

## Part II. Enllaç químic

### Lliçó 5

Generalitats de l'enllaç químic: definició i tipus. Energia, angle i longitud d'enllaç. Regla de l'octet. Fórmules de Lewis. Ressonància entre formes canòniques. Octets incomplets i expandits. Mancances del mètode de Lewis. Geometria de les molècules. Mètode VSEPR. Limitacions del mètode VSEPR.

#### 5.1. Generalitats de l'enllaç químic: definició i tipus

A les lliçons anteriors hem abordat l'estudi dels components moleculars: els àtoms. Això ens permetrà passar a l'estudi de les molècules. Per fer-ho, caldrà tractar un tema cabdal: el de les unions que s'estableixen entre àtoms i que permeten formar les molècules: caldrà parlar de l'enllaç químic.

Actualment es coneixen uns 20 milions de molècules diferents. L'existència d'espècies poliatòmiques estables indica que els àtoms poden interactuar entre ells per formar molècules o altres tipus d'agregats. Aquesta formació és exotèrmica: el sistema que s'obté finalment té una energia inferior a la suma d'energies dels seus components, els fragments atòmics inicials. Quan aquesta disminució d'energia és superior a unes 10 kcal per mol d'àtoms parlem de la formació d'enllaços químics. En aquest cas es formen espècies que tenen propietats químiques ben definides i característiques.

Una reacció química es pot entendre com una reordenació o reorganització dels enllaços inicials. Se'n trenquen de vells i se'n formen de nous.

Per comprendre les propietats físicoquímiques dels compostos hem d'entendre la natura de l'enllaç químic.

En la teoria quàntica, l'enllaç químic no s'imposa. No es tracta d'una característica molecular que s'hagi de conèixer d'antuvi. Seguint el procediment habitual, el que es fa és definir el hamiltonià (exacte o aproximat) d'una molècula especificant les diferents contribucions energètiques de les partícules que la formen. Després, la funció d'ona obtinguda en resoldre l'equació d'Schrödinger té, entre altra informació, contingut el concepte d'enllaç químic. Per exemple, en el moment que es forma un enllaç covalent es detecten augments de concentració electrònica entre dos àtoms.

Una teoria de l'enllaç químic ha d'ésser capaç de:

1. Explicar perquè es formen les molècules.
2. Explicar l'origen de les forces atractives que s'estableixen entre els fragments atòmics i moleculars. Per exemple, les d'origen electrostàtic són les responsables de l'enllaç iònic (cas del cristall de NaCl) i les interaccions originades en els mecanismes de compartició d'electrons originen l'enllaç covalent (cas de les molècules de CH<sub>4</sub>).

3. Explicar les geometries tridimensionals moleculars.
4. Predir l'estructura i propietats d'una molècula a partir del coneixement dels seus elements constituents.

L'estudi quantitatiu es pot fer a través de la resolució aproximada de l'equació d'Schrödinger. Certs mètodes permeten determinar, per exemple, energies de dissociació amb un error de 2 kcal/mol, mentre que, experimentalment, l'error està al voltant d'1 kcal/mol.

Qualitativament, ens servim de mètodes teòrics senzills als quals s'ajusten força bé a la realitat experimental (per exemple, la regla de l'octet). Aquests **models teòrics** són un conjunt d'idees i conceptes que ens permeten simplificar i entendre una realitat experimental molt complexa. En aquesta lliçó s'estudiaran dos mètodes senzills que serveixen per descriure l'estructura molecular:

- El mètode de Lewis.
- El mètode VSEPR.

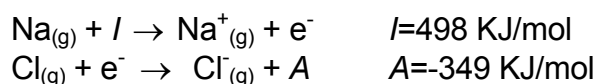
En la formació de l'enllaç químic, els electrons que intervenen són els **electrons de valència**, és a dir, els electrons més externs i menys energètics de cada àtom que no constitueixen una capa completa. Els restants electrons, anomenats de **core** (paraula anglesa que aquí podem traduir com a pinyol, nucli, cor) pràcticament no intervenen en la formació de l'enllaç covalent.

Recordem que els electrons de valència són el conjunt d'electrons més externs que no formen una capa completa. Per exemple, pel sodi ( $[\text{Ne}]3s^1$ ) l'electró de valència és el 3s. Els altres són els electrons que hem anomenat de core.

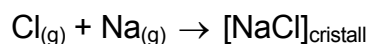
Al llarg d'aquesta assignatura estudiarem tres tipus bàsics d'enllaç:

**Enllaç iònic.** Els elements de baix potencial de ionització (alcalins i alcalinoterris, generalment elements a l'esquerra de la taula periòdica) poden perdre amb facilitat 1 o 2 electrons i donar lloc a cations amb una estructura electrònica molt estable (la de gas noble). Per altra banda, els elements d'elevada afinitat electrònica poden captar 1 o 2 electrons per tal de completar el tancament de la seva darrera capa i assolir també la configuració de gas noble (ens referim als elements a la dreta de la taula periòdica). Així doncs, un o varis àtoms de cada tipus poden cooperar de tal manera que formin l'enllaç iònic. Justifiquem, doncs, la formació i l'alta estabilitat d'espècies iòniques com el LiF, NaCl, ... La interacció electrostàtica entre els cations i anions formats explica l'estabilitat del compost. Aquest es presenta en forma de cristall, també anomenat **sòlid iònic**. Podem atribuir, doncs la formació del sòlid al balanç energètic favorable que té el conjunt de reaccions químiques que intervenen en la seva formació. A l'exemple que segueix es veu com els valors de l'afinitat electrònica i del potencial de ionització no són suficients per explicar la formació dels cristalls iònics. Veurem en una altra lliçó com ens caldrà considerar un cicle termodinàmic complet.

Per exemple, el resultat de les reaccions



no és directament el de la reacció



veurem com cal considerar altres factors com, per exemple, l'**energia reticular**.

**Enllaç covalent.** En la major part de les molècules no es donen les condicions comentades a l'apartat anterior de l'enllaç iònic. El 1916, Lewis va proposar que en aquests casos es donava una compartició d'electrons de tal manera que tots els àtoms involucrats poguessin assolir la configuració electrònica del gas noble més proper (amb 2 o 8 electrons) o, com a mínim, que tendissin a assolir-la. És l'anomenada **regla de l'octet**. L'enllaç format d'aquesta manera s'anomena enllaç covalent. Aquest tipus d'enllaç justifica la formació de molècules a partir dels àtoms, però no explica la naturalesa de les forces atractives subjacents i només pot predir de forma parcial l'estructura i geometria de les molècules.

**Enllaç metàl·lic.** Més endavant també comentarem algunes de les particularitats de les substàncies que presenten enllaç metàl·lic.

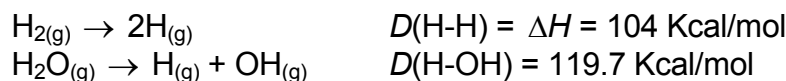
## 5.2. Energia, angle i longitud d'enllaç

Experimentalment, es poden conèixer els paràmetres estructurals moleculars següents:

- Energies d'enllaç
- Longituds d'enllaç
- Angles d'enllaç

### Energies d'enllaç

Per a una molècula, l'energia de dissociació d'enllaç,  $D$ , és la variació d'entalpia d'una reacció en la qual la molècula en fase gas trenca dit enllaç i se separa en els àtoms o radicals corresponents. Per exemple:



El valor de  $D$  disminueix si augmenta el nombre atòmic  $Z$ . L'enllaç covalent format per electrons molt externs és més feble que el format per electrons més fortament atrets pel nucli. En aquest darrer cas el nucli pot arribar a exercir una determinada força d'atracció sobre l'electró de l'altre àtom. Ja veurem en una altra lliçó el cas de la molècula de  $\text{H}_2^+$ . Els resultats es reflecteixen a la taula següent:

En augmentar el valor de  $Z$ , disminueix el de  $D$

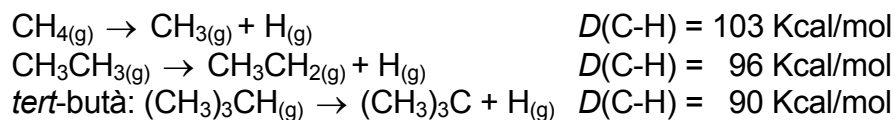
Molècula	$\text{Li}_2$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_2$	$\text{Rb}_2$	$\text{Cs}_2$	HF	HCl	HBr	HI	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$D(\text{Kcal/mol})$	25	17	12	11	10.4	135	103	87.4	71.4	37	59	46.1	36.1

Al llarg d'un període la variació no és sempre regular. A despit de les aparences, la taula que segueix constitueix una enganyifa, perquè?

Molècula	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$
$D(\text{Kcal/mol})$	226	119	37

Variació enganyosa de les energies d'enllaç al llarg d'un període

Donada una energia d'enllaç entre dos àtoms concrets, l'entorn químic sembla que no fa variar gaire la seva magnitud:



Això suggereix que els factors principals que determinen l'energia d'un enllaç són:

1. Les propietats dels dos àtoms enllaçats i, en segon terme,
2. Les propietats de l'entorn creat per la resta dels àtoms.

En aquest cas, doncs, es caracteritza cada energia d'enllaç per una **energia d'enllaç mitjana**. Aquesta és l'energia aproximada necessària per trencar l'enllaç en qüestió. No cal confondre-la amb l'**energia de dissociació** de l'enllaç la qual sempre està referida a un enllaç particular d'una molècula concreta. Es disposa, doncs d'una sola energia d'enllaç mitjana (que depèn del conjunt de molècules que s'hagin considerat per calcular-lo!) i de moltes energies de dissociació.

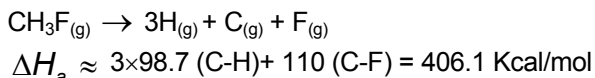
A continuació es llisten algunes energies d'enllaç mitjanes:

C-H 98.7	C-C 82.6	C-O 85
C-F 110	C=C 145.8	C=O 178
C-Cl 80	C≡C 199.6	
C-Br 69		
C-I 55		

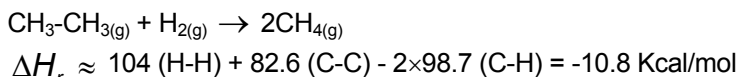
Algunes energies d'enllaç mitjanes en Kcal/mol

Es pot comparar el valor per l'enllaç C-H respecte les energies de dissociació donades més amunt. També es poden justificar les tres seqüències que s'han donat en forma de columna.

Amb les energies d'enllaç mitjanes es poden fer *estimacions* de l'energia que s'allibera quan una molècula en fase gas es fragmenta en els seus àtoms respectius també en fase gas (s'aproxima l'**energia d'atomització**):



També es poden fer estimacions dels valors de les entalpies de reacció:



## Longituds d'enllaç

Les molècules sempre estan vibrant. Fins i tot ho fan en el zero absolut de temperatura. Així doncs, no es pot definir una distància d'enllaç fixa sinó una **distància mitjana** entre dos nuclis d'àtoms enllaçats. És el que s'anomena una **longitud d'enllaç**.

Es poden determinar dites longituds d'enllaç per:

- Tècniques d'espectroscòpia molecular, especialment per molècules amb pocs àtoms.
- Tècniques de raigs X, si el compost es pot cristal·litzar.

Algunes longituds d'enllaç són:

Molècula	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
----------	----------------	-----------------	-----------------	----------------

<b>d(pm)</b>	142	199	228	267
--------------	-----	-----	-----	-----

Algunes longituds d'enllaç

les quals són útils per definir radis atòmics covalents. La seqüència es pot justificar molt bé si es té en compte això: en augmentar el número atòmic Z, la distància interatòmica creix perquè el solapament dels núvols electrònics (electrons de valència) es produeix abans que s'acostin gaire els nuclis atòmics. Per altra part, atès que s'augmenta el valor de Z, el terme repulsiu nuclear es fa més gran i hi ha tendència al fet que els nuclis es mantinguin també més allunyats:

L'origen de l'existència d'una distància internuclear d'equilibri es troba en la forma de les corbes de potencial atractives i repulsives presents en una molècula diatòmica. Hi ha un potencial atractiu dominant, excepte a la zona propera al col·lapse nuclear on el potencial repulsiu es fa molt important. Per distàncies internuclears molt grans, ambdós potencials es fan nuls.

Una altra característica que cal destacar és que la distància d'enllaç es manté gairebé constant al llarg de diferents compostos:

Molècula	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CHOOH
<b>d<sub>O-H</sub>(pm)</b>	96	97	96	96

però sempre cal tenir en compte el tipus d'enllaç present a la molècula:

Molècula	età	etè	etí
<b>d<sub>C-C</sub>(pm)</b>	154	134	120
<b>D(kcal/mol)</b>	82.6	145.8	199.6

El fet que es tracta d'enllaços diferents bé corroborat per les grans diferències en l'energia de dissociació.

### Angles d'enllaç

És l'angle que formen tres àtoms de la molècula de tal manera que un està enllaçat als altres dos. Aquí també l'expressió **angle d'enllaç** fa referència a una magnitud mitjana. Les vibracions moleculars no només impliquen variacions en les distàncies entre àtoms sinó també variacions en els angles. Els angles d'enllaç també es poden determinar amb tècniques espectroscòpiques o de raigs X.

Donats tres àtoms, l'angle acostuma a ser força constant (considerant sempre el mateix tipus d'enllaç):

Molècula	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<b>Angle HCH (graus)</b>	109.5	110.5	112.0	111.2	111.4	109.3	109.3

Els angles d'enllaç depenen bàsicament de les propietats de l'àtom central:

<b>Molècula</b>	H <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
-----------------	------------------	------------------	-------------------	-----------------------------------	--------------------

<b>Angle XOY (graus)</b>	104.5	103.2	111	111	109
--------------------------	-------	-------	-----	-----	-----

La regularitat també es manifesta al llarg d'un grup de la taula periòdica. Això fa pensar que aquesta propietat també depèn del número d'electrons de valència o de la configuració electrònica.

### 5.3. Les fórmules de Lewis

Els següents subapartats es dedicaran a comentar com es poden obtenir les fórmules o estructures de Lewis. Si bé hi ha moltes maneres d'obtenir dites estructures, només se'n comentaran tres. Creiem que el mètode que fa servir l'anomenada regla  $6N+2$  no és prou senzill ni pràctic (presenta moltes excepcions o cal tenir present força detalls particulars) com perquè sigui exposat aquí. Per veure una exposició d'aquest mètode es recomana la lectura del llibre de J.M.Costa, J.M.Lluch i J.J.Pérez: *Química. Estructura de la matèria* de la Biblioteca Universitària. Enciclopèdia Catalana, Barcelona, 1993.

Al final d'aquesta secció es comentaran els principals defectes de la significació de les estructures de Lewis. El mètode, juntament amb les nocions que acompanyen a la seva comprensió, és un punt de partida per tal d'obtenir les estructures d'un procediment més avançat anomenat mètode VSEPR, el qual s'estudiarà més endavant.

#### 5.3.1. Regla de l'octet

Ja s'ha comentat el significat d'aquesta regla més amunt, quan es donaven algunes idees sobre les propietats de l'enllaç covalent.

Un àtom representatiu té una tendència natural a assolir una configuració de capa tancada amb 8 electrons de valència. És el que s'anomena l'**octet**.

Aquesta regla no és general. Per exemple, l'hidrogen, en formar molècules, assoleix l'estructura del gas noble He. Això vol dir que per aquest àtom la regla es tradueix en aconseguir només dos electrons a la capa de valència. Des del punt de vista quàntic, l'àtom d'hidrogen està impedit a prendre més de dos electrons a la capa de valència.

A partir dels àtoms del tercer període, atès que disposen d'orbitals 3d buits, es poden acomodar més de 8 electrons a la capa de valència. Això és el que s'anomena (erròniament) un **octet expandit**. Els casos més típics amb què ens trobarem són els dels àtoms de P i S, que moltes vegades poden assolir fins a 10, 12 o més electrons a la capa de valència. El Cl pot presentar fins a 14 electrons a la seva darrera capa plena.



### 5.3.2. Fórmules de Lewis

En aquest apartat es donaran diverses metodologies que permeten obtenir les estructures de Lewis. Moltes vegades, però, en aquest procés d'obtenció de l'estructura s'ha de procurar minimitzar la **càrrega formal** de cada àtom. És per això que, prèviament, ens cal conèixer com es comptabilitza la càrrega formal d'un àtom que forma part d'una molècula covalent.

El procediment que segueix indica com calcular de forma sistemàtica la càrrega formal d'un àtom que forma part d'una estructura de Lewis:

1. Els compten els electrons de valència de l'àtom. Aquest número coincideix amb el del grup de la taula periòdica:

I	III	IV	V	VI	VII
H	B	C	N P	O S	F Cl Br I

Número d'electrons de valència dels àtoms més representatius

2. A aquest número se li resta el nombre d'electrons que pertanyen de manera exclusiva a l'àtom. Aquest nombre es correspon amb el nombre d'electrons que té l'àtom generalment en forma de parell no compartit.
3. Al número resultat se li resta la meitat dels electrons compartits en els enllaços covalents.

La fórmula mnemotècnica pot escriure's com:

$$cf = ev - ea - \frac{ec}{2}$$

També es poden utilitzar, entre moltes altres, les fórmules alternatives següents:

$$cf = ev - ea - epc$$

$$cf = grup - 2 LP - ecov$$

on *epc* representa en nombre d'electrons de l'àtom que formen part de parells compartits, *grup* és el grup de la taula periòdica al que pertany l'element, *LP* és el nombre de parells solitaris que presenta l'àtom (en anglès es diu "Lone Pair") i *ecov* indica el número d'enllaços covalents en els que intervé l'àtom en qüestió.

El que es fa, doncs, és fer una repartició equitativa (com si s'hagués de produir una ruptura homolítica de l'enllaç) dels electrons i llavors un recompte respecte al número d'electrons inicial o de valència.

Veiem que la fórmula que permet calcular la càrrega efectiva difereix, en el seu darrer terme, en la que caldria utilitzar per calcular el nombre d'oxidació. Per calcular el nombre d'oxidació no cal repartir de forma equitativa els electrons dels enllaços sinó que cal assignar-los a l'àtom més electronegatiu.

Veiem alguns exemples de càlcul de les càrregues formals:

### Molècula de CO<sub>2</sub>:

Podem assignar a la molècula de CO<sub>2</sub> una l'estructura de Lewis següent:

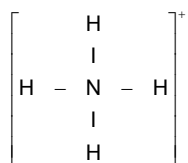


les càrregues formals del carboni ( $1s^2 2s^2 2p^2$ , del grup IV, 4 electrons de valència) i l'oxigen ( $1s^2 2s^2 2p^4$ , del grup VI, 6 electrons de valència) són:

$$cf_{\text{C}} = 4 - 0 - \frac{8}{2} = 4 - 4 = 0 \quad \text{i} \quad cf_{\text{O}} = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 6 - 6 = 0,$$

respectivament.

**Molècula de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**: L'ió amoni presenta l'estructura següent:



Les càrregues formals del nitrogen (grup V, 5 electrons de valència) i de l'hidrogen (grup I, 1 electró de valència) són, de forma respectiva:

$$cf_{\text{N}} = 5 - 0 - \frac{8}{2} = 5 - 4 = +1 \quad \text{i} \quad cf_{\text{H}} = 1 - 0 - \frac{2}{2} = 1 - 1 = 0,$$

**Molècula de SO<sub>2</sub>**: Veurem més endavant com una de les estructures de Lewis vàlides pel diòxid de sofre és la que segueix:



Els tres àtom són del grup VI i, per tant, tenen 6 electrons de valència. Les càrregues formals de cada àtom ja estan especificades. De forma respectiva a l'ordre en què els hem escrit, aquestes càrregues s'han obtingut de la forma següent:

$$cf_{\text{O}} = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0 \quad , \quad cf_{\text{S}} = 6 - 2 - \frac{6}{2} = +1 \quad \text{i} \quad cf_{\text{O}} = 6 - 6 - \frac{2}{2} = -1.$$

Es dóna a continuació un conjunt de regles útils per tal d'obtenir les estructures de Lewis:

Mètode 1:

1. Establir el número total d'electrons de valència a partir dels àtoms constituents. Si es tracta d'un anió o d'un catió, cal sumar o restar tants electrons addicionals com indica la càrrega de l'ió.
2. Distribuir els àtoms de tal manera que es dóna preferència a estructures el més simètriques possibles. Normalment, l'element més electropositiu fa el paper d'àtom central. L'hidrogen i els halògens sempre són àtoms terminals.
3. Unir els àtoms mitjançant una línia que representa un enllaç senzill. Cada enllaç senzill representa la compartició d'un parell d'electrons.
4. Disposar la resta dels electrons de 2 en 2 fins aconseguir que els àtoms perifèrics estiguin envoltats de 8 electrons (2 pel cas de l'hidrogen). La resta d'electrons cal assignar-los a l'àtom central.
5. Si l'àtom central resulta tenir menys de 8 electrons cal desplaçar parells d'electrons dels àtoms perifèrics per tal de formar dobles i triples enllaços fins que l'àtom central adquireixi la configuració de gas noble. L'hidrogen i els halògens només admeten enllaços senzills.
6. Es determina la càrrega formal sobre cada àtom.
7. Si l'àtom central té càrrega formal no nul·la i pertany al tercer període o posteriors, caldrà continuar movent parells d'electrons dels àtoms perifèrics a situacions d'enllaç fins aconseguir que la càrrega formal de l'àtom central sigui la més baixa possible (0 o 1). En cas de no poder prescindir de les càrregues formals no nul·les, és preferible que els elements més electronegatius assoleixin càrrega negativa. També es recomana que les càrregues formals de signes diferents es trobin aprop.

Mètode 2: A classe s'ha comentat la utilització de l'esquema següent:

#e <sup>-</sup> octet	
- #e <sup>-</sup> valència	
#e <sup>-</sup> a compartir	2
#e <sup>-</sup> romanents	#enllaços mínims
#e <sup>-</sup> a compartir	
- #e <sup>-</sup> romanents	
#e <sup>-</sup> compartits	
#e <sup>-</sup> valència	
- #e <sup>-</sup> compartits	
#e <sup>-</sup> parells lliures	2
#e <sup>-</sup> radicalaris	#parells lliures

on #e<sup>-</sup> octet són els electrons que farien falta per dotar de l'octet a cada àtom de forma individual (per l'hidrogen només cal comptabilitzar 2 electrons) i #e<sup>-</sup> valència és el nombre total d'electrons de què disposem i que provenen de les valències de cada àtom (en aquest cas també cal afegir o treure electrons en funció de si treballem amb un anió o un catió, respectivament).

En escriure l'estructura, aquí també cal aplicar les mateixes regles d'organització dels àtoms comentades en el primer mètode.

En aplicar aquesta regla també es procura, al final, que el número de càrregues formals totals sigui el menor possible.

**Mètode 3:** Ja s'ha vist que una de les característiques que es forcen en el mètode de Lewis consisteix en ajustar les valències atòmiques. Aquest criteri, juntament amb el de màxima simetria permet descriure un mètode alternatiu més ràpid. Es tracta de recordar sempre, per cada àtom i en funció de la seva valència més habitual, quina forma adopta en les estructures de Lewis una vegada assolix l'octet (o l'octet expandit). Es disposa, doncs d'un conjunt de fragments moleculars o "peces" que cal anar combinant (com si es tractés d'un trencaclosques) fins formar la molècula.

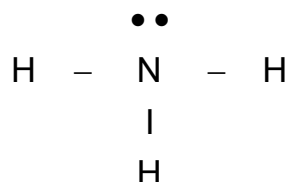
Quan no hi ha càrregues formals implicades a l'estructura, els fragments moleculars més habituals que s'obtenen són:

Element	València més habitual (enllaços o parells enllaçants)	Algunes formes habituals que no presenten càrregues formals	Parells lliures habituals	Es compleix la regla de l'octet ?
H	1	$\text{H}-$	0	Sí, a 2 electrons
B	3	$\begin{array}{c}   \\ - \text{B} - \end{array}$	0	No
C	4	$\begin{array}{c}   \\ - \text{C} - \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{C} = \\   \end{array} \quad - \text{C} \equiv$	0	Sí
N	3	$\begin{array}{c}   \\ - \bar{\text{N}} - \\   \end{array} \quad = \bar{\text{N}} - \quad \equiv \bar{\text{N}}$	1	Sí
P	3, 5	$\begin{array}{c}   \\ - \text{P} - \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{P} = \\   \end{array}$	0	Sí, però pot expandir l'octet
O	2	$\begin{array}{c} - \bar{\text{O}} - \\ = \bar{\text{O}} \end{array}$	2	Sí
S	2, 4 ó 6	$\begin{array}{c}   \\ - \bar{\text{S}} - \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{S} - \\   \end{array} / \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{S} - \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{S} - \\   \end{array}$ $\begin{array}{c}   \\ - \bar{\text{S}} \equiv \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ \equiv \text{S} - \\   \end{array}$	0 ó 1	L'expandeix a 10 o 12 electrons
X halògen	1	$\begin{array}{c}   \\ \bar{\text{X}} - \\   \end{array} \quad \begin{array}{c}   \\ - \text{X} = \\   \end{array}$	0	Sí, però es pot expandir l'octet

on s'ha considerat que, a partir dels elements del tercer període (P, S, Cl, ...) l'octet es pot expandir.

Una vegada s'ha obtingut una estructura de Lewis, es pot fer l'avaluació del **nombre d'oxidació** de l'àtom (que no és el mateix que la valència): es compten els seus electrons, tot considerant que els compromesos en un enllaç pertanyen íntegrament a l'àtom més electronegatiu. Restant del nombre d'electrons de valència s'obté en nombre d'oxidació.

Per exemple, pel  $\text{NH}_3$ :



el nombre d'oxidació del N és  $8-5=+3$ .

Altres exemples d'estructures de Lewis:

- $\text{CO}_2$ . C:  $1s^2 2s^2 2p^2$  amb 4 electrons de valència. O:  $1s^2 2s^2 2p^4$  amb 6 electrons de valència. Electrons de valència totals:  $4+2 \times 6=4+12=16=8$  parelles d'electrons. Per criteris de simetria, escollim el carboni com a àtom central. L'estructura inicial és  $\text{III} \text{O} - \text{C} - \text{OIII}$  i per completar les valències (carreges formals nul·les) adopta la forma definitiva:  $\text{II} \text{O} = \text{C} = \text{OII}$ . Es distingeixen clarament els electrons que formen parells no compartits (propis d'un àtom) i els de parells compartits o d'enllaç.
- $\text{NH}_4^+$ . Els electrons de valència són 5 pel N, 1 per cada H i 1 que cal restar en tractar-se d'un catió monovalent. El nombre total d'electrons de valència són  $5+4 \times 1-1=8=4$  parelles. Per simetria, el N ocuparà la situació central. Els 4 hidrògens formaran la perifèria establint un únic enllaç covalent senzill amb el N. Finalment, la càrrega formal del nitrogen serà de  $5-(0+8/2)=5-4=+1$ .
- $\text{SO}_2$ . Aquesta molècula presenta càrregues formals.

Es proposa obtenir les estructures de Lewis dels compostos següents:



Es pot veure fàcilment que *forçar una càrrega formal nul·la per a un àtom determinat és equivalent a obtenir una valència preestablerta per aquest.*

El nombre de parelles d'electrons compartits entre dos àtoms s'anomena **ordre d'enllaç**. Veiem-ne alguns exemples:

Molècula	Parells d'electrons	Estructura parcial	Estructura de Lewis	Ordre d'enllaç	Energia de dissociació (Kcal/mol)
N <sub>2</sub>	10/2 = 5	II N - N II	I N ≡ N I	3	226
O <sub>2</sub>	12/2 = 6	II O - O III	II O = O II	2	119
F <sub>2</sub>	14/2 = 7	III F - F III	III F - F III	1	37

Es defineix com a **valència** d'un element al nombre de parells d'electrons compartits amb altres àtoms.

Per exemple:

Molècula	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Valències	3	2	1	1	1(H) 2(O)	2(O) 4(C)

Ja es veu que hi ha una certa relació entre valència i ordre d'enllaç, però no es tracta del mateix concepte.



### 5.3.3. Ressonància entre formes canòniques

Podem considerar les estructures de Lewis de l'anió carbonat:  $\text{CO}_3^{2-}$ . El nombre d'electrons és  $4(\text{C})+3\times 6(\text{O})+2(\text{anió})=4+18+2=24=12$  parelles. A classe hem vist que hi ha una estructura de Lewis que és simètrica però presenta 4 càrregues formals. També hi ha una segona estructura que només presenta 2 càrregues formals. Aquesta darrera semblaria la més plausible, però en aquest cas el carboni presenta un enllaç doble i dos de senzills.

Per anàlisi de difracció de raigs X, se sap que, realment, els tres enllaços són equivalents i que els angles d'enllaç són tots de  $120^\circ$ .

En la teoria de Lewis, es justifica això en parlar de les **estructures ressonants**. En aquest cas n'hi ha 3. Aquestes estructures són idèntiques a la que presenta un doble enllaç, però cada vegada aquest es troba en un lloc diferent. S'admet que l'estructura molecular real és una combinació lineal de les tres (una mitjana de les 3). Aquesta combinació lineal s'anomena **híbrid de ressonància**. La funció d'ona d'un híbrid de ressonància és la funció d'ona real, la qual es pot expressar com una superposició ponderada de les funcions d'ona de cada híbrid. Pel cas general que contempla la superposició de  $n$  formes ressonants, s'obté la funció d'ona normalitzada:

$$\Psi = N(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n)$$

on els coeficients  $c_i$  actuen a mode de pesos (factors de ponderació). Aquesta funció és una combinació lineal de **formes canòniques**.

L'ió carbonat no es pot explicar per cap de les tres estructures ressonants, sinó a través de l'híbrid. A través de les formes ressonants, un parell electrònic de l'oxigen tant pot fer el paper de parell lliure com de parell enllaçant.

La ressonància és un **concepte** i no un **fenomen**.

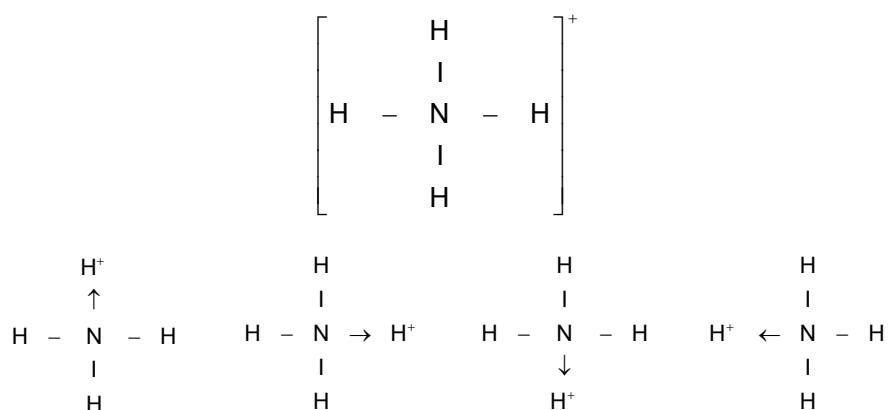
En realitat, a la molècula es dona una distribució de càrrega electrònica simètrica que no s'ajusta a cap estructura ressonant asimètrica. Per altra banda, la primera estructura ressonant de la que s'ha parlat, tampoc descriu bé l'híbrid per dues raons bàsiques:

- la molècula real no presenta càrregues atòmiques netes sinó petites acumulacions de càrrega que generen moments dipolars d'enllaç. La càrrega formal sobre cada oxigen és de  $-2/3$ . L'ió no té moment dipolar total.
- la distància d'enllaç C-O no és tan gran com la corresponent a un enllaç senzill. La distància és de 131 pm. L'ordre d'enllaç és de  $1+1/3=4/3$ . Cada àtom d'oxigen té un parell d'electrons que té un caràcter enllaçant al 33% mentre que el 66% del seu caràcter és no-enllaçant. Les distàncies d'enllaç C-O per enllaç senzill, ressonant i doble són (en pm) 143, 131 i 121 i els trobem a les espècies  $\text{H}_3\text{COH}$ ,  $\text{CO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{CO}$ , respectivament.

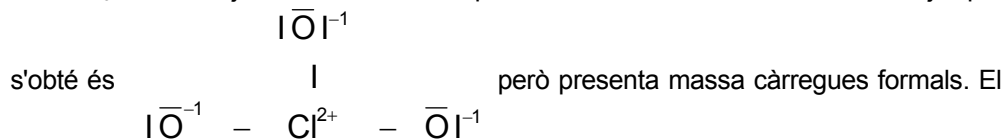
El concepte de ressonància es fa necessari per les pròpies mancances del model de Lewis.

Tenim exemples similars a les molècules de

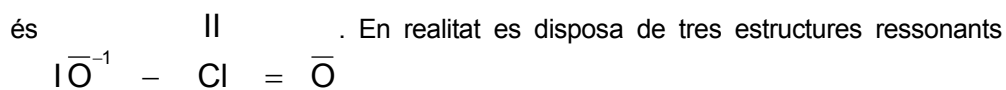
- Benzè. Les formes ressonants són les conegudes estructures de Kekulé.
- $\text{NH}_4^+$ . Amb  $5+4-1=8=4$  parells d'electrons. La càrrega positiva es troba sobre el N. Hi ha un **enllaç covalent datiu** o **coordinat**. Se sol representar amb una sola estructura però de fet en son 4 on cada parell datiu del N s'ofereix a un protó diferent. Hi ha un estructura on es considera que l'electró ha estat perdut pel nitrogen i quatre més on cada hidrogen pren un electró pel mecanisme de l'enllaç datiu. En els quatre darrers casos es considera, doncs que l'electró perdut era el d'un protó. Aquesta idea potser és la més escaient donada l'electronegativitat del nitrogen. De totes maneres, experimentalment es veu que els quatre enllaços són equivalents. A sota es mostren l'estructura amb què se sol representar la molècula i les 4 que en són les formes ressonants:



- Al ió clorat (V),  $\text{ClO}_3^-$  li succeeix quelcom similar. També es dóna una equivalència en la funcionalitat dels enllaços que s'ha corroborat experimentalment. En aquest cas també disposem de tres estructures ressonants.
- Pel  $\text{ClO}_3^-$  hi ha en joc  $7+3 \times 6+1=26=13$  parells d'electrons. L'estructura intermitja que



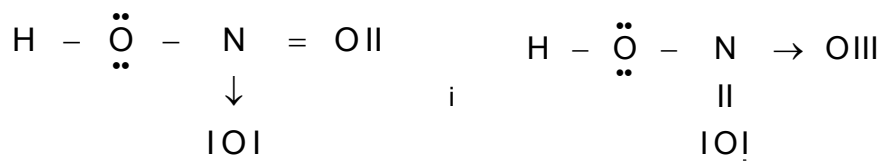
clor, en poder expandir l'octet pot reduir la seva càrrega formal i l'estructura resultant



com aquesta on, en cadascuna, la càrrega formal negativa (i l'enllaç senzill) s'ubiquen en un oxigen diferent.

- $\text{HNO}_3$ . Si bé podem obtenir l'estructura
 
$$\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} - \text{N}^+ = \text{O} \text{II}$$

$$\text{I} \overline{\text{O}} \text{I}^-$$
 , aquesta presenta massa càrregues formals. És millor considerar les dues estructures ressonants següents (s'evita caure en l'error d'assignar un octet expandit a aquest àtom):



- Pel cas del ió nitrat,  $\text{NO}_3^-$ , l'aplicació del Mètode 2 descrit més amunt permet arribar a  $\text{IOI}$

l'estructura intermitja següent:  $\text{IO}^{-1} - \text{N}^+ = \text{O}^{-1}$ , la qual presenta massa

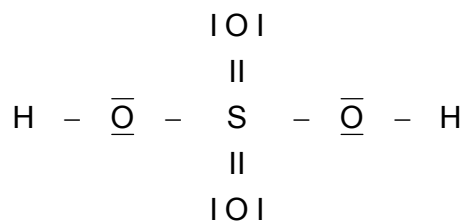
càrregues formals. Per tal de reduir-les, en no poden expandir l'octet del nitrogen cal recórrer a la noció de l'enllaç covalent datiu. Ara, l'estructura canònica acceptada és  $\text{IOI}$

$\text{IO}^{-1} - \text{N} \rightarrow \text{OI}$ . Així doncs, l'estructura de Lewis presenta varies formes

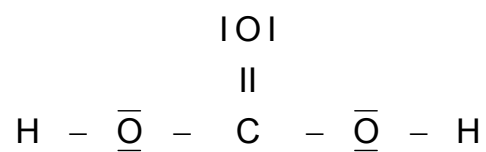
ressonants. També es dóna una equivalència experimental d'enllaços que queda reflectida en l'estructura de l'híbrid de ressonància: es confirma que els tres enllaços són iguals (igual longitud, igual fortalesa).

No tenen ressonància (almenys formalment) les molècules de:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Es pot arribar a escriure una estructura sense càrregues formals:



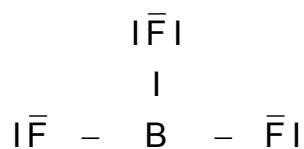
- $\text{H}_2\text{CO}_3$ : no hi ha parells d'electrons deslocalitzats. La distribució electrònica real ja està ben representada per l'estructura que segueix:



### 5.3.4. Octets incomplets i expandits

Hi ha molècules en les que els àtoms constituents no poden arribar a estar envoltats de justament 8 electrons. Els exemples típics són el  $\text{BF}_3$  i el  $\text{SF}_4$ . Veiem alguns exemples:

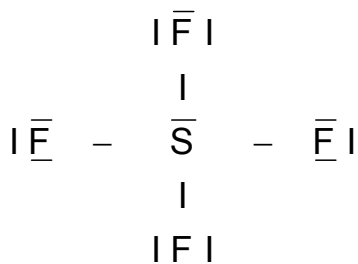
1) Pel cas del  $\text{BF}_3$  tenim un àtom amb l'**octet incomplet**. Disposem de  $3+3\times 7=3+21=24=12$  parells d'electrons. La forma més simètrica de repartir els àtoms consisteix en què cada àtom de F perifèric tingui 3 parells d'electrons no compartits i un parell compartit amb el B:



En aquest cas el B només queda envoltat de 6 electrons. Acceptem aquesta estructura perquè la majoria dels àtoms adopten l'octet i, alhora, el que no ho fa és l'àtom més electropositiu.

2) Un altre exemple d'octet incomplet el trobem en el cas que hi ha un nombre total d'electrons senar. Veiem el cas del NO: tenim  $5+6=11$  electrons, o sia, 5 parells d'electrons i un altre d'addicional. L'oxigen s'envolta de 2 parells d'enllaç i de 2 parells no compartits. El nitrogen acaba tenint 2 parells d'enllaç, un parell compartit i un electró desaparellat:  $\bullet \text{N} = \text{O} \text{II}$ . La molècula és un **radical**. L'element més electropositiu no posseeix l'octet sinó una capa oberta d'electrons.

3) Pel cas del  $\text{SF}_4$  tenim un àtom amb l'**octet expandit**. Disposem de  $6+4\times 7=6+28=34=17$  parells d'electrons. La forma més simètrica consisteix en què cada àtom de F perifèric tingui 3 parells no compartits i un parell compartit amb el S:



En aquest cas el S s'envolta de 4 parells d'enllaç i d'un parell no compartit. Formalment se li assignen 10 electrons. Això és possible perquè **els àtoms del tercer període o superiors tenen orbitals d buits**. Els electrons addicionals s'ubiquen en dits orbitals.

4) També podem fer el mateix raonament amb el  $\text{SF}_6$  (12 electrons assignats al S) i el  $\text{PF}_5$  (10 electrons en el P). També aquí es força que la majoria d'àtoms electronegatius assoleixin l'octet.

5) Hi ha casos on sorgeix l'ambigüitat. Per exemple, pel cas de la molècula de  $\text{SO}_2$ , es disposa de  $6+2\times 6=6+12=18=9$  parells d'electrons. Si bé pot quedar clar que l'àtom de S ocuparà la posició central (això no té perquè ser sempre així!), disposem de diverses opcions de repartiment de les 9 parelles. Hi ha casos on els àtoms queden formalment carregats:



S'escull, però com a fórmula estructural la que presenta un octet expandit:  $\text{II O} = \text{I S} = \text{O II}$  tot i que les dues formes donades més amunt no són incorrectes i hi ha autors que consideren la tercera com a falsa. Normalment, però, es pren sempre el criteri d'escollir les estructures que minimitzen la presència de càrregues formals.

6) Podem parlar també del cas del CO. A l'estructura  $\text{C}=\text{O}$  s'assoleix només un octet, mentre que l'estructura  $\text{C}\equiv\text{O}$  és preferible perquè es veuen dos octets. La darrera estructura és isoelectrònica amb la del  $\text{N}_2$ :  $\text{N}\equiv\text{N}$ .

### 5.3.5. Mancances del mètode de Lewis

L'èxit del model es troba en la seva senzillesa. Però la naturalesa és complexa i és per això que el mètode té mancances:

- Una mateixa molècula pot representar-se de moltes maneres diferents (ressonància) totes elles igual de correctes a nivell teòric. Experimentalment poden ser formes no correctes.
- S'estableix una classificació d'enllaços molt clara entre iònics, covalents i covalents coordinats. En realitat, aquests tipus d'enllaç no estableixen una frontera nítida entre ells.
- No permet el càlcul de l'energia d'enllaç.
- No prediu la forma geomètrica molecular i, per tant, no prediu el moment dipolar que aquesta pugui tenir. Estrictament, les representacions de Lewis són planes.

Hem de tenir sempre present que el fet d'escriure una fórmula de Lewis no estableix l'estructura molecular. Per començar, les estructures de Lewis són planes i les molècules no sempre ho són. Per altra banda, només un càlcul teòric o un experiment permetrà determinar l'estructura molecular real. Una vegada es disposa d'aquesta informació, és el moment de veure si les estructures de Lewis s'ajusten a la realitat, és a dir, comprovar quins aspectes (ordres d'enllaç, distàncies i angles d'enllaç, repartició de càrregues sobre els àtoms, simetria molecular, ressonància, ...) explica bé el mètode i quins no.

## 5.4. El mètode VSEPR

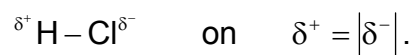
Descriurem un mètode d'establiment de l'estructura molecular que és més sofisticat que el de Lewis. De fet, aquesta nova tècnica, si bé és senzilla, permet predir amb força expectatives d'èxit quina serà la geometria tridimensional d'una molècula.

### 5.4.1. Geometria de les molècules

Aprofitem per estudiar el concepte de **moment dipolar**.

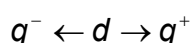
La disposició geomètrica dels enllaços i les electronegativitats dels àtoms determinen les distribucions de càrrega a la molècula. En conseqüència, determinen el **moment dipolar molecular** i els **moments dipolars d'enllaç**.

Per exemple, atesa la diferent electronegativitat dels àtoms de H i de Cl, podem dir que a la molècula de HCl s'estableix el desequilibri de càrregues següent:



Dues càrregues iguals en valor absolut i de signe oposat, separades una distància  $d$  (en aquest cas la distància d'enllaç) defineixen un dipol que es pot descriure quantitativament mitjançant el moment dipolar.

Si el model del moment dipolar el reduïm a l'esquema de dues càrregues iguals però de diferent signe separades una distància  $d$ :



el moment dipolar és

$$\vec{\mu} = q\vec{d}$$

el mòdul del qual és

$$\mu = |\vec{\mu}| = qd$$

En el sistema internacional aquest mòdul es mesura en C·m. A la pràctica, es defineix el Debye (D) com  $10^{-18}$  uee·cm. En ser  $1\text{C}=3\cdot 10^9$  uee es té que

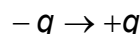
$$1\text{D} = 3.333\cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Molècula	Mòdul del moment dipolar / $10^{-30}$ Cm
HF	6.36
HCl	3.43
HBr	2.63
H <sub>2</sub> O	6.17
CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub>	0

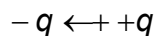
Moments dipolars d'algunes molècules senzilles



En aquest text es pren en conveni de representar el vector moment dipolar dirigit cap a la càrrega positiva:

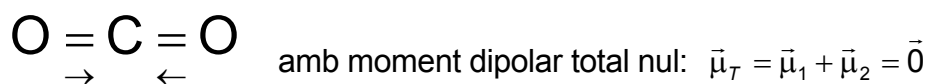


encara que en molts llibres es pot veure un esquema diferent:



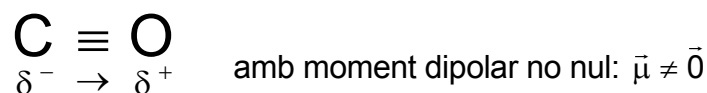
Totes les molècules diatòmiques homonuclears són apolars i totes les heteronuclears són polars. Per les poliatòmiques, la geometria molecular pot forçar que el moment dipolar total sigui nul, tot i que es donin **moments dipolars d'enllaç**.

És el cas del CO<sub>2</sub>:



Les molècules del tipus AX<sub>2</sub> poden ser o no polars en funció de la seva geometria. Per l'aigua (moment dipolar no nul) o el CO<sub>2</sub> (moment dipolar nul) tenim una estructures diferents que expliquen els moments dipolars respectius.

La molècula de CO és un cas especial d'orientació del vector. El vector moment dipolar no segueix la pauta estàndard:



Aquesta particularitat del CO és justificable: en el cas de l'avaluació del moment dipolar molecular, no només és important saber quin àtom queda carregat elèctricament i de quin signe, sinó que també és important tenir en compte que la càrrega de la que parlem no és mai una càrrega puntual. El fet que aquesta càrrega estigui repartida per l'espai a través d'un núvol (orbital molecular) confereix a la magnitud vectorial moment dipolar característiques especials. Estrictament parlant, el moment dipolar no és un reflex directe de quines són les càrregues formals de cada àtom, sinó de quin és el comportament global o la resposta de la molècula (núvols electrònics més nuclis) enfront d'un camp elèctric. Pel cas de la molècula de CO, la resposta (orientació en l'espai) d'aquesta molècula enfront del camp elèctric fa que haguem de considerar **formalment** la distribució de càrregues enunciada més amunt. De fet, però, un càlcul precís mostra que les càrregues formals de cada àtom estan d'acord amb la diferència d'electronegativitats que presenten. El problema de fons és el següent: les càrregues atòmiques no són un observable, mentre que el moment dipolar sí que o és.

La molècula de BF<sub>3</sub> és plana i simètrica, i això està en consonància amb el fet que el seu moment dipolar és nul.

La simetria molecular juga un paper cabdal en l'estructura, comportament, propietats, reactivitat, ... de les molècules. Per exemple, la simetria és la responsable de les diferències que hi ha entre el metà (moment dipolar nul) i el seu derivat monofluorat (moment dipolar no nul), o, millor encara, entre el CO<sub>2</sub> i l'aigua.

Una manera de definir el percentatge de caràcter iònic d'un enllaç és

$$\%c.i. = \frac{\mu_{real}}{\mu_{ideal}} 100$$

on el moment dipolar real és  $\mu_{real} = \delta d$  i el moment dipolar ideal és el que correspon a un dipol que presenta la mateixa separació entre pols de càrrega  $e$ ,  $\mu_{ideal} = ed$ . En el fons, el que s'està fent és establir el quocient que hi ha entre les càrregues i el percentatge de caràcter iònic és

$$\%c.i. = \frac{\delta}{e} 100$$

### 5.4.2. Mètode VSEPR

Aquest mètode està basat en els conceptes elementals de Lewis. Permet predir (sense gaire errors) la geometria molecular. Les sigles es corresponen amb el nom de

VSEPR: *Valence Shell Electron Pair Repulsion*

que es podria traduir al català com quelcom semblant a

RPECV: Repulsió de parells d'electrons de la capa de valència.

És un mètode descrit el 1940 per N.V. Sidgwick i H.M. Powell (*Proc.Roy.Soc. A176* (1940) 153) i fou ampliat el 1957 per R.J. Gillespie (veure les lectures addicionals d'aquesta lliçó) i R.S. Nyholm.

El mètode VSEPR no estableix la geometria molecular, intenta predir-la.

*El mètode VSEPR es fonamenta en la suposició que la forma geomètrica de les molècules s'origina per la repulsió que s'estableix entre els parells electrònics de la capa de valència de l'àtom central.*

La disposició espacial que adopten els parells electrònics és la que assegura una major estabilitat molecular, és a dir, aquella per la qual la repulsió entre els electrons sigui mínima. Això vol dir que el mètode procura maximitzar la distància entre els parells electrònics.

El mètode parteix dels diagrames de Lewis, però ja afegeix una component tridimensional.

Respecte l'àtom central del compost es defineixen:

- SN (steric number): El **nombre estèric**. El nombre de parells d'electrons que es troben en la capa de valència de l'àtom central. Aquest paràmetre és el principal condicionador de la forma geomètrica que adoptarà la molècula.
- LP (lone pairs): **Parells solitaris** o **parells localitzats** sobre l'àtom central. És el nombre de parells electrònics localitzats no compartits per l'àtom central.

Es compleix que

$$\mathbf{SN = LP + \text{nombre de parells electrònics d'enllaç}}$$

Així doncs, sabent SN i LP coneixem tots els grups de tipus d'electrons de valència que hi ha.

Passes a seguir per predir la geometria molecular amb el mètode VSEPR:

1. Escriure l'estructura de Lewis i determinar els valors de SN i LP que té l'àtom central. Es considera que *els enllaços dobles i triples contribueixen amb un sol parell d'enllaç*. Això es fa perquè, tal i com es veurà, només interessa conèixer en quantes i quines direccions de l'espai hi ha enllaços o parells electrònics lliures.
2. Els parells electrònics es reparteixen al voltant de l'àtom central de manera que s'estableixen les característiques estructurals indicades a la taula següent:

SN	LP	Disposició espacial dels àtoms	Angle d'enllaç ideal	Exemples
2		lineal	180°	BeH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , HCN
3		plana trigonal	120°	BF <sub>3</sub>
4		tetraèdrica	109.5°	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
5	0	bipiràmide triangular	90° i 120°	PCl <sub>5</sub>
5	1	sella de muntar		SF <sub>4</sub>
5	2	forma de T	90°	ClF <sub>3</sub>
5	3	lineal	180°	XeF <sub>2</sub>
6	0	octaèdrica	90°	SF <sub>6</sub>
6	1	piràmide quadrada	90°	IF <sub>5</sub>
6	2	plana quadrada	90°	XeF <sub>4</sub>

3. Els parells solitaris es distribueixen segons aquestes geometries de manera que les repulsions siguin com més petites millor.

Exemples:

Molècula o fragment	Parells d'electrons	SN	LP	Estructura	Angles experimentals
BeH <sub>2</sub>	(2+2×1)/2=2	2	0	lineal	180°
H <sub>2</sub> O	(6+2×1)/2=4	4	2	tetraèdrica	104.5°
CH <sub>4</sub>	(4+4×1)/2=4	4	0	tetraèdrica	109.5°
NH <sub>3</sub>	(5+3×1)/2=4	4	1	tetraèdrica	107.2°
BF <sub>3</sub>	(3+3×7)/2=12	3	0	plana trigonal	120°
=CH <sub>2</sub>	(4+2×1)/2=3	3	1	plana trigonal	<120°
CO <sub>2</sub>	(4+2×6)/2=8	2	0	lineal	180°
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>		3(C)	0(C)	plana trigonal	120°
HC≡CH		2(C)	0(C)	lineal	180°

Pel cas del CO<sub>2</sub> s'ha tingut en compte que cada enllaç doble es correspon amb un sol parell d'enllaç.

Hi ha 3 tipus de repulsions no equivalents entre elles:

- $R_{pe-pe}$ : Repulsions parell enllaçant – parell enllaçant
- $R_{pe-ps}$ : Repulsions parell enllaçant – parell solitari.
- $R_{ps-ps}$ : Repulsions parell solitari – parell solitari.

Això es posa clarament de manifest en el cas de l'aigua. És per això que l'angle observat (angle HOH) no és 109.5° (estructura tetraèdrica perfecta) sinó de

104.5° per l'enllaç HOH i de 114° respecte les direccions dels parells solitaris. Les repulsions són més grans quan més intervenció hi hagi de parells solitaris:

$$R_{pe-pe} < R_{pe-ps} < R_{ps-ps}$$

Ja es veu en el cas de l'aigua o del CH<sub>2</sub> que, si hi ha parells solitaris, els parells enllaçants tenen tendència a acostar-se més per tal de separar els parells solitaris entre ells o dels altres parells enllaçants. Per altra banda, els parells enllaçants poden estar atrets pels àtoms exteriors i així es minimitza la seva repulsió mútua.

Es pot veure com el cas que pot presentar més problemes és el que presenta un número estèric igual a 5. Per les estructures amb aquest número igual a 2, 3, 4 i 6, la repartició espacial dels parells d'electrons és quasi sempre simètrica i equivalent. El dubte o l'asimetria parcial apareix en el cas de tenir un número estèric igual a 5.

Pel cas SN=5, els parells solitaris es situen preferentment a la regió equatorial perquè així queden el més allunyats possible. En són exemples típics les molècules de XeF<sub>2</sub> i ClF<sub>3</sub>. Es recomana la lectura de l'article de Anna G. McKenna i Jack F. McKenna: "*Teaching VSEPR theory. The Dilemma of Five-Coordination*". *J. Chem. Educ.* **61** (1984) 771, el qual tracta sobre aquests aspectes.

### 5.4.3. Limitacions del mètode VSEPR

Segueixen algunes limitacions del mètode:

- Pot donar resultats dolents quan hi ha metalls de transició involucrats. Exemples típics són:
  - El  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  (SN=4,LP=0) on l'angle FCrF és de  $111.9^\circ$  i l'angle OCrO és de  $107.8^\circ$ .
  - Per la molècula de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  l'angle (HO)-C=O és més gran de  $120^\circ$ .
- Molècules amb electrons desaparellats com ions o radicals.
- Les molècules  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrX}_2$  i  $\text{BaX}_2$  es prediuen com a lineals i, en realitat, són angulars.
- El  $\text{BeF}_2$  és angular, però el  $\text{BeH}_2$  és lineal.
- Compostos dels elements més pesants dels grups V i VIA. Hi ha desviacions molt grans respecte l'angle predit de  $109.5^\circ$ . Els exemples de l'àcid sulfhídric, el selenhídric, la fosfina i l'arsina (angles propers a  $90^\circ$ ) es poden veure a la taula següent:

Molècula	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{F}_2\text{O}$	$\text{SCl}_2$	$\text{NF}_3$	$\text{PCl}_3$	$\text{SF}_2$	$\text{PF}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$
Angle (graus)	107.3	104.5	102.7	102.7	102.3	100.3	98.0	97.7	93.3	92.2	91.8	91.0
$\Delta\chi$ (Pauling)	0.9	1.4	-0.5	-0.4	-1.0	-0.9	-1.4	-1.9	-0.9	0.5	0.02	0.35

A la taula, s'han ordenat les molècules en ordre decreixent de l'angle interatòmic. S'aprecia una major desviació respecte l'angle ideal tetraèdric en funció de la major grandària de l'àtom central respecte als àtoms perifèrics.

També hi ha autors que raonen algunes de les discrepàncies del darrer punt a partir de considerar la diferent electronegativitat dels àtoms que estan involucrats en l'enllaç.

Podem considerar la taula d'electronegativitats de Pauling següent:

H 2.1	N 3.0	O 3.5	F 4.0
	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0
	As 2.12	Se 2.45	

Electronegativitats de Pauling

A la taula de més amunt també s'han tabulat les diferència d'electronegativitat entre l'àtom central i un dels perifèrics. En angles XAX s'observa que si X és un elements electronegatiu, o sia, si l'àtom central ho és poc, hi ha tendència a que l'angle sigui menor. L'àtom X suporta i agraeix una major distribució de càrrega al seu voltant. En aquests casos l'enllaç està polaritzat de tal manera que per X altament electronegatiu el parell té un caràcter fort de parell enllaçant.

- L'enllaç està molt polaritzat així:  $A \leftarrow X$ , quan  $\chi_A < \chi_X$ . Aquesta disposició provoca la presència d'angles petits.
- L'enllaç està molt polaritzat així:  $A \rightarrow X$ , quan  $\chi_A > \chi_X$  i la situació és més semblant a la d'un parell solitari. Apareixen angles grans.
- L'enllaç no està polaritzat quan  $\chi_A = \chi_X$ .

El mètode VSEPR és un model que elimina una de les principals mancances del mètode de Lewis: la possibilitat d'assignar una forma geomètrica a les molècules. Però el nou mètode, en ser també senzill, presenta una aplicabilitat limitada. Només el tractament mecanoquàntic del sistema molecular pot informar des d'un punt de vista teòric de les propietats moleculars.

Per determinar de forma rigorosa la geometria molecular cal passar per la resolució de l'equació d'Schrödinger o efectuar un experiment.

El mètode VSEPR només té en compte els electrons que hi ha al voltant de l'àtom central. En alguns casos els electrons dels àtoms perifèrics poden ser rellevants en el moment de decidir l'estructura geomètrica de la molècula.