



ULA

# QUÍMICA INORGÁNICA I

## CQQ261

**TEORIA DE REPULSIÓN DEL PAR  
ELECTRONICO DEL NIVEL DE  
VALENCIA (TRPENV)**

**Por Trino Suárez B**

## TEORÍA DE REPULSIÓN DEL PAR ELECTRÓNICO DEL NIVEL DE VALENCIA (TRPENV)

La TRPENV constituye un modelo muy simple para explicar la geometría molecular y se basa fundamentalmente en el análisis de la disposición de los pares de electrones en la capa de valencia del átomo central; esta teoría parte del principio de que la disposición espacial de los átomos o grupos de átomos enlazados a un dado átomo central, depende del **número de pares de electrones de valencia** de dicho átomo central y que los electrones por su propia naturaleza, se mantienen entre ellos mismos, lo más distanciados posible.

Nyholm y Gillespie (1957) propusieron un conjunto de sencillos postulados que constituyen la Teoría de Repulsión del Par Electrónico del Nivel de Valencia (TRPENV) y que permite deducir la estereoquímica de muchos compuestos inorgánicos, los cuales se pueden resumir como sigue:

- 1) Cada par electrónico en el nivel de valencia es estereoquímicamente activo debido a que los pares de electrones de la capa de valencia adoptan una disposición que hace **máxima la distancia que los separa**.
- 2) El volumen espacial ocupado por los pares solitarios (electrones no enlazantes) es mayor que el ocupado por los pares de electrones enlazantes, de manera que las repulsiones entre pares se dan según la secuencia *par solitario/par solitario* > *par solitario/par enlazante* > *par enlazante/par enlazante*.
- 3) En el caso de moléculas con enlaces múltiples, las repulsiones entre enlaces se dan según la secuencia, *triple-sencillo* > *doble-sencillo* > *sencillo-sencillo*. (Para determinar la estereoquímica exacta de una molécula con enlaces múltiples, “**se asume**”, que cada enlace múltiple está constituido por un par de electrones, debido a que los electrones que constituyen el enlace múltiple ocupan aproximadamente la misma región del espacio).
- 4) La repulsión entre pares que se da entre pares de enlace de una molécula  $AB_n$ , disminuye al aumentar la electronegatividad de **B**. (Los electrones enlazantes van a estar más cerca del átomo **B**, disminuyendo de esta manera la repulsión de las regiones de enlace químico).

Ejemplo 1) Explique la siguiente secuencia en los ángulos de enlace de las siguientes moléculas:  $CH_4$  ( $109,4^\circ$ ),  $NH_3$  ( $107,3^\circ$ ),  $H_2O$  ( $104,5^\circ$ ).  
El Carbono en el metano no tiene pares solitarios; el nitrógeno en el amoníaco tiene un par solitario y el oxígeno en el agua tiene dos pares solitarios; de acuerdo al postulado 2, la repulsión par solitario-par solitario en el agua es mayor que la del par solitario- par enlazante en

el amoníaco y esta última mayor que la repulsión par enlazante-par enlazante en el metano; esto explica el menor ángulo de enlace en el agua y el mayor ángulo en el metano.

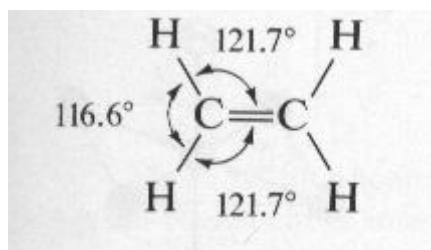
Ejercicio1) Prediga la secuencia creciente en los ángulos de enlace de las siguientes especies:  $[\text{NO}_2]^+$ ,  $[\text{NO}_2]^{-1}$ ,  $\text{NO}_2$

Ejemplo 2) Explique la siguiente secuencia en los ángulos de enlace de las siguientes moléculas:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $92,2^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $91,0^\circ$ ).

Al aumentar el tamaño del átomo central y disminuir la electronegatividad del mismo, las repulsiones par solitario-par solitario son mayores, ocupando mayor volumen alrededor del respectivo átomo central disminuyendo así el ángulo de enlace.

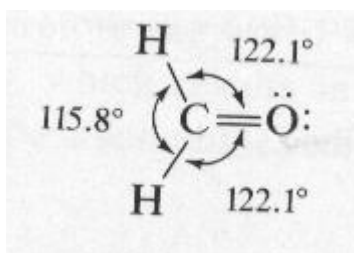
Ejercicio 2) Explique la siguiente secuencia en los ángulos de enlace de las siguientes moléculas:  $\text{NH}_3$  ( $107,3^\circ$ ),  $\text{PH}_3$  ( $93,3^\circ$ ),  $\text{AsH}_3$  ( $91,8^\circ$ ).

