

## 4. La geometría molecular y las teorías de enlace

Andrés Cedillo, AT-250

[cedillo@xanum.uam.mx](mailto:cedillo@xanum.uam.mx)

[www.fqt.izt.uam.mx/cedillo](http://www.fqt.izt.uam.mx/cedillo)

## 4. La geometría molecular y las teorías de enlace

- 4.1. El modelo de la repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia
- 4.2. La relación entre la forma de una molécula y su polaridad
- 4.3. La teoría de enlace de valencia
- 4.4. Otros conceptos: los orbitales híbridos y los enlaces múltiples

## 4. La geometría molecular y las teorías de enlace

- 4.5. Los orbitales moleculares en las moléculas diatómicas y el orden de enlace
- 4.6. La relación entre la configuración electrónica y las propiedades magnéticas

### 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia

- La forma de una molécula determina algunas de sus propiedades.
- La estructura de Lewis no permite predecir la forma molecular, sólo ayudan a identificar el número de enlaces y de pares libres más probable.
- La predicción de la estructura tridimensional requiere otros conceptos.

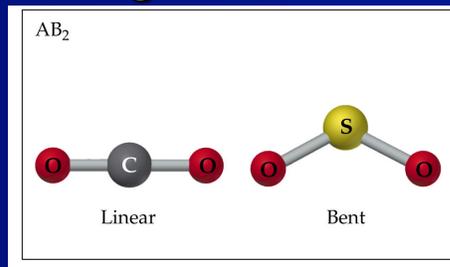


# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...2

- La forma de algunas moléculas sencillas

lineal

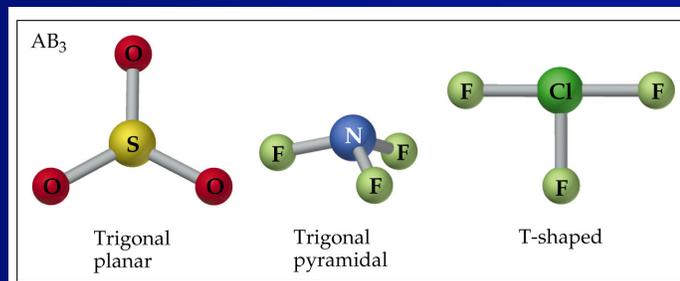
angular



triangular

pirámide triangular

forma de T



# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...3

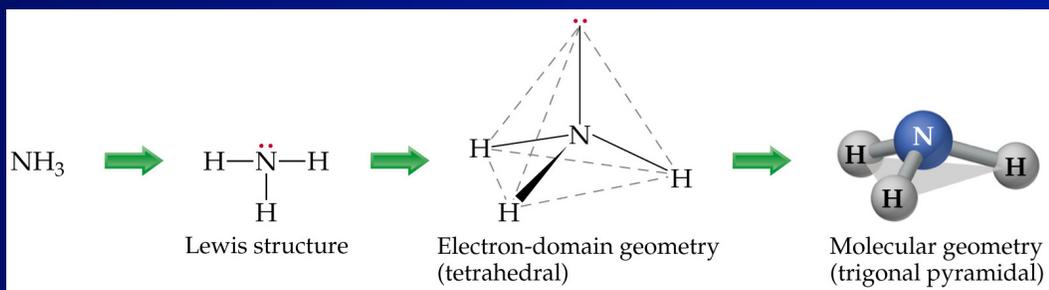
- La repulsión entre los pares electrónicos
  - El mejor arreglo de un conjunto de pares de electrones de un átomo es aquel en donde la repulsión es mínima.

Number of Electron Domains	Arrangement of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Predicted Bond Angles
2		Linear	180°
3		Trigonal planar	120°
4		Tetrahedral	109.5°

5		Trigonal bipyramidal	120° 90°
6		Octahedral	90°

## 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...4

- La predicción de la geometría molecular
  - Determinar el número total de pares de electrones de la capa de valencia, tanto de enlace como no compartidos.



Fórmula => Estructura de Lewis => Orientación de los pares => Geometría

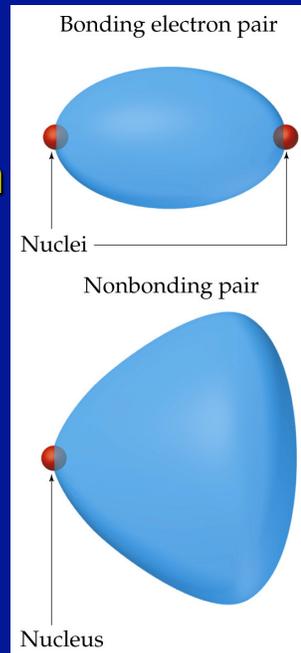
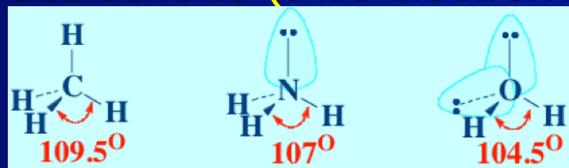
## 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...5

1. Escribir la estructura de Lewis de la especie.
2. Determinar el número total de pares de electrones alrededor del átomo central (un enlace múltiple cuenta como un par de electrones sólo para este fin).
3. Identificar la orientación de los pares para minimizar la repulsión mutua.
4. Describir la geometría molecular por la orientación de los pares de enlace.

