Tema 7: El Enlace Químico (III): moléculas poliatómicas

7.1 Geometría molecular: teoría RPECV (AJ3.1-3↑, PHH12, W8, C10)

7.2 Orbitales híbridos (AJ3.5-7)

7.3 Orbitales moleculares deslocalizados: compuestos aromáticos (AJ3.7-8, W9, C10.8)

7.4 Orbitales deslocalizados en sólidos. Teoría de bandas. conductores, aislantes y semiconductores (AJ3.14, S12.6, C20.3)

7.1 Geometría molecular: teoría RPECV

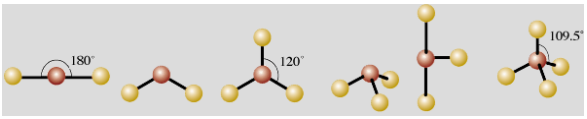
Teoría RPECV: *Teoría de la Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia*

(VSEPR en literatura anglo-sajona)

- Permite deducir a partir de la estructura de Lewis de una molécula la geometría espacial que adopta
- Se aplica principalmente a moléculas con un átomo central y varios periféricos

La geometría molecular tiene importancia dado que muchas de las propiedades de una sustancia dependen de dicha estructura

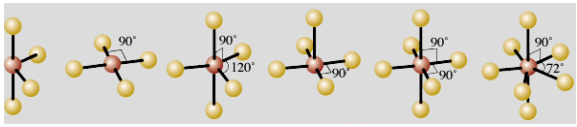
Geometrías principales en moleculas o iónes poliatómicos



lineal angular trigonal plana piramidal "T" tetraédrica

Una gran variedad de geometrías distintas

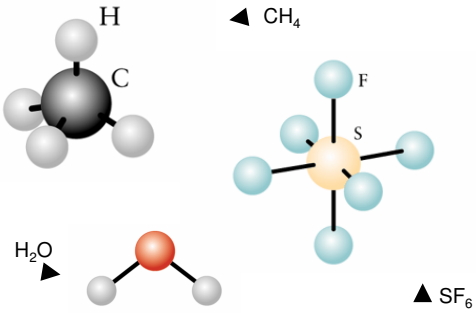
Geometrías principales en moleculas poliatómicas (II)



columpio plano cuadrado cuadrangular piramidal pentagonal bipiramidal de bipiramide trigonal octaédrica

¿es posible predecir la geometría que adopta una molécula?

Ejemplos de estructuras espaciales:



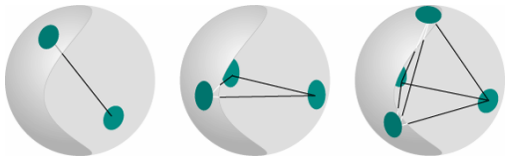
▲ CH_4

H_2O ▶

▲ SF_6

La hipótesis principal del modelo RPECV

Las regiones de alta concentración de electrones (enlaces y pares libres) se repelen entre sí

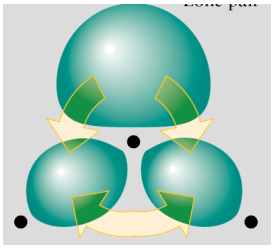


Los enlaces y los pares se sitúan de forma que estén lo más alejados posible entre sí

Cuando hay varias opciones para colocar los pares:

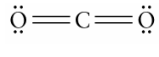
Prelación de Fuerzas de repulsión:

par libre-par libre > par libre-par de enlace > par de enlace-par de enlace



Los enlaces múltiples se tratan como los sencillos en RPECV

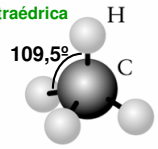
1 enlace doble ≡ 1 enlace simple

CO_2 

Obtener la estructura RPECV entorno a un átomo

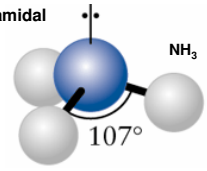
1. Obtener la estructura de Lewis
2. Contar el número de enlaces alrededor de un átomo.
Los enlaces múltiples se tratan como enlaces simples.
3. Contar el número de pares electrónicos libres.
4. La suma de pares libres y número de enlaces simples determina la geometría básica (lineal, trigonal, tetraédrica, …)
5. Disponer los pares electrónicos libres lo más alejados posibles (aplicar la prelación).
6. La geometría se nombra en base a los enlaces únicamente.

