

Guía del estudiante

Anexo II

Tema 1.- Aplicación del modelo VSEPR

1. Estructuras moleculares: Modelo VSEPR (RPECV)

Las estructuras de Lewis son útiles para establecer la distribución de los pares electrónicos en las moléculas pero no aportan nada sobre su previsible geometría. Un modelo simple pero útil para racionalizar la estructura molecular de un compuesto es el conocido con el acrónimo VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion) o en su traducción española RPECV (Repulsión entre Pares de Electrones de la Capa de Valencia)

Este modelo funciona aceptablemente para compuestos formados por átomos de los bloques s y p pero en absoluto es aplicable a los formados por elementos de transición.

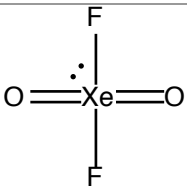
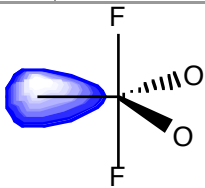
El modelo asume como base que cada par de electrones de la capa de valencia (sean de enlace (PE) o solitarios (PS)) tiene asociado un dominio espacial en el que existe una alta probabilidad de encontrarlos. La geometría molecular vendrá determinada por aquella disposición de estos pares de electrones que minimice las repulsiones entre los dominios asignados a cada par de electrones. Este es por tanto un modelo electrostático según el cual, para prever la geometría molecular, no hay más que distribuir espacialmente los pares de electrones de valencia del átomo central de forma que se dispongan lo más cómodamente posible. Las distribuciones de estos dominios corresponden a las figuras poliédricas regulares.

La geometría molecular viene dada por la distribución de los átomos periféricos unidos al átomo central.

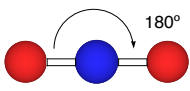
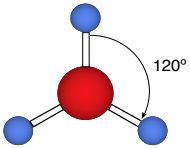
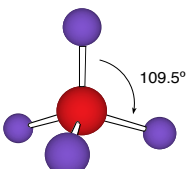
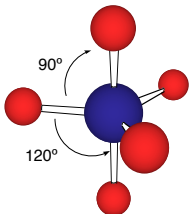
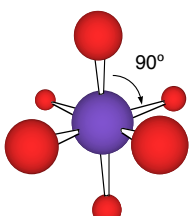
En el modelo de VSPR se suelen utilizar las siguientes letras para representar a los compuestos:

- A: átomo central
- X: Ligandos o átomos unidos al átomo central
- E: pares de electrones solitarios asociados al átomo central.

Para predecir la geometría de una molécula se procede del siguiente modo:

1.- Se escribe la estructura de Lewis	Por ejemplo, para la molécula de XeO_2F_2 es																			
2.- Se cuenta el número de pares de electrones presentes en el átomo central, ya sean solitarios o de enlace. Cada enlace múltiple se cuenta como un par electrónico único.	En el ejemplo anterior: ps=1 pe=2 enlaces sencillos + 2 enlaces dobles = 4 total = 5																			
3.- Se determina la geometría básica de los pares electrónicos según la VSEP. Se distribuyen dichos pares de electrones espacialmente de forma que se minimicen las repulsiones. Cuando los pares solitarios pueden ser situados en más de una posición no equivalentes se sitúan allí donde se reduzcan las repulsiones cuanto sea posible.	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pares electrónicos</th><th>disposición geométrica</th><th></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td><td>lineal</td><td></td></tr> <tr> <td>3</td><td>triangular plana</td><td></td></tr> <tr> <td>4</td><td>tetraédrica</td><td></td></tr> <tr> <td>5</td><td>bipirámide trigonal</td><td>XeO_2F_2 la geometría básica es bipirámide trigonal</td></tr> <tr> <td>6</td><td>octaédrica</td><td></td></tr> </tbody> </table>		Pares electrónicos	disposición geométrica		2	lineal		3	triangular plana		4	tetraédrica		5	bipirámide trigonal	XeO_2F_2 la geometría básica es bipirámide trigonal	6	octaédrica	
Pares electrónicos	disposición geométrica																			
2	lineal																			
3	triangular plana																			
4	tetraédrica																			
5	bipirámide trigonal	XeO_2F_2 la geometría básica es bipirámide trigonal																		
6	octaédrica																			
4.- Dibuja la geometría y coloca los pares solitarios, los enlaces múltiples y los sencillos. La geometría molecular viene determinada por la posición de los átomos periféricos.	En una bipirámide trigonal, no todas las disposiciones son equivalentes. Por ello hay que seguir un criterio a la hora de distribuir los pares solitarios, los enlaces múltiples y los sencillos. En la molécula de XeO_2F_2 los dos oxígenos y el par solitario ocupan las posiciones ecuatoriales	 <p>Forma de balancín</p>																		

