



Estructura molecular

Viewing: Atomic weight

1	2											18							
1	H 1.0079	He 4.0026																	
2	Li 6.941	Be 9.0122											B 10.811	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.18	
3	Na 22.99	Mg 24.305											Al 26.982	Si 28.086	P 30.974	S 32.065	Cl 35.453	Ar 39.948	
4	K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.39	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.8	
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc 98.906	Ru 101.07	Rh 101.07	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.29	
6	Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)	
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261.1)	Db (262.1)	Sg (263.1)	Bh (262.1)	Hs (265.1)	Mt (266.1)	Uun (269)	Uuu (272)	Uub (277)							
Lanthanide Series		Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm 144.9	Sm 150.36	Eu 151.97	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.5	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.04	Lu 174.97				
Actinide Series		Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237	Pu 244.1	Am 243.1	Cm 247.1	Bk 247.1	Cf 251.1	Es 252.1	Fm 257.1	Md 258.1	No 259.1	Lr 262.1				

Estructura de la Materia

Unidad 3

Sigfrido Escalante Tovar
 26-abr-2023



Los modelos químicos de las moléculas



Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

**¿Todas las
sustancias
forman
moléculas?**



Compuestos covalentes

¿Qué propiedades presentan?

¿ Qué modelos tenemos para explicar sus propiedades?

- Representaciones de Lewis
- Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV ó VSEPR)
- Teoría de enlace valencia
- Teoría de orbitales moleculares.
- Teoría de átomos en moléculas.



El enlace químico



¿QUÉ ES EL ENLACE QUÍMICO?

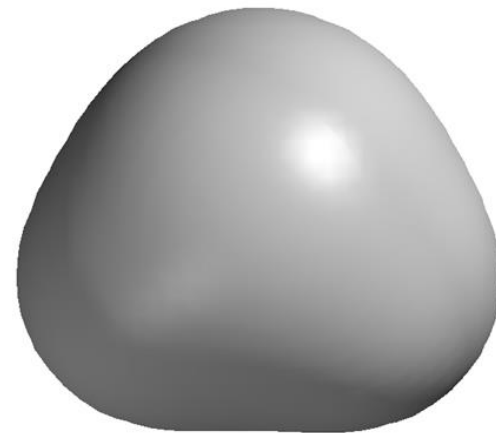
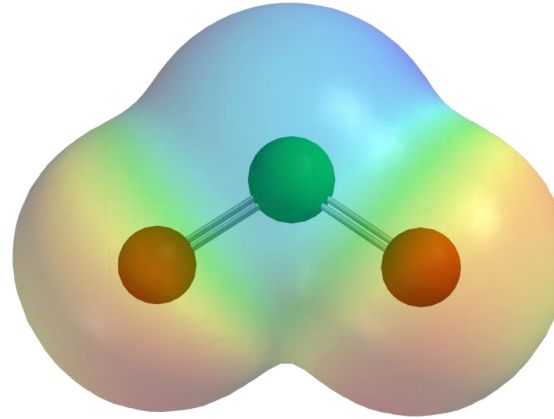
Los modelos químicos infieren la estructura de las sustancias a partir de su comportamiento químico.

Los modelos físicos explican la estructura de las sustancias a partir de teorías basadas en primeros principios.

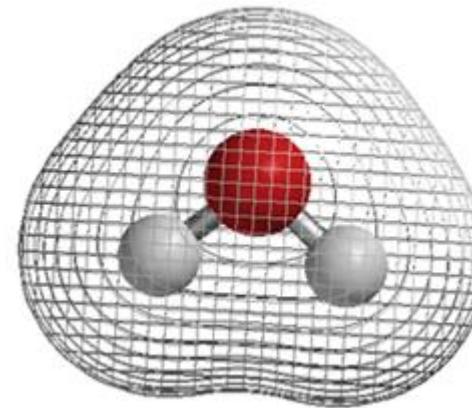


Densidad electrónica del H₂O

Potencial electrostático
molecular sobre la
densidad electrónica ρ



Isosuperficie de la
densidad electrónica ρ




Mapa de contornos de la
densidad electrónica ρ



Enlace químico: distancias

Algunas moléculas:

- H_2 : $\text{H}-\text{H}$
- O_2 : $\text{O}=\text{O}$
- N_2 : $\text{N}\equiv\text{N}$
 

Algunas características: **distancia de enlace**

- 74.2 pm
- 120.7 pm
- 109.8 pm



Enlace químico: energías

Algunas moléculas:

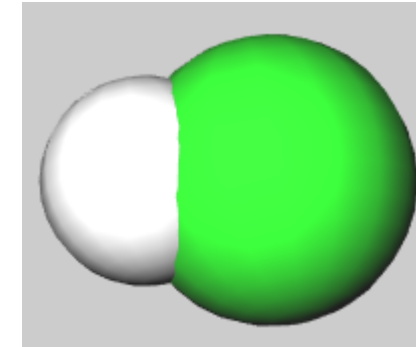
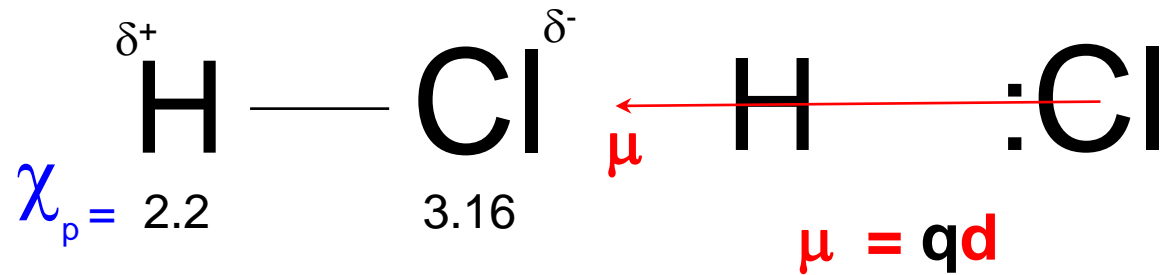
- H₂: H—H
- O₂: O=O
- N₂: N≡N

Algunas características: **energía de enlace**

- 432 kJ mol⁻¹
- 493.59 kJ mol⁻¹
- 941.69 kJ mol⁻¹

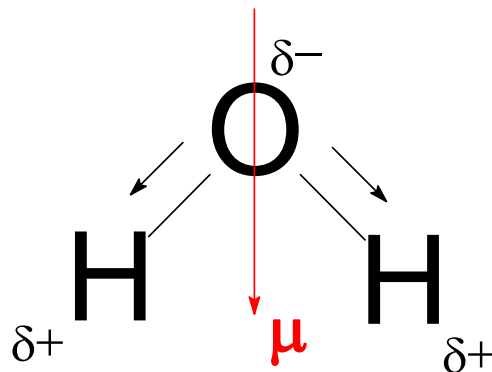


¿Qué es el momento dipolar?



No solamente moléculas diatómicas tipo HCl son polares, veamos otras.

Por ejemplo: el agua



HCl es una molécula polar porque se le puede asociar un vector μ llamado *momento dipolar* cuya magnitud es diferente de cero.

Al ser una magnitud vectorial, el momento dipolar de una molécula es el vector resultante de la suma vectorial de todos los dipolos locales. Por lo tanto, depende de la geometría de la molécula.



Enlace químico: polaridad

Algunas moléculas:

- H₂: H—H
- HF: H—F
- HCl: H—Cl
- HBr: H^{141.4 pm}—Br

Algunas características: **polaridad**

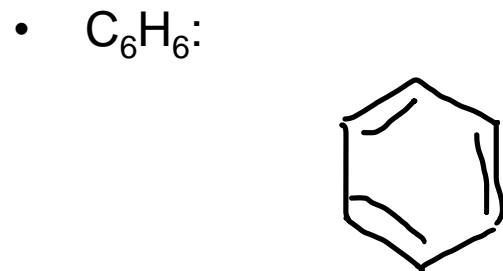
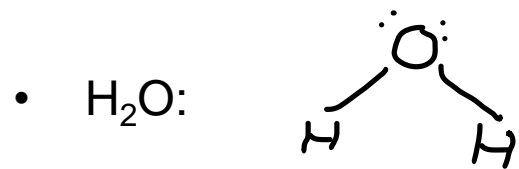
- $\mu = 0 \text{ D}$ $E_d = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\mu = 1.98 \text{ D}$ $E_d = 565 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\mu = 1.03 \text{ D}$ $E_d = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\mu = 0.79 \text{ D}$ $E_d = 362 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$1 \text{ debye} = 1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$