Tipos derivados de la geometría tetraédrica:

Tetraédrica  **CH_4**

109,5º

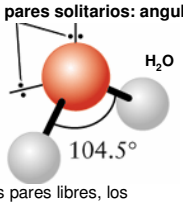
Con un par solitario o no enlazante: piramidal



NH_3

107°

Con dos pares solitarios: angular

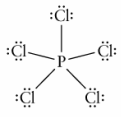


H_2O

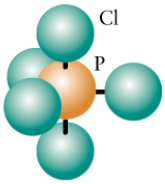
104.5°

Debido a la mayor extensión espacial de los pares libres, los ángulos entre enlaces disminuyen.

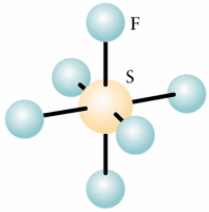
$AX_5 \rightarrow$ bipirámide trigonal

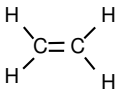


PCl_5

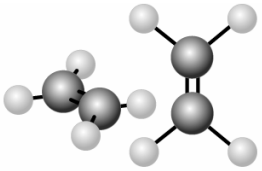


$AX_6 \rightarrow$ octaédrica



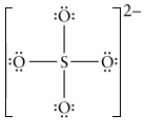


Eteno
(etileno)

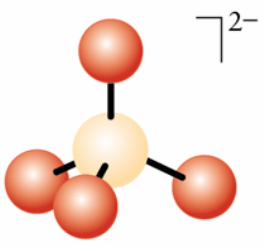


Ejercicio 7.1: ¿qué geometría tendría la molécula de acetileno?

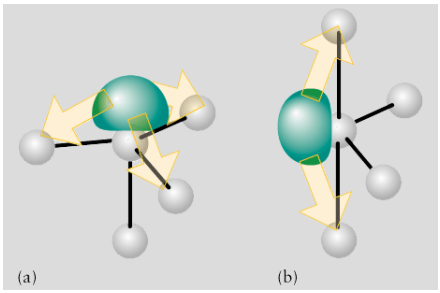
Geometría de iones poliatómicos



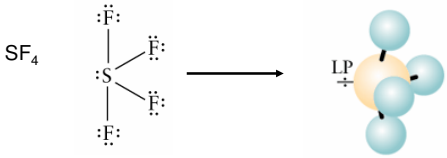
Ión sulfato SO_4^{2-}



Moléculas AX_4E

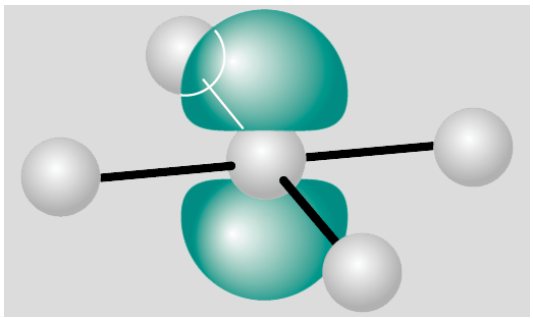


Menos favorable Más favorable

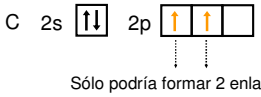


Ejercicio 7.2: Conforme al modelo RPECV, predecir la geometría del ozono, el dióxido de azufre y el ión nitrito

AX_4E_2

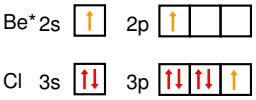


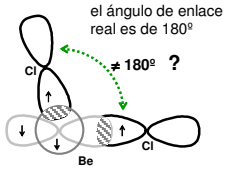
La teoría de Enlaces de Valencia no explica:



Sólo podría formar 2 enlaces

CH_4 ?





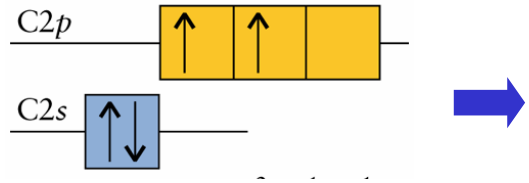
7.2 Orbitales híbridos

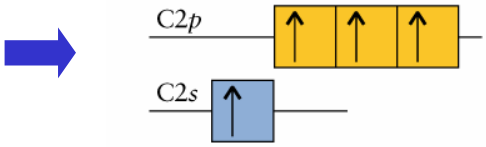
Son orbitales atómicos

Orbitales próximos en energía pueden combinarse entre sí para formar enlaces → Hibridación

