

TEMA 3.

Moléculas y Compuestos Químicos

1. Introducción al Enlace Químico
2. Enlace Iónico
3. Enlace Metálico
4. Geometría Molecular
5. Teoría de Enlace de Valencia

1. Introducción

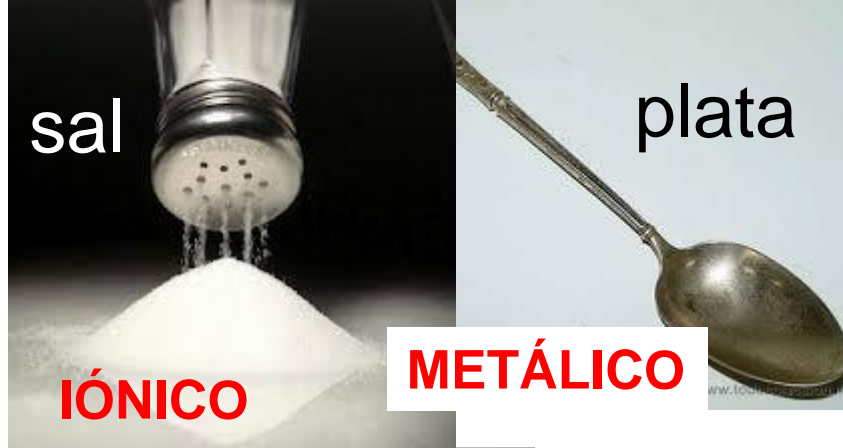
En general los objetos están formados por conjuntos de **átomos iguales** (elementos) o **distintos** (compuestos).

Estos átomos están **unidos entre sí** mediante **enlaces químicos**.

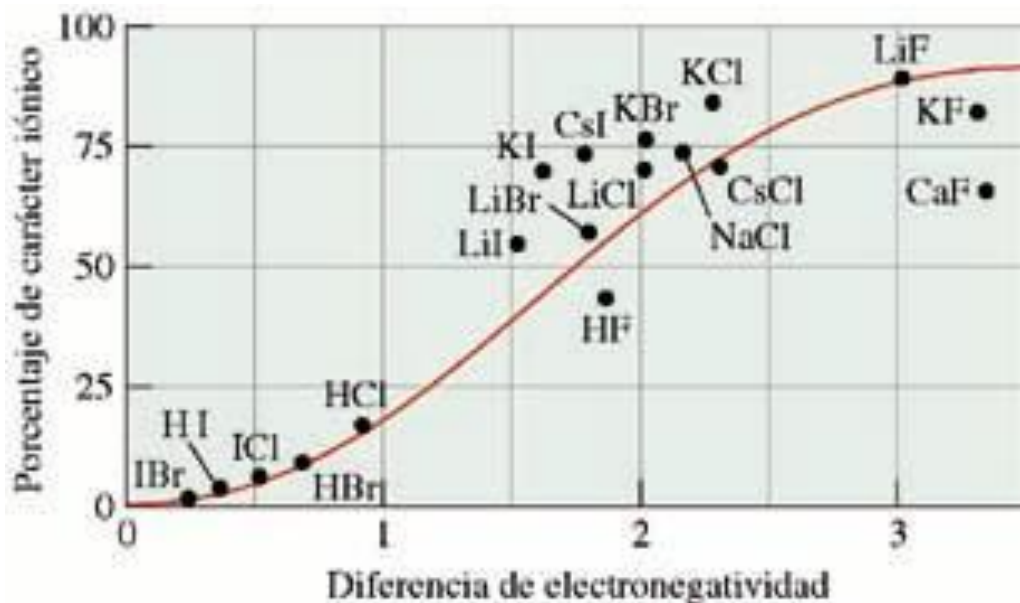
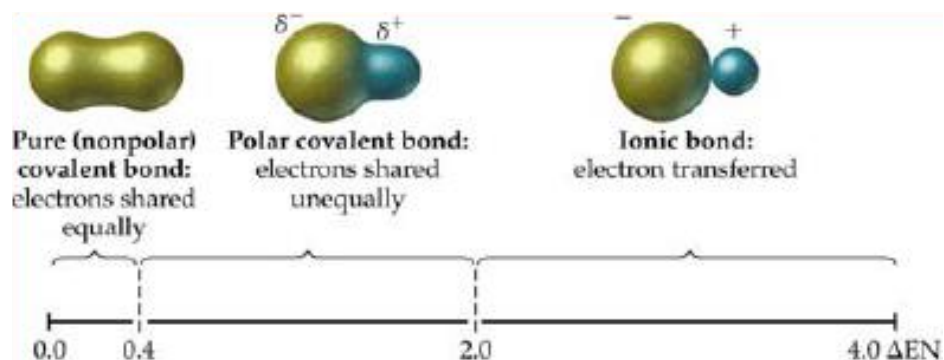
Las **propiedades de las sustancias** dependen de la **naturaleza del enlace** entre sus átomos constituyentes, que depende a su vez de **estructura electrónica** de los átomos enlazados.



Su posición en la Tabla Periódica



La diferencia de electronegatividad permite estimar el tipo de enlace entre dos átomos (cuando combinan para formar un compuesto).



Periodic Table of the Elements
Electronegativity

<http://chemistry.about.com>
©2010 Todd Helmenstine
About Chemistry

1A 1 H 2.20	2A 2 He no data																
3 Li 0.98	4 Be 1.57	1.0 1.3 1.6 1.9 2.2 2.5 2.8 3.1															
11 Na 0.93	12 Mg 1.31	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A 5 B 2.04	4A 6 C 2.55	5A 7 N 3.04	6A 8 O 3.44	7A 9 F 3.98	10 Ne no data
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.80	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 3.00
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.83	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe 2.6
55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57-71 Lanthanides	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 1.62	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn no data
87 Fr 0.7	88 Ra 0.89	89-103 Actinides	*** Elements > 104 exist only for very short half-lives and the data is unknown.***														
Lanthanides		57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm 1.13	62 Sm 1.17	63 Eu 1.2	64 Gd 1.2	65 Tb 1.2	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb 1.1	71 Lu 1.27	
Actinides		89 Ac 1.1	90 Th 1.3	91 Pa 1.5	92 U 1.38	93 Np 1.36	94 Pu 1.28	95 Am 1.3	96 Cm 1.3	97 Bk 1.3	98 Cf 1.3	99 Es 1.3	100 Fm 1.3	101 Md 1.3	102 No 1.3	103 Lr no data	

- **ENLACE IÓNICO:** combinación **metal** - **no metal**
Compuestos iónicos. Ejemplo: NaCl
- **ENLACE COVALENTE (O ATÓMICO):** combinación **no metal** - **no metal**
Compuestos moleculares. Ejemplo: Cl₂, CO₂
- **ENLACE METÁLICO:** combinación **metal** - **metal**
Compuestos (inter)metálicos Ejemplo: Li, CuSn, CuZn

2. Enlace Iónico

- 2.1. Aspectos Generales
- 2.2. Estructuras cristalinas
- 2.3. Energía Reticular, Ley de Hess y Ciclo de Born-Haber
- 2.4. Propiedades generales
- 2.5. Reglas de Fajans: Contribución covalente en el enlace iónico

2.1. Aspectos Generales

Origen de la unión de los átomos en un compuestos iónicos es la **fuerza atractiva electrostática** entre iones carga eléctrica opuesta.

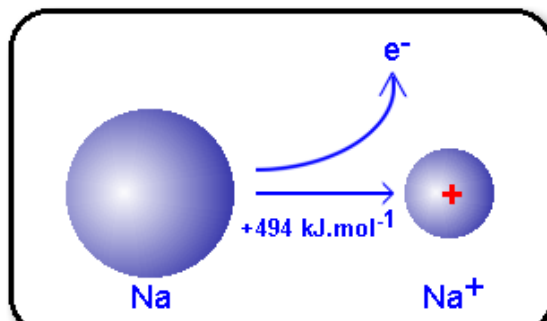
La tendencia a alcanzar configuración de gas noble produce **iones positivos (cationes) metálicos** y **iones negativos (aniones) no metálicos**.

Los compuestos iónicos se forman entre elementos con **mucha diferencia de electronegatividad** ($\Delta_{EN} > 1.7$): **metales** y **no metales**.

Los **metales** tienden a perder electrones.



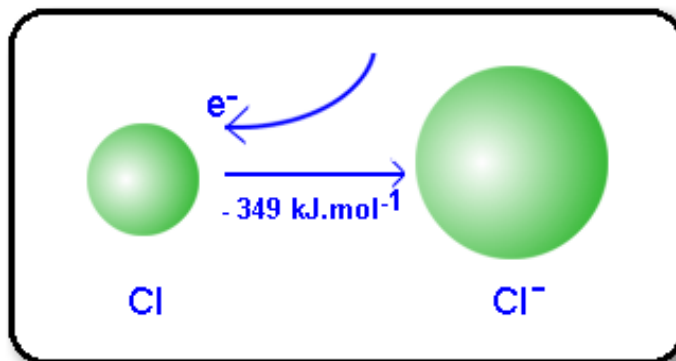
Agentes
reductores



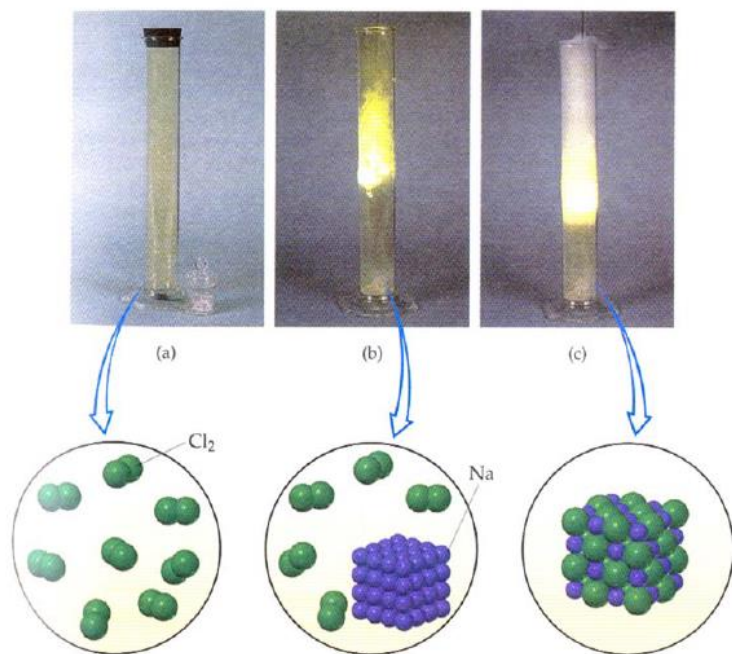
Los **no metales** tienden a ganar electrones.



Agentes
oxidantes



La **formación** de un **compuesto iónico** es un proceso **exotérmico**, en mayor o menor medida.



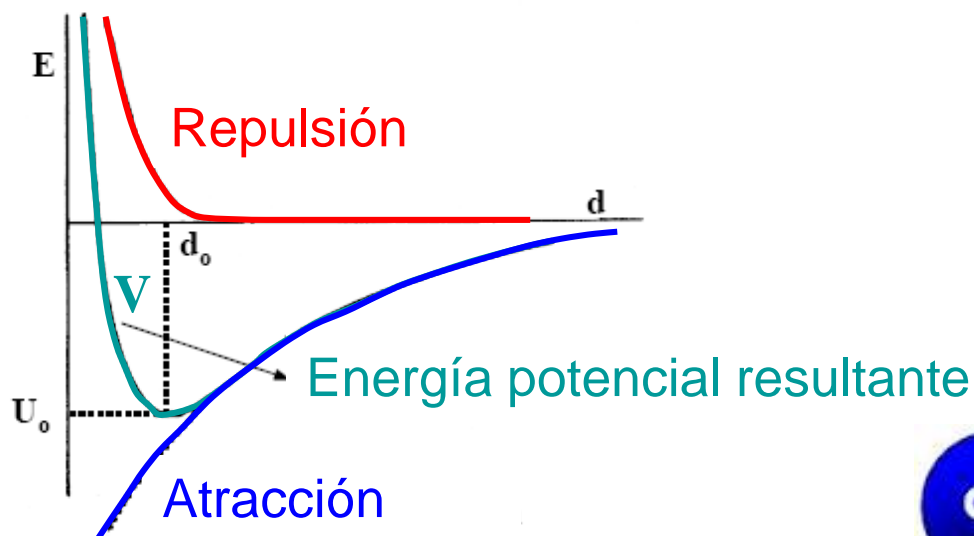
Formación de iones y reordenación de los mismos.

SÓLIDO IÓNICO, iones ordenados definiendo una **ESTRUCTURA CRISTALINA**

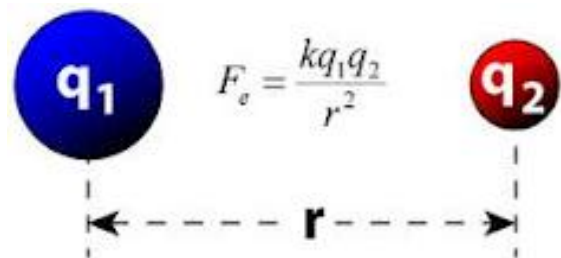
La fuerza que mantiene unidos los iones son **interacciones electrostáticas**.

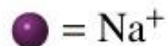
2.2. Estructuras cristalinas de los compuestos iónicos

La estructura en el sólido resulta de una disposición ordenada tridimensional como consecuencia del balance de las fuerzas de **atracción** (iones de signo contrario) y de **repulsión** (iones de igual signo) **electrostáticas**.

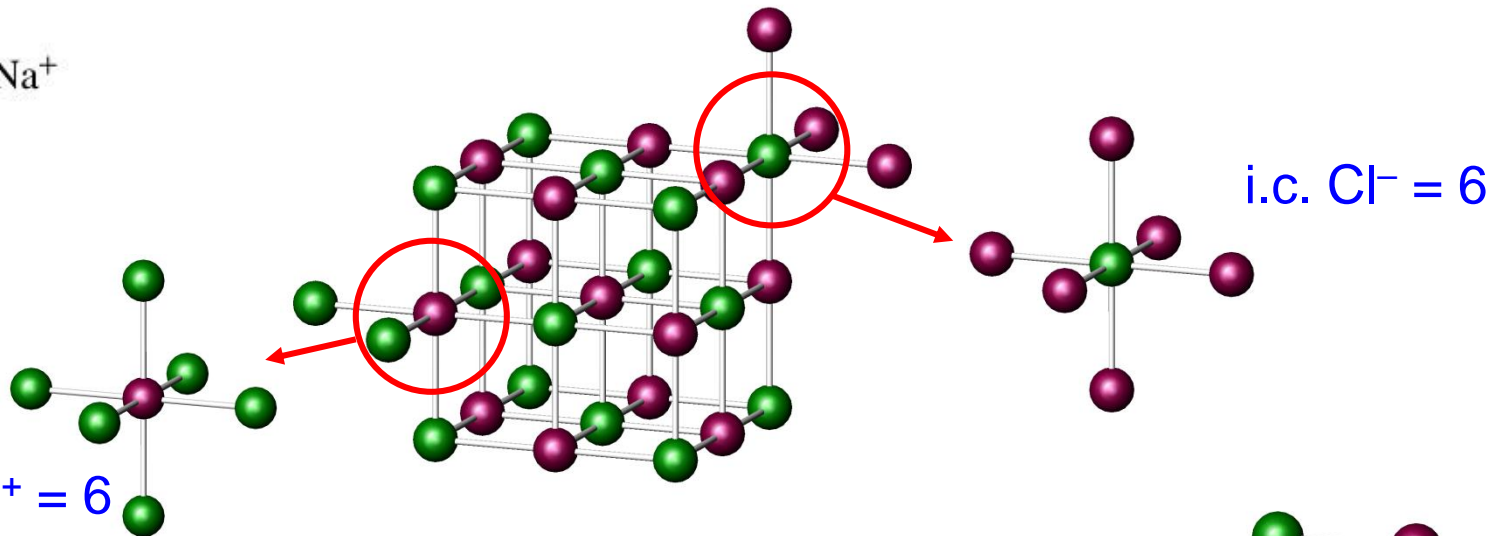


Curva de potencial V de un par iónico en función de la distancia d

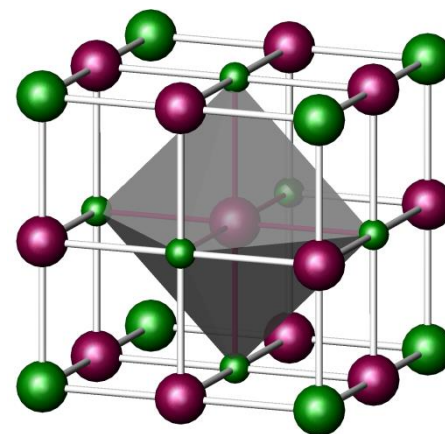




El número de iones de signo contrario más próximos a uno dado se denomina **número o índice de coordinación** (n.c., i.c.).

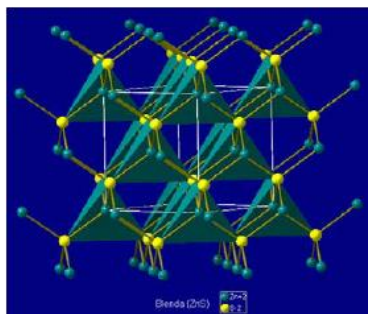


Cada ion está rodeado de iones vecinos más próximos de signo contrario que suelen definir poliedros sencillos (**poliedros de coordinación**).

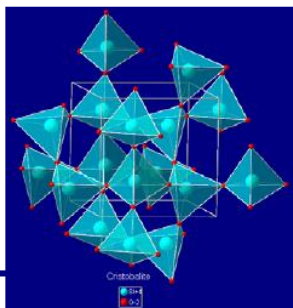
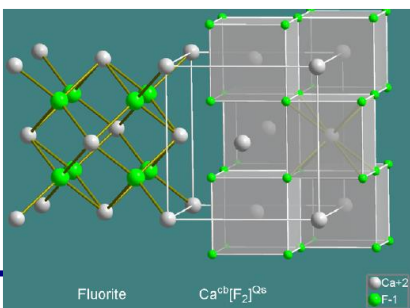
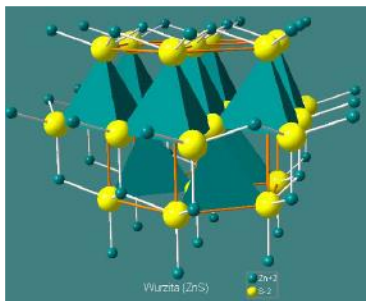


octaedro [NaCl₆]

A pesar de que existen muchísimos compuestos iónicos, la disposición de los iones en los diferentes sólidos iónicos puede referirse a un cierto número de **tipos estructurales**: hay muchos sólidos iónicos **isoestructurales**.



MX

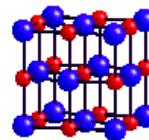


MX₂

	Tipo estructural		Coordinación	
MX	Cloruro de cesio	CsCl	8:8	cubo
	Cloruro de sodio	NaCl	6:6	octaedro
	Blenda (cúbica)	ZnS	4:4	Tetraedro
	Wurtzita	ZnS	4:4	Tetraedro
MX₂	Fluorita	CaF_2	8:4	cubo/tetraedro
	Rutilo	TiO_2	6:3	octaedro/plano trigonal
	Cristobalita	SiO_2	4:2	tetraedro/lineal

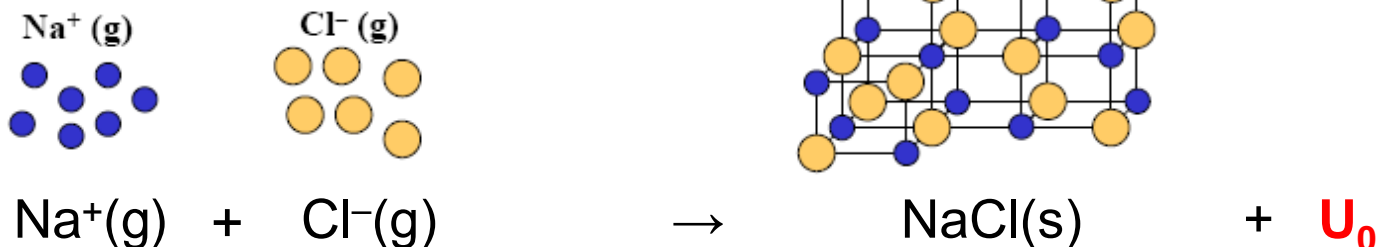
2.3. Energía Reticular, Ley de Hess y Ciclo de Born-Haber

Energía reticular, U_0



Para un mol de iones positivos y negativos la energía de todas las interacciones electrostáticas se denomina **energía reticular** (U_0) que se define como:

La **energía que se libera** cuando **un mol** de iones positivos y negativos en **estado gaseoso** pasan desde **distancia infinita** (sin interacciones) a **ocupar sus posiciones en el sólido cristalino**.



La energía reticular **no se puede medir experimentalmente**.
Puede ser determinada **indirectamente** o **calculada teóricamente**.

Cálculo teórico de U_0 : ecuación de Born – Landé

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A Q_+ Q_- e^2}{d_0} A \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

ϵ_0 Permitividad del vacío = $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

N_A Núm. Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Q_+ y Q_- Carga de catión y anión ($Z=1,2,\dots$)

e Carga elemental = $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

d_0 distancia (en **metros**) entre iones próximos de carga opuesta

$$d_0 = r^+ + r^-$$

A Constante de Madelung

n Coeficiente de Born

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A Q_+ Q_- e^2}{d_0} A \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Madelung constant (A) takes into account **every** repulsion and attraction between **all the ions** of the crystal. It only depends on the structural type

Born coefficient (n) is related to compressibility of atoms and ions and it only depends on **external electronic configuration**

Madelung constants

Lattice type	A
Zinc blende	1.63805
Wurtzite	1.64132
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
b-quartz	2.201
Rutile	2.4080
CaF ₂	2.51939

Ion configuration	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

Ejemplo: Calcular la U_0 para NaCl:

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A Q_+ Q_- e^2}{d_0} A \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$1/(4\pi\epsilon_0) = 8.988 \cdot 10^9 \text{ C}^{-2} \cdot \text{J} \cdot \text{m}$$

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (pares iónicos NaCl)}$$

$$n_{\text{Na}^+} = 7 ; n_{\text{Cl}^-} = 9 ; n_{\text{NaCl}} = (7+9)/2 = 8$$

$$A_{\text{NaCl}} = 1.7476$$

$$d_{\text{NaCl}} = 281 \text{ pm} = 2.81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$U_0 = -\frac{8.988 \times 10^9 \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.602^2 \times 10^{(-19) \times 2}}{2.81 \times 10^{-10}} \times 1.7476 \times (1 - \frac{1}{8})$$

$$U_0 = -754.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Dimensiones de } U_0: \text{Nm}^2\text{C}^{-2}\text{mol}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1} = \text{Nm} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

“datos experimentales (BH): $U_0(\text{exp.}) = -781.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ”

¿Cómo se obtiene la U_0 experimental?

Ley de Hess y Ciclo de Born-Haber.



Henry Hess
(1840)

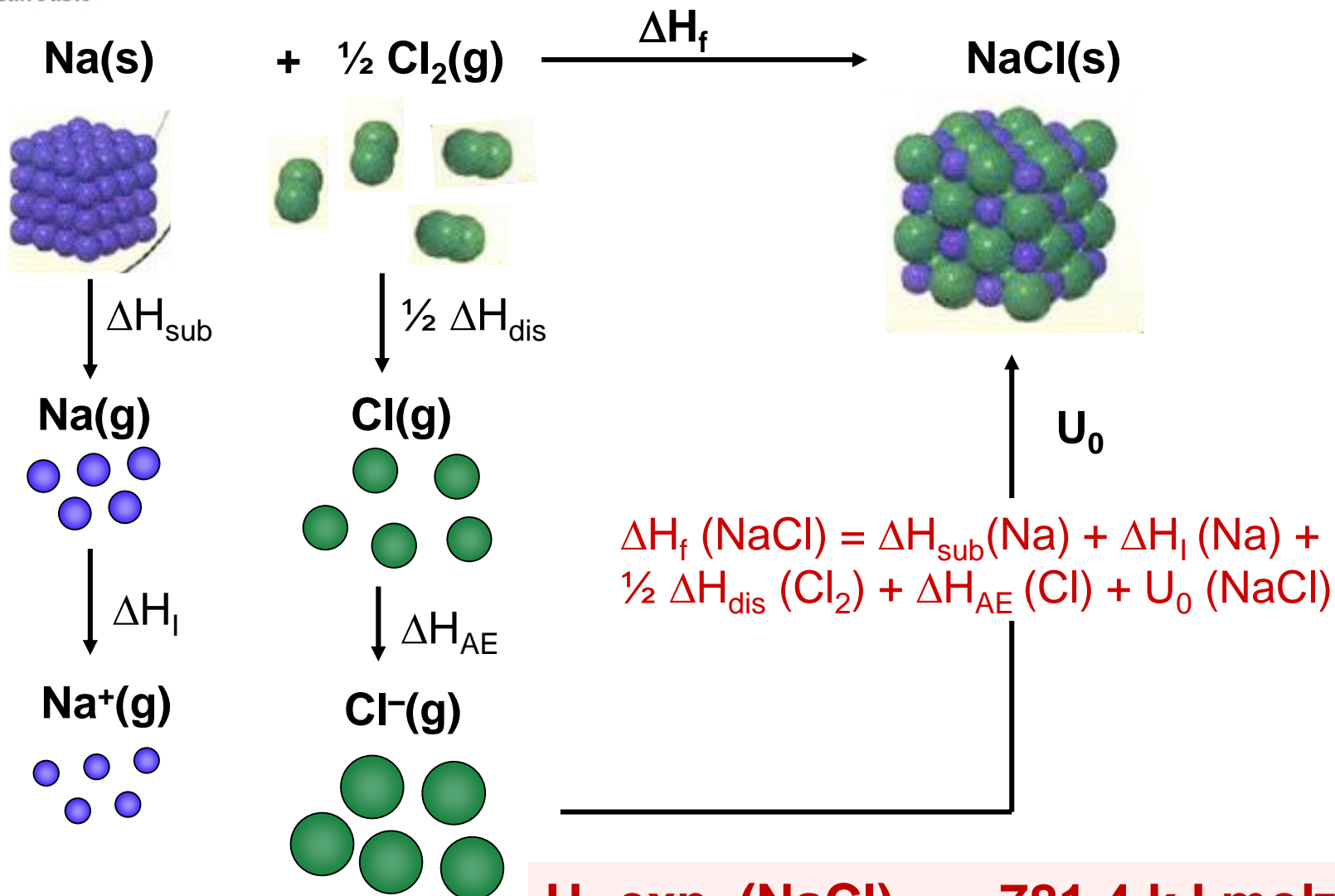
“Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso global (neto) es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales.”
(Ley de Hess)

La ley de Hess puede considerarse un caso particular del principio general de la conservación de la energía.

