



## 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

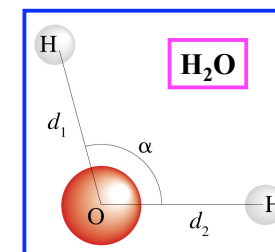
Debes entender lo siguiente:

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

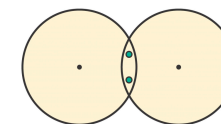


¿Cómo se combinan los átomos para formar moléculas?



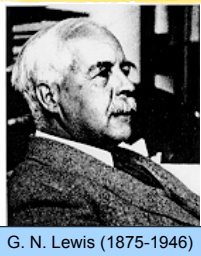
En 1916 G.N. Lewis sugirió la *novedosa* idea de que los enlaces se forman por **compartición de electrones**

## 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

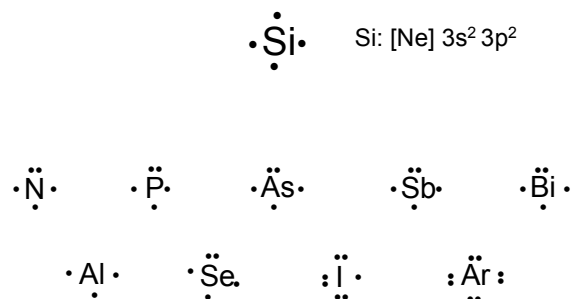
Los electrones se transfieren o se comparten de modo que los átomos adquieran una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente de gas noble. **Octeto. En sentido estricto sólo es aplicable a los elementos del segundo periodo**

## 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:  $8e^-$ ).

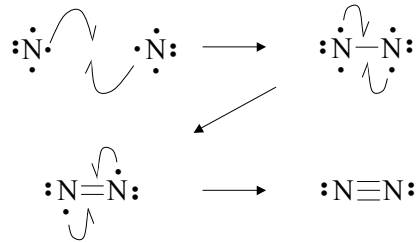
Esta regla funciona bien con átomos del 2º periodo pero en los del 3º se presentan bastantes casos de incumplimiento



## Enlaces covalentes múltiples

### Enlaces covalentes múltiples:

#### ◆ Molécula N<sub>2</sub>



#### Orden de enlace

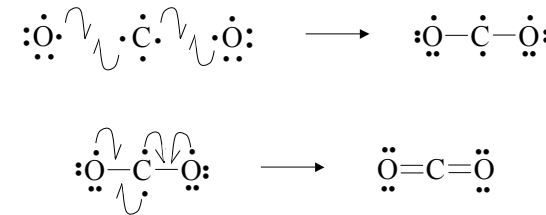
número de pares de e<sup>-</sup> que contribuyen al enlace entre dos átomos.

¿O.E. N<sub>2</sub>?

## Enlaces covalentes múltiples

### Enlaces covalentes múltiples:

#### ◆ Molécula CO<sub>2</sub>



¿O.E.?

## Carga formal. Definición

CF = n<sup>o</sup> e<sup>-</sup> de valencia - n<sup>o</sup> e<sup>-</sup> en par solitario - (1/2)n<sup>o</sup> e<sup>-</sup> 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.

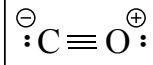
#### ■ Ejemplo: Molécula CO (gas tóxico):

##### ◆ Estructura de Lewis satisfactoria

##### ◆ Las cargas formales sobre cada átomo son las siguientes:

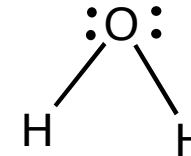
- C: 4-2-3=-1 electronegatividad=2,55
- O: 6-2-3=+1 electronegatividad=3,40

- 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 H<sub>2</sub>O



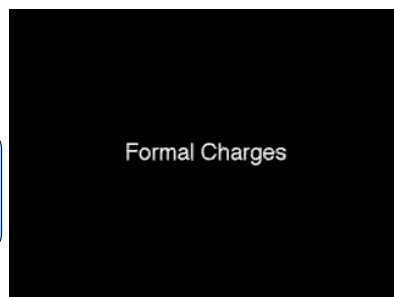
$$CF(O) = 6 - 4 - (4/2) = 0$$

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

## Carga formal. Reglas

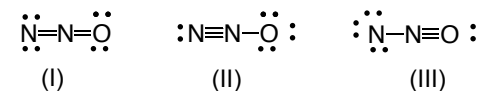
- En una molécula neutra la suma de las CF será 0.
- En una especie iónica la suma de las CF será igual a la carga del ión.
- Las CF deben ser tan pequeñas como sea posible.
- Las CF negativas deben estar sobre los elementos más electronegativos a ser posible
- Estructuras de Lewis con CF del mismo signo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

