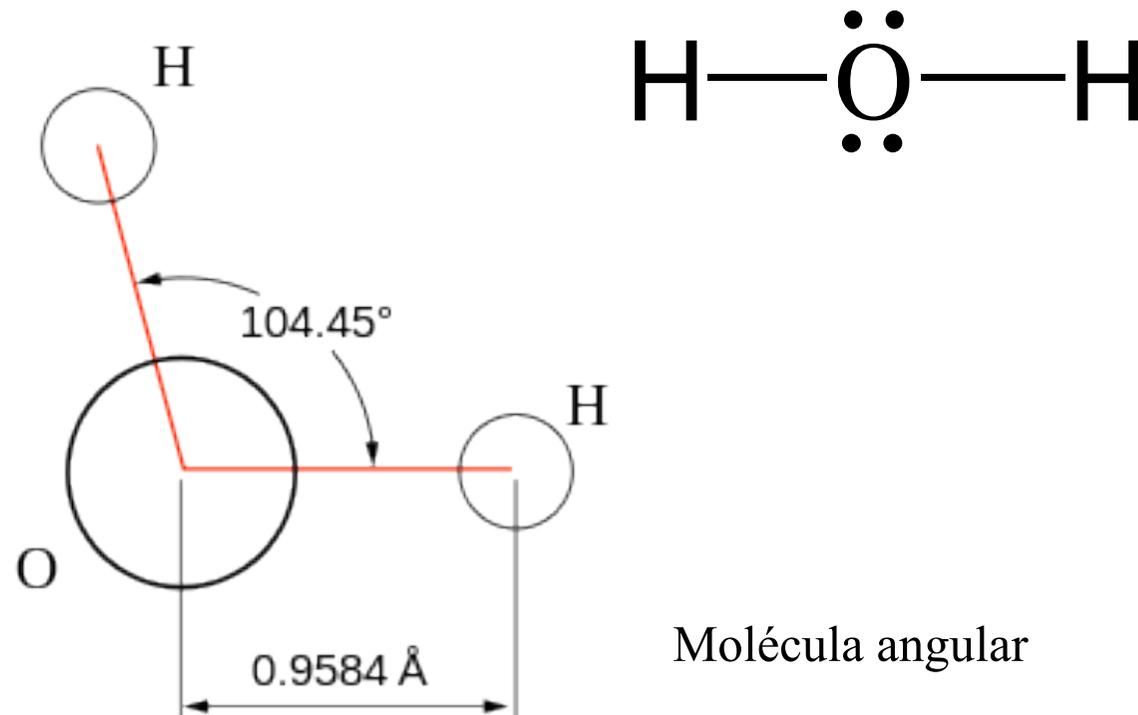


Geometría molecular

Geometría o forma molecular es la disposición tridimensional de los átomos que constituyen la molécula. Debido al carácter direccional de enlace covalente, las moléculas tienen una forma determinada. De esta dependen muchas de sus propiedades, puntos de fusión y ebullición, reactividad, polaridad, fase, actividad biológica, etc.

Para tener una descripción completa de la molécula es necesario conocer 2 magnitudes:

- 1.- **Distancia de los enlace.** Distancias internucleares.
- 2.- **Ángulos de los enlace.** Ángulos que forman las líneas que conectan los núcleos de los átomos que forman los enlaces.

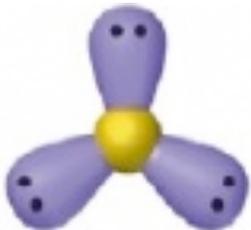
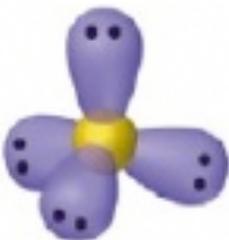
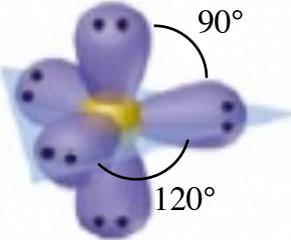


Geometría molecular. Modelos de RPECV

Modelo RPECV (Ronald Gillespie, 1970) considera que son las repulsiones entre los *grupos de electrones* (enlaces sencillos, enlaces múltiples, pares solitarios, etc.) de la capa de valencia del átomo central el factor determinante de la forma de la molécula.

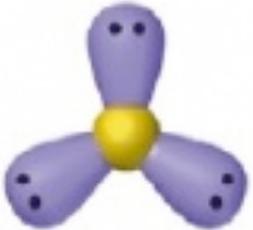
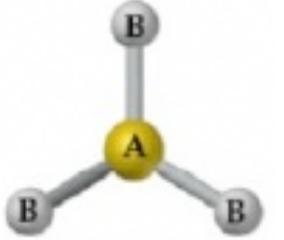
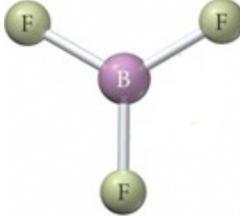
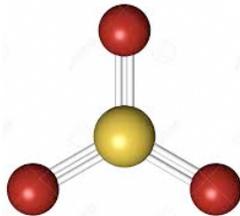
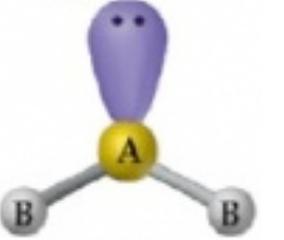
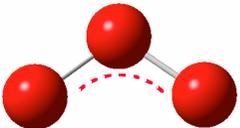
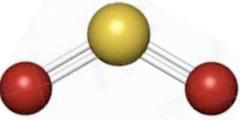
Procedimiento para determinar la *forma molecular*, consistente en 3 pasos:

- 1) **Estructura de Lewis** mas razonable.
- 2) **Estructura electrónica**. Distribución espacial de los *grupos de electrones* al rededor del átomo central. La más estable será aquella en la que los grupos de electrones se sitúan lo más alejados posible entre sí, minimizando las repulsiones interelectrónicas.