Enlace químico: geometrías

Algunas moléculas:



Algunas características: **geometría**

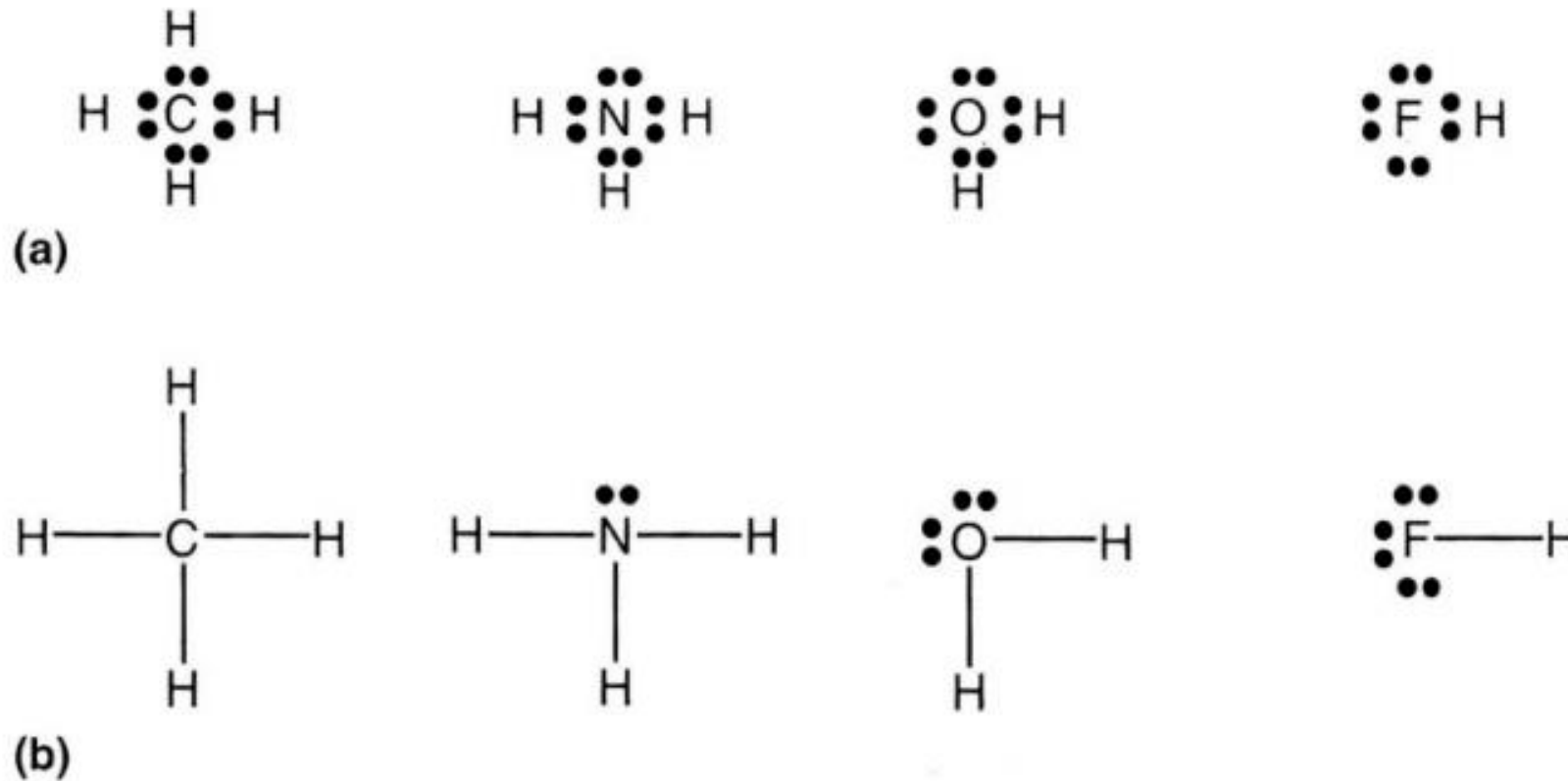
- lineal
- angular
- anular



Las representaciones de Lewis

Regla del octeto:

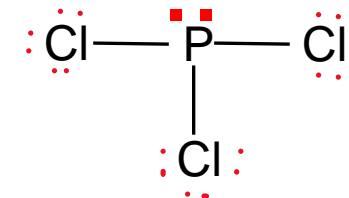
Existe una tendencia en los átomos de completar su capa de valencia con 8 electrones.





Estructuras de Lewis

- Cuente el número total de electrones de valencia, agregue o reste los que se requieran por la carga en el caso de especies iónicas.
- Dibuje un esqueleto de la molécula o ión uniendo con líneas para representar pares de electrones: enlaces simples.
- Dibuje un círculo alrededor de cada átomo diferente a H. Calcule cuántos electrones requiere cada átomo para completar un octeto.
- Si el número de electrones requeridos coincide con los electrones de valencia disponibles entonces póngalos como pares de electrones no compartidos.