## 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...6

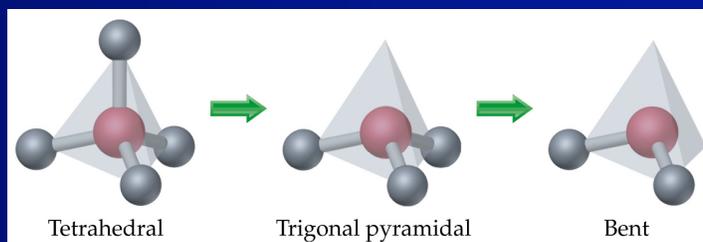
Ejercicio: Prediga la geometría molecular de  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .

- Los pares libres (no enlazantes) ejercen una repulsión más intensa sobre los pares adyacentes.
- Los electrones de los enlaces múltiples ejercen una repulsión mayor que los electrones de un enlace sencillo (más electrones).



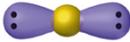
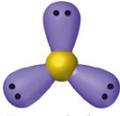
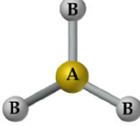
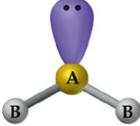
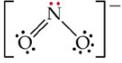
## 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...7

- Para moléculas con átomos que cumplen la regla del octeto, el átomo central tiene cuatro pares de electrones y hay pocas opciones en la geometría molecular.
- Cuando se excede el octeto se presentan opciones adicionales.

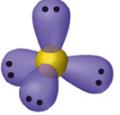
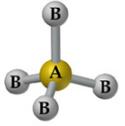
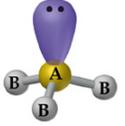
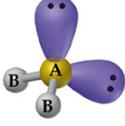


# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...8

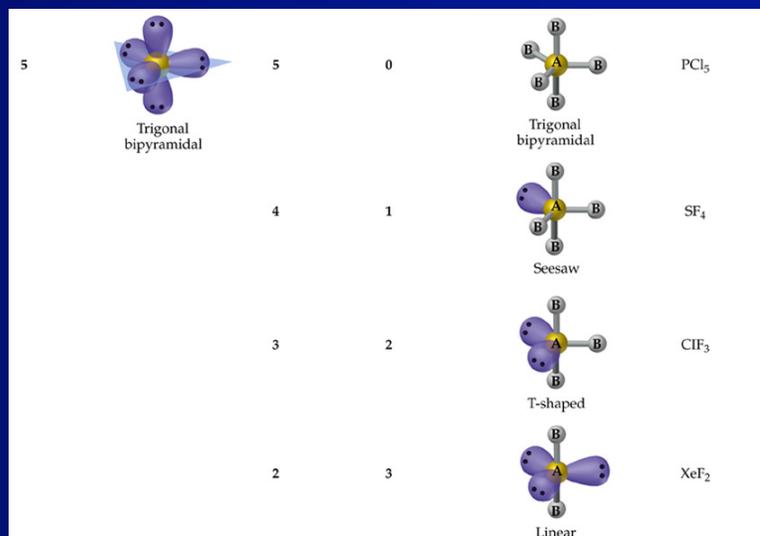
## ■ Los casos más comunes

Number of Electron Domains	Electron-Domain Geometry	Bonding Domains	Nonbonding Domains	Molecular Geometry	Example
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal planar	3	0	 Trigonal planar	
		2	1	 Bent	

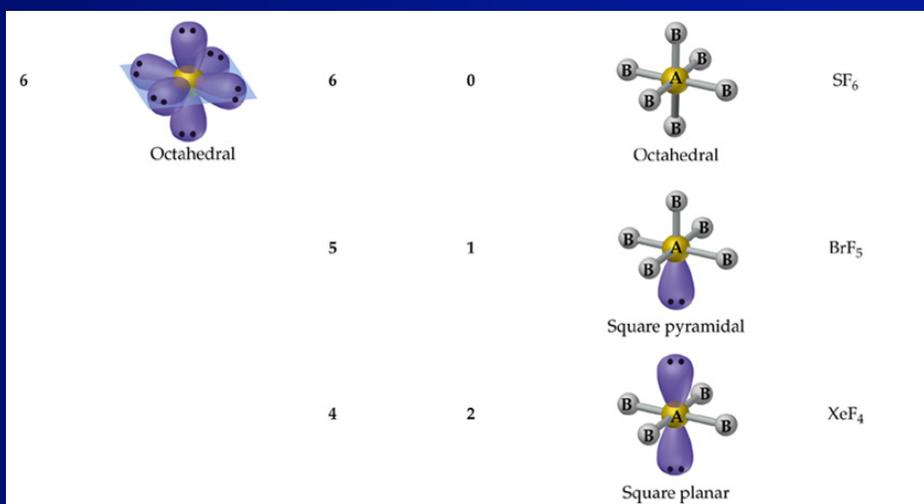
# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...9