“Energía no se puede crear ni destruir.”

Si se aplica la ley de Hess a la reacción de formación de un sólido iónico: [ciclo de Born-Haber](#)

Ciclo de Born-Haber para NaCl



$U_0 \text{ exp. (NaCl) = } -781.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

2.4. Propiedades de los compuestos iónicos

La magnitud de U_0 depende principalmente de dos factores:

$$U_0 \propto \frac{Z^+ Z^-}{d_0}$$

→ carga
↓ tamaño

LiF	1022 kJ/mol
MgO	3927 kJ/mol

U_0 aumenta si aumenta Z^+ y Z^-

LiF	1022 kJ/mol
LiCl	845 kJ/mol
LiBr	795 kJ/mol
LiI	737 kJ/mol

U_0 disminuye si aumenta r

Valores altos de U_0

- Puntos de fusión (P.F.) y puntos de ebullición (P.Eb.) relativamente elevados: Sólidos a temperatura ambiente
- Coeficiente de dilatación térmica bajo
- Alta dureza
- Conductividad eléctrica baja en estado sólido y alta en fundido (y en disolución)

– **P.F. y P.Eb.:** disminuyen al disminuir U_0

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$U_0(\text{KJmol}^{-1})$	914.2	770.3	728.4	680.7
PF (°C)	988	800	740	660
PE (°C)	1695	1441	1393	1300



– **Coefficiente de dilatación térmica:**

en general **pequeño** y **disminuye** al aumentar U_0

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$U_0(\text{KJmol}^{-1})$	914.2	770.3	728.4	680.7
$\alpha \cdot 10^6$	39	40	43	48



– **Dureza:** disminuye al disminuir U_0

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$U_0(\text{KJmol}^{-1})$	914.2	770.3	728.4	680.7
Dureza (Mohs)	2.3	2.0	-	-



– Conductividad eléctrica:

Ejemplo: Conductividad NaCl

– **Baja en estado sólido** porque los iones están “fijos” en sus posiciones en el cristal

<http://www.youtube.com/watch?v=cZBfXTRZGzY>

– **Alta en fundido**; la red se desmorona y los iones pueden moverse y conducir

<http://www.youtube.com/watch?v=NfNln4R8tg4>

– **Alta en disolución**; los iones hidratados pueden moverse y conducir



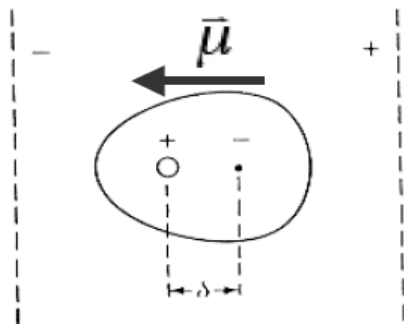
2.5. Reglas de Fajans: Contribución covalente en el enlace iónico

El **modelo iónico** supone que la carga eléctrica de los iones posee **distribución esférica**.

En ciertas circunstancias la carga del ión **NO** tiene distribución esférica: **POLARIZACIÓN**.

La polarización se puede producir por:

un campo eléctrico externo



$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

POLARIZABILIDAD

PODER POLARIZANTE

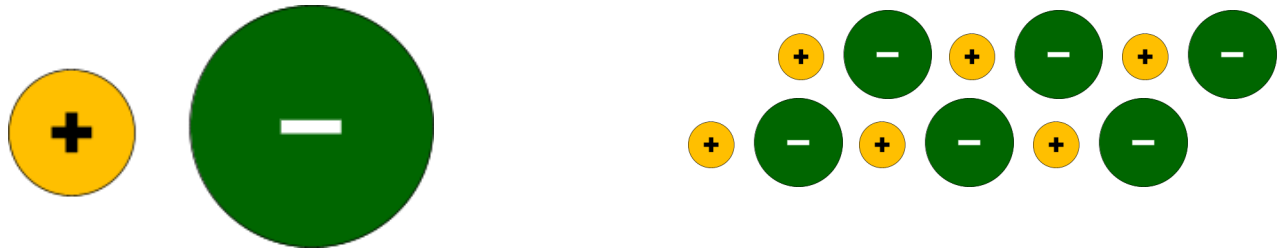
el campo eléctrico creado por un ión próximo



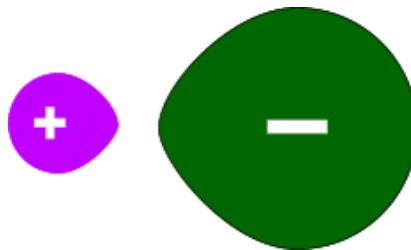
El compuesto iónico ideal:

Iones de forma esférica, completamente separados

Densidades electrónicas de los iones están lejos uno del otro



Sin embargo, si el **ion positivo tiene una alta densidad de carga** puede distorsionar la forma esférica del ion negativo, atrayendo los electrones de su capa externa. De esto resulta una region con densidad electrónica entre los dos iones ... algo parecido a un enlace covalente



CATION PEQUEÑO

ALTA DENSIDAD DE CARGA

POLARIZANTE

ANION GRANDE

ELECTRONES LEJOS DEL NÚCLEO

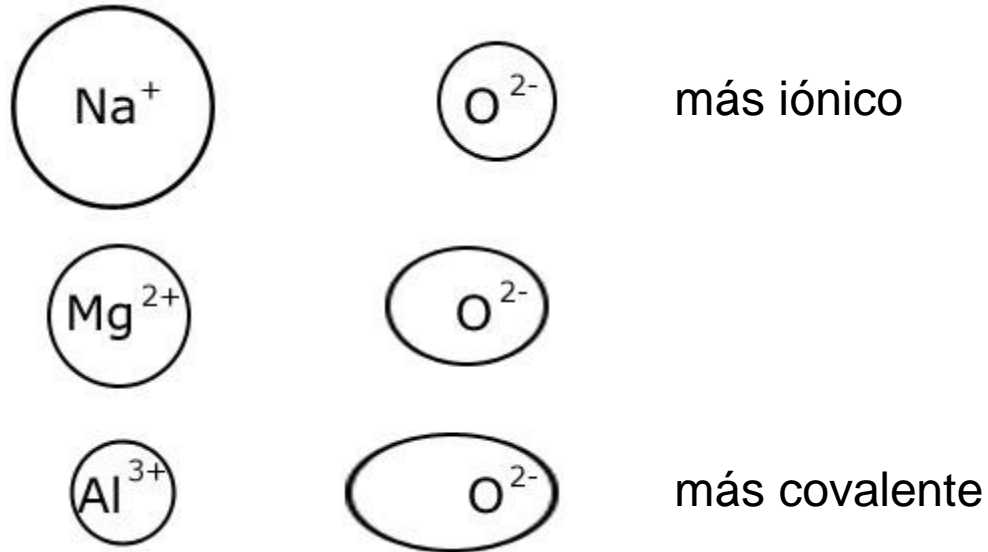
POLARIZABLE

Pregunta:

Dados los óxidos Na_2O , MgO y Al_2O_3 :

¿Cuál tendrá mayor carácter covalente?

¿Cuál tendrá mayor carácter iónico?



La presencia de carácter covalente en el enlace iónico puede ser estimada mediante las reglas de Fajans:

Un compuesto será más covalente ...

CATION PEQUEÑO altamente “polarizante”, atrae los electrones del anión
ALTA CARGA

Para cationes con carga y radio iguales, el poder polarizante de metales de transición es superior al de aquellos con configuración de gas noble.

ANION GRANDE altamente “polarizable”, fácilmente distorsionable
ALTA CARGA

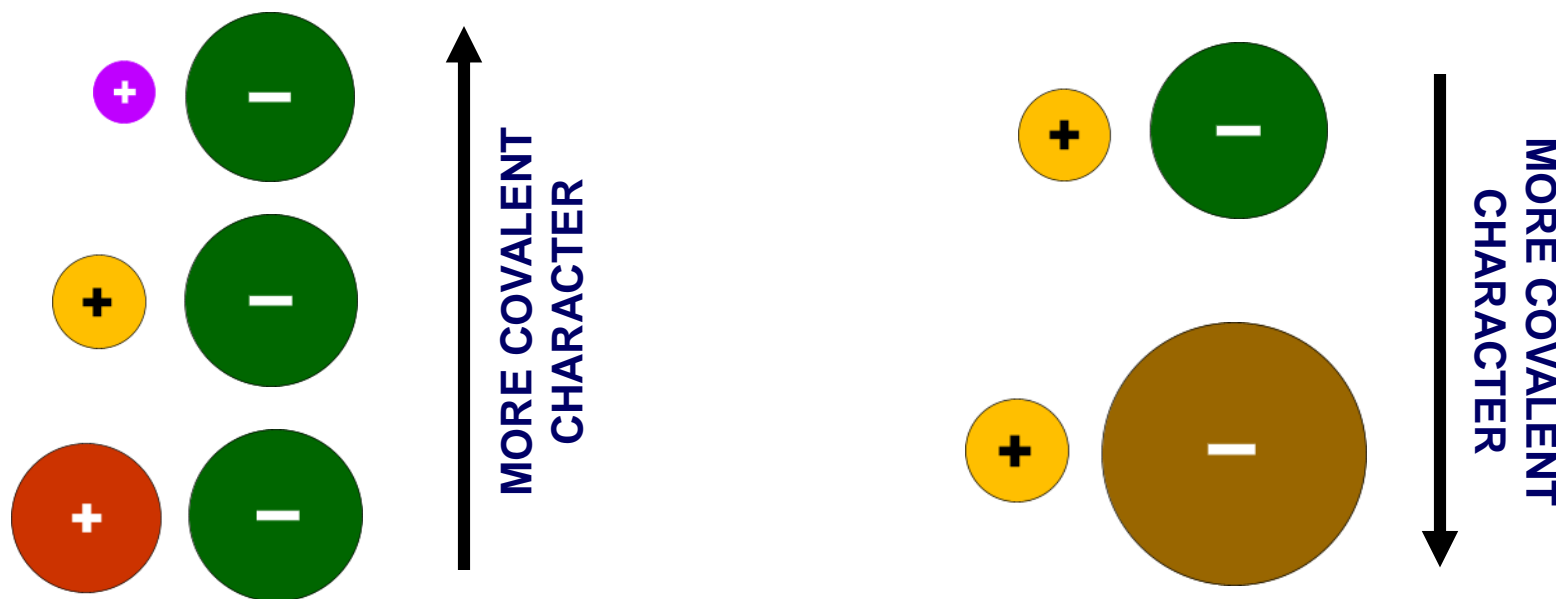
REGLAS DE FAJANS



Kasimir Fajans
(1887-1975)

UN COMPUESTO VA A TENER ALGO DE
CARÁCTER COVALENTE SI ...

- EL **CATION** ES **PEQUEÑO** Y/O TIENE UNA **ALTA CARGA** – ALTAMENTE POLARIZANTE
- EL **ANIÓN** ES **GRANDE** Y/O TIENE UNA **ALTA CARGA** – ALTAMENTE POLARIZABLE



El PODER POLARIZANTE es la capacidad que tiene un ion de modificar la distribución de carga de otro ion cercano.

Se mide por el valor del cociente

$$\frac{Ze}{r^2}$$

Valores relativos de la capacidad de polarización de algunos iones (en Ze/r^2 , según Goldschmidt).

										H ⁻ 0,62	
Li ⁺ 1,64	Be ²⁺ 17,30									O ²⁻ 1,15	F ⁻ 0,57
Na ⁺ 1,04	Mg ²⁺ 3,29					Al ³⁺ 9,23	Si ⁴⁺ 26,30	S ²⁻ 0,66		Cl ⁻ 0,30	
K ⁺ 0,57	Ca ²⁺ 1,78	Sc ³⁺ 4,35	Ti ⁴⁺ 4,76		Zn ²⁺ 2,90	Ga ³⁺ 7,80	Ge ⁴⁺ 20,66	Se ²⁻ 0,55		Br ⁻ 0,26	
Rb ⁺ 0,45	Sr ²⁺ 1,24	Y ³⁺ 2,67	Zr ⁴⁺ 5,28	Nb ⁵⁺ 10,50	Cd ²⁺ 1,88	In ³⁺ 3,54	Sn ⁴⁺ 7,30	Te ²⁻ 0,45		I ⁻ 0,21	
Cs ⁺ 0,37	Ba ²⁺ 0,98	La ³⁺ 2,01			Hg ²⁺ 1,59	Tl ³⁺ 2,72	Pb ⁴⁺ 5,67				

En la tabla observamos que los cationes poseen mayor capacidad de polarización que los aniones.

La **POLARIZABILIDAD** de un ion es la “facilidad” con que la nube electrónica del ion puede deformarse por la presencia de un campo eléctrico próximo.

*Polarizabilidad de algunos iones
(valores relativos, según Born y Heisenberg).*

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺		O ²⁻	F ⁻
0,075	0,028	0,014		3,1	0,99
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	S ²⁻	Cl ⁻
0,21	0,12	0,065	0,043	6,15	3,05
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	Se ²⁻	Br ⁻
0,85	0,57	0,38	0,27	6,4	4,17
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺		Te ²⁻	I ⁻
1,81	1,42	1,04		9,6	6,28
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺			
2,79	2,08	1,56			

En la tabla observamos que los aniones son más polarizables que los cationes.

Aunque la polarización de los iones contiguos en un compuesto iónico es mutua, se puede considerar únicamente el efecto polarizante del catión sobre el anión.

Cationes polarizan aniones.

Efectos de la contribución covalente sobre el enlace iónico

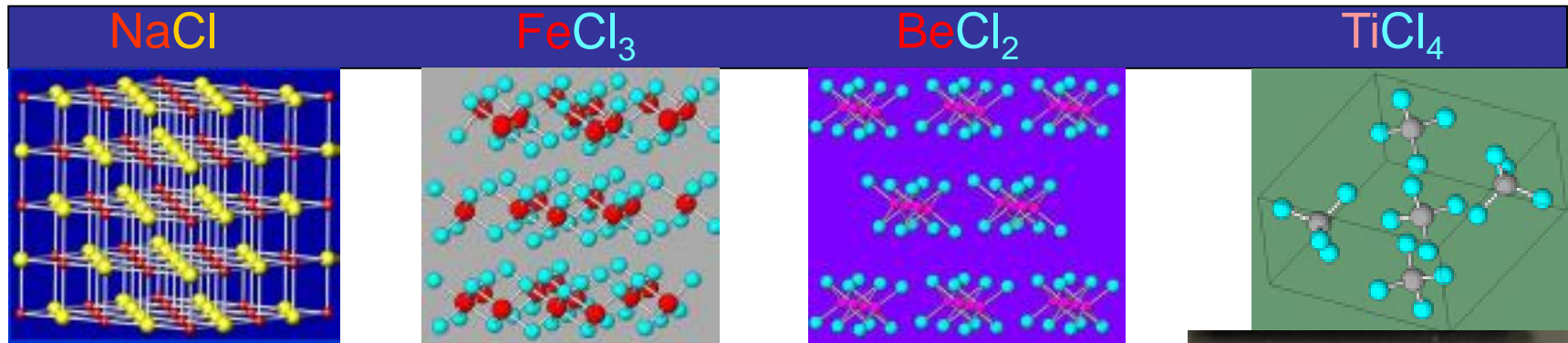
1. Diferencias entre U_0 (exp) y U_0 (teo)
2. Disminución del número de coordinación respecto al previsto por la razón de radios r_c/r_a :
3. Disminución de la dimensionalidad de la estructura

Tridimensional

Laminar

En cadenas

Moléculas



Na⁺ 6

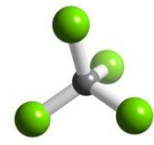
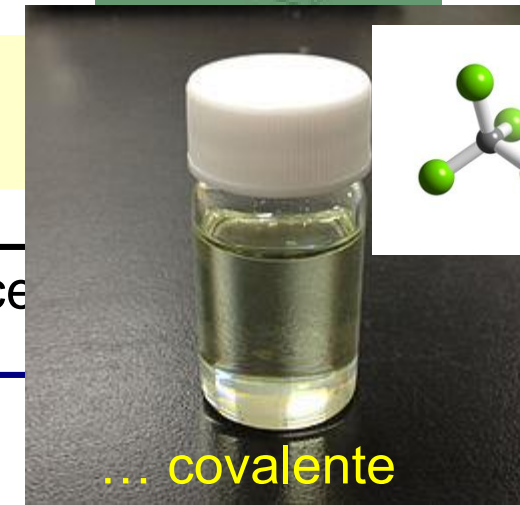
Fe³⁺ 6

Be²⁺ 4

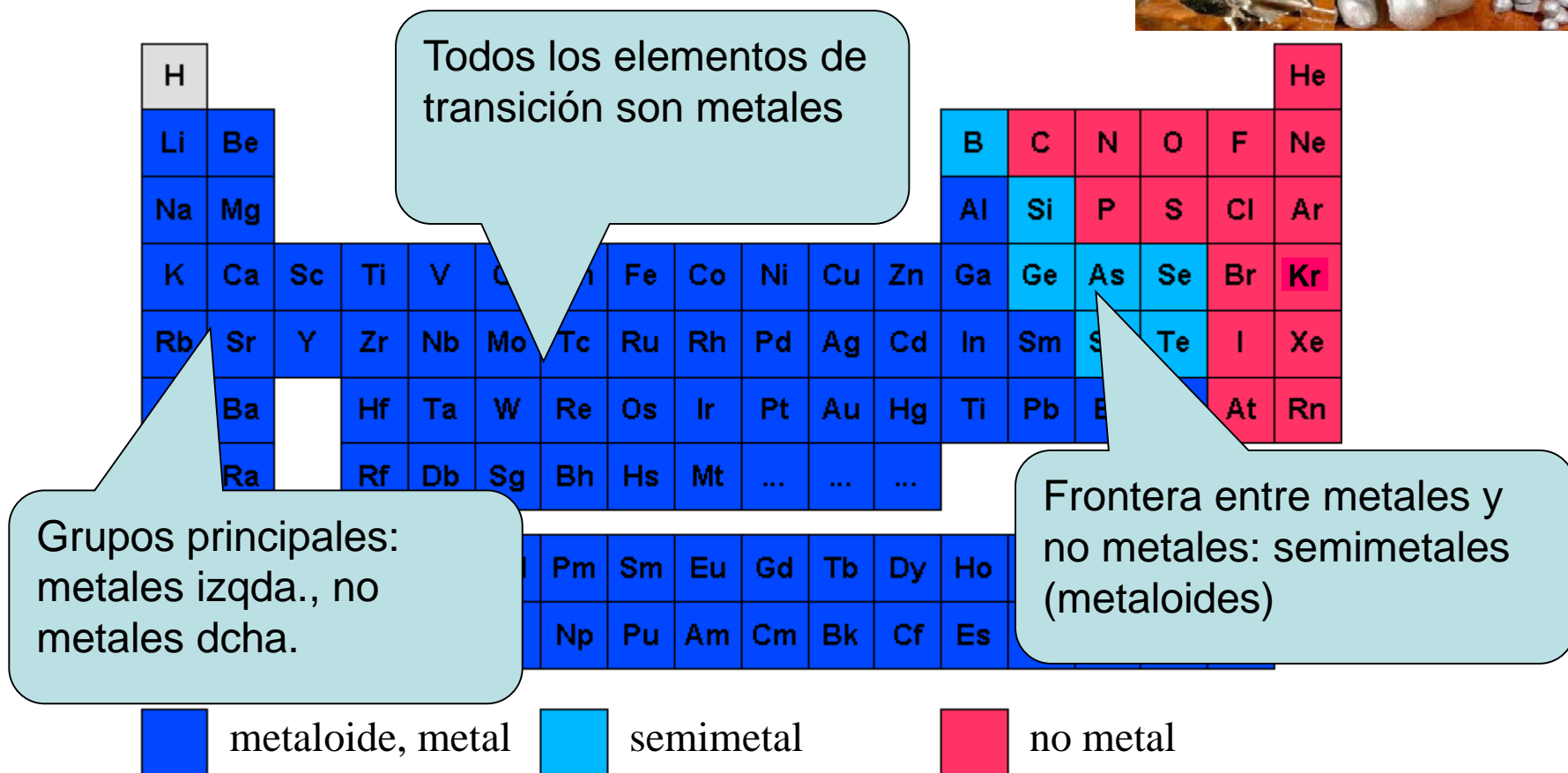
Cl⁻ 2



ivalente del enlace



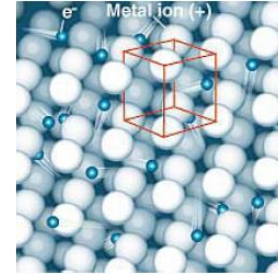
3.- Enlace metálico



80% elementos son metales

Únicamente 24 elementos son típicos no metales

Characteristics of metallic bonding

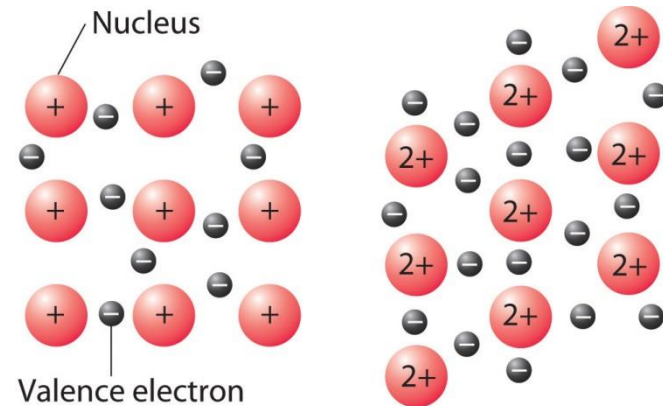
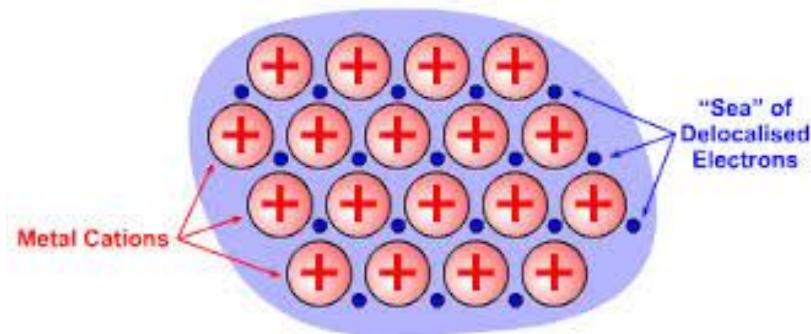


- Non directional bond
- Electrons are shared by all atoms
- All shared electrons contribute to the bond
- Metals exhibit high compacity structures with high coordination no.

A.) The Electron Sea Model

It pictures a solid metal as **network of positive ions** immersed in a “sea of electrons”.

Electrons in the sea are free (not attached to any particular ion) and they are mobile



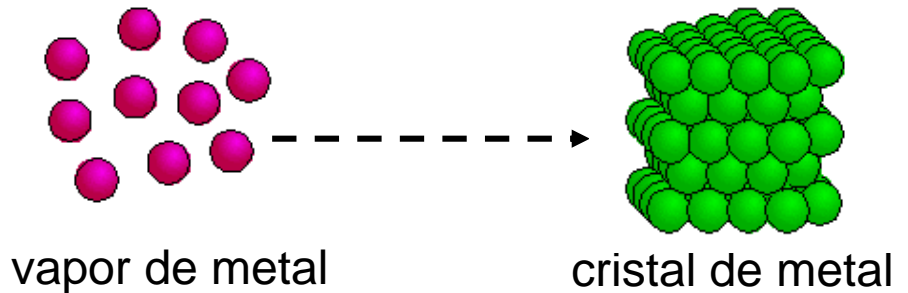
(a) Group 1 metal

(b) Group 2 metal

B.) Teoría de Bandas

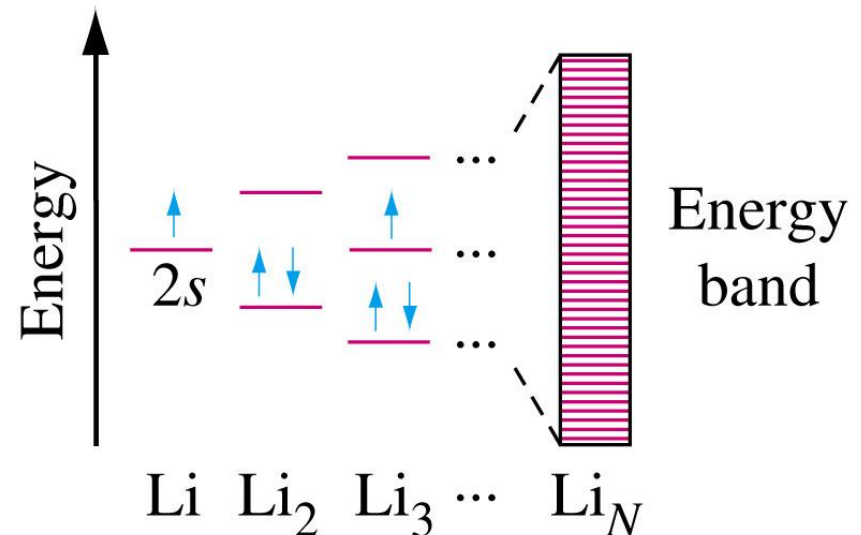
- Extensión de la teoría de OM.

