



Tema 5 Enlace Químico I

- Conceptos básicos sobre el enlace. Estructuras de Lewis
- Modelo RPECV para la estructura molecular.

Bibliografía: Tema 9 del Petrucci (pag. 334-345)

El enlace químico

Algunas ideas previas

Los átomos se unen entre sí sólo si al hacerlo liberan energía

La reducción en energía se debe a: la interacción entre iones de cargas opuestas o a entre los núcleos y los pares de electrones de enlace

¿Por qué es importante entender el enlace?

La existencia de compuestos es el centro de la Química

El conocimiento de cómo se unen los átomos es fundamental para obtener nuevos compuestos

Geometría molecular

Ideas principales

Las repulsiones electrónicas entre los pares de electrones determina la forma molecular

¿Por qué es importante conocer la forma de las moléculas?

La forma de las moléculas determina las propiedades de la sustancia (estado físico, solubilidad, puntos de fusión, ..., gobiernan las reacciones químicas)
Si el agua tuviera una forma distinta, sus propiedades serían muy diferentes.

Objetivos del tema

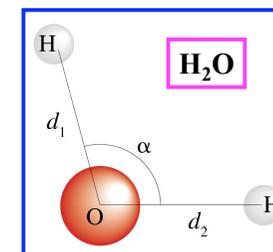
Debes entender lo siguiente:

- Dibujar la **estructura electrónica de Lewis** de moléculas e iones
 - ◆ Escribir las estructuras de resonancia de una molécula
 - ◆ Usar los cálculos de la carga formal para evaluar las estructuras de Lewis alternativas
- **Geometría molecular**. Explicar los fundamentos del modelo VSEPR de enlace en términos de repulsión entre electrones
 - ◆ Usar el modelo VSEPR para predecir la disposición de los electrones y la forma de una molécula o ion poliatómico
 - ◆ Predecir el carácter polar de una molécula

El modo más simple para describir el enlace es la Teoría de Lewis. A pesar de su sencillez permite predecir la forma de las moléculas sencillas. Esta se racionaliza mediante el modelo de repulsión de electrones de la capa de valencia **RPECV**.

Terminología 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: $< 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

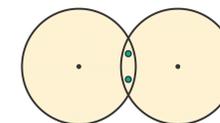


¿Cómo se combinan los átomos para formar moléculas?



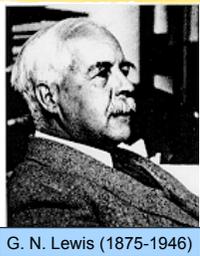
En 1916 G.N. Lewis sugirió la *novedosa* idea de que los enlaces se forman por **compartición de electrones**

Teoría de Lewis Distribución electrónica en las moléculas covalentes



6 Shared electron pair

Revisión de la Teoría de Lewis



G. N. Lewis (1875-1946)

Teoría de la compartición de electrones

Estructuras de Lewis

Teoría ácido-base de Lewis

Ideas principales

- Los electrones 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

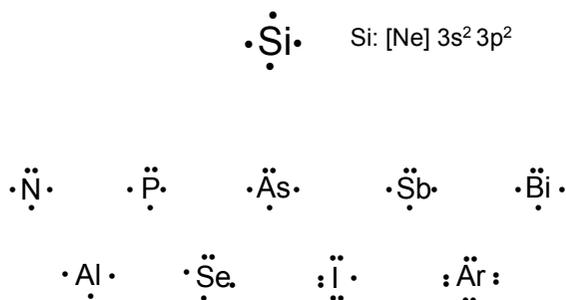
Los electrones se transfieren o se comparten de modo que los átomos adquieran una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente de gas noble. **Octeto. En sentido estricto sólo es aplicable a los elementos del segundo periodo**

Puntualizaciones sobre las estructuras de Lewis

- Las estructuras electrónicas 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 electrone que reien en la apa exterior incompleta de los átomos**



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

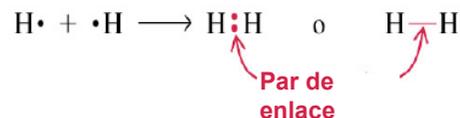
Regla del octeto

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 hidrógeno (H_2):



¿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

¿A qué se debe la estabilidad de la molécula?

que el par de e- se localiza preferentemente entre ambos núcleos atrayéndolos.

Enlace covalente según Lewis

- La molécula de Cloro (Cl_2):



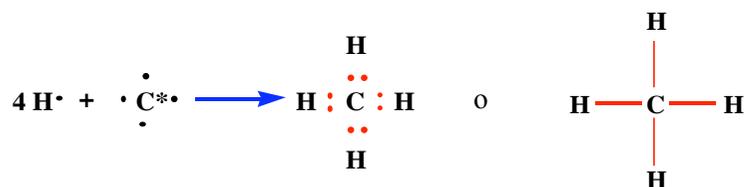
- Par electrónico de enlace:** aquel que es compartido por dos átomos y que por tanto contribuye de modo eficaz al enlace
- Par solitario:** aquel que pertenece exclusivamente a un átomo. No contribuye al enlace pero es crucial a la hora de determinar las estructuras moleculares

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 ($[He] 2s^2 2p^6$)

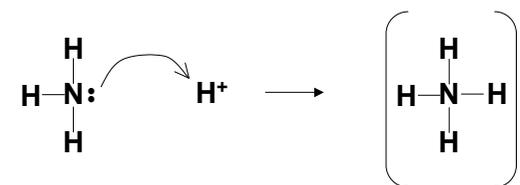
– ¿Qué configuración adquiere cada átomo de H?

- configuración del gas noble He ($1s^2$)

Enlace covalente dativo

- Enlace covalente coordinado (o dativo):

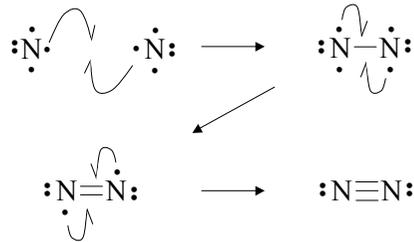
- Formación del ión amonio NH_4^+



Enlaces covalentes múltiples

Enlaces covalentes múltiples:

◆ Molécula N₂



Orden de enlace

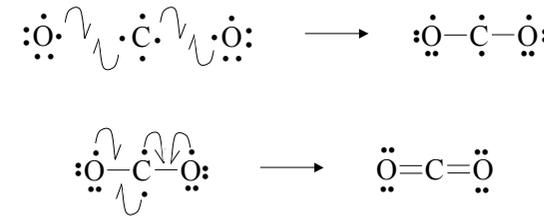
número de pares de e⁻ que contribuyen al enlace entre dos átomos.

