

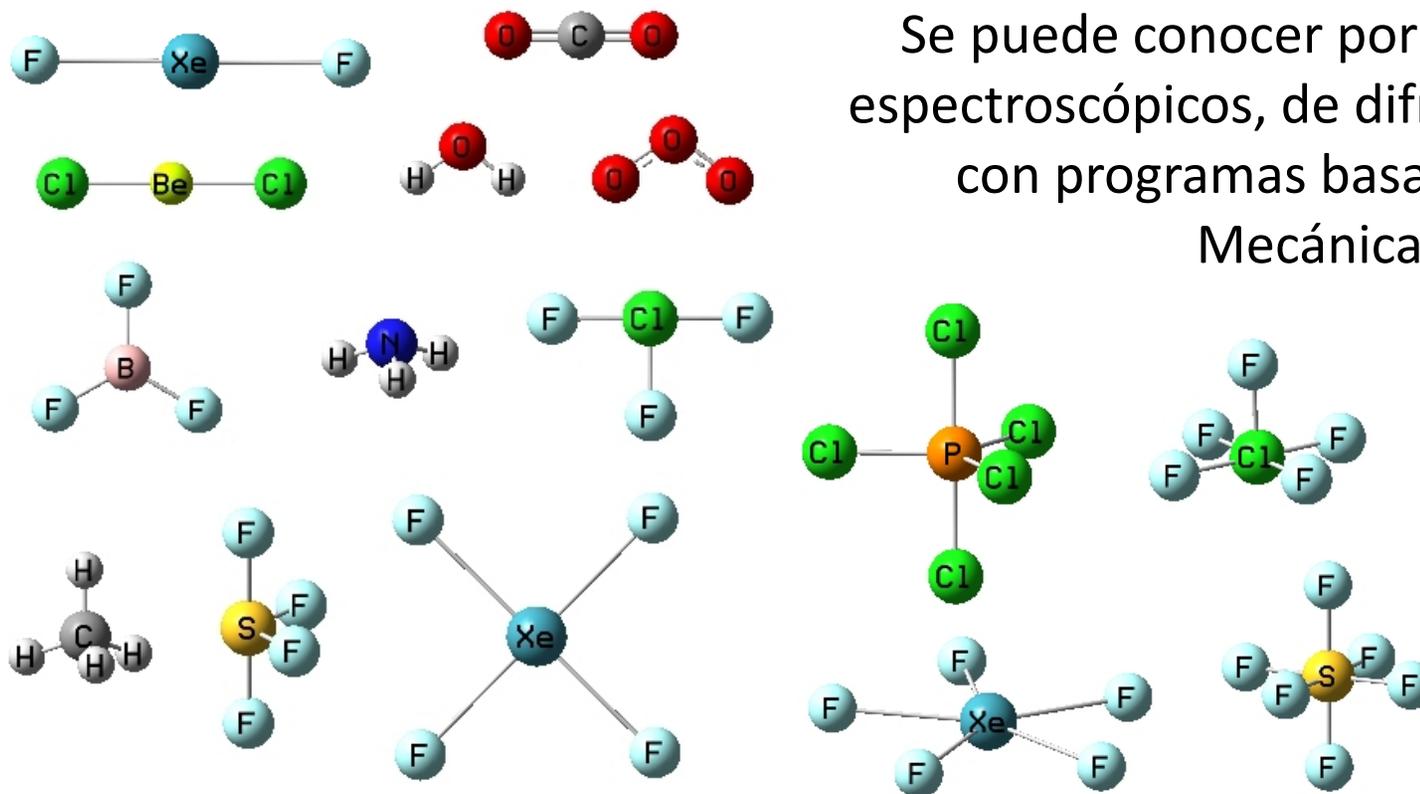
## ENLACE QUIMICO

- Modelo de repulsión de pares de electrones en la capa de valencia

Geometría molecular:

Es el arreglo, en tres dimensiones, de los átomos que constituyen a una especie poliatómica (moléculas, iones, radicales, libres....)

Determina las propiedades de un compuesto como reactividad, polaridad, estado, color, magnetismo, actividad biológica...



Se puede conocer por métodos espectroscópicos, de difracción, y con programas basados en la Mecánica Cuántica

### **Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)**

*También es llamada teoría Gillespie-Nyholm por sus dos principales desarrolladores.*

Una de las propiedades moleculares más importantes es su geometría, pues influye el modo en que estas reaccionan. Por tanto es deseable tener una herramienta simple que nos permita predecir (al menos cualitativamente) la geometría de diferentes compuestos. La teoría RPECV es esa herramienta.

Es un método muy simple que establece una serie de reglas básicas para contar los electrones relacionados con un átomo en una molécula y así predecir la configuración átomo central – ligantes en el entorno molecular.

Implica hacer simplificaciones acerca de la naturaleza del enlace.

Asume que la geometría molecular depende solamente de interacciones electrón – electrón.

Requiere de información previa acerca del sistema molecular: es necesario conocer la conectividad de los diferentes átomos.

Se basa en la estructura de Lewis del sistema de interés.

Funciona igual de eficientemente para moléculas orgánicas como inorgánicas.

*“La validez de una teoría consiste en que sea útil y pueda dar lugar a predicciones correctas, o que al menos dé más predicciones correctas que las teorías rivales” Gillespie*

*En el marco de la teoría RPECV se asume que:*

- Los átomos en los sistemas moleculares se mantienen enlazados mediante pares electrónicos.
- El enlace puede formarse por más de un par electrónico (enlaces múltiples).
- Algunos átomos pueden tener asociados pares de electrones que no están involucrados en ningún enlace (pares libres).
- Los pares de electrones enlazantes y los pares libres adoptan posiciones en las cuales sus interacciones sean mínimas.
- Los pares de electrones libres ocupan más espacio que los pares de electrones enlazantes.
- Los enlaces dobles ocupan más espacio que los enlaces simples.

Explica la distribución geométrica basándose en la repulsión que ocurre entre los pares electrónicos alrededor del átomo central .

El par de electrones del enlace o del par solitario se toma como un todo electrostático.

La disposición espacial de mínima energía es aquella que minimiza las interacciones electrostáticas repulsivas, de manera que determina la mayor separación física entre las cargas eléctricas del mismo signo.