N átomos con 1 OA/átomo dan lugar a N orbitales apenas separados en energía.



Para Li_N :

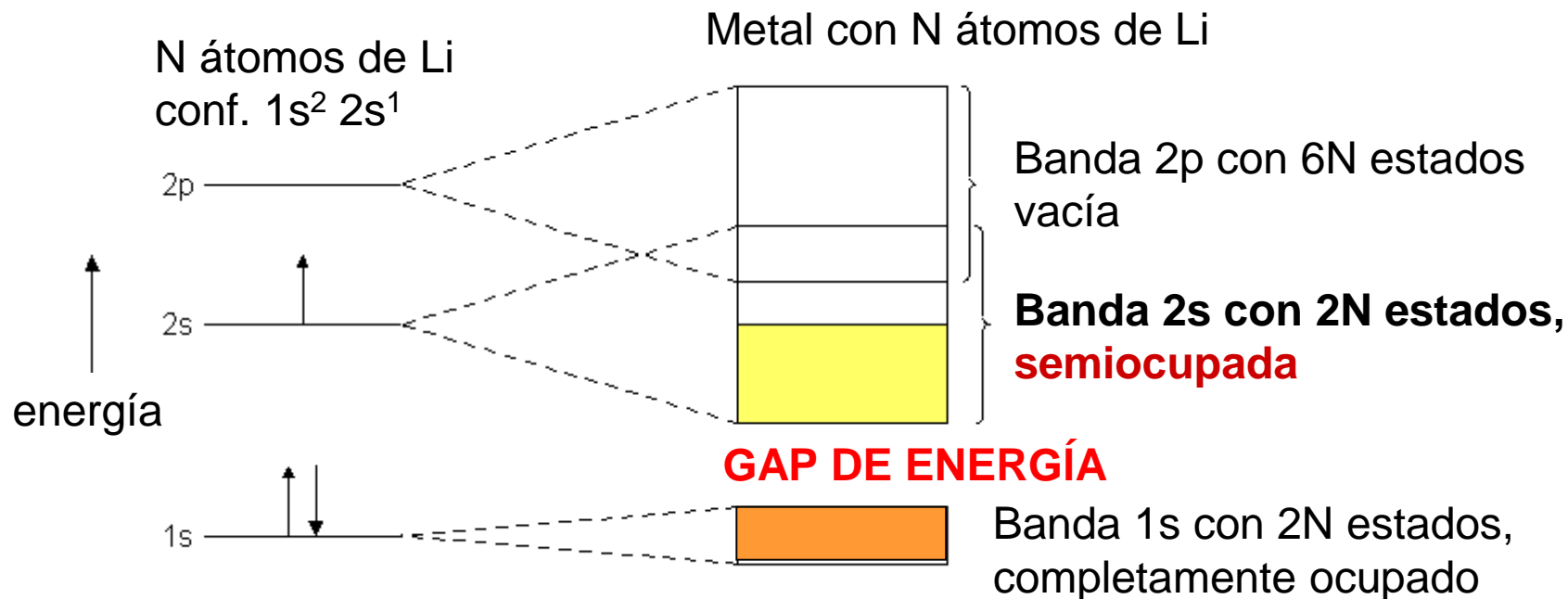
- $N/2$ están llenos.
Banda de Valencia
- $N/2$ están vacíos.
Banda de Conducción



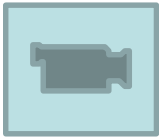
La banda de valencia es la banda más alta con electrones.

La banda de conducción es la banda más alta sin electrones.

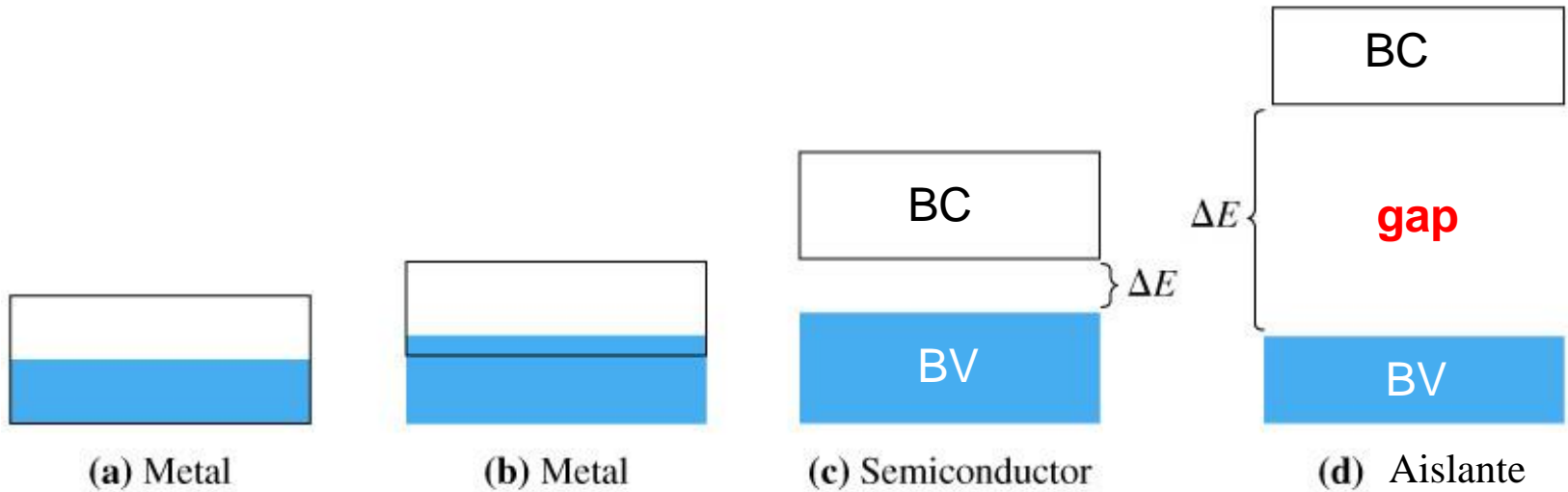
Ejemplo: estructura de bandas para litio



En el GAP no hay estados para electrones: no hay orbitales con esas energías



Teoría de Bandas para sólidos



Metal: banda parcialmente ocupada

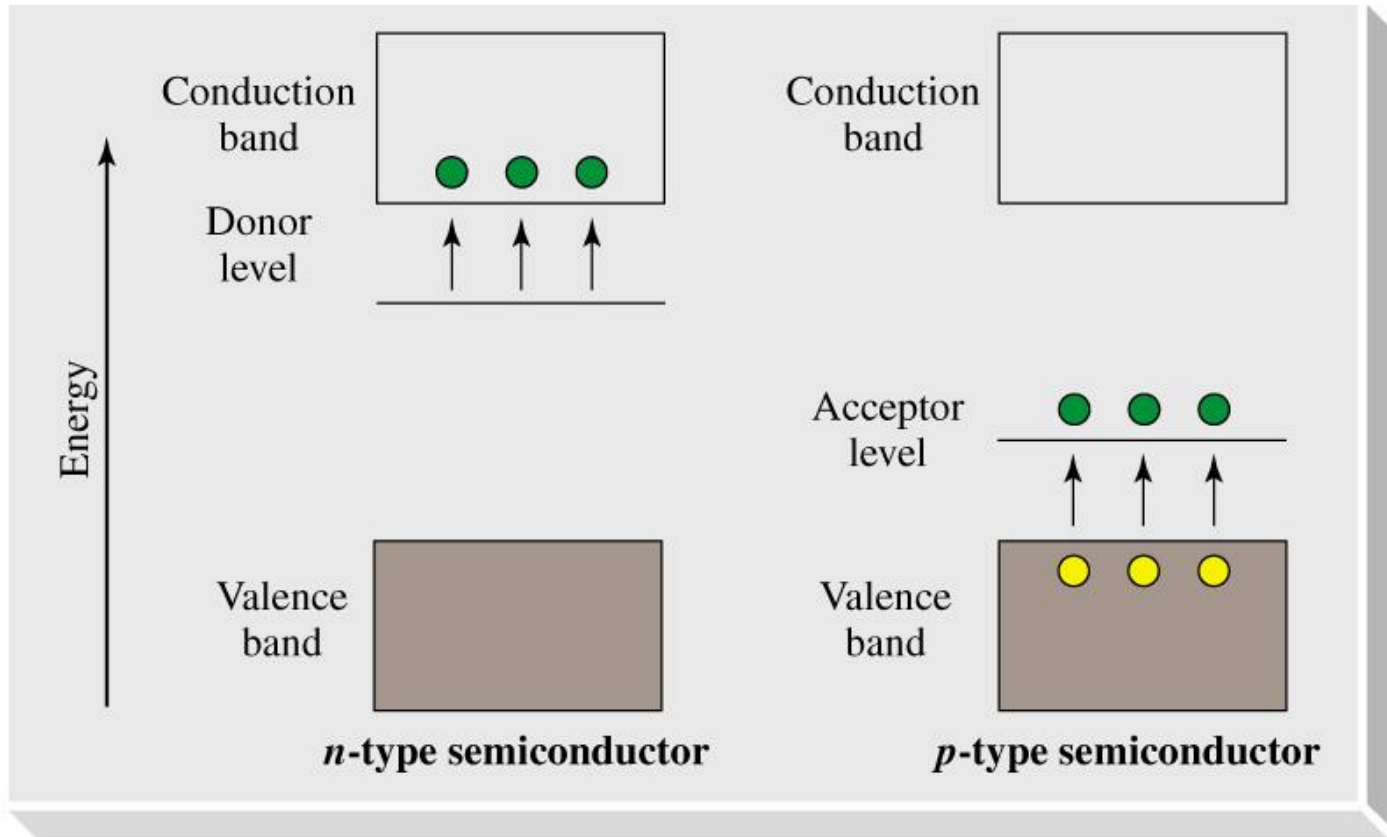
BC: Banda de Conducción



BV: Banda de Valencia

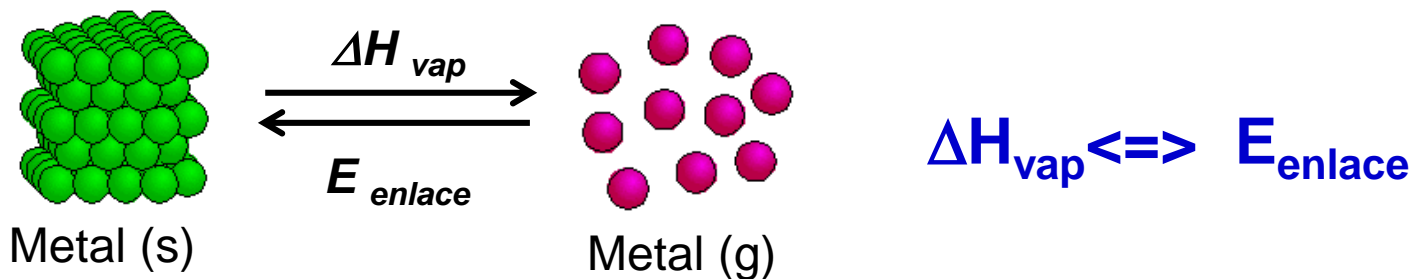


Semiconductores



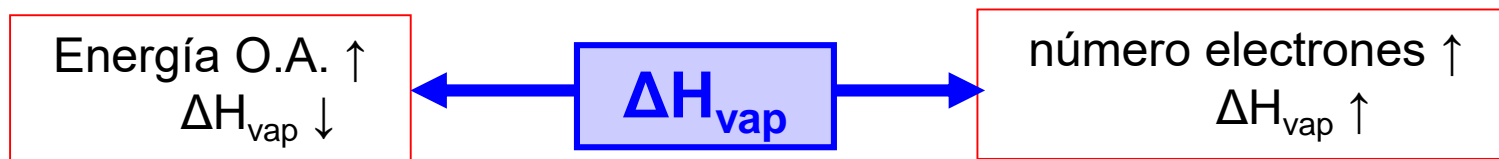
Energía del enlace metálico

Se relaciona con la energía de vaporización o de atomización ΔH_{vap}



La energía del enlace metálico depende de:

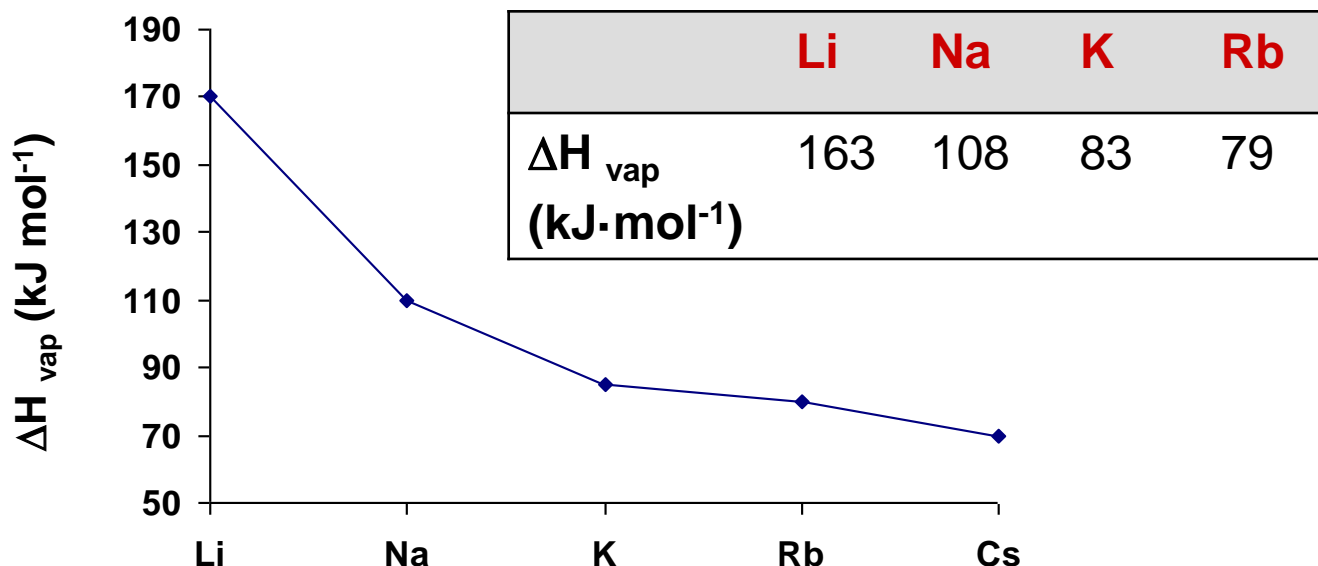
- La energía de los orbitales atómicos que forman las bandas
- El número de electrones cedidos a las bandas.
- Carga y radio del “catión”



Variación de $E_{\text{met.}}$ en la Tabla Periódica

Metales s y p:

a) **Gupos:** en general ΔH_{vap} disminuye hacia abajo.



El nº electrones deslocalizados es constante (en este caso: uno).
Al descender E_{OA} **aumenta**, mientras $r_{\text{atóm}}$ **aumenta**: por esto ΔH_{vap} **disminuye**.

b) Periodos (cortos): ΔH_{vap} aumenta de izquierda a derecha

	Na	Mg	Al
ΔH_{vap} (kJ · mol ⁻¹)	108	149	326
$r_{\text{atómico}}$ (pm)	190	160	143
e ⁻ delocalizados en la banda	1	2	3

De izquierda a derecha **el n^o electrones delocalizados en la banda aumenta.**

Además **E_{OA} disminuye** debido al **aumento de la carga nuclear efectiva.**

Propiedades de los metales

Todos los metales presentan una serie de propiedades físicas y químicas comunes.

Densidad Maleabilidad y ductilidad Dureza	↔	Propiedades mecánicas asociadas a la estructura
Color gris (metálico) Opacos Brillo metálico	↔	Propiedades ópticas asociadas al enlace (estructura de bandas)
Conductividad térmica P.F. y P.Eb. diversos	↔	Propiedades térmicas asociadas a la estructura y enlace
Conductividad eléctrica	↔	Propiedades eléctricas asociadas a la estructura de bandas
Propiedades magnéticas diversas	↔	Propiedades magnéticas asociadas a la estructura de bandas

Propiedades térmicas

- **Puntos de fusión y de ebullición:** variación similar a ΔH_{vap} :
 $\Delta H_{\text{vap}} \uparrow \dots T_f \text{ y } T_{\text{eb}} \uparrow$

Puntos de fusión de los elementos

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																																				
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

 > 5000 K	 2000 - 2999 K	 1 - 499 K
 4000 - 4999 K	 1000 - 1999 K	 unknown
 3000 - 3999 K	 500 - 999 K	

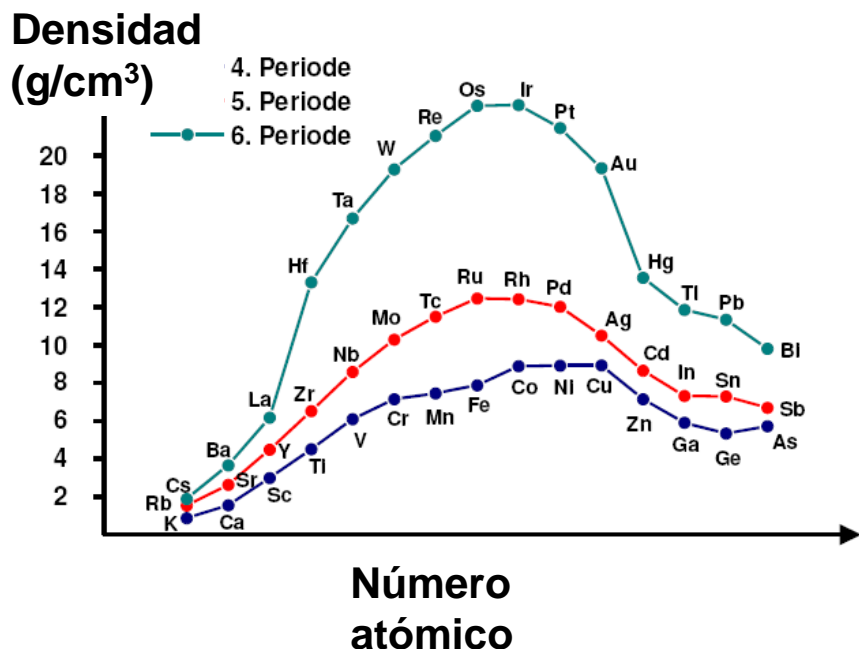
- Metales alcalinos: baja T_f/T_{eb} .
- Metales d: en general altas T_f/T_{eb}
- Elementos centrales bloque d:
 T_f/T_{eb} más altos (metales refractarios)

- **Coeficiente de expansión térmica (CET):** metales con alta ΔH_{vap} exhiben bajos valores de CET

- **Calor específico:** en general es bajo para los metales. Presentan alta conductividad térmica

Propiedades mecánicas

a) **Densidad:** la **alta coordinación** (8 o 12) típica para metales determina su alta densidad. Depende de la **masa atómica** y del radio atómico r_{met} .



Metales: $\rho < 5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

H																				He					
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg															

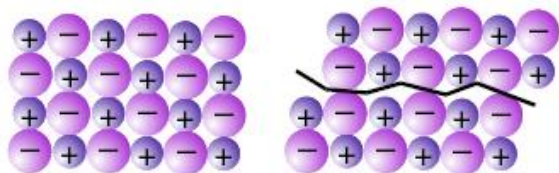
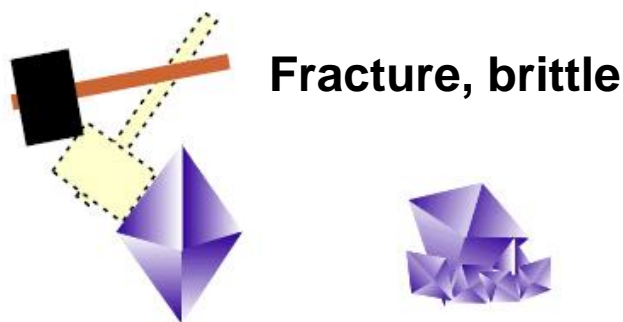
* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

El resto ... metales pesados

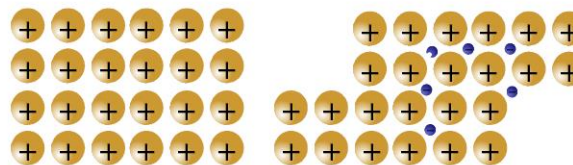
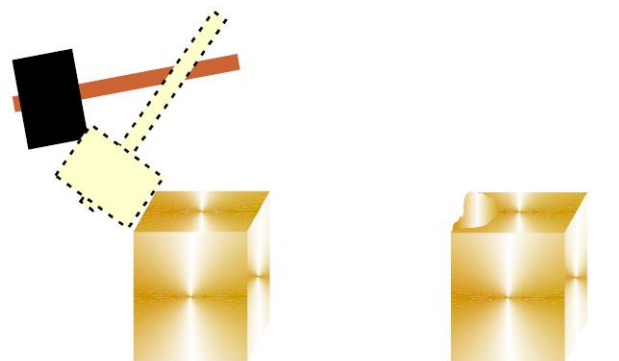
- b) **Dureza y resistencia mecánica** (tracción y compresión):
relacionados con la fuerza del enlace Me-Me.
A mayor ΔH_{vap} mayor dureza del metal.

Dos características importantes de los metales son **maleabilidad** y **ductilidad**.

Los metales se pueden laminar sin romper:



Red iónica



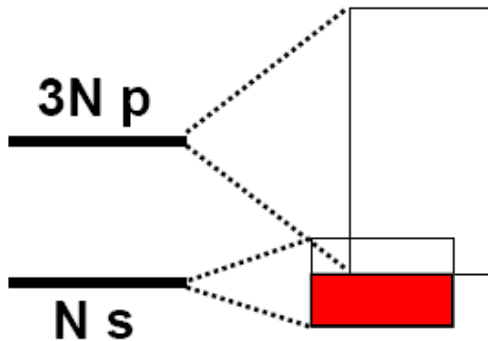
Red metálica



Moneda de oro
romana

Propiedades eléctricas y ópticas

a) Conductividad eléctrica: los metales son **buenos conductores de la electricidad** ya que tienen **estados** (niveles) **energéticos accesibles** a los electrones. **Bandas semillenas** y/o solapamiento de bandas.



Conductividades ($10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y **resistencias** ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$)

$$R = \rho \cdot l / A$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

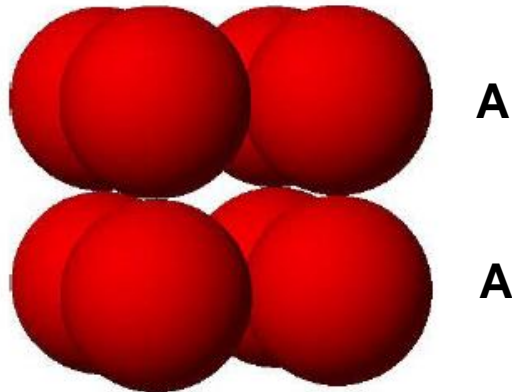
Li	Be											B*
1.07	3.08											$5.6 \cdot 10^{-12}$
9.32	3.25											$1.8 \cdot 10^{17}$
Na	Mg											Al
2.11	2.33											3.77
4.75	4.30											2.65
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
1.39	2.78	0.21	0.23	0.50	0.78	0.07	1.02	1.72	1.43	5.88	1.68	0.67
7.19	3.6	46.8	43.1	19.9	12.9	139	9.8	5.8	7.0	1.70	5.92	14.85

* 0°C

b) Propiedades ópticas: **Color, opacidad y brillo metálico**. **Bandas semillenas** y/o solapamiento de bandas.