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

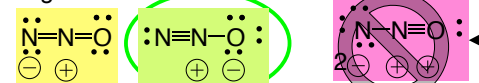


## Cargas formales en el N<sub>2</sub>O

- 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

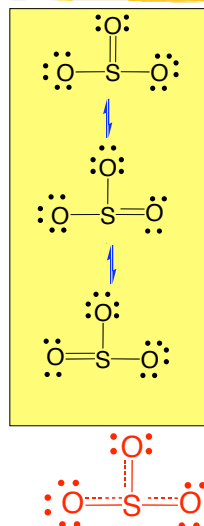


la estructura de menor energía será: (1) la que tenga menores cargas formales sobre los átomos y (2) distribuidas de acuerdo con su electronegatividad

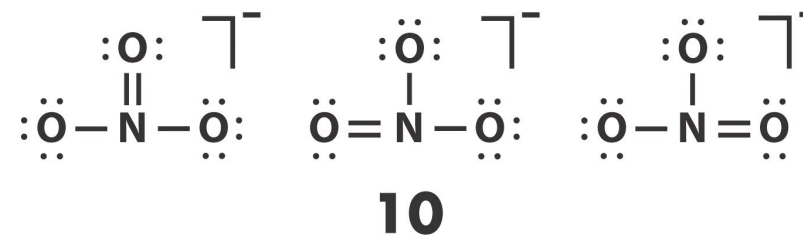
		e <sup>-</sup> valencia	e <sup>-</sup> solitarios	1/2 e <sup>-</sup> comp	CF
estructura (I)	N(t)	5	4	2	-1
	N(c)	5	0	4	+1
estructura (II)	N(t)	5	2	3	0
	N(c)	5	0	4	+1
estructura (III)	N(t)	5	6	1	-2
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	2	3	+1

## 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 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**



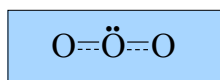
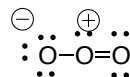
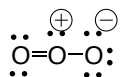
## Resonancia en el anión nitrato



Longitud de enlace en el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 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**:

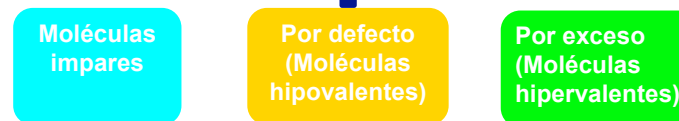


	d(pm)
O-O	147
O=O	121
O-O (ozono)	128

¿Qué concepto subyace? → Deslocalización electrónica

## Excepciones a la Regla del Octeto

### Incumplimiento de la Regla Octeto



#### Regla del Octeto:

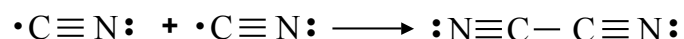
Suelen cumplirla los átomos del 2º período  
Los átomos del 3º período y superiores  
presentan bastantes casos de incumplimiento

## Moléculas impares

- Molécula de NO (11 e<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



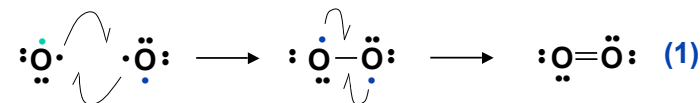
- Molécula de CN (9 e<sup>-</sup>):
  - La estructura de Lewis no cumple la regla del octeto
  - Explica la gran tendencia a la dimerización



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

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

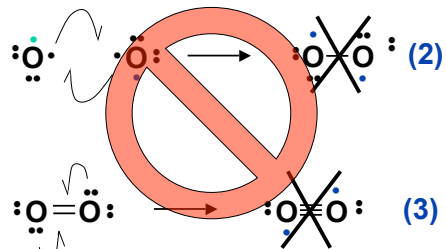
¿Qué estructura de Lewis podemos proponer?



- 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):**

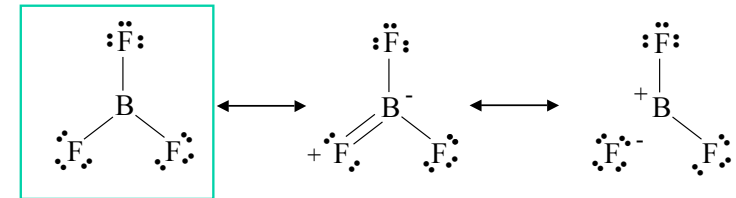
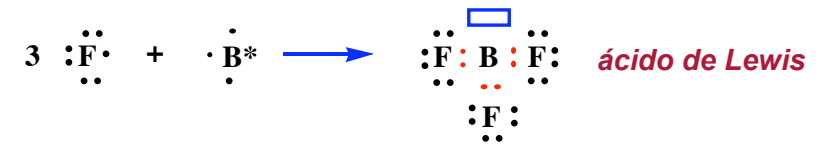
- además no es viable porque.....
- El átomo de O no dispone de 5 orbitales en la capa de valencia

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>

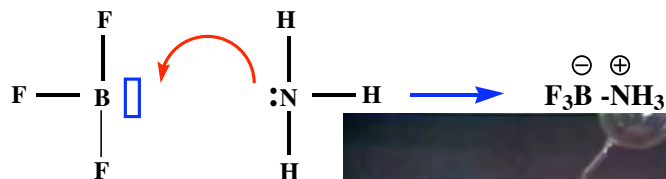
- Octeto incompleto (moléculas hipovalentes): BF<sub>3</sub>



¿Cuál contribuye más ?