Considera tres tipos de interacciones entre los pares electrónicos de una molécula:

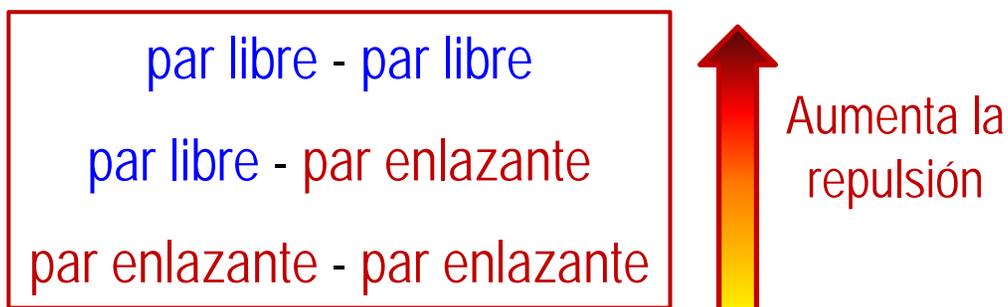
Repulsión **par libre** - **par libre**

Repulsión **par libre** - **par enlazante**

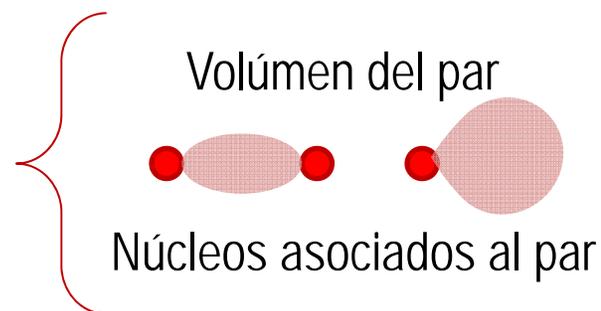
Repulsión **par enlazante** - **par enlazante**

## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(I) Los pares de electrones libres repelen a otros pares electrónicos más fuertemente que los pares enlazantes.

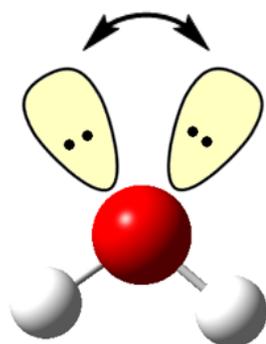


Un par libre se encuentra atraído unido a un solo núcleo, por lo que puede expandirse más que un par enlazante que se encuentra unido a dos núcleos.



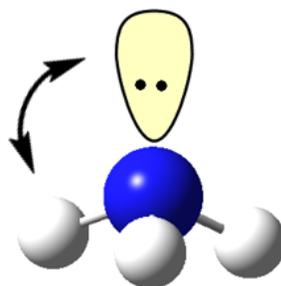
## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(I) Los pares de electrones libres repelen a otros pares electrónicos más fuertemente que los pares enlazantes.



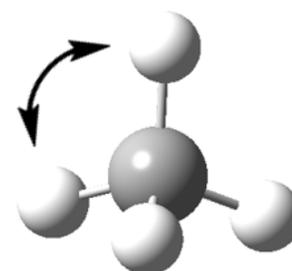
$\text{H}_2\text{O}$   $104.5^\circ$

par libre  
par libre



$\text{NH}_3$   $106.7^\circ$

par libre  
par enlazante



$\text{CH}_4$   $109.5^\circ$

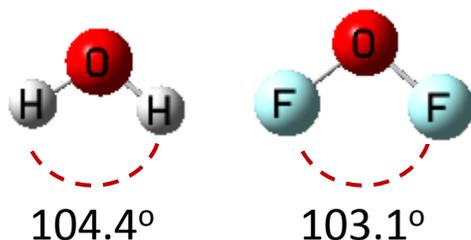
par enlazante  
par enlazante

Los ángulos de enlace disminuyen a medida que aumentan el número de pares de electrones no enlazantes. Los pares de electrones no enlazantes ejercen fuerzas de repulsión sobre los pares de electrones adyacentes y tienden a comprimir los ángulos de enlace entre los pares de electrones enlazantes.

## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(II) La repulsión entre pares de e- compartidos disminuye con el aumento de la electronegatividad del ligante, X.

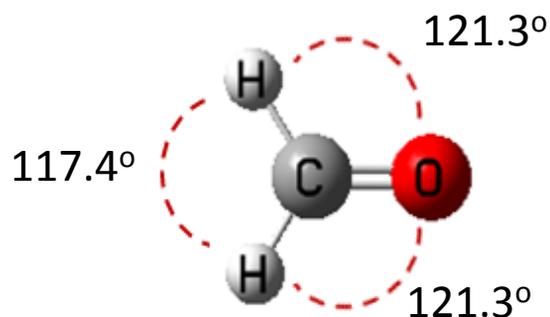
En la medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre el átomo central y el ligante X, el par de electrones enlazante será más fuertemente atraído hacia el ligante quedando más cercano a este último. Esto hace que mientras mayor sea la electronegatividad de X menor será el volumen de la densidad electrónica alrededor del átomo central.



La diferente polarización de los enlaces OH y OF hace que los pares enlazantes estén más lejos del átomo central en el  $\text{OF}_2$  lo que disminuye las repulsiones y permite un ángulo de enlace más cerrado.

## Reglas para la aplicación de la RPECV:

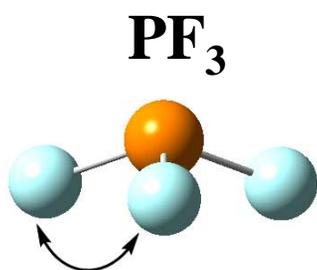
(III) La repulsión de pares de electrones compartidos en un enlace múltiple es mayor que la de pares de electrones compartidos en enlaces simples.



La densidad electrónica de los enlaces múltiples (dobles o triples) ocupa mayor volumen que la de los enlaces sencillos. Por tanto la repulsión entre un enlace múltiple y uno sencillo es siempre mayor que la que hay entre dos enlaces sencillos.

## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(IV) Las repulsiones entre pares de electrones en capas llenas es mayor que aquella entre pares de electrones en capas incompletas.