Estructura de los metales

Cúbica simple (cs o cp)

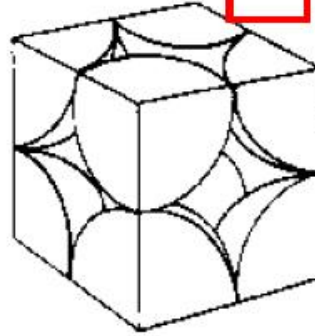


Type of Packing

Packing Efficiency

Coordination Number

Simple cubic (sc)

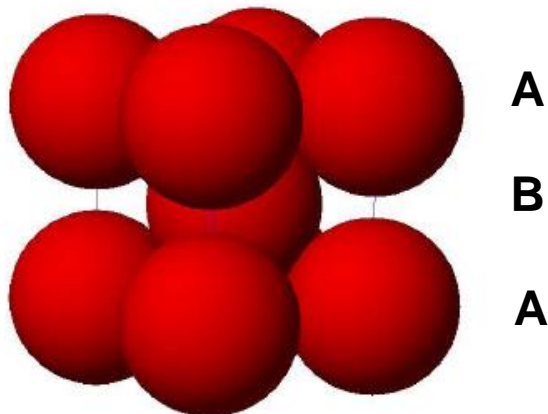


52%

6

Único ejemplo: Po

Cúbica centrada en el cuerpo (ccc o bcc)

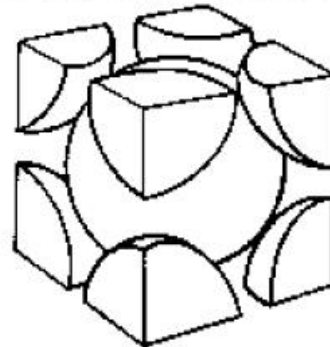


Type of Packing

Packing Efficiency

Coordination Number

Body-centered cubic (bcc)



68%

8

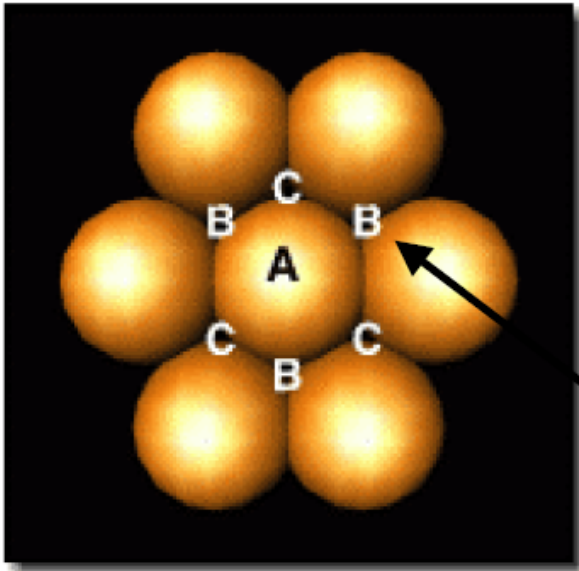
Ejemplo: W

Estructuras compactas (cúbica y hexagonal)

Plano compacto

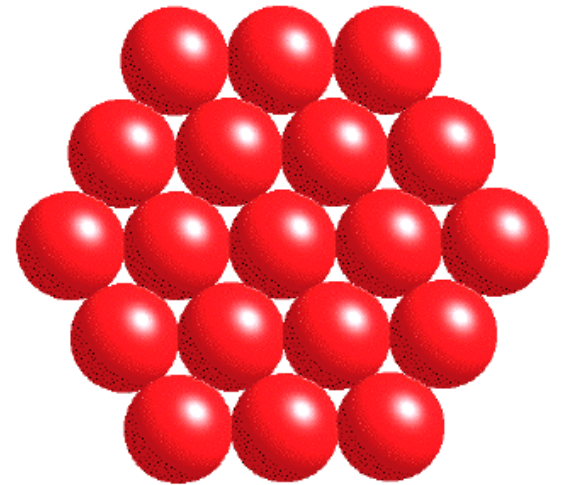
Cada átomo está coordinado en el plano a 6 átomos

Manera más compacta de ocupar un plano

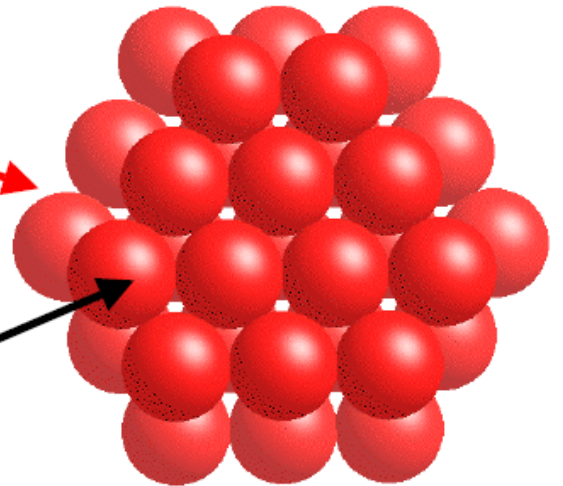


Estructuras: apilamiento de planos compactos

Plano tipo A



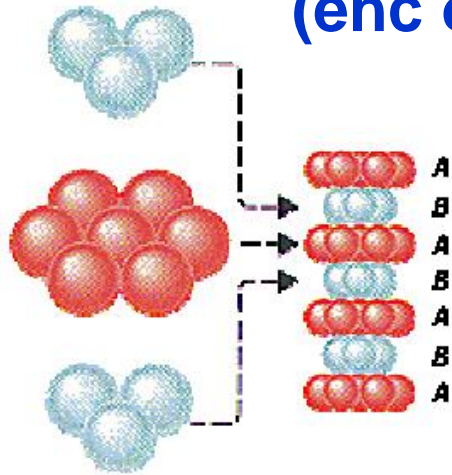
Plano tipo A



Plano tipo B

La disposición relativa del tercer plano apilado determina que se obtenga la estructura cúbica o hexagonal compacta.

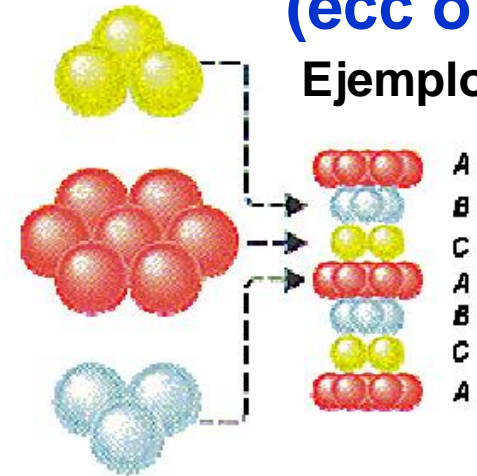
Hexagonal Compacta (ehc o hcp)



Hexagonal
closest packed
structure

Ejemplo: Mg

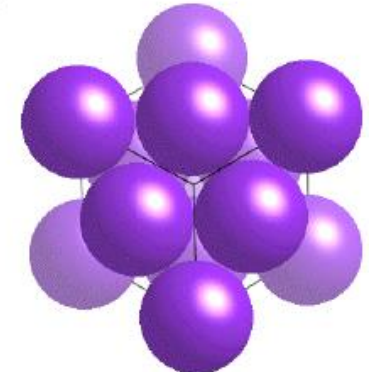
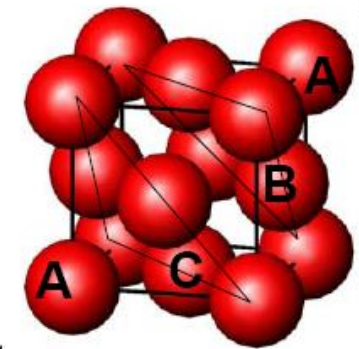
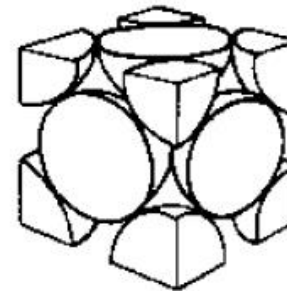
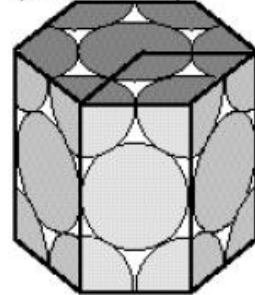
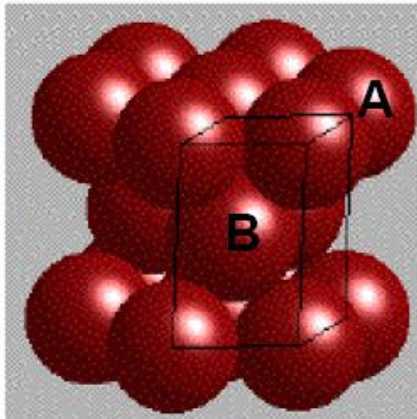
Cúbica Compacta (ecc o ccc)



Ejemplo: Cu

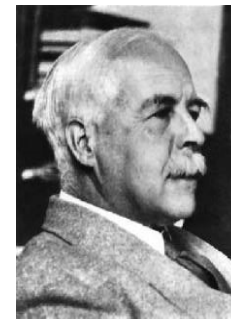
Cubic
closest packed
structure

Type of Packing	Packing Efficiency	Coordination Number
Hexagonal close-packed (hcp)	74%	12
Cubic close-packed (ccp or fcc)	74%	12



4.- Geometría Molecular

Teoría de Lewis



Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)

*“Un enlace químico se establece entre **dos átomos** de una molécula que **comparten un par de electrones.**”*

*“Un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar **enlaces** hasta que se rodea de **ocho electrones** de valencia (**octeto**).”*

Petrucci, Capítulo 11

Regla del Octeto

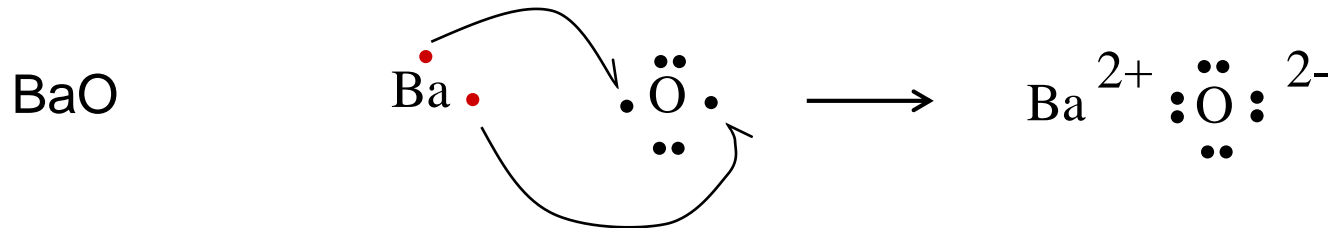
- Los **elementos de grupos principales** (menos el hidrógeno) tienden a completar el **octeto** en la **capa exterior** para alcanzar **configuración electrónica de gas noble**.
- Elementos del **primer periodo de ocho ($n=2$)** sólo poseen orbitales s y p , que pueden ser ocupados con un máximo de 8 electrones (**cumplimiento estricto**).
- Elementos de **periodos superiores pueden aceptar más de 8 electrones** ayudándose de los orbitales d .

Ejemplo: existe PCl_5
 no existe NCl_5

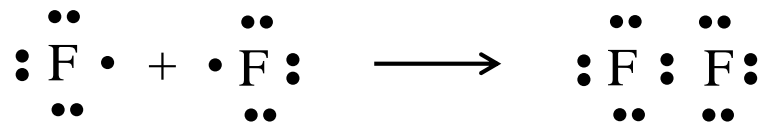
- Los **elementos de transición** obedecen una regla similar denominada: Regla de los 18 electrones.

1. Los **electrones de valencia** desempeñan un papel fundamental en el enlace químico.

2. La **transferencia de electrones** conduce a los **enlaces iónicos**.



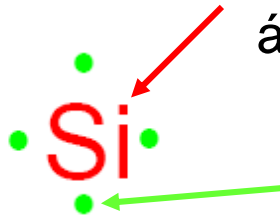
3. La **compartición de electrones** lleva a los **enlaces covalentes**.



4. Los electrones se transfieren o se comparten de manera que los átomos completan octeto (**configuración de gas noble**)

Símbolos de Lewis

Un **símbolo químico** representa el núcleo y los electrones internos de un átomo.

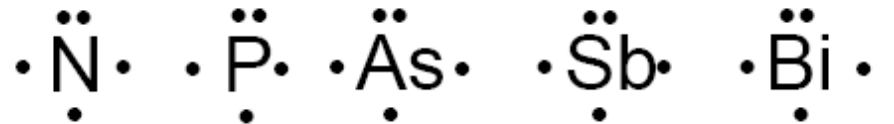


Los puntos situados alrededor del símbolo representan a los **electrones de valencia** o electrones más externos.

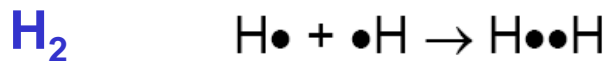
Elementos de distintos grupos de la Tabla Periódica



Elementos de un mismo grupo de la Tabla Periódica



Algunos ejemplos

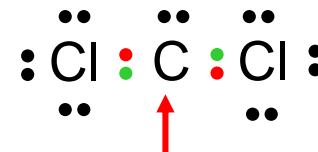


CCl_4

Considerando

C: $[He] 2s^2 2p^1 2p^1$

Cl: $[Ne] 3s^2 3p^2 3p^2 3p^1$

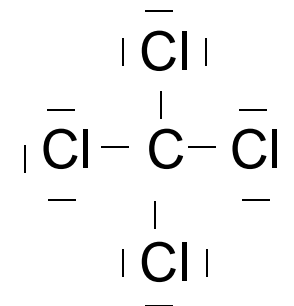
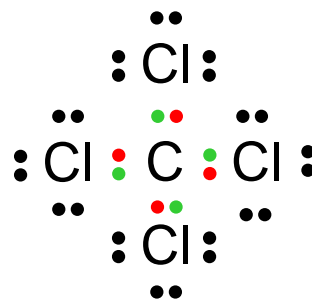


El átomo de carbono NO cumple la regla del octeto

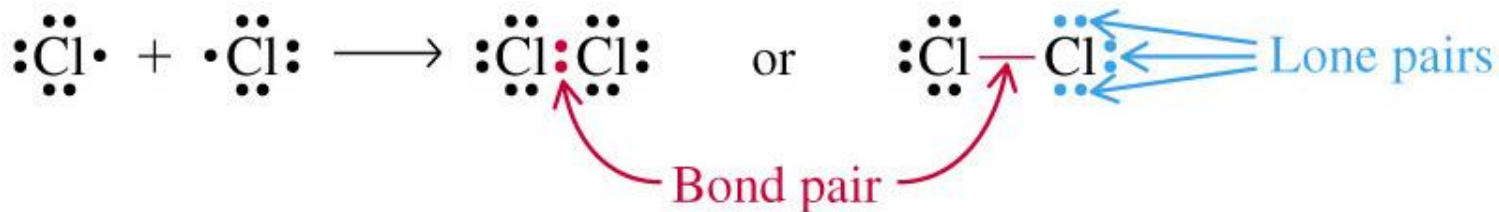
Dos electrones apareados en el átomo de C (par solitario) pueden ser desapareados (estado excitado), justificando la reacción con más cloro:

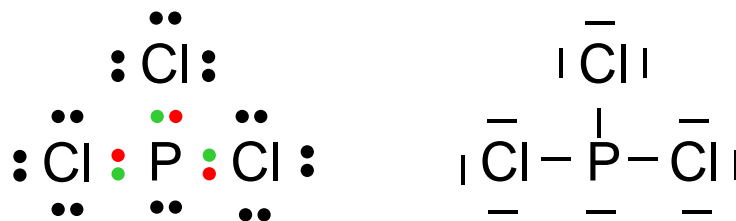
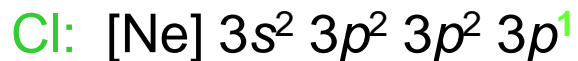
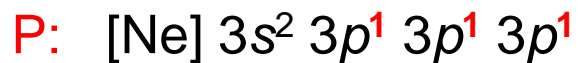
C^* : $[He] 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$

Cl: $[Ne] 3s^2 3p^2 3p^2 3p^1$



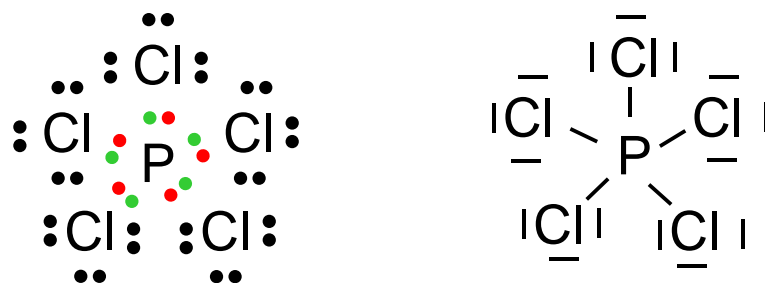
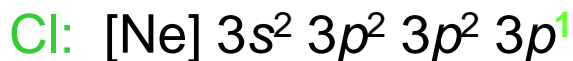
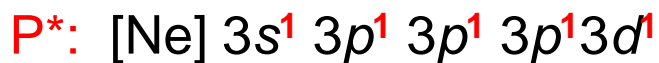
Tomar nota de la diferencia entre par solitario y par enlazado





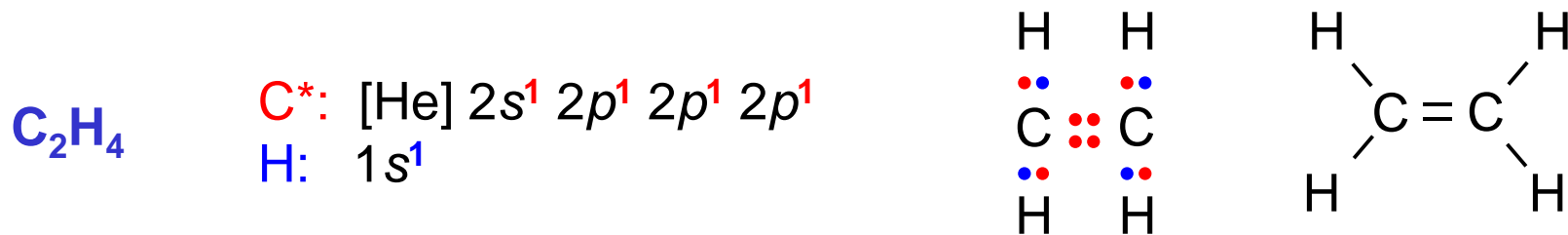
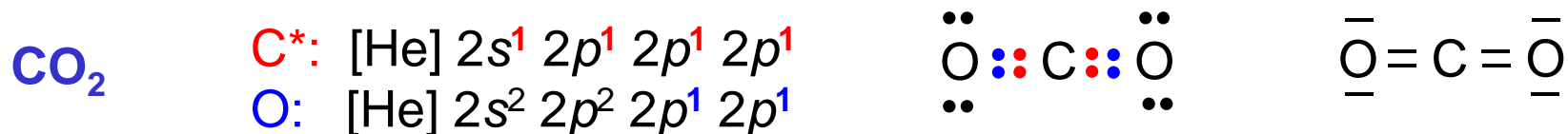
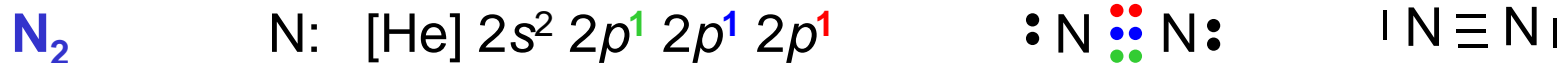
P tiene orbitales 3d estables:

Se pueden desaparearse electrones si el P está excitado: nuevos compuestos

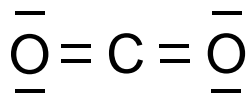


P NO cumple la regla del octeto (usual en elementos del Tercer Período)

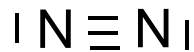
Si dos átomos comparten **dos o más pares de electrones** se forman **enlaces múltiples**.



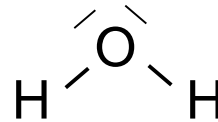
El término **Orden de Enlace** (o.e.) indica si un enlace covalente es sencillo (o.e.=1) , doble (o.e.=2) o triple (o.e.=3) y está relacionado con el número de pares enlazantes entre dos átomos.



$$\text{o.e.}_{\text{C-O}} = 2$$



$$\text{o.e.}_{\text{N-N}} = 3$$



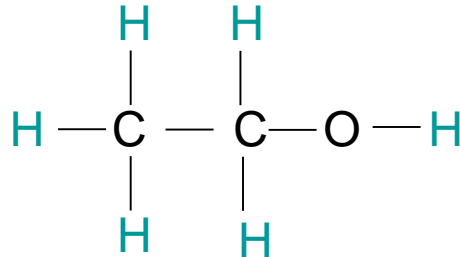
$$\text{o.e.}_{\text{O-H}} = 1$$

Formulemos estructuras Lewis...

- *Todos* los e^- de valencia deben aparecer.
- *Generalmente* los e^- están apareados.
- *Generalmente* cada átomo alcanza octeto.
 - H sólo requiere 2 e^- .
- Enlaces múltiples pueden ser necesarios.
 - Formados con facilidad por C, N, O, S y P.

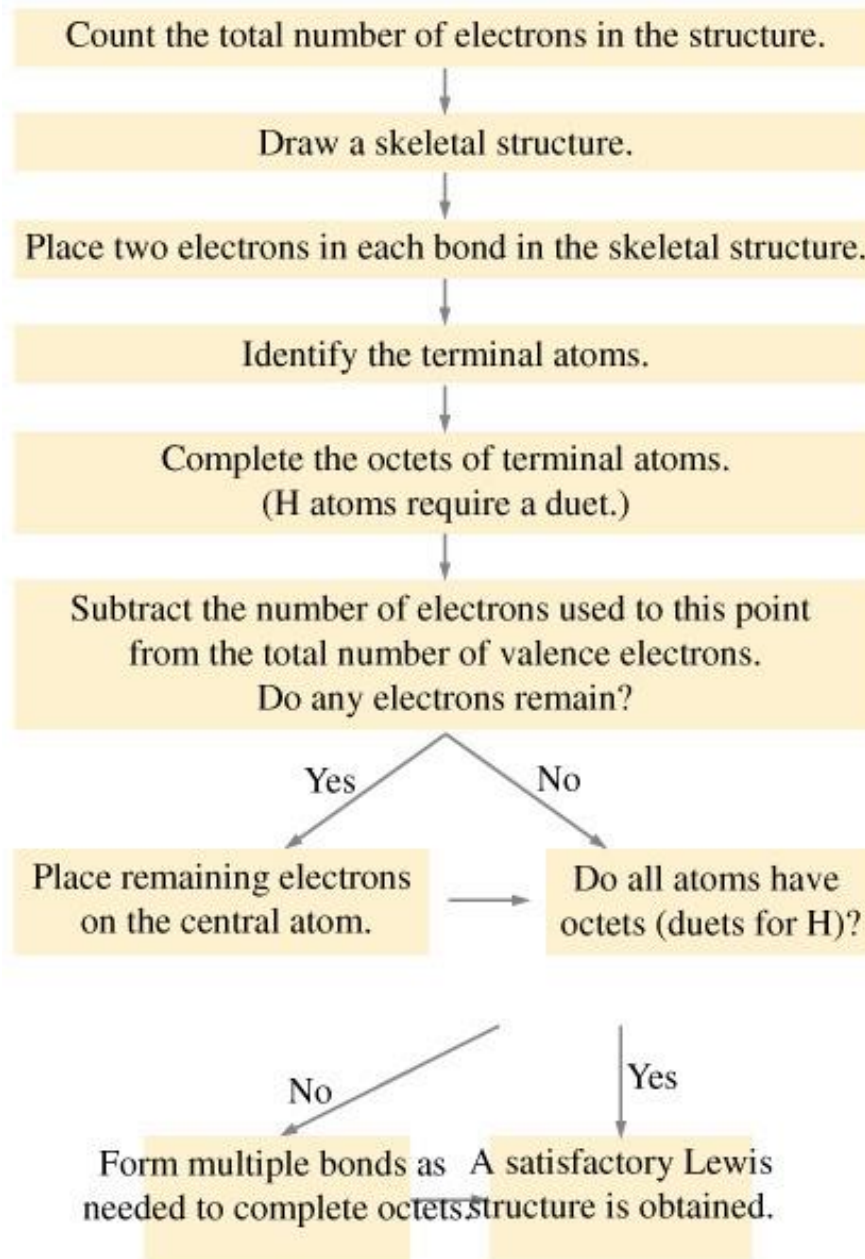
Estructura esqueleto

- Identificar átomos central y **terminales**.



