

Estructuras moleculares: Modelo VSPR (RPECV)

Las estructuras de Lewis son útiles para establecer la distribución de los pares electrónicos en las moléculas pero no aportan nada sobre su previsible geometría. Un modelo simple pero útil para racionalizar la estructura molecular de un compuesto es el conocido con el acrónimo VSPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion) o en su traducción española RPECV (Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia)

Este modelo funciona aceptablemente para compuestos formados por átomos de los bloques *s* y *p* pero en absoluto es aplicable a los formados por elementos de transición.

El modelo asume como base que cada par de electrones de la capa de valencia (sean de enlace (PE) o solitarios (PS)) tiene asociado un dominio espacial en el que existe una alta probabilidad de encontrarlos. La geometría molecular vendrá determinada por aquella disposición de estos pares de electrones que minimice las repulsiones entre los dominios asignados a cada par de electrones. Este es por tanto un modelo electrostático según el cual, para prever la geometría molecular, no hay más que distribuir espacialmente los pares de electrones de valencia del átomo central de forma que se dispongan lo más cómodamente posible. Las distribuciones de estos dominios corresponden a las figuras poliédricas regulares.

La geometría molecular viene dada por la distribución de los átomos periféricos unidos al átomo central.

En el modelo de VSPR se suelen utilizar las siguientes letras para representar a los compuestos:

- A: átomo central
- X: Ligandos o átomos unidos al átomo central
- E: pares de electrones solitarios asociados al átomo central.

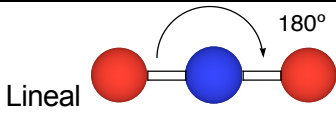
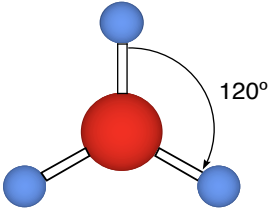
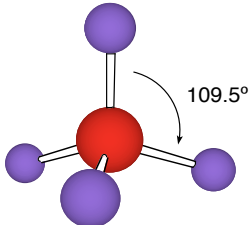
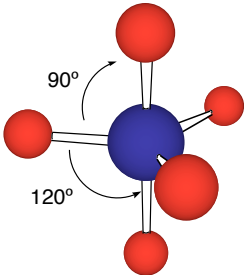
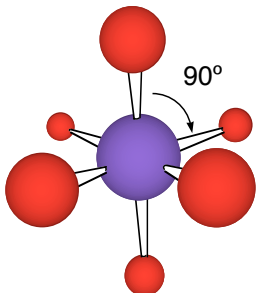
Para predecir la geometría de una molécula se procede del siguiente modo:

1.- Se escribe la estructura de Lewis de la cual se deduce el número de pares de electrones presentes en el átomo central, ya sean solitarios o de enlace. Se trata un enlace doble de forma equivalente a uno sencillo.

2.- Se distribuyen dichos pares de electrones espacialmente de forma que se minimicen las repulsiones. Cuando los pares solitarios pueden ser situados en más de una posición no equivalentes se sitúan allí donde se reduzcan las repulsiones cuanto sea posible.

3.- La geometría molecular viene determinada por la posición de los átomos periféricos.

En VSPR no hay que olvidar la diferenciación entre distribución de los pares de electrones y la geometría de la molécula. Todos los pares de electrones del átomo central, sean o no de enlace, se distribuyen en el espacio. Sin embargo, sólo las posiciones de los átomos periféricos describen la geometría molecular.