¿O.E. N₂?

Enlaces covalentes múltiples

Enlaces covalentes múltiples:

◆ Molécula CO₂



¿O.E.?

Carga formal. Definición

CF = n° e⁻ de valencia - n° e⁻ en par solitario - (1/2)n° e⁻ en par enlazante (compartido)

- 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.

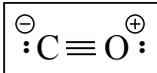
■ Ejemplo: Molécula CO (gas tóxico):

◆ Estructura de Lewis satisfactoria

◆ Las cargas formales sobre cada átomo son las siguientes:

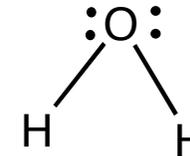
- C: 4-2-3=-1 electronegatividad=2,55 :C≡O:
- O: 6-2-3=+1 electronegatividad=3,40

- 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 H₂O



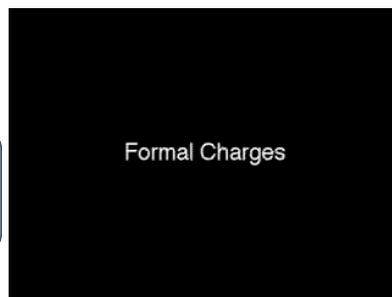
$$CF(O) = 6 - 4 - (4/2) = 0$$

$$CF(H) = 1 - (2/2) = 0$$

Carga formal. Reglas

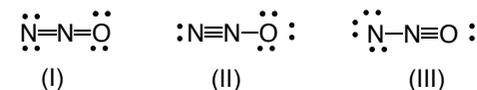
- En una molécula neutra la suma de las CF será 0.
- En una especie iónica la suma de las CF será igual a la carga del ión.
- Las CF deben ser tan pequeñas como sea posible.
- Las CF negativas deben estar sobre los elementos más electronegativos a ser posible
- Estructuras de Lewis con CF del mismo signo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

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

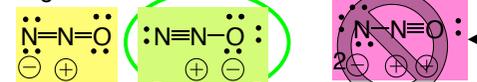


Cargas formales en el N₂O

- 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

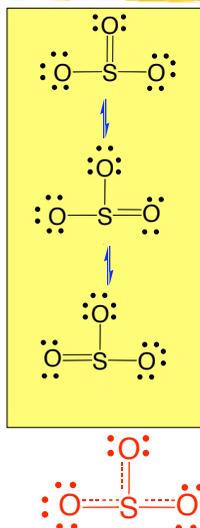


la estructura de menor energía será: (1) la que tenga menores cargas formales sobre los átomos y (2) distribuidas de acuerdo con su electronegatividad

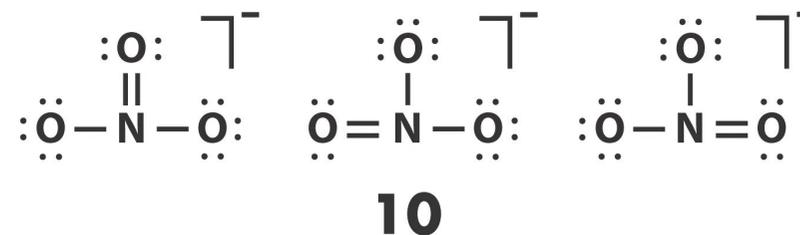
		e ⁻ valencia	e ⁻ solitarios	1/2 e ⁻ comp	CF
estructura (I)	N(t)	5	4	2	-1
	N(c)	5	0	4	+1
estructura (II)	N(t)	5	2	3	0
	N(c)	5	0	4	+1
estructura (III)	N(t)	5	6	1	-2
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	2	3	+1

Resonancia

- Hay especies que no pueden expresarse correctamente con un diagrama de Lewis sencillo
- Por ejemplo, moléculas 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 SO₃ 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**



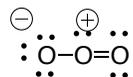
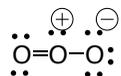
Resonancia en el anión nitrato



Longitud de enlace en el NO₃⁻: 124 pm
 d(N-O): 140 pm
 d(N=O): 120 pm

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



Regla del Octeto:

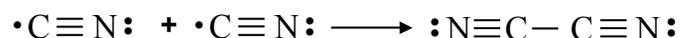
Suelen cumplirla los átomos del 2º período
Los átomos del 3º período y superiores
presentan bastantes casos de incumplimiento

Moléculas impares

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



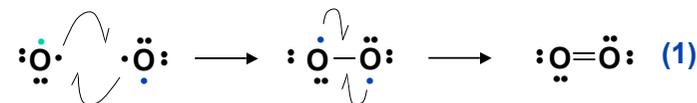
- Molécula de CN (9 e⁻):
 - La estructura de Lewis no cumple la regla del octeto
 - Explica la gran tendencia a la dimerización



Estructura de Lewis del O₂

- El problema de la molécula de dióxigeno O₂:
 - Orden de enlace 2
 - Una molécula par (12 e⁻) pero **paramagnética** (electrones desapareados)

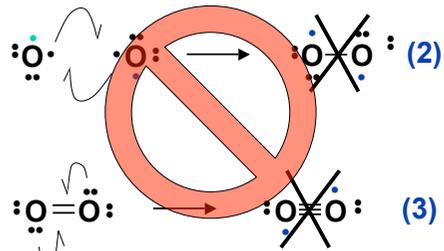
¿Qué estructura de Lewis podemos proponer?