- *Los átomos de hidrógeno son siempre átomos terminales.*
- *Átomos centrales suelen ser de menor electronegativity.*
- *Los átomos de carbono son casi siempre átomos centrales.*
- *Las estructuras suelen ser compactas y simétricas.*

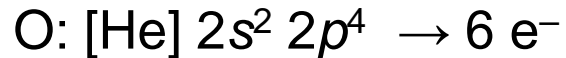
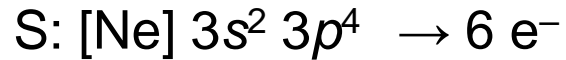
Estrategia para formular estructuras Lewis



Ejemplo 1: SO_2

1) Esqueleto $\text{O} - \text{S} - \text{O}$

2) Número de electrones de valencia

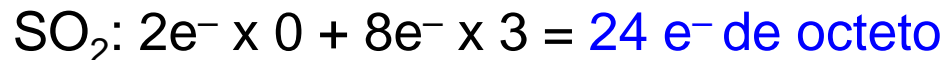


18 e⁻ de valencia

3) Número de enlaces covalentes

Cada átomo tiende a completar su octeto:

Nº e⁻ para los octetos = $2e^- \times n^\circ$ de átomos de H + $8e^- \times n^\circ$ de átomos restantes



Nº e⁻ de enlace (compartidos) = nº de e⁻ octetos – nº de e⁻ de valencia



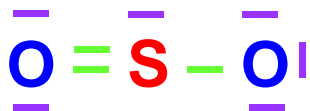
Nº enlaces = $\frac{1}{2} n^{\circ} e^{-}$ enlace (cada enlace se forma con un par de e^{-})

$$\text{SO}_2: \frac{6e^{-}}{2e^{-} / \text{enlace}} = \mathbf{3 \text{ enlaces}} \quad \mathbf{O = S - O}$$

4) Número de electrones sin compartir

$n^{\circ} e^{-}$ sin compartir = n° de e^{-} de valencia – n° de e^{-} de enlace

$$\text{SO}_2: \quad \mathbf{18 e^{-}} - \mathbf{6 e^{-}} = \mathbf{12 e^{-} \text{ sin compartir (6 pares)}}$$



Ejemplo 2: ClO_3^- (ion clorato)



2) Número de electrones de valencia $1 \times 7 e^- + 3 \times 6 e^- + 1 e^- = 26 e^-$

3) Número de enlaces covalentes

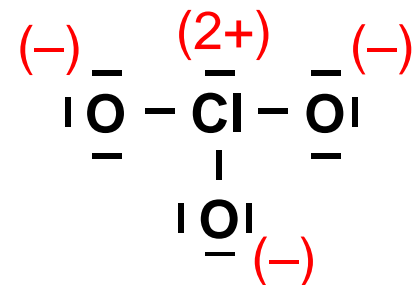
Electrones de octeto = $2 e^- \times 0 + 8 e^- \times 4 = 32 e^-$
(necesarios para satisfacer todos los octetos)

Número de electrones de enlace = $32 e^- - 26 e^- = 6 e^-$ (compartidos)

Número de enlaces = $\frac{6e^-}{2e^- / \text{enlace}} = 3 \text{ enlaces}$

4) Número de electrones sin compartir

$26 e^- - 6 e^- = 20 e^-$ (10 pares)



Ejemplo 3: NO^+ (ion nitrosonio)

1) Esqueleto $\text{N} - \text{O}$

2) Número de electrones de valencia $1 \times 5 e^- + 1 \times 6 e^- - 1 e^- = 10 e^-$

3) Número de enlaces covalentes

$$\text{Electrones de octeto} = 2 e^- \times 0 + 8 e^- \times 2 = 16 e^-$$

$$\text{Número de electrones de enlace} = 16 e^- - 10 e^- = 6 e^- \text{ (compartidos)}$$

$$\text{Número de enlaces} = \frac{6 e^-}{2 e^- / \text{enlace}} = 3 \text{ enlaces}$$



4) Número de electrones sin compartir

$$10 e^- - 6 e^- = 4 e^- \text{ (2 pares)} \quad \text{I N} \equiv \text{O I}$$

Carga Formal

La carga formal de un átomo es el número de e^- de valencia del átomo neutro menos el número de e^- asignados a ese átomo en la estructura Lewis.

$$CF = \# e^- \text{ valencia} - \# e^- \text{ pares libres} - \# \text{ enlaces}$$

CF son útiles para elegir la estructura Lewis más adecuada para una molécula:

- (a) Si se requieren cargas, las CF deben ser lo más pequeño posible. Estructuras Lewis con cargas formales altas (+2, +3, -2, -3, etc...) son probablemente poco estables.
- (b) CF negativas (positivas) se sitúan generalmente sobre los elementos más (menos) electronegativos.

(c) La **suma de CF** es cero para moléculas neutras y debe ser igual a la carga para el caso de un ion poliatómico. CF del mismo signo sobre átomos adyacentes es poco probable.

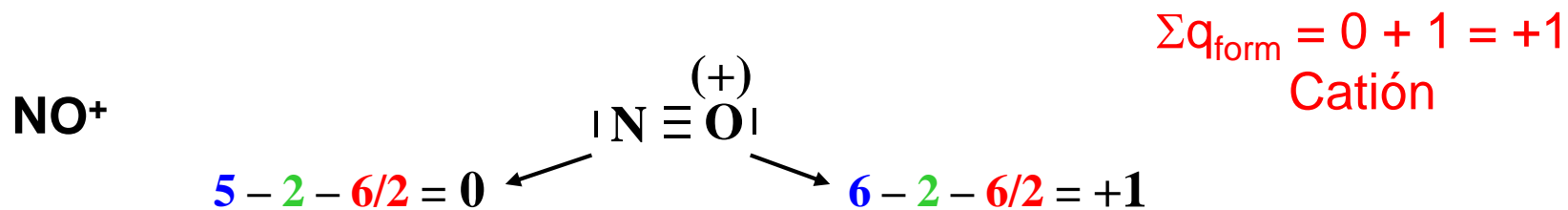
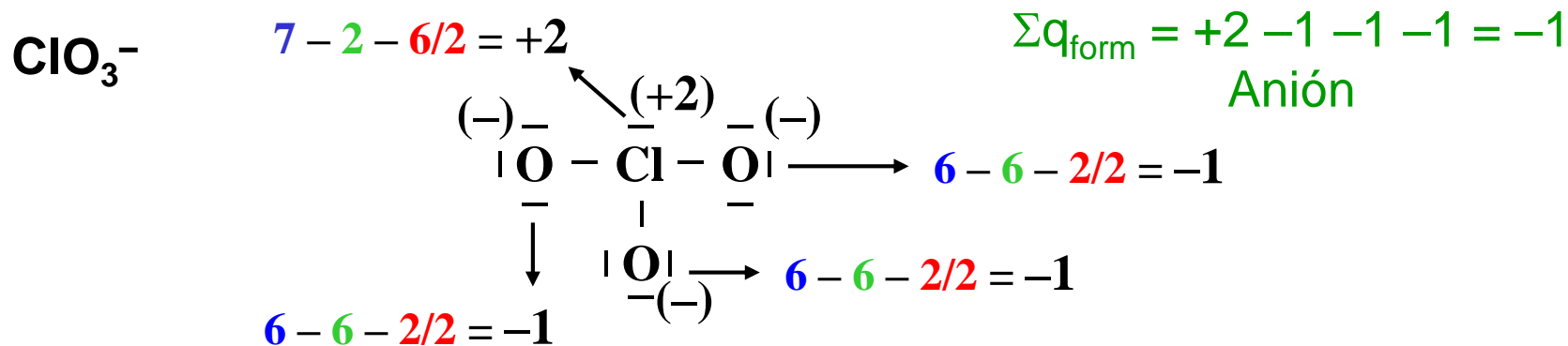
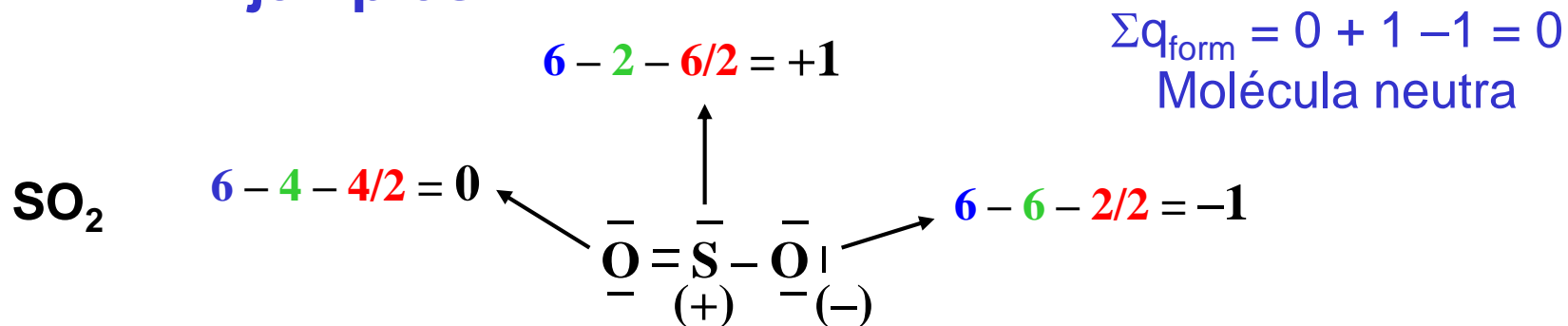
$$\text{Cationes } M^{n+}: \quad \Sigma q_{\text{form}} = + n$$

$$\text{Aniones } X^{m-}: \quad \Sigma q_{\text{form}} = - m$$

$$\text{Moléculas neutras:} \quad \Sigma q_{\text{form}} = 0$$

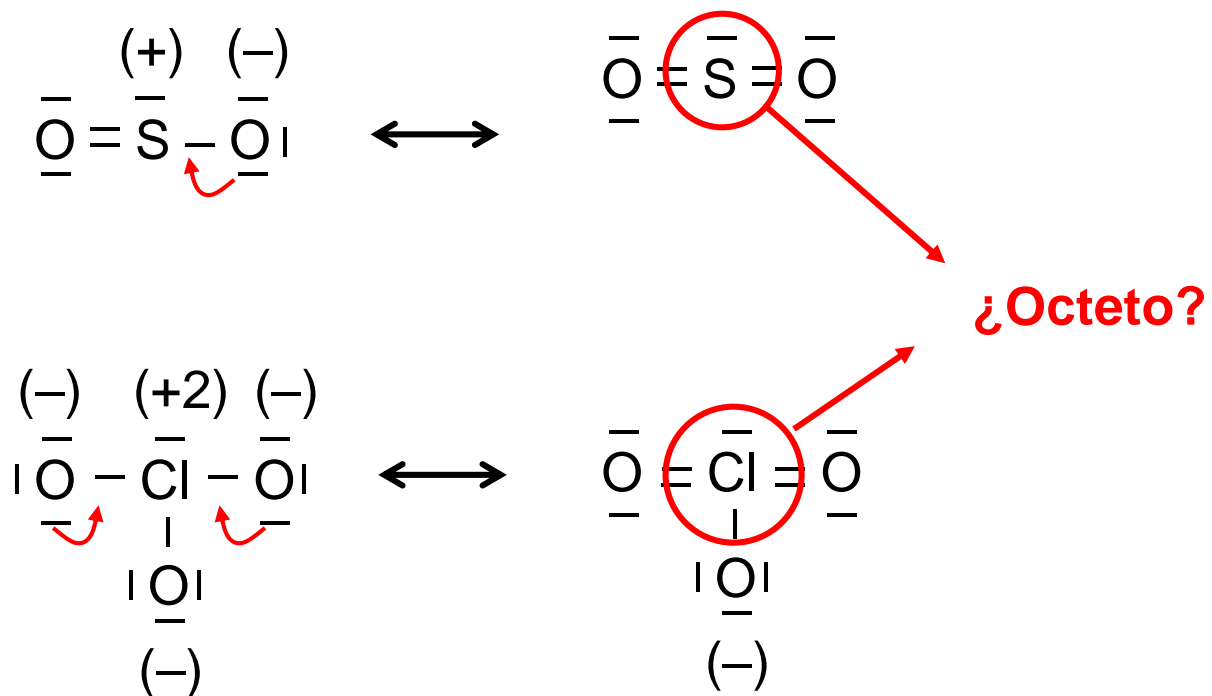
(d) Para distribuciones similares de cargas, la estructura de Lewis más probable es aquella en la cual las **cargas negativas** están **sobre los átomos más electronegativos**.

Ejemplos:



Enlaces múltiples para reducir la CF

En algunos casos la CF puede ser reducida en átomos adyacentes por formación de enlaces múltiples. El átomo con CF negativa aporta los dos electrones de enlace.

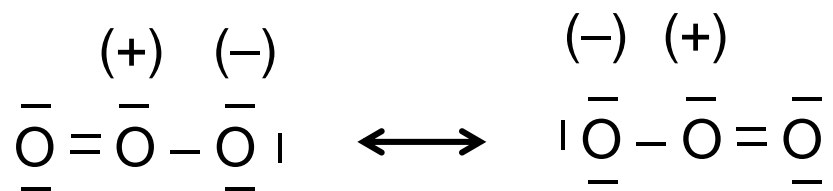


Note : Un enlace covalente en el que un solo átomo aporta dos electrones se denomina **enlace covalente coordinado**.

Resonancia

En algunos casos es posible dibujar varias estructuras Lewis equivalentes y no es posible elegir una u otra aún usando distancias de enlace.

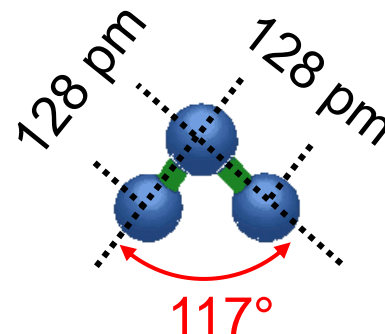
Ejemplo 1: O_3 , ozono, ¿Posibles estructuras ?



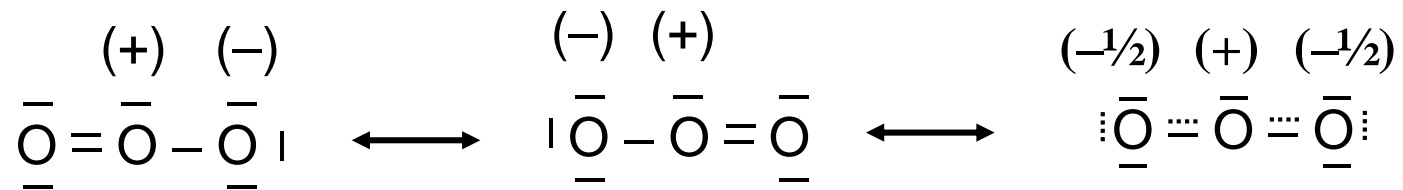
Las distancias O–O son exactamente iguales:

...ninguna de las estructuras representa la estructura, pero ambas contribuyen a la estructura correcta...

Esta situación se denomina **resonancia**.



Estructuras resonantes del O₃

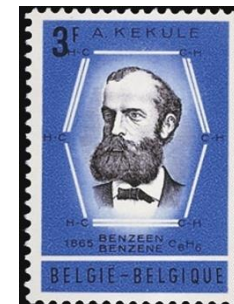
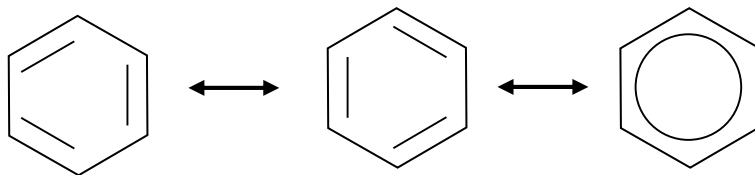


híbrido de resonancia

La molécula es una **situación intermedia** de todas las estructuras resonantes.

La **resonancia** o **mesomería** es bien conocida en **compuestos orgánicos**

Ejemplo: benceno



August Kekulé
(1829-1896)

Ejemplo 2: CO_3^{2-} (ion carbonato, todas las distancias C–O son iguales)

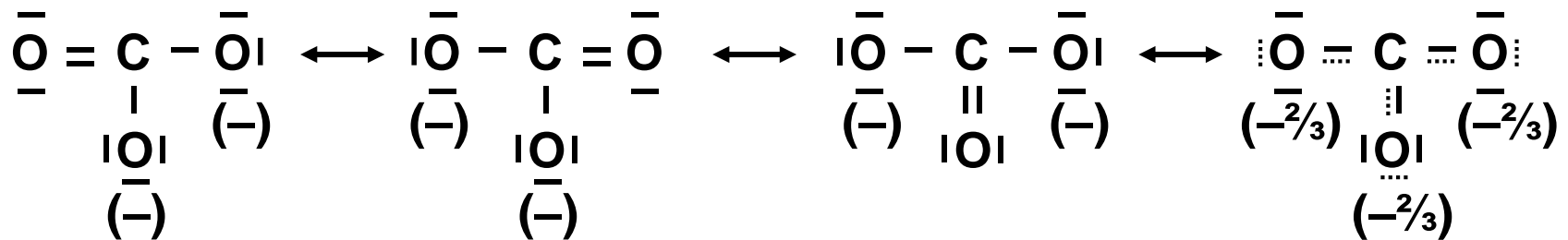
$$n^{\circ} e^{-} \text{ de valencia} = 1 \times 4 e^{-} + 3 \times 6 e^{-} + 2 e^{-} = 24 e^{-}$$

$$n^{\circ} e^{-} \text{ de octeto} = 4 \times 8 e^{-} = 32 e^{-}$$

$$n^{\circ} e^{-} \text{ de enlace} = 32 e^{-} - 24 e^{-} = 8 e^{-} \Rightarrow \quad \mathbf{4 \text{ enlaces}}$$

$$n^{\circ} e^{-} \text{ sin compartir} = 24 e^{-} - 8 e^{-} = 16 e^{-} \Rightarrow \quad \mathbf{8 \text{ pares}}$$

Estructuras resonantes de CO_3^{2-}



Orden de enlace C–O: $\frac{4}{3}$
(Intermedio entre sencillo y doble)

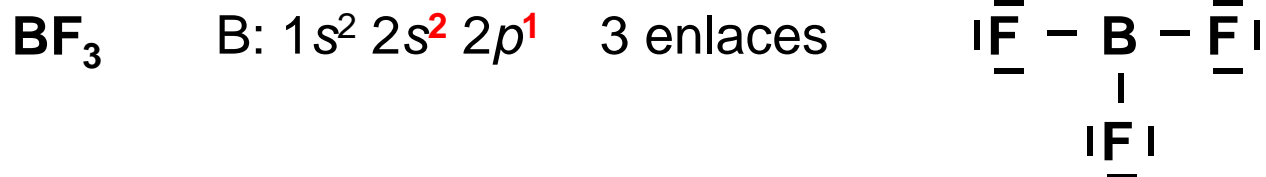
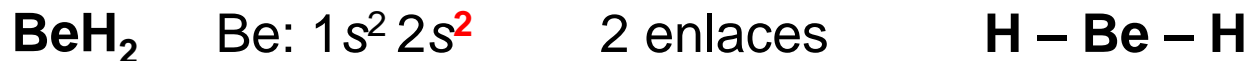
Excepciones a la regla del octeto

En todo momento hemos partido de la regla del octeto. Existen **tres** tipos de excepciones a la regla del octeto:

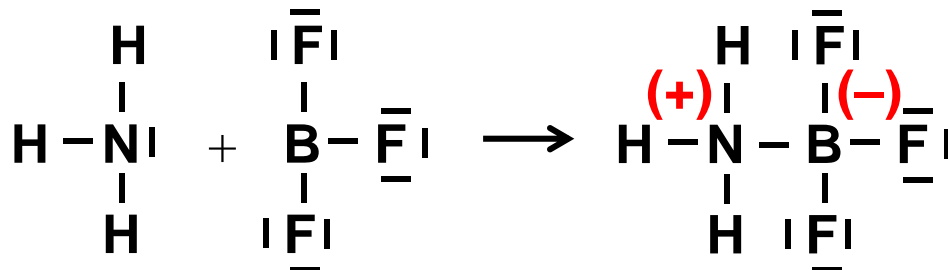
1. Octeto incompleto

El número de electrones que rodean al átomo central es menor que 8.
Ocurre con **Be**, **B** y **Al**

Ejemplos:



Esto explica la tendencia de B de formar un **enlace covalente coordinado**:



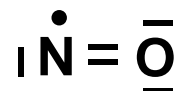
2. Especies con número impar de electrones

En el caso de número impar de electrones, el compuesto debe presentar algún electrón desapareado.

Ejemplos:

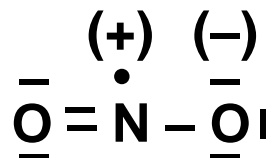
NO (monóxido de nitrógeno) tiene 11 e⁻ de valencia:

$$1 \times 5 e^- + 1 \times 6 e^- = 11 e^-$$



NO₂ (dióxido de nitrógeno) tiene 17 e⁻ de valencia:

$$1 \times 5 e^- + 2 \times 6 e^- = 17 e^-$$



3. Octeto expandido

Ejemplo : SF₆

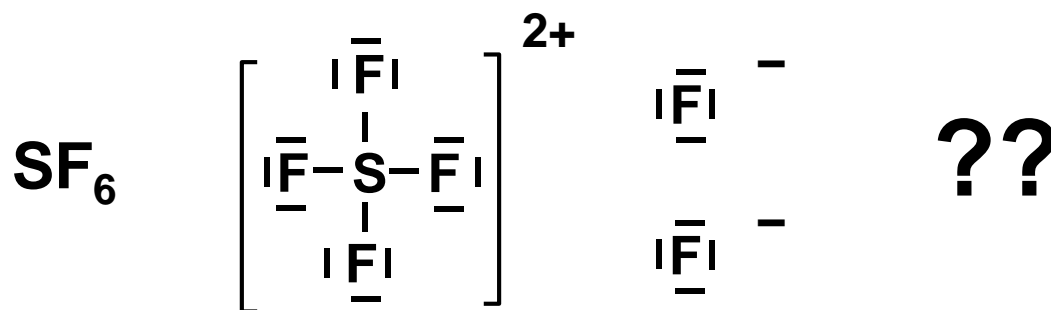
Aplicando la regla del octeto de *Lewis* se obtiene la siguiente estructura:

$$n^{\circ} e^{-} \text{ de valencia} = 1 \times 6 e^{-} + 6 \times 7 e^{-} = 48 e^{-}$$

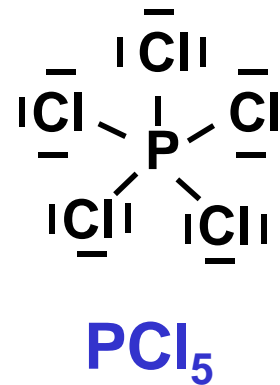
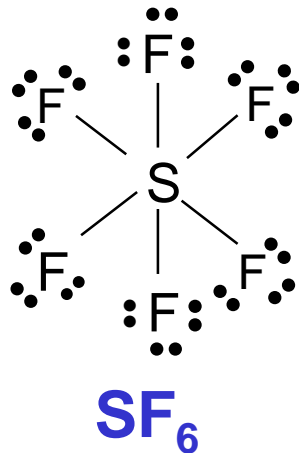
$$n^{\circ} e^{-} \text{ de octeto} = 7 \times 8 e^{-} = 56 e^{-}$$

$$n^{\circ} e^{-} \text{ de enlace} = 56 e^{-} - 48 e^{-} = 8 e^{-} \Rightarrow \text{4 enlaces}$$

$$n^{\circ} e^{-} \text{ sin compartir} = 48 e^{-} - 8 e^{-} = 40 e^{-} \Rightarrow \text{20 pares}$$



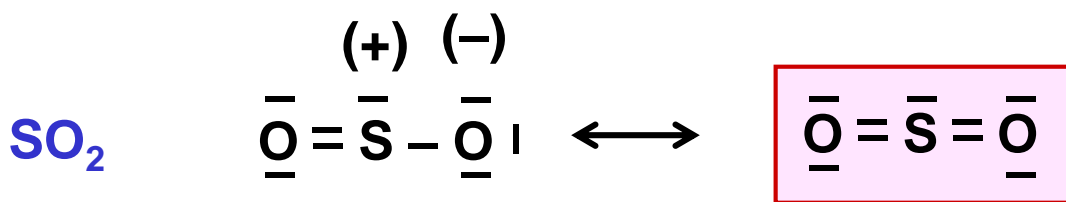
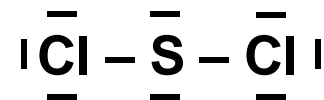
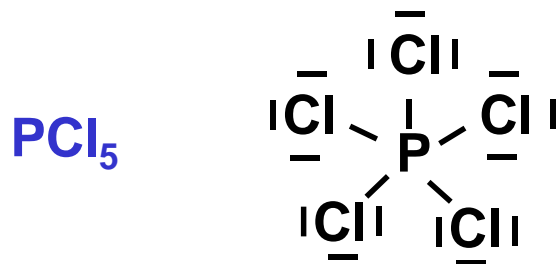
➤ Algunas estructuras Lewis rompen la regla del octeto teniendo 10 o incluso hasta 16 electrones de valencia alrededor del átomo central: Octeto Expandido.



➤ Octeto expandido es típico para **no metales del tercer periodo y en adelante** (poseen orbitales d!), enlazados a átomos muy electronegativos.

Elementos del tercer período y siguientes pueden no cumplir la regla del octeto ...

o cumplirla ...



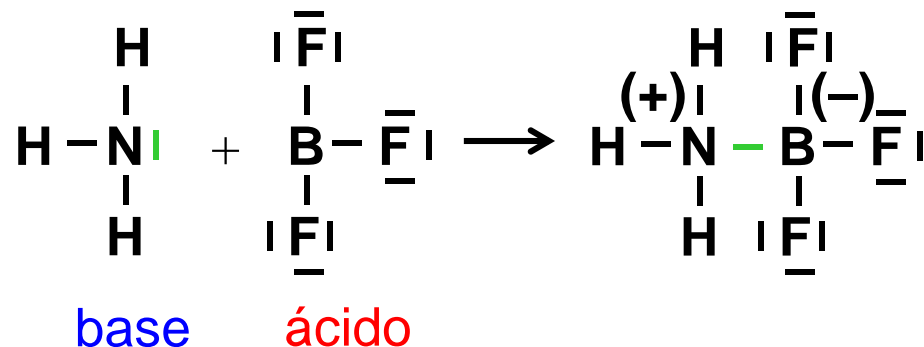
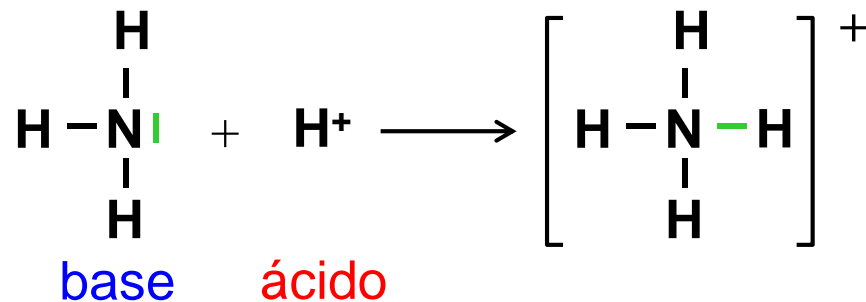
En este caso CF son cero para el octeto expandido.

Logros y limitaciones de la Teoría de Lewis

1.) Teoría sencilla e intuitiva que, unida al concepto RPECV (Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia), permite explicar el enlace y predecir la geometría de muchas moléculas importantes.

2.) Generalización del concepto de ácidos y bases:

- Moléculas con uno o más **pares solitarios** serán **bases**.
- Moléculas en las que algún átomo central tenga **octeto incompleto** son **ácidas**.



3.) Incumplimiento de la regla del octeto.