- Si se requieren más electrones que los disponibles ponga enlaces múltiples sobre los átomos que los requieran.
- Si aun sobran electrones que acomodar colóquelos sobre el átomo central el cual excederá el octeto. Este átomo debe ser del tercer período o mayor.
- Por último, revise que los electrones colocados coincidan con la suma inicial y que cada átomo completó su octeto excepto los hidrógenos o de los de períodos tercero en adelante.



$$EV = 5 + 3(7) = 26$$
$$E_{\text{req}} = 2_{\text{P}} + 3(6)_{\text{Cl}} = 20$$

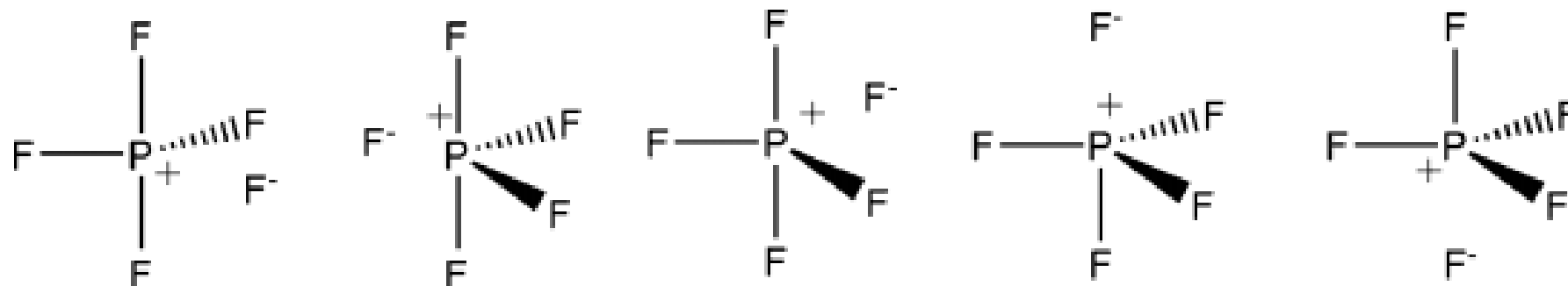


Excepciones a la regla del octeto

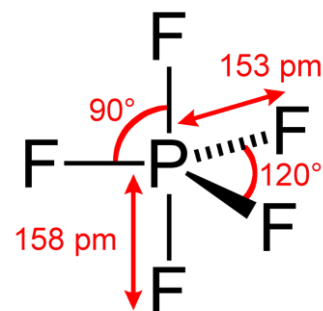
- La regla del octeto solo se cumple en los elementos del periodo 2 (C,N,O y F). No es una ley física es solamente una regla empírica.
- Se han propuesto alternativas para usar las representaciones de Lewis en moléculas que no cumplen la regla del octeto, tales como:
 - las moléculas *hipervalentes*.
 - las moléculas *hipovalentes*.