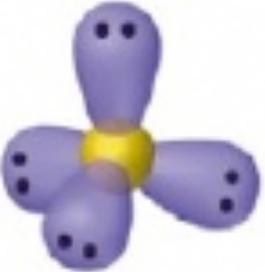
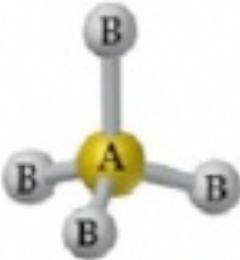
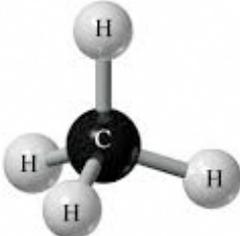
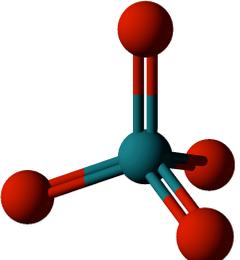
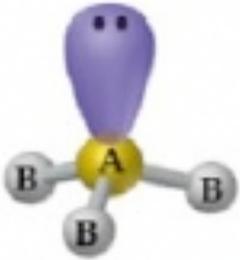
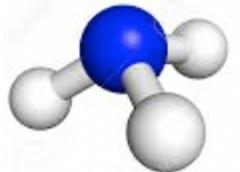
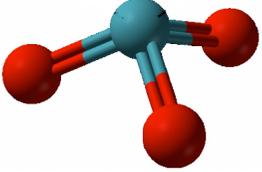
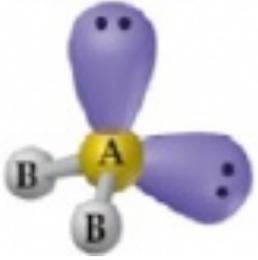
| Grupos de electrones | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------|---|--|---|---|---|
| Geometría electrónica |  |  |  |  |  |
| | Lineal | Triangular plana | Tetraédrica | Bipirámide trigonal | Octaédrica |
| Ángulos ideales | 180° | 120° | 109,5° | 120° y 90° | 90° |

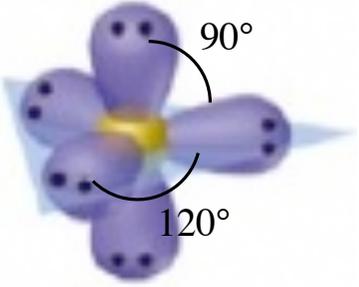
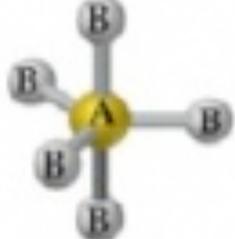
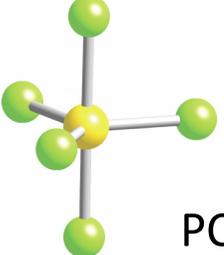
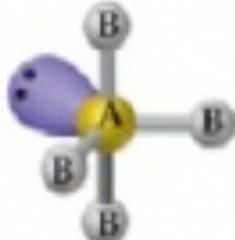
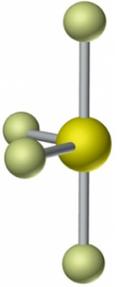
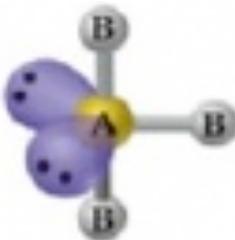
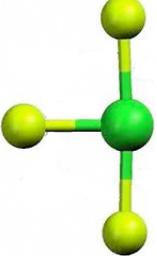
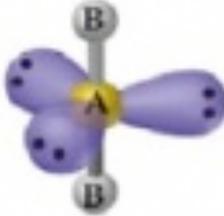
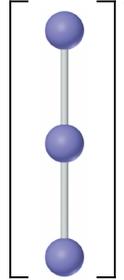
Geometría molecular. Modelos de RPECV

3) **Forma molecular**. Disposición de los átomos terminales en torno del átomo central.

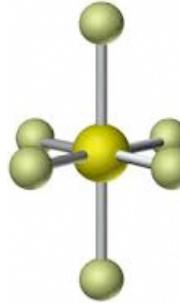
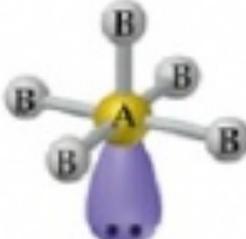
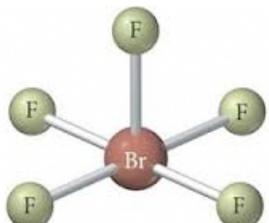
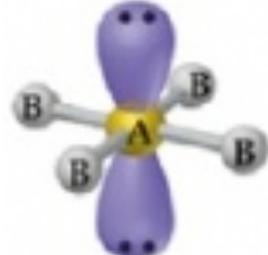
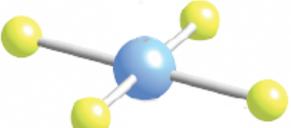
| Geometría electrónica | Grupos de e ⁻ enlazantes | Grupos de e ⁻ no enlazantes | Geometría molecular | Ejemplos |
|--|--|--|--|--|
|  <p>Lineal</p> |  <p>2 0</p> | <p>AB_2</p> |  <p>Lineal</p> |  <p>BeCl₂</p>  <p>CO₂</p> |
|  <p>Trigonal plana</p> |  <p>3 0</p> | <p>AB_3</p> |  <p>Trigonal plana</p> |  <p>BF₃</p>  <p>SO₃</p> |
| |  <p>2 1</p> | <p>AB_2E</p> |  <p>Angular</p> |  <p>O₃</p>  <p>SO₂</p> |

Geometría molecular. Modelos de RPECV

| Geometría electrónica | Grupos de e ⁻ enlazantes | Grupos de e ⁻ no enlazantes | Geometría molecular | Ejemplos |
|--|--|--|--|--|
|  <p>Tetraédrica</p> | 4 | 0 |  <p>Tetraédrica</p> |  <p>CH₄</p>  <p>XeO₄</p> |
| |  <p>AB₃E</p> | |  <p>Piramidal</p> |  <p>NH₃</p>  <p>XeO₃</p> |
| |  <p>AB₂E₂</p> | |  <p>Angular</p> |  <p>H₂O</p> |

| Geometría electrónica | Grupos de e ⁻ enlazantes | Grupos de e ⁻ no enlazantes | Geometría molecular | Ejemplos |
|--|--|--|--|--|
|  <p>Bipirámide trigonal</p> | <p>5 ————— 0</p> <p>AB₅</p> | |  <p>Bipirámide trigonal</p> |  <p>PCl₅</p> |
| | <p>4 ————— 1</p> <p>AB₄E</p> | |  <p>Balancín</p> |  <p>SF₄</p> |
| | <p>3 ————— 2</p> <p>AB₃E₂</p> | |  <p>Forma de T</p> |  <p>ClF₃</p> |
| | <p>2 ————— 3</p> <p>AB₂E₃</p> | |  <p>Lineal</p> |  <p>I₃⁻</p> |

Geometría molecular. Modelos de RPECV

| Geometría electrónica | Grupos de e ⁻ enlazantes | Grupos de e ⁻ no enlazantes | Geometría molecular | Ejemplos |
|---|-------------------------------------|--|---|--|
|  <p>Octaédrica</p> | 6 | 0 |  <p>Octaédrica</p> |  <p>SF₆</p> |
| | AB_6 | | | |
| | 5 | 1 |  <p>Pirámide cuadrada</p> |  <p>BrF₅</p> |
| | AB_5E | | | |
| | 4 | 2 |  <p>Plano cuadrada</p> |  <p>XeF₄</p> |
| | AB_4E_2 | | | |

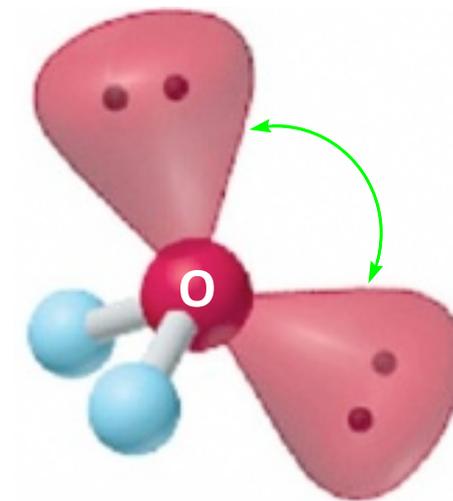
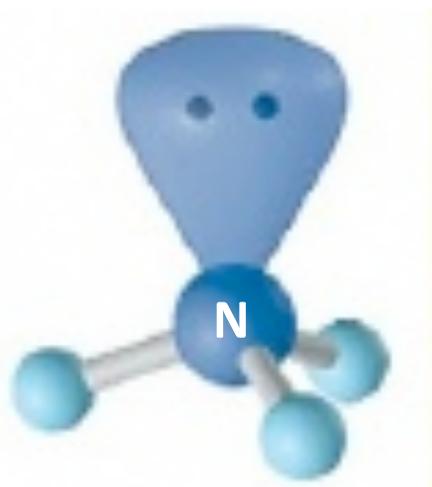
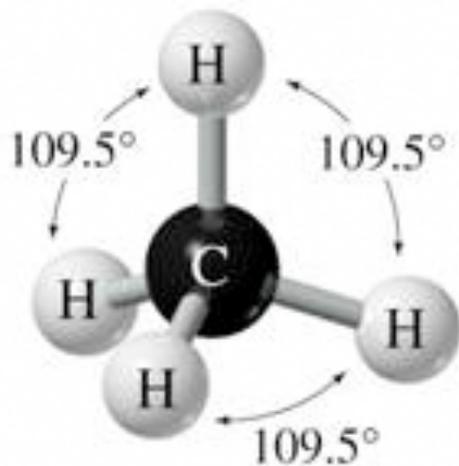
Desviaciones de la geometría ideal

1) Presencia de *grupos de electrones diferentes*.

1.1) Moléculas con *pares libres*. Las repulsiones entre los pares de electrones varían,

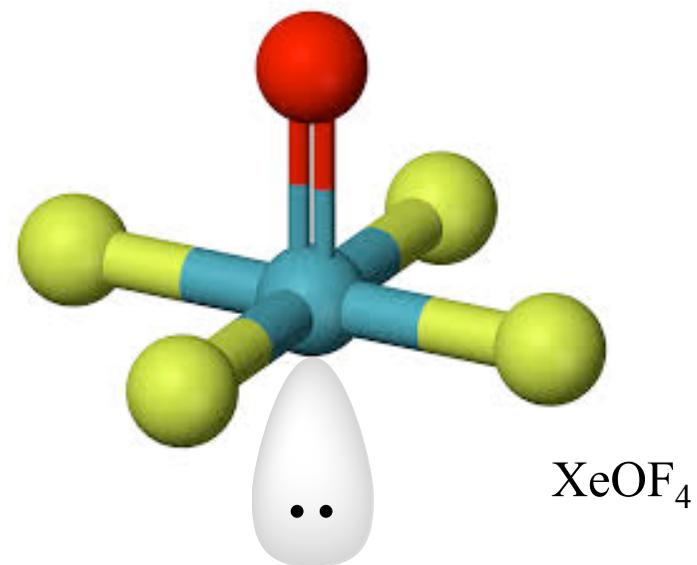
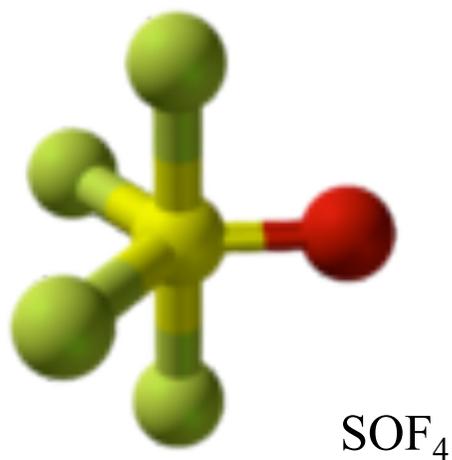
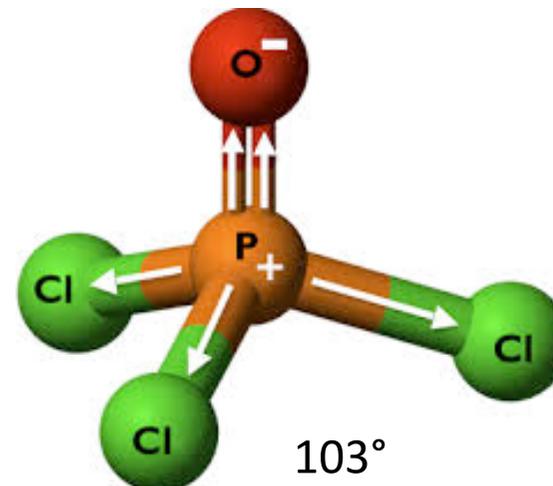
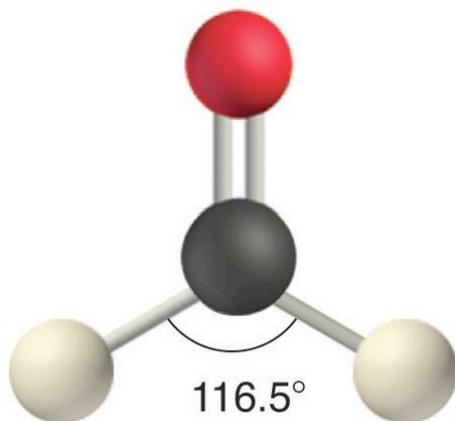
$$(PL, PL) > (PL, PE) > (PE, PE)$$

| Molécula | G. electrónica | G. molecular | Ángulo ideal | Ángulo real |
|------------------|----------------|--------------|--------------|-------------|
| CH ₄ | tetraédrica | tetraédrica | 109,5° | 109,5° |
| NH ₃ | tetraédrica | piramidal | 109,5° | 107,3° |
| H ₂ O | tetraédrica | angular | 109,5° | 104,5° |



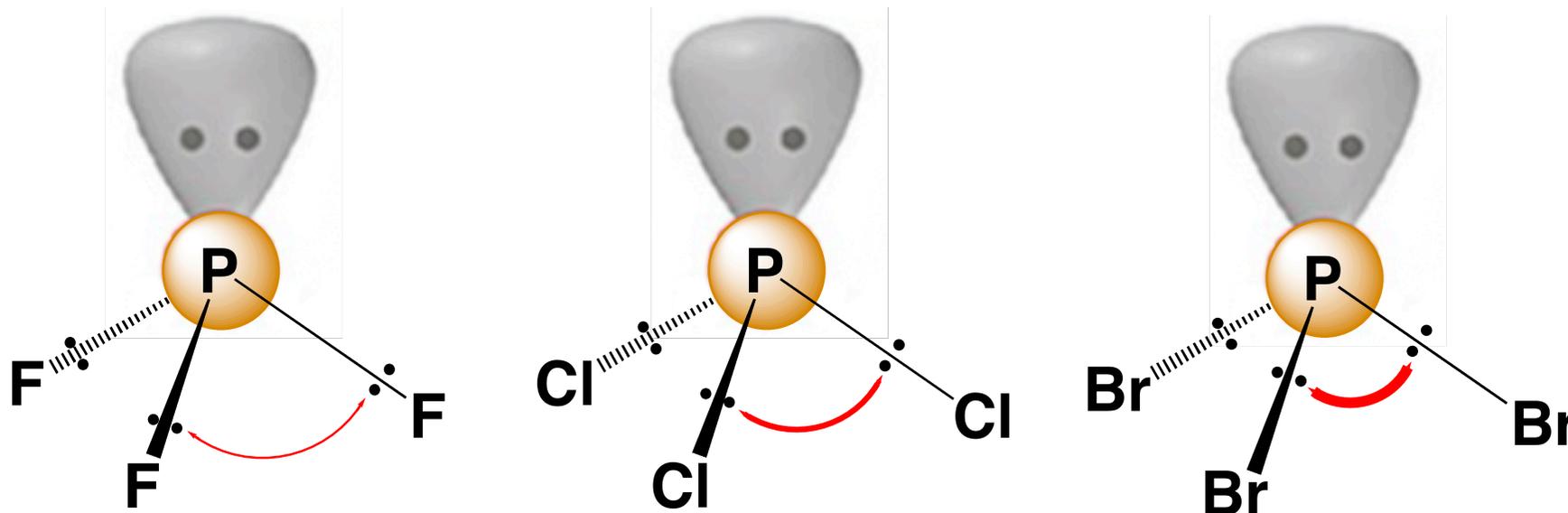
Desviaciones de la geometría ideal

1.2) Moléculas con *enlaces múltiples*. Los enlaces múltiples muestran un mayor requerimiento espacial que los sencillos, aunque menor que los pares libres.



Desviaciones de la geometría ideal

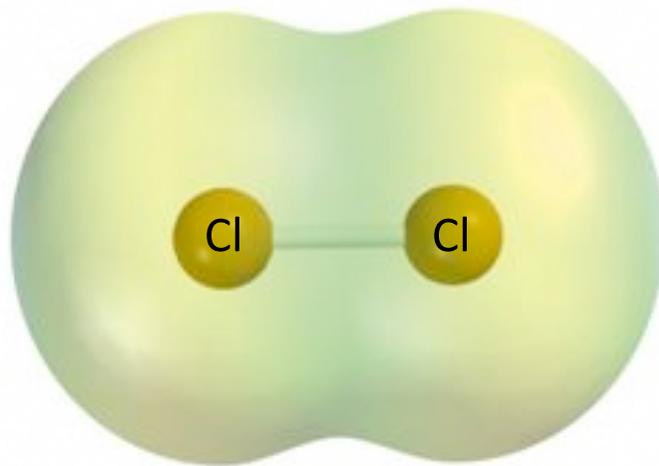
2) Diferencia de electronegatividad, $\Delta\chi$, entre el átomo central y los átomos terminales.



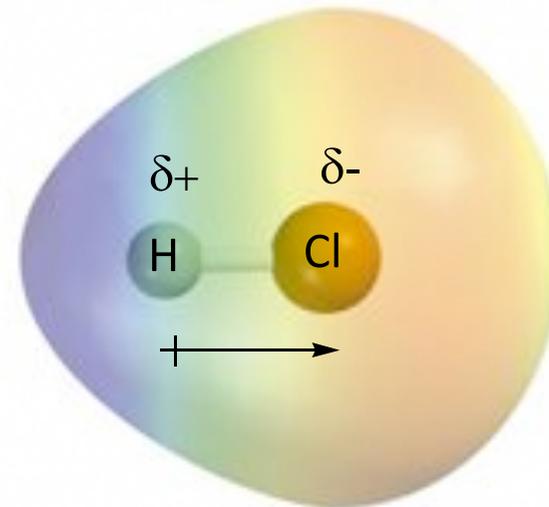
| Molécula | G. electrónica | G. molecular | Ángulo ideal | $\Delta\chi$ | Ángulo real |
|------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| PF ₃ | tetraédrica | piramidal | 109,5° | 1,9 | 97,8° |
| PCl ₃ | tetraédrica | piramidal | 109,5° | 0,9 | 100,3° |
| PBr ₃ | tetraédrica | piramidal | 109,5° | 0,7 | 101,5° |

Enlaces polares

Cuando los 2 átomos que forman un enlace no son iguales el par de electrones compartido no se encuentra simétricamente repartido entre ambos sino desplazado hacia el más electronegativo, generándose una carga parcial (δ^-) negativa sobre éste y una positiva de la misma magnitud (δ^+) sobre el otro.



$$\vec{\mu} \propto \Delta\chi$$



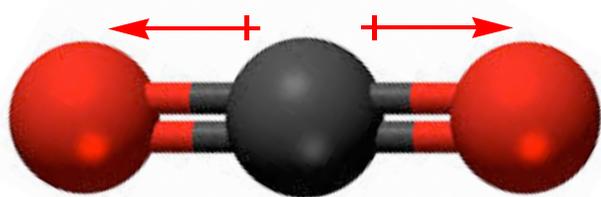
$$\vec{\mu} = \delta \times d$$

| | H-F | H-Cl | H-Br | H-I |
|---------------|--------|--------|--------|------|
| $\Delta\chi$ | 1,9 | 0,9 | 0,77 | 0,4 |
| δ | - 0,29 | - 0,11 | - 0,08 | |
| μ (Debye) | 1,90 | 1,04 | 0,79 | 0,38 |

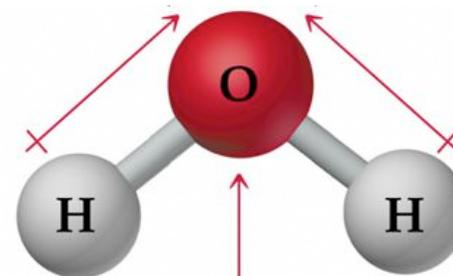
Polaridad de las moléculas

La polaridad de las moléculas depende no sólo de la polaridad de sus enlaces sino también de la geometría molecular.

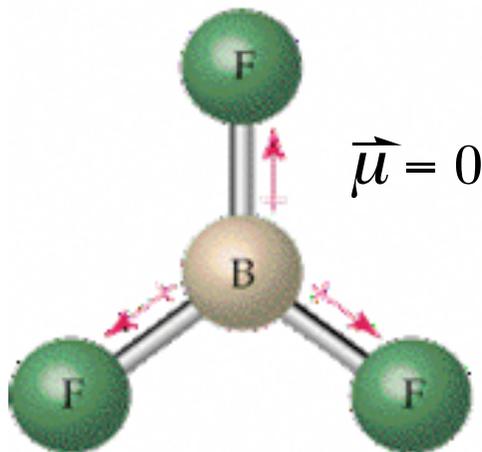
- **Molécula apolar.** La suma vectorial de los momentos dipolares es nula.
- **Molécula polar.** Cuando es distinta a cero.



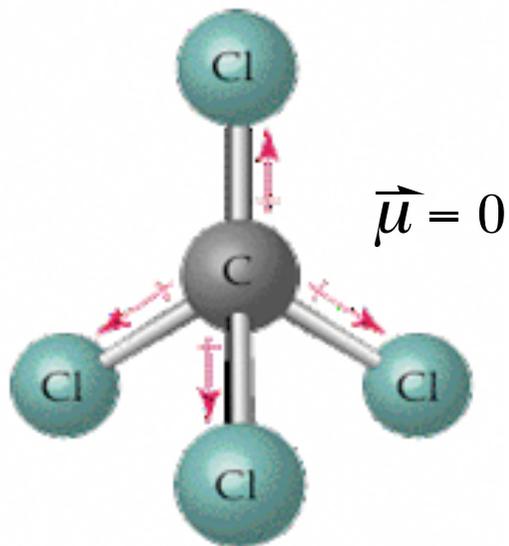
$$\vec{\mu} = 0$$



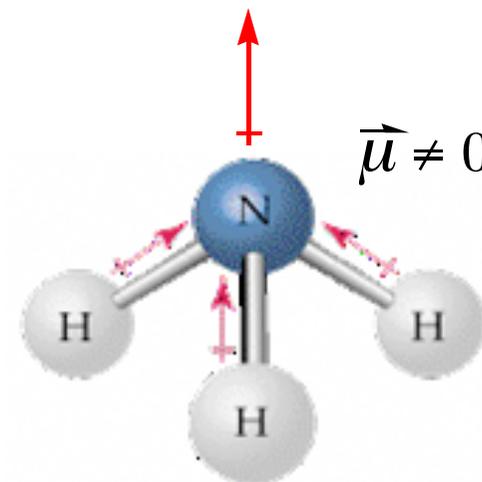
$$\vec{\mu} \neq 0$$



$$\vec{\mu} = 0$$



$$\vec{\mu} = 0$$

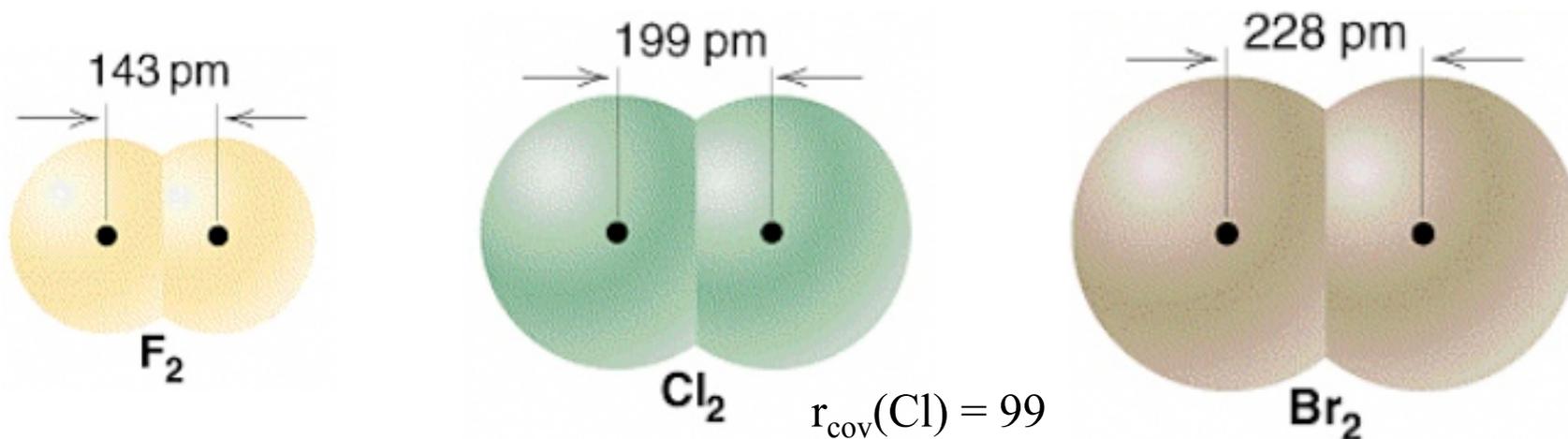


$$\vec{\mu} \neq 0$$

Parámetros de enlace. Distancia de enlace

Propiedades características de un enlace que *dependen únicamente de los átomos específicos que lo forman*.

- **Distancia de enlace.** Distancia entre los núcleos. Disminuye según lo hace el tamaño de los átomos y aumenta el orden de enlace.



| Distancias de enlace (pm) | | | | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|------|-------|-----|-----|
| H-C | 110 | C-C | 154 | C-O | 143 | N-O | 136 |
| H-N | 100 | C=C | 134 | C=O | 120 | N=O | 120 |
| H-O | 97 | C≡C | 120 | C-Cl | 178 | O-O | 145 |
| H-F | 92 | C-N | 147 | N-N | 145 | O=O | 121 |
| H-Cl | 127 | C=N | 128 | N=N | 123 | H-H | 74 |
| H-Br | 141 | C≡N | 116 | N≡N | 109,8 | | |

Distancia de enlace. Radio covalente

Radios covalentes, la mitad de la distancia de enlace entre átomos iguales.

| Radios covalentes (pm) | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H 37 | B 90 | C 77 | N 75 | O 73 | F 71 |
| | Al 130 | Si 118 | P 110 | S 102 | Cl 99 |
| | Ga 120 | Ge 122 | As 122 | Se 117 | Br 114 |
| | In 144 | Sn 140 | Sb 143 | Te 135 | I 133 |

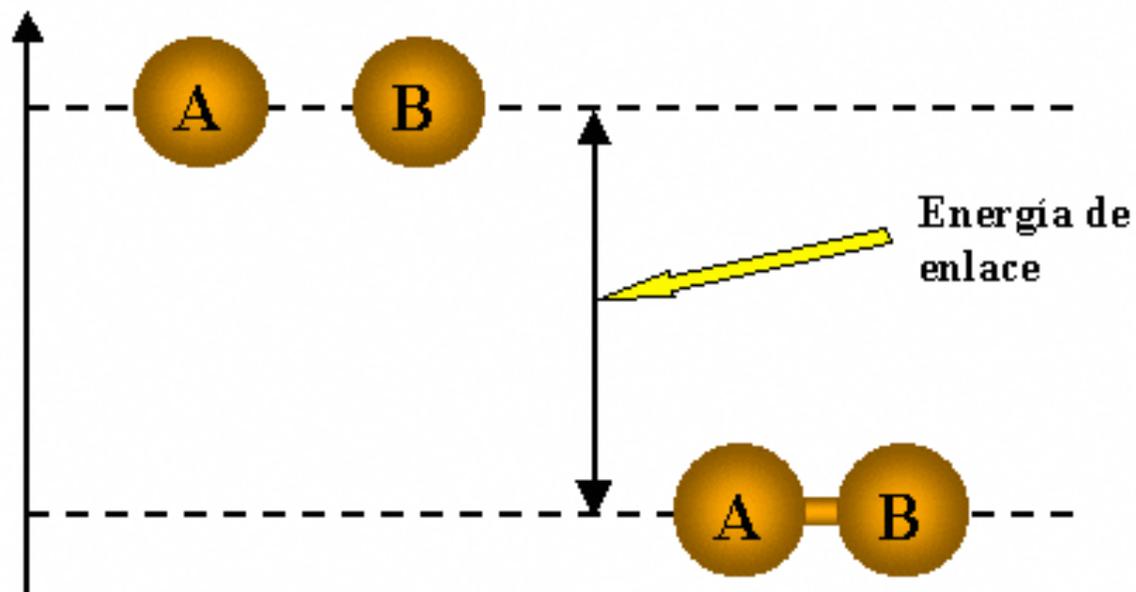
Aunque son valores coherentes y sirven para predecir distancias de enlace, hay que tener en cuenta que los radios covalentes no son constantes, dependen del *entorno químico*. Las distancias de enlace reales son más cortas que los teóricas, por *contribución de un enlace tipo π* o por la *participación iónica* (la diferencia aumenta según lo hace la $\Delta\chi$).

| | | | | |
|-------------------|-------------------|--------|------------------|--------|
| Distancia teórica | Si-Cl | 217 pm | Si-F | 189 pm |
| D. experimental | SiCl ₄ | 200 pm | SiF ₄ | 154 pm |

| Valores del radio covalente del carbono (pm) según su hibridación | | | | | |
|---|----|---------------------|----|-------|----|
| C(sp ³) | 77 | C(sp ²) | 73 | C(sp) | 70 |

Parámetros de enlace. Energía de enlace

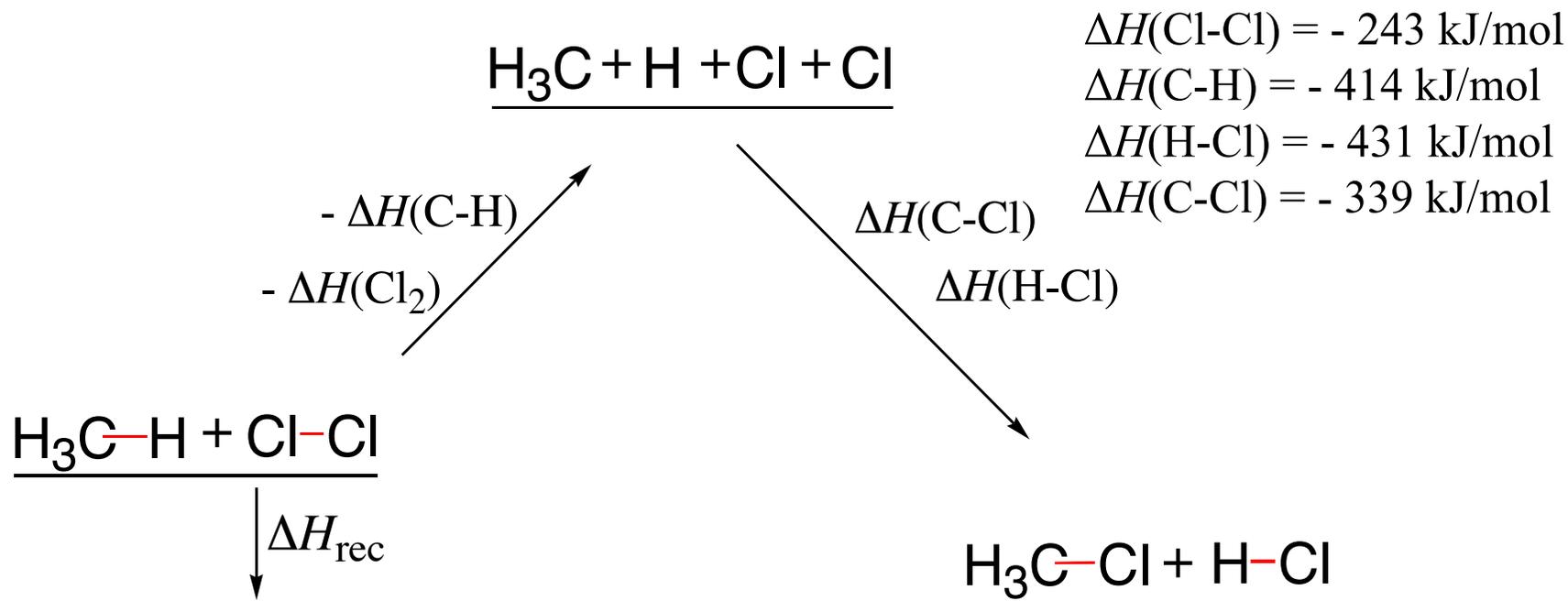
- **Energía de enlace.** Energía que se desprende en la formación de un mol de enlaces, a partir de sus átomos en estado gaseoso y fundamental. Ésta aumenta al disminuir la distancia de enlace y según aumenta el orden de enlace.



| | | Energías de enlace (kJ/mol) | | | | | |
|------|-----|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| H-C | 413 | C-C | 347 | C≡N | 891 | N≡N | 946 |
| H-N | 391 | C=C | 611 | C-O | 360 | N-O | 222 |
| H-O | 467 | C≡C | 837 | C=O | 736 | N=O | 590 |
| H-F | 839 | C-N | 305 | N-N | 163 | O-O | 142 |
| H-Cl | 427 | C=N | 615 | N=N | 418 | O=O | 498 |

Energía de enlace, entalpía de reacción

Los valores de energía de enlace son bastante independientes del entorno molecular, así que se pueden emplear para calcular *entalpías de reacción*.

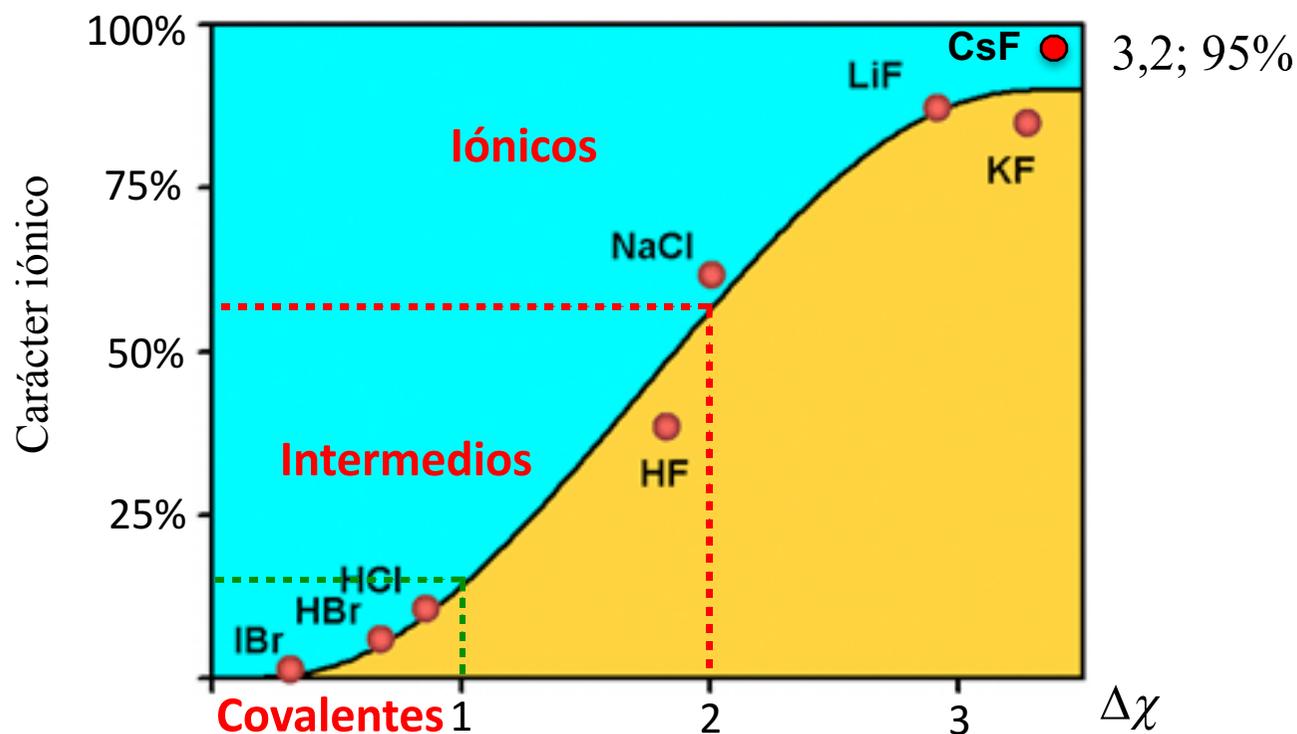


$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{(\text{enlac. pro.})} - \sum \Delta H_{(\text{enlac. react.})} = \sum \Delta H_{(\text{enlac. formados})} - \sum \Delta H_{(\text{enlac. rotos})} =$$

$$= \{ - 339 \text{ kJ/mol} - 431 \text{ kJ/mol} \} - \{ (- 243 \text{ kJ/mol} - 414 \text{ kJ/mol}) \} = -113 \text{ kJ/mol}$$

Contribución iónica-covalente

1.- Contribución iónica a un enlace esencialmente covalente, relacionada con la **diferencia de electronegatividad** entre ambos átomos, ($\Delta\chi$), lo que implica una distribución asimétrica de los electrones compartidos.

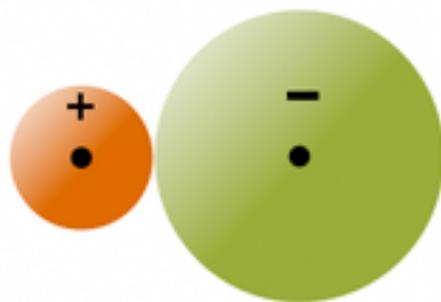


Contribución iónica-covalente

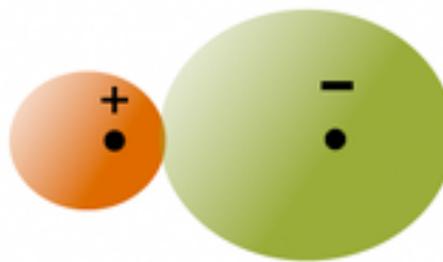
2.- La contribución covalente a un enlace esencialmente iónico está relacionada con la **polarizabilidad** de sus iones, propiedad de estos a deformarse bajo la acción de un campo eléctrico (dureza y blandura).

Reglas de Fajans:

- Más **polarizante** es el catión mayor carácter covalente. El carácter polarizante aumenta al aumentar la carga y, a igual carga, al disminuir el tamaño ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$).
- Más **polarizable** es el anión mayor carácter covalente. El carácter polarizable aumenta al hacerlo la carga y, a igual carga, al aumentar el tamaño ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$).
- Los cationes del *bloque d* son más polarizantes. A igual tamaño y carga, los cationes que presentan una configuración no de gas noble son más polarizantes ($\text{Hg}^{2+}:[\text{Xe}]5d^{10}$ (102 pm) es más polarizante que el $\text{Ca}^{2+}:[\text{Ne}]3s^23p^6$ (100 pm)).

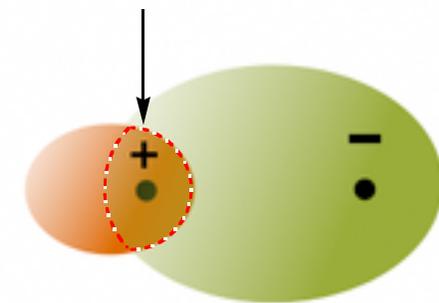


Par iónico



Par iónico polarizado

Densidad electrónica compartida



Enlace covalente