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

- El BF<sub>3</sub> es un ácido de Lewis. El NH<sub>3</sub> es una base de Lewis



reacción ácido-base  
de Lewis



## Moléculas hipervalentes

- Expansión del octeto: moléculas hipervalentes

◆ cumplen octeto: NCl<sub>3</sub>    PCl<sub>3</sub>    OF<sub>2</sub>    SF<sub>2</sub>

◆ expanden octeto: ¿NCl<sub>5</sub>?    PCl<sub>5</sub>    ¿OF<sub>4</sub>?    SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>

- El átomo central debe pertenecer al menos al 3<sup>er</sup> periodo

.....¿Por qué?

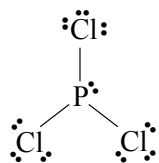
- ◆ Pueden expandir octeto
  - n° orbitales de la capa de valencia: más de 4
- ◆ los átomos del 2° periodo: ¿Por qué no puede presentar expansión del octeto?
  - 4 orbitales en la capa de valencia: (máximo 8 e<sup>-</sup>)



## Moléculas hipervalentes, $\text{PCl}_5$

### ■ Molécula $\text{PCl}_5$ (10 e<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> para formar 3 enlaces simples con 3 átomos de cloro:



**$\text{PCl}_3$  cumple regla del octeto**

– ¿Qué configuración adquiere el átomo de P en  $\text{PCl}_3$ ?

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

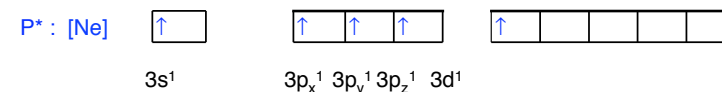
### ■ ¿Cómo puede formar 5 enlaces el P ?

- ◆ Se requiere excitar 1e<sup>-</sup> del orbital 3s al orbital vacío 3d

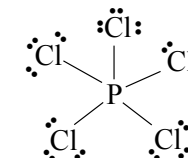
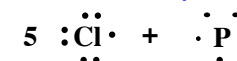
## Moléculas hipervalentes, $\text{PCl}_5$

### ◆ ¿Cómo puede formar 5 enlaces el P ?

- Se requiere excitar 1e<sup>-</sup> del orbital 3s al orbital vacío 3d



hibridación  $sp^3d$



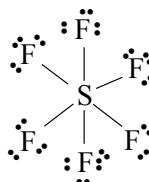
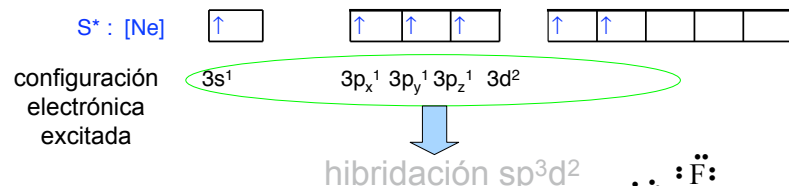
**$\text{PCl}_5$  no cumple la regla del octeto**

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

## Moléculas hipervalentes, $\text{SF}_6$

### ■ Molécula $\text{SF}_6$ (12 e<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> desapareados para formar 2 enlaces simples (p.e. en  $\text{SF}_2$ )



## Estructuras de Lewis. Reglas(I)

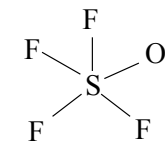
- El H sólo puede adquirir 2e. Los elementos del 2º período: 8e y los del 3ª y sig. pueden ampliar el octeto: 12, 14,...
- Escribir una fórmula esqueleto con el elemento más voluminoso (o el menos electronegativo) en el centro, enlazado por enlaces sigma a los átomos periféricos. El H siempre es periférico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

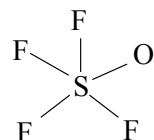
- **Nv**: suma de electrones de valencia.
- **No = 8n** (n= número átomos)
- **Nc = No-Nv**
- **Nσ = 2(n-1)**
- **Nπ = Nc-Nσ**
  - ◆ Nπ=0: la molécula sólo tiene enlaces sencillos
  - ◆ Nπ>0: Np electrones implicados en enlaces múltiples
  - ◆ Nπ<0: el átomo central amplía su octeto en Nπ electrones. 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 SOF<sub>4</sub>

## 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



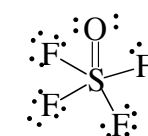
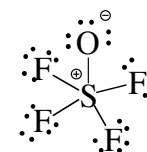
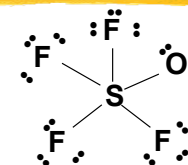
esqueleto de la molécula SOF<sub>4</sub>

- 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

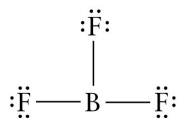
### Ejercicios prácticos sobre estructuras electrónicas de Lewis

Proponer la estructura de Lewis de las siguientes entidades moleculares:

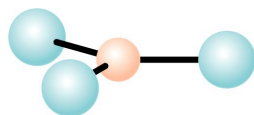
$\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_4^-$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{ICl}_2^+$