Moléculas hipervalentes



Formas mesoméricas o **estructuras de resonancia** para PF_5

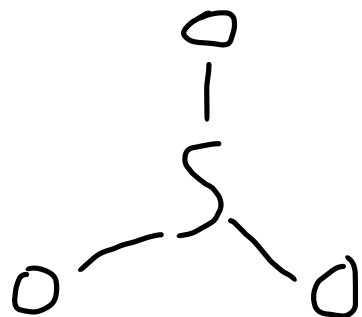


Muchas moléculas con átomos del tercer periodo tienen octetos expandidos: PCl_5 , SF_6 , IF_7 , ClF_3 , ClO_2^- , I_3^- , XeO_4 ...



Moléculas hipervalentes

Otro caso: **estructuras de resonancia** para SO_3

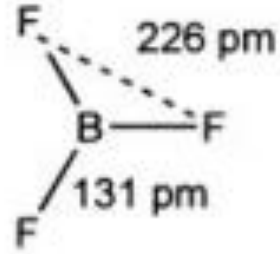
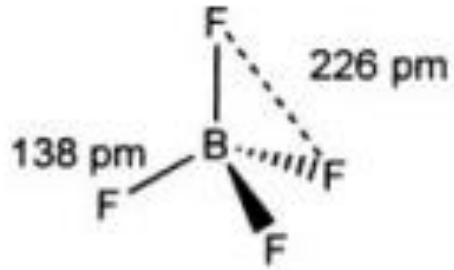


La evidencia experimental indica que los 3 enlaces son equivalentes y que las distancias S-O son menores que las esperadas para enlaces sencillos.

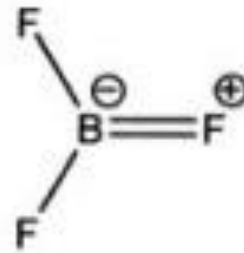
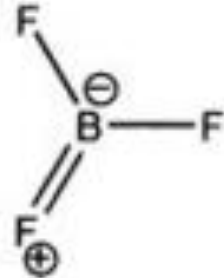
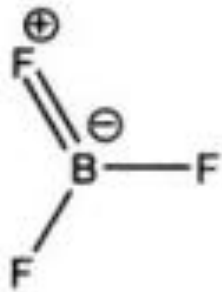
Ver más ejemplos: CO, CO₂, NO, N₂O, NO₂, SO₃²⁻.



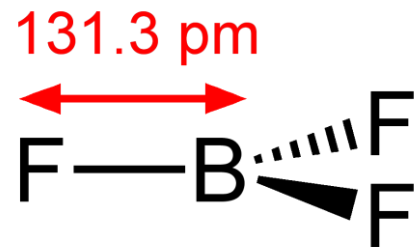
Moléculas hipovalentes



La longitud pequeña entre B-F, se interpreta como debida a un doble enlace. Esto pone en evidencia las limitaciones de este tipo de representaciones.



Las distancias en BF_3 y BF_4^- son iguales, mostrando que las distancias más cortas en BF_3 son debido a que los átomos se acomodan mejor en BF_3 que en BF_4^- . Las estructuras de resonancia para BF_3 muestran que, aparentemente, el BF_3 cumple la regla del octeto