- Especies con número impar de electrones.
- Octeto deficiente en Be, B, Al
- Octeto expandido en elementos más pesados.

4.) Casos inexplicables

- La molécula C_2 debería tener enlace cuádruple, pero no lo tiene:



- Energía enlaces: $O_2 < O_2^+$; pero $N_2 > N_2^+$ ¿Por qué?

- Existe la molécula H_2^+ ¿Cómo es posible? (sólo hay un electrón)

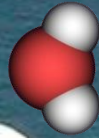
4. Geometría molecular:

Concepto de la Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia **RPECV** (*inglés: VSEPR*)

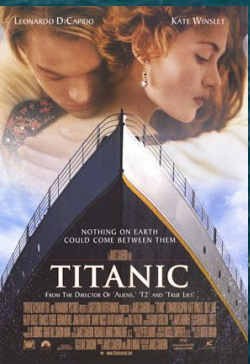
Vamos a centrarnos en pares de electrones en la capa de valencia de un átomo central en una molécula para predecir geometría y polaridad molecular.

¿Qué es la Geometría molecular?

Distribución tridimensional de los núcleos en una molécula.



La mayoría de propiedades físicas, químicas y bioquímicas dependen de la geometría molecular.

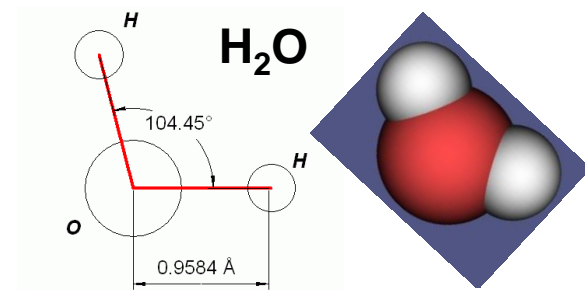


Los parámetros que definen la geometría molecular son:

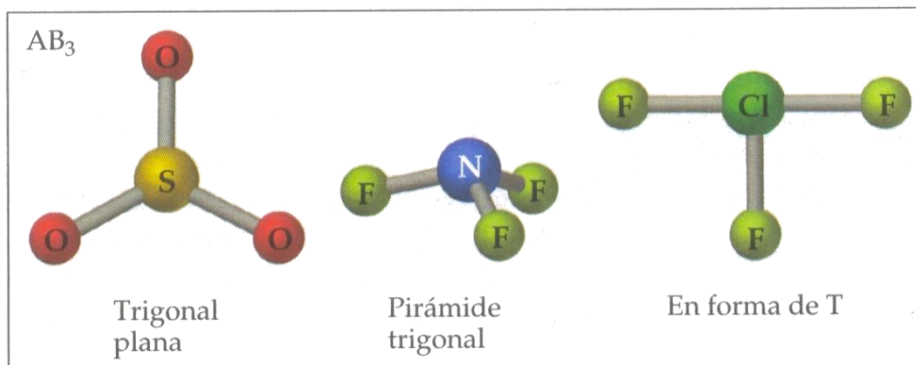
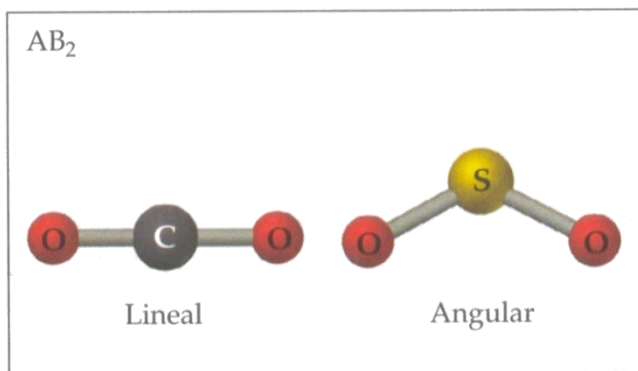
Distancias y ángulos de enlace

Longitudes de enlace: **distancias entre los núcleos**

Ángulos de enlace: **ángulos entre líneas adyacentes que representan los enlaces**



Moléculas con la misma estequiometría pueden tener diferentes geometrías



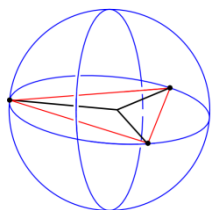
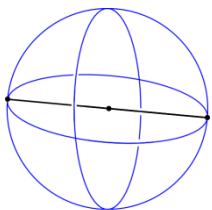
Propuesta de Gillespie & Nyholm

La **RPECV** se basa en la **repulsión de Pares de Electrones**. Permite la predicción de la disposición en el espacio de los átomos en una molécula: de la **geometría molecular**

Una molécula cualquiera viene caracterizada por:

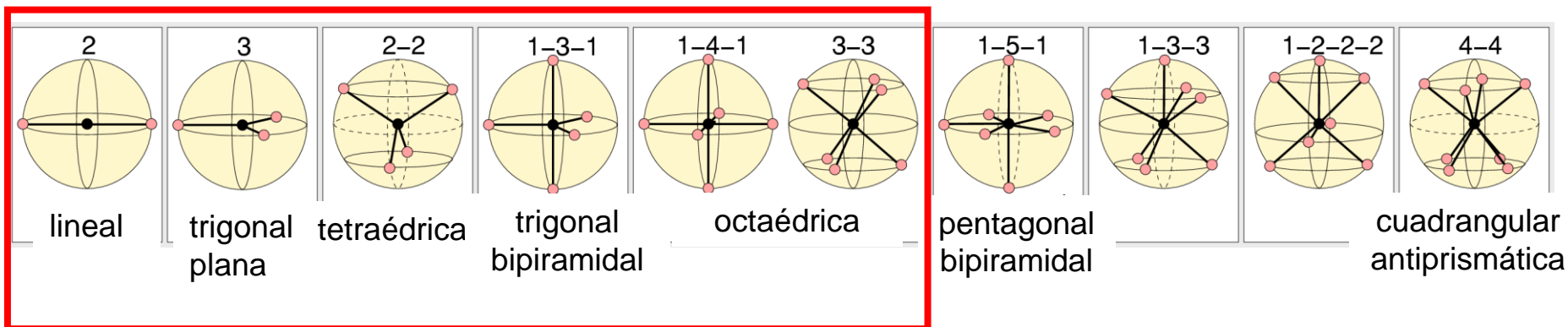
1. Átomo central
2. Ligandos (sustituyentes)
3. Número o índice de coordinación
(número de los átomos más próximos enlazados con el átomo central)

Principio fundamental en la formación de una **geometría molecular** determinada es:



- Distancias más largas entre átomos no enlazados
- Distancias más cortas entre átomos enlazados

Agrupaciones ideales para los distintos números de coordinación



1. Los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí, tanto si están en enlaces químicos (pares enlazantes) como si no están compartidos (pares solitarios).
2. Los pares de electrones se disponen alrededor de un átomo con orientaciones (direcciones estereoactivas) de manera que se minimicen las repulsiones.

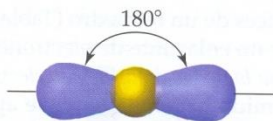
Geometría de los Pares Estereoactivos

Número de pares estereoactivos

Geometría

Ángulos

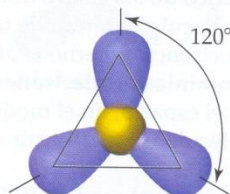
2



Lineal

180°

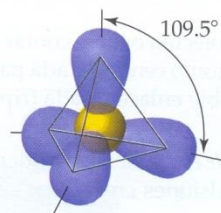
3



Trigonal plana

120°

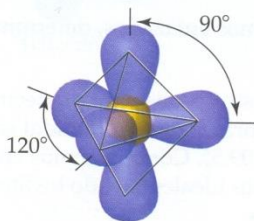
4



Tetraédrica

109.5°

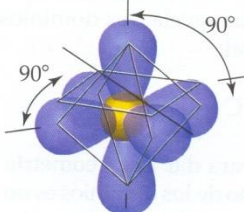
5



Bipirámide trigonal

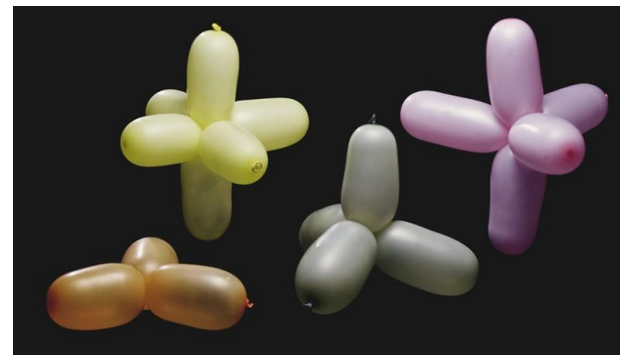
120°
90°

6



Octaédrica

90°

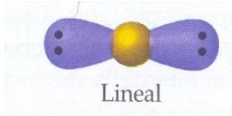

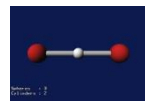
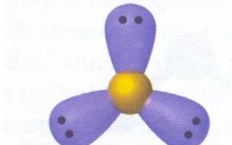
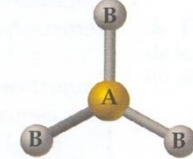
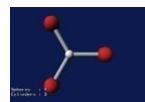
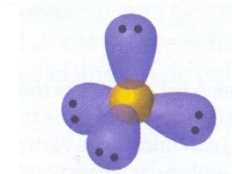
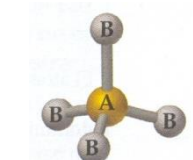
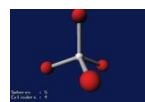
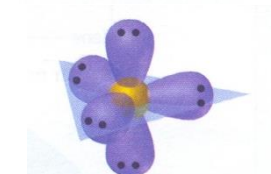
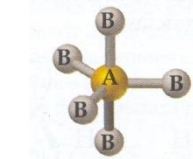


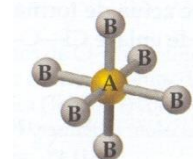



VSPER

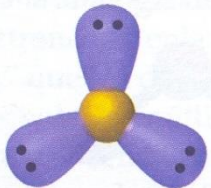
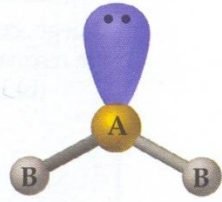
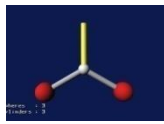
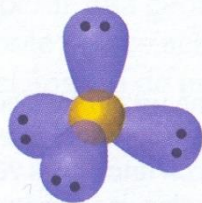
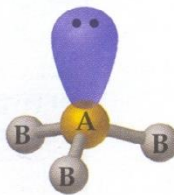
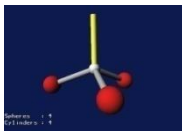
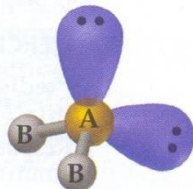
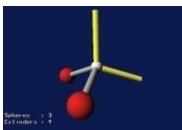
Consideraciones adicionales:


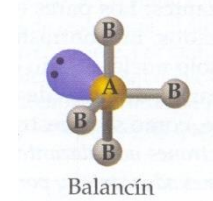
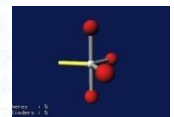
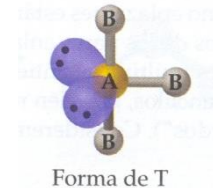
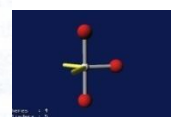
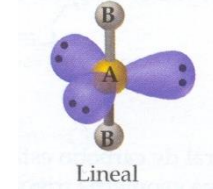


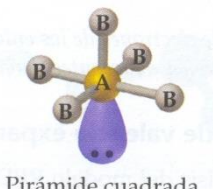

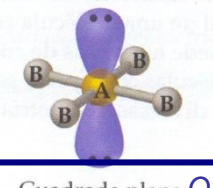
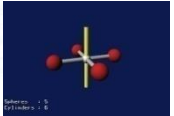
1. Los **enlaces dobles y triples** se tratan **como si fueran enlaces sencillos**
2. **Cada átomo central** se puede manejar **individualmente**.
3. Si para una determinada molécula se pueden construir dos o más **estructuras resonantes**, el modelo RPECV se puede **aplicar a cualquiera de ellas**.
4. La **geometría** de los **pares estereoactivos** y de la molécula pueden ser **diferentes**.

Moléculas cuyo átomo central no tiene pares libres:

Nº de pares estereoactivos	Geometría de pares estereoactivos	Pares enlazantes	Geometría molecular	Ejemplo
2	 <p>Lineal</p>	2	AB ₂	 <p>Lineal</p>  <p>CO₂</p>
3	 <p>Trigonal plana</p>	3	AB ₃	 <p>Trigonal plana</p>  <p>BF₃</p>
4	 <p>Tetraédrica</p>	4	AB ₄	 <p>Tetraédrica</p>  <p>CH₄</p>
5	 <p>Bipirámide trigonal</p>	5	AB ₅	 <p>Bipirámide trigonal</p>  <p>PCl₅</p>
6	 <p>Octaédrica</p>	6	AB ₆	 <p>Octaédrica</p>  <p>SF₆</p>

El átomo central A **tiene uno o más pares libres**:

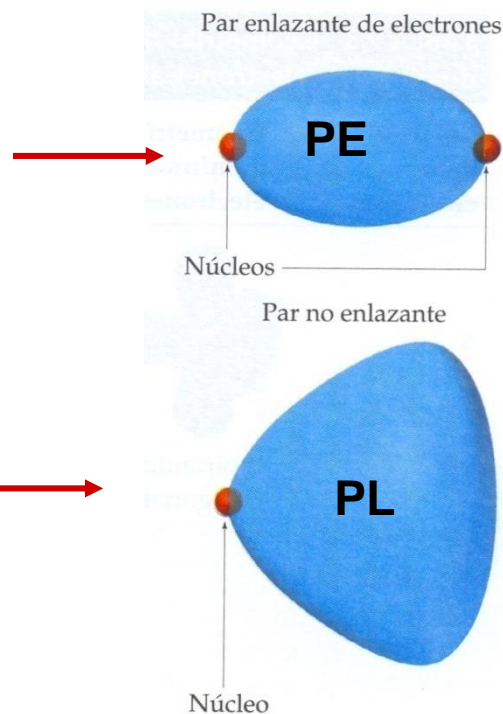
Nº de pares estereoactivos	Geom. de pares estereoactivos	Pares enlazantes	Pares libres E	Geometría molecular	Ejemplo
3	 <p>Trigonal plana</p>	2	AB_2E_1	1	 <p>Angular</p>  <p>O_3</p>
4	 <p>Tetraédrica</p>	3	AB_3E_1	1	 <p>Pirámide trigonal</p>  <p>NH_3</p>
		2	AB_2E_2	2	 <p>Angular</p>  <p>H_2O</p>

Nº de pares estereoactivos	Geom. de pares estereoactivos	Pares enlazantes	Pares libres E	Geometría molecular	Ejemplo
5	 <p>Bipirámide trigonal</p>	4	AB_4E_1	1	 <p>Balancín</p>  <p>SF_4</p>
		3	AB_3E_2	2	 <p>Forma de T</p>  <p>ClF_3</p>
		2	AB_2E_3	3	 <p>Lineal</p>  <p>XeF_2</p>
6	 <p>Octaédrica</p>	5	AB_5E_1	1	 <p>Pirámide cuadrada</p>  <p>IF_5</p>
		4	AB_4E_2	2	 <p>Cuadrada plana</p>  <p>XeF_4</p>

Si el átomo central A **tiene uno o más pares libres**:

Los electrones enlazantes están atraídos por dos núcleos, luego ocupan menos espacio y originan menor repulsión.

Los pares libres están atraídos por un único núcleo, luego ocupan mayor espacio y originan mayores repulsiones.



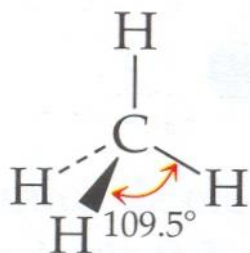
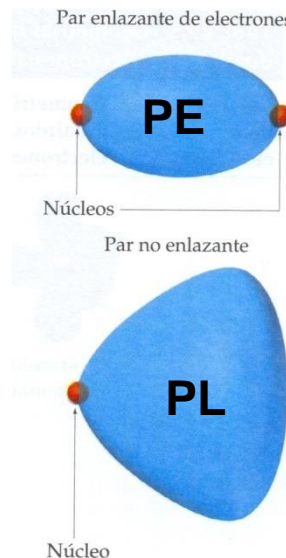
Las posibles fuerzas repulsivas son:

- 1) Par Enlazante – Par Enlazante (**PE – PE**)
- 2) Par Libre – Par Libre (**PL – PL**)
- 3) Par enlazante-Par Libre (**PE – PL**)

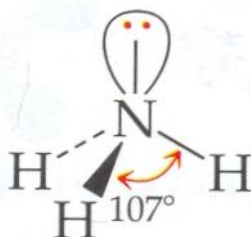


En general, las fuerzas de repulsión son:

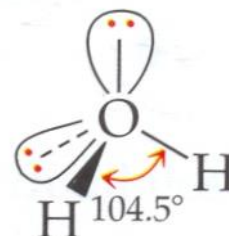
PL – PL > PE – PL > PE – PE



4 PE



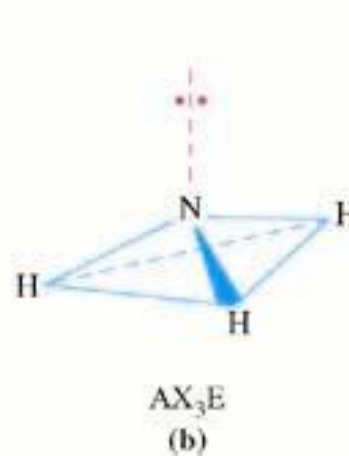
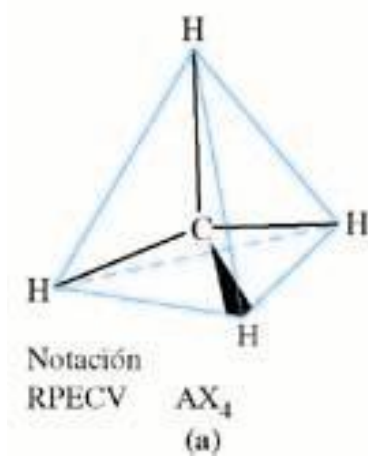
**3 PE
1 PL**



**2 PE
2 PL**

Geometría de los pares estereoactivos y geometría molecular

En los tres casos la geometría de los pares estereoactivos es TETRAÉDRICA:



Geometría molecular:

Tetraédrica

Pirámide trigonal

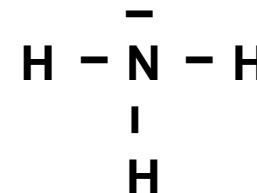
Angular

Ejemplo 1: NH_3

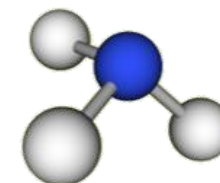
El par libre se considera como los pares enlazantes sencillos.

Existen 4 direcciones estereoquímicamente activas en torno al átomo de N.

Estructura de Lewis

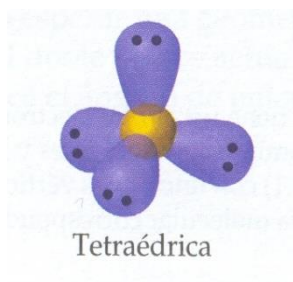


3 pares enlazantes + 1 par libre:

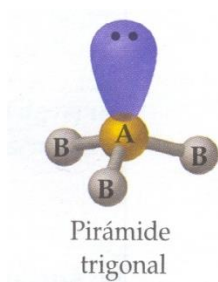


Ammonia

Geometría de pares estereoactivos



Geometría molecular



Repulsión PL – PE > Repulsión PE-PE



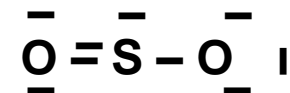
$$\angle(\text{H-N-H})_{\text{exp.}} \approx 107^\circ \quad (109.5^\circ \text{ ideal})$$

Ejemplo 2: SO₂

Los dobles enlaces se consideran como sencillos.

Existen 3 direcciones estereoquímicamente activas en torno al átomo de S.

Estructura de Lewis

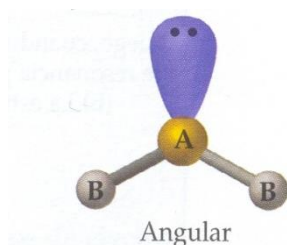
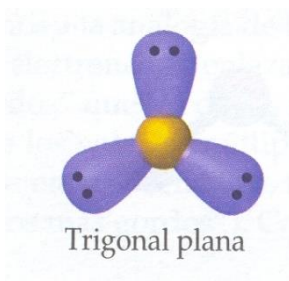
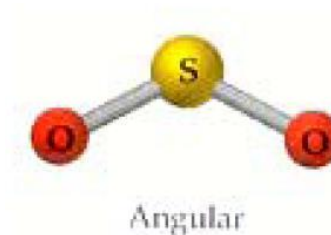


2 pares enlazantes + 1 par libre

AB₂E₁

Geometría de pares estereoactivos

Geometría molecular



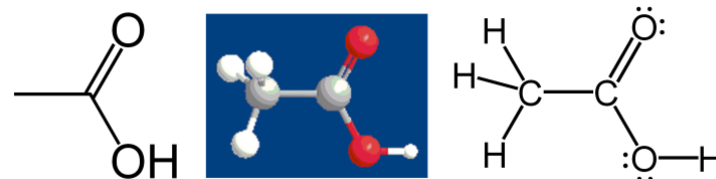
Repulsión PL – PE > Repulsión PE – PE



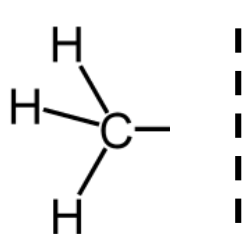
$$\angle(\text{OSO})_{\text{exp}} \approx 119.5^\circ \text{ (} 120^\circ \text{ ideal)}$$

Ejemplo 3: Ácido acético: CH_3COOH ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

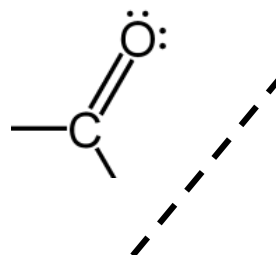
Aplicando la RPECV a cada átomo central de la estructura de Lewis se puede determinar la geometría de moléculas complejas.



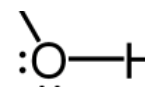
Estructura de Lewis



AB_4



AB_3



AB_2E_2

Número de pares estereoactivos

4

3

4

Geometría de pares estereoactivos

tetraédrica

trigonal
plana

Tetraédrica
Pero: geometría angular!!!

Ángulos de enlace previstos

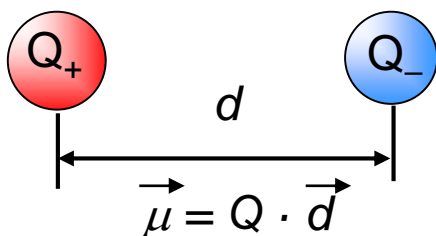
109.5°

120°

109.5°

Geometría y Polaridad Molecular

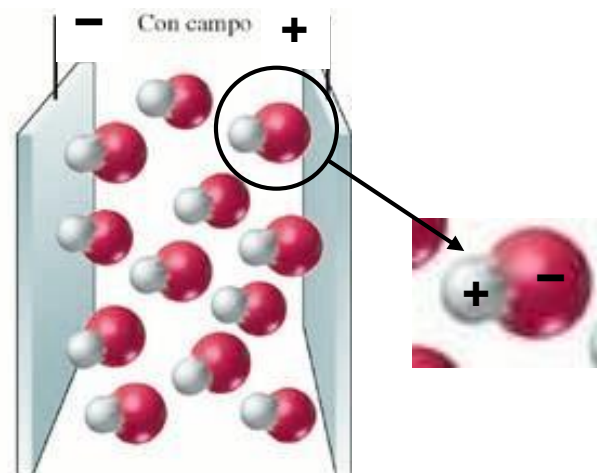
Existen moléculas con una diferente distribución de la carga eléctrica negativa (electrones) y positiva (núcleos) que origina una separación de cargas y la formación de un **Dipolo Eléctrico** o **Momento Dipolar** (μ_D).



$$1 \text{ Debye} = 3.355 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

La existencia de momento dipolar molecular depende de:

1. **Dipolos de enlace (enlaces polares)**
2. **Geometría molecular (simetría)**
3. **Pares de electrones solitarios (existencia y distribución)**



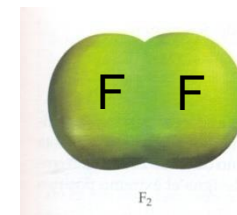
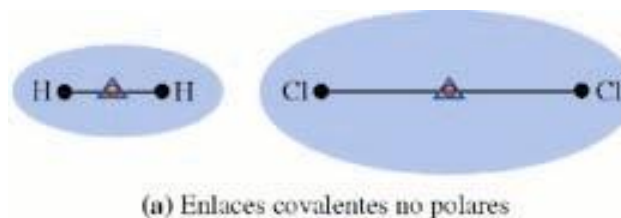
Orientación de moléculas polares en un campo eléctrico

1. Dipolos de enlace

Dipolos de enlace son factores el dipolo meolecular

a) Moléculas homonucleares

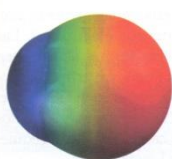
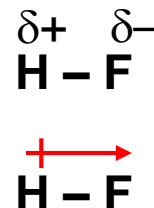
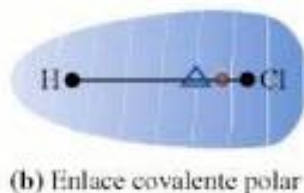
Son **apolares**: $\mu = 0$



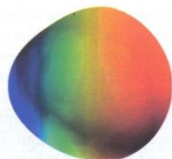
b) Moléculas heteronucleares

Debido a las diferencias de electronegatividad entre átomos enlazados los electrones de enlace no se comparten simétricamente: POLARIZACIÓN DE ENLACE

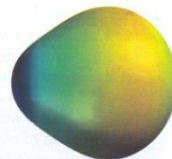
● = Núcleo atómico
△ = Centro de carga positiva
○ = Centro de carga negativa



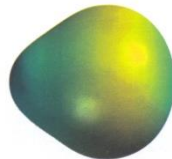
HF



HCl



HBr



HI

	HCl	HBr	HI
μ in D	1,03	0,78	0,38
$EN_X - EN_H$ (Pauling)	0,9	0,7	0,4

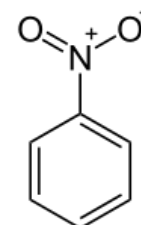
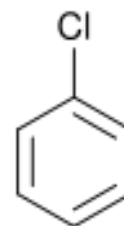
Cuanto mayor la diferencia de electronegatividad $\Delta\chi$, más polar el enlace.

