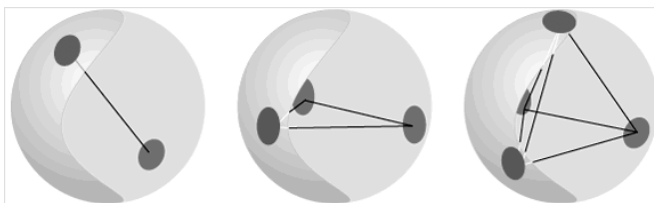




TEMA VII: Teoría de Gillespie de la repulsión de pares (TRPECV)

- La TRPECV
- Moléculas de elementos del segundo periodo
- Moléculas de elementos del tercer periodo y sucesivos

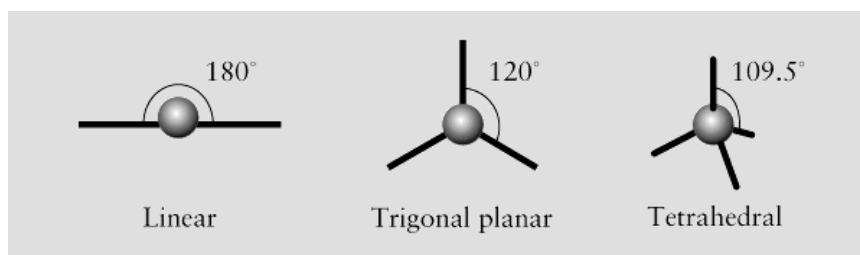
La teoría de Lewis sólo explica cómo se distribuyen los electrones en una molécula, pero no aporta nada sobre su estructura 3D. La **Teoría de la Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV) o Teoría de Gillespie (1957)** es capaz de explicar la estructura molecular atendiendo a consideraciones electrostáticas. Se trata de ver cuál es la configuración de mínima energía (máxima separación) que adoptan N cargas puntuales situadas a la misma distancia de un punto fijo



No podemos tratar los electrones como cargas eléctricas puntuales localizadas, sin embargo, la TRPECV supone que a cada par de electrones ($\uparrow\downarrow$) se le puede asignar una zona del espacio o dominio en la que hay una cierta probabilidad de encontrarlos juntos

Se distinguen dos tipos de pares de electrones: pares enlazantes (pe) y pares no enlazantes o solitarios (ps).

Ej: mol. con geometría lineal: BeCl_2
mol. con geometría trigonal: BCl_3
mol. con geometría tetraédrica: CH_4
mol. con geometría de pirámide triangular: NH_3
mol. con geometría angular: H_2O



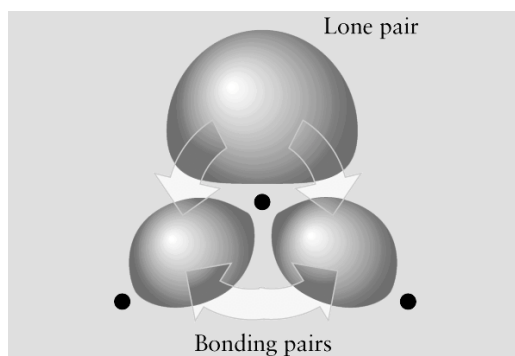
No todas las repulsiones van a ser equivalentes. Hay que considerar tres factores:

- presencia de ps
- electronegatividad
- orden de enlace

1) las repulsiones disminuyen según el orden ps-ps > ps-pe > pe-pe

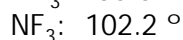
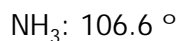
NH_3 : debería ser 109.5° y es de 106.6°

H_2O : debería ser 109.5° y es de 104.5°

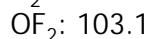
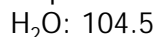




2) EN: los elementos EN, cuando actúan como ligandos, tirarán hacia sí de los e en un enlace, lo que produce una disminución del ángulo



(cuanto más retenido esté el pe por el átomo periférico (más EN), las repulsiones serán menores y se podrán acercar más)



3) Enlaces múltiples. En tales enlaces la densidad electrónica será mayor, y por tanto mayores las repulsiones.

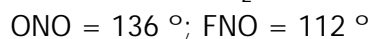
Ej: oxiclورو de boro Cl-B=O

cianuro de hidrógeno HCN

carbonato CO_3^{2-}

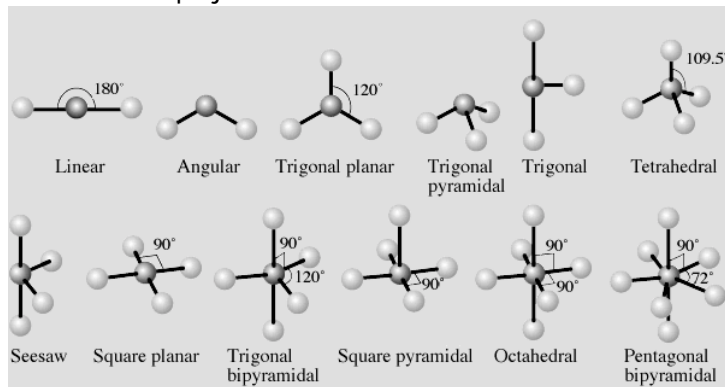
ozono O_3 (ángulo de 116.8° : a mayor orden de enlace mayores repulsiones)