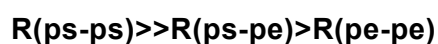
PS+PE	Distribución	Fórmula Molecular	Geometría Molecular	Ejemplos
2	 <p>Lineal</p>	AX_2	Lineal	BeH_2
3	<p>Triángulo equilátero</p> 	AX_3 AX_2E	Trigonal Plana Angular	$BCl_3, AlCl_3$ $SnCl_2$
4	<p>Tetraedro</p> 	AX_4 AX_3E AX_2E_2 AXE_3	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Angular	$CH_4, SiCl_4$ NH_3,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

Generalmente las moléculas no presentan unas geometrías tan regulares como las hasta aquí mostradas. Se observan notables distorsiones respecto de dichas geometrías ideales. Estas desviaciones tienen su origen en tres factores diferentes:

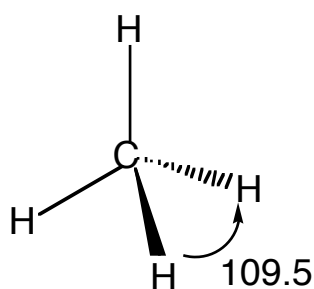
- 1.- **Coexistencia de pares de electrones enlazantes y no enlazantes**
- 2.- **Coexistencia de átomos diferentes (y con diferente electronegatividad)**
- 3.- **Presencia de enlaces múltiples**

1.- *Coexistencia de pares de electrones enlazantes y no enlazantes*

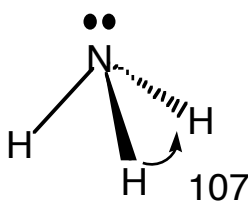
Un par de electrones no enlazantes (par solitario, *ps*) está sometido exclusivamente a la Z^* de su propio núcleo mientras que un par de electrones enlazantes (*pe*) lo está a los dos núcleos a los que enlaza y por tanto está fuertemente localizado en la región internuclear. Es lógico pensar que dado que el dominio espacial de un *ps* está más deslocalizado ocupará por tanto un volumen mayor que un *pe*. La consecuencia inmediata es que las repulsiones que generan los *ps* y los *pe* no son equivalentes, pudiéndose establecer la siguiente secuencia de repulsiones:



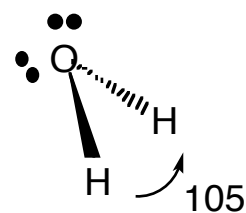
Así, una molécula que tenga 1*ps* y 3*pe* que en principio debería tener unos ángulos de enlace próximos a los 109.5 teóricos para un tetraedro, en realidad estos ángulos serán mucho menores.



Metano
4 pares de enlace
tetraédrica



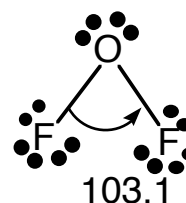
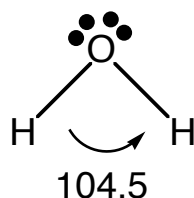
Amoníaco
3 pares de enlace
1 par solitario
piramidal



Agua
2 pares de enlace
2 pares solitarios
angular

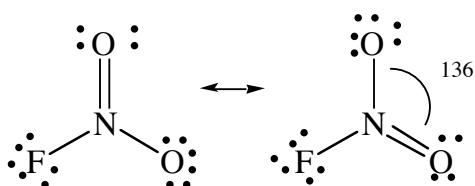
2.- *Coexistencia de átomos diferentes y de diferente electronegatividad.*

Obviamente la presencia de diversos átomos periféricos dentro de una molécula (MX_3Y) introduce distorsiones respecto de la geometría ideal. Comparemos dos moléculas MX_3 y MY_3 donde X e Y son átomos periféricos de diferente electronegatividad. Si la X es más electronegativa que Y, cabe esperar que atraiga más eficazmente a los electrones del par de enlace, disminuyendo las repulsiones que generan entre ellos en las proximidades del átomo central y por tanto facilitando que el ángulo MXX sea más cerrado que el YMY .



3.- Presencia de enlaces múltiples.

La coexistencia de enlaces simples y múltiples en una misma molécula origina una cierta asimetría en las repulsiones siempre que estén localizados. Un enlace múltiple supone una mayor densidad electrónica en la región interatómica lo que conlleva mayores repulsiones electrostáticas frente a las que pueda originar uno sencillo.

