

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

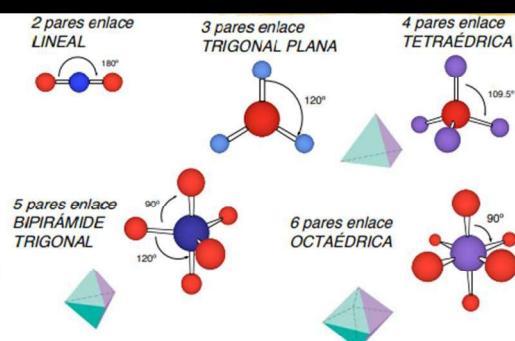
REGLAS DE RPECV

- **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**
- **1ºREGLA** -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 despareado sobre el átomo central (p.e. NO)
 - –un doble (p.e. O=C=O) o un triple enlace (H-C≡N)
- **2ºREGLA**- 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

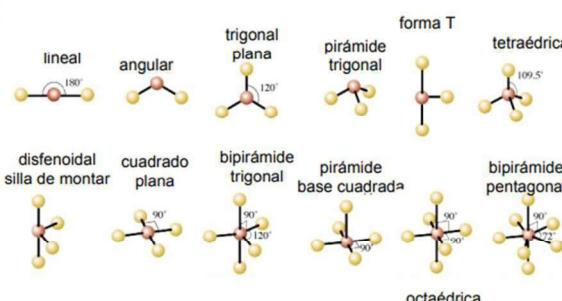
COMO USAR EL MODELO RPECV

- 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



A: átomo central
X: átomos periféricos
E: pares solitarios asociados al átomo central

GEOMETRIAS COMUNES

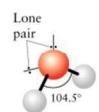
PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
2	Lineal Triángulo equilátero	AX_2	Lineal	BeH_2
3	Tetraedro	AX_3 AX_2E	Trigonal Plana Angular	BCl_3 , $AlCl_3$ $SnCl_2$
4	Bipirámide Trigonal	AX_4 AX_3E AX_2E_2 AXE_3	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Linear	CH_4 , $SiCl_4$ NH_3 , PCl_3 H_2O , SCl_2 HF
5		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	Octaédrico	AX_6 AX_5E AX_4E_2	Octaédrica Pirámide base cuadrada Cuadrada plana	SF_6 BrF_5 XeF_4

DERIVADAS DEL TETRAEDRO AX_nE_{6-n}

PS+PE	Distribución	Notación RPECV	Geometría Molecular	Ejemplos
4	Tetraedro	AX_4 AX_3F AX_2E_2 AXE_3	Tetraédrica Pirámide Trigonal Angular Lineal	CH_4 , $SiCl_4$ NH_3 , PCl_3 H_2O , SCl_2 HF

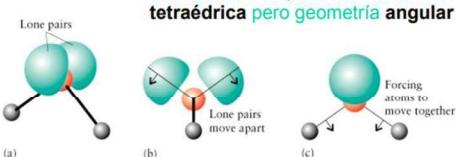
ángulos:
Metano: $HCH = 109,5^\circ$
Amoniaco: $HNH = 106,6^\circ$
Agua: $HOH = 104,5^\circ$

DOS PARES SOLITARIOS

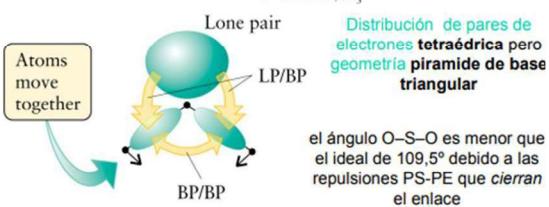
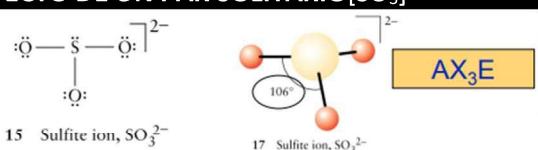


18 Water, H_2O

AX_2E_2
Los pares solitarios ejercen una repulsión que tiene como consecuencia la disminución del ángulo H–O–H respecto del ideal $109,5^\circ$

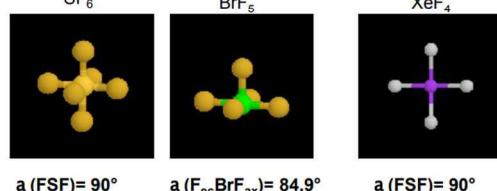


EFEITO DE UN PAR SOLITARIO $[SO_3]^{2-}$



DERIVADAS DEL OCTAEDRO: AX_6E_{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

