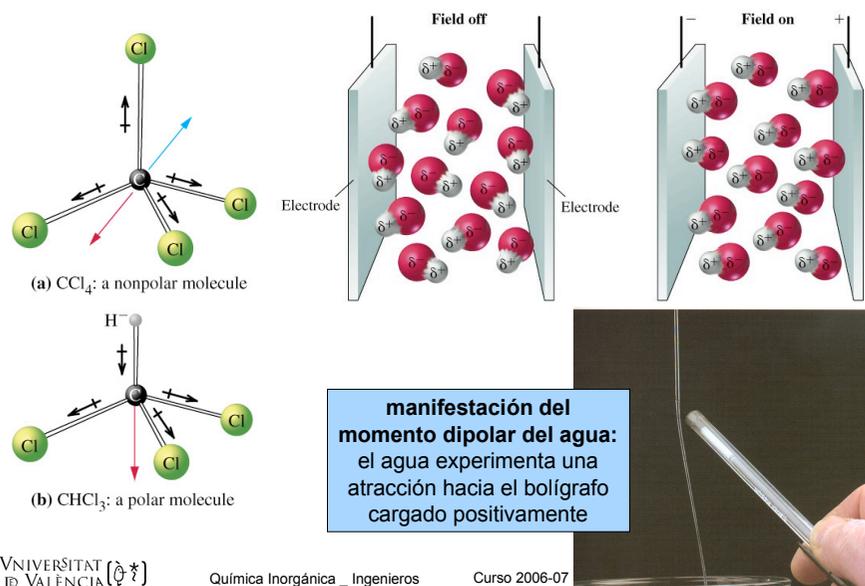
- CO<sub>2</sub>: molécula lineal
  - enlace C=O son polares
  - los dipolos se cancelan
  - molécula apolar
- O<sub>3</sub>: molécula angular
  - los momentos dipolares no se cancelan
- CH<sub>4</sub>: molécula apolar



## Moléculas polares



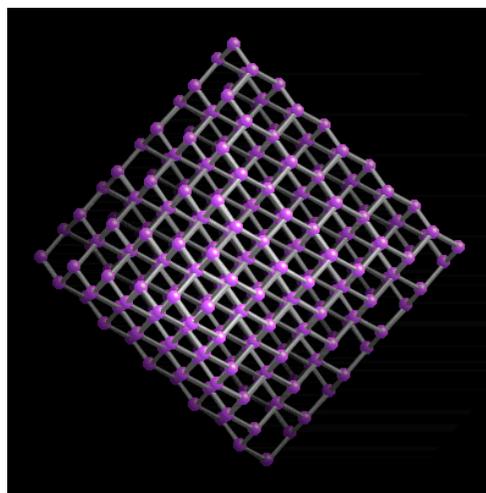
## Moléculas polares



## Sustancias covalentes

- En el C(diamante) o el  $\text{SiO}_2$ (cuarzo) todos los átomos están unidos entre sí por **enlaces covalentes**.
- **Enlace reticular**: enlace covalente extendido a toda la red
  - El cristal entero es una sola molécula gigante
- Propiedades de los sólidos covalentes:
  - altos puntos de fusión o de sublimación:
    - C(diamante) sublima a  $4000^\circ\text{C}$
    - $\text{SiO}_2$  funde a  $2000^\circ\text{C}$
  - sustancias extremadamente duras
    - el C(diamante) es la sustancia más dura conocida
  - insolubles en disolventes comunes

## Estructura del diamante



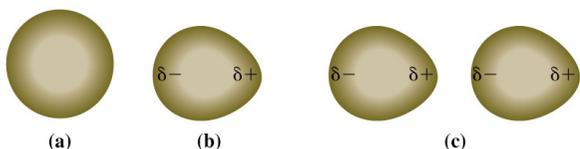
## Fuerzas intermoleculares

- Son fuerzas que mantienen cohesionadas las moléculas independientes.
  - Si no existieran, todas las sustancias serían gaseosas independientemente de la temperatura.
    - Permiten la existencia de los tres estados de materia
  - Son de una intensidad mucho menor que los enlaces covalentes
- Tipos de fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals):
  - ion-dipolo
  - dipolo-dipolo
  - puentes de hidrógeno
  - fuerzas de dispersión (o de London)

Tema 13 del Petrucci

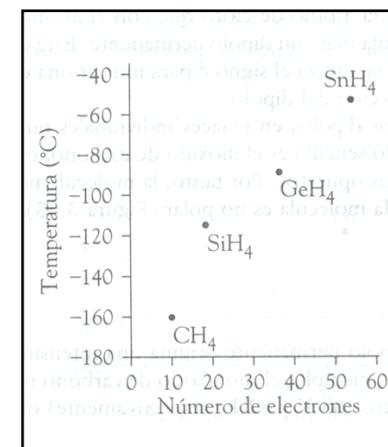
## Fuerzas de dispersión

- Se dan incluso en moléculas apolares
- Formación de dipolos inducidos
  - **Situación normal** (a). Una molécula apolar tiene una distribución de carga simétrica
  - **Situación instantánea** (b). Un desplazamiento de carga electrónica produce un dipolo instantáneo.
  - **Dipolo inducido** (c). El dipolo instantáneo induce una separación de carga en la molécula vecina. Los dipolos inducidos se reorientan adecuadamente
- Su intensidad depende del número de electrones (o del tamaño de la molécula)



## Fuerzas de dispersión y propiedades físicas

- Estas interacciones pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos.

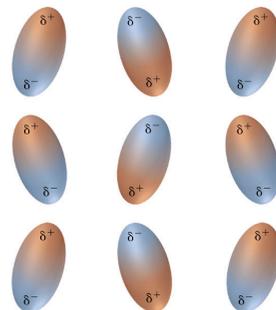


Dependencia del punto de ebullición de hidruros del G-14

## Interacciones dipolo-dipolo

- Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos.
- Estas interacciones también pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos.
- Son de mayor intensidad que las fuerzas de dispersión
  - CO y N<sub>2</sub> son isoelectrónicas

	P.f.(K)	P.e. (K)
CO	68	82
N <sub>2</sub>	63	77



## Puentes de hidrógeno

- Evolución de los P.E. de hidruros covalentes:
  - Tendencia creciente conforme aumenta su PM. Coherente con la existencia de fuerzas de van der Waals que mantienen cohesionadas las moléculas
  - Los hidruros formados por los elementos cabeza de los grupos 15, 16 y 17 presentan unos puntos de ebullición anómalos, muy por encima de lo esperable
  - Tiene que haber unas fuerzas intermoleculares de mayor intensidad que las de van der Waals