## Geometría molecular

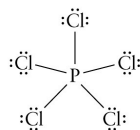
### Estructura de Lewis vs estructura molecular



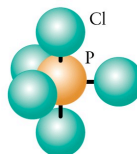
4 Boron trifluoride,  $\text{BF}_3$



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 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

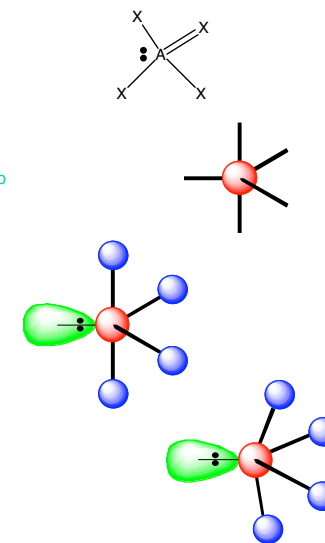
### Consecuencia

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

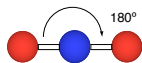
- Dibujar la estructura de Lewis
  - ¿Cuántos pares electrónicos?
  - Considerar el doble enlace como el sencillo
- Distribuir los pares electrónicos de forma que minimicen sus repulsiones: geometrías ideales
- Decidir qué posiciones ocuparán los PS y cuales los PE
  - Cuando los PS puedan ocupar más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



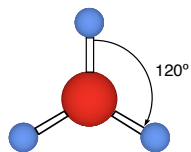
## Geometrías ideales

$AX_n$

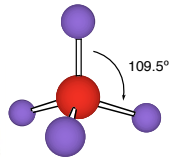
2 pares enlace  
LINEAL



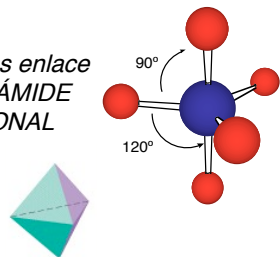
3 pares enlace  
TRIGONAL PLANA



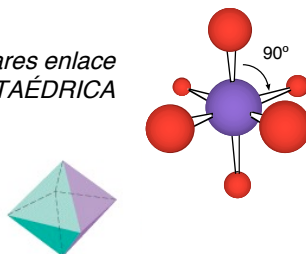
4 pares enlace  
TETRAÉDRICA



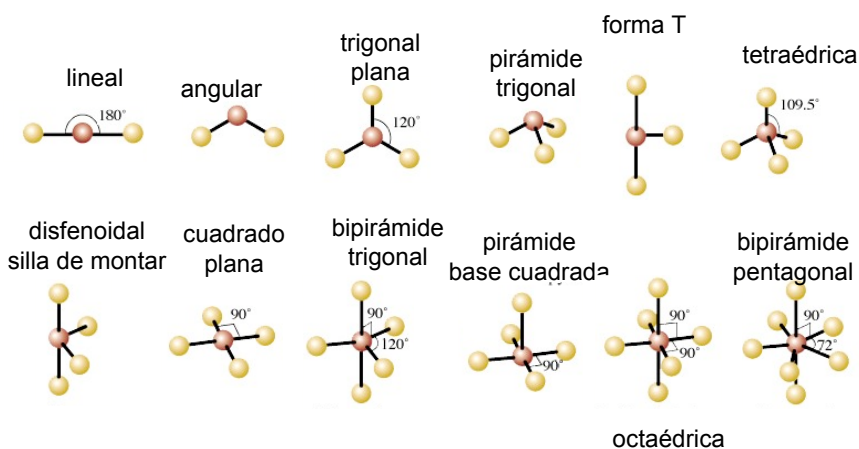
5 pares enlace  
BIPIRÁMIDE TRIGONAL



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

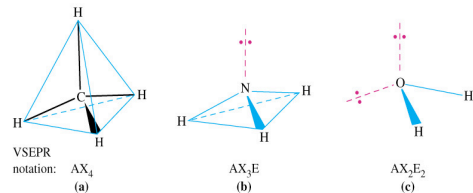
VSEPR

## Algunas geometrías comunes

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
2	Lineal  Triángulo equilátero	AX <sub>2</sub>	Lineal	BeH <sub>2</sub>
3	Tetraedro	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	Bipirámide Trigonal	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		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		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>

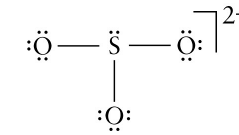
## Moléculas derivadas del tetraedro: AX<sub>n</sub>E<sub>4-n</sub>

