

# CAPÍTULO 1

## Enlace Químico

Sabemos que la materia está formada por átomos, pero ¿Cómo se encuentran unidos esos átomos en las distintas sustancias?

Para responder esta pregunta comenzaremos estudiando la estructura de los metales, que se trata de sustancias sencillas por ser elementos, es decir están constituidos por un solo tipo de átomos, y luego analizaremos las estructuras de sustancias compuestas en las que tendremos la oportunidad de estudiar los enlaces iónicos y covalentes.

### Enlace metálico

#### Estructura y propiedades generales de los metales

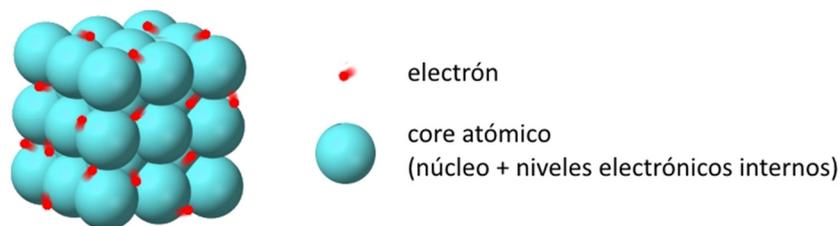
Los metales (Figura 1.1) en general están formados por un solo tipo de átomos que forman una estructura tridimensional cristalina, es decir ordenada y repetitiva.



Figura 1.1. Diferentes metales y su ordenamiento atómico.

El **enlace metálico** constituye la estructura que mantiene unidos a los átomos del metal en una porción del mismo. En ésta los “*core*” o corazones de los átomos, formados por los núcleos

y los niveles electrónicos internos, generan la estructura cristalina tridimensional mientras que los electrones del último nivel se encuentran deslocalizados formando una especie de nube que rodea la anterior (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Estructura de un metal.

Esta disposición de los electrones les permite desplazarse ante la aplicación de un potencial eléctrico, lo que explica la capacidad de los metales para conducir la corriente eléctrica.

Entre las propiedades que podemos atribuirle a los metales, las más destacadas son las siguientes:

- Tienen puntos de fusión y ebullición relativamente altos
- Se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente
- Conducen el calor y la corriente eléctrica
- Son maleables y dúctiles

La **maleabilidad** es la capacidad de una sustancia para formar láminas, mientras que la **ductilidad** es la capacidad que tiene para formar hilos. Veremos más adelante que esta capacidad de deformarse, que los diferencia de otros tipos de sustancias, también es consecuencia de su estructura.

## Enlaces iónico y covalente

Abordaremos ahora el estudio de la estructura de sustancias compuestas, para esto tendremos que considerar en primer lugar la **regla del octeto** que establece que los átomos cuando se combinan o forman iones tratan de llegar a tener 8 electrones en su último nivel, o más correctamente adquirir una configuración electrónica similar a la del gas noble más cercano en la tabla periódica. Esto sucede porque esa configuración, de nivel electrónico completo, es muy estable desde el punto de vista energético. Esto justifica la baja reactividad de los gases nobles, que al tener su último nivel energético completo no requieren combinarse con otro elemento para alcanzar un estado energéticamente estable.

Otro concepto que debemos tener en cuenta es la definición de **electronegatividad**, que puede definirse como la capacidad de un átomo para atraer los electrones de un enlace químico. Ésta es una propiedad periódica que aumenta hacia la derecha en los períodos y hacia arriba en los grupos de la tabla periódica.

Por lo visto anteriormente cuando se forma un enlace y dependiendo de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo formen, existirán dos posibilidades:

- que la diferencia de electronegatividad entre los átomos sea suficientemente grande como para que el más electronegativo atraiga con tal intensidad los electrones, de forma que logre arrancarlos del último nivel al átomo menos electronegativo.
- que la diferencia de electronegatividad entre los átomos sea relativamente baja o nula, en cuyo caso ninguno de los átomos logrará quedarse con los electrones del otro y por lo tanto se formará un enlace en el que se compartirán los electrones del mismo.

Dependiendo de cuál de estas dos posibilidades tengamos, las sustancias tendrán estructuras y propiedades completamente diferentes.