Polaridad y momento dipolar

Atención: **Polaridad** no es sinónimo de **Momento Dipolar**. El momento dipolar se define como producto de carga Q y distancia d . Resultado: Es posible que moléculas poco polares (con pequeñas cargas parciales) pero con distancias interatómicas grandes posean elevados momentos dipolares!

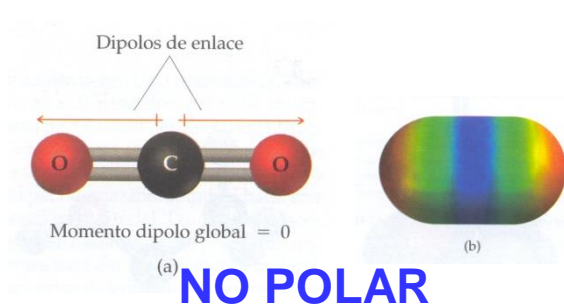
Ejemplo: Nitro- y clorobenceno son prácticamente inmiscibles en agua (hidrófobos y poco polares) pero sí presentan elevados momentos dipolares.

Sustancia	Momento dipolar (D)
Agua	1,85
Chlorobenceno	2,05
Nitrobenceno	4,22

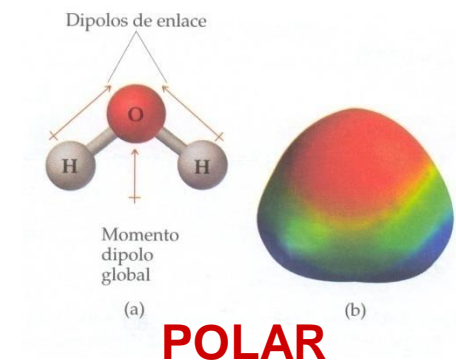


2. Geometría molecular (simetría)

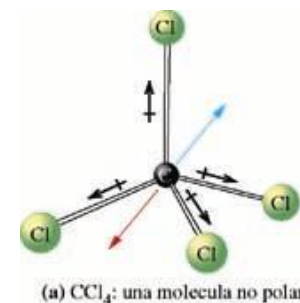
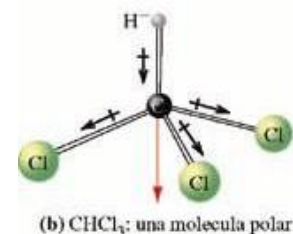
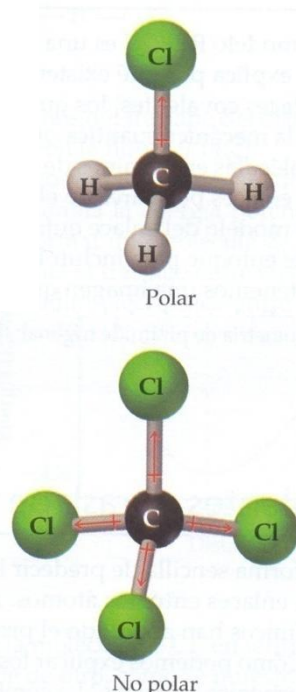
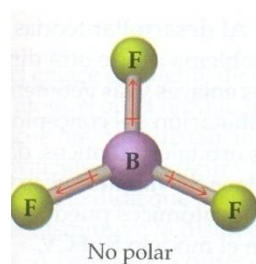
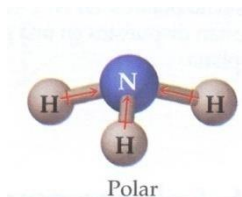
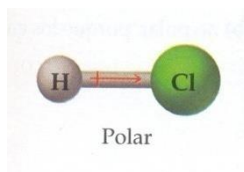
El momento dipolar eléctrico de una molécula es la suma de los momentos dipolares de todos los enlaces:



Para algunas geometrías moleculares esta **SUMA es NULA** aunque los enlaces estén polarizados: **lineal, tetraédrica, octaédrica, bipirámide trigonal, plana simétrica** (triangular, cuadrada, etc..)

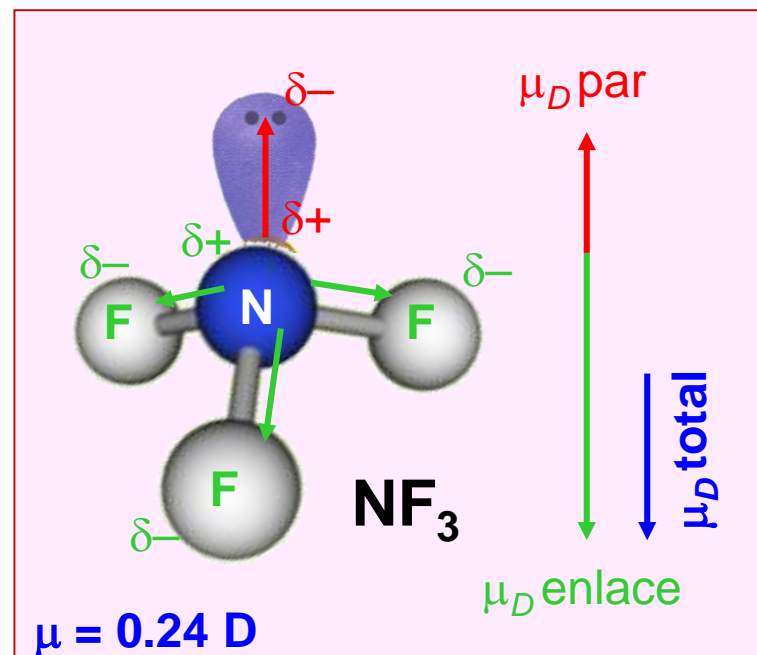
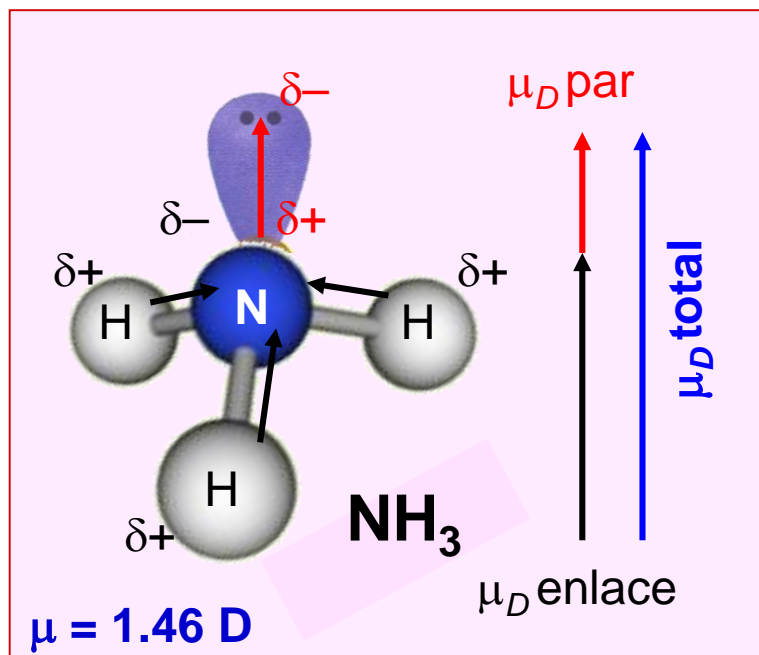


$$(\mu \text{ H}_2\text{O} = 1.84 \text{ D})$$



3. Pares solitarios

Los **pares de electrones** sin compartir son zonas negativas con respecto al núcleo que los soporta; esto **contribuye al momento dipolar molecular reforzándolo o debilitándolo**.

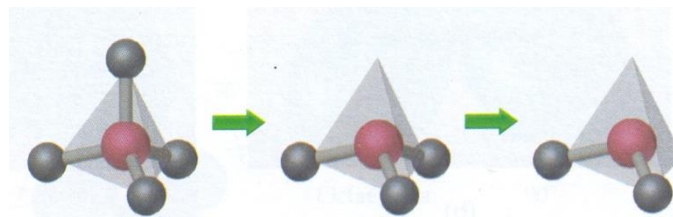


Limitaciones de la teoría RPECV

Con frecuencia se producen desviaciones de la estructura ideal :

1. Pares de electrones libres (no enlazantes) en el átomo central se tratan como ligandos, y estos “necesitan” más espacio que pares electrónicos enlazantes

Ejemplo:



∠HAH

109.5°

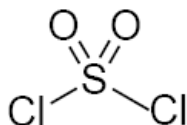
107.3°

104.5°

2. Enlaces dobles “necesitan” más espacio que enlaces simples

Ejemplo:

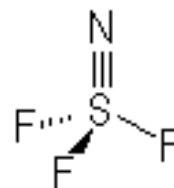
Cloruro de sulfurilo



OSO: 123,5°

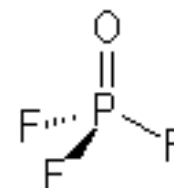
ClCl: 100,0°

3.) ...y enlaces triples más espacio que enlaces dobles



∠FSF = 98°

Trifluoruro de tiacilo



∠FPF = 102°

Fluoruro de fosforilo

4. **Ligandos más electronegativos** “necesitan” **menos espacio**: menor ángulo de enlace

Ejemplo:	OH_2	104.5°
	OF_2	103.2°

5. **Átomos centrales más electronegativos** conllevan **mayor repulsión** entre ligandos: mayor ángulo de enlace

Ejemplo:	NH_3	106.7°
	PH_3	93.3°

6. **Electrones *d* libres** de los elementos de transición **no influyen en la geometría molecular**.

→ muy importante para las estructuras de compuestos de coordinación

5. La Teoría de Enlace de Valencia (TEV)

Heitler y London 1927

Pauling

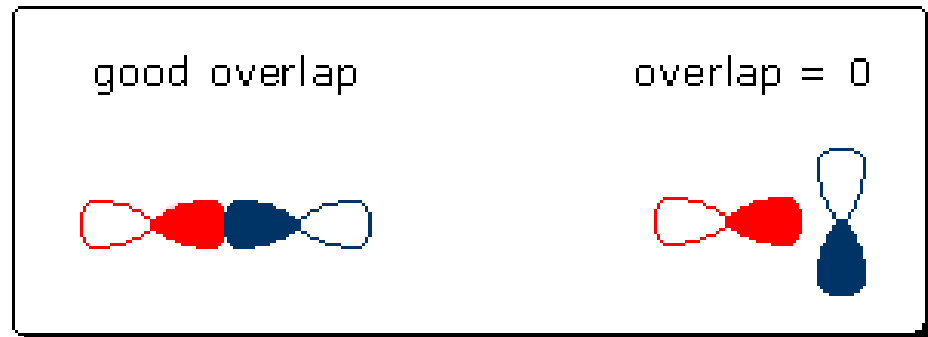
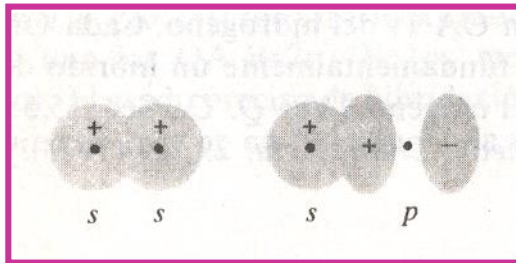
Los e^- se comparten entre átomos por solapamiento de orbitales atómicos de los átomos enlazados. Debido al solapamiento de orbitales, los e^- de enlace están localizados en la región de núcleos enlazados, de modo que existe una alta probabilidad de encontrar los e^- entre los núcleos enlazados.

El enlace covalente se forma por solapamiento de dos orbitales semillenos. Los orbitales atómicos que solapan deben tener e^- desapareados. Sin embargo, existe la posibilidad de que un orbital vacío solapa con un orbital lleno dando lugar a un enlace covalente coordinado o dativo. El orbital resultante tendrá un par de e^- con espines opuestos, parecido a un orbital atómico lleno.

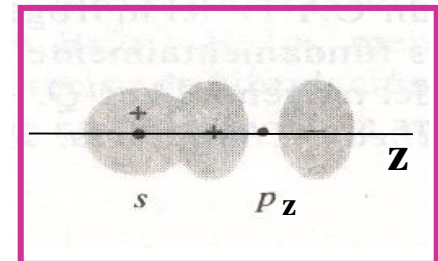
Un átomo puede formar tantos enlaces covalentes como e^- desapareados posea o puedan desaparecer, siempre que la energía necesaria para ello sea menor que la que se libera en la formación del enlace.

Para un solapamiento efectivo:

- Los orbitales atómicos que participan en el enlace han de ser de energía semejante y de simetría adecuada.
- Las funciones de onda correspondientes a dichos orbitales atómicos han de tener el mismo signo matemático.

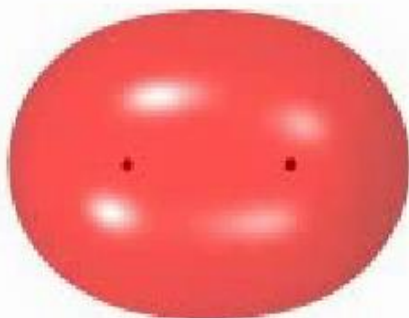
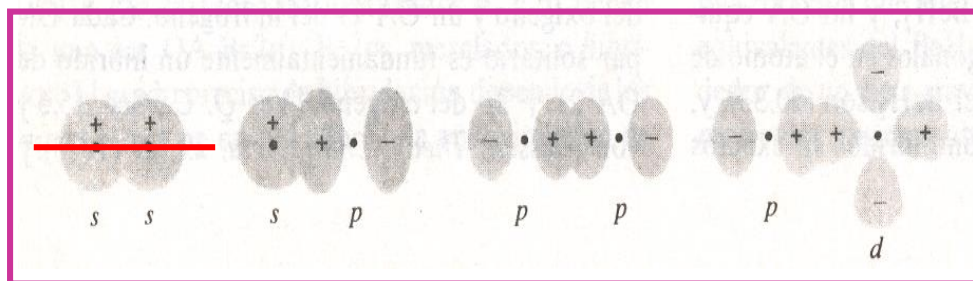


El nuevo enlace tendrá una dirección específica.

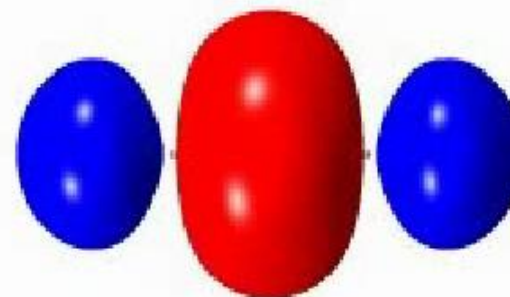


TIPOS DE ENLACE

- **Enlace σ** : solapamiento “frontal” de los orbitales atómicos. El enlace σ está situado sobre el eje internuclear, con la densidad electrónica entre los núcleos.

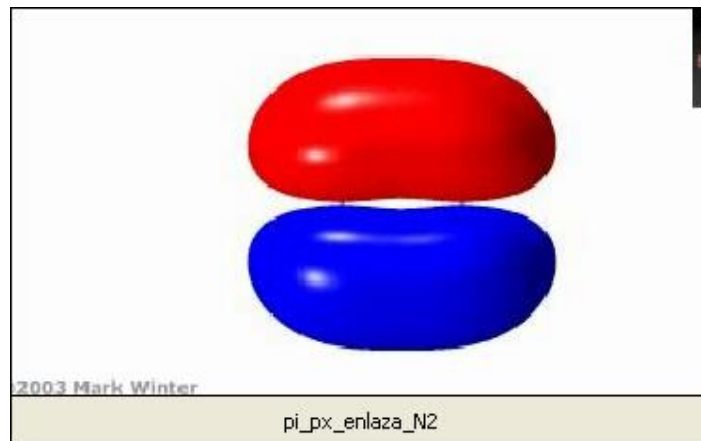
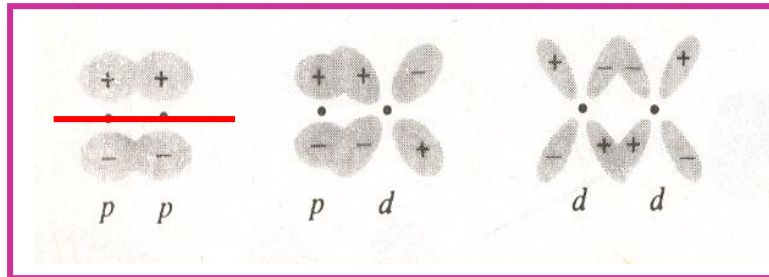


H₂_sigma



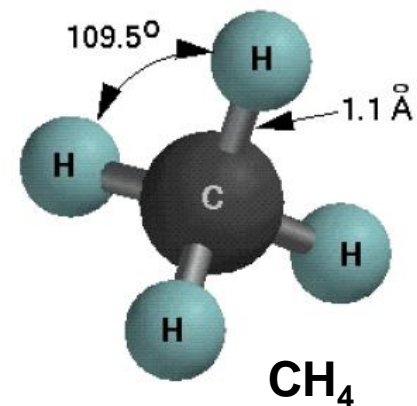
sigma_p_enlazante_N2

- **Enlace π** : solapamiento lateral de dos orbitales paralelos, en dirección perpendicular a la del enlace: plano nodal en la línea del enlace.
- Un enlace π ocupa el espacio por encima y por debajo del eje internuclear



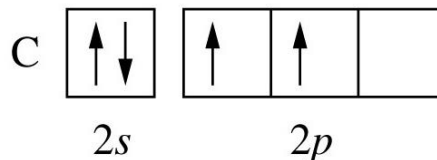
Orbitales Híbridos

La estructura conocida de la molécula CH_4 (metano) puede ser explicado asumiendo que el carbono adopta un grupo de orbitales atómicos especiales. Estos nuevos orbitales se obtienen por combinación del orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$ del átomo de carbono, produciendo cuatro orbitales de forma idéntica que van dirigidos a los vértices de un tetraedro, y se usan para enlazar con los átomos de hidrógeno.



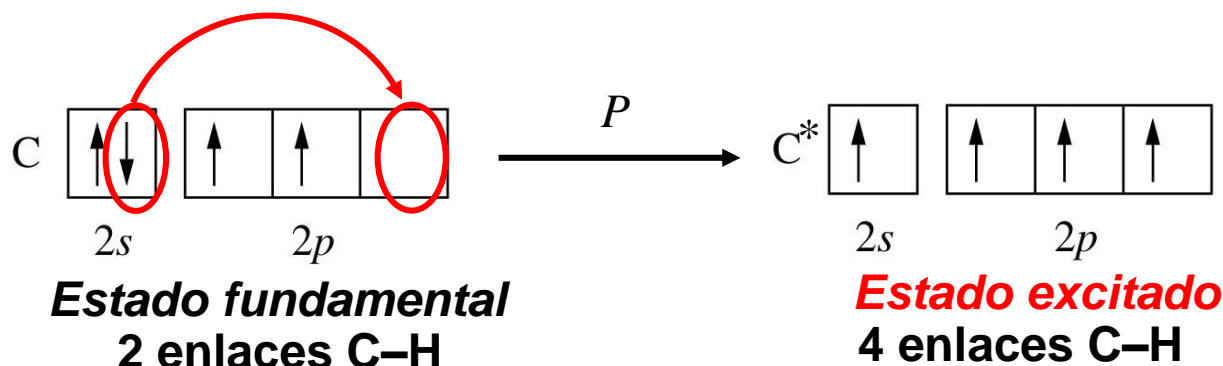
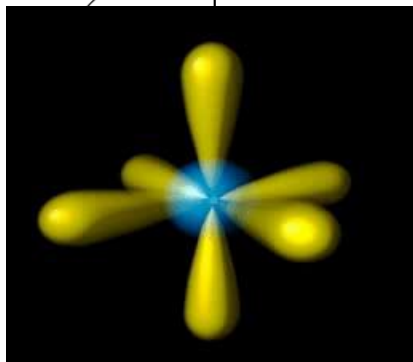
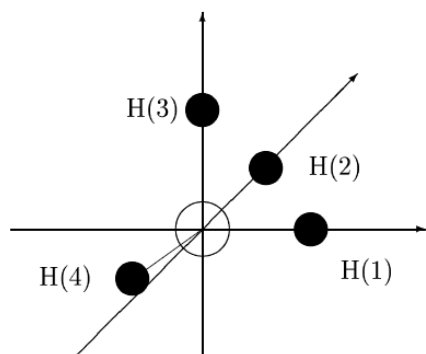
Tetraedro
 $4 \angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 109.5^\circ$

Estado fundamental



Sólo 2 enlaces C-H
 $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 90^\circ$

Son necesarios 4 e⁻ desapareados, promocionamos un e⁻ del 2s al 2p vacío que conlleva un coste energético. La energía de promoción es compensada por la energía liberada en la formación de 4 en vez de 2 enlaces C–H.

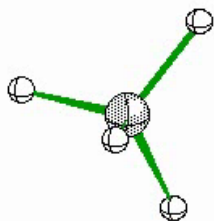


Según TEV: 3 enlaces C-H equivalentes con $\angle\text{HCH} = 90^\circ$.
 El cuarto enlace tiene que ser no equivalente (con $\angle\text{HCH} = 125^\circ$)

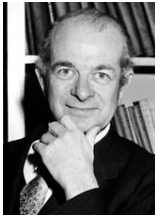
Experimentalmente: tetraedro regular; $\angle\text{HCH} = 109.5^\circ$

HIBRIDACIÓN

Siempre que sea necesario un conjunto de orbitales equivalentes tetraédricos, este modelo asume que el átomo central adoptará un conjunto de orbitales sp^3 ; el átomo se hibrida sp^3 .



Hibridación



**L. Pauling
(1931)**

Concepto: La mezcla de orbitales atómicos con formación de nuevos orbitales que presentan forma y orientación nuevas para poder formar enlaces. Es una combinación lineal matemática de funciones de onda de OA del átomo central para obtener un idéntico número de orbitales híbridos equivalentes.

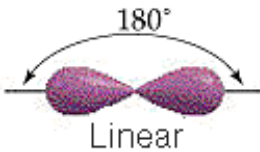
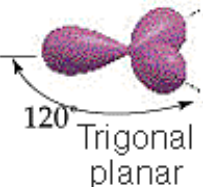
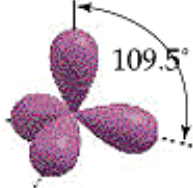
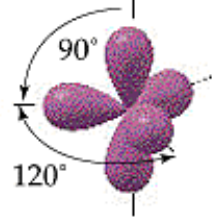
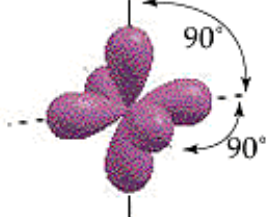
Reglas:

1. El número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos iniciales.
2. Los orbitales híbridos representan estados excitados del átomo, lo que exige un suministro de energía previo a la formación del enlace. Esto se compensa por la mayor energía que se libera en la formación del enlace híbrido.
3. Los orbitales híbridos presentan determinadas orientaciones en el espacio, que son características de cada tipo de hibridación.