- 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 O₂

- ◆ Otras alternativas para O₂ 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):**

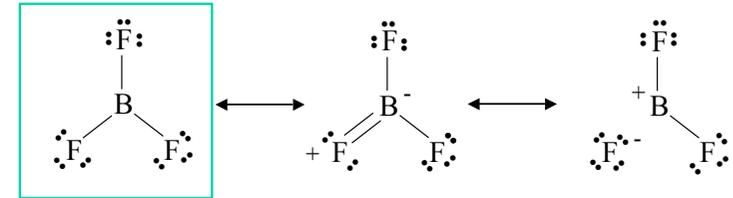
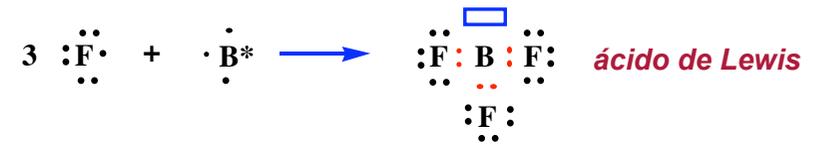
- además no es viable porque.....
- El átomo de O no dispone de 5 orbitales en la capa de valencia

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 O₂

Moléculas hipovalentes, BF₃

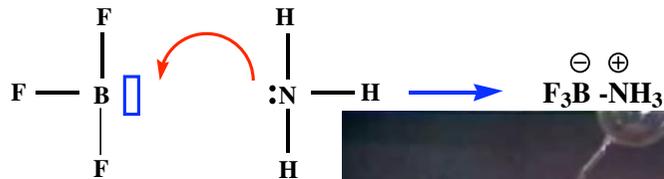
- Octeto incompleto (moléculas hipovalentes): BF₃



¿Cuál contribuye más ?

Moléculas hipovalentes, BF₃

- El BF₃ es un ácido de Lewis. El NH₃ es una base de Lewis



reacción ácido-base de Lewis



Moléculas hipervalentes

- Expansión del octeto: moléculas hipervalentes

◆ cumplen octeto: NCl₃ PCl₃ OF₂ SF₂

◆ expanden octeto: ¿NCl₅? PCl₅ ¿OF₄? SF₄, SF₆

- El átomo central debe pertenecer al menos al 3^{er} periodo

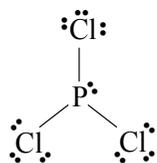
.....¿Por qué?

- ◆ Pueden expandir octeto
 - n° orbitales de la capa de valencia: más de 4
- ◆ los átomos del 2° periodo: ¿Por qué no puede presentar expansión del octeto?
 - 4 orbitales en la capa de valencia: (máximo 8 e⁻)

Moléculas hipervalentes, PCl_5

■ Molécula PCl_5 (10 e⁻ alrededor del P)

- ◆ $\text{P} \rightarrow [\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$
- ◆ El P dispone de 3 e⁻ para formar 3 enlaces simples con 3 átomos de cloro:



PCl_3 cumple regla del octeto

– ¿Qué configuración adquiere el átomo de P en PCl_3 ?

- configuración del gas noble que le sigue Ar ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$)

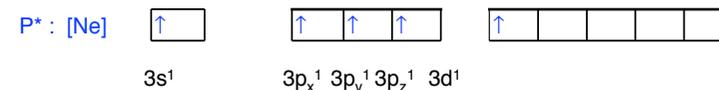
■ ¿Cómo puede formar 5 enlaces el P ?

- ◆ Se requiere excitar 1e⁻ del orbital 3s al orbital vacío 3d

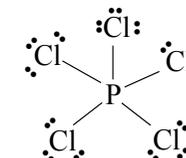
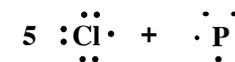
Moléculas hipervalentes, PCl_5

◆ ¿Cómo puede formar 5 enlaces el P ?

- Se requiere excitar 1e⁻ del orbital 3s al orbital vacío 3d



hibridación sp^3d



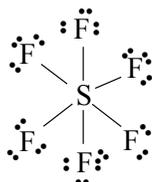
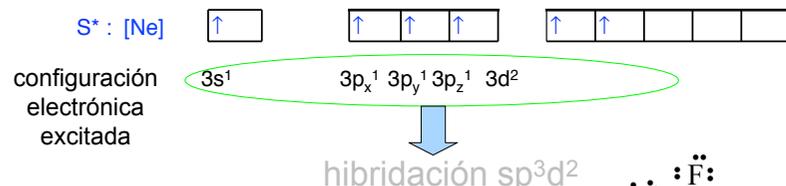
PCl_5 no cumple la regla del octeto

- la energía liberada al formar 5 enlaces P-Cl compensa con exceso la energía necesaria para la formación del estado excitado P*

Moléculas hipervalentes, SF_6

■ Molécula SF_6 (12 e⁻ alrededor del S)

- ◆ $\text{S} \rightarrow [\text{Ne}] 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$
- ◆ El S sólo dispone de 2 e⁻ desapareados para formar 2 enlaces simples (p.e. en SF_2)



Estructuras de Lewis. Reglas(I)

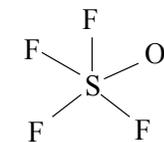
- El H sólo puede adquirir 2e. Los elementos del 2º período: 8e y los del 3ª y sig. pueden ampliar el octeto: 12, 14,...
- Escribir una fórmula esqueleto con el elemento más voluminoso (o el menos electronegativo) en el centro, enlazado por enlaces sigma a los átomos periféricos. El H siempre es periférico
- **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.
 - ◆ **Ns=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

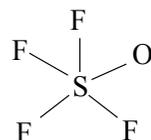
- **Nv**: suma de electrones de valencia.
- **No = 8n** (n= número átomos)
- **Nc = No-Nv**
- **Nσ = 2(n-1)**
- **Nπ = Nc-Nσ**
 - ◆ Nπ=0: la molécula sólo tiene enlaces sencillos
 - ◆ Nπ>0: Nπ electrones implicados en enlaces múltiples
 - ◆ Nπ<0: el átomo central amplía su octeto en Nπ electrones. En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



esqueleto de la molécula SOF₄

Estructura de Lewis del SOF₄

- 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



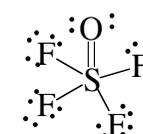
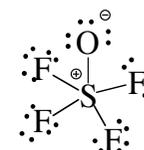
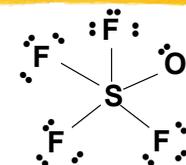
esqueleto de la molécula SOF₄

