

GEOMETRIA MOLECULAR 2

CONCEPTOS BASICOS

- 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

LA IMPORTANCIA DEL 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

GEOMETRIA MOLECULAR

- La repulsión electrónica entre los pares de electrones determina la forma molecular
- **¿Pq conocer las formas 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.

QUE DEBEMOS DE ENTENDER

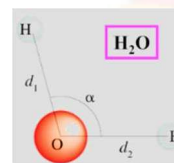
- Dibujar la estructura **electrónica de Lewis** de moléculas e iones
 - " Escribir las estructuras de resonancia de una molécula
 - " Usar los cálculos de la carga formal para evaluar las estructuras de Lewis alternativas
- **Geometría molecular.** Explicar los fundamentos del modelo VSEPR de enlace 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

LEWIS

- 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.

CONCEPTOS QUE NOS SERAN NECESARIOS

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



TEORIA DE LEWIS

- 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).

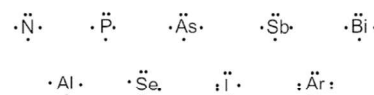
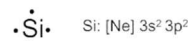
IDEA CLAVE: Los electrones se transfieren o se comparten de modo que los átomos adquieran una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente de **gas noble**. Octeto. En sentido estricto sólo es aplicable a los I elementos del segundo periodo

COSAS A TENER EN CUENTA:

- 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 electrones que reciben en la capa exterior incompleta de los átomos



COMPARTICION 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 de 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

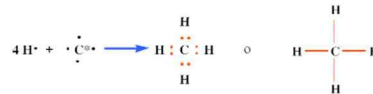
ENLACE COVALENTE

La molécula de dihidrógeno $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{H}:\text{H} \quad \text{o} \quad \text{H} \text{---} \text{H}$

- ¿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 (1s², ambos electrones apareados espines opuestos, m_s=+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



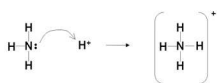
- Par electrónico de enlace: aquel que es compartido por dos átomos y que por tanto contribuye de modo eficaz al enlace !
- Par solitario: aquel que pertenece exclusivamente a un átomo. No contribuye al enlace pero es crucial a la hora de determinar las estructuras moleculares



La molécula del metano

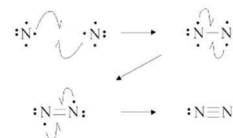


- la energía liberada al formar 4 enlaces C-H compensa con exceso la energía necesaria para la formación del estado excitado C^*
- – ¿Qué configuración adquiere el átomo de C? • configuración del gas noble que le sigue Ne ($[\text{He}] 2s^2 2p^6$)
- – ¿Qué configuración adquiere cada átomo de H? • configuración del gas noble He ($1s^2$)



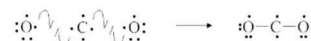
Enlace covalente dativo

- Enlace covalente coordinado (o dativo): "
- Formación del ión amonio NH_4^+



Enlace covalente múltiples

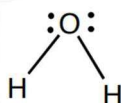
- Molécula N_2
- **Orden del enlace:** número de pares de e- que contribuyen al enlace entre dos átomos.
- Molécula CO_2



CARGA FORMAL

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

EJERCICIO 1 DE EJEMPLO.- Calcula las cargas formales para la molécula de H_2O



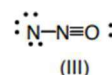
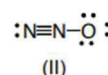
$\text{CF}(\text{O}) = 6 - 4 - (4/2) = 0$
 $\text{CF}(\text{H}) = 1 - (2/2) = 0$

RESGLAS:

- 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 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

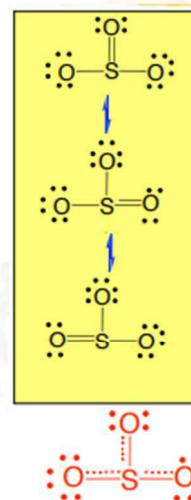


la estructura de menor energía será: (1) la que tenga menores cargas formales sobre los átomos y (2) distribuidas de acuerdo con su electronegatividad

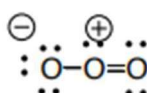
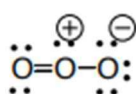
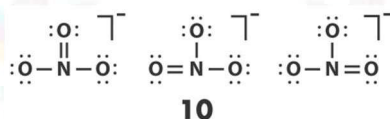
		valencia	e ⁻ solitarios	1/2 e ⁻ comp.	CF
estructura (I)	N(l)	5	4	2	-1
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	4	2	0
estructura (II)	N(l)	5	2	3	0
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	6	2	-1
estructura (III)	N(l)	5	6	1	-2
	N(c)	5	0	4	+1
	O	6	2	3	+1

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 ANION NITRATO



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

- 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

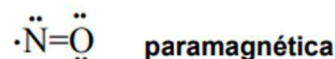
	d(p
O—O	14
O=O	12
O—O (ozono)	12

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

- Suelen cumplirla los átomos del 2º período
- Los átomos del 3º período y superiores presentan bastantes casos de incumplimiento
- Casos que no cumple:

Molécula de NO (11 e-)

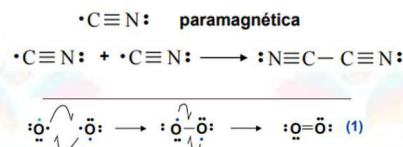
Con un número impar de electrones es imposible cumplir la regla del octeto. Se prefiere colocar el electrón impar sobre el átomo menos electronegativo



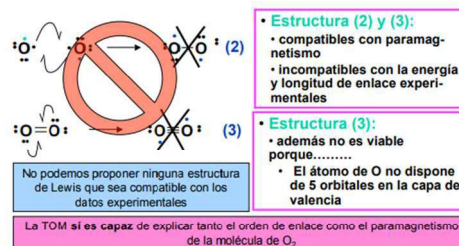
Molecula de CN (9e-)

La estructura de Lewis no cumple la regla del octeto "

Explica la gran tendencia a la dimerización



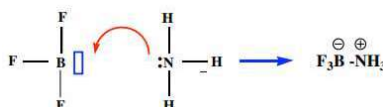
- Orden de enlace 2
- Una molécula par (12 e⁻) pero paramagnética (electrones desapareados)
- Otras alternativas para O₂ que no cumplen la regla del octeto pero que son paramagnéticas



- Octeto incompleto (moléculas hipovalentes): BF_3



- El BF_3 es un ácido de Lewis. El NH_3 es una base de Lewis

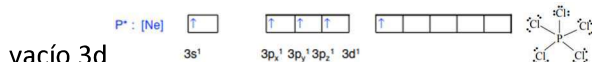


MOLECULA HIPERVALENTE (POR EXCESO)

- Expansión del octeto: moléculas hipervalentes
- "cumplen octeto: NCl 3 PCI 3 OF2 SF2 "
- expanden octeto: ¿NCl 5? PCI 5 ¿OF4? SF4,SF6
- !El átomo central debe pertenecer al menos al 3er periodo¿Por qué?
- "Pueden expandir octeto
- nº orbitales de la capa de valencia: más de 4
- los átomos del 2º período: ¿Por qué no puede presentar expansión del octeto?
- 4 orbitales en la capa de valencia: (máximo 8 e-)

Molécula PCI 5 (10 e- alrededor del P)

¿Cómo puede formar 5 enlaces el P ? " Se requiere excitar 1e- del orbital 3s al orbital

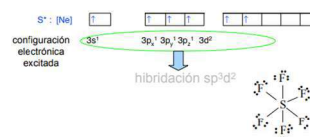


PCI5 no cumple la regla del octeto

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

Moléculas, SF6 (12 e- alrededor del S)

S # [Ne] 3s² 3p_x 2 3p_y 1 3p_z 1 3d⁰ " El S sólo dispone de 2 e- desapareados para formar 2 enlaces simples (p.e. en SF2)



REGLAS DE LEWIS

REGLA 1

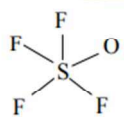
- El H sólo puede adquirir 2e. Los elementos del 2º período: 8e y los del 3ª y sig. pueden ampliar el octeto: 12, 14,...
- Escribir una fórmula esqueleto con el elemento más voluminoso (o el menos electronegativo) en el centro, enlazado por enlaces sigma a los átomos periféricos. El H siempre es periférico !
- 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
- No- Número de electrones que participan en enlaces sigma. "
 - Ns=2(n-1) !
- Nx: Número de electrones que participan en enlaces pi.
- Nx=Nc-No
 - " Nπ=0: la molécula sólo tiene enlaces sencillos "
 - Np>0: Np electrones implicados en enlaces múltiples "
 - Np≤ 0 el átomo central amplía su octeto en N" electrones. En este caso, recalcular No, Nc, N! y N"

REGLA 2

- Nps: Número de electrones en pares solitarios. "
 - $Nps = Nv - Nc$ (o N! 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

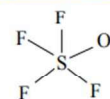
- **Nv**: suma de electrones de valencia.
- **No** = $8n$ (n= número átomos)
- **Nc** = $No - Nv$
- **Nσ** = $2(n-1)$
- **Nπ** = $Nc - Nσ$
 - ◆ $Nπ=0$: la molécula sólo tiene enlaces sencillos
 - ◆ $Nπ>0$: Np electrones implicados en enlaces múltiples
 - ◆ $Nπ<0$: el átomo central amplía su octeto en $Nπ$ 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_4

Estructura de Lewis del SOF_4

- 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) $Nσ = 2(n-1) = 2 \times 5 = 10$
- 6) $Nπ = Nc - Nσ = 8 - 10 = -2$ amplía octeto
- 7) $Nps = (Nv - Nc) = (40 - 10) = 30$ 15 pares solitarios



esqueleto de la molécula SOF_4