

GEOMETRIA 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)

CONCEPTOS BASICOS

- 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

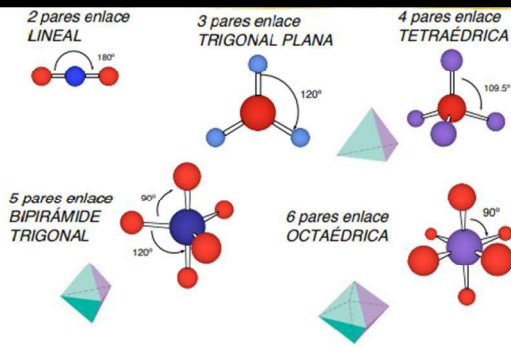
REGLAS DE RPECV

- **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** -Los pares electrónicos se distribuyen alrededor de un átomo central de manera que se minimicen las repulsiones entre ellos.
- 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 ($H-C\equiv N$)
- **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

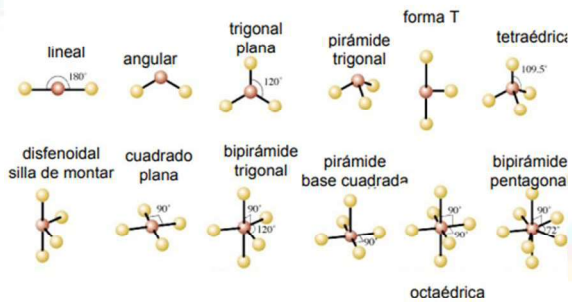
COMO USAR EL MODELO RPECV

- 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
 - $R(PS-PS) > R(PS-PE) > R(PE-PE)$

GEOMETRIAS IDEALES



DENOMINACION DE LAS ESTRUCTURAS SIMPLE



NOTACIÓN



GEOMETRIAS 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 ₂ O, 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 |

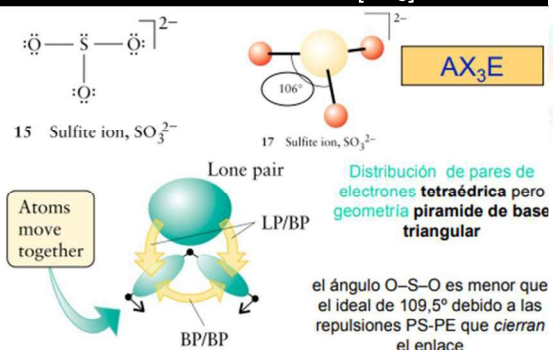
DERIVADAS DEL TETRAEDRO AX_nE_{0-n}

| PS+PE | Distribución | Notación RPECV | Geometría Molecular | Ejemplos |
|-------|--------------|---|---|---|
| 4 | Tetraedro | AX_4 AX_3E AX_2E_2 AXE_3 | Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal | CH ₄ , SiCl ₄ NH ₃ , PCl ₃ H ₂ O, SCl ₂ HF |

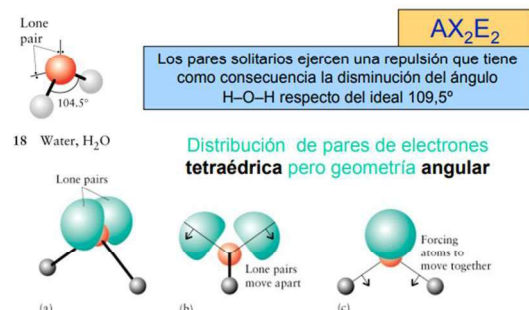
ángulos:
Metano: HCH = 109,5°
Amoníaco: HNH = 106,6°
Agua: HOH = 104,5°

VSEPR notación: (a) AX_4 , (b) AX_3E , (c) AX_2E_2

EFFECTO DE UN PAR SOLITARIO $[SO_3]^{2-}$



DOS PARES SOLITARIOS



DERIVADAS DEL OCTAEDRO: AX_nE_{6-n}

| PS+PE | Distribución | Notación RPECV | Geometría Molecular | Ejemplos |
|-------|--------------|--------------------------------|--|---|
| 6 | Octaedro | AX_6 AX_5E AX_4E_2 | Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana | SF ₆ BrF ₅ XeF ₄ |