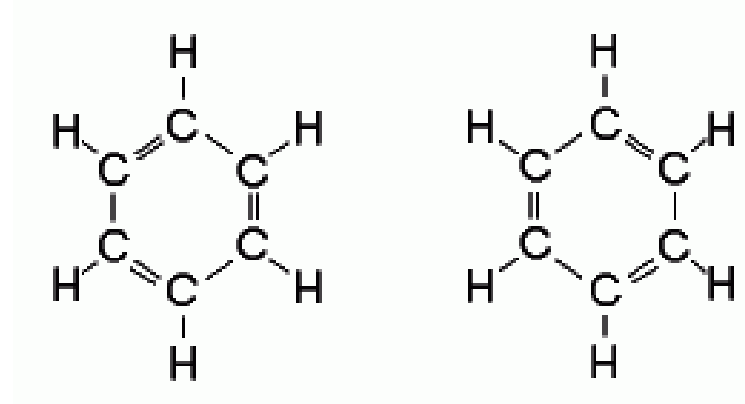


Limitaciones de las ideas de Lewis

Los pares electrónicos no siempre están bien localizados.

Lewis propuso que todos los electrones en moléculas están presentes en pares localizados. Sin embargo, se sabe que moléculas como la del benceno no pueden ser representadas por una sola estructura de Lewis.

Estructura de resonancia de la molécula de benceno.

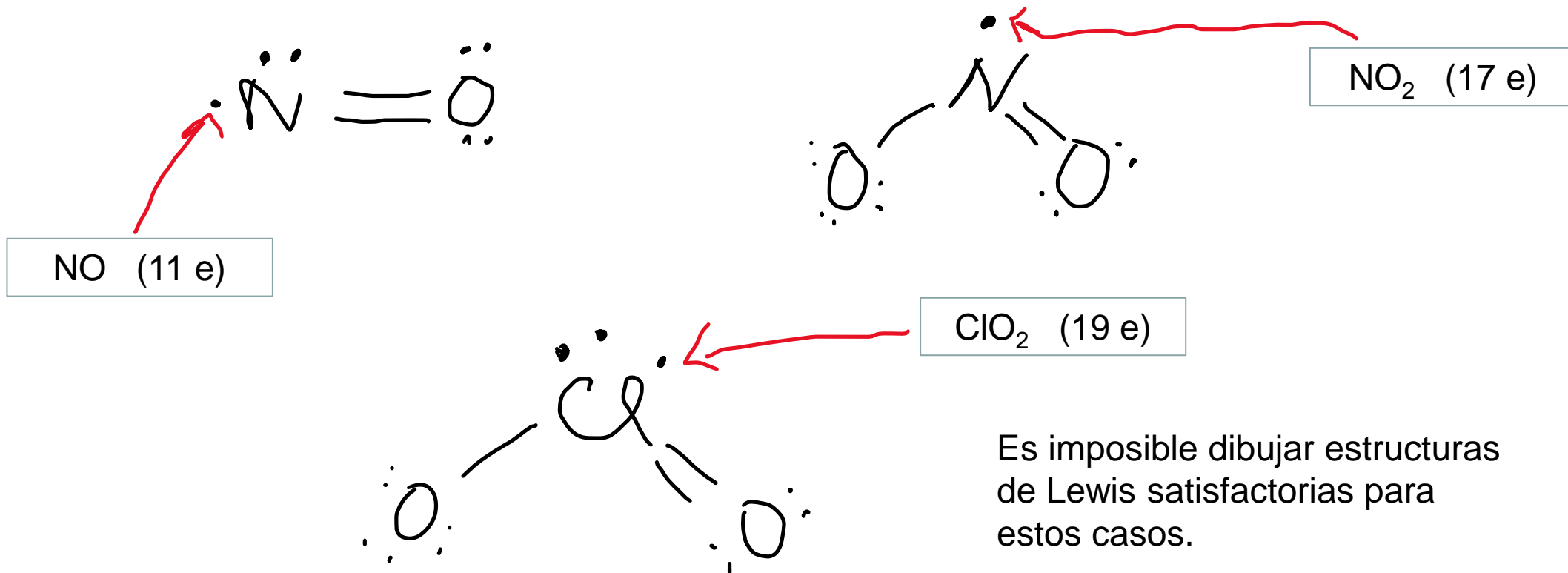


Lewis no pudo explicar:

- i) ¿Por qué si los electrones tienen la misma carga eléctrica, pueden formar pares sin repelerse entre sí?
- ii) ¿Por qué dos electrones forman un enlace entre dos átomos?
- iii) La estabilidad que tienen moléculas con un número impar de electrones.