Ejemplo: el átomo de carbono

Estado fundamental



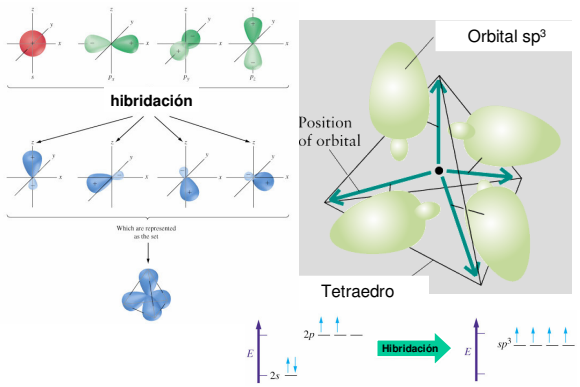


aún a costa de un incremento de energía se incrementa el número de electrones desapareados (Regla de Hund)

HIBRIDACIÓN

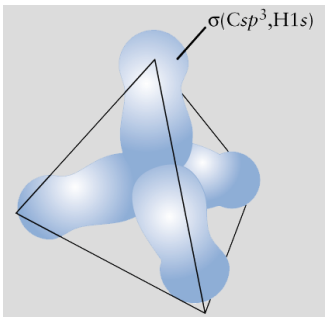
C: $2sp^3$

Geometría de la hibridación sp^3



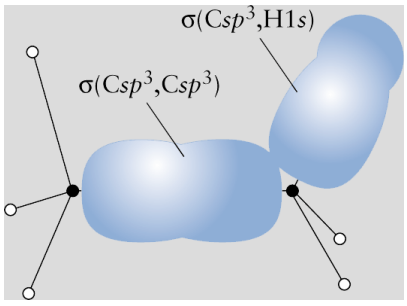
La molécula de metano

CH_4



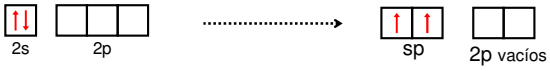
La molécula de etano

CH_3- CH_3



Hibridación sp

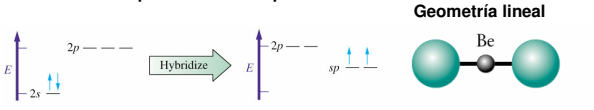
BeH_2

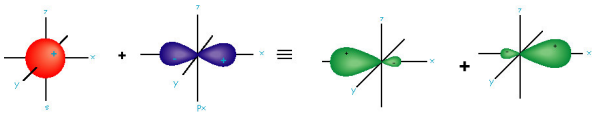


Combinación del orbital s y

1 orbital p ⇒ 2 orbitales sp

Geometría lineal





Hibridación sp^2

BH_3

Geometría trigonal plana

2s 2p → sp^2

Hybridize

Combinación del orbital s y de 2 orbitales p

⇓

3 orbitales sp^2

Enlaces múltiples carbono-carbono

$CH_2 = CH_2$

C: $2s^2\ 2p^2$

sp^2 $2p_z$

Hybridize

Orbitales sp^2 + p

Enlaces sigma (σ)

Solapamiento de orbitales p ⇒ Enlace pi (π)

Orbitales sp^2

Orbitales p_z

Ejemplo: Representar la molécula de O_2 usando orbitales híbridos.

Compara el resultado con la teoría de orbitales moleculares.

Acetileno: CH≡CH

C: $2s^2\ 2p^2$

sp $2p_y\ p_z$

Formación de enlaces σ

Formación de enlaces π

(a) (b) (c)

La molécula de acetileno

$\pi(C2p_x, C2p_x)$

$\pi(C2p_y, C2p_y)$

$\sigma(C2p, C2p)$

(a) (b)

Otras hibridaciones

PCl_5

geometría bipiramidal triangular

Hibridación sp^3d

3s 3p 3d

sp^3d 3d vacios

SF_6

geometría octaédrica

Hibridación sp^3d^2

3s 3p 3d

sp^3d^2 3d vacios

¿Cómo se predice la hibridación del átomo central?

- Escribir una estructura de Lewis aceptable.
- Utilizar la teoría RPECV para predecir la geometría probable de grupos de electrones.
- Seleccionar el esquema de hibridación correspondiente a la geometría de grupos de electrones:

Nº de pares libres + Nº de p. de enlace	Distribución de los p. de e⁻	Hibridación	Ejemplos
2	Lineal	sp	$BeCl_2$
3	Trigonal plana	sp^2	BF_3
4	Tetraédrica	sp^3	CH_4, NH_3, H_2O
5	Bipirámide trigonal	sp^3d	PCl_5
6	Octaédrica	sp^3d^2	SF_6