102.5°

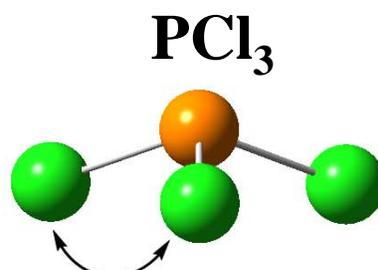
**Fluor (Z=9)**[He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>

n=2

Electrones de valencia

En la 2da capa

(2s, 2p)



103.5°

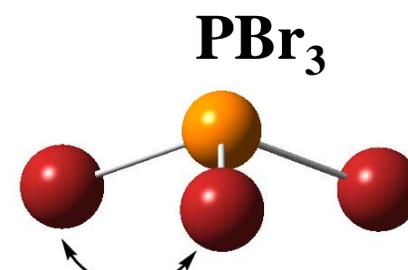
**Cloro (Z=17)**[Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

n=3

Electrones de valencia

En la 3ra capa

(3s, 3p, 3d)



106.0°

**Bromo (Z=35)**[Ar] 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>

n=4

Electrones de valencia

En la 4ta capa

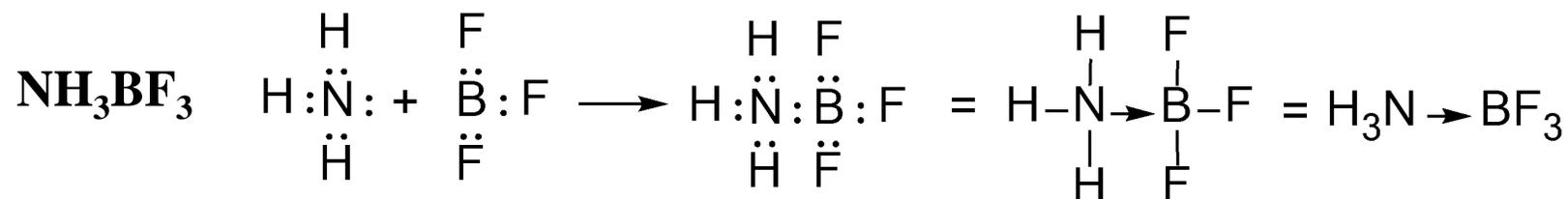
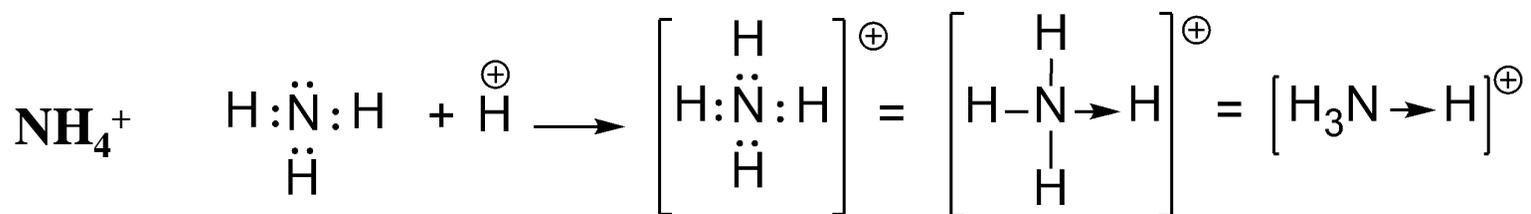
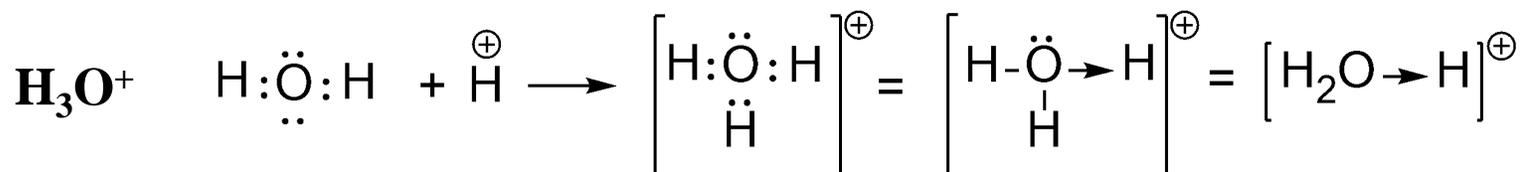
(4s, 4p, 4d, 4f)

## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(V) Cuando un átomo (1) con capa de valencia completa y pares de electrones libres se une a un átomo (2) que tiene su capa de valencia incompleta, se forma el enlace covalente dativo.

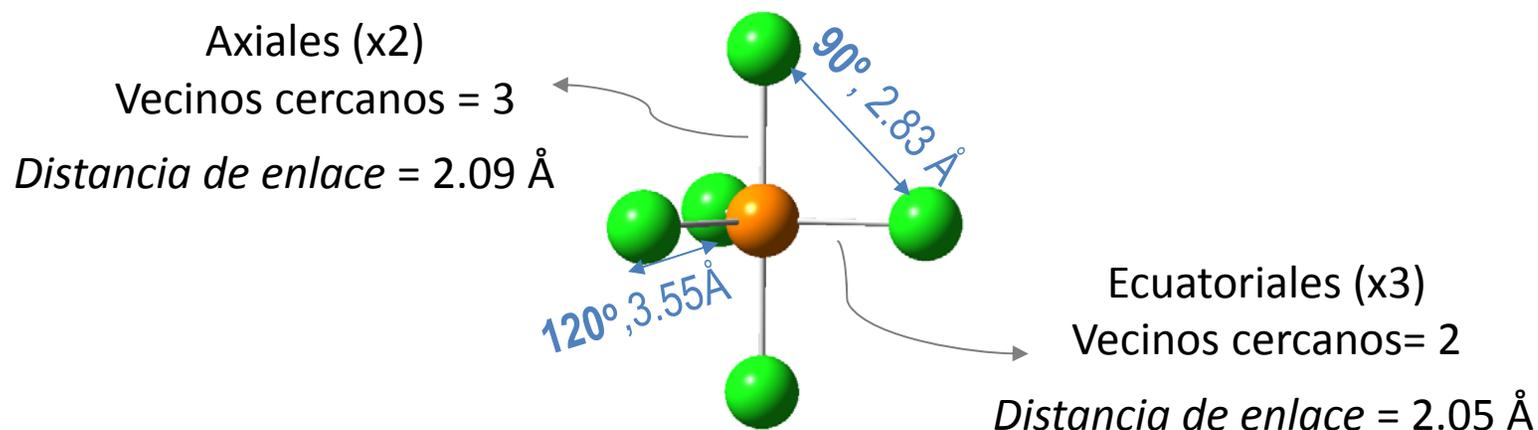
Los pares de electrones libres de la átomo (1) se transfieren a la capa incompleta del átomo (2).

En este tipo de enlace uno de los átomos aporta los 2 electrones compartidos en el enlace que se representa con  $\rightarrow$  en la dirección de transferencia de electrones



## Reglas para la aplicación de la RPECV:

(VI) En una capa de valencia que contenga 5 o 7 pares de electrones no todos los enlaces son equivalentes. Serán más largos los que tengan mayor número de vecinos cercanos.