Radicales:

moléculas paramagnéticas con número impar de electrones: NO, NO₂ y ClO₂



Cargas formales C_f

Es la diferencia de la carga eléctrica de los electrones de valencia del átomo aislado y los electrones asignados a ese átomo en la estructura de Lewis.

$$C_f = N_{va} - N_m = N_{va} - N_{ps} - \frac{1}{2}N_{pc}$$

N_{va} = Número de electrones de valencia del átomo libre.

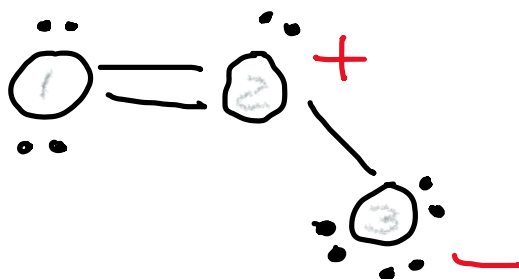
N_m = Número de electrones pertenecientes al átomo en la estructura de Lewis.

N_{ps} = Número de electrones en pares no compartidos.

N_{pc} = Número de electrones en pares compartidos.



Ejemplo: la molécula de ozono: O_3



$$C_f(O_1) = 6 - 4 - 4/2 = 0$$

$$C_f(O_2) = 6 - 2 - 6/2 = 1$$

$$C_f(O_3) = 6 - 6 - 2/2 = -1$$



Electronegatividad de Pauling χ_p



Recuerden
la polaridad
de las
moléculas

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + \Delta$$

$$E_{AB} = (E_{AA} \cdot E_{BB})^{1/2} + \Delta'$$

[Ver cápsula
“Propiedades
Periódicas de
Átomos Enlazados”
del profesor
Víctor Fabián Ruiz](#)

$$(\Delta_{AB})^{1/2} = K(\chi_A - \chi_B)$$

donde $\chi_A > \chi_B$
(unidades: eV^{1/2})

Existen muchas otras escalas de electronegatividad: Mulliken-Jaffé, Sanderson, Allred-Rochow, Ickorsky-McGrave, Allen, Parr, etc.



Otras escalas de electronegatividad



Mulliken:

$$\chi_M = \frac{I_{1V} + AE_{1V}}{2} \quad \text{unidades: eV}$$

Allred-Rochow:

$$\chi_{AR} = \left(3590 \left(\frac{Z_{ef}}{r_{cov}^2} \right) \right) + 0.744 \quad \text{unidades: C/m}^2$$

Existen muchas otras escalas de electronegatividad: Mulliken, Sanderson, Allred-Rochow, Ickorsky-McGrave, etc. Ni sus valores ni sus unidades coinciden pero sus variaciones periódicas sí.

Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV)

AX_nS_m : repulsión entre pares:

par solitario : par solitario

par solitario : par compartido

par compartido : par compartido

↑
repulsión



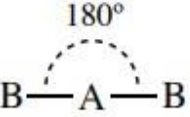
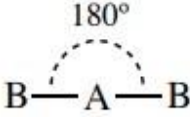
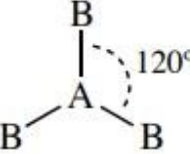
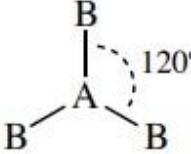
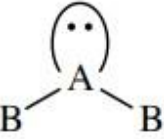
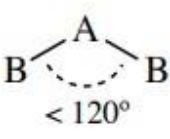
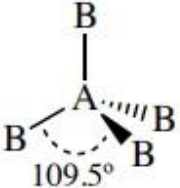
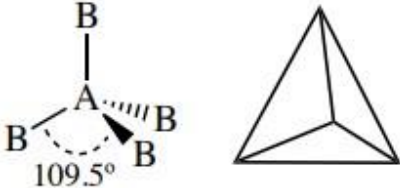
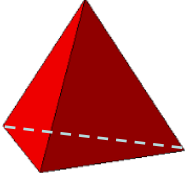
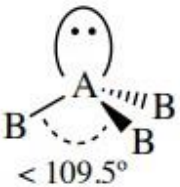
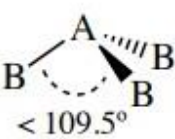
La repulsión entre pares compartidos decrece al aumentar la electronegatividad del átomo X

La repulsión entre pares compartidos en enlaces múltiples es mayor que la de pares en enlaces simples.