SF₆, BrF₅, XeF₄

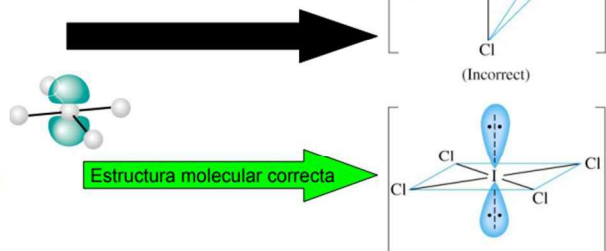
a (FSF) = 90°

a (F_{ec}BrF_{ax}) = 84,9°

a (FSF) = 90°

ESTRUCTURA DE ICL₄ -

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



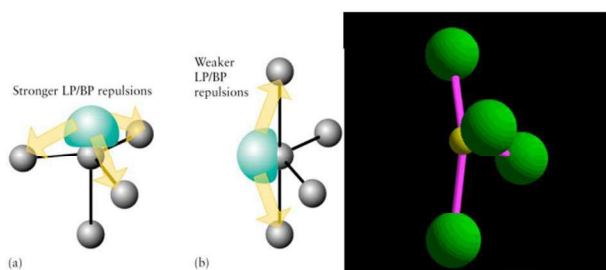
DERIVADAS DE LA BPT: AXNE5-N

| PS+PE | Distribución | Notación RPECV | Geometría Molecular | Ejemplos |
|-------|---------------------|--|--|--|
| 5 | Bipirámide Trigonal | AX ₅ AX ₄ E AX ₃ E ₂ AX ₂ E ₃ | Bipirámide Trigonal Disfenoidal Forma de T Lineal | PCl ₅ , AsF ₅ SF ₄ ClF ₃ XeF ₂ 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°

PAR SOLITARIO EN AX₄E

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

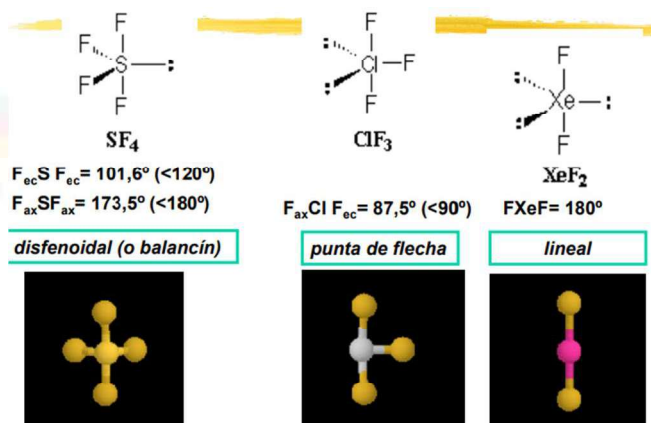
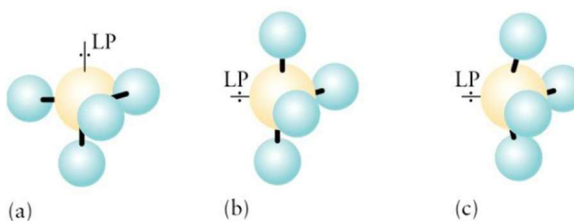


Estructura del SF₄

Disposición axial incorrecta del par solitario (a)

Disposición ecuatorial correcta del par solitario (b)

Efecto distorsionador del par solitario (b)



EFFECTO DE LA DIFERENCIA DE ELECTRONEGATIVIDAD

- **3ª Regla:** efecto de la diferencia de electronegatividad (%) entre el átomo central y los terminales (ligandos)
- El volumen de un par electrónico de enlace disminuye al aumentar la electronegatividad del ligando
- **JUSTIFICACION:** Cuanto mayor sea la \times 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

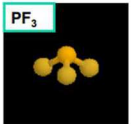
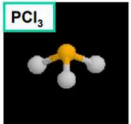
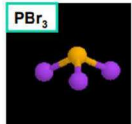
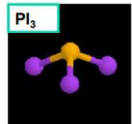
| | PI_3 | PBr_3 | PCl_3 | PF_3 |
|---------------|--------|---------|---------|--------|
| $\chi(X)$ | 2,66 | 2,96 | 3,16 | 3,98 |
| Ángulos X-P-X | 102° | 101,5° | 100,3° | 97,8° |