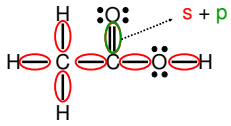
Enlaces sigma (σ) y Pi (π)

Enlace sencillo **1 enlace sigma**

Enlace doble **1 enlace sigma y 1 enlace pi**

Enlace triple **1 enlace sigma y 2 enlaces pi**

¿Cuántos enlaces s y p hay en la molécula de ácido acético (vinagre) CH_3COOH?



enlaces s = 6 + 1 = 7

enlaces p = 1

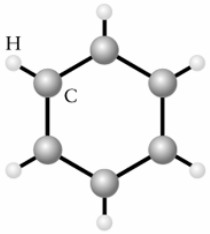
7.3 Orbitales moleculares deslocalizados: compuestos aromáticos

✓Se puede combinar el método de orbitales híbridos y orbitales moleculares

✓La Teoría de orbitales moleculares deslocalizados permite construir orbitales que no están asociados a un par de átomos en concreto, sino que pertenecen al conjunto de la molécula

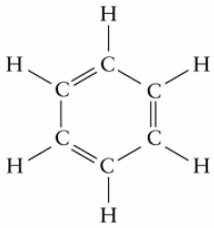
✓Un electrón situado en un orbital molecular deslocalizado puede encontrarse con una apreciable probabilidad en la cercanía de cualquiera de los átomos que han intervenido en la formación del orbital deslocalizado

El ejemplo más típico de orbitales deslocalizados es el que se presenta en el benceno:



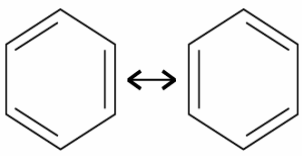
C_6H_6

Friedrich Kekulé propuso en 1865 una estructura cíclica con enlaces dobles y sencillos alternados:

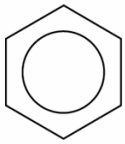


Sin embargo se comprueba que todos los enlaces del benceno son equivalentes. El benceno se comporta como si su estructura fuera consecuencia de la resonancia entre dos estructuras equivalentes

15



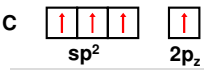
La estructura resonante del benceno se representa de forma más adecuada así:

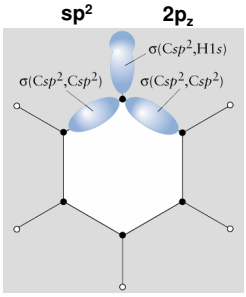


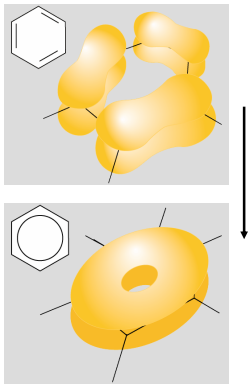
El anillo de 6 átomos de carbono del benceno es una estructura muy estable que da a esta sustancia y sus derivados propiedades características. A las sustancias que contienen en su estructura anillos bencénicos se las denomina compuestos aromáticos

La molécula de benceno

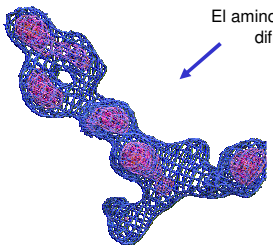
C



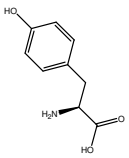




Densidad electrónica en un compuesto aromático



El aminoácido tirosina "visto" por difracción de rayos-X



7.4 Orbitales deslocalizados en sólidos: Teoría de bandas

➢ Muchos sólidos (metales, sólidos iónicos y covalentes) pueden considerarse como una gran molécula en la que todos sus átomos se encuentran unidos por fuerzas de enlace químico

La Teoría de Bandas es la extensión de la teoría de orbitales moleculares al caso de los sólidos

Metales: estructuras y propiedades

PROPIEDADES PRINCIPALES

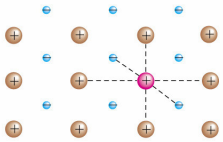
➢ La mayoría de los metales son sólidos cristalinos a temperatura ambiente

➢ Son dúctiles y maleables aunque resistentes a la rotura

➢ Brillantes

➢ Conductores del calor y la electricidad

Teoría de Bandas



• Extensión de la teoría de OM

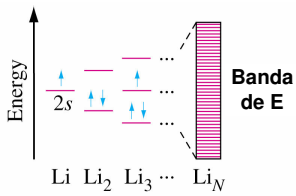
N átomos dan N OM muy próximos en E

• los que están llenos: Banda de Valencia

• los que están vacíos: Banda de Conducción

• Modelo del "mar de e⁻"