La repulsión entre pares de capas llenas es mayor que la de pares en capas incompletas.

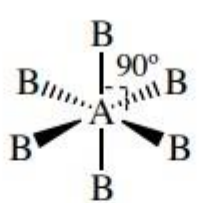

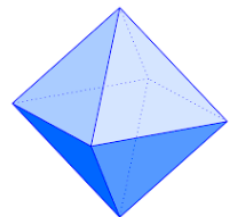
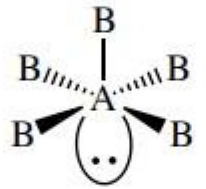
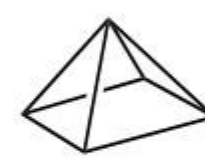
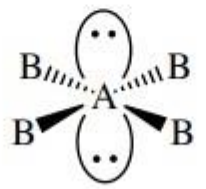

Ver:

http://www2.uah.es/edejesus/interactivos/indice_VSEPR.htm

	Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
2 pares	AB ₂	2	0		 lineal	CO ₂ BeCl ₂
3 pares	AB ₃	3	0		 trigonal	BF ₃ SO ₃ NO ₃ ⁻
	AB ₂ E	2	1		 angular	NO ₂ ⁻ SO ₂
4 pares	AB ₄	4	0		 tetraédrica	CH ₄ PO ₄ ³⁻ SO ₄ ²⁻ 
	AB ₃ E	3	1		 Pirámide trigonal	NH ₃ PCl ₃

	Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
4 pares	AB_2E_2	2	2		 angular	H_2O
5 pares	AB_5	5	0		 bipirámide trigonal	PCl_5
	AB_4E	4	1		 balancín	SF_4
	AB_3E_2	3	2		 forma de "T"	BrF_3
	AB_2E_3	2	3		 lineal	XeF_2

6 pares

Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
AB_6	6	0		 octaédrica	SF_6 
AB_5E	5	1		 pirámide de base cuadrada	IF_5
AB_4E_2	4	2		 cuadrada	IF_4

	Tipo de molécula	Átomos enlazados	Pares libres	Disposición electrónica	Geometría	Ejemplos
7 pares	AB₇	7	0			IF ₇
	AB ₆ E	6	1			XeF ₆
	AB ₅ E ₂	5	2			XeF ₅ ⁻

Teoría de **R**epulsión de **P**ares **E**lectrónicos de la **C**apa de **V**alencia (**TRPECV**)

- Cuando hay pares libres, la geometría se desvía de la ideal (ángulos de enlace menores)
- Los pares libres elegirán la posición más amplia (ecuatorial en bpt)
- Si las posiciones son equivalentes, los pares libres estarán en posición *trans* entre sí
- Los enlaces dobles ocupan mayor espacio que los sencillos
- Los pares de enlace con sustituyentes electronegativos ocupan menos espacio que los de los sustituyentes electropositivos.
- La TRPECV es aplicable a especies del bloque **p** pero no para especies del bloque **d**.

Ver:

http://www2.uah.es/edejesus/interactivos/indice_VSEPR.htm

Teoría de **R**epulsión de **P**ares **E**lectrónicos de la **C**apa de **V**alencia (**TRPECV**)

Ejercicio:

¿Por qué en el NF_3 el ángulo de enlace F-N-F es 102.3° mientras que en la molécula análoga NH_3 el ángulo H-N-H es de 107.2° ?

Ver:

http://www2.uah.es/edejesus/interactivos/indice_VSEPR.htm



Teorías de UV y OM

Más adelante veremos, de manera introductoria, la teoría de enlace valencia y la teoría de orbitales moleculares.