- 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 SOF₄

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

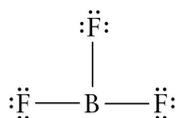
Ejercicios prácticos sobre estructuras electrónicas de Lewis

Proponer la estructura de Lewis de las siguientes entidades moleculares:

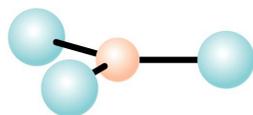
NH_3 , NH_4^+ , HF , H_2O , CH_4 , NF_3 , NO_3^- , ClO_4^- , PCl_3 , ICl_4^- , ClF_3 , IF_4^- , XeOF_4 , XeO_3 , ICl_2^+

Geometría molecular

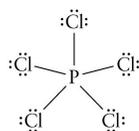
Estructura de Lewis vs estructura molecular



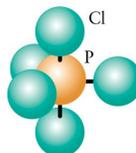
4 Boron trifluoride, BF_3



5 Boron trifluoride, BF_3



6 Phosphorus pentachloride, PCl_5



7 Phosphorus pentachloride, PCl_5

Geometría molecular

Las estructuras de Lewis en nada nos indican la forma de la molécula. Para ello recurrimos a un **modelo** muy sencillo 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

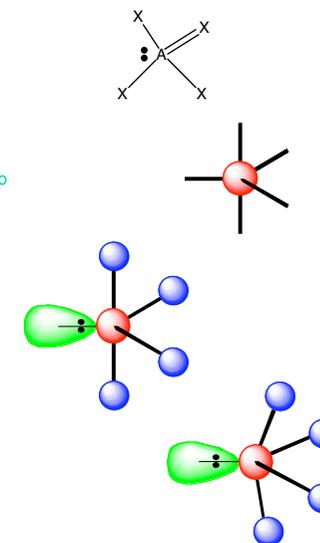
Consecuencia

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

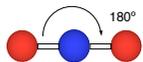
- Dibujar la estructura de Lewis
 - ¿Cuántos pares electrónicos?
 - Considerar el doble enlace como el sencillo
- Distribuir los pares electrónicos de forma que minimicen sus repulsiones: geometrías ideales
- Decidir qué posiciones ocuparán los PS y cuales los PE
 - Cuando los PS puedan ocupar más de 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
 $R(PS-PS) > R(PS-PE) > R(PE-PE)$



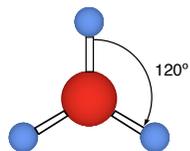
Geometrías ideales

AX_n

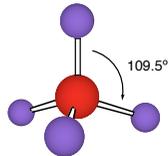
2 pares enlace
LINEAL



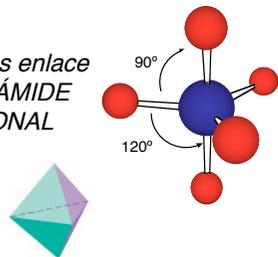
3 pares enlace
TRIGONAL PLANA



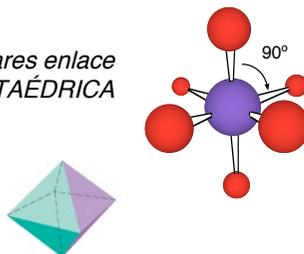
4 pares enlace
TETRAÉDRICA



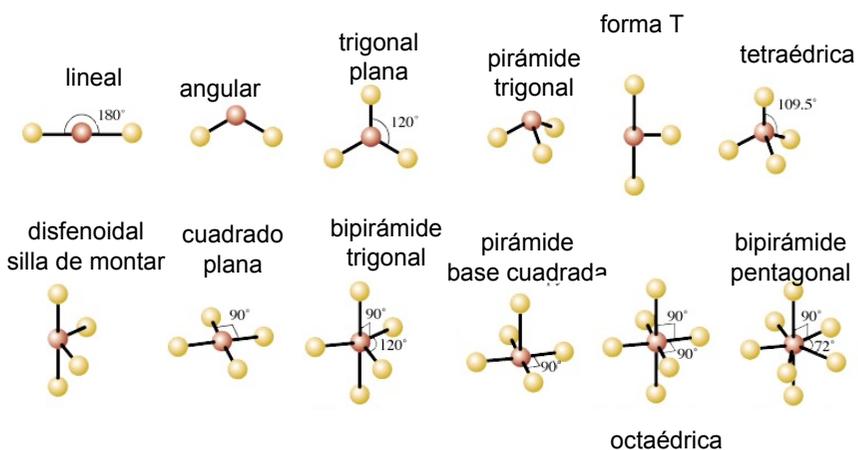
5 pares enlace
BIPIRÁMIDE TRIGONAL



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

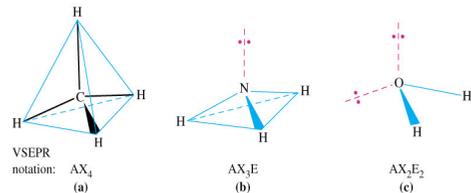
VSEPR

Algunas geometrías comunes

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
2	Lineal  Triángulo equilátero	AX_2	Lineal	BeH_2
3	 Tetraedro	AX_3 AX_2E	Trigonal Plana Angular	BCl_3 , $AlCl_3$ $SnCl_2$
4	 Bipirámide Trigonal	AX_4 AX_3E AX_2E_2 AXE_3	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal	CH_4 , $SiCl_4$ NH_3 , PCl_3 H_2O , SCl_2 HF
5	 Octaedro	AX_5 AX_4E AX_3E_2 AX_2E_3	Bipirámide Trigonal Disfenoidal Forma de T Lineal	PCl_5 , AsF_5 SF_4 ClF_3 XeF_2
6		AX_6 AX_5E AX_4E_2	Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana	SF_6 BrF_5 XeF_4

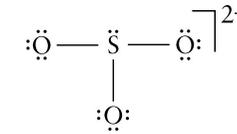
Moléculas derivadas del tetraedro: AX_nE_{4-n}