Ejemplo 3) Explique el valor de los ángulos de enlace alrededor de uno de los átomos de carbono en la molécula de etileno y que son mostrados a continuación.



El ángulo  $\text{CCH}>\text{HCH}$  ya que en los enlaces múltiples, la repulsión doble-sencillo  $>$ sencillo-sencillo.

Ejercicio 3) Explique el valor de los ángulos de enlace alrededor del carbono en la molécula de formaldehído mostrada a continuación.



Ejemplo 4) Explique la siguiente secuencia en los ángulos de enlace de las siguientes moléculas:  $\text{NH}_3$  ( $107,3^\circ$ ),  $\text{NF}_3$  ( $102,9^\circ$ )

La repulsión par enlazante/par enlazante disminuye al sustituir los átomos de hidrógeno en la molécula de amoníaco por átomos mas electronegativos como los de fluor.

Ejercicio 4) Explique la siguiente secuencia en los ángulos de enlace de las siguientes moléculas:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ),  $\text{F}_2\text{O}$  ( $101,3^\circ$ ).

## FORMA MOLECULAR

Para determinar la forma o geometría de una dada molécula o especie química, procedemos de la manera siguiente:

- 1) Planteamos la estructura Lewis mas estable de la especie a estudiar.
- 2) Determinamos el número de pares de electrones que rodean al átomo central, pares de electrones del nivel de valencia (**PENV**) y de acuerdo al principio de que los mismos deben estar lo mas alejados entre sí, de manera de que la repulsión eléctrica entre ellos sea mínima, los situamos alrededor del átomo central de la siguiente manera.

PENV	Situación respecto al átomo central
2	Lineal entre sí, separados un ángulo de $180^\circ$
3	En el plano, separados entre sí un ángulo de $120^\circ$
4	Se orientan hacia los vértices de un tetraedro, separados entre sí un ángulo de $109,5^\circ$
5	Se orientan hacia los vértices de una bipiramide de base trigonal; en el ecuador están separados entre sí, por un ángulo de $120^\circ$ y el vértice axial respecto al plano ecuatorial por un ángulo de $90^\circ$ .
6	Se orientan hacia los vértices de un octaedro (bipiramide de base cuadrada; en el ecuador están separados entre sí, un ángulo de $90^\circ$ y el vértice axial respecto al plano ecuatorial por un ángulo de $90^\circ$
7	Se orientan hacia los vértices de una bipiramide de base pentagonal; en el ecuador están separados entre sí, un ángulo de $72^\circ$ y el vértice axial respecto al plano ecuatorial por un ángulo de $90^\circ$

- 3) La forma o geometría de la especie química a considerar viene determinada por los átomos o grupo de átomos directamente unidos al átomo central (**Número de Coordinación = NC**). La geometría molecular nos indica las posiciones relativas de los

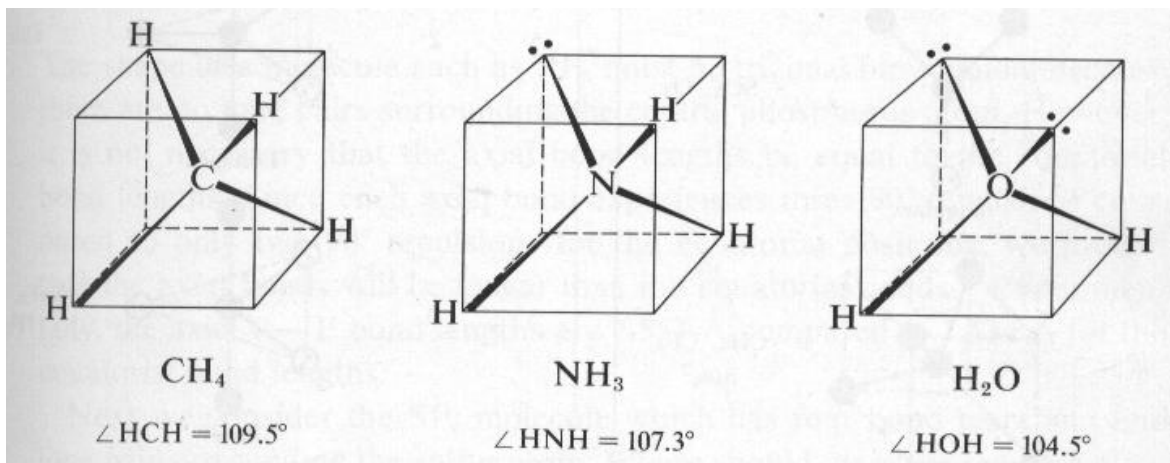
átomos en la especie dada y que podemos eventualmente comprobar con los resultados experimentales.