4	 Tetrahedral	4	0	 Tetrahedral	
		3	1	 Trigonal pyramidal	
		2	2	 Bent	

# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...10



# 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...11

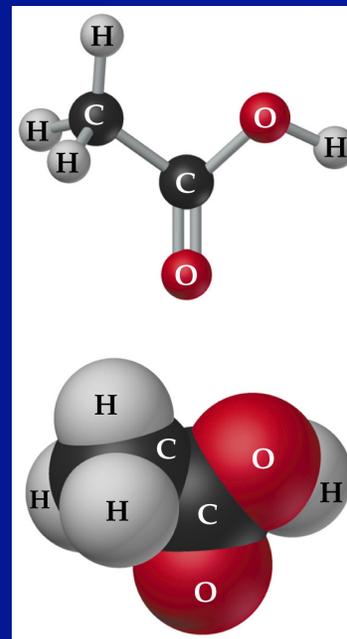


## 4.1. Modelo de repulsión de pares de valencia ...12

Ejercicio: Prediga la geometría molecular de  $SF_4$ ,  $IF_5$ ,  $ClF_3$  y  $ICl_4^-$ .

- Cuando hay varios átomos centrales, se debe analizar la orientación alrededor de cada uno de ellos.

Ejercicio: Prediga la geometría de la moléculas  $HOC(=O)-C(=O)OH$  y  $H_3C-C\equiv CH$ .



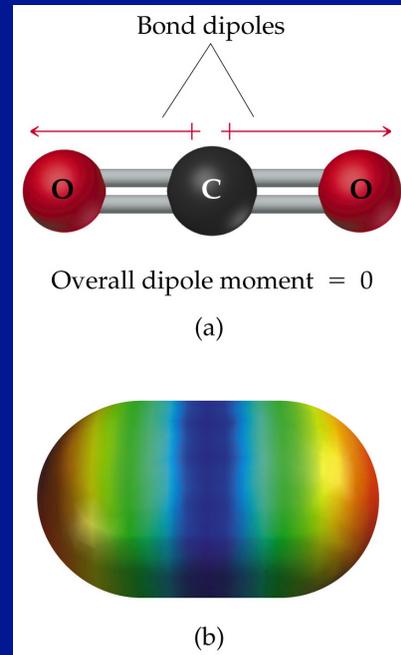
## 4.2. La forma y la polaridad

- La forma de una molécula y la polaridad de sus enlaces determinan el momento dipolar molecular.
- Las moléculas diatómicas
  - La polaridad del enlace es igual a la de la molécula.

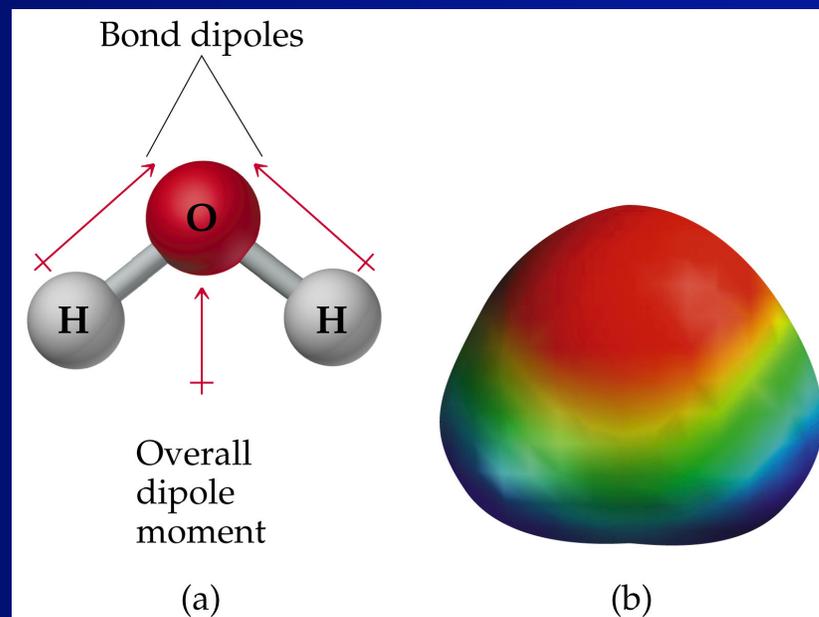


## 4.2. la forma y la polaridad ...2

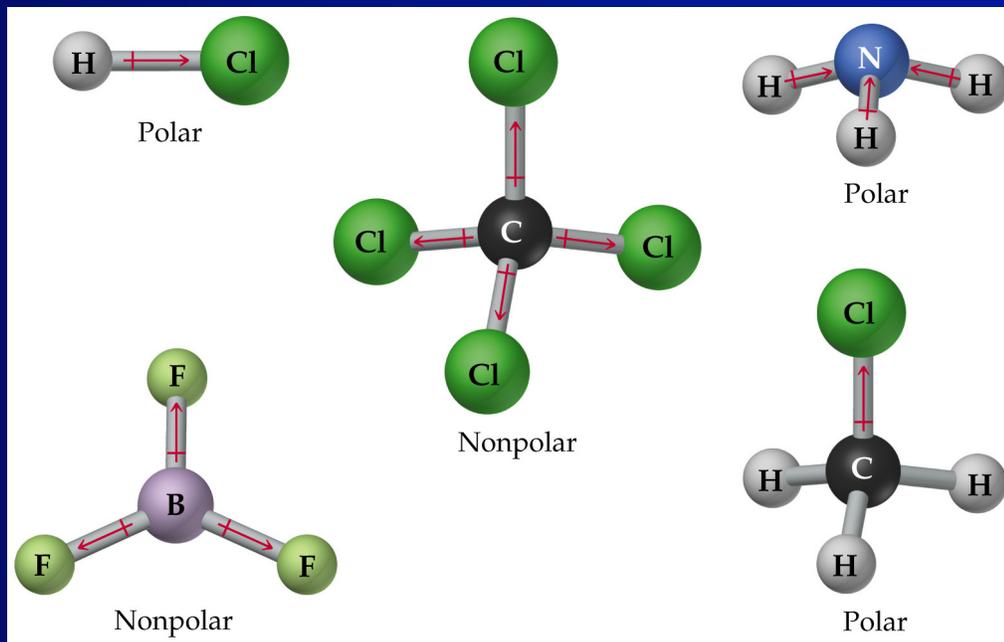
- Las moléculas poliatómicas
  - El dipolo de cada enlace se suman vectorialmente para obtener el momento dipolar de la molécula.