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

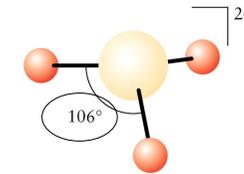


ángulos:
Metano: HCH = 109,5°
Amoniaco: HNH = 106,6°
Agua: HOH = 104,5°

Efecto de un par solitario, [SO₃]²⁻

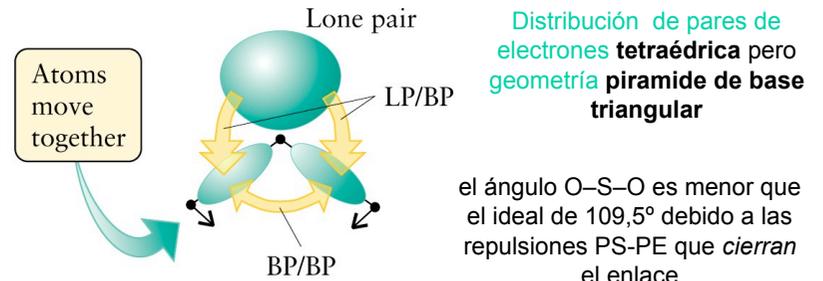


15 Sulfite ion, SO₃²⁻

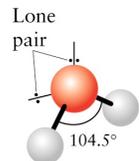


17 Sulfite ion, SO₃²⁻

AX₃E



Efecto de dos pares solitarios

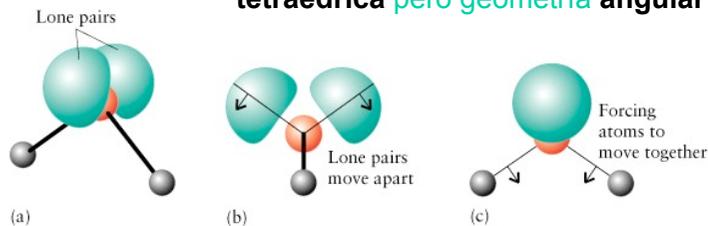


18 Water, H₂O

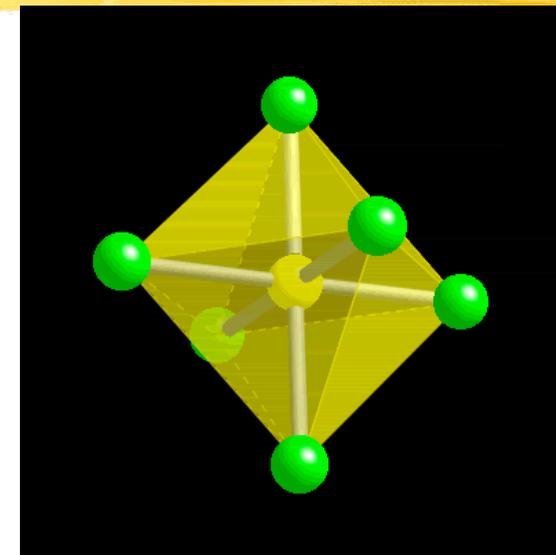
AX₂E₂

Los pares solitarios ejercen una repulsión que tiene como consecuencia la disminución del ángulo H–O–H respecto del ideal 109,5°

Distribución de pares de electrones tetraédrica pero geometría angular



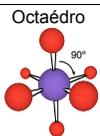
Octaedro



Moléculas derivadas del octaedro: AX_nE_{6-n}

PS+PE Distribución Notación RPECV Geometría Molecular Ejemplos

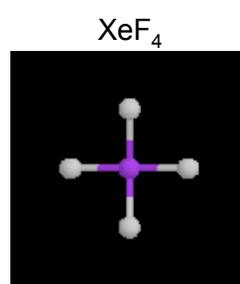
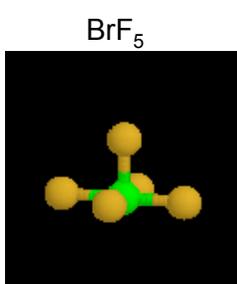
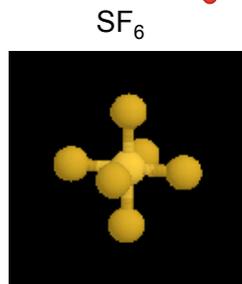
6



AX₆
AX₅E
AX₄E₂

Octaédrica
Pirámide base cuadrada
Cuadrada plana

SF₆
BrF₅
XeF₄



a (FSF) = 90°

a (F_{ec}BrF_{ax}) = 84,9°

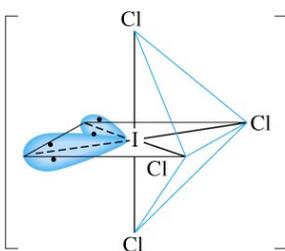
a (FSF) = 90°

Ejemplo de AX_nE_{6-n}. Estructura de ICl₄⁻

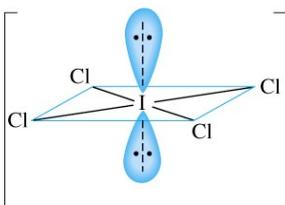
Repulsión entre PS-PS muy intensa para ángulos de 90°



Estructura molecular correcta



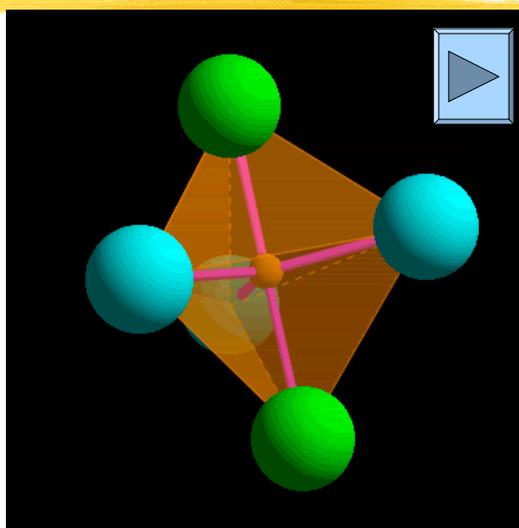
(Incorrect)



(Correct)

Bipirámide trigonal

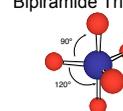
	d(O-X _{ax})	d(O-X _{ec})
PF ₅	1,577	1,534
PCl ₅	2,140	2,02
AsF ₅	1,711	1,656