Es importante resaltar que en todos los casos, los electrones involucrados en las uniones químicas, son los electrones del último nivel electrónico de un átomo, habitualmente llamados **electrones de valencia**.

## Enlace iónico

El enlace iónico es el tipo de unión que se forma cuando hay gran diferencia de electronegatividad entre los átomos, suficiente como para que el más electronegativo se quede con los electrones de valencia del otro, pasando a formar un ion con carga negativa (anión), transformando al otro átomo en un catión, lo que da origen a su nombre. Este tipo de enlace también suele llamarse electrovalente, ya que es la fuerza electrostática la responsable del mantenimiento de su estructura.

En la Figura 1.3 se puede ver como el sodio pierde su electrón  $3S^1$  (su último nivel de energía) a expensas del flúor mucho más electronegativo. También se puede observar que esto le permite al flúor completar su nivel energético más externo (nivel 2) con ocho electrones, cumpliéndose la regla del octeto. El flúor queda con 8 electrones en su último nivel (asemejándose al Neón) y el sodio con los ocho electrones del nivel inferior (adoptando la configuración electrónica del Neón).

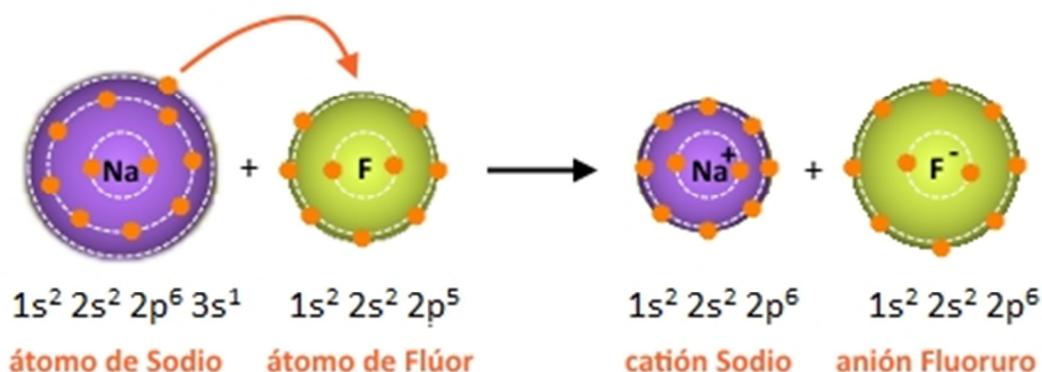


Figura 1.3. Esquema de la formación del enlace iónico o electrovalente.

Si la cantidad de electrones que los dos átomos necesitaran perder o ganar para cumplir la regla del octeto no fuese la misma, deberían combinarse una relación de átomos de cada elemento que asegurara que la cantidades de electrones que un elemento necesita puedan ser aportados por el otro, por ejemplo en la formación de  $\text{Na}_2\text{S}$ , donde cada átomo de azufre necesita dos electrones para llegar a tener 8 y cada átomo de sodio tiene solamente un electrón en su último nivel, por lo que se necesitarán dos átomos de sodio por cada átomo de azufre.

## Estructuras de Lewis de compuestos iónicos

En química es habitual utilizar **modelos**, éstos constituyen una representación simplificada de la realidad para entender o poder predecir el comportamiento de las sustancias. Dado que es muy difícil representar la realidad con un solo modelo, es necesario para explicar o representar un mismo fenómeno utilizar más de uno, y es usual que éstos vayan evolucionando de forma que consecuentemente vaya mejorando el nivel de aproximación a la realidad. Un ejemplo de ello son los modelos atómicos de Thomson (1904), Bohr-Rutherford (1913), Lewis (1916) y Schrödinger (1924).

Para estudiar las uniones químicas haremos uso del modelo de electrón-punto propuesto por Gilbert N. Lewis.

En este modelo, se representan los átomos por medio del símbolo químico del elemento y se colocan alrededor, solamente los electrones presentes en el último nivel de los átomos neutros. Para que la representación sea más ordenada se coloca un máximo de dos electrones por lado, como se muestra en la Figura 1.4. Se puede observar que el sodio le ha cedido el electrón al flúor, por lo que queda como catión  $\text{Na}^+$ , mientras que el flúor aceptó el electrón del sodio, completando de esta forma su octeto y formándose el anión fluoruro  $\text{F}^-$ .

