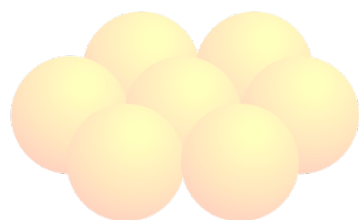


Universidad Nacional Autónoma de México

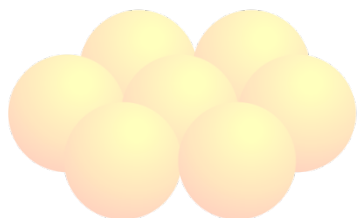
Facultad de Química



Química Inorgánica I



3. Modelos de enlace



Modelo Covalente

Víctor Fabián Ruiz Ruiz.

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



Modelo de enlace propuesto por **R.J. Gillespie** y **R.S. Nyholm** propone alejar lo más posible a los e^- con igual espín, pero procurando que **cada uno tenga cerca a su pareja de espín opuesto**. Este modelo es muy certero en la predicción del arreglo geométrico de los átomos. Sin embargo, este modelo no es infalible.

En 1940, **N. V. Sidwick** y **H. E. Powell** propusieron que la geometría de una molécula está condicionada por la distribución de los pares electrónicos de capa de valencia de los átomos; posteriormente se desarrolló un sistema de reglas que se denominaron TRPECV.

1) Los pares de e^- se distribuyen en la capa de valencia del átomo de tal manera que se encuentren separados al máximo, como si se repelieran mutuamente.

Gillespie y Nyholm generaron un modelo para predecir la estructura de cualquier molécula con fórmula general:

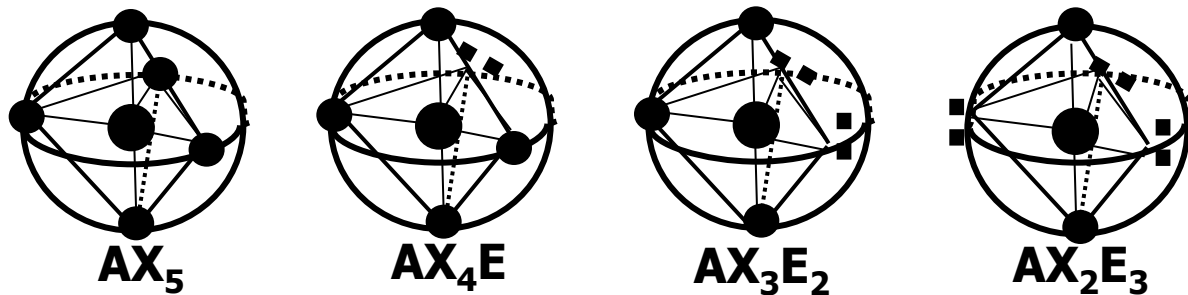
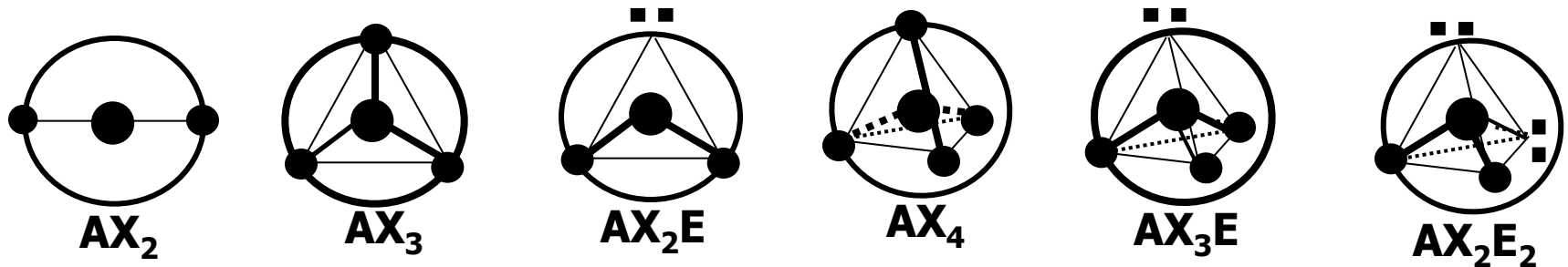
AX_nE_m en donde:

A = átomo central no transicional (excepto aquellos con d^0 , d^5 y d^{10}).