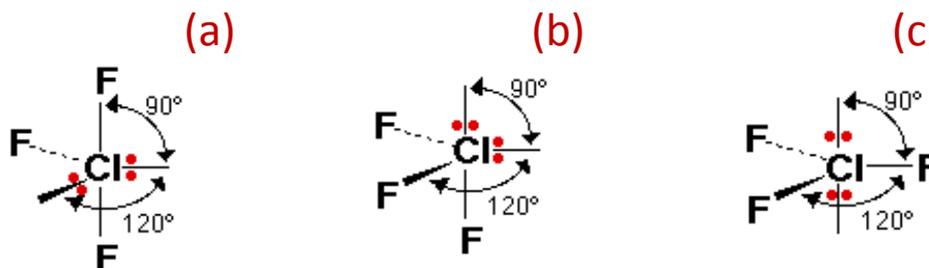


Cuando hay 5 o 7 pares de electrones las posiciones no son completamente equivalentes. Por ejemplo, en una molécula con geometría de bipirámide trigonal (5 pares), como es el caso del  $\text{PCl}_5$ , se pueden distinguir posiciones axiales y posiciones ecuatoriales.

**Isómeros:**

$\text{ClF}_3$  bipirámide trigonal

Tres posibles isómeros:



Tres tipos posibles de interacciones electrónicas:

par libre  $\leftrightarrow$  par libre ( $pl \leftrightarrow pl$ )

par libre  $\leftrightarrow$  par enlazado ( $pl \leftrightarrow pe$ )

par enlazado  $\leftrightarrow$  par enlazado ( $pe \leftrightarrow pe$ )

La fortaleza de la interacción decrece

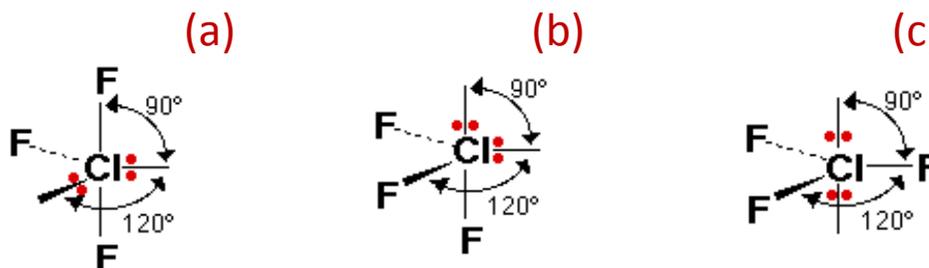
Structura	90°	120°	180°
<b>a</b>	2 $pe \leftrightarrow pe$ 4 $pe \leftrightarrow pl$	1 $pl \leftrightarrow pl$ 2 $pl \leftrightarrow pe$	1 $pe \leftrightarrow pe$
<b>b</b>	2 $pe \leftrightarrow pe$ 3 $pl \leftrightarrow pe$ 1 $pl \leftrightarrow pl$	1 $pe \leftrightarrow pe$ 2 $pl \leftrightarrow pe$	1 $pl \leftrightarrow pe$
<b>c</b>	6 $pl \leftrightarrow pe$	3 $pe \leftrightarrow pe$	1 $pl \leftrightarrow pl$

Las interacciones más fuertes serán entre los más cercanos (90°)

**Isómeros:**

ClF<sub>3</sub> bipirámide trigonal

Tres posibles isómeros:



Tres tipos posibles de interacciones electrónicas:

par libre ↔ par libre (*pl* ↔ *pl*)

par libre ↔ par enlazado (*pl* ↔ *pe*)

par enlazado ↔ par enlazado (*pe* ↔ *pe*)

La fortaleza de la interacción decrece

Structura	90°		90°
a	2 <i>pe</i> ↔ <i>pe</i>	-3 <i>pe</i> ↔ <i>pl</i>	2 <i>pe</i> ↔ <i>pe</i>
	4 <i>pe</i> ↔ <i>pl</i>		1 <i>pe</i> ↔ <i>pl</i>
b	2 <i>pe</i> ↔ <i>pe</i>	→	2 <i>pe</i> ↔ <i>pe</i>
	3 <i>pl</i> ↔ <i>pe</i>		1 <i>pl</i> ↔ <i>pl</i>
	1 <i>pl</i> ↔ <i>pl</i>		
c	6 <i>pl</i> ↔ <i>pe</i>		3 <i>pl</i> ↔ <i>pe</i>

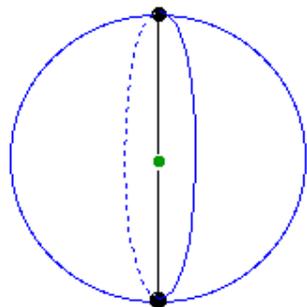
**a**

Más probable  
Menor energía

Es necesario conocer cuales son los arreglos geométricos más probables para cada número de pares de electrones asociados a un átomo.

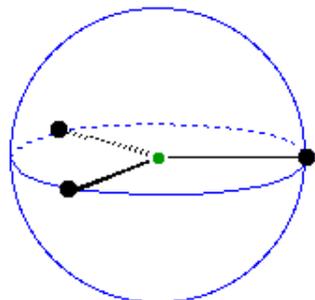
Para esto nos imaginamos al núcleo del átomo en el centro de una esfera y ubicamos los pares de electrones sobre la superficie de esta esfera de modo que queden lo más alejados posible entre sí.

Si tenemos solamente 2 pares de electrones:



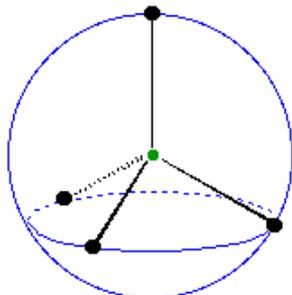
El ángulo entre los pares electrónicos sería de  $180^\circ$  y la geometría de coordinación del átomo central sería lineal

Para 3 pares de electrones:



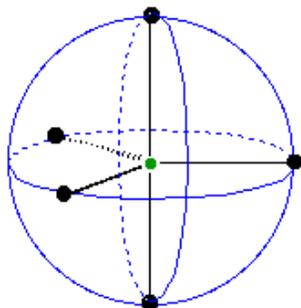
El ángulo entre los pares electrónicos sería de  $120^\circ$  y la geometría de coordinación del átomo central sería trigonal plana

Para 4 pares de electrones:



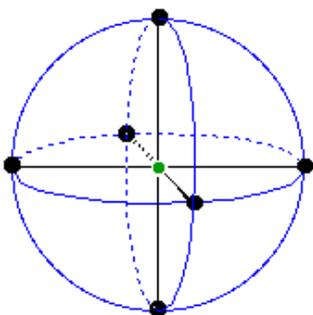
El ángulo entre los pares electrónicos sería de  $109^\circ$  y la geometría de coordinación del átomo central sería tetrahédrica.

Para 5 pares de electrones:



El ángulo entre los pares electrónicos sería de  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  y la geometría de coordinación del átomo central sería bipirámide trigonal.