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

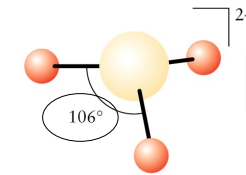


**ángulos:**  
**Metano:** HCH = 109,5°  
**Amoniaco:** HNH = 106,6°  
**Agua:** HOH = 104,5°

## Efecto de un par solitario, [SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>

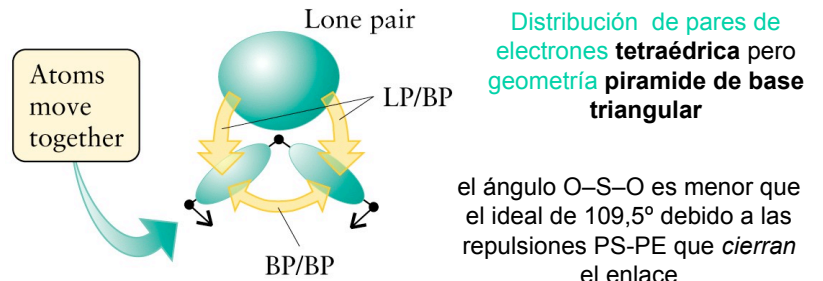


15 Sulfite ion, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

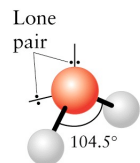


17 Sulfite ion, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

AX<sub>3</sub>E



## Efecto de dos pares solitarios

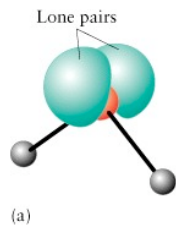


18 Water, H<sub>2</sub>O

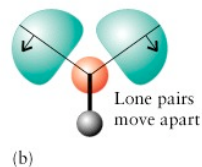
AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

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

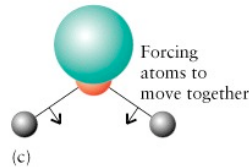
Distribución de pares de electrones tetraédrica pero geometría angular



(a)

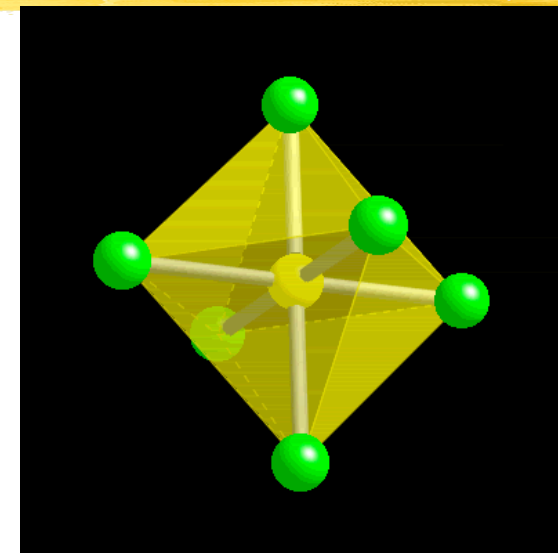


(b)



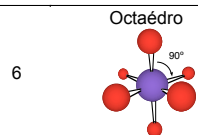
(c)

## Octaedro



## Moléculas derivadas del octaedro: AX<sub>n</sub>E<sub>6-n</sub>

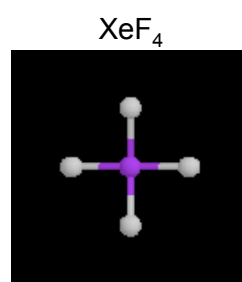
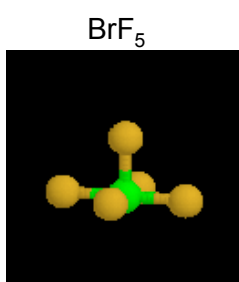
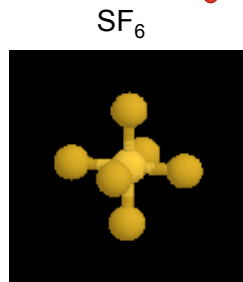
PS+PE    Distribución    Notación RPECV    Geometría Molecular    Ejemplos



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>



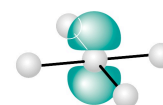
a (FSF) = 90°

a (F<sub>ec</sub>BrF<sub>ax</sub>) = 84,9°

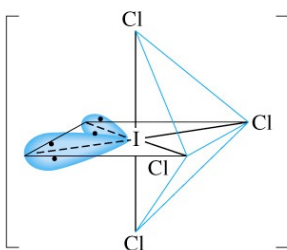
a (FSF) = 90°

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

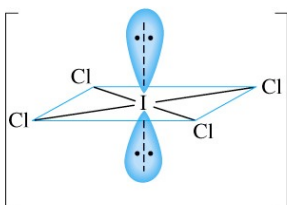
Repulsión entre PS-PS muy intensa para ángulos de 90°



Estructura molecular correcta



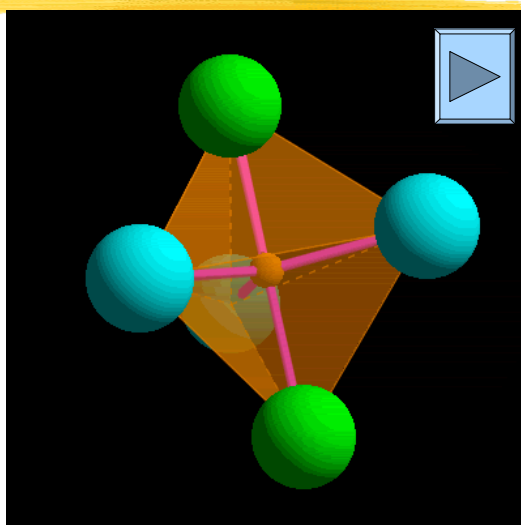
(Incorrect)