Moléculas derivadas de la bpt: AX_nE_{5-n}

PS+PE Distribución Notación RPECV Geometría Molecular Ejemplos

5

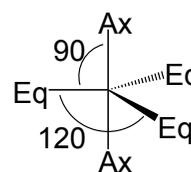


AX₅
AX₄E
AX₃E₂
AX₂E₃

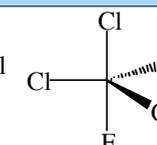
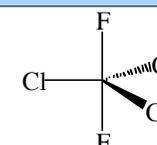
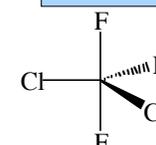
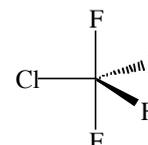
Bipirámide Trigonal
Disfenoidal
Forma de T
Lineal

PCl₅, AsF₅
SF₄
ClF₃
XeF₂

disfenoidal=balancín

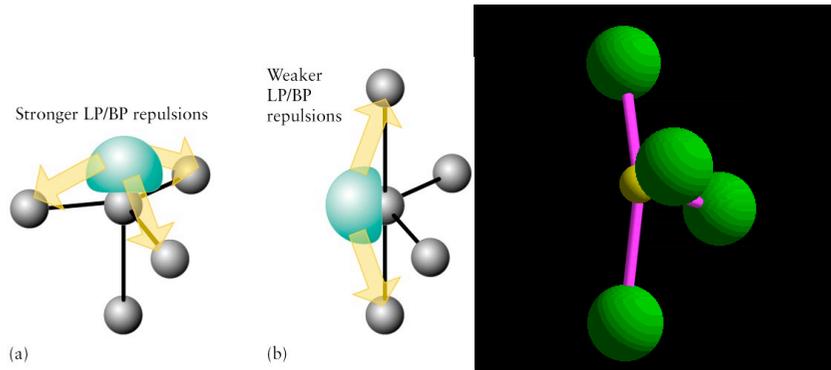


- Las posiciones axial (Ax) y ecuatorial (Eq) no son equivalentes
- La repulsión PS-PS es muy fuerte a 90°
- Los pares solitarios E tienden a situarse en las posiciones Ecuatoriales donde la separación es de 120°



Disposición del par solitario en AX₄E

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

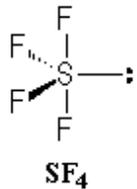
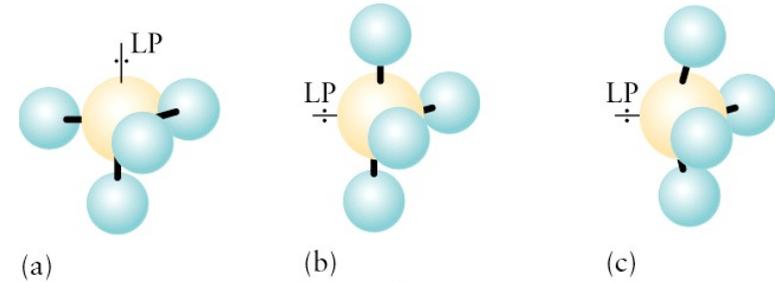


Estructura del SF₄

Disposición axial incorrecta del par solitario (a)

Disposición ecuatorial correcta del par solitario (b)

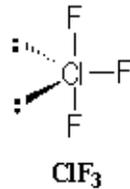
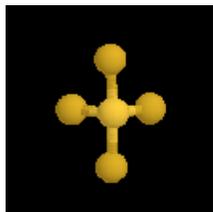
Efecto distorsionador del par solitario (b)



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

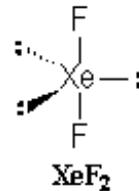
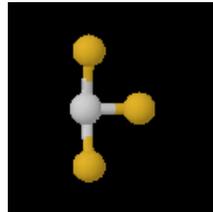
$$F_{ax}SF_{ax} = 173,5^\circ (<180^\circ)$$

disfenoidal (o balancín)



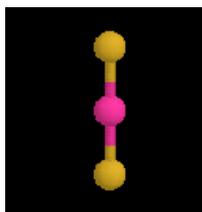
$$F_{ax}Cl F_{ec} = 87,5^\circ (<90^\circ)$$

punta de flecha



$$FXeF = 180^\circ$$

lineal



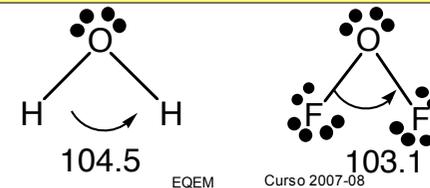
Efecto de la diferencia de electronegatividad

3ª Regla: efecto de la diferencia de electronegatividad (χ) 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 χ 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)



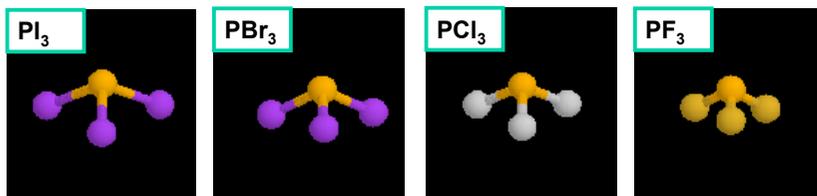
Efecto de la diferente electronegatividad

Trihaluros de Fósforo PX_3

$\chi(P)=2,19$

AX_3E

	PI_3	PBr_3	PCl_3	PF_3
$\chi(X)$	2,66	2,96	3,16	3,98
Angulos X-P-X	102°	101,5°	100,3°	97,8°



Finalmente...