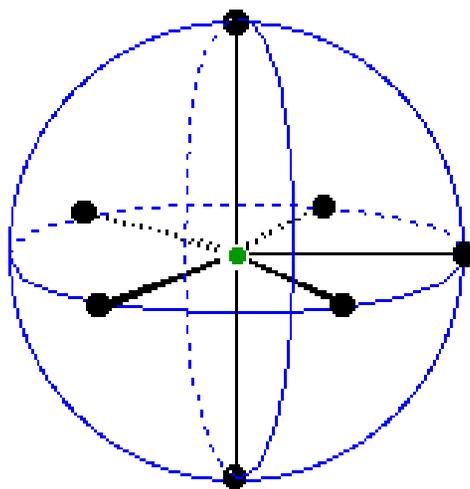
Para 6 pares de electrones:



El ángulo entre los pares electrónicos sería de  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ , y la geometría de coordinación del átomo central sería octahédrica.

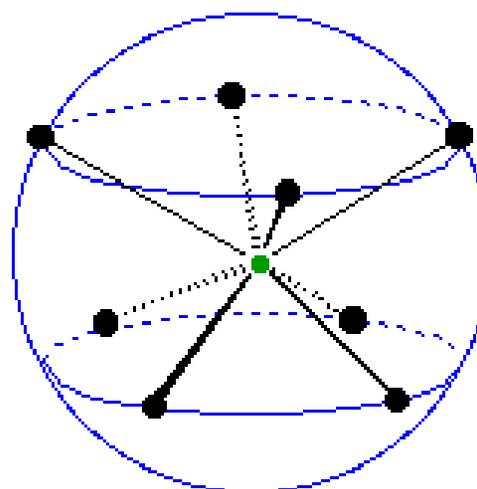
Cuando el número de pares electrónicos asociados al átomo central es mayor que seis, las conformaciones son mucho más complicadas, sin embargo el mismo tratamiento funciona para predecir geometrías

7 pares



Pirámide pentagonal

8 pares



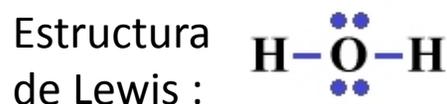
Prisma cuadrado

1. Dibujar la estructura de Lewis sobre el átomo de interés
2. Determinar el número de electrones de valencia del átomo central.
3. Escribir una estructura de Lewis modificada señalando explícitamente los enlaces simples, dobles y triples que involucran al átomo central.
4. Considere que todos los grupos simplemente enlazados comparten electrones (con excepción de los que tienen enlaces dativos).
5. Grupos para los cuales se cumple la regla del octeto (Ej.  $\text{NH}_3$ ) se consideran como donantes de pares libres a átomos como el B en  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$  con octeto incompleto (donde  $\rightarrow$  representa un enlace  $\sigma$  formado a partir de un par electrónico que originalmente pertenecía al N, i.e. enlace dativo) .
6. Considere siempre los grupos tipo  $=\text{S}$  y  $=\text{O}$  como doblemente enlazados (1 enlace  $\sigma$  + 1 enlace  $\pi$ , ambos formados mediante pares electrónicos).
7. Considere siempre los grupos tipo  $\equiv \text{N}$  y  $\equiv \text{P}$  como triplemente enlazados (1 enlace  $\sigma$  + 2 enlaces  $\pi$ , todos formados mediante pares electrónicos).
8. La geometría de coordinación viene dada exclusivamente por el entorno sigma, por lo que es necesario descontar los e- del átomo central que están involucrados en enlaces  $\pi$ .
9. Como los enlaces  $\pi$  también se consideran formados por pares electrónicos se resta un electrón por cada enlace  $\pi$  que involucre al átomo central.
10. Cualquier carga se le asigna al átomo central, de modo que por cada carga negativa se adiciona un e- y por cada carga positiva se resta 1 e-.
11. Se divide el número total de electrones así obtenido por 2 para obtener el número de pares de electrones  $\sigma$ .
12. Se asigna una geometría de acuerdo con este número.

## Variante AXE:

1. Escribir la estructura de Lewis de la molécula.
2. Contar el número de átomos enlazados (**X**) al átomo central (**A**)
3. Contar el número de pares libres (**E**) sobre el átomo.
4. Calcular el número estérico (**X+E**)
4. Usar el modelo RPECV para predecir la distribución espacial de todos los pares electrónicos (según X+E) y la geometría de la molécula (según X).

Ejemplo: (H<sub>2</sub>O)



X+E = número estérico

## Análisis:

Número de átomos enlazados (o pares enlazantes): **X=2**

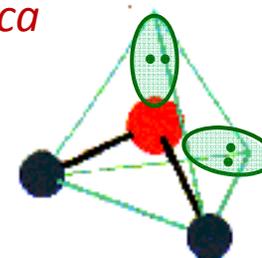
Número de pares libres: **E=2**      **AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>**

X=2, E=2, X+E=4

4 objetos a distribuir en el espacio alrededor del átomo central.

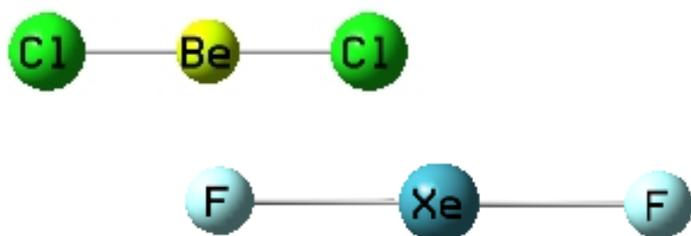
También conocida como  
geometría electrónica

*distribución espacial de pares e<sup>-</sup> (X+E=4): tetrahédrica*  
*geometría molecular (X=2): angular*

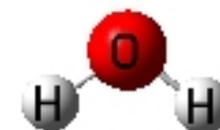
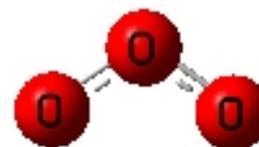


Geometrías moleculares:

Átomo central unido a dos átomos:



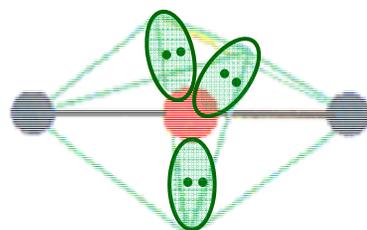
*Lineal*



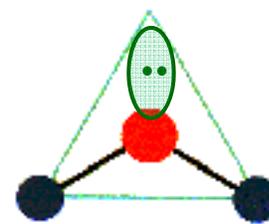
*Angular*



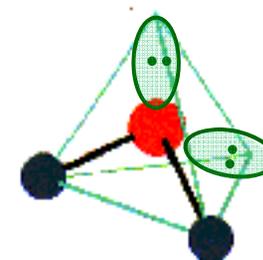
$X+E=2$



$X+E=5$



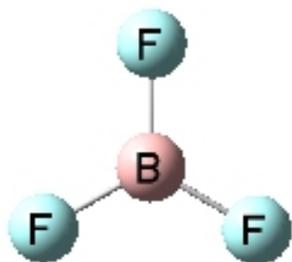
$X+E=3$



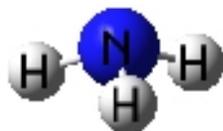
$X+E=4$

Geometrías moleculares:

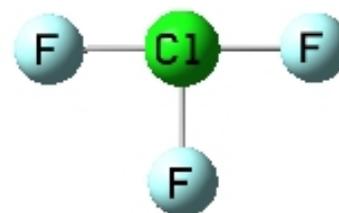
Átomo central unido a tres átomos:



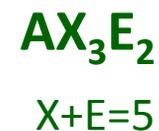
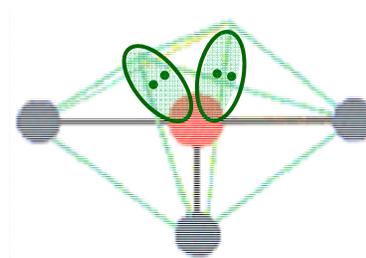
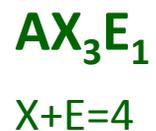
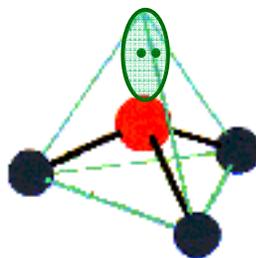
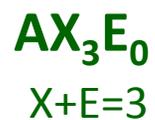
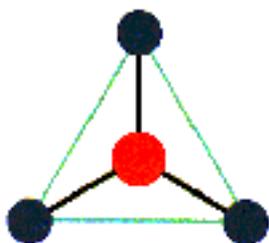
*Trigonal plana*



*Pirámide trigonal*

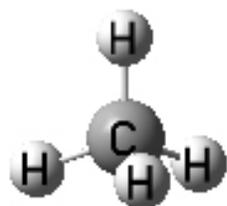


*Forma T*

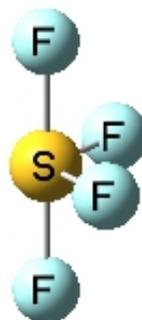


Geometrías moleculares:

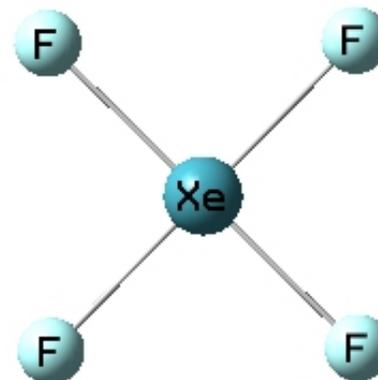
Átomo central unido a cuatro átomos:



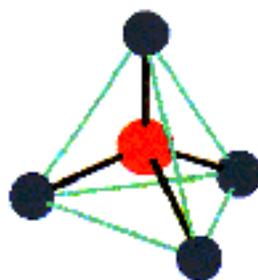
*Tetraédrica*



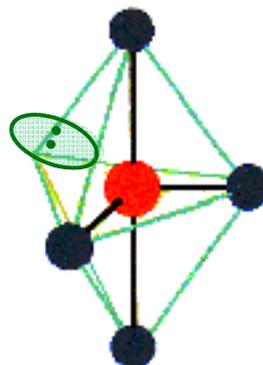
*Balancín  
(Tetraedro distorsionado)*



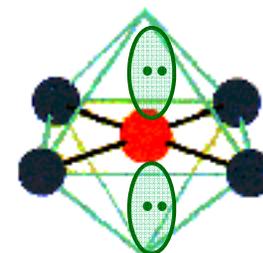
*Tetraagonal plana*



$X+E=4$



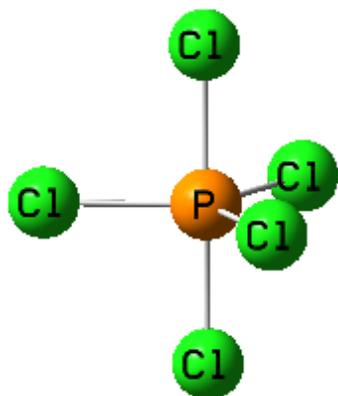
$X+E=5$



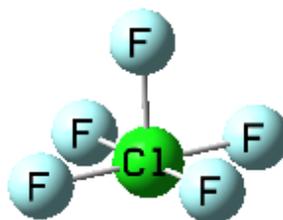
$X+E=6$

Geometrías moleculares:

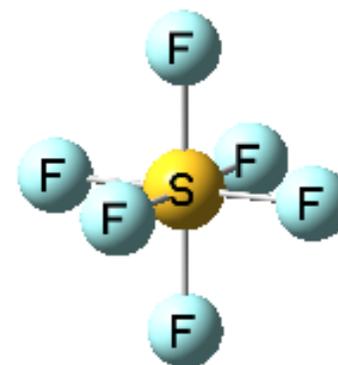
Átomo central unido a cinco átomos:



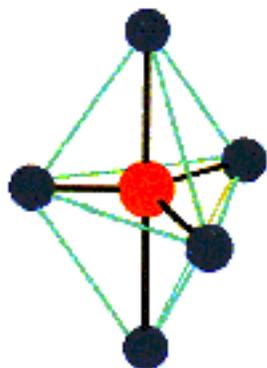
*Bipirámide trigonal*



*Pirámide tetragonal*

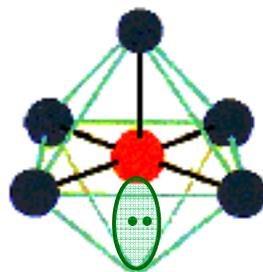


*Octaédrica*



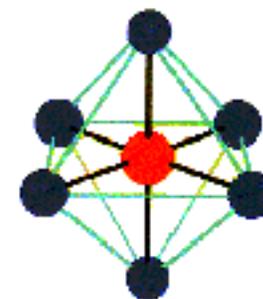
$AX_5E_0$

$X+E=5$



$AX_5E_1$

$X+E=6$



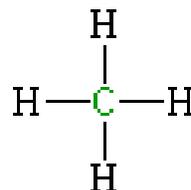
$AX_6E_0$

$X+E=6$

Ejemplos:

**Metano (CH<sub>4</sub>)**

Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:

C

Núm de e<sup>-</sup> de valencia en el átomo central:

4

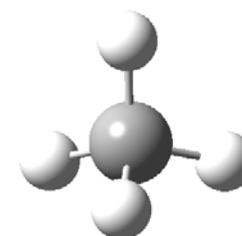
Contribuciones de los grupos enlazados (4 H):

4

TOTAL:

**8**Dividir /2 para obtener Núm. de pares electr.  $\sigma$ :**4**

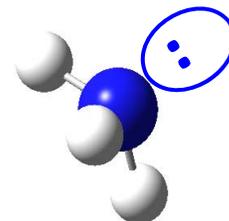
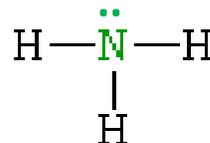
4 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e<sup>-</sup>: tetrahédrica*  
*geometría molecular: tetrahédrica*

**Método AXE:** X=4, E=0, X+E=4**AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub>**4 objetos a distribuir en el espacio  
alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e<sup>-</sup> (X+E=4): tetrahédrica*  
*geometría molecular (X=4): tetrahédrica*

Amonio (NH<sub>3</sub>)

Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:	N
Núm de e- de valencia en el átomo central:	5
Contribuciones de los grupos enlazados (3 H):	3
TOTAL:	8
Dividir /2 para obtener Núm de pares electr. $\sigma$ :	4

4 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: tetrahédrica*  
*geometría molecular: pirámide trigonal*

Método AXE: X=3, E=1, X+E=4

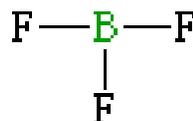


4 objetos a distribuir en el espacio  
alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=4): tetrahédrica*  
*geometría molecular (X=3): pirámide trigonal*

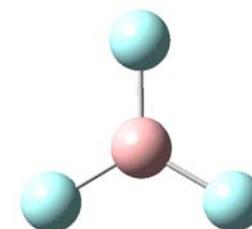
Trifluoruro de Boro ( $\text{BF}_3$ )

Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:	<b>B</b>
Núm de e- de valencia en el átomo central:	3
Contribuciones de los grupos enlazados (3 F):	3
TOTAL:	<b>6</b>
Dividir /2 para obtener Núm de pares electr. $\sigma$ :	3

3 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: trigonal plana*  
*geometría molecular trigonal plana*

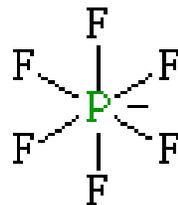


**Método AXE:** X=3, E=0, X+E=3  
 **$\text{AX}_3\text{E}_0$**  3 objetos a distribuir en el espacio  
 alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=3): trigonal plana*  
*geometría molecular (X=3): trigonal plana*

**Anión hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ )**

Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:

**P**

Núm de e- de valencia en el átomo central:

5

Contribuciones de los grupos enlazados (6F):

6

Contribución de carga:

1

TOTAL:

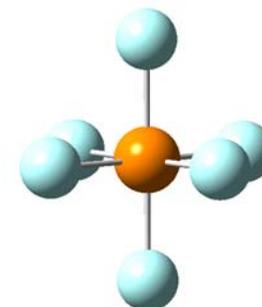
**12**Dividir /2 para obtener Núm de pares electr.  $\sigma$ : 6

6 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: octahédrica*  
*geometría molecular: octahédrica*

Método AXE: X=6, E=0, X+E=6

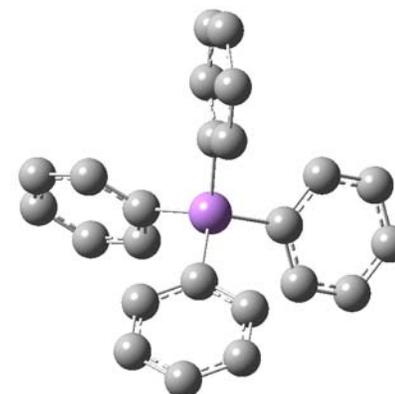
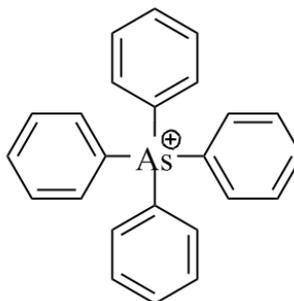
6 objetos a distribuir en el espacio  
alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=6): octahédrica*  
*geometría molecular (X=6): octahédrica*



Cation tetrafenil arsenico ( $\text{AsPh}_4^+$ )

Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:	<b>As</b>
Núm de e- de valencia en el átomo central:	5
Contribuciones de los grupos enlazados (4 Ph):	4
Contribución de carga:	-1
	<b>TOTAL: 8</b>
Dividir /2 para obtener Núm de pares electr. $\sigma$ :	4

4 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: tetrahédrica*  
*geometría molecular: tetrahédrica*

**Método AXE:** X=4, E=0, X+E=4  
 **$\text{AX}_4\text{E}_0$**  4 objetos a distribuir en el espacio  
 alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=4): tetrahédrica*  
*geometría molecular (X=4): tetrahédrica*

Propeno ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ )

Atomo central: **C**

Núm de e- de valencia en el átomo central: 4

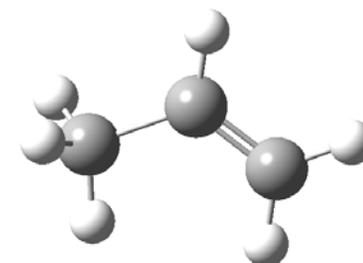
Contribuciones de los grupos enlazados:	{	H	1
		CH <sub>2</sub>	1
		CH <sub>3</sub>	1

Restar e- del átomo central en enlaces  $\pi$ : -1

TOTAL: **6**

Dividir /2 para obtener Núm de pares electr.  $\sigma$ : 3

3 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: trigonal plana*  
*geometría molecular trigonal plana*



Método AXE: X=3, E=0, X+E=3

**AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>**

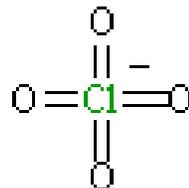
3 objetos a distribuir en el espacio  
alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=3): trigonal plana*  
*geometría molecular (X=3): trigonal plana*



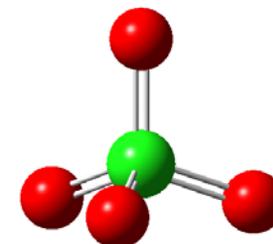
**Otros ejemplos:****Anión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ )**

Estructura de Lewis modificada:



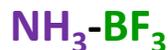
Atomo central:	<b>Cl</b>
Núm de e- de valencia en el átomo central:	7
Contribuciones de los grupos enlazados (4O):	4
Contribución de carga:	1
Restar e- del átomo central en enlaces $\pi$ :	-4
TOTAL:	<b>8</b>
Dividir /2 para obtener Núm de pares electr. $\sigma$ :	4