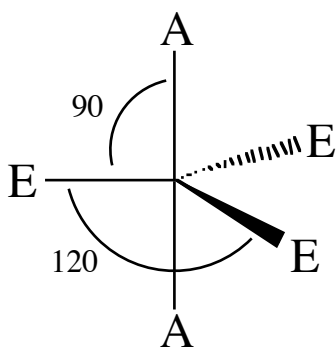


Cuando en la molécula tenemos enlaces que pueden resonar entre todas las posiciones posibles, (CO_3^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , etc) la molécula adopta la geometría ideal prevista por el modelo.

Hasta ahora hemos considerado fundamentalmente moléculas en las que el átomo central era un elemento del segundo periodo y no podía ampliar su octeto (y por tanto el número de enlaces máximo que podría formar era 4). Pero los elementos de periodos sucesivos tienen la posibilidad de ampliar el octeto y por tanto hay que considerar distribuciones de 5, 6 o más pares electrónicos. Nos vamos a referir a casos en los que podamos alojar 5 o 6 pares de electrones en la capa de valencia del átomo central.

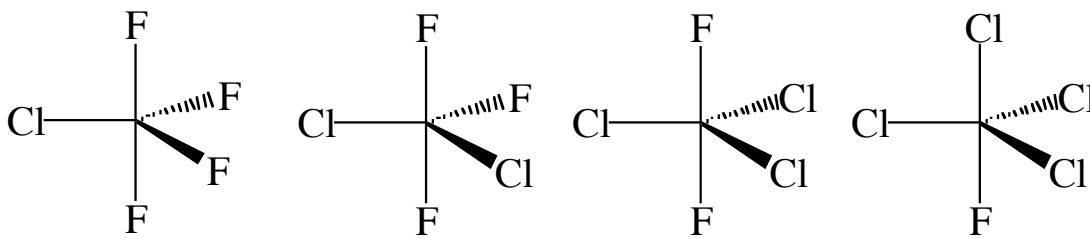
i.- 5 pares de electrones

El poliedro ideal en el caso de distribuir 5 pares de electrones alrededor del átomo central es la bipirámide trigonal:



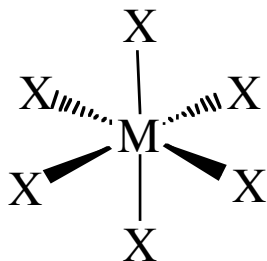
En una bipirámide trigonal las posiciones axiales (A) y ecuatoriales (E) no son equivalentes. Los pares electrónicos que se disponen en el plano axial tienen unas mayores repulsiones debido a que tienen 3 vecinos a 90° mientras que las ecuatoriales solo tienen 2 vecinos a 90° (si bien es verdad que tienen otros 3 a 120° pero en este caso las repulsiones son mucho menores). Por ello es razonable pensar que en el plano ecuatorial se sitúan de forma preferente los pares solitarios, más voluminosos, puesto que es allí donde se encuentran más cómodamente dispuestos.

La no equivalencia de las posiciones axiales y ecuatoriales se pone de manifiesto en la serie de halogenuros de P: $\text{Cl}_n\text{F}_{4-n}\text{P}$. Los átomos de Cl (menos electronegativos que el F) tienden a colocarse preferentemente en las posiciones ecuatoriales:



ii.- 6 pares de electrones

La distribución ideal es la octaédrica.

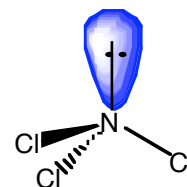


En un octaedro todas las posiciones son equivalentes (los ángulos son todos de 90°) y por tanto no hay posiciones privilegiadas para los pares solitarios. Las distorsiones respecto de la geometría ideal se argumentarán en base a los conceptos expuestos con anterioridad.

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 , CIF_3 , ICl_2^- , OSF_4 , $POCl_3$, XeO_2F_2 , XeO_2 , IOF_5 , $IO_2F_2^-$, IF_4^-

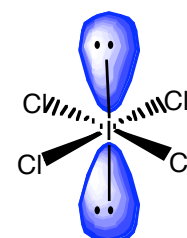
PCl_3 : 1 ps+3 pe= 4.