Ej: fluoruro de nitrilo, NO_2F



si los enlaces son múltiples pueden resonar por toda la molécula y son todos equivalentes (CO_3^{2-} , NO_3^-)

Los elementos del tercer periodo y sucesivos, al poder coordinar más de cuatro pares de electrones de valencia (hipervalentes) darán geometrías más complejas



- A) Moléculas basadas en la coordinación de **5** pares de e
 B) Moléculas basadas en la coordinación de **6** pares de e

A) **5** pares de e: la geometría más favorable es la bipirámide trigonal. No es un poliedro regular, ya que las posiciones no son equivalentes (posiciones ecuatoriales y axiales)

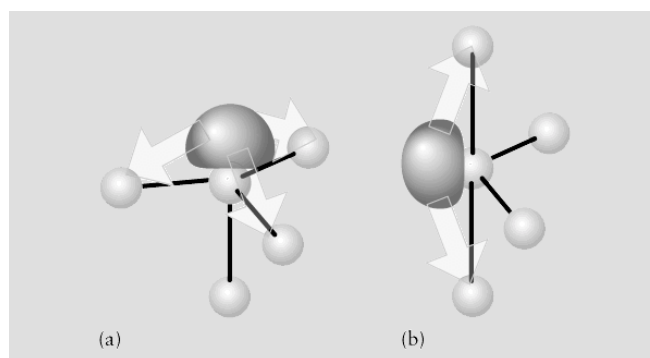
	$d(\text{P-X}_{\text{ax}})$	$d(\text{P-X}_{\text{ec}})$
PF_5	1.577	1.534
PCl_5	2.140	2.020
AsF_5	1.711	1.656

los F_{ax} tienen 3 vecinos a 90° , y los F_{ec} 2 a $90^\circ \Rightarrow$ los ax están más lejos.

Puede darse el caso de tener 1,2 o 3 ps: SF_4 , ClF_3 , XeF_2

SF_4

S^* : $3s^2p^3d^1$ (1 ps + 4 e desapareados)



Las repulsiones se minimizan en (b) (ps en posición ecuatorial). En realidad esa estructura se deforma: estructura disfenoidal

$\text{F}_{\text{ax}}\text{SF}_{\text{ax}} = 173.1^\circ$; $\text{F}_{\text{ec}}\text{SF}_{\text{ec}} = 101.6^\circ$
 $d(\text{S-F}_{\text{ax}}) = 1.646$; $d(\text{S-F}_{\text{ec}}) = 1.545$;

ClF₃

Cl*: 3s²p⁴d¹ (2 ps + 3 e desapareados) → "T"
deformada

$$F_{ax}ClF_{ec} = 87^\circ$$

$$d(Cl-F_{ax}) = 1.700; d(Cl-F_{ec}) = 1.580$$

XeF₂

Xe*: 5s²p⁵d¹ (3 ps + 2 e desapareados) → los
ps se disponen en las posiciones ecuatoriales

$$F_{ax}XeF_{ax} = 180^\circ$$

B) 6 pares de e: la geometría más favorable es el octaedro, en donde todas las posiciones son equivalentes (cada átomo periférico tiene 4 vecinos a 90°)

SF₆ (6 pe)

ClF₅ (5pe + 1 ps) → se distinguen posiciones basales y apicales que ahora no son equivalentes (pirámide de base cuadrada deformada)

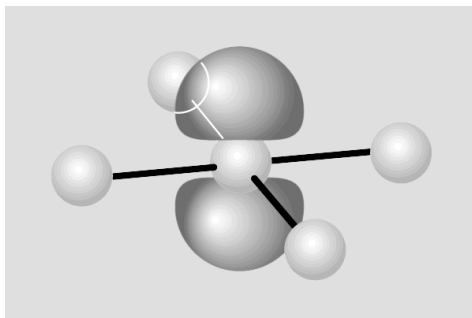
$$F_{bas}ClF_{ap} = 86^\circ$$

$$d(Cl-F_{bas}) = 1.67; d(Cl-F_{ap}) = 1.57$$

XeF₄

Xe*: 5s²p⁴d² (2 ps + 4 e desapareados) → los ps se disponen enfrentados

$$FXeF = 90^\circ$$





Existen estructuras basadas en la coordinación de más de seis pares de electrones: IF_7 (bipirámide pentagonal)

La teoría de Gillespie no siempre se cumple en los elementos de transición y hay que recurrir a otras teorías (TCC y TOM)

Hay una regla que se cumple muy bien: **moléculas isoelectrónicas son también isoestructurales**

Ej:	SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CCl_4	tetraédrica
	NO_3^- , CO_3^{2-}	triangular plana
	BeCl_2 , BOCl , CO_2 , N_2O	lineales

Ej: NO_2^+ , NO_2^- , NO_2