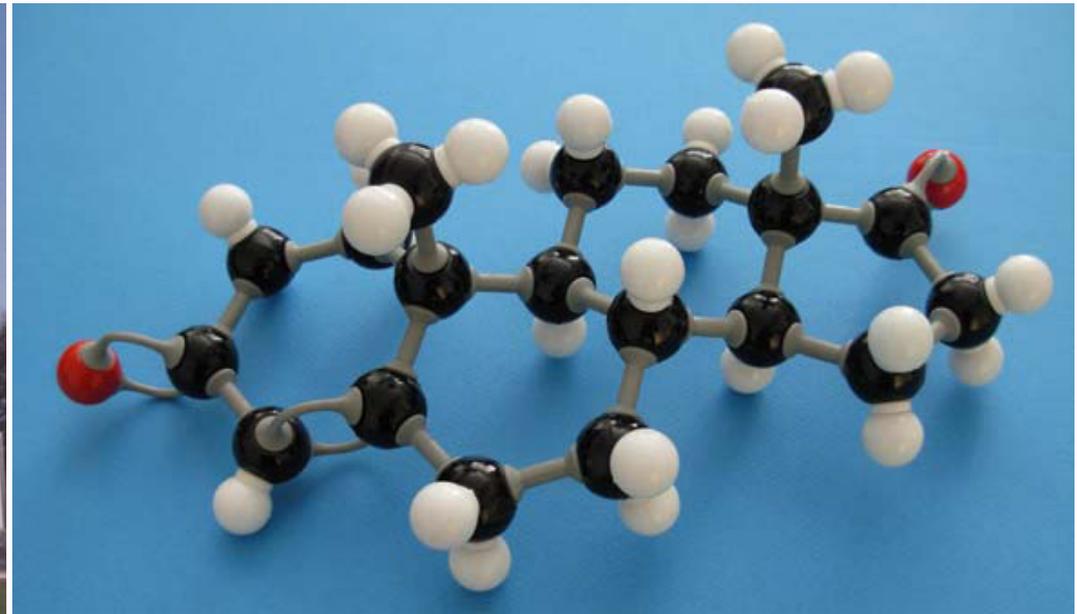


Moléculas poliatómicas



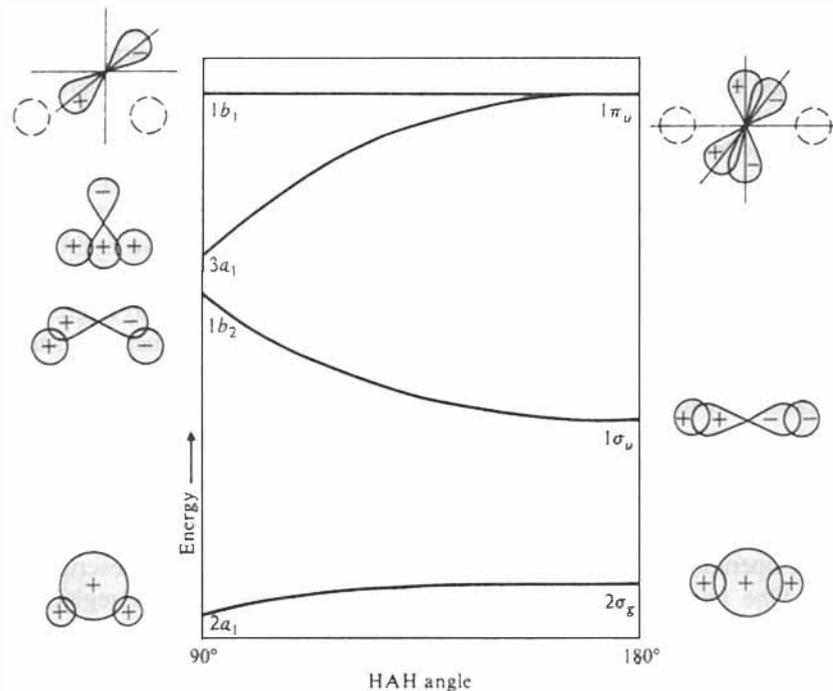
- * Gillespie, R. J., "The Electron-Pair Repulsión Model for Molecular Geometry", *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47/1, 18-23.
- * Gillespie, R. J., "The VSEPR Model Revisited", *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 59-69.
- * Gillespie, R. J., "Electron Domains and the VSEPR Model of Molecular Geometry", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 495-514. (**Apartados 1 y 2**)

- * Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", Oxford University Press, 2001. **Capítulo 4.**
- * Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990. **Capítulo 8.**
- * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999. **Capítulo 5 y 6.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 2.** Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 1.**
- * Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003. **Capítulo 7.**

- * Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2^a Ed., McGraw-Hill, 1991. **Capítulo 3.**
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., (Shriver-Atkins) “*Inorganic Chemistry*”, 4^a Ed., Oxford University Press, 2006. Traducción española de la 4^a Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008. **Capítulo 2.**
- * Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., “*Química general*”, 8^a Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006. **Capítulo 11.**
- * Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 8.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 2.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 2.**
- * DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989. **Capítulo 2.**
- * Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., “*Chemical Bonding and Molecular Geometry*”, Oxford University Press, 2001. **Capítulo 2.**
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4^a Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 6.**

T.O.M.: Diagramas de correlación. Diagramas de Walsh

Estudio similar a las moléculas diatómicas, pero con más átomos, más orbitales.
Diatómicas, energía y distancia de enlace.



Diagramas de Walsh para moléculas AH₂ permiten hacer una mera “estimación” de la geometría.

BeH₂: 4 electrones (1+2+1) lineal

CH₂: 6 electrones (1+4+1) angular

H₂O: 8 electrones (1+6+1) angular

FIGURE 4.22
Walsh diagram for AH₂ molecule, with diagrams of the valence MOs.

Fig - 40

Jolly, W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2^a Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 126.

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 234.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander. J., “Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 174.

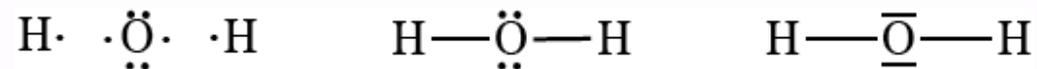


Estructuras de Lewis

Molécula H_2 , los átomos comparten sus 2 electrones (1+1) con lo que cada uno de ellos adquiere la configuración del He.

Lewis formula la “Regla del Octeto”. Gases nobles tienen configuración $ns^2 np^6$, particularmente estable (He “excepción”).

Así, O_2 , el O ($2s^2 2p^4$) tiende a compartir 2 e^- para completar el octeto. Se une a 2 H dando H_2O .



Es la estructura de Lewis de la molécula de agua

Una representación de la distribución de los electrones alrededor de cada uno de los átomos de la molécula, y su disposición como pares de enlace (PE) o como pares solitarios (PS).

Una herramienta muy simple y muy eficaz para el estudio de la geometría y topología molecular, pero sin ninguna implicación directa en la geometría (el agua no es lineal, ni mucho menos).

$$N^{\circ} \text{ Pares} = PE + PS = \frac{\sum e^- (\text{capa de valencia}) - q (\text{con su signo})}{2}$$

* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “Principios y Reacciones”, 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., “Química”, Vol I, Reverté, 1990, pp 359.

<http://www.uhu.es/quimiorg/covalente1.html>



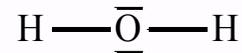
Estructuras de Lewis

Enlaces simples



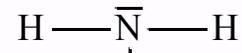
4 Pe

1 PE + 3 PS



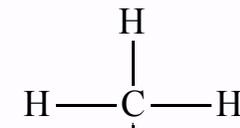
4 Pe

2 PE + 2 PS



H 4 Pe

3 PE + 1 PS



4 Pe

4 PE + 0 PS

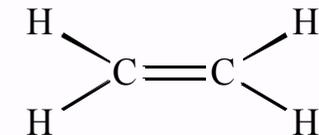
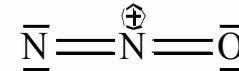
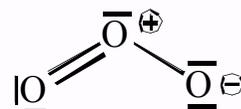
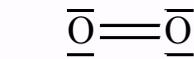
Ninguna información relativa a la posible geometría.

Posteriormente hablaremos de una misma “*estereoquímica*” tetraédrica.

No nos preocupa ni los orbitales atómicos de procedencia de los electrones, ni los posibles orbitales moleculares en que se puedan alojar. **Únicamente** el número y disposición de los pares electrónicos.

Enlaces dobles

Algunas moléculas comparten dos pares de electrones como 2 PE, **dobles enlace**



Enlaces triples

Algunas moléculas comparten tres pares de electrones como 3 PE, **triple enlace**



* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “Principios y Reacciones”, 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

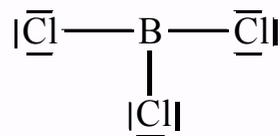
* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., “Química”, Vol I, Reverté, 1990, pp 359.



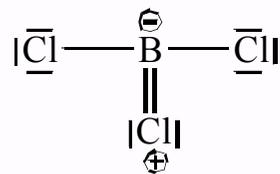
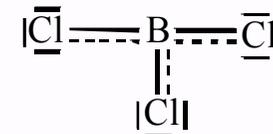
Estructuras de Lewis

Unicidad de las estructuras de Lewis

Moléculas descritas por varias estructuras de Lewis distintas, todas con el mismo número de pares y el mismo número de electrones. Decidir cual o cuales son las más fiables para predecir las propiedades.