La distribución ideal de 4 pe es un tetraedro. Este tetraedro estará distorsionado por el efecto de las repulsiones ps-pe que hacen que el ángulo Cl-P-Cl sea menor que 109.5° . La geometría es la de una pirámide trigonal

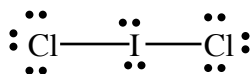


ICl_4^- : 2ps + 4 pe=6

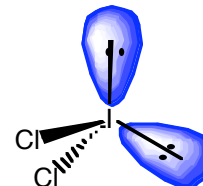
La distribución ideal de 6 pares de electrones es un octaedro. Todas las interacciones son a 90° y no hay posiciones favorecidas. La geometría es cuadrado-plana.



ICl_2^+ : 2ps + 2 pe= 4

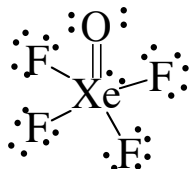


La estructura de Lewis implica la distribución de 4 pares de electrones de valencia (tetraedro). Este tetraedro imaginario sólo mantiene dos posiciones para formar enlaces por tanto la geometría será angular

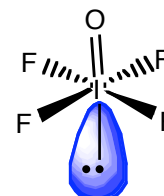


$XeOF_4$: 1ps+5 enlaces = 6 (Nota: el enlace doble se contabiliza como una única unión)

La estructura de Lewis es:

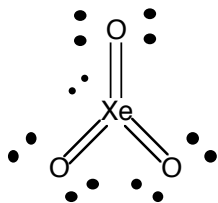


e implica la distribución de 6 pares de electrones (octaedro), de las cuales sólo 5 se ocupan de formar enlaces. Por tanto la geometría será la de una pirámide cuadrada distorsionada

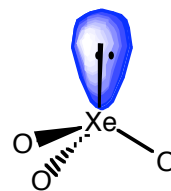


XeO_3 : $1\text{ps}+3\text{ enlaces}=4$

La estructura de Lewis es:

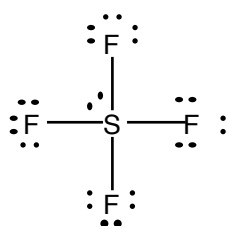


implica la distribución de 4 pares de electrones (tetraedro). La geometría resultante es la de una pirámide trigonal.

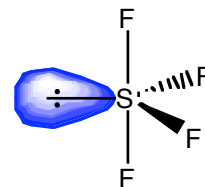


SF_4 : $1\text{ps}+4\text{ enlaces}=5$

La estructura de Lewis es:

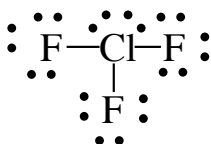


implica la distribución de 5 pares de electrones (bipirámide trigonal). El par solitario prefiere la posición ecuatorial. Geometría en *silla de montar*.

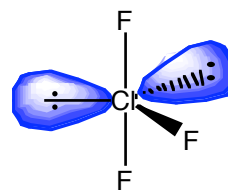


ClF_3 : $2\text{ps}+3\text{ enlaces}=5$

La estructura de Lewis es:

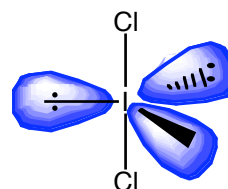


implica la distribución de 5 pares de electrones (bipirámide trigonal). Geometría en T

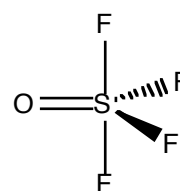
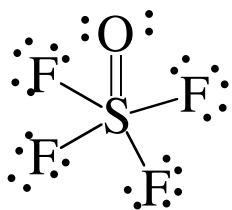


I_2 : $3\text{ps}+2\text{ enlaces} = 5$

geometría lineal

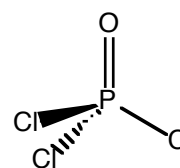
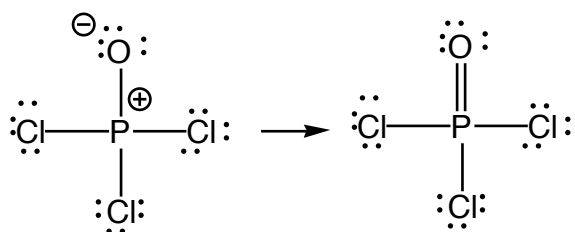