<http://www.youtube.com/watch?v=g1fGXDRxS6k>



Geometrical Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

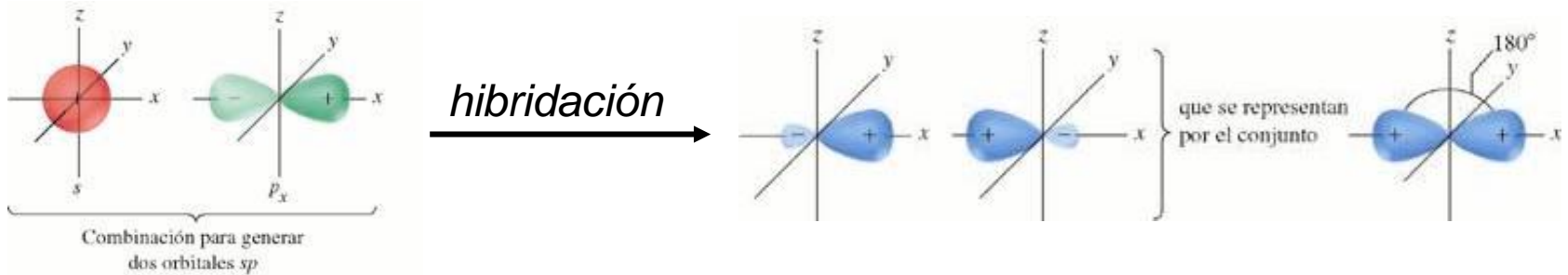
Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
sp	Two sp	 <p>Linear</p>	BeF_2 , HgCl_2
sp^2	Three sp^2	 <p>Trigonal planar</p>	BF_3 , SO_3
sp^3	Four sp^3	 <p>Tetrahedral</p>	CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+
sp^3d	Five sp^3d	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PF_5 , SF_4 , BrF_3 , SbCl_5^{2-}
sp^3d^2	Six sp^3d^2		SF_6 , ClF_5 , XeF_4 , PF_6^-

Hibridación sp

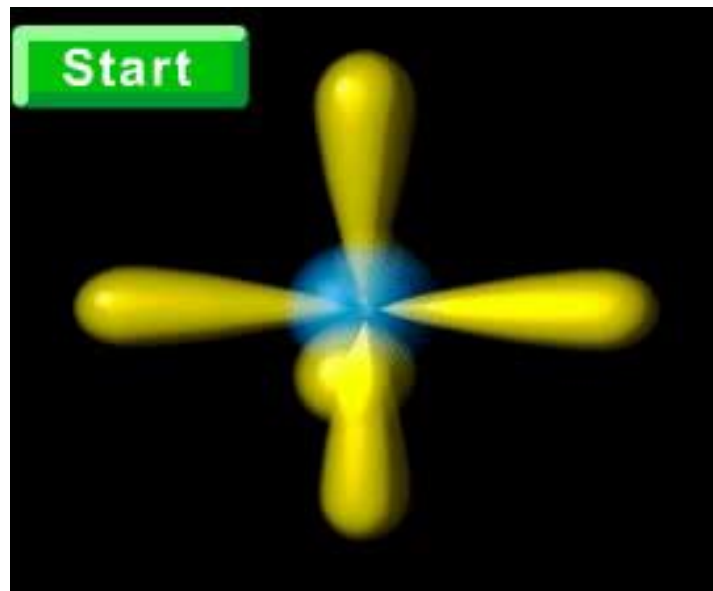
Ejemplo: BeCl_2

Be: $[\text{He}] 2s^2$

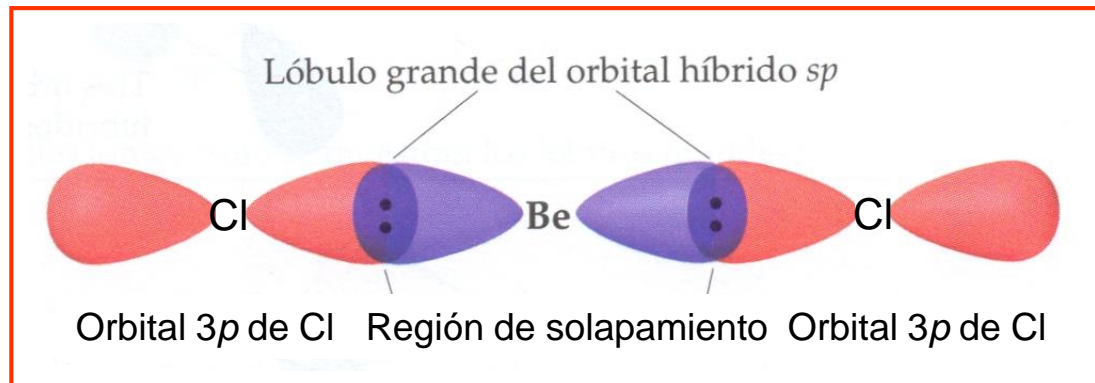
Cl: $[\text{He}] 3s^2 3p^5$



Formación de híbridos sp



Cada enlace Be-Cl está formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp del Be y un orbital $3p$ del Cl.



Geometría lineal

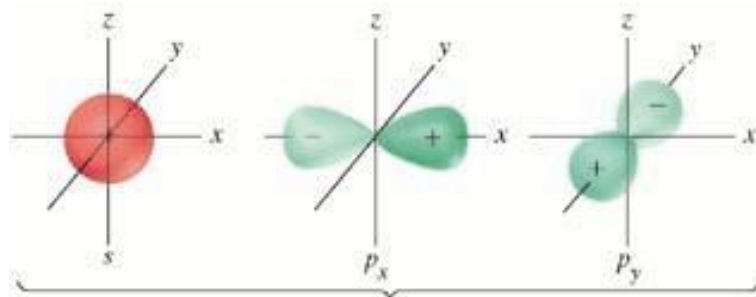
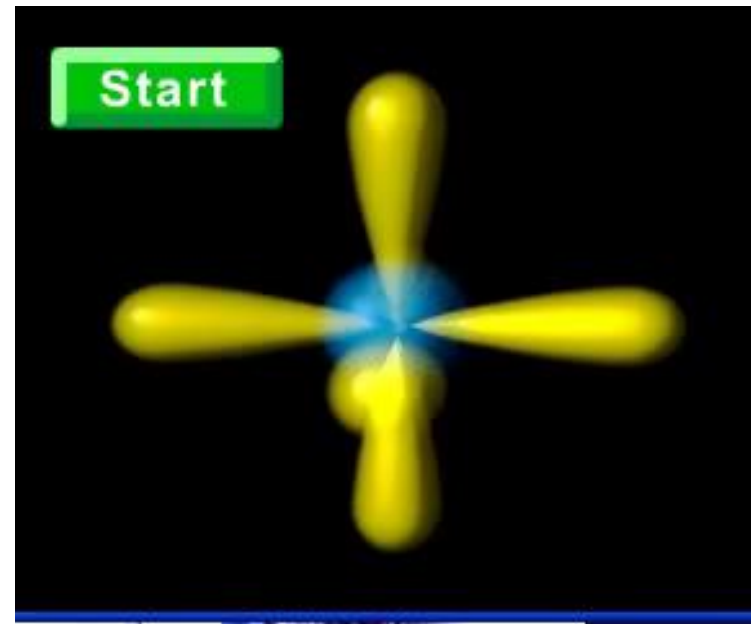
La hibridación produce un mejor solapamiento con una máxima distancia entre los átomos terminales.

Hibridación sp^2

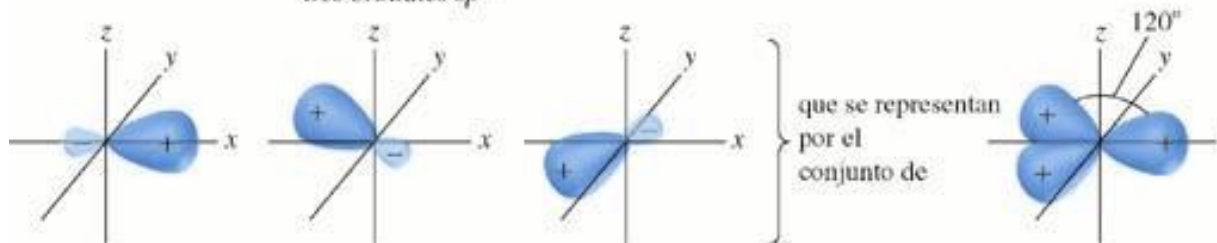
Ejemplo: BF_3

B: $[He] 2s^2 2p^1$

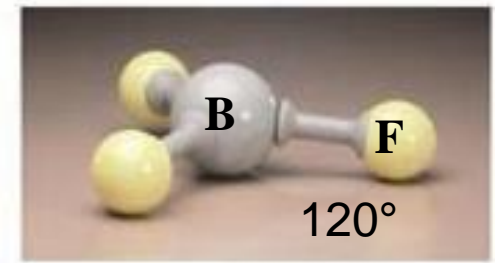
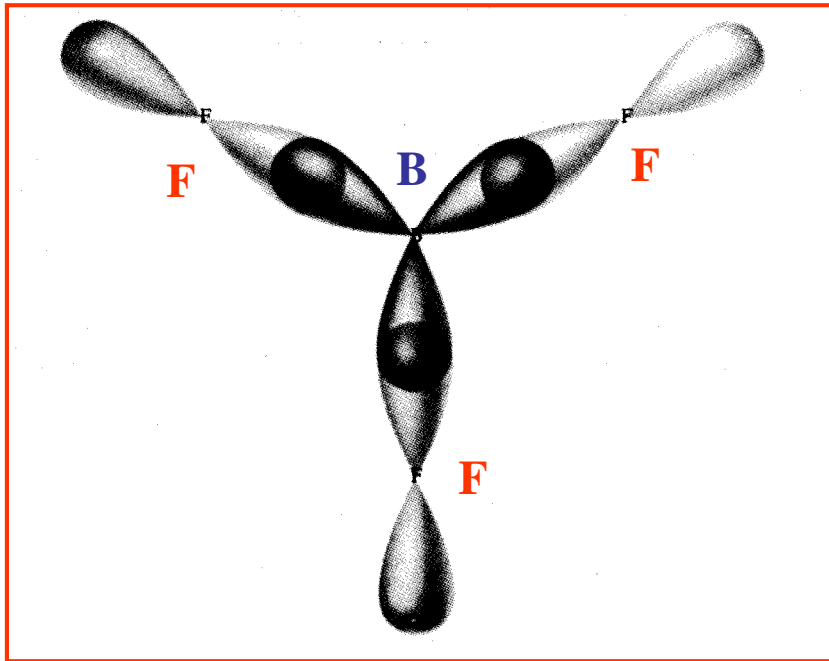
F: $[He] 2s^2 2p^5$



Combinación para generar tres orbitales sp^2



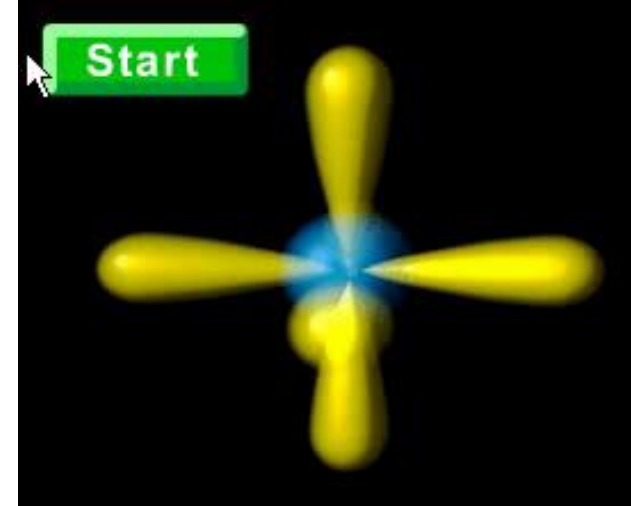
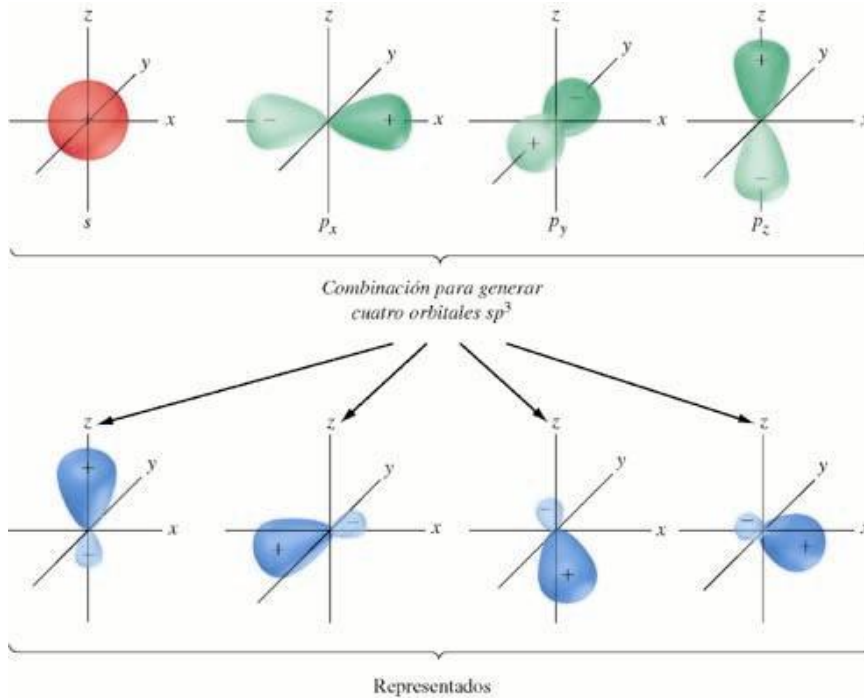
Formación de híbridos sp^2



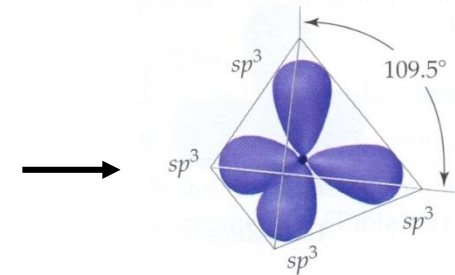
Compuestos tipo MX_3 poseen geometría plana trigonal.

Hibridación sp^3

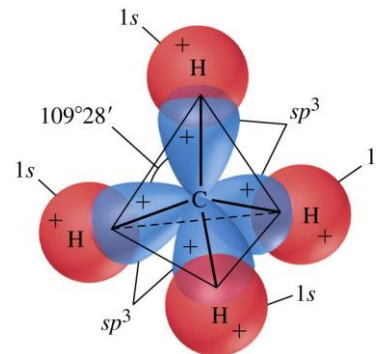
Ejemplo: CH_4
C: [He] $2s^2 2p^2$



Formación de híbridos sp^3



Cada enlace C-H resulta del solapamiento de un híbrido sp^3 de C con un orbital $1s$ de H.



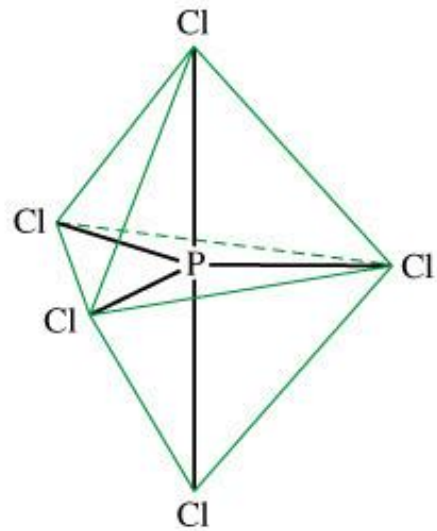
Elementos del tercer periodo y siguientes:

Se incluyen orbitales *d* para las siguientes geometrías:

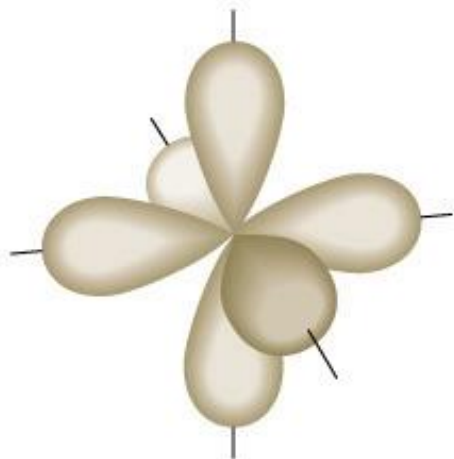
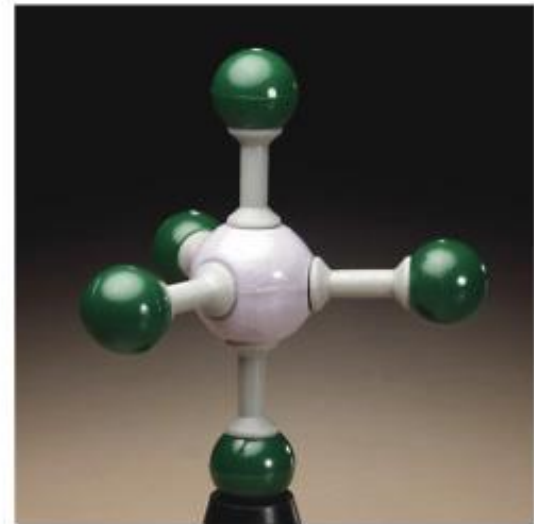
- Plano-cuadrada (dsp^2 o sp^2d)
- Bipirámide trigonal, (dsp^3 o sp^3d)
- Octaédrica. (d^2sp^3 o sp^3d^2)



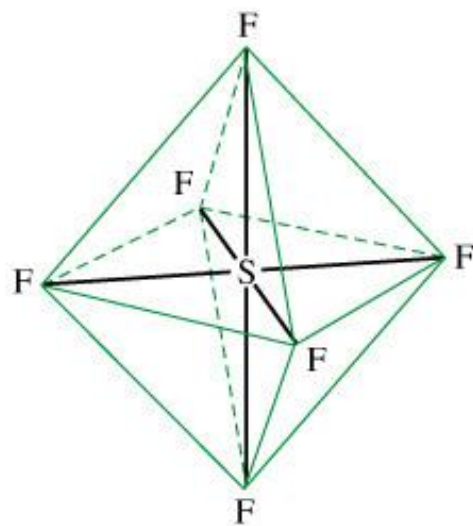
(a) sp^3d orbitals



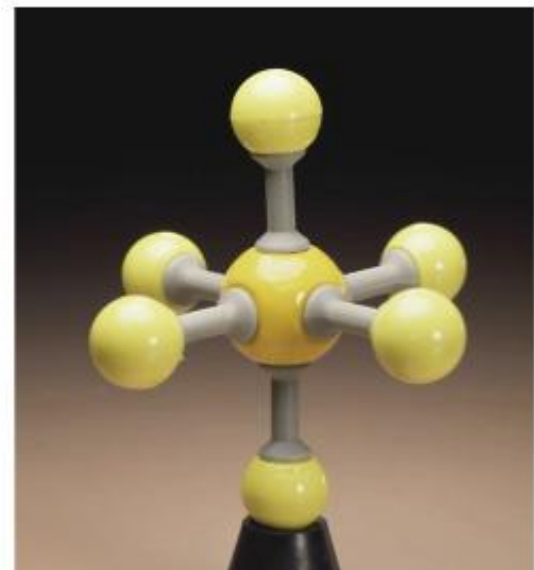
Trigonal-bipyramidal structure



(b) sp^3d^2 orbitals



Octahedral structure

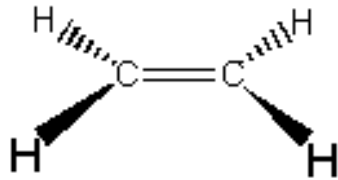


Hibridación en estructuras con múltiples enlaces

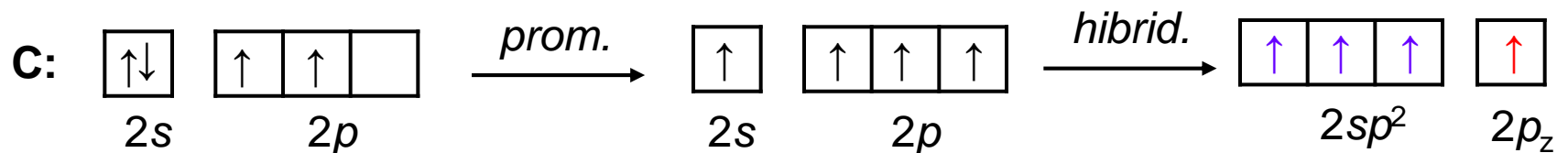
Ejemplo: C_2H_4 (*etileno, eteno*)



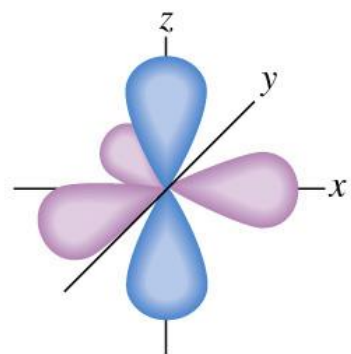
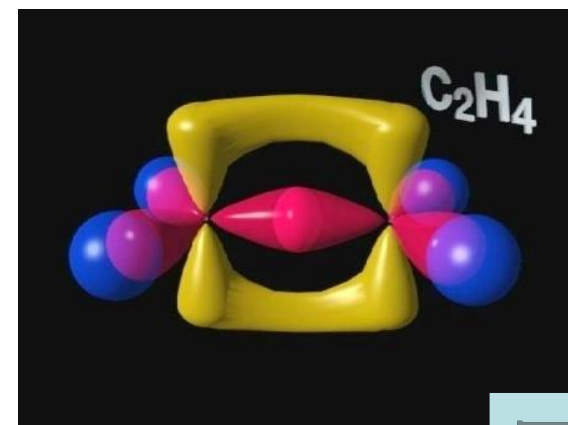
El etileno tiene un **doble enlace C–C** en su estructura de Lewis. La teoría *RPECV* trata cada átomo de C como si estuviera rodeado por tres grupos de electrones en una ordenación **trigonal-plana**.



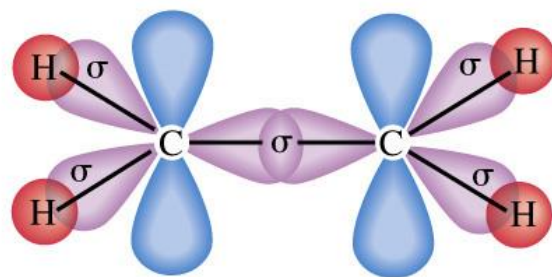
C: hibridación sp^2



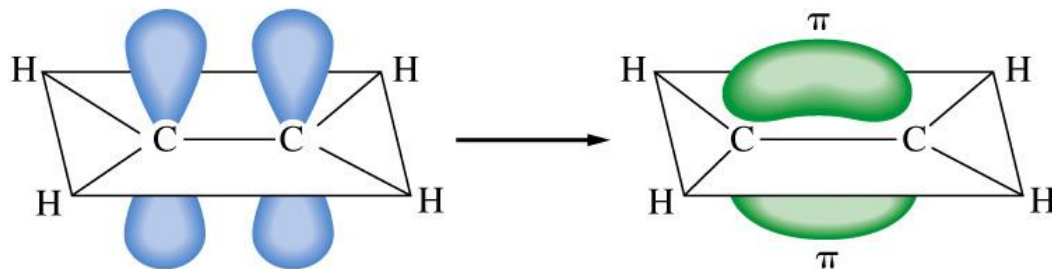
Dos tipos de enlaces covalentes:



The set of orbitals $sp^2 + p$



Sigma (σ) bonds



Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond

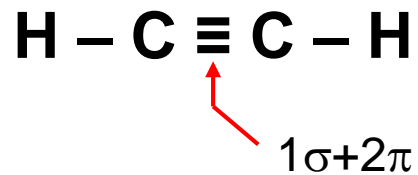
- **Enlace σ** : solapamiento frontal; enlace a lo largo del eje internuclear. La densidad electrónica se encuentra entre los núcleos, “más fijo”.

- **Enlace π** : solapamiento lateral de orbitales, ocupando el espacio por encima y por debajo del eje internuclear.

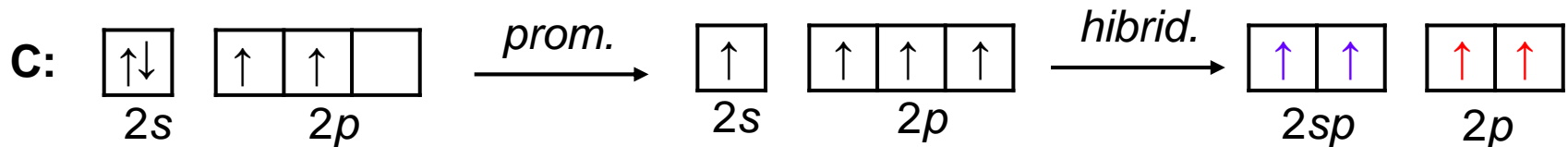
Ejemplo: C_2H_2 (acetileno, etino)

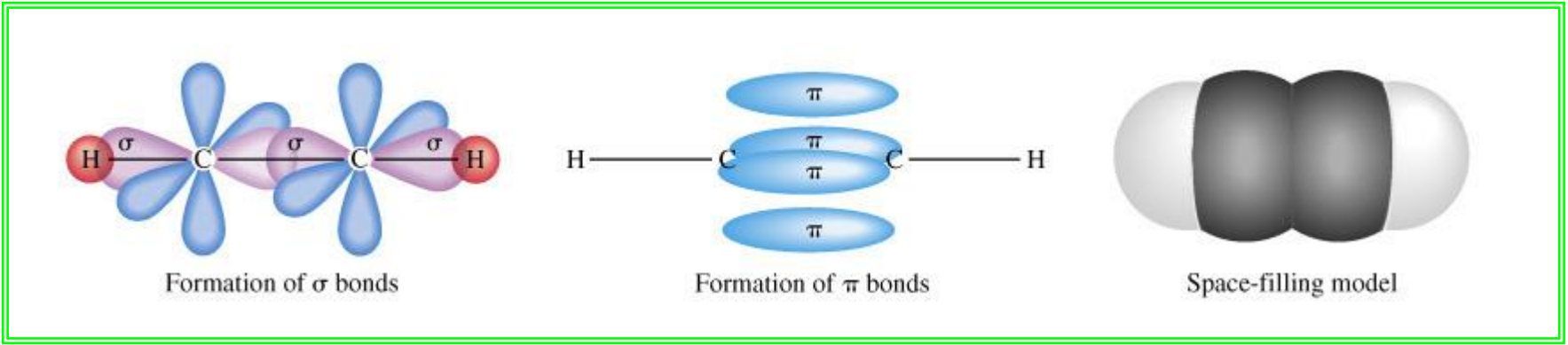


El acetileno, C_2H_2 , tiene un **triple enlace**.
La teoría *RPECV* predice **geometría lineal** de la molécula.



C: hibridación *sp*





- **Enlace σ** : solapamiento frontal; enlace a lo largo del eje internuclear. La densidad electrónica se encuentra entre los núcleos, “más fijo”.

- **2 enlaces π** perpendiculares: solapamiento lateral de orbitales, ocupando el espacio por encima y por debajo del eje internuclear.