Resonancia



Para casa

Estructuras de Lewis para
el anión "Nitrato"
 NO_3^-

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

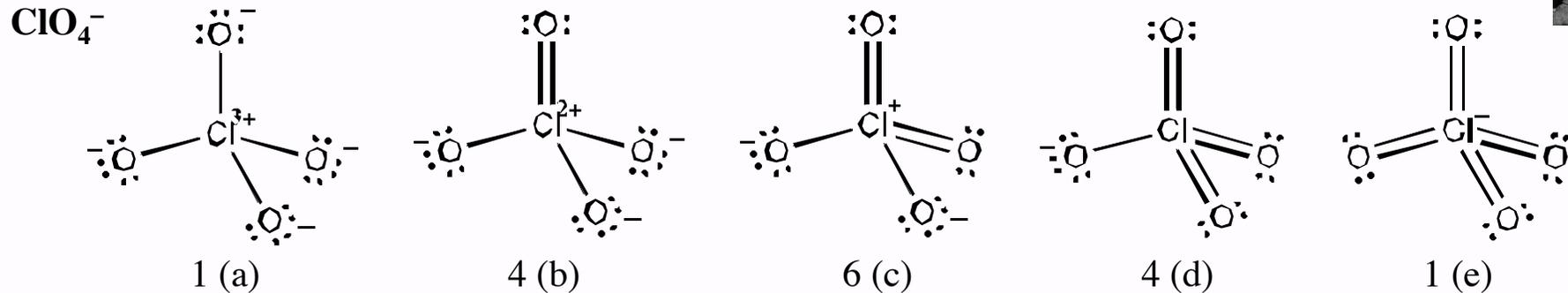
* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 359.



Estructuras de Lewis

Reglas para escribir estructuras de Lewis



1º) Determinar la fórmula estequiométrica, el átomo central (suele ser el más electropositivo) y la conectividad.

2º) Determinar el número total de electrones de la molécula.

$$\text{N}^\circ \text{Pe} = \frac{\sum e^- (\text{capas de valencia}) - q (\text{con su signo})}{2} = \frac{1 \cdot 7 + 4 \cdot 6 - (-1)}{2} = 16$$

3º) Establecer 1 PE entre el átomo central y cada uno de los periféricos: conectividad mínima.

4º) Completar los octetos de los átomos periféricos con PS. Si sobran pares, se le colocan al central. Colocar la carga formal caso de aparecer.

5º) Escribir formas alternativas moviendo PS y PE, generando dobles enlaces y cargas formales (formas resonantes).

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

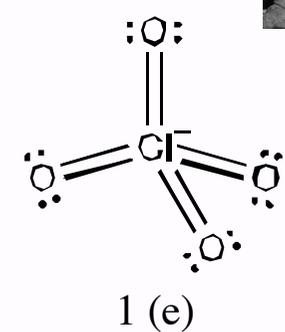
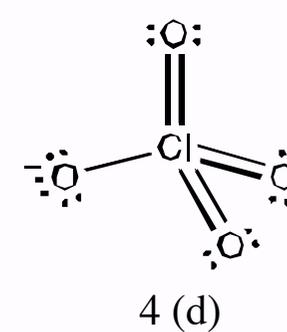
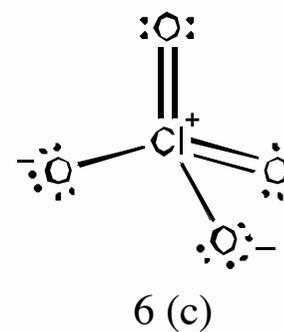
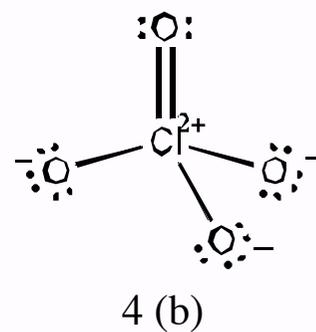
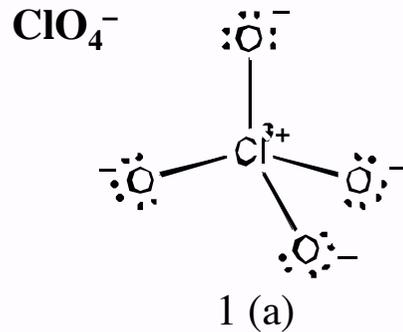
* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 359.



Estructuras de Lewis

Reglas para escribir estructuras de Lewis



Concepto de carga formal

PS, los dos electrones le corresponden al átomo
PE, sólo le corresponde uno de los dos electrones

$$q = e^- \text{ de la capa de valencia} - (\text{PE}/2 + \text{PS})$$

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

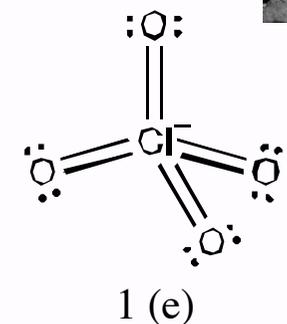
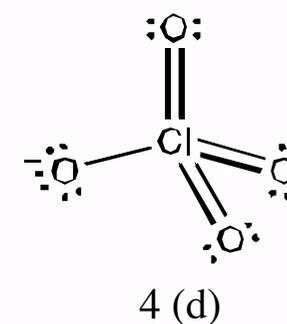
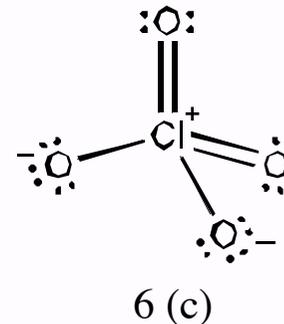
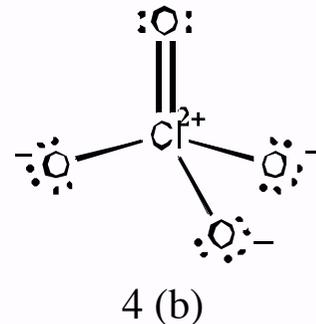
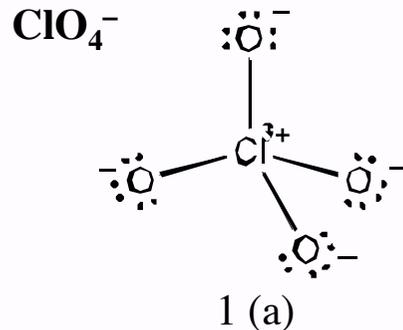
* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 359.



Estructuras de Lewis

Reglas para escribir estructuras de Lewis



Consideraciones / selección

Cargas acorde a la EN de los átomos:

Carga “+” al más electropositivo y carga “-” al más electronegativo.

(a) (b) y (c) descartadas, (d) mejor que (e).

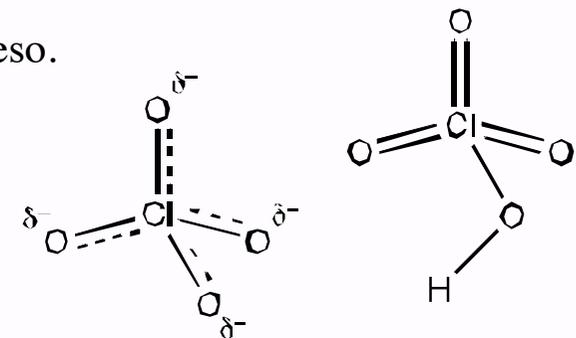
Cargas formales elevadas, concentración de cargas, tienen poco peso.

(a) y (b) descartadas.

En general se prefieren estructuras con cargas formales 0, ±1.

En un sólido la carga eléctrica se concentra en la superficie.

(d) mejor que (c) o (e)



(d) Resonancia de cuatro estructuras de Lewis para dar el Híbrido de Resonancia.

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 100.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 55.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “Principios y Reacciones”, 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 177

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., “Química”, Vol I, Reverté, 1990, pp 359.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion theory

Presentada en el 154th Meeting of the American Chemical Society, en Chicago, Illinois, 1967.

Desarrollada:

Gillespie, R. J., "The Electron-Pair Repulsion Model for Molecular Geometry", *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47/1, 18-23.

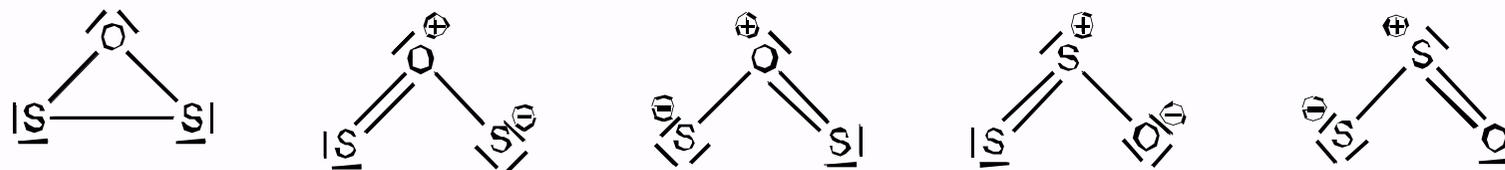
Gillespie, R. J., "The VSEPR Model Revisited", *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 59-69.

Gillespie, R. J., "Electron Domains and the VSEPR Model of Molecular Geometry", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 495-514.



Predicción de la Topología Molecular

S₂O



Descripción de una estructura molecular, dos etapas:

- 1) Establecer que átomos están unidos y con cuales (establecer la conectividad).
- 2) Especificar distancias y ángulos de enlace, así como disposición espacial.