## 4.2. La forma y la polaridad ...3



## 4.2. La forma y la polaridad ...4



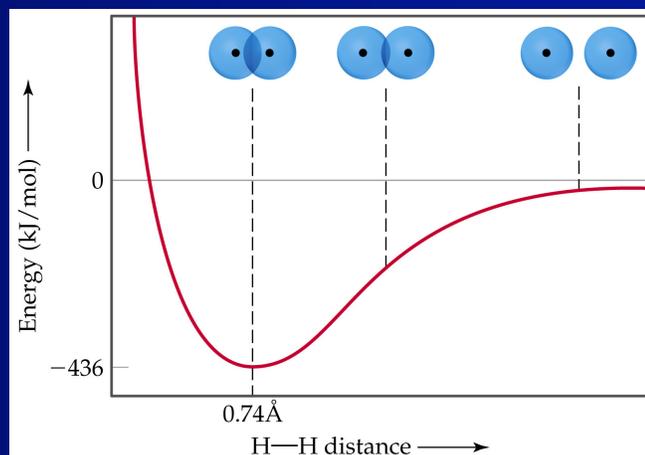
## 4.2. La forma y la polaridad ...5

- En las moléculas con alta simetría, si los sustituyentes son iguales, el momento dipolar es cero.

Ejercicio: Prediga la polaridad de las moléculas BrCl, SO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> y BCl<sub>3</sub>.

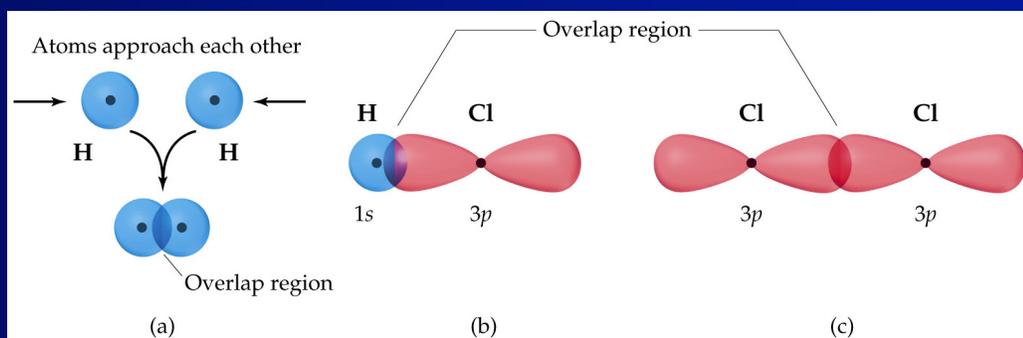
## 4.3. La teoría del enlace de valencia

- Un enlace se forma cuando los orbitales de los átomos tienen un traslape.



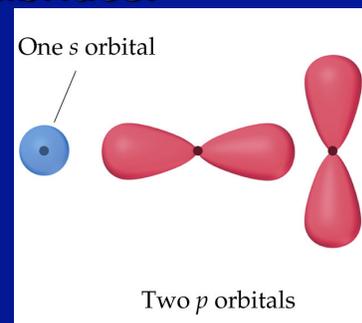
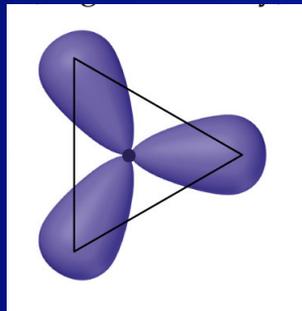
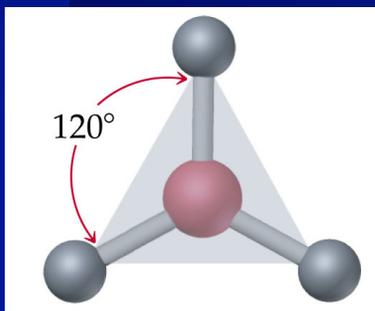
## 4.3. La teoría del enlace de valencia ...2

- Este modelo relaciona a los orbitales de los átomos con los orbitales de enlace y con la geometría molecular.