OSF₄: 5 enlaces



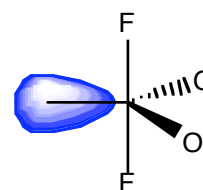
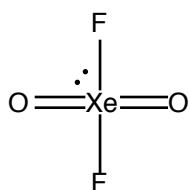
bipirámide trigonal distorsionada.. El ángulo F_{equato}-S-F_{equato}<120
y el F_{axial}-S-F_{equato}<90

POCl₃: 4 enlaces



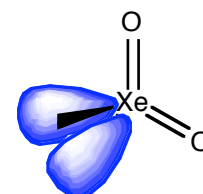
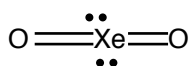
tetraedro distorsionado

XeO₂F₂



silla de montar

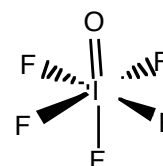
XeO₂:



angular

IOF₅:

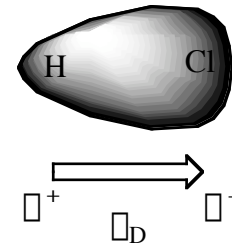
octaedro distorsionado por el efecto del doble enlace.



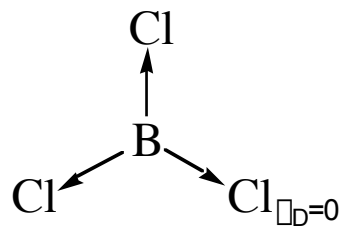
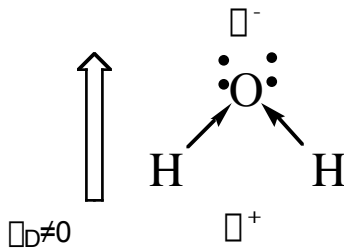
Polaridad de las moléculas

Una de las propiedades físicas de las moléculas más importantes es su **polaridad** puesto que tiene consecuencias sobre las propiedades químicas de la sustancia, su reactividad, su capacidad para actuar como disolvente o como transportador de cargas, etc.

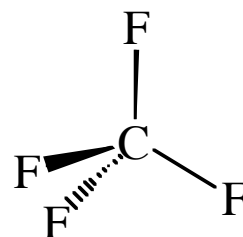
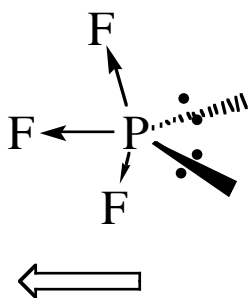
La polaridad de una molécula es consecuencia de la polaridad de los enlaces que se establecen entre los átomos que la integran. Un enlace es polar si tiene una distribución asimétrica de la nube electrónica que lo origina. Así, la molécula HCl es polar porque al ser el Cl y el H átomos de diferente electronegatividad, tienen diferente tendencia a atraer sobre sí los electrones del enlace (el enlace es polar) produciéndose una distribución asimétrica de la carga en la molécula. Se dice que la molécula tiene un **momento dipolar** neto. μ_D



La condición de que los enlaces sean polares es una condición necesaria pero no suficiente para producir una distribución asimétrica de carga en el conjunto de la molécula. Para moléculas con más de dos átomos hay que considerar también cuál es su geometría puesto que ésta puede propiciar que los momentos dipolares asociados a cada enlace se cancelen mutuamente. Así por ejemplo la molécula de H₂O es polar pero la de BCl₃ no.



Justifica si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: "Las moléculas de PF₃ y CF₄ son muy polares debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el F y el P o C". la diferencia en electronegatividad marca la polaridad de los enlaces pero en el caso del CF₄ la geometría molecular anula el momento dipolar resultante



el momento dipolar neto vale 0.

Indica cuáles de las siguientes moléculas tiene momento dipolar: ICl, NH₃, PCl₅, CO₂, NF₃, CH₂Cl₂, H₂S

todas menos el PCl₅, CO₂,