– Cationes fijos en un mar de e⁻ móviles

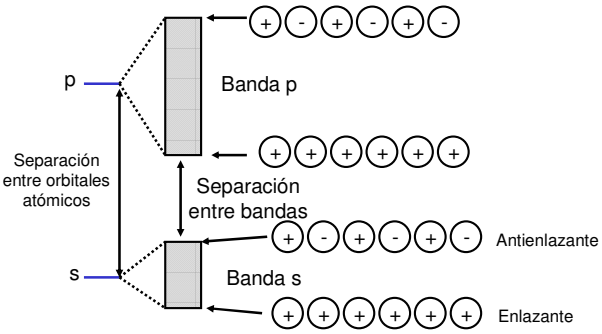


En el caso del Li, en el estado fundamental los e^- son los responsables del enlace de los átomos de Li entre sí. Son los e^- de valencia y la banda en la que se encuentran se llama BANDA DE VALENCIA.

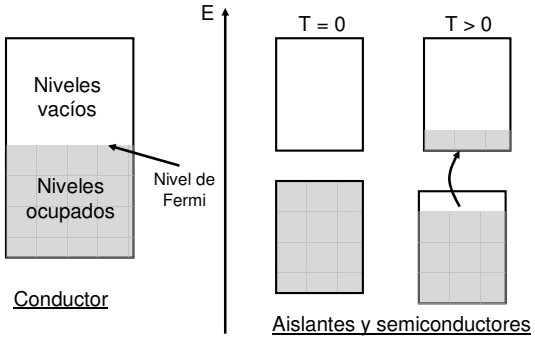
Debido a que en la banda de valencia las diferencias de energía entre los niveles ocupados y sin ocupar son tan pequeñas, los e^- pueden excitarse fácilmente desde los niveles llenos más altosa los vacíos, que se encuentran inmediatamente por encima de ellos. Esta excitación, que tiene el efecto de producir e^- móviles se consigue aplicando una diferencia de potencial.

Así es como la Teoría de bandas explica la capacidad de los metales de conducir la corriente eléctrica.

Formación de una banda (II)



Conductores, aislantes y semiconductores

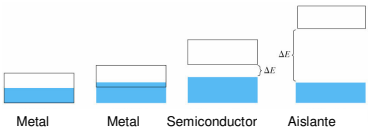


Conductividad Eléctrica: banda de energía parcialmente llena de e^- ⇒ BANDA DE CONDUCCIÓN

En el Li, la banda 2s es al mismo tiempo BANDA DE VALENCIA y de CONDUCCIÓN

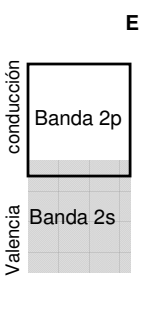
La conductividad eléctrica también puede darse con una banda de energía totalmente llena de e^- y otra totalmente vacía.En este caso la BANDA DE VALENCIA y de CONDUCCIÓN SON DISTINTAS

(ver ejemplo)



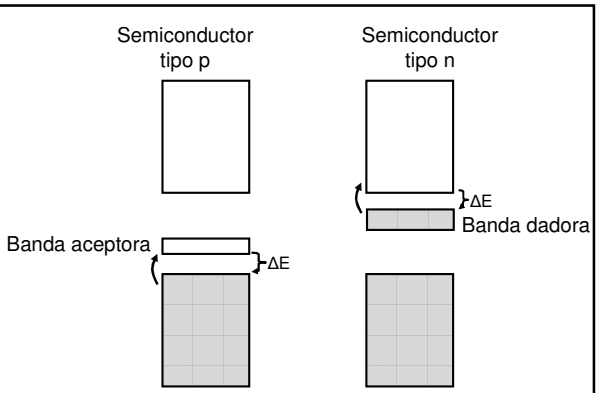
Ejemplo:

Berilio: $1s^2\ 2s^2$



Aunque en el Be la banda formada por los orbitales atómicos 2s está llena, el Be es un conductor eléctrico.

Esto se puede explicar por qué al mismo tiempo que los orbitales 2s, se combinan para dar una banda 2s llena (BANDA DE VALENCIA), los orbitales 2 p se combinan para formar una banda 2p vacía (BANDA DE CONDUCCIÓN) pero donde los niveles de energía mas bajos de la banda 2p solapan con los niveles mas altos de la banda 2s.



Ejemplo: Semiconductores de Si dopados: con Ga (tipo p) o con P (tipo n)