En VSPR no hay que olvidar la diferenciación entre distribución de los pares de electrones y la geometría de la molécula. Todos los pares de electrones del átomo central, sean o no de enlace, se distribuyen en el espacio. Sin embargo, sólo las posiciones de los átomos periféricos describen la geometría molecular.

Pares electrónicos PS+PE	Distribución	Fórmula Molecular	Geometría Molecular	Ejemplos
Lineal				
2		AX ₂	Lineal	BeH ₂
Triangulo equilátero				
3		AX ₃	Trigonal Plana	BCl ₃ , AlCl ₃
		AX ₂ E	Angular	SnCl ₂
Tetraedro				
4		AX ₄	Tetraédrica	CH ₄ , SiCl ₄
		AX ₃ E	Pirámide Trigonal	NH ₃ , PCl ₃
		AX ₂ E ₂	Angular	H ₂ O, SCl ₂
		AXE ₃	Angular	HF
Bipirámide trigonal				
5		AX ₅	Bipirámide Trigonal	PCl ₅ , AsF ₅
		AX ₄ E	Disferoidal	SF ₄
		AX ₃ E ₂	Forma de T	ClF ₃
		AX ₂ E ₃	Lineal	XeF ₂
Octaédro				
6		AX ₆	Octaédrica	SF ₆
		AX ₅ E	Pirámide cuadrada base	BrF ₅
		AX ₄ E ₂	Cuadrada plana	XeF ₂

1.1. Refinando la geometría

Generalmente las moléculas no presentan unas geometrías tan regulares como las hasta aquí mostradas. Se observan notables distorsiones respecto de dichas geometrías ideales. Estas desviaciones tienen su origen en tres factores diferentes:

- 1.- Coexistencia de pares de electrones enlazantes y no enlazantes
- 2.- Coexistencia de átomos diferentes (y con diferente electronegatividad)
- 3.- Presencia de enlaces múltiples

1.1.A. Coexistencia de pares de electrones enlazantes y no enlazantes.

Un par de electrones no enlazantes (par solitario, *ps*) esta sometido exclusivamente a la Z^* de su propio núcleo mientras que un par de electrones enlazantes (*pe*) lo está a los dos núcleos a los que enlaza y por tanto esta fuertemente localizado en la región internuclear. Es lógico pensar que dado que el dominio espacial de un *ps* está más deslocalizado ocupará por tanto un volumen mayor que un *pe*. La consecuencia inmediata es que las repulsiones que generan los *ps* y los *pe* no son equivalentes, pudiéndose establecer la siguiente secuencia de repulsiones:

$$R(\text{ps-ps}) >> R(\text{ps-pe}) > R(\text{pe-pe})$$

En moléculas con pares solitarios, los ángulos de enlace son menores que los valores ideales asociados con un número dado de pares electrónicos equivalentes y se hacen cada vez menores conforme aumenta el número de pares de electrones solitarios.

Así, una molécula que tenga 1*ps* y 3*pe* que en principio debería tener unos ángulos de enlace próximos a los 109.5 teóricos para un tetraedro, en realidad estos ángulos serán mucho menores.

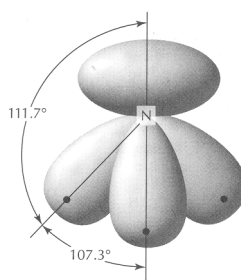


Figura 1.- Representación de los pares de electrones solitario y de enlace para una molécula tipo AX_3E .