PI_3

PBr_3

PCl_3

PF_3



- Existen estructuras basadas en la coordinación de mas de seis pares de electrones: IF7 !
- Regla general: Moléculas isoelectrónicas son tambien isoestructurales: "
 - [SO4] 2- , [ClO4]- , [PO4]-3 , CCl4 : tetraédricas "
 - [NO3] - , [CO3]-2: triangular plana "
 - BeCl2, BOCl, CO2, N2O: lineales
 -

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-pyramidal) | 109,5° | NH_3 |
| | tetrahedral | 2 | AX_2E_2 | X-A-X (angular) | 109,5° | H_2O |
| 5 | trigonal-bipyramidal | 0 | AX_5 | X-A-X (trigonal-bipyramidal) | 90°, 120° | PCl_5 |

trigonal-bipyramidal

AX_5E

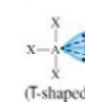
90°, 120° SF_6



trigonal-bipyramidal

AX_5E_2

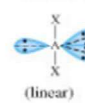
90° ClF_3



trigonal-bipyramidal

AX_5E_3

180° XeF_2



octahedral

AX_6

90° SF_6



octahedral

AX_5E

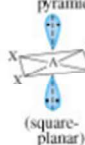
90° BrF_5



octahedral

AX_5E_2

90° XeF_4



(SF_6)



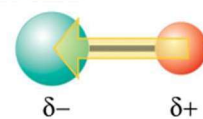
(CH_4)



(PCl_5)

DISTRIBUCIÓN DE CARGAS EN LAS MOLÉCULAS

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



22 Dipole moment

en algunos textos el sentido del momento dipolar es el contrario

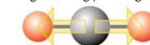
$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$

CALCULO DEL MOMENTO BIPOLAR

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

Moléculas polares

CO₂: molécula apolar. Los momentos dipolares se cancelan



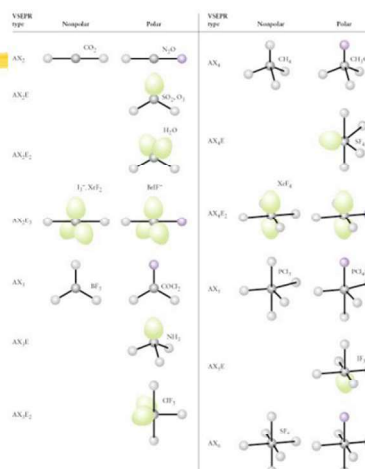
23 Carbon dioxide, CO₂

O₃: molécula polar. Los momentos dipolares no se cancelan



29 Ozone, O₃

CH₄: molécula apolar



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. "

| Tipo interacción | Energía típica (kJ·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 | |

- Son de una intensidad mucho menor que los enlaces covalentes !
- Tipos de fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Wals):

INTERACION ION DIPOLO

- Son más 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 interacción ion dipolo

INTERACION ION DIPOLO

- Un sólido 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 rápidamente con la distancia. !
- Son de mayor intensidad que las fuerzas de dispersión de London

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 DISPERSION

- Evidencias experimentales: "
 - los gases nobles pueden licuarse "
 - muchos compuestos apolares son líquidos !
- ¿Qué mecanismo tienen las moléculas apolares para atraerse entre sí? La fluctuación en la distribución electrónica en dos moléculas vecinas da como resultado momentos eléctricos dipolares (instantáneos) que se atraen entre sí
- 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

• 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 G14 !
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición: " HCl: -85°C " HBr: -67 °C " HI: -35°C
- ¿Cuál de las dos especies isoelectrónicas tiene un mayor punto de ebullición?

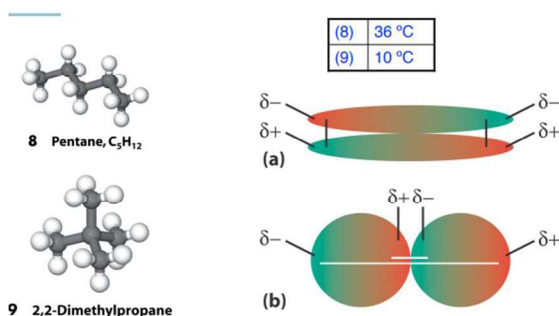


TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

| 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 | — | -78 |
| 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