## 4.4. Los orbitales híbridos y los enlaces múltiples

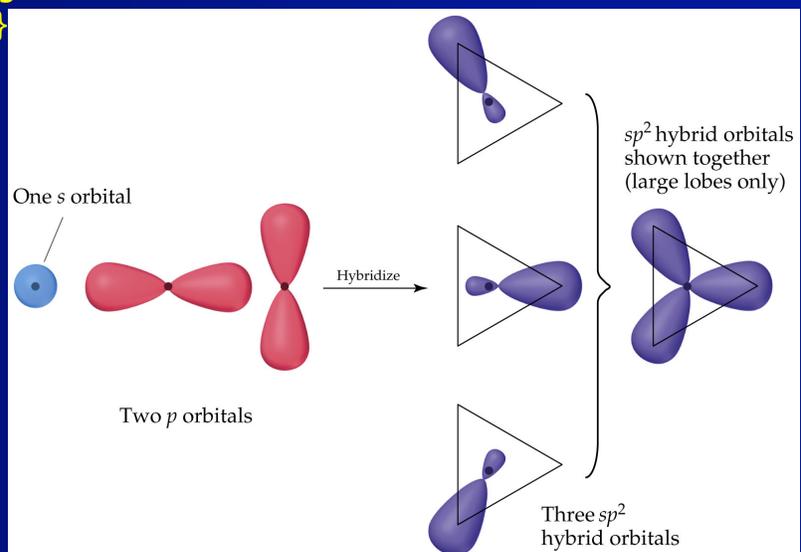
- Los orbitales híbridos
  - Cuando la geometría molecular no corresponde con la orientación de los orbitales del átomo central, se recurre al concepto de los orbitales híbridos.



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...2

Los orbitales híbridos  $sp^2$

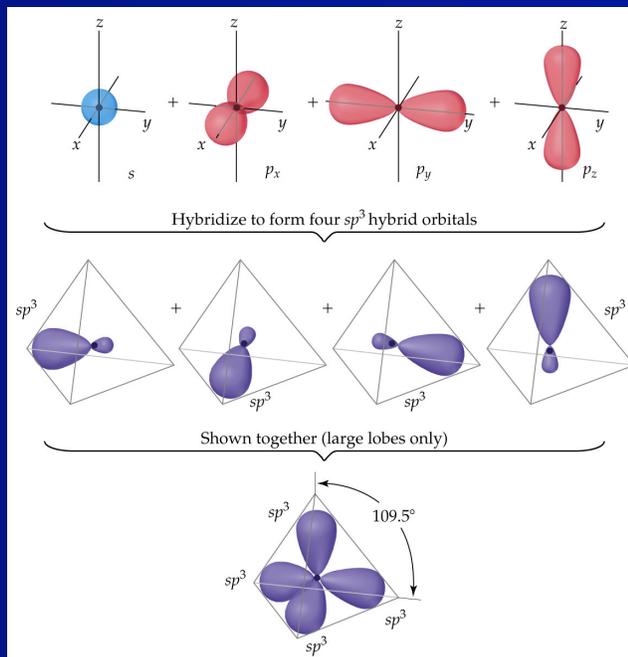
- Geometría triangular
- $\{s, 2 p\} \rightarrow \{3 sp^2\}$



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...3

Los orbitales híbridos  $sp^3$

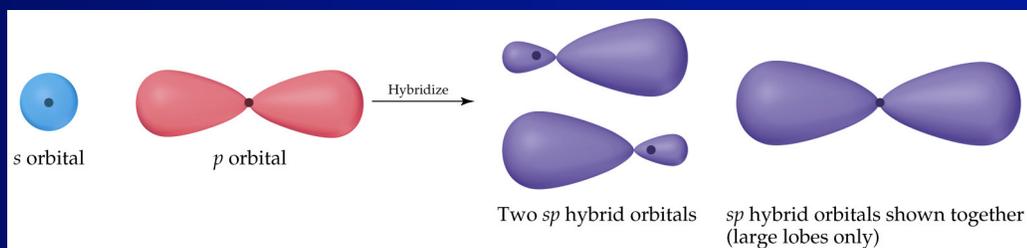
- Geometría tetraédrica  $\{s, 3 p\} \rightarrow \{4 sp^3\}$
- Así, un átomo de carbono puede formar enlaces covalentes con un máximo de cuatro átomos.



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...4

Los orbitales híbridos  $sp$

- Geometría lineal  $\{s, p\} \rightarrow \{2 sp\}$

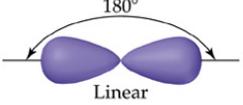
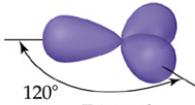
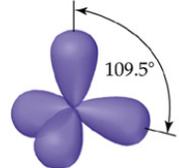


Los orbitales híbridos  $sp^3d$  y  $sp^3d^2$

- Aquellos casos en donde se excede el octeto.
- Corresponden con geometrías con cinco y seis pares de valencia.