Procedimiento

- 1) Escribir las estructuras de Lewis posibles.
- 2) Descartar aquellas que sean menos probables según las reglas de selección hasta que sólo quede una.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 111.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 48.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4^a Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 186

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 339.

* Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", Oxford University Press, 2001, pp 84.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2^a Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 77.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion theory

Presentada en el 154th Meeting of the American Chemical Society, en Chicago, Illinois, 1967.

Desarrollada:

Gillespie, R. J., "The Electron-Pair Repulsion Model for Molecular Geometry", *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47/1, 18-23.

Gillespie, R. J., "The VSEPR Model Revisited", *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 59-69.

Gillespie, R. J., "Electron Domains and the VSEPR Model of Molecular Geometry", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 495-514.



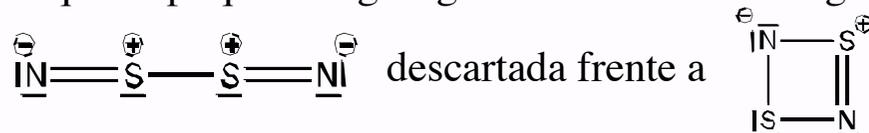
Reglas

1) Descartar las estructuras que no satisfacen la regla del octeto.



2) Descartar estructuras con anillos de tres eslabones (salvo excepciones).

3) Descartar aquellas que impliquen cargas iguales en átomos contiguos (incluida concentración).



4) Descartar aquellas que coloquen cargas contrarias a la electronegatividad.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 111.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 48.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4^a Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 186

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 339.

* Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", Oxford University Press, 2001, pp 84.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2^a Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 77.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Esquema simple, pero remarcadamente preciso para predecir estructuras moleculares de los elementos representativos.

El ordenamiento espacial de los enlaces de un átomo está fuertemente relacionado con lo que llamaremos “*número total de coordinación*” del átomo central (NC)

$$NC = \frac{N^{\circ} e^{-} \text{ (capa de valencia)} + N^{\circ} \text{ ligandos} - q \text{ (con su signo)}}{2} = PS + PE$$

$$H_2O \longrightarrow (6+2)/2 = 8/2 = 4 = 2 PE + 2 PS$$

$$NH_3 \longrightarrow (5+3)/2 = 8/2 = 4 = 3 PE + 1 PS$$

El total de PE + PS se coloca en los vértices de un poliedro regular (tridimensional) con tantos vértices como pares electrónicos tengamos que alojar. Ordenamiento energéticamente favorecido por minimizar las *repulsiones entre pares de electrones de la capa de valencia*.

$$PS/PS > PS/PE > PE/PE$$

Preferentemente a 90°

- * Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 111**.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 48**.
- * Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “*Principios y Reacciones*”, 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, **pp 186**
- * Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., “*Química*”, Vol I, Reverté, 1990, **pp 339**.
- * Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., “*Chemical Bonding and Molecular Geometry*”, Oxford University Press, 2001, **pp 84**.
- * Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, **pp 77**.

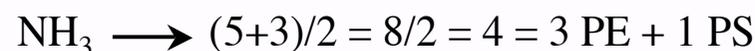
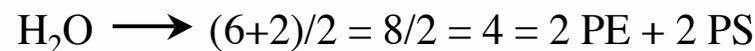
Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

Esquema simple, pero remarcadamente preciso para predecir estructuras moleculares de los elementos representativos.



El ordenamiento espacial de los enlaces de un átomo está fuertemente relacionado con lo que llamaremos “*número total de coordinación*” del átomo central (NC)

$$NC = \frac{N^{\circ} e^{-} \text{ (capa de valencia)} + N^{\circ} \text{ ligandos} - q \text{ (con su signo)}}{2} = PS + PE$$



NC	Disposición espacial	Angulo	Hibridación
2	lineal	180°	sp
3	plano trigonal	120°	sp ²
4	tetraédrica	109,5°	sp ³
5	bipirámide trigonal	90, 120, 180	sp ³ d
6	octaédrica	90, 180	sp ³ d ²

Fig - 41
Fig - 31-32

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 111**.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 48**.

* Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “*Principios y Reacciones*”, 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, **pp 186**

* Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., “*Química*”, Vol I, Reverté, 1990, **pp 339**.

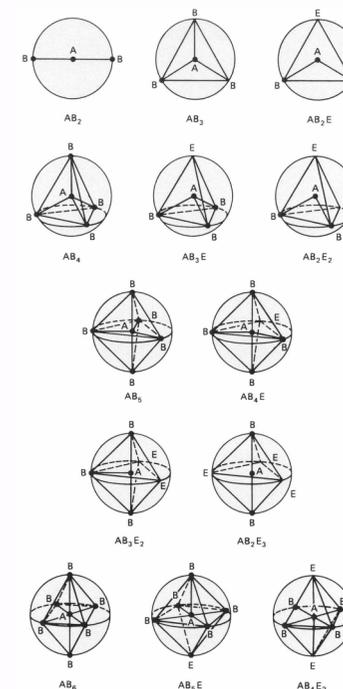
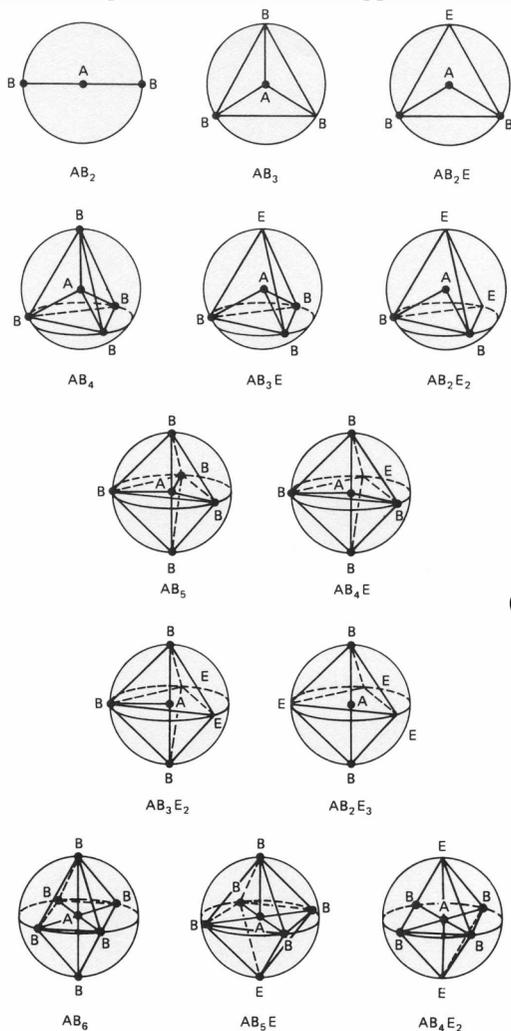
* Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., “*Chemical Bonding and Molecular Geometry*”, Oxford University Press, 2001, **pp 84**.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, **pp 77**.



Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 306.



Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", Oxford University Press, 2001, pp 95.

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 340, 350.

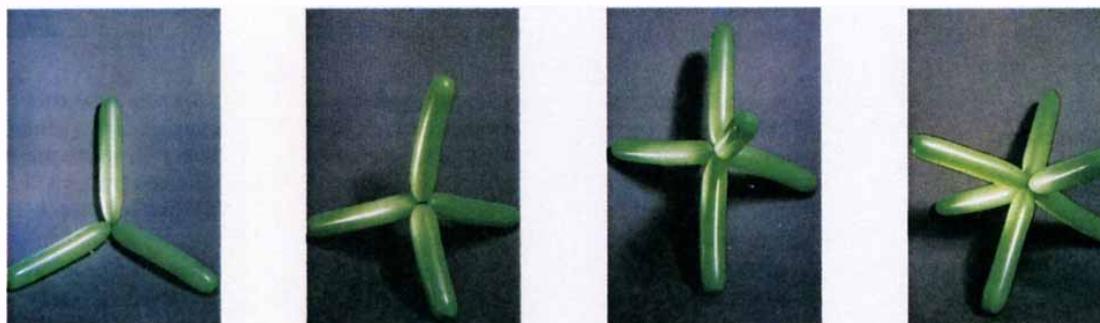
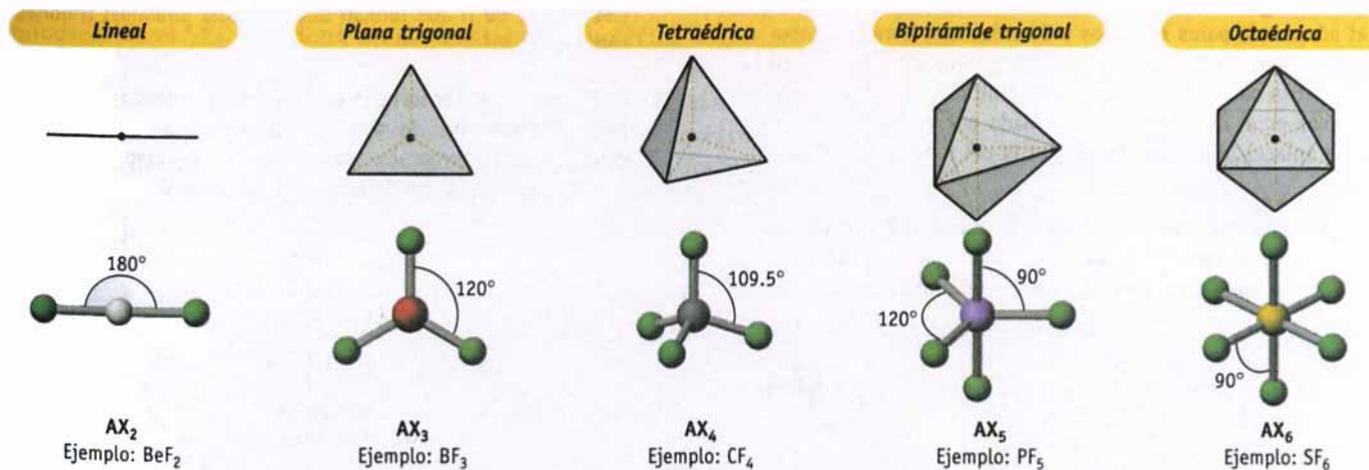
Gillespie, R. J., "The Electron-Pair Repulsion Model for Molecular Geometry", *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47/1, 18-23.