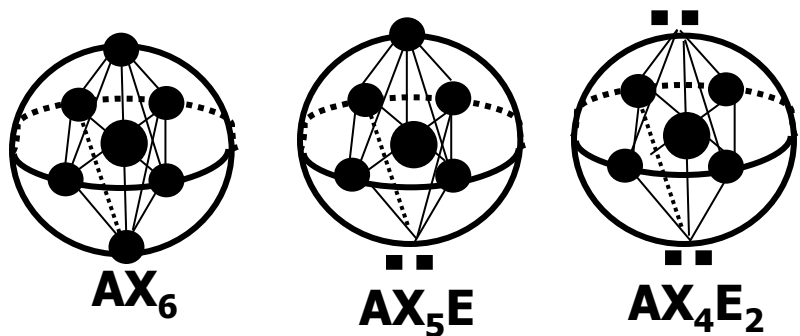
E = pares electrónicos libres, solitarios o no enlazantes.

X = átomos enlazados.

En esta teoría se distingue los pares electrónicos alrededor de **A** que forman enlaces con los ligantes, un número *PC* (pares compartidos) de ellos, **X** y los pares no enlazados **E** (*PL* = pares libres).



- Átomos enlazados (X)
- Enlace químico (PC)
- ■ Par electrónico no compartido



Configuraciones pronosticadas para las moléculas que tienen en la capa de valencia hasta 6 pares electrónicos.

Aquí se encuentran las geometrías óptimas para ubicar lo más lejos posible a los pares electrónicos alrededor del átomo central.

Gillespie R. J. *Molecular Geometry*. Van Nostrand-Reinhold Co. New York. (1972)

P = pares totales
PC = pares compartidos
E = pares no compartidos

$$P = PC + E$$

$$P = \frac{1}{2} (V_A + V_X)$$

V_A = N° de electrones que proviene de A
 V_X = N° de electrones que proviene de X