(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

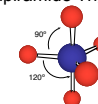


## Moléculas derivadas de la bpt: AX<sub>n</sub>E<sub>5-n</sub>

PS+PE    Distribución    Notación RPECV    Geometría Molecular    Ejemplos

5

Bipirámide Trigonal

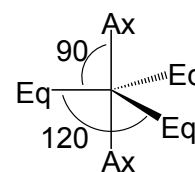


AX<sub>5</sub>  
AX<sub>4</sub>E  
AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>  
AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>

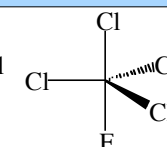
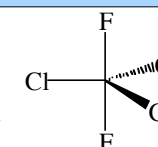
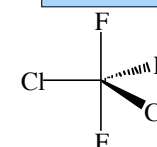
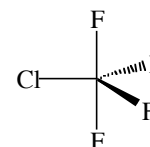
Bipirámide Trigonal  
Disfenoidal  
Forma de T  
Lineal

PCl<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>  
SF<sub>4</sub>  
ClF<sub>3</sub>  
XeF<sub>2</sub>

disfenoidal=balancin

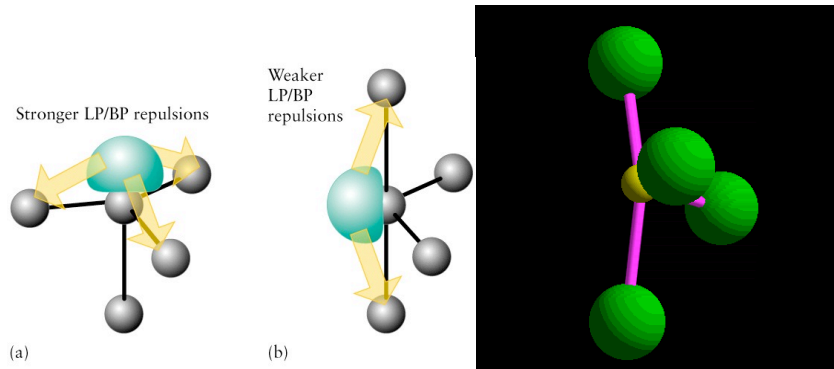


- Las posiciones axial (Ax) y ecuatorial (Eq) no son equivalentes
- La repulsión PS-PS es muy fuerte a 90°
- Los pares solitarios E tienden a situarse en las posiciones Ecuatoriales donde la separación es de 120°



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

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

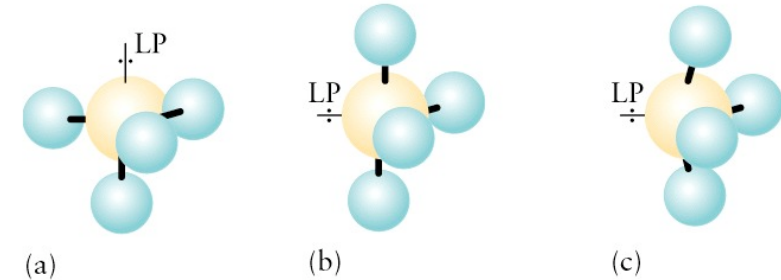


## Estructura del SF<sub>4</sub>

Disposición axial incorrecta del par solitario (a)

Disposición ecuatorial correcta del par solitario (b)

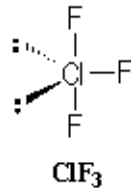
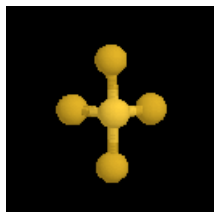
Efecto distorsionador del par solitario (b)



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

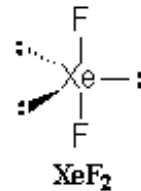
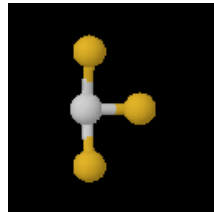
$$F_{ax}SF_{ax} = 173,5^\circ (<180^\circ)$$

**disfenoidal (o balancín)**



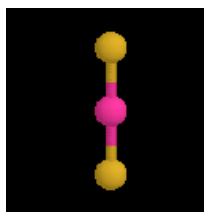
$$F_{ax}Cl F_{ec} = 87,5^\circ (<90^\circ)$$

**punta de flecha**



$$FXeF = 180^\circ$$

**lineal**



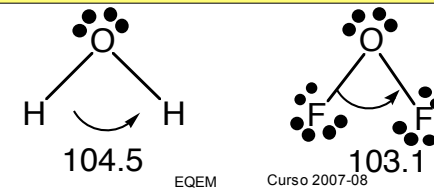
## Efecto de la diferencia de electronegatividad

3ª Regla: efecto de la diferencia de electronegatividad ( $\chi$ ) 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)