Figura 6-5 Geometrías idealizadas predichas para distribuciones de dos hasta seis pares de electrones alrededor de un átomo central A (E = par de electrones solitario). [R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **47**, 18 (1970), Fig. 1.]

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 359.

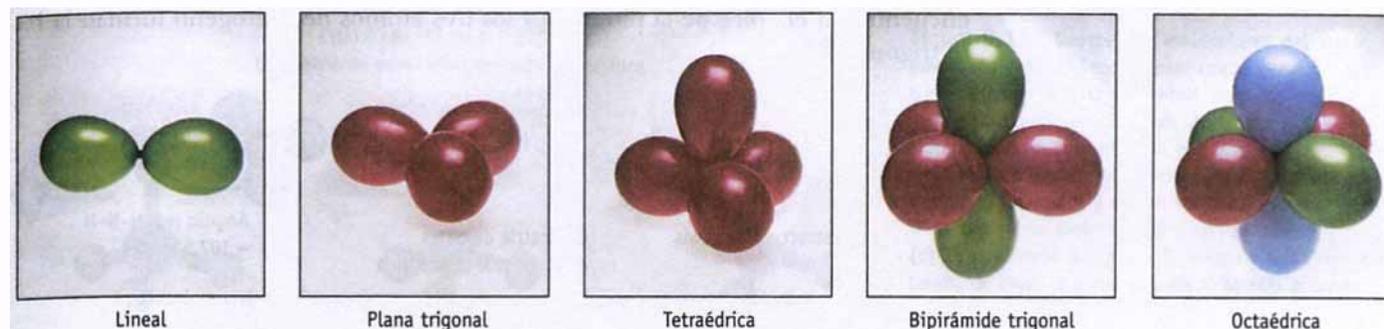
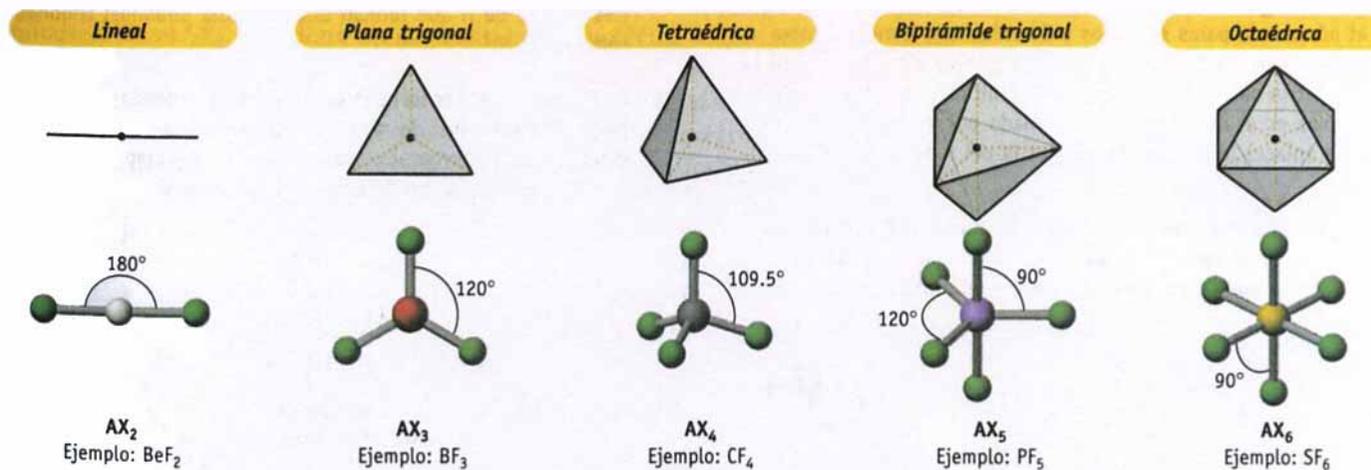


Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 348.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 359.



Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 342.

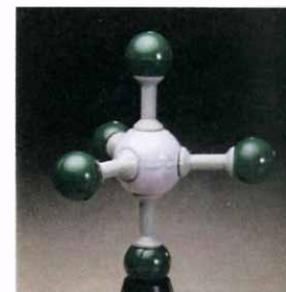
Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Tipo de especie	Orientación de los pares de electrones	Ángulos de enlace predichos	Ejemplo	Modelo de bolas y barras
AX_2	Lineal	180°	BeF_2	
AX_3	Trigonal plana	120°	BF_3	
AX_4	Tetraédrica	$109,5^\circ$	CH_4	
AX_5	Bipiramidal trigonal	90° 120° 180°	PF_5	
AX_6	Octaédrica	90° 180°	SF_6	

AX_2
Lineal

AX_3 / AX_2E
Plano trigonal / Angular



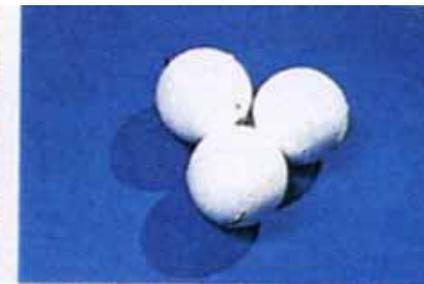
Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., "Química general", 8ª Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006, pp 413.

Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 189.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



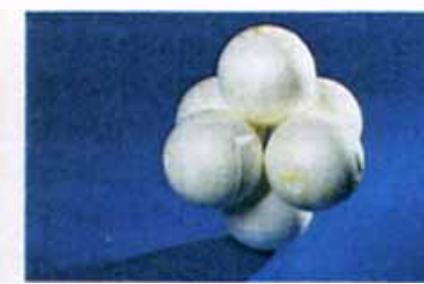
Dos esferas tienen una disposición lineal



Tres esferas adoptan una ordenación trigonal



Cuatro esferas se disponen tetraédricamente



Cinco esferas adoptan disposición bipiramidal trigonal
Seis esferas adoptan una disposición octaédrica

- * Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 342.
- * Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", Oxford University Press, 2001, pp 90.
- * Gillespie, R. J., "The VSEPR Model Revisited", *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 59-69.
- * Gillespie, R. J., "Electron Domains and the VSEPR Model of Molecular Geometry", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 495-514

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

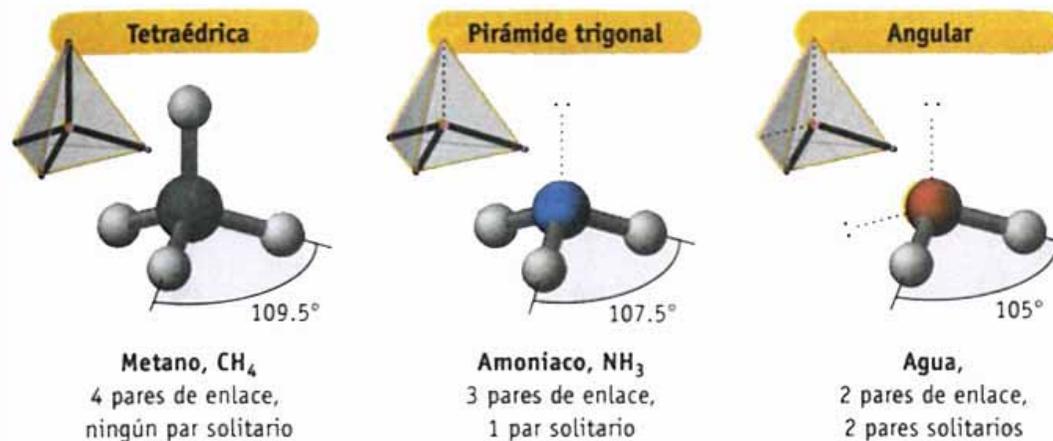


Tetraédrica / Pirámide trigonal / Angular

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 361.



CUATRO PARES DE ELECTRONES
Geometría de pares electrónicos = tetraédrica



Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 346.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR

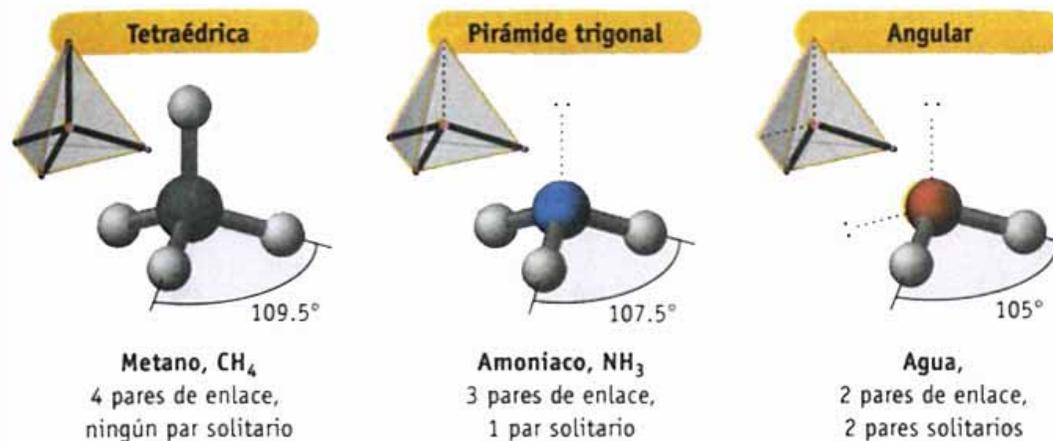


Tetraédrica / Pirámide trigonal / Angular

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 361.