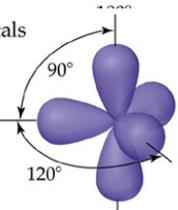
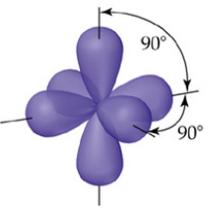
## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...5

TABLE 9.4 Geometric Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
$s, p$	Two $sp$	 <p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
$s, p, p$	Three $sp^2$	 <p>Trigonal planar</p>	$\text{BF}_3, \text{SO}_3$
$s, p, p, p$	Four $sp^3$	 <p>Tetrahedral</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$

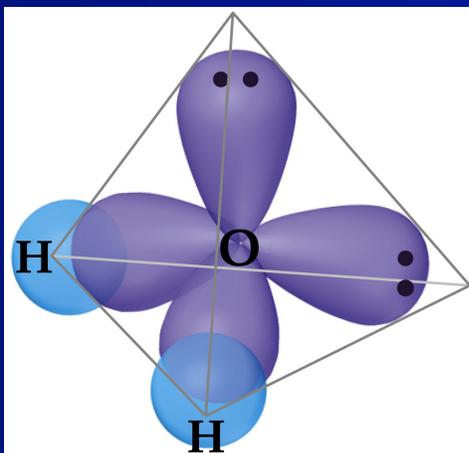
## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...6

TABLE 9.4 Geometric Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
$s, p, p, p, d$	Five $sp^3d$	<p>e of hybrid orbitals</p>  <p>Trigonal bipyramidal</p>	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
$s, p, p, p, d, d$	Six $sp^3d^2$	 <p>Octahedral</p>	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

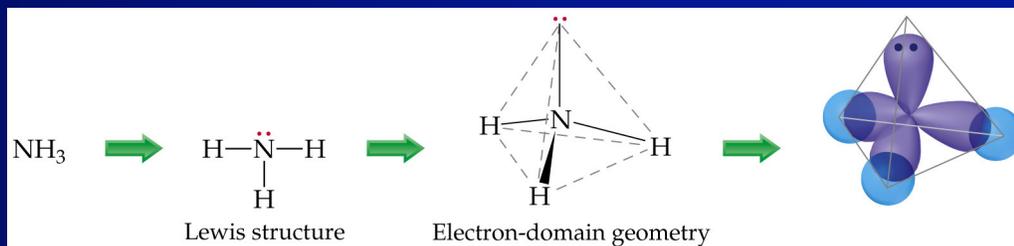
## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...7

- El enlace covalente se forma por el traslape de los orbitales híbridos del átomo central con los orbitales del átomo enlazado.



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...8

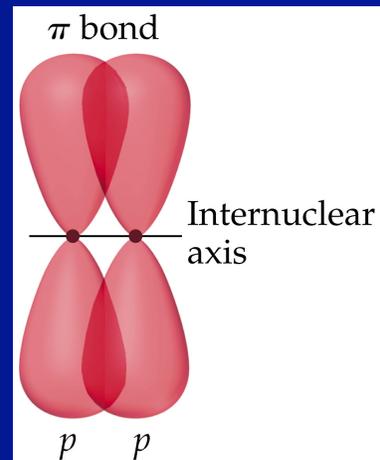
- Por ejemplo, en el amoníaco los enlaces se forman entre los orbitales híbridos  $sp^3$  del nitrógeno con los orbitales  $1s$  del hidrógeno.



Ejercicio: Indique la hibridación del átomo central en  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{SO}_3$ .

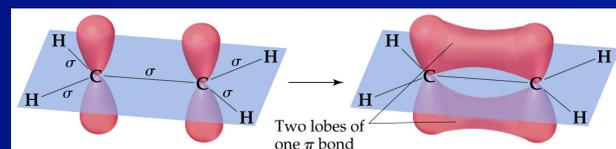
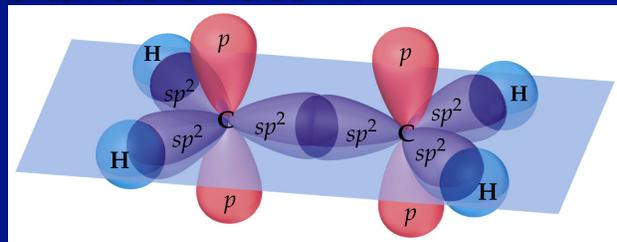
## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...9

- Los enlaces múltiples
  - A un enlace sencillo se le denomina enlace  $\sigma$  y el traslape ocurre en el eje internuclear.
  - En los enlaces múltiples, además de un enlace  $\sigma$ , también hay traslape entre otros orbitales.



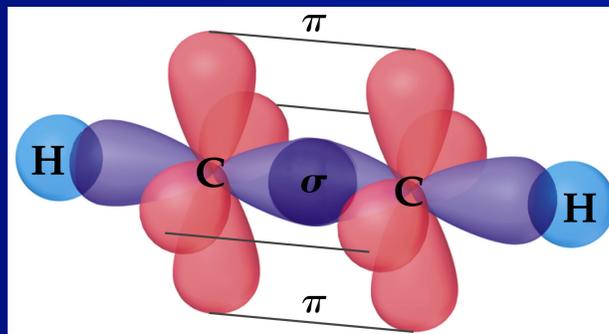
## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...10

- El enlace doble
  - En un enlace doble se tiene un orbital de enlace  $\sigma$  y un orbital de enlace  $\pi$ .