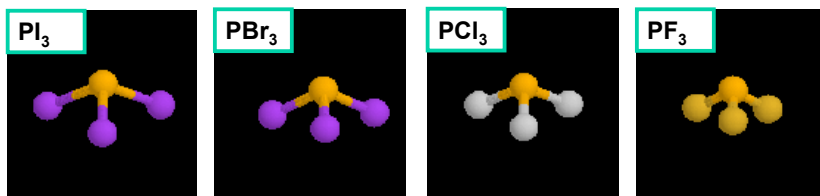
## Efecto de la diferente electronegatividad

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:  $PCl_3$ ,  $ICl_4^-$ ,  $ICl_2^+$ ,  $XeOF_4$ ,  $XeO_3$ ,  $SF_4$ ,  $ClF_3$ ,  $ICl_2^-$ ,  $OSF_4$ ,  $POCl_3$ ,  $XeO_2F_2$ ,  $XeO_2$ ,  $IOF_5$ ,  $IO_2F_2^-$ ,  $IF_4^-$

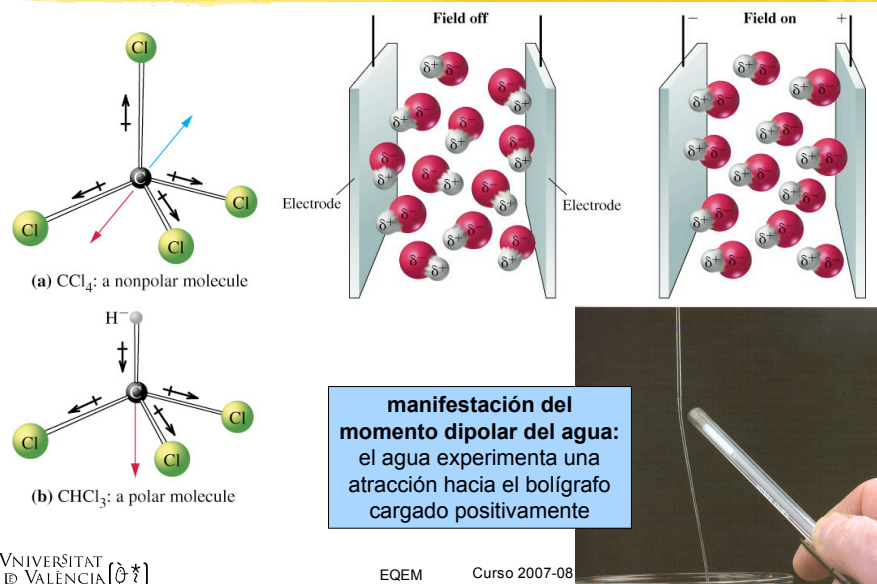
TABLE 11.1 Molecular Geometry as a Function of Electron Group Geometry

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)



## Moléculas polares



## FUERZAS INTERMOLECULARES

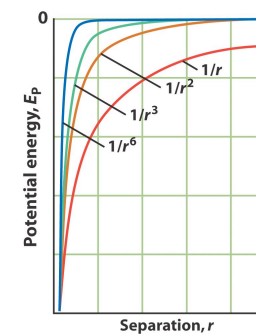
## Fuerzas intermoleculares

- 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

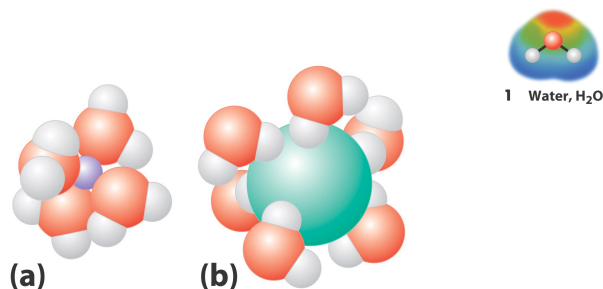
## Interacciones entre moléculas

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

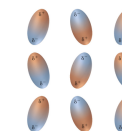
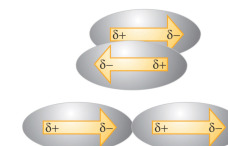
- Son mas fuertes para iones pequeños y con carga elevada
- A menudo los cationes con carga alta forman compuestos hidratados:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- En agua los iones se hidratan: ejemplo de interaccion ion dipolo



## Interacciones dipolo-dipolo

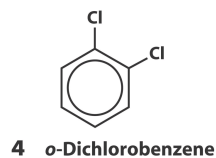
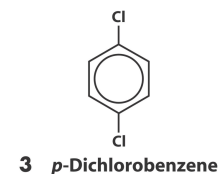
- Un solido formado por moléculas polares organiza las moléculas. Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos.
- Afectan a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Las interacciones dipolo-dipolo disminuyen rapidamente con la distancia.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

	P.f.(K)	P.e. (K)
CO	68	82
$\text{N}_2$	63	77
CO y $\text{N}_2$ son isoelectrónicas		

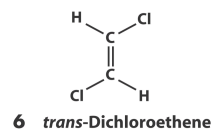
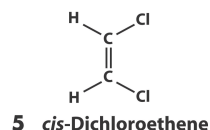


## Prediccion de puntos de ebullicion

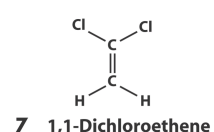
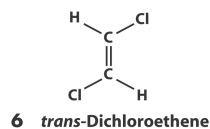
- ¿Cuál esperarías que tuviera un mayor punto de ebullicion?