CUATRO PARES DE ELECTRONES
Geometría de pares electrónicos = tetraédrica



Molécula	Angulo	Molécula	Angulo
NH_3	107°	H_2O	104,5°
PH_3	93,3°	H_2S	92,2°
AsH_3	91,5°	H_2Se	91,0°
SbH_3	91,3	H_2Te	89,5

Molécula	Angulo	Molécula	Angulo
NH_3	107°	H_2O	104,5°
NF_3	102°	OF_2	102,0°

Para casa

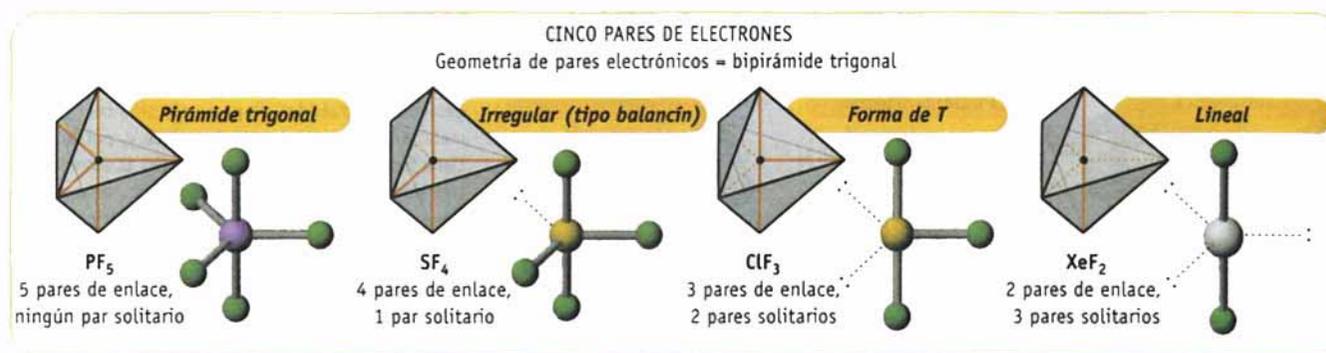
Justificar las variaciones de ángulos indicados en estas tablas

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Bipirámide trigonal / disfenoidal / en T / lineal

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 362.



Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 193.

Tipo de molécula	Estructura	Descripción
AX_5		Bipirámide triangular
AX_4E		Tetraedro deformado (balancín)

PS/PS	0	0
PS/PE	2	3
PE/PE	4	3

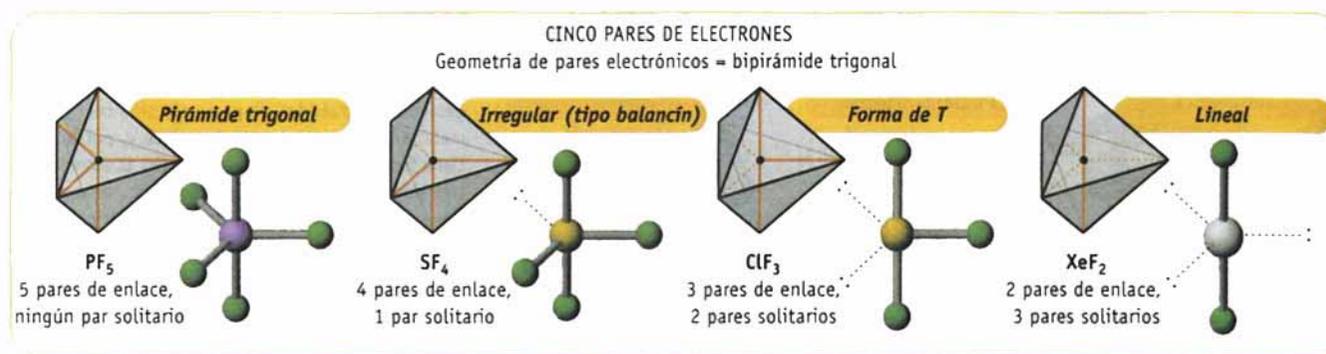
Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



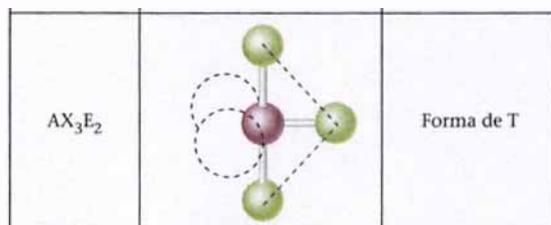
Bipirámide trigonal / disfenoidal / en T / lineal



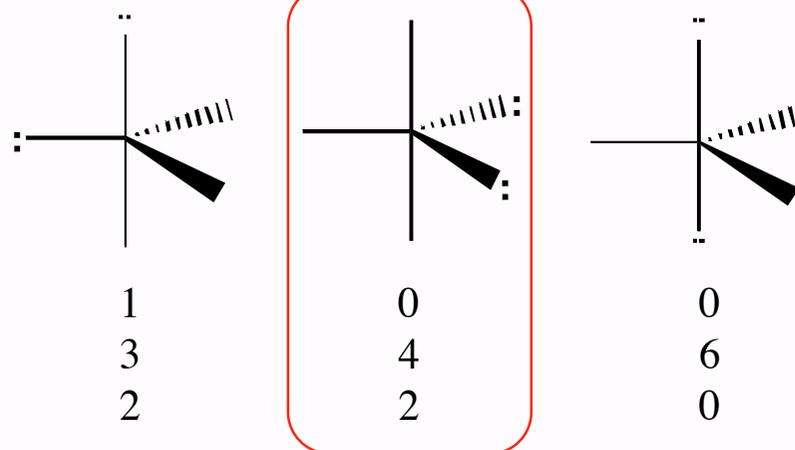
Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 362.



Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 193.



PS/PS
PS/PE
PE/PE



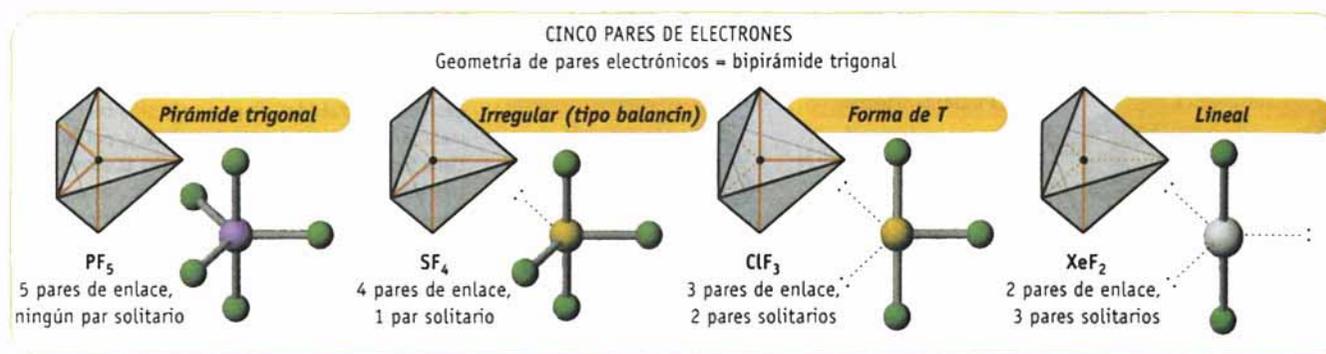
Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



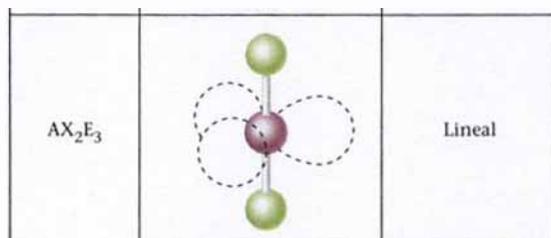
Bipirámide trigonal / disfenoidal / en T / lineal



Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 362.



Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 193.



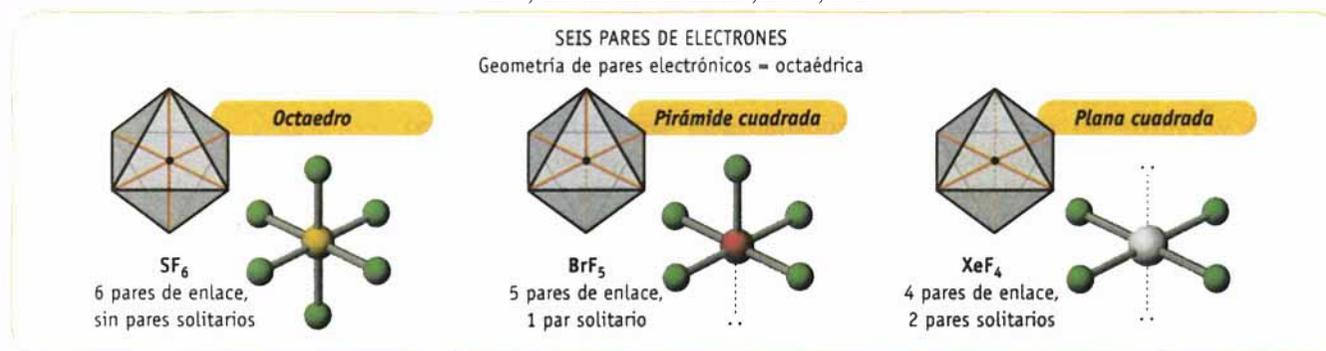
PS/PS	2	2	0
PS/PE	3	4	6
PE/PE	1	0	0

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Octaédrica / pirámide tetragonal / plano cuadrada

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., "Química y Reactividad Química", 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, 362.