NC	PENV	Geometría	Ejemplos
2	2	Lineal	CO <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>
3	3	Plana triangular (pt)	BF <sub>3</sub> , B(OH) <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>
2	3	Angular	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
4	4	Tetraédrica	CH <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub>
3	4	Piramidal	NH <sub>3</sub> , AsCl <sub>3</sub>
2	4	Angular	H <sub>2</sub> O, SF <sub>2</sub> , [NO <sub>2</sub> ] <sup>-1</sup> ,
5	5	Bipiramide trigonal (bpt)	PF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub>
4	5	Sube y baja	SF <sub>4</sub>
3	5	Forma de T	ClF <sub>3</sub>
2	5	Lineal	XeF <sub>2</sub> , [I <sub>3</sub> ] <sup>-1</sup>
6	6	Octaédrica	SF <sub>6</sub>
5	6	Pirámide de base cuadrada	IF <sub>5</sub>
4	6	Plana - cuadrada	XeF <sub>4</sub>
7	7	Bipiramide de base pentagonal	IF <sub>7</sub> , [UF <sub>7</sub> ] <sup>-1</sup>

#### NOTAS IMPORTANTES.

La geometría de la especie química para un mismo valor de PENV va a depender directamente del NC como lo podemos apreciar en cada uno de los siguientes casos.

1) PENV = 4



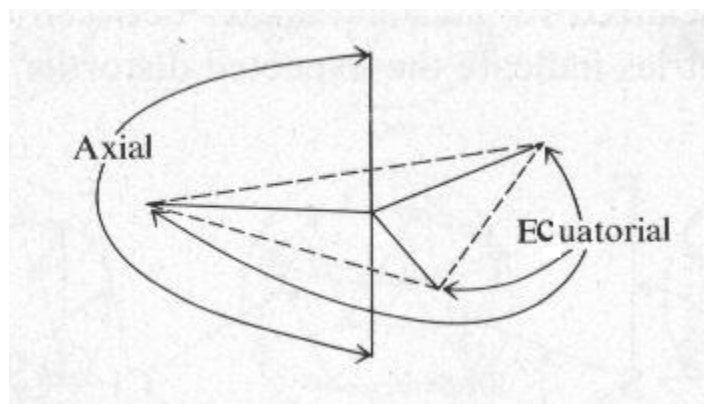
Tetraédrica  
NC = 4

Piramidal  
NC = 3

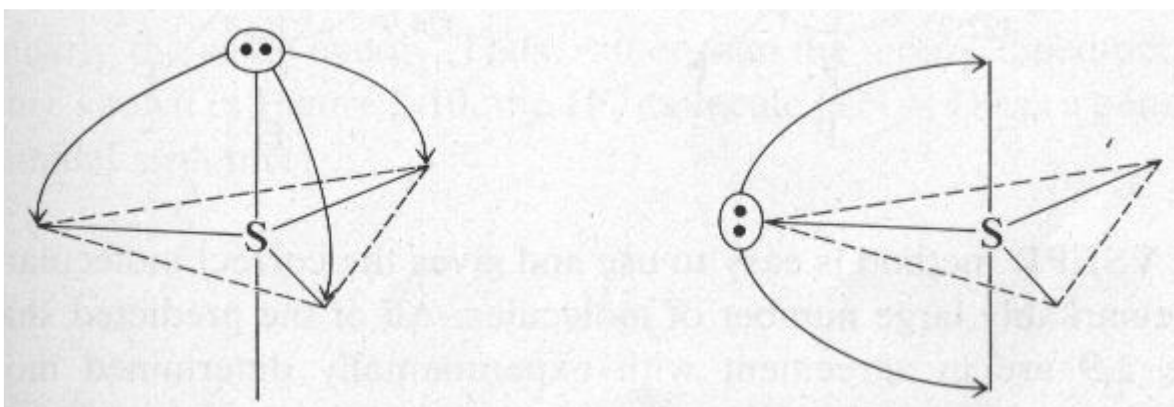
Angular  
NC = 2

2) PENV = 5

Los pares solitarios en este tipo de estructura se localizan en las **posiciones ecuatoriales** donde la repulsión llega a ser mínima.