(3)	174 °C
(4)	180 °C



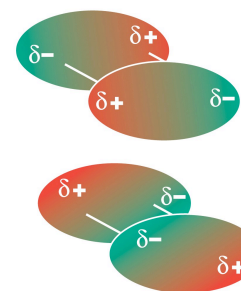
(5)	60 °C
(6)	48 °C



(6)	48 °C
(7)	31 °C

## Fuerzas de dispersión (London)

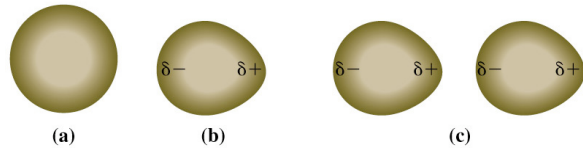
- Evidencias experimentales:
  - ◆ los gases nobles pueden licuarse
  - ◆ muchos compuestos apolares son líquidos
- ¿Qué mecanismo tienen las moléculas apolares para atraerse entre si?



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

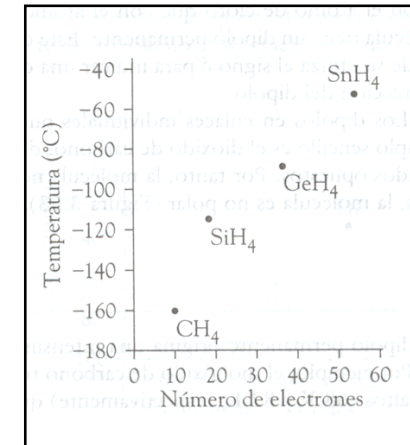
## Fuerzas de dispersión (London)

- 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



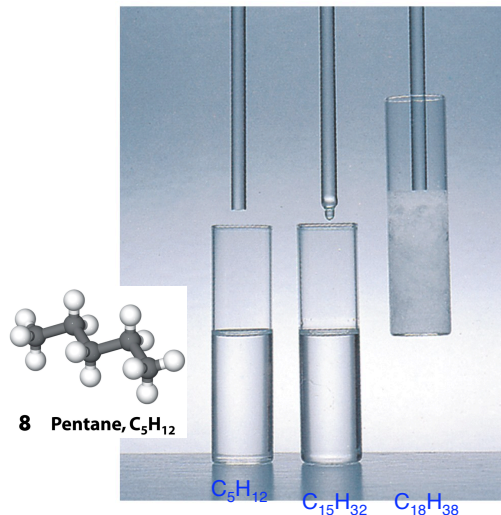
## Fuerzas de dispersión y propiedades físicas

- 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:  $-85^{\circ}\text{C}$
  - ◆ HBr:  $-67^{\circ}\text{C}$
  - ◆ HI:  $-35^{\circ}\text{C}$

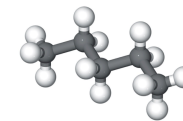


Dependencia del punto de ebullición de hidruros del G-14

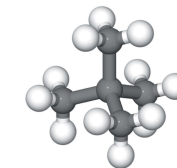
## Fuerzas de dispersión y propiedades físicas



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

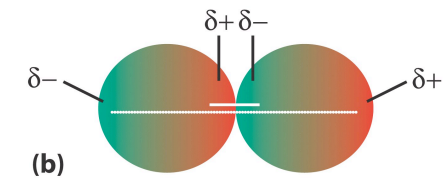
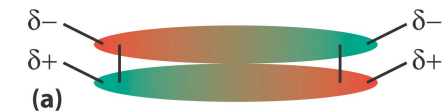


8 Pentane,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$



9 2,2-Dimethylpropane

(8)	$36^{\circ}\text{C}$
(9)	$10^{\circ}\text{C}$



**TABLE 5.2** Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
<b>Noble gases</b>		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
<b>Halogens</b>		
F <sub>2</sub>	-220	-188
Cl <sub>2</sub>	-101	-34
Br <sub>2</sub>	-7	59
I <sub>2</sub>	114	184
<b>Hydrogen halides</b>		
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)
<b>Small inorganic species</b>		
H <sub>2</sub>	-259	-253
N <sub>2</sub>	-210	-196
O <sub>2</sub>	-218	-183
H <sub>2</sub> O	0	100
H <sub>2</sub> S	-86	-60
NH <sub>3</sub>	-78	-33
CO <sub>2</sub>	—	-78s
SO <sub>2</sub>	-76	-10
<b>Organic compounds</b>		
CH <sub>4</sub>	-182	-162
CF <sub>4</sub>	-150	-129
CCl <sub>4</sub>	-23	77
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6	80
CH <sub>3</sub> 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: NH<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O | 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