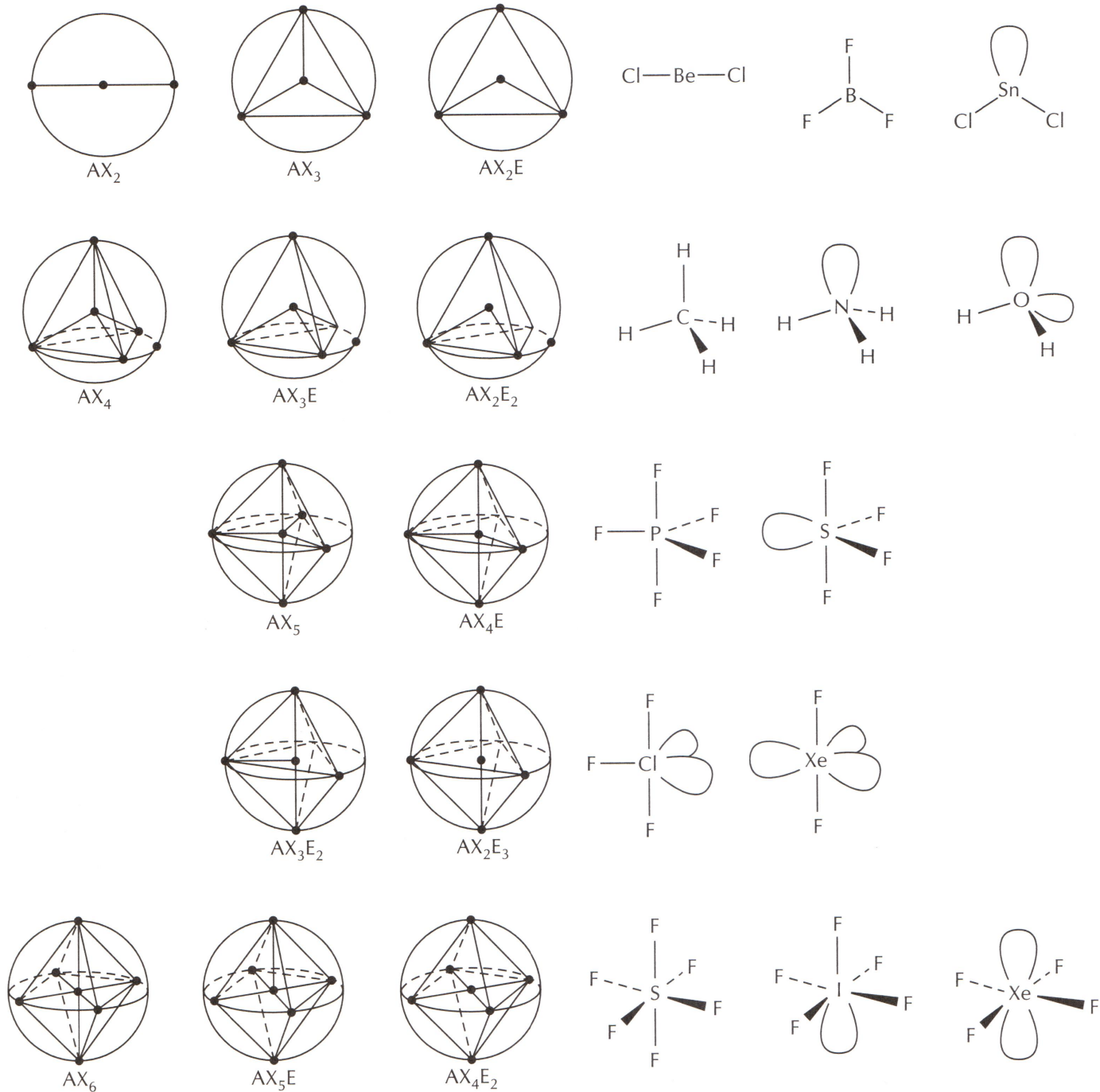


Figure 4.11. Molecular shapes based on the arrangements of two to six valence shell electron pairs.

Nº de pares electrónicos (Número estérico)	Distribución de los pares electrónicos	PC (X)	E	Geometría de la molécula	Tipo de molécula	Ejemplos
2	Lineal	2	0	Lineal	AX ₂	BeCl ₂ , CO ₂ , Ag(CN) ₂ ⁻
3	Triángulo equilátero	3 2	0 1	Triangular Angular	AX ₃ AX ₂ E	BF ₃ , GaI ₃ , NO ₃ ⁻ , SnCl ₂ , O ₃ , PbBr ₂
4	Tetraédrica	4 3 2	0 1 2	Tetraédrica Pirámide Triangular Angular	AX ₄ AX ₃ E AX ₂ E ₂	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , N(CH ₃) ₃ , H ₂ O
5	Bipirámide trigonal	5 4 3 2	0 1 2 3	Bipirámide Triangular <u>Bisfenóide*</u> Forma de T Lineal	AX ₅ AX ₄ E AX ₃ E ₂ AX ₂ E ₃	PCl ₅ , SF ₄ O, SF ₄ , XeF ₂ , I ₃ ⁻ , φICl ₂ , XeF ₂ , I ₃ ⁻ , ICl ₂ ⁻
6	octaédrica	6 5 4	1 2	Octaédrica Pirámide cuadrada Cuadrada	AX ₆ AX ₅ E AX ₄ E ₂	SeF ₆ , IOF ₅ , IF ₅ , XeOF ₄ , BrF ₄ ⁻ , XeF ₄

***También recibe el nombre de tetraedro irregular, balancín o geometría tipo SF₄**

φ = C₆H₅⁻
(fenilo)