Por ejemplo, la molécula  $SF_4$ , tiene NC = 4 y PENV = 5, con un par solitario las posibles estructuras espaciales son:

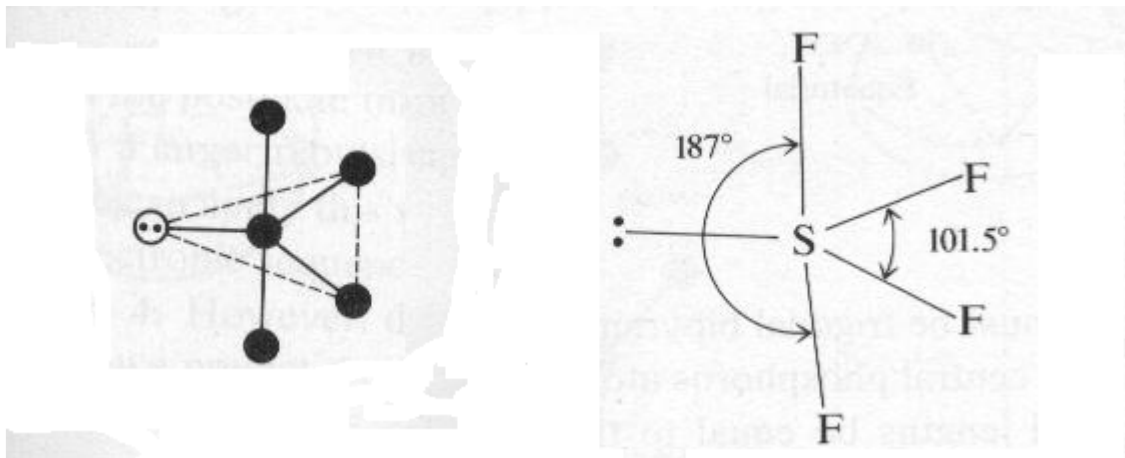


a) Tres interacciones de  $90^\circ$

b) Dos interacciones de  $90^\circ$

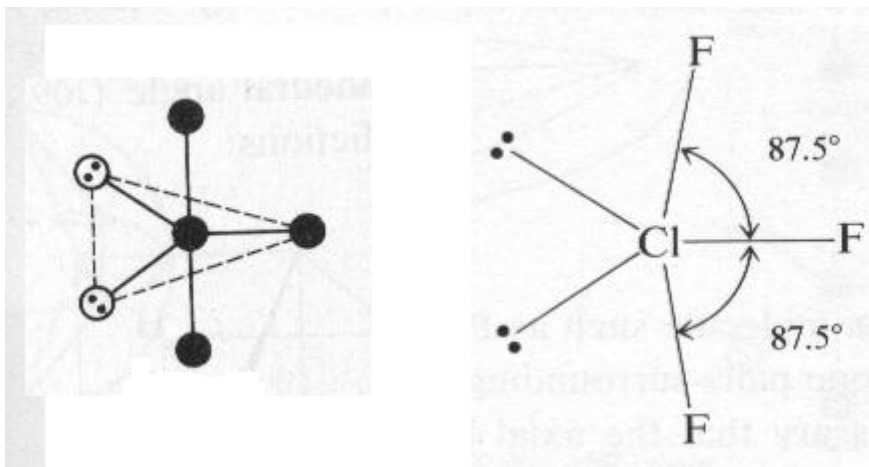
Si colocamos el par solitario en la posición axial como en a), repelerá tres pares de electrones enlazantes a  $90^\circ$ , mientras que si lo colocamos en la posición ecuatorial como en b), entonces solo repelerá, dos pares de electrones enlazantes a  $90^\circ$  por lo que la repulsión resulta mínima en esta última posición.

Finalmente la forma de la molécula  $\text{SF}_4$  será de un **sube y baja** o la de un **tetraédro distorsionado**



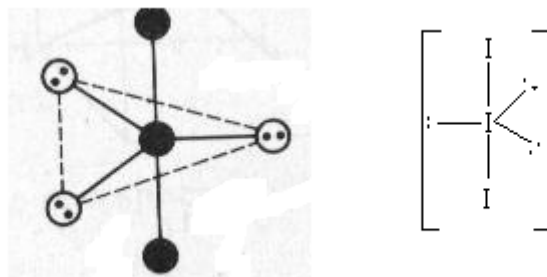
Obsérvese el ángulo formado por los dos átomos de fluor colocados en posición axial y el átomo de azufre que resulta ser mayor de  $180^\circ$  y que es debido al par solitario de la posición ecuatorial.

Otro ejemplo es la molécula de  $\text{ClF}_3$  donde  $\text{NC} = 3$  y  $\text{PENV} = 5$ .