AX_6		Octaédrica
AX_5E		Pirámide cuadrada
AX_4E_2		Plana cuadrada

Para casa

Las repulsiones entre pares que dan lugar a las geometrías resultantes, lo pensáis vosotros en casa, y me lo contáis.

Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 193.

Modelo de Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia VSEPR



Unicamente enlaces sencillos:

$$NC = \frac{N^{\circ} e^{-} (\text{capa de valencia}) + N^{\circ} \text{ ligandos} - q (\text{con su signo})}{2} = PS + PE$$

Si existen enlaces dobles hay que calcularlo por separado:

$$PS = \frac{N^{\circ} e^{-} (\text{capa de valencia}) - \text{Estado de Oxidación}}{2} = PS$$

N° de ligandos = N° enlaces σ = PE

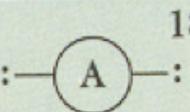
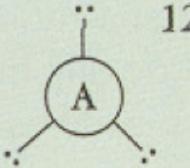
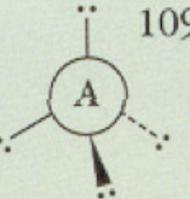
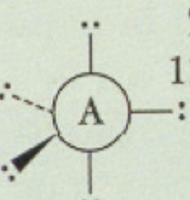
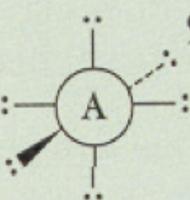
} N° OH = Hibrid. = Estereoquímica

Aplicar Resonancia / Híbrido de Resonancia

Para casa

**Cuestionarios y actividades programadas.
Consulta en la plataforma.**

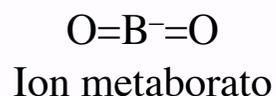
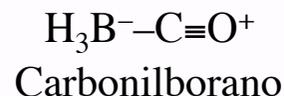
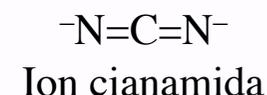
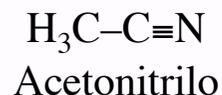
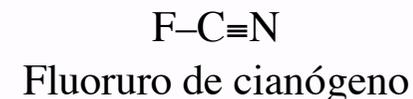
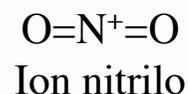
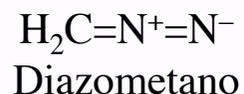
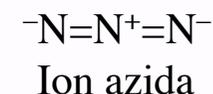
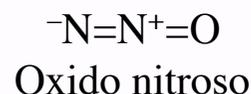
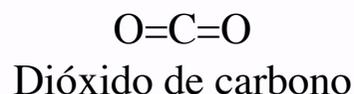
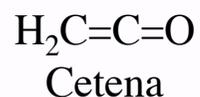
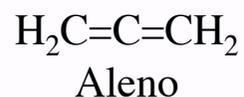


Pares de e ⁻ de A	Distribución de los pares	Tipo de molécula	Geometría molecular	Ejemplos
2	 180°	AX ₂	Lineal	BeH ₂ , BeF ₂
3	 120°	AX ₃	Triangular	BF ₃
4	 109,5°	AX ₄ AX ₃ E AX ₂ E ₂ AXE ₃	Tetraédrica Piramidal Angular Lineal	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SiF ₄ , CCl ₄ NH ₃ , H ₃ O ⁺ , PCl ₃ , AsCl ₃ H ₂ O, F ₂ O, SCl ₂ HF, F ₂ , HCl, Cl ₂
5	 90° 120°	AX ₅	Bipirámide triangular	PCl ₅
6	 90°	AX ₆	Octaédrica	SF ₆

Principio Isoelectrónico

Moléculas con el mismo número de electrones y átomos pesados, tienen estructuras electrónicas similares, geometrías similares y propiedades químicas similares.

Moléculas e iones de 3 átomos pesados y 22 electrones totales:



* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 48.

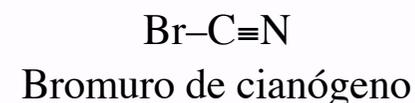
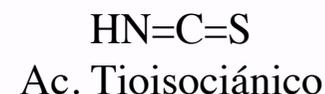
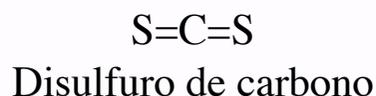
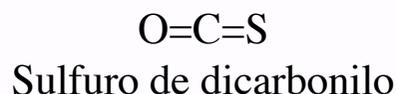
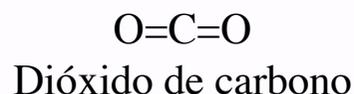
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 74.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006, pp 43.

Principio Isoelectrónico

Moléculas con el mismo número de electrones y átomos pesados, tienen estructuras electrónicas similares, geometrías similares y propiedades químicas similares.

Moléculas e iones de 3 átomos pesados y 22 electrones totales, de los que 16 son de valencia:



Todas estas especies tienen en común un esqueleto de átomos pesados lineal (180°) y valores similares de sus frecuencias vibracionales.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 48.

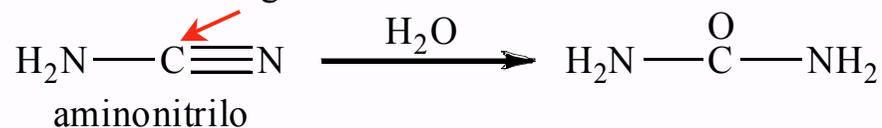
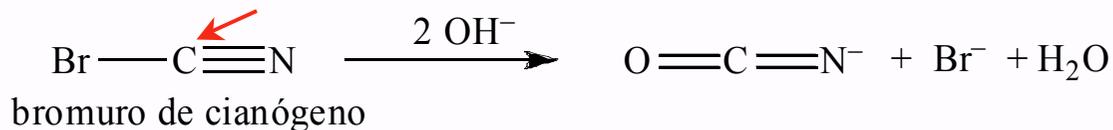
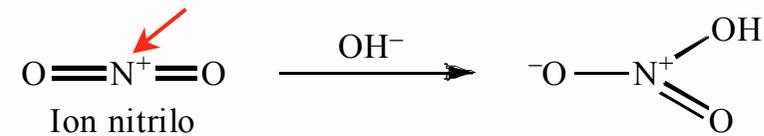
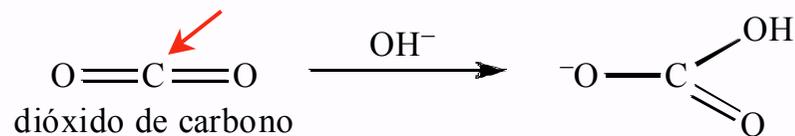
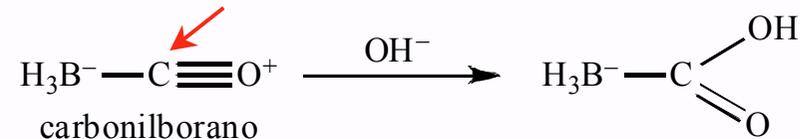
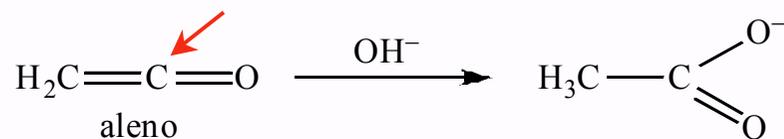
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 74.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006, pp 43.

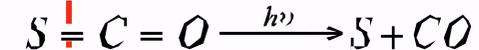
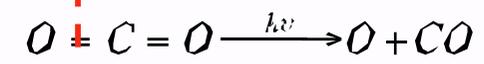
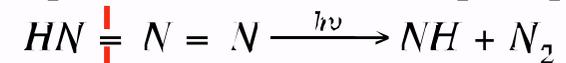
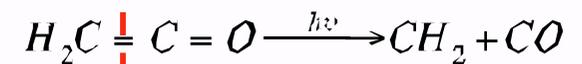
Principio Isoelectrónico

Moléculas con el mismo número de electrones y átomos pesados, tienen estructuras electrónicas similares, geometrías similares y propiedades químicas similares.

Muchas de estas especies sufren reacciones análogas frente a un mismo reactivo. Bases de Lewis como el $(\text{OH})^-$ o el H_2O atacan a la molécula en el átomo central:



Se fragmentan de modo similar por irradiación UV:



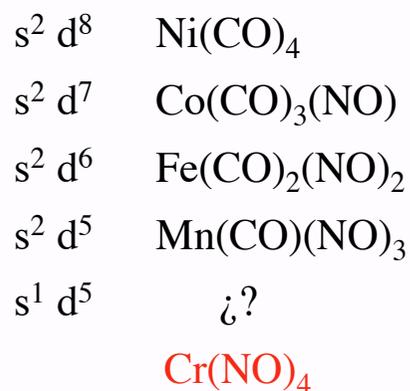
* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 48.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 74.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006, pp 43.