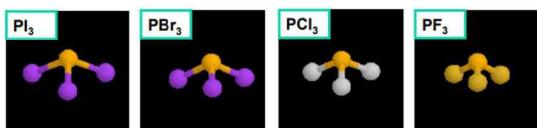


Trihaluros de Fósforo PX_3

$\chi(P)=2,19$

AX_3E

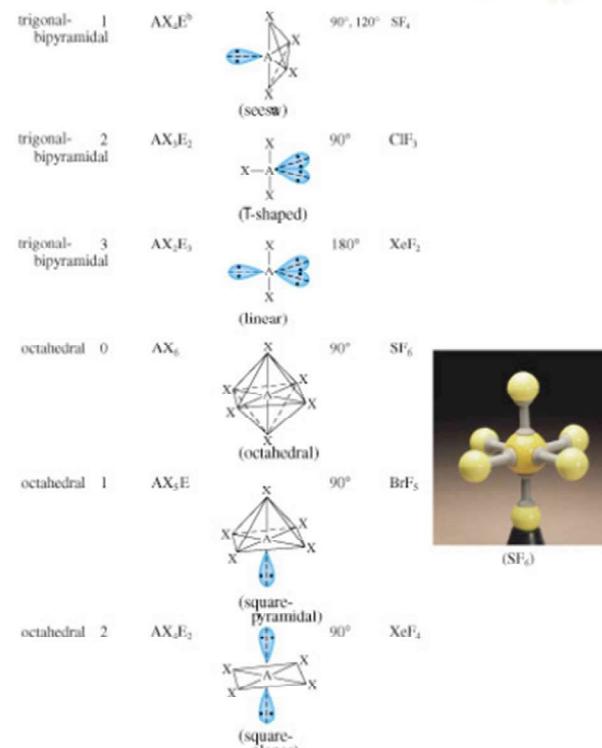
	PI_3	PBr_3	PCl_3	PF_3
$\chi(X)$	2,66	2,96	3,16	3,98
Ángulos X-P-X	102°	101,5°	100,3°	97,8°



- Existen estructuras basadas en la coordinación de mas de seis pares de electrones: IF7 !
- Regla general: Moléculas isoelectrónicas son tambien 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
 -

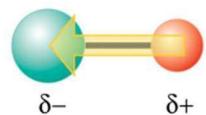
TABLE 11.1 Molecular Geometry as a Function of Electron Group Geometry

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
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°	OH_2
5	trigonal-bipyramidal	0	AX_5	$X-A-X$ (trigonal-bipyramidal)	90°, 120°	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 eléctrostática. !
- Molécula polar: una molécula con un momento dipolar no nulo



22 Dipole moment

en algunos textos
el sentido del momento
dipolar es el contrario

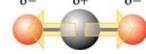
$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$

CALCULO DEL MOMENTO BIPOLAR

- Donde: "
 - q: es la carga en el sitio positivo (SI: Coulombios)
 - r es la distancia entre las cargas (SI: metro) !
- Ejemplo: HCl "
 - q = n·e=n·1.602·10-19 C (n<1)
 - r = 127pm=127·10-12 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

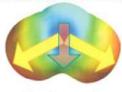
Moléculas polares

CO₂: molécula apolar. Los momentos dipolares se cancelan



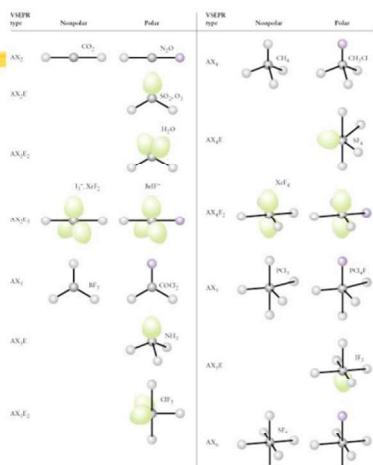
23 Carbon dioxide, CO₂

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 ella debe ser polar	1/r ³
London	< 2	todo tipo de moléculas	1/r ⁶
enlace de hidrógeno	20	moléculas con N, O, F; el vínculo es un atomo 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 alga forman compuestos hidratados: CuSO4·5H2O !
- En agua los iones se hidratan: ejemplo de interacción ion dipolo

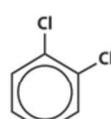
INTERACION ION DIPOLO

- 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

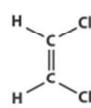


3 p-Dichlorobenzene

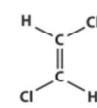


4 o-Dichlorobenzene

(3)	174 °C
(4)	180 °C

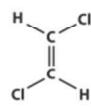


5 cis-Dichloroethene

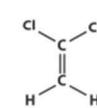


6 trans-Dichloroethene

(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?

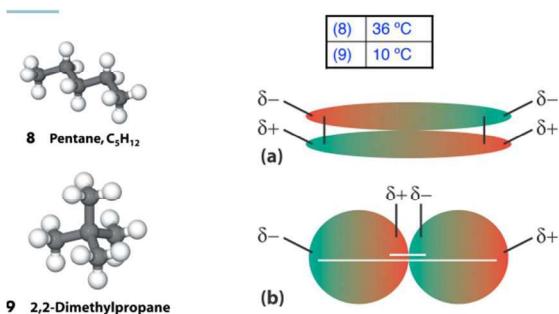


TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

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
Li ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₂ 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 HIDROGENO

- ! 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