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...11

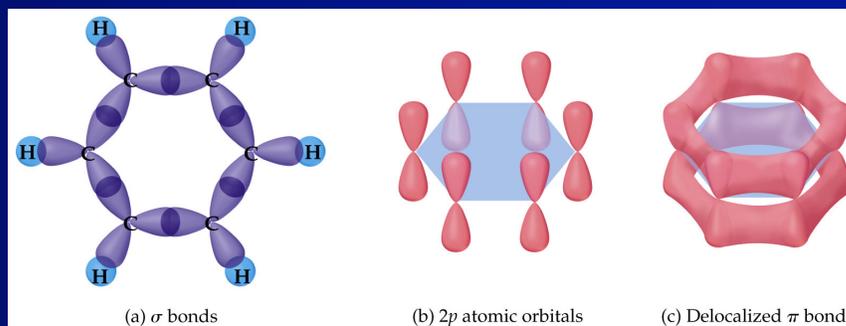
- El enlace triple
  - Un enlace triple contiene un orbital de enlace  $\sigma$  y dos orbitales de enlace  $\pi$ .



## 4.4. Orbitales híbridos y enlaces múltiples ...12

Ejercicio: Prediga la geometría y la hibridación de  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

- Las moléculas con estructuras resonantes
  - Los enlaces están deslocalizados en más de dos átomos.



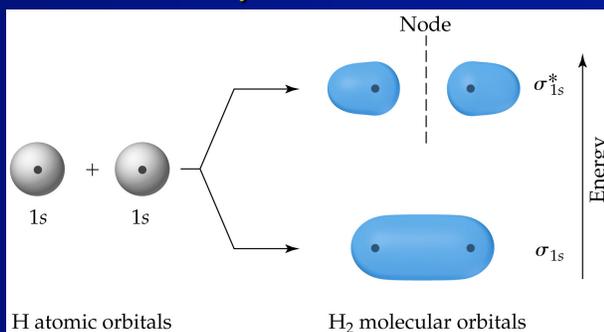
Ejercicio: Prediga la geometría del  $\text{O}_3$  y la hibridación del átomo central.

## 4.5. La teoría de los orbitales moleculares

- Los orbitales moleculares
  - Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger de una molécula.
  - Pueden tener hasta dos electrones con espines apareados.
  - Se ocupan en orden creciente de energía.
  - Cuando hay orbitales degenerados, se ocupan primero con el mismo espín.
  - Son una combinación de los orbitales atómicos.

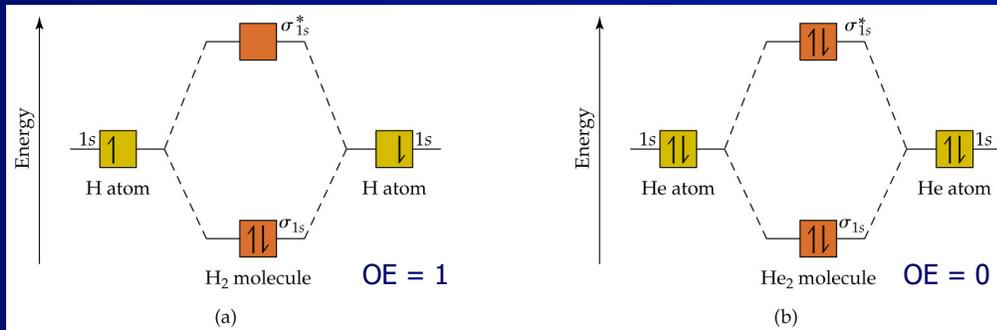
## 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...2

- Al combinar dos orbitales atómicos se obtienen dos orbitales moleculares, uno es la suma y otro la diferencia.
- En un orbital de enlace los electrones están entre los núcleos; en uno de antienlace no.



# 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...3

Orden de enlace =  
 $\frac{1}{2} \times (\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace})$

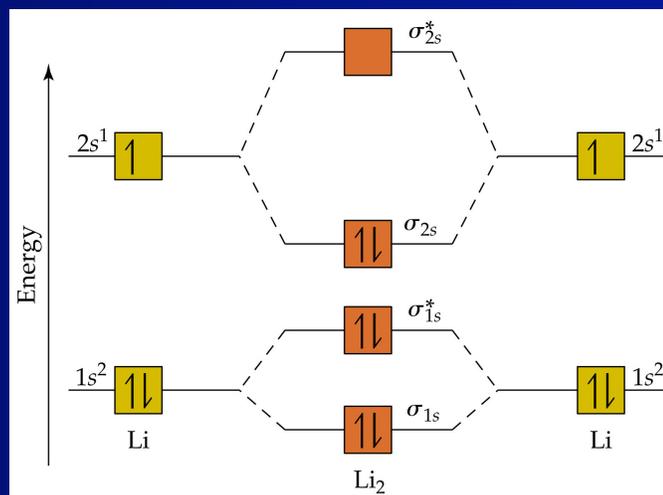


Configuración electrónica:  $\text{H}_2: \sigma_{1s}^2$

$\text{He}_2: \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

Ejercicio: Obtenga la configuración electrónica y el orden de enlace del ion  $\text{He}_2^+$ .