Principio Isoelectrónico

La existencia de análogos isoelectrónicos de un compuesto desconocido, puede servir de estímulo para su primera síntesis. En 1971 se conocen (CO - η^2) (NO - η^3)



Cr(NO)₄ preparado por fotólisis
de Cr(CO)₆ en presencia de NO

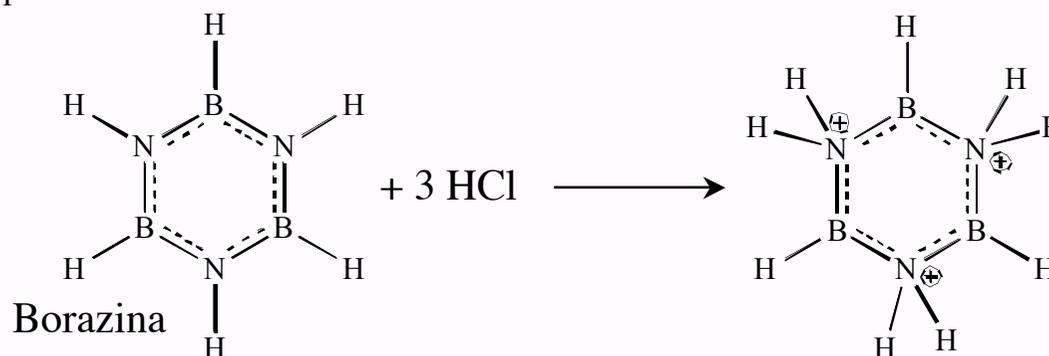
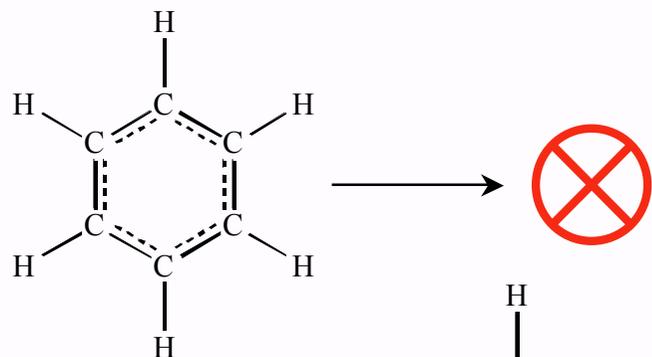
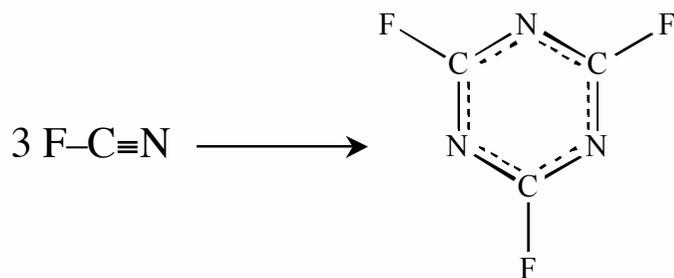
* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 48.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 74.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006, pp 43.

Principio Isoelectrónico

Tiene sus limitaciones



* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 48.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 74.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", Traducción española de la 2ª Ed. "Química Inorgánica", Pearson Prentice Hall, 2006, pp 43.

Propiedades Moleculares Fortaleza y distancia de enlace

Solapamiento de dos orbitales atómicos, $s > 0$ enlazante
 $s < 0$ antienlazante

Cuanto más corta sea la distancia del enlace químico, mayor será el carácter “s” de los orbitales híbridos que lo generan.

	d(C–H)	Hibridación	% s
H–C≡C–H	1,057 Å	sp	50 %
H ₂ C=CH ₂	1,079 Å	sp ²	33 %
CH ₄	1,094 Å	sp ³	25 %

$d(\text{C}\equiv\text{C}) < d(\text{C}=\text{C}) < d(\text{C}-\text{C})$
OE ↑, fortaleza ↑, distancia ↓

Fortaleza de enlace - Espectroscopía I.R.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = constante de elasticidad de Hooke (F = -kx)

μ = masa reducida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “Inorganic Chemistry”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “Química Inorgánica”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Fortaleza y distancia de enlace

Enlace	k	μ	$\sqrt{\frac{k}{\mu}}$	$\bar{\nu}$
C–N	5,3	6,46	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C=N	10,5	6,46	1,27	$\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$
C≡N	17,2	6,46	1,63	$\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$
C–N	5,3	6,46	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C–C	5	6,0	0,91	$\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
C–H	5	0,941	2,30	$\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$

k ↑, ν ↑, fortaleza ↑

OE ↑, fortaleza ↑

m ↓, μ ↓, ν ↑, fortaleza ↑

Fortaleza de enlace - Espectroscopía I.R.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = constante de elasticidad de Hooke (F = -kx)

μ = masa reducida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

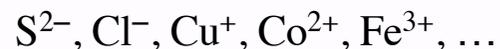
Propiedades Moleculares Valencia y Estado de Oxidación

“*valencia*” 1850, capacidad de combinación de un elemento. Hablamos de Na^+ , valencia 1.

“*valencia*” actualmente, como adjetivo, *asociado al enlace químico*. Hablamos de electrones de valencia, capa de valencia.

Estado de oxidación, para describir los cambios sufridos en procesos Red-Ox.

Para sustancias monoatómicas se define como el número atómico del átomo menos el número de electrones no compartidos, es decir, *la carga formal*.



Para moléculas (NO) requiere conocer en detalle la distribución electrónica *exacta*, imposible.

“NO”, O(-II) no implica que tenga 10 de los 15 e^- .

Estado de oxidación, arbitrario. Reglas:

- 1) Estado Oxidación elementos, formas alotrópicas, **0**.
- 2) Estado Oxidación Oxígeno, “**-2**”, salvo O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- .
- 3) Estado Oxidación Hidrógeno, “**+1**”, salvo hidruros “**-1**”.
- 4) Estado Oxidación del resto de los átomos, tal que la suma algebraica de los estados de oxidación sea igual a la carga neta del ión o molécula en su conjunto: SO_4^{2-} , NO_3^- .

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

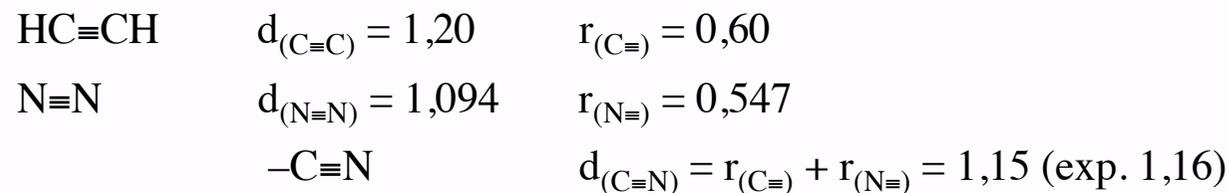
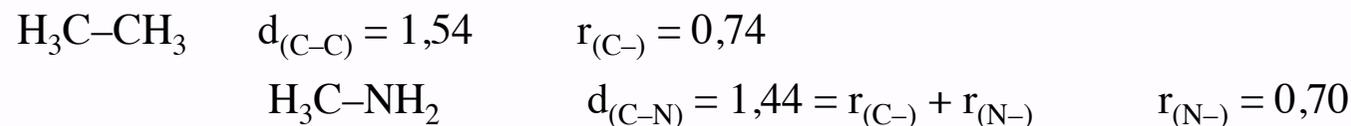
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes



Experimentalmente $r_{(F)} = d/2$ $d_{(AB)} = r_{(A)} + r_{(B)}$



* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

Existen “*anomalías*” que debemos ser capaces de interpretar

* *Por impedimento estérico*

$r_{(C)}$ en $CF_4 < r_{(C)}$ en Cl_4 sustituyentes voluminosos con mayor requerimiento estérico, radio del átomo central “*aparentemente*” mayor.

$r_{(A)}$ en AH anormalmente corto H puede penetrar más en la nube electrónica, no sufre repulsiones interelectrónicas.

$r_{(N-)} = 0,70$ H_2N-NH_2 $d(N-N) = r_{(N-)} + r_{(N-)} = 1,40$ (exp. 1,46)
mayor de lo esperado, repulsión PS(N)/PS(N)

* *Por diferencia de EN*

A mayor diferencia de electronegatividades, mayor acortamiento de la distancia.

Schomaker y Stevenson sugieren el siguiente cálculo:

$$r_{(AB)} = r_{(A)} + r_{(B)} - 9 \Delta\chi_{(AB)} \quad \Delta\chi_{(AB)} = \text{diferencia de electronegatividades}$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “*Modern Inorganic Chemistry*”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

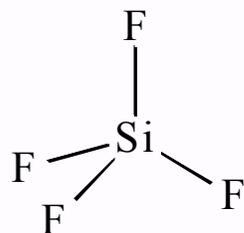
Existen “anomalías” que debemos ser capaces de interpretar

* Por energía de resonancia iónica

A mayor diferencia de electronegatividades mayor contribución de la formas iónicas, estabilización por la energía de resonancia iónica, acortamiento.