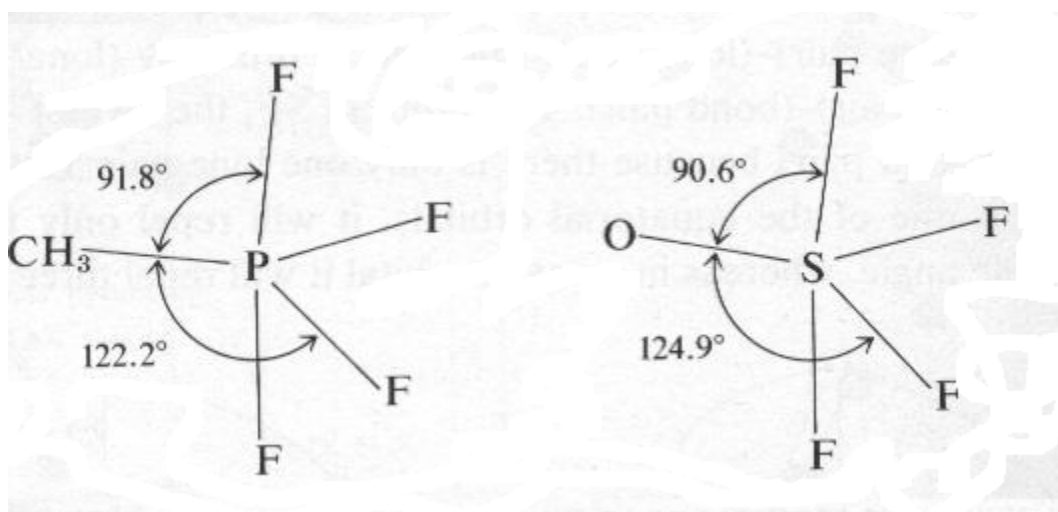
Esta molécula tiene forma de **T**

Un tercer ejemplo de este tipo, es el ión triioduro  $[I_3]^{-1}$ ;  $NC = 2$  y  $PENV = 5$   
 El ion triioduro lo podemos visualizar de la siguiente manera:  $[I(I)_2]^{-1}$



Esta especie es lineal

En las especies químicas en las cuales los átomos o grupos de átomos unidos al átomo central no son idénticos, los átomos o grupos de átomos menos electronegativos ocuparán las posiciones ecuatoriales produciendo fuertes distorsiones de los ángulos de  $90^\circ$  y  $120^\circ$  similar a las causadas por los pares solitarios; por ejemplo  $CH_3PF_4$  y  $SOF_4$  cuyas estructuras son como siguen:

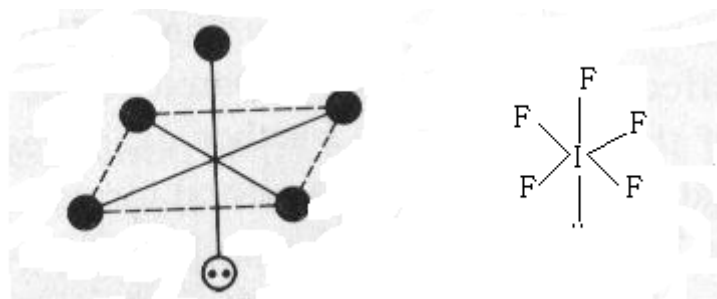


3)  $PENV = 6$

Los pares solitarios en este tipo de estructura se localizan en las **posiciones axiales** donde la repulsión llega a ser mínima.



Por ejemplo la molécula  $\text{IF}_5$ , donde  $\text{NC} = 5$  y  $\text{PENV} = 6$ . El átomo central tiene un par solitario dando la siguiente estructura



Esta molécula tiene forma piramidal

#### EXCEPCIONES

Hasta el momento la TRPENV, solo llega a predecir formas o geometrías de especies con un número par de electrones; para especies con electrones desapareados el modelo puede o no ser útil para predecir su estructura o forma. Por ejemplo experimentalmente se ha determinado que las especies,  $\text{NH}_3^+$  y  $\text{CH}_3$  tienen forma plana-trigonal.

#### EJERCICIOS.

Prediga la forma de cada una de las siguientes especies:

- 1) Ion Tetracloroplatinato(II),  $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{-2}$
- 2) Ion Tetrafluoroborato,  $\text{BF}_4$
- 3) Ion Dicromato,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}$
- 4) Ion Sulfato,  $[\text{SO}_4]^{-2}$
- 5) Cloruro de tionilo,  $\text{SOCl}_2$
- 6) Permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$
- 7) Azida sódica,  $\text{NaN}_3$
- 8) Trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$
- 9) Etilamina,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
- 10) Trifenilfosfina,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$