Nº de pares electrónicos (Número estérico)	Distribución de los pares electrónicos	PC (X)	E	Geometría de la molécula	Tipo de molécula	Ejemplos
3	Triángulo equilátero	2 3	1 0	Angular Triángulo equilátero	AX ₂ E AX ₃	SO ₂ , PF ₂ ⁺ Sb(CH ₃) ₃ ²⁺
4	Tetraédrica	3 2 4	1 2 0	Piramidal Angular tetraédrica	AX ₃ E AX ₂ E ₂ AX ₄	SOF ₂ , AsCl ₃ , ClO ₃ ⁻ , XeO ₃ ICl ₂ ⁺ , TeBr ₂ , XeO ₂ PCl ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₃ F
5	Bipirámide trigonal	2 3 4 5	3 2 1 0	Lineal Forma de T <u>Bisfenoide</u> Bipirámide Triangular_	AX ₂ E ₃ AX ₃ E ₂ AX ₄ E AX ₅	ICl ₂ ⁻ , XeF ₂ , KrF ₂ ClF ₃ , XeOF ₂ IO ₂ F ₂ ⁻ , SF ₄ , Sb ₂ F ₇ ⁻ , XeO ₅ SOF ₄ , PCl ₅ (g), XeO ₃ F ₇
6	Octaédrica	4 5 6	2 1 0	Cuadrada Pirámide cuadrada Octaédrica	AX ₄ E ₂ AX ₅ E AX ₆	ICl ₄ , XeF ₄ BrF ₅ , TeF ₅ ⁻ , SbCl ₅ ²⁻ , XeO SF ₆ , IOF ₅ , PCl ₆ ⁻ , XeO ₂ F

Forma geométrica de las moléculas formadas con metales de transición cuya configuración electrónica es d^0 , d^5 , d^{10}

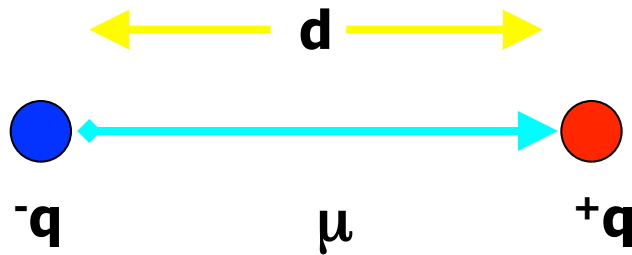
Nº coordinación	Geometría de las moléculas	Nº de electrones "d"	Ejemplos
2	Lineal	10	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Triángulo equilátero	5 10	$[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiH}_3)_2)_3]$ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-_n$
4	Tetraédrica	0 5 10	OsO_4, TiCl_4, VOCl_3 $[\text{MnCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
5	Bipirámide trigonal	0 5 10	NbCl_5 $[\text{Mn}(\text{Sal-Me})_2]_2$ $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$
6	octaédrica	0 5 10	TaF_6^{2-}, WF_6, NbCl_6^- $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, FeF_6^{3-}, CoF_6^{2-} $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Formación dipolos eléctricos



Momento dipolar eléctrico

Un **dipolo eléctrico** es un arreglo que consiste en dos cargas de igual magnitud y signos opuestos, q^+ y q^- , separadas por una distancia d .



El momento dipolar eléctrico, μ , se define como un vector que se dirige de la carga negativa a la positiva (esta es una de las convenciones) con magnitud igual a:

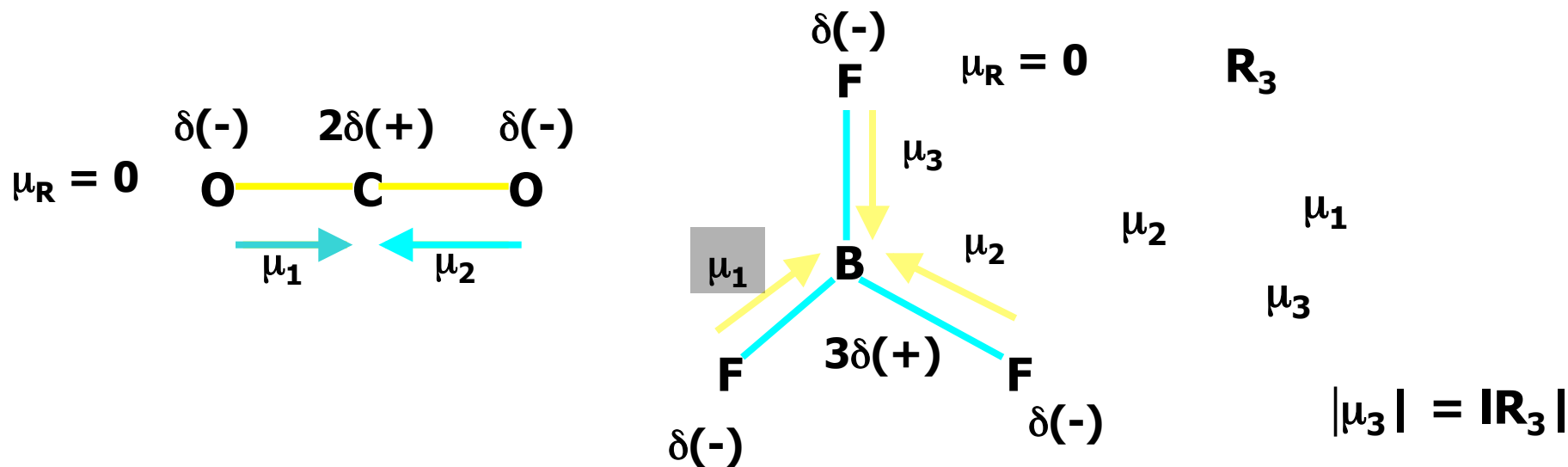
$$\mu = qd \text{ (Cm)}$$

$$1 \text{ Debye (D)} = 1 \times 10^{-18} \text{ ues-cm (cgs)}$$

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C-m (SI)}$$

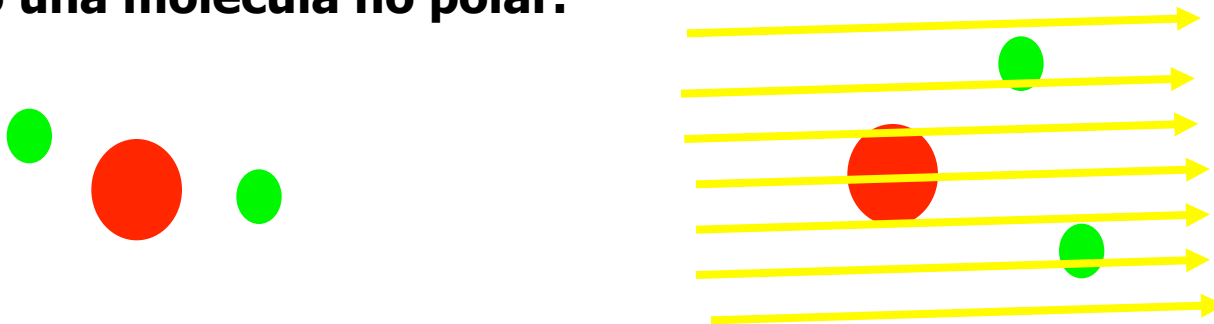
- El μ producido por un e^- y un protón separados por 1 \AA es igual a 4.8 D .
- El μ de la molécula de HCl, suponiendo que ésta se presenta como H^+Cl^- (par iónico) y que la distancia internuclear es 1.28 \AA , es igual a 6.15 D .

La presencia de enlaces polares en una molécula poliatómica no garantiza que tenga un momento dipolar, pues la polaridad de un enlace puede cancelar la de otro.



Polarizabilidad

Existe otro tipo de momentos dipolares eléctricos, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo, E , sobre un átomo o una molécula no polar.