- ¿Otras geometrías? Existen estructuras basadas en la coordinación de mas de seis pares de electrones: IF_7
- **Regla general:** Moléculas isoelectrónicas son también isoestructurales:
 - ◆ $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[PO_4]^{3-}$, CCl_4 : tetraédricas
 - ◆ $[NO_3]^-$; $[CO_3]^{2-}$: triangular plana
 - ◆ $BeCl_2$, $BOCl$, CO_2 , N_2O : lineales

Ejercicio

Determina la geometría de las siguientes especies de acuerdo con el modelo de repulsiones de pares electrónicos de la capa de valencia: PCl_3 , ICl_4^- , ICl_2^+ , $XeOF_4$, XeO_3 , SF_4 , ClF_3 , ICl_2^- , OSF_4 , $POCl_3$, XeO_2F_2 , XeO_2 , IOF_5 , $IO_2F_2^-$, IF_4^-

TABLE 11.1 Molecular Geometry as a Function of Electron Group Geometry

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
2	linear	0	AX_2	$X-A-X$ (linear)	180°	$BeCl_2$
3	trigonal-planar	0	AX_3	$X-A-X$ (trigonal-planar)	120°	BF_3
	trigonal-planar	1	AX_2E	$X-A-X$ (angular)	120°	SO_2
4	tetrahedral	0	AX_4	$X-A-X$ (tetrahedral)	109.5°	CH_4
	tetrahedral	1	AX_3E	$X-A-X$ (trigonal-piramidal)	109.5°	NH_3
	tetrahedral	2	AX_2E_2	$X-A-X$ (angular)	109.5°	OH_2
5	trigonal-bipyramidal	0	AX_5	$X-A-X$ (trigonal-bipyramidal)	90°, 120°	PCl_5

(continues)

TABLE 11.1 (Continued)

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
trigonal-bipyramidal		1	AX ₄ E ^a	(seesaw)	90°, 120°	SF ₄
trigonal-bipyramidal		2	AX ₃ E ₂	(T-shaped)	90°	ClF ₃
trigonal-bipyramidal		3	AX ₂ E ₃	(linear)	180°	XeF ₂
6	octahedral	0	AX ₆	(octahedral)	90°	SF ₆
octahedral		1	AX ₅ E	(square-pyramidal)	90°	BrF ₅
octahedral		2	AX ₄ E ₂	(square-planar)	90°	XeF ₄



^aFor a discussion of the structure of SO₂, see page 416.
^bFor a discussion of the placement of the lone-pair electrons in this structure, see page 412.

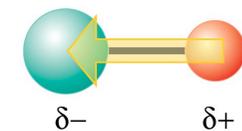
Distribución de cargas en las moléculas

- 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

Table 9.1 Dipole moments of selected molecules

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

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

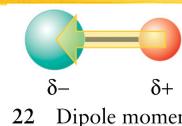


22 Dipole moment

en algunos textos el sentido del momento dipolar es el contrario

Cálculo del momento dipolar

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$

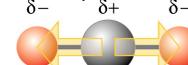


22 Dipole moment

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

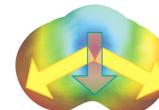
Moléculas polares

CO₂: molécula apolar. Los momentos dipolares se cancelan

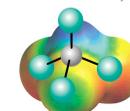


23 Carbon dioxide, CO₂

O₃: molécula polar. Los momentos dipolares no se cancelan



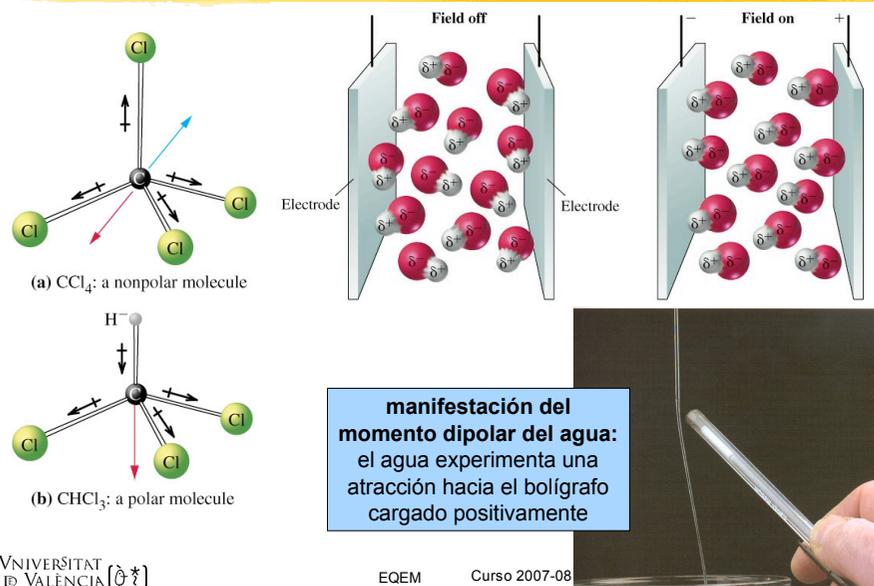
29 Ozono, O₃



26 Tetrachloromethane, CCl₄

CH₄: molécula apolar

Moléculas polares



FUERZAS INTERMOLECULARES

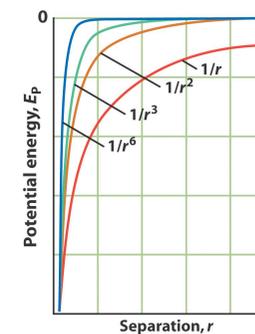
Fuerzas intermoleculares

- 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
 - ◆ Las fases condensadas se forman cuando las fuerzas de atracción entre las partículas las acercan unas a otras.
 - ◆ 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

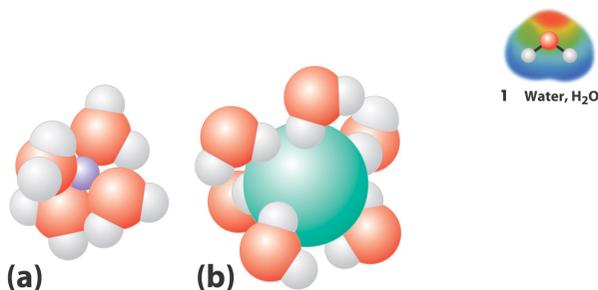
Interacciones entre moléculas

Tipo interacción	Energía típica ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Especies que interactúan	Dependencia con la distancia
ion-ion	250	iones	$1/r$
ion-dipolo	15	iones + moléculas polares	$1/r^2$
dipolo-dipolo	2	moléculas polares	$1/r^3$
dipolo-dipolo inducido	2	al menos una de ellas debe ser polar	$1/r^3$
London	< 2	todo tipo de moléculas	$1/r^6$
enlace de hidrogeno	20	moléculas con N, O, F; el vínculo es un átomo de H	