# 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...4

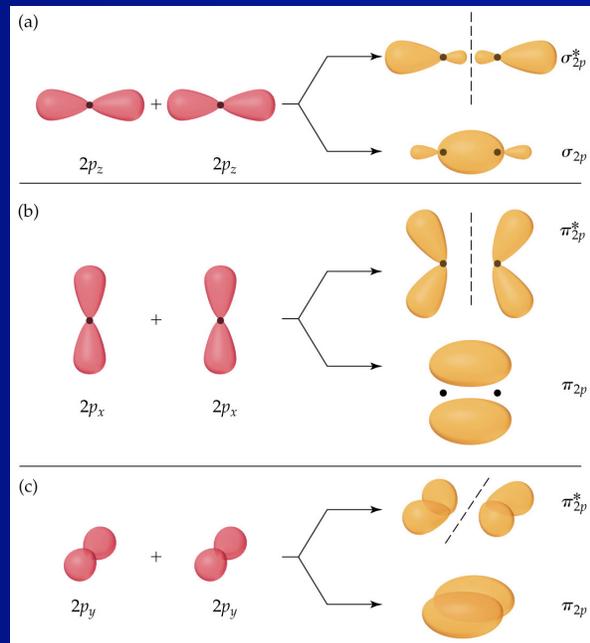


$\text{Li}_2: \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2$  OE = 1

Ejercicio: Obtenga el orden de enlace de la molécula  $\text{Be}_2$ .

# 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...5

- Los orbitales moleculares formados con los orbitales atómicos  $p$ .
- Un orbital  $\sigma$  se encuentra localizado en el eje internuclear
- Un orbital  $\pi$  tiene un plano nodal que contiene al eje internuclear



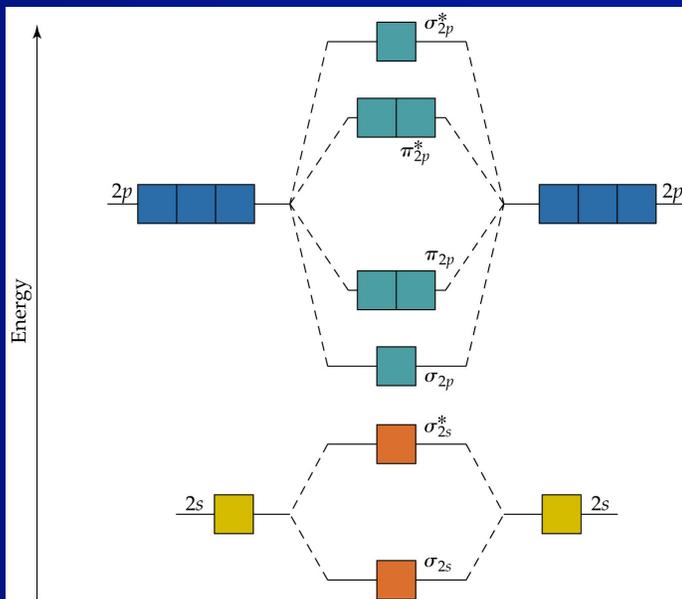
# 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...6

## ■ El orden de los orbitales moleculares

	Large 2s-2p interaction			Small 2s-2p interaction		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/>				
$\pi_{2p}^*$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>					
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>
$\pi_{2p}$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox" value="1"/>					
$\sigma_{2s}$	<input type="checkbox" value="1"/>					
Bond order	1	2	3	2	1	0
Bond enthalpy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

## 4.5. La teoría de los orbitales moleculares ...7

- Los orbitales moleculares del  $O_2$  al  $Ne_2$



## 4.6. Las propiedades magnéticas

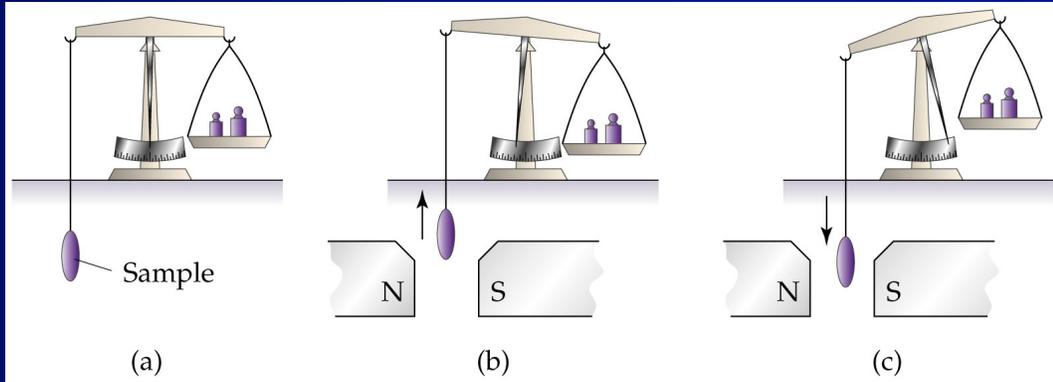
Una especie diamagnética:

- no tiene electrones desapareados,
- siente una repulsión débil con un campo magnético.

Una especie paramagnética:

- tiene electrones desapareados,
- es atraída por un campo magnético;
- la intensidad de la atracción depende del número de electrones desapareados.

## 4.6. Las propiedades magnéticas ...2



diamagnetismo

paramagnetismo