Fuerzas Intermoleculares

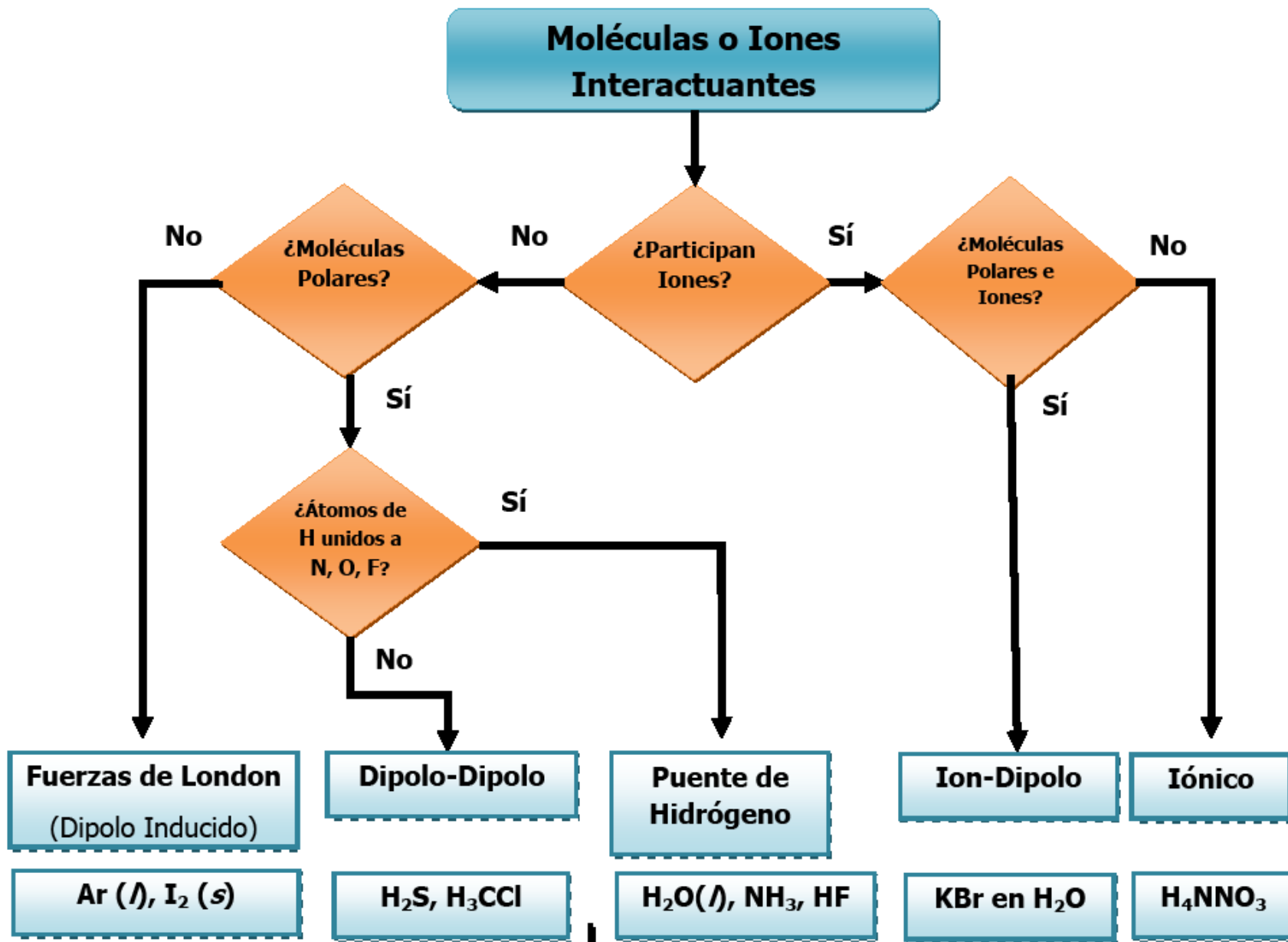


Los aspectos más importantes de cada tipo de fuerza son su intensidad relativa, la rapidez en la que decrecen al aumentar la distancia y si son direccionales o no. Esta última propiedad es muy importante cuando se considera los efectos de una fuerza como elemento que rige la formación de estructuras moleculares y cristalinas.