Interacciones ion dipolo

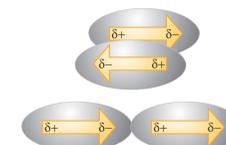
- Son mas fuertes para iones pequeños y con carga elevada
- A menudo los cationes con carga alta forman compuestos hidratados: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- En agua los iones se hidratan: ejemplo de interaccion ion dipolo



Interacciones dipolo-dipolo

- Un solido formado por moléculas polares organiza las moléculas. Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos.
- Afectan a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Las interacciones dipolo-dipolo disminuyen rapidamente con la distancia.
- Son de mayor intensidad que las fuerzas de dispersión de London

	P.f.(K)	P.e. (K)
CO	68	82
N_2	63	77
CO y N_2 son isoelectrónicas		

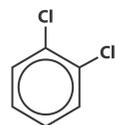


Prediccion de puntos de ebullicion

- ¿Cuál esperarías que tuviera un mayor punto de ebullicion?

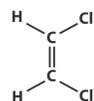


3 *p*-Dichlorobenzene

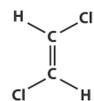


4 *o*-Dichlorobenzene

(3)	174 °C
(4)	180 °C

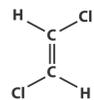


5 *cis*-Dichloroethene

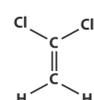


6 *trans*-Dichloroethene

(5)	60 °C
(6)	48 °C



6 *trans*-Dichloroethene

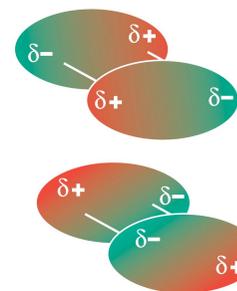


7 1,1-Dichloroethene

(6)	48 °C
(7)	31 °C

Fuerzas de dispersión (London)

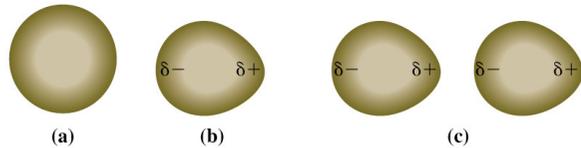
- Evidencias experimentales:
 - ◆ los gases nobles pueden licuarse
 - ◆ muchos compuestos apolares son líquidos
- ¿Qué mecanismo tienen las moléculas apolares para atraerse entre si?



La fluctuacion en la distribucion electronica en dos moléculas vecinas da como resultado momentos electricos dipolares (instantaneos) que se atraen entre si.

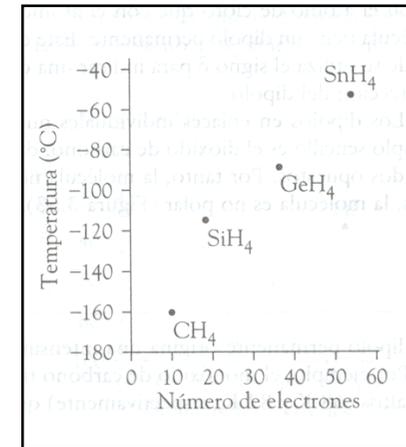
Fuerzas de dispersión (London)

- 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) y se suma a cualquier interacción dipolo-dipolo
 - ◆ las moléculas polares también atraen a las moléculas por interacciones débiles dipolo-dipolo inducido



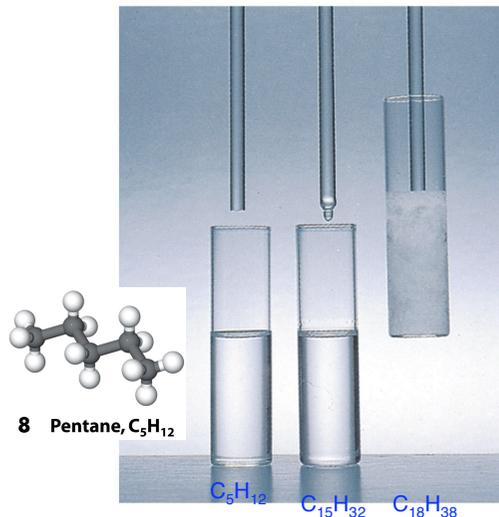
Fuerzas de dispersión y propiedades físicas

- Estas interacciones pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición del G-14
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición:
 - ◆ HCl: -85°C
 - ◆ HBr: -67°C
 - ◆ HI: -35°C

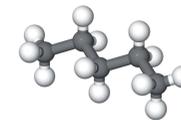


Dependencia del punto de ebullición de hidruros del G-14

Fuerzas de dispersión y propiedades físicas

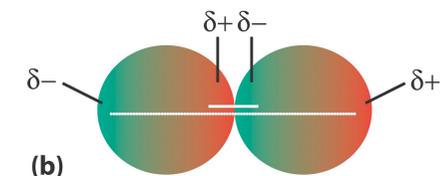
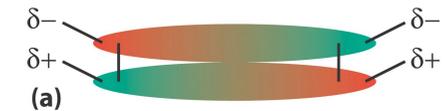


- ¿Cuál de las dos especies isoelectrónicas tiene un mayor punto de ebullición?



8 Pentane, C_5H_{12}

(8)	36°C
(9)	10°C



9 2,2-Dimethylpropane

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Noble gases		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
Halogens		
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184
Hydrogen halides		
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.
* Under pressure.

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Small inorganic species		
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
glucose	142	d
sucrose	184d	—

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.
* Under pressure.

Enlace de hidrógeno

- Figura: evolución de los puntos de ebullición de diversos hidruros
 - comportamiento normal: aumento del punto de ebullición con la masa molecular
 - tres excepciones: NH₃, HF, H₂O | los tienen más altos de lo esperable.
- Responsable: un tipo especial de fuerza intermolecular llamada enlace de hidrógeno.
 - De hecho se le describe mejor como un enlace covalente débil que como una fuerza intermolecular fuerte