4 pares electrónicos  $\sigma$   $\longrightarrow$  *distribución espacial de pares e-: tetrahédrica*  
*geometría molecular: tetrahédrica*

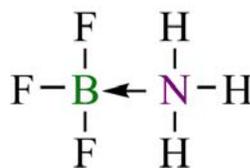


**Método AXE:** X=4, E=0, X+E=4  
 **$\text{AX}_4\text{E}_0$**  4 objetos a distribuir en el espacio  
 alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=4): tetrahédrica*  
***geometría molecular (X=4): tetrahédrica***



Estructura de Lewis modificada:



Atomo central:	<b>B</b>
Núm de e- de valencia en el átomo central:	3
Contribuciones de los grupos enlazados (3 F):	3
Contribución $\text{NH}_3$ (grupo dativo)	2
TOTAL:	<b>8</b>

Dividir /2 para obtener Núm de pares electr.  $\sigma$ : 44 pares electrónicos  $\sigma$ 

*distribución espacial de pares e-: tetrahédrica*  
***geometría molecular: tetrahédrica***

Atomo central:	<b>N</b>
Núm de e- de valencia en el átomo central:	5
Contribuciones de los grupos enlazados (3 H):	3
Contribución $\text{BF}_3$	0
TOTAL:	<b>8</b>

Dividir /2 para obtener Núm de pares electr.  $\sigma$ : 44 pares electrónicos  $\sigma$ 

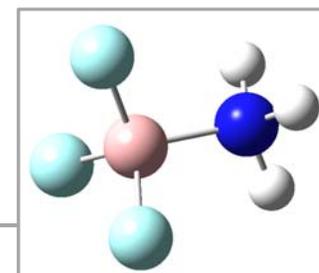
*distribución espacial de pares e-: tetrahédrica*  
***geometría molecular: tetrahédrica***

Método AXE:  **$\text{AX}_4\text{E}_0$** 

X=4, E=0, X+E=4

4 objetos a distribuir en el espacio alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=4): tetrahédrica*  
***geometría molecular (X=4): tetrahédrica***

Método AXE:  **$\text{AX}_4\text{E}_0$** 

X=4, E=0, X+E=4

4 objetos a distribuir en el espacio alrededor del átomo central.

*distribución espacial de pares e- (X+E=4): tetrahédrica*  
***geometría molecular (X=4): tetrahédrica***

### Grupos de compuestos para los que la teoría RPECV falla:

#### $AX_2E_0$

Haluros de los miembros de mayor peso atómico del grupo 2A de la TP (Ca, Sr y Ba)  
No son lineales como predice la RPECV sino angulares.

Ángulos X–M–X aprox.:

CaF<sub>2</sub> (145°),

SrF<sub>2</sub> (120°),

BaF<sub>2</sub> (108°),

SrCl<sub>2</sub> (130°),

BaCl<sub>2</sub> (115°),

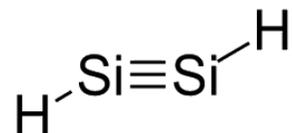
BaBr<sub>2</sub> (115°),

BaI<sub>2</sub> (105°).

Gillespie propuso que esto se debe a la interacción de los pares libres de los ligandos con los electrones internos del átomo metálico, lo que causa que la capa interna de este no sea simétrica (esférica).

Con base a cálculos mecánico cuánticos\* se ha propuesto que las contribuciones de los orbitales d internos son los responsables de esta deformación.

Sin embargo los disilenos también son angulares a pesar de que en este caso el átomo central no tiene pares libres.



\*Seijo, Luis; Barandiarán, Zoila; Huzinaga, Sigeru (1991). "Ab initio model potential study of the equilibrium geometry of alkaline earth dihalides: MX<sub>2</sub> (M=Mg, Ca, Sr, Ba; X=F, Cl, Br, I)". *J. Chem. Phys.* 94 (5): 3762.

**Grupos de compuestos para los que la teoría RPECV falla:**

**$Li_2O$**  su geometría es lineal y no angular como predice la RPECV.

Esto se ha explicado con base al carácter esencialmente iónico de los enlaces, lo que provoca una fuerte repulsión Li-Li.



Presenta ángulo de enlace aprox. De  $144.1^\circ$ , en lugar de  $109.5^\circ$ .

Se ha justificado con el volumen del ligando, que al ser grande hace que la repulsión entre ligantes se incremente y por tanto se alejen más de lo esperado.

Otra explicación es que en este caso el átomo central es más electronegativo, por lo que los pares libres están más localizados ocupando menor volumen y por tanto disminuyendo la repulsión entre ellos.

Ambos factores actuando simultáneamente hacen que la fortaleza de las repulsiones par libre – par libre vs par enlazado – par enlazado se incrementen relativamente a favor de este último (con respecto al comportamiento habitual) provocando que el ángulo de enlace se incremente, lo que permite que los dos grupos enlazados al átomo central se alejen entre sí.

## Grupos de compuestos para los que la teoría RPECV falla:

**AX<sub>6</sub>E<sub>1</sub>**

El hexafluoruro de xenon (XeF<sub>6</sub>) y los aniones de Te(IV) and Bi(III) TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, TeBr<sub>6</sub><sup>2-</sup>, BiCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>, BiBr<sub>6</sub><sup>3-</sup>, tienen geometría electrónica octaédrica en lugar de pirámide pentagonal y los pares libres no afectan la geometría en la medida predicha por la RPECV.

Una posible explicación es que debido al alto efecto estérico que surge como consecuencia del abundante número de ligantes alrededor del átomo central queda muy poco (o ningún) espacio disponible para ser ocupado por el par libre.

Otra explicación es la conocida como efecto del par inerte. Este se define como la tendencia de los electrones en los orbitales atómicos s más externos (de los elementos post- metals de transición, o sea filas de la 5 en adelante) de no ionizarse ni compartirse cuando forman compuestos.

		13 <b>Al</b> Aluminum 26.981538	14 <b>Si</b> Silicon 28.0855	15 <b>P</b> Phosphorus 30.973761	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80
47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29
79 <b>Au</b> Gold 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98038	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)



## Ejercicios

1. Utilizando la teoría de RPECV como herramienta prediga la geometría de los átomos centrales en:

nitrobencono

óxido de sodio

3-cloro propeno

silanol

ciclohexano

XeO<sub>4</sub>

Obtenga las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311+G(d) y compare críticamente con lo predicho usando teoría de RPECV .

2. Utilizando la teoría de RPECV como herramienta prediga la geometría de los átomos centrales en su molécula de trabajo.