Fuerzas de van der Waals* (aquellas cuya $W(r)$ depende de r^{-6})

Se tienen evidencias de que una fuerza de atracción, completamente independiente de las *fuerzas normales* de valencia, existe en las moléculas. Algunos hechos son:

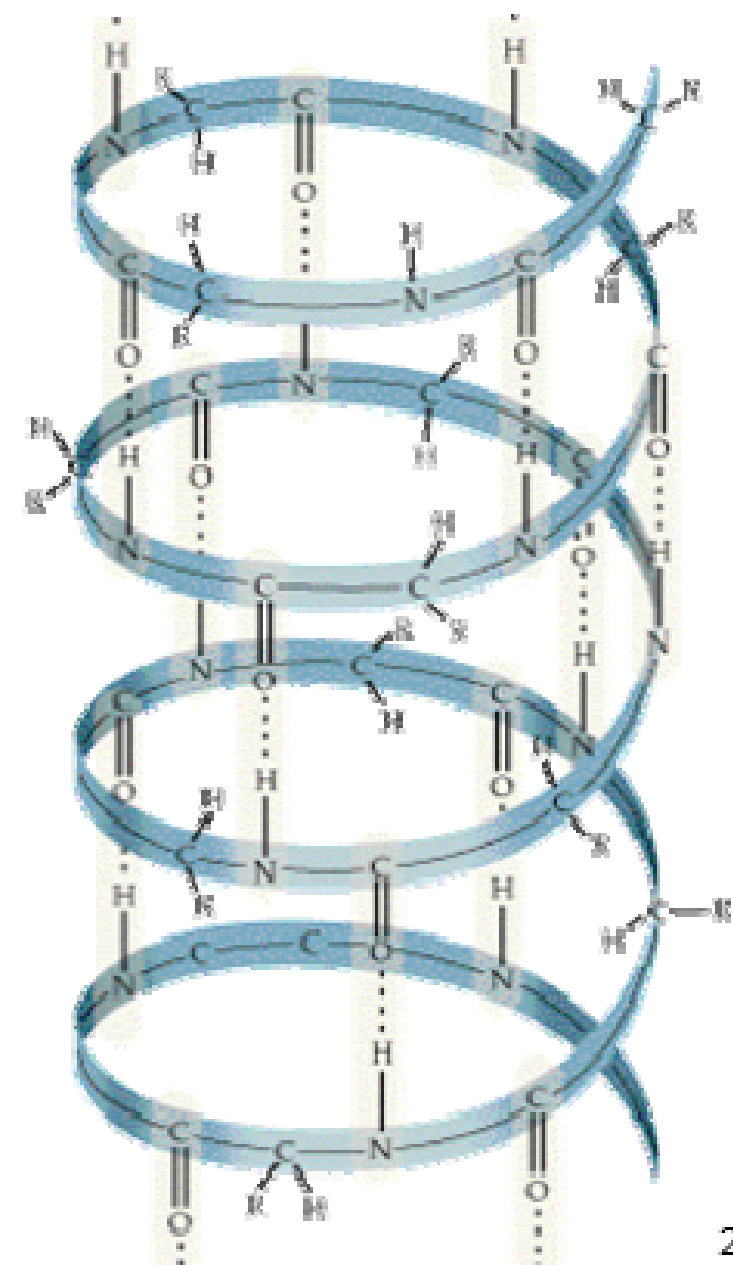
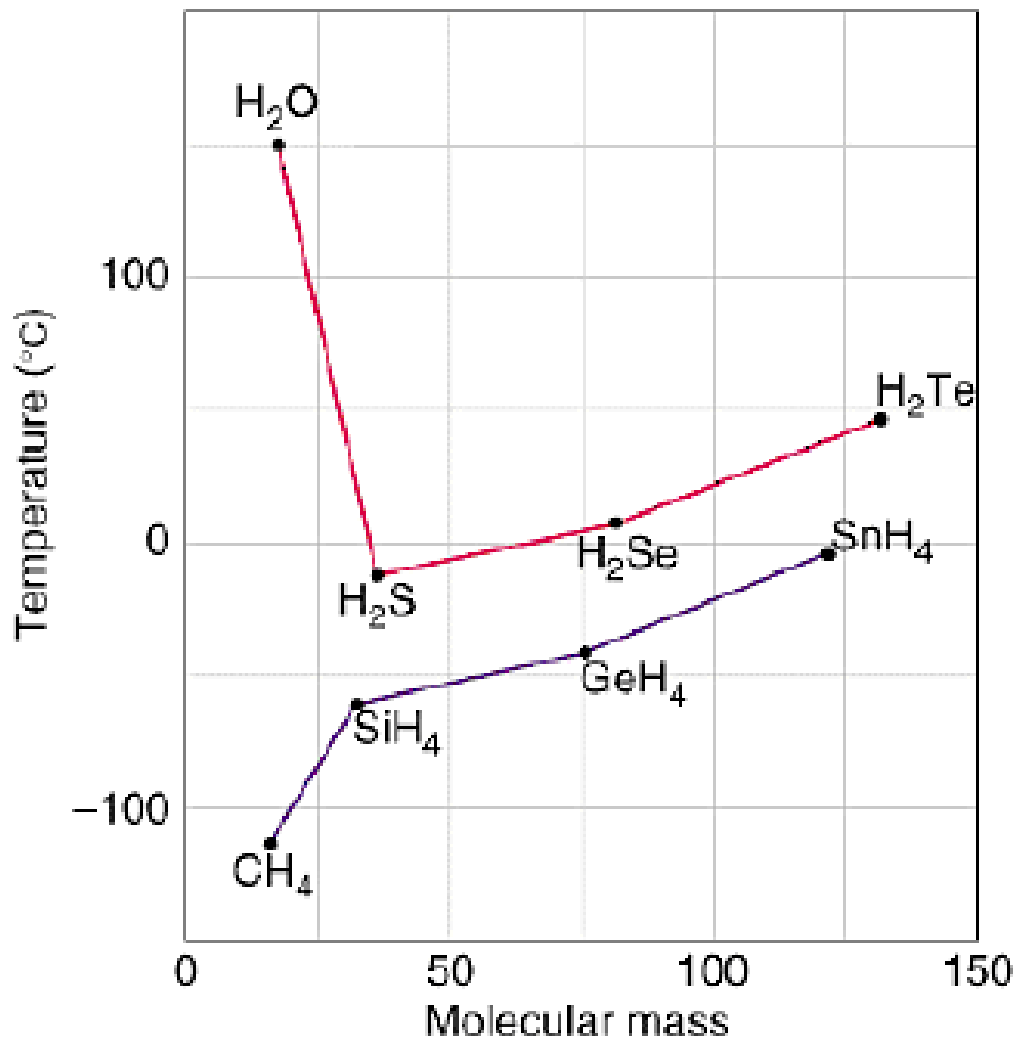
- 1) Comportamiento *no ideal* de los gases reales.**
- 2) El efecto Joule-Thomson, que explica la causa por la que los gases se enfrían cuando sufren una expansión brusca, en virtud del trabajo que se realiza en contra de las fuerzas intermoleculares.**
- 3) Los gases nobles son incapaces de formar un enlace químico estable entre sí. Sin embargo, se pueden condensar y esto, debido a la presencia de fuerzas cohesivas.**
- 4) Las fuerzas de van der Waals son muy débiles en comparación con las fuerzas normales de valencia. Ejemplo: $\Delta H_{\text{subl}}(\text{Cl}_2) = 21 \text{ KJ/mol}$ y $D(\text{Cl}_2) = 240 \text{ KJ/mol}$.**
- 5) Las fuerzas de van der Waals son aditivas y no pueden saturarse, como sucede con las fuerzas de enlace de valencia.**



Fuerzas de Van der Waals

*aquellas con dipolo inducido, cuando $n = 6$

Puente de Hidrógeno



Puente de Hidrógeno: Influencia sobre el punto de ebullición de los haluros.