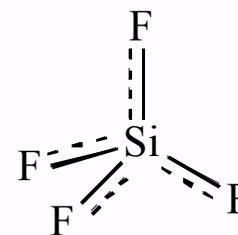
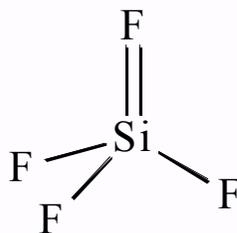
Efecto más acusado al aumentar el número de sustituyentes electronegativos.

	d(C-F) (pm)
CH ₃ F	139,1
CH ₂ F ₂	135,8
CHF ₃	133,2
CF ₄	132,3



$$r_{(\text{Si})} + r_{(\text{F})} = 1,81$$

$$d_{(\text{Si-F})} = 1,54$$



$$\text{OE} = 5/4 > 1$$

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “Inorganic Chemistry”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “Química Inorgánica”, Ed. Reverté, 1979, pp 130.

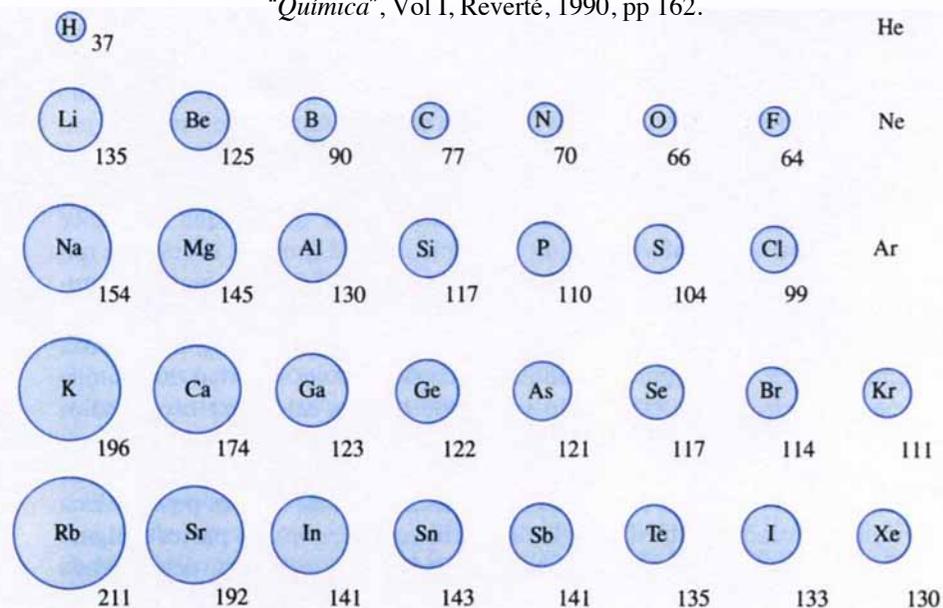
* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Radios Covalentes

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A.,
"Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 162.

Figura 4.7 Radios covalentes.
Los tamaños de los átomos aumentan generalmente al descender en un grupo y disminuyen de izquierda a derecha dentro de un período. Los radios están expresados en picómetros. No se dan valores para el He, Ne y Ar porque no se conoce ningún compuesto de estos elementos.

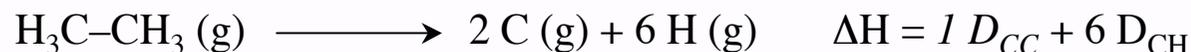
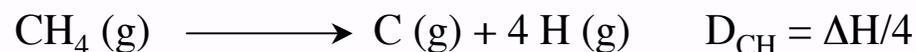
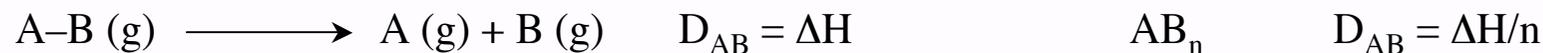


* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Energía de Enlace/Disociación



Valores promedio

$$E_{C \equiv C} > E_{C=C} > E_{C-C}$$

$$\sigma + \pi + \pi \quad \sigma + \pi \quad \sigma$$

$$E_{\sigma} > E_{\pi}$$

I-I	Enlace covalente	fuerte
I ₂ ·····I ₂	Van der Waals	débil

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - μ

Gillespie, R. J.; Humphreys, D. A.; Baird, N. C.; Robinson, E. A., "Química", Vol I, Reverté, 1990, pp 373.

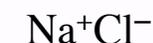
DeKock, R. L.; Gray, H. B., "Chemical Structure and Bonding", University Science Books, 1989, pp 123.

Masterton, W. L.; Hurley, C. N., "Principios y Reacciones", 4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 195.

Hemos visto "covalente puro"



Veremos "iónico puro"



Cargas iguales y opuestas (δ) separadas una distancia (l), constituyen un dipolo, generando un momento dipolar $\mu = \delta \cdot l$.

Magnitud vectorial $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{l}$

$\delta = 1 e^- = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ uee}$
 $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$

$\mu = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ uee} \cdot \text{cm} = 1 \text{ D (Debye)}$

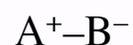
Covalene puro



$\delta = 0$

$\mu = 0$

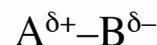
Iónico puro



$\delta = 1$

$\mu_{th} \quad 100 \% \text{ C.I.}$

Compuesto



δ

$\mu_{exp} \quad \% \text{ C.I.}$

$\% \text{ C.I.} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} \cdot 100$

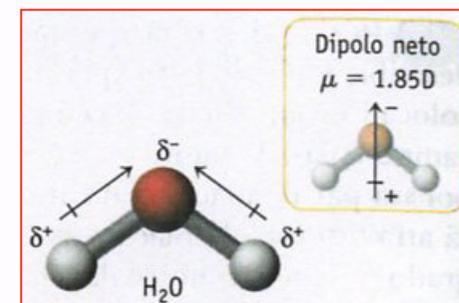
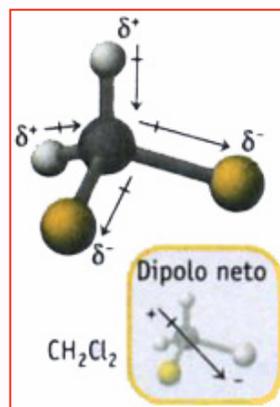
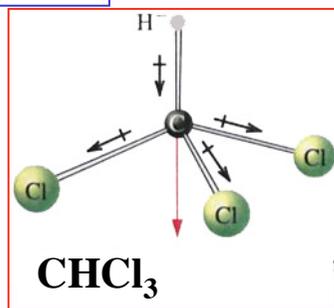
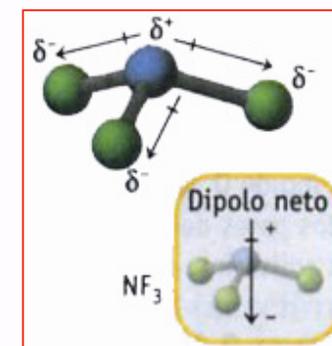
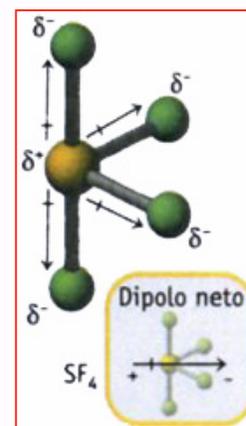
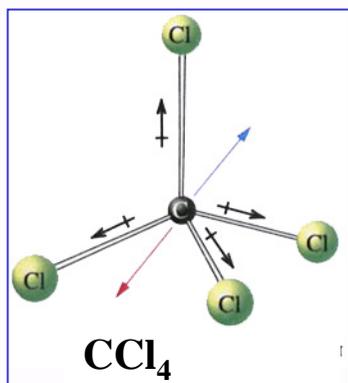
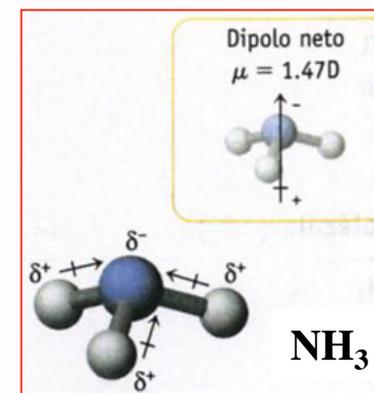
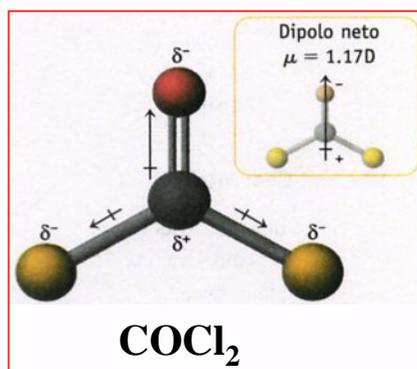
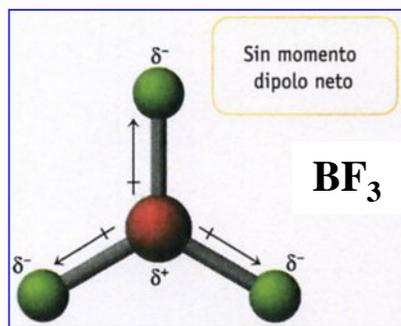
	HI	HBr	HCl	HF
μ (D)	0,38	0,79	1,03	1,98

* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.

Propiedades Moleculares Polaridad de los enlaces - Momento dipolar - μ



* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 130.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 145.

* Jolly, W. L., "Modern Inorganic Chemistry", 2ª Ed., McGraw-Hill, 1991, pp 52.