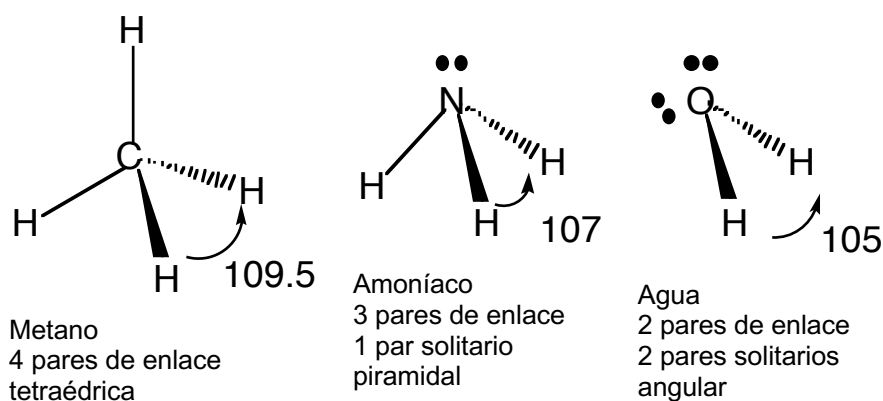


Table 4.3 Bond Angles (°) in Some Trigonal Pyramidal AX₃E Molecules

Molecule	Bond Angle	Molecule	Bond Angle
NH ₃	107.3	PBr ₃	101.1
PH ₃	93.8	AsBr ₃	99.8
AsH ₃	91.8	SbBr ₃	98.2
SbH ₃	91.7	PI ₃	102
NF ₃	102.2	AsI ₃	100.2
PF ₃	97.8	SbI ₃	99.3
AsF ₃	96.1	NMe ₃	110.9
SbF ₃	87.3	PMe ₃	98.6
NCl ₃	107.1	AsMe ₃	96.0
PCl ₃	100.3	SbMe ₃	94.2
AsCl ₃	98.6	SF ₃ ⁺	97.5
SbCl ₃	97.2	SeF ₃ ⁺	94.5

Tabla 1.- Ángulos de enlace para moléculas piramidales AX₃E.

Table 4.4 Bond Angles (°) in Some Angular AX₂E₂ Molecules

Molecule	Bond Angle	Molecule	Bond Angle
H ₂ O	104.5	ClF ₂ ⁺	96
H ₂ S	92.3	BrF ₂ ⁺	92
H ₂ Se	90.6	ICl ₂ ⁺	93
H ₂ Te	90.3	HOF	97.3
OF ₂	103.1	HOCl	102.5
SF ₂	98.2	CF ₃ OF	104.8
SeF ₂	94	CH ₃ OH	108.6
OCi ₂	111.2	CH ₃ SH	96.5
SCl ₂	102.8	CH ₃ SeH	95.5
SeCl ₂	99.6	CH ₃ SCl	98.9
TeCl ₂	97.0	CF ₃ SF	97.1
OMe ₂	111.7	CF ₂ SCl	98.9
SMe ₂	99.1	NH ₂ ⁻	99.4
SeMe ₂	96.3	NF ₂ ⁻	96.7

Tabla 2.- Ángulos de enlace para moléculas angulares AX₂E₂.

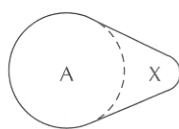
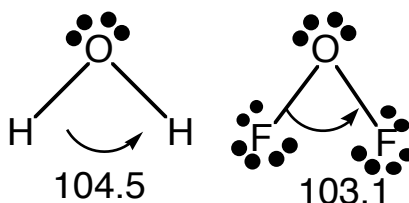
Table 4.5 Bond Lengths and Bond Angles in Some Square Pyramidal AX₅E Molecules

	Bond Lengths (pm)		Bond Angle (°)
	Axial	Equatorial	
XeF ₅ ⁺ (AgF ₄ ⁻)	182.6	185.2	77.3
XeF ₅ ⁺ (PtF ₆ ⁻)	181.0	184.3	79
ClF ₅	157	167	86
BrF ₅	168.9	177.4	84.8
IF ₅	184.4	186.9	81.5
TeF ₅ ⁻ (Na ⁺)	186.2	195.2	87.8
SbF ₅ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	191.6	207.5	88.0
SbCl ₅ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	236	258–269	85

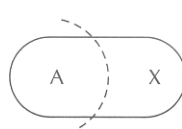
Tabla 3.- Ángulos de enlace para moléculas con estructura pirámide cuadrada AX₅E.

1.1.B. Coexistencia de átomos diferentes y de diferente electronegatividad.

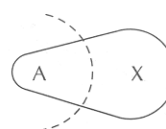
Obviamente la presencia de diversos átomos periféricos dentro de una molécula (AX_3Y) introduce distorsiones respecto de la geometría ideal. Comparemos dos moléculas AX_3 y AY_3 donde X e Y son átomos periféricos de diferente electronegatividad. Si la X es más electronegativo que Y, cabe esperar que atraiga más eficazmente a los electrones del par de enlace, disminuyendo las repulsiones que generan entre ellos en las proximidades del átomo central y por tanto facilitando que el ángulo XXM sea mas cerrado que el YMY .



$$\chi_A > \chi_X$$



$$\chi_A = \chi_X$$

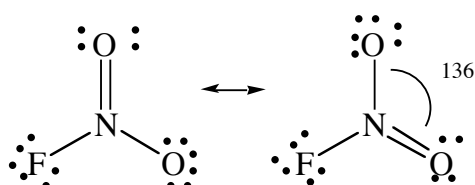


$$\chi_A < \chi_X$$

Los ángulos de enlace disminuyen

conforme aumenta la electronegatividad del átomo periférico Presencia de enlaces múltiples.

La coexistencia de enlaces simples y múltiples en una misma molécula origina una cierta asimetría en las repulsiones siempre que estén localizados. Un enlace múltiple supone una mayor densidad electrónica en la región interatómica lo que conlleva mayores repulsiones electrostáticas frente a las que pueda originar uno sencillo.



Cuando en la molécula tenemos enlaces que pueden resonar entre todas las posiciones posibles, (CO_3^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , etc) la molécula adopta la geometría ideal prevista por el modelo.

La distribución de los enlaces alrededor del átomo central depende sólo del número total de pares electrónicos (pares solitarios, enlace sencillo, enlace doble o enlace triple) en la capa de valencia pero es independiente del orden de enlace, es decir, no depende de si el enlace es sencillo, doble, triple o intermedio.

El espacio angular requerido por un triple enlace es mayor que el requerido por un doble enlace y este a su vez, mayor que el requerido por un enlace sencillo.

Total Number of Domains	Arrangement	Bonding Domains	Lone Pair Domains	Geometry	Examples
2	Linear	2	0	Linear	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
3	Triangular	3	0	Triangular	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
		2	1	V-Shape	$\text{O}=\ddot{\text{S}}=\text{O}$ $\text{O}=\ddot{\text{O}}^+=\text{O}$ $\text{Cl}-\ddot{\text{N}}=\text{O}$
4	Tetrahedral	4	0	Tetrahedral	Cl_4S Cl_4P F_4N
		3	1	Trigonal Pyramid	Cl_3S O_3P^-
		2	2	V-Shape	$\text{O}=\ddot{\text{Cl}}-\text{O}^-$ $\text{O}=\ddot{\text{Xe}}=\text{O}$
5	Trigonal Bipyramid	5	0	Trigonal Bipyramid	F_5S
		4	1	Irregular Tetrahedron	$\text{O}_4\text{Xe}:$ $\text{O}_4\text{I}:$
6	Octahedron	6	0	Octahedron	F_6I HO_6I

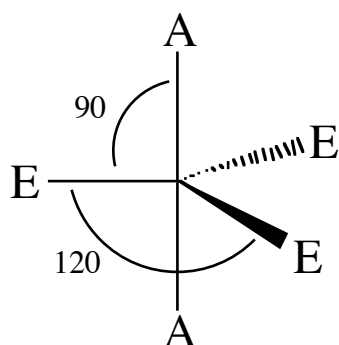
Figure 4.20 Predicted shapes of molecules containing multiple bonds.

2. Moléculas con cinco y seis pares de electrones

Hasta ahora hemos considerado fundamentalmente moléculas en las que el átomo central era un elemento del segundo periodo y no podía ampliar su octeto (y por tanto el número de enlaces máximo que podría formar era 4). Pero los elementos de periodos sucesivos tienen la posibilidad de ampliar el octeto y por tanto hay que considerar distribuciones de 5, 6 o más pares electrónicos. Nos vamos a referir a casos en los que podamos alojar 5 o 6 pares de electrones en la capa de valencia del átomo central.

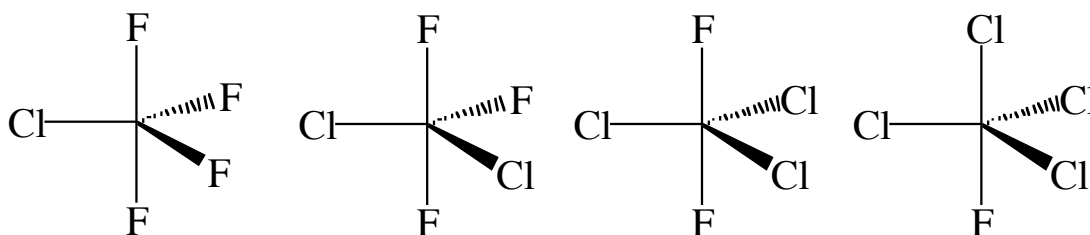
2.1. Moléculas con cinco pares de electrones

El poliedro ideal en el caso de distribuir 5 pares de electrones alrededor del átomo central es la bipirámide trigonal:



En una bipirámide trigonal las posiciones axiales (A) y ecuatoriales (E) no son equivalentes. Los pares electrónicos que se disponen en el plano axial tienen unas mayores repulsiones debido a que tienen 3 vecinos a 90° mientras que las ecuatoriales solo tienen 2 vecinos a 90° (si bien es verdad que tienen otros 3 a 120° pero en este caso las repulsiones son mucho menores). Por ello es razonable pensar que en el plano ecuatorial se sitúan de forma preferente los pares solitarios, más voluminosos, puesto que es allí donde se encuentran más cómodamente dispuestos.

La no equivalencia de las posiciones axiales y ecuatoriales se pone de manifiesto en la serie de halogenuros de P: $\text{Cl}_n\text{F}_{4-n}\text{P}$. Los átomos de Cl (menos electronegativos que el F) tienden a colocarse preferentemente en las posiciones ecuatoriales:



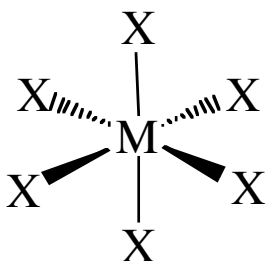
En las moléculas tipo AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 en las que los ligandos tengan diferente electronegatividad, los ligandos menos electronegativos tienden a ocupar las posiciones ecuatoriales, mientras que los más electronegativos prefieren las axiales.

En las moléculas tipo AX_5E_n los pares solitarios siempre ocupan las posiciones ecuatoriales.

En las moléculas tipo AX_5 , los dobles enlaces tienden a colocarse en las posiciones ecuatoriales.

2.2. Moléculas con seis pares de electrones

La distribución ideal es la octaédrica.



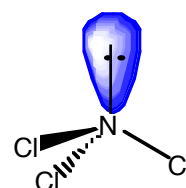
En un octaedro todas las posiciones son equivalentes (los ángulos son todos de 90°) y por tanto no hay posiciones privilegiadas para los pares solitarios. Las distorsiones respecto de la geometría ideal se argumentarán en base a los conceptos expuestos con anterioridad.

3. Aplicación práctica de los principios VSEPR

Determina la geometría de las siguientes especies de acuerdo con el modelo de repulsiones de pares electrónicos de la capa de valencia: PCl_3 , ICl_4^- , ICl_2^+ , $XeOF_4$, XeO_3 , SF_4 , ClF_3 , ICl_2^- , OSF_4 , $POCl_3$, XeO_2F_2 , XeO_2 , IOF_5 , $IO_2F_2^-$, IF_4^-

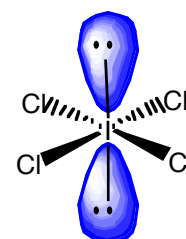
PCl_3 : 1 ps + 3 pe = 4 pares electrónicos

La distribución ideal de 4 pe es un tetraedro. Este tetraedro estará distorsionado por el efecto de las repulsiones ps-pe que hacen que el ángulo Cl-P-Cl sea menor que 109.5° . La geometría es la de una **pirámide trigonal**



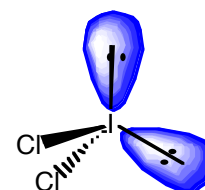
ICl_4^- : 2ps + 4 pe = 6 pares electrónicos

La distribución ideal de 6 pares de electrones es un octaedro. Todas las interacciones son a 90° y no hay posiciones favorecidas. La geometría es **cuadrado-plana**.



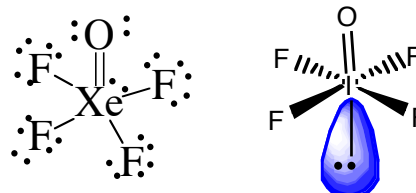
ICl_2^+ : 2ps + 2 pe = 4 pares electrónicos

La estructura de Lewis $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{Cl} - \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{I} - \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{Cl} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$ implica la distribución de 4 pares de electrones de valencia (tetraedro). Este tetraedro imaginario sólo mantiene dos posiciones para formar enlaces por tanto la geometría será **angular**



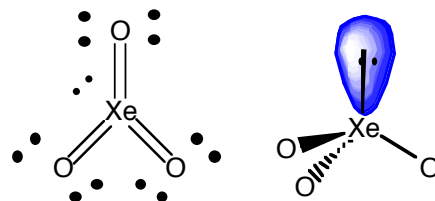
$XeOF_4$: 1ps + 5 enlaces = 6 pares electrónicos (Nota: el enlace doble se contabiliza como una única unión)

La estructura de Lewis implica la distribución de 6 pares de electrones (octaedro), de las cuales sólo 5 se ocupan de formar enlaces. Por tanto la geometría será la de una **pirámide cuadrada distorsionada**



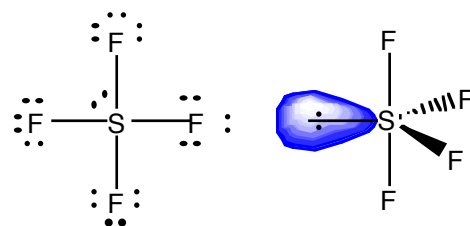
XeO₃: 1ps+3 enlaces=4 pares electrónicos

La estructura de Lewis implica la distribución de 4 pares de electrones (tetraedro). La geometría resultante es la de una **pirámide trigonal**.



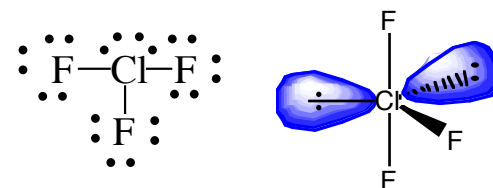
SF₄: 1ps+4 enlaces=5 pares electrónicos

La estructura de Lewis implica la distribución de 5 pares de electrones (bipirámide trigonal. El par solitario prefiere la posición ecuatorial. Geometría: **silla de montar o balancin**



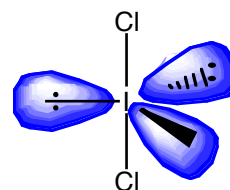
ClF₃: 2ps+3 enlaces=5 pares electrónicos

La estructura de Lewis implica la distribución de 5 pares de electrones (bipirámide trigonal. **Geometría en forma de T**



ICl₂⁻: 3ps+2 enlaces = 5 pares electrónicos

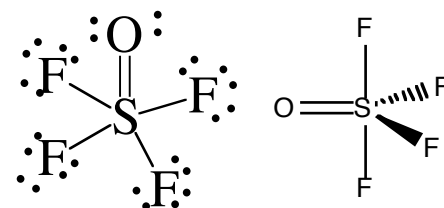
Geometría: lineal



OSF₄: 5 enlaces

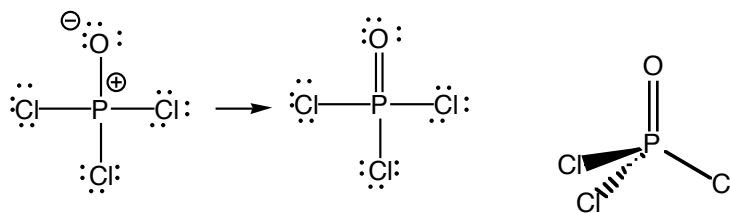
Geometría: bipirámide trigonal distorsionada. El ángulo F_{equato}-S-F_{equato}<120

y el F_{axial}-S-F_{equato}<90



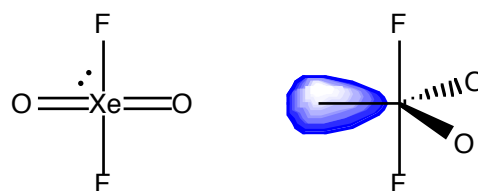
POCl_3 : 4 enlaces

Geometría : tetraedro distorsionado



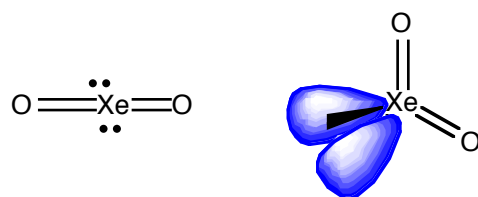
XeO_2F_2

Geometría: silla de montar o bisfenoidal



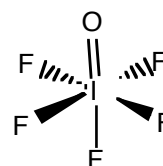
XeO_2 :

Geometría angular



IOF_5 :

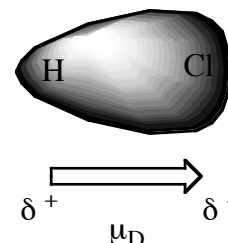
Geometría : octaedro distorsionado por el efecto del doble enlace.



4. Polaridad de las moléculas

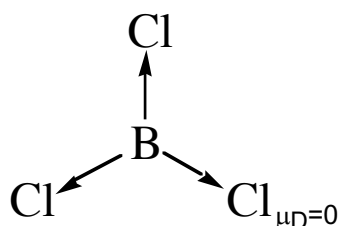
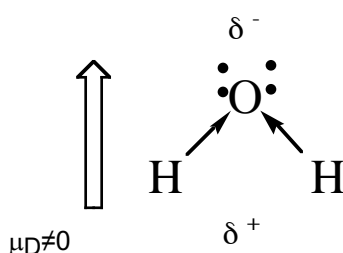
Una de las propiedades físicas de las moléculas más importantes es su polaridad puesto que tiene consecuencias sobre las propiedades químicas de la sustancia, su reactividad, su capacidad para actuar como disolvente o como transportador de cargas, etc.

La polaridad de una molécula es consecuencia de la polaridad de los enlaces que se establecen entre los átomos que la integran. Un enlace es polar si tiene una distribución asimétrica de la nube electrónica que lo origina. Así, la molécula HCl es polar porque al ser el Cl y el H átomos de diferente electronegatividad, tienen diferente tendencia a atraer sobre si los electrones del enlace (el enlace es polar) produciéndose una distribución asimétrica de la carga en la molécula. Se dice que la molécula tiene un momento dipolar neto.



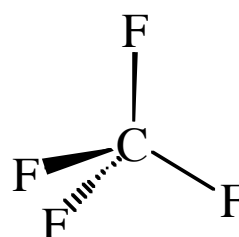
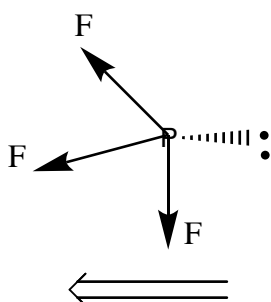
μ_D

La condición de que los enlaces sean polares es una condición necesaria pero no suficiente para producir una distribución asimétrica de carga en el conjunto de la molécula. Para moléculas con más de dos átomos hay que considerar también cual es su geometría puesto que ésta puede propiciar que los momentos dipolares asociados a cada enlace se cancelen mutuamente. Así por ejemplo la molécula de H_2O es polar pero la de BCl_3 no.



Pregunta: Justifica si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: "Las moléculas de PF_3 y CF_4 son muy polares debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el F y el P o C".

Respuesta: la diferencia en electronegatividades marca la polaridad de los enlaces pero en el caso del CF_4 la geometría molecular anula el momento dipolar resultante



el momento dipolar neto vale 0.

Pregunta: Indica cuáles de las siguientes moléculas tiene momento dipolar: ICl , NH_3 , PCl_5 , CO_2 , NF_3 , CH_2Cl_2 , H_2S

Respuesta: todas menos el PCl_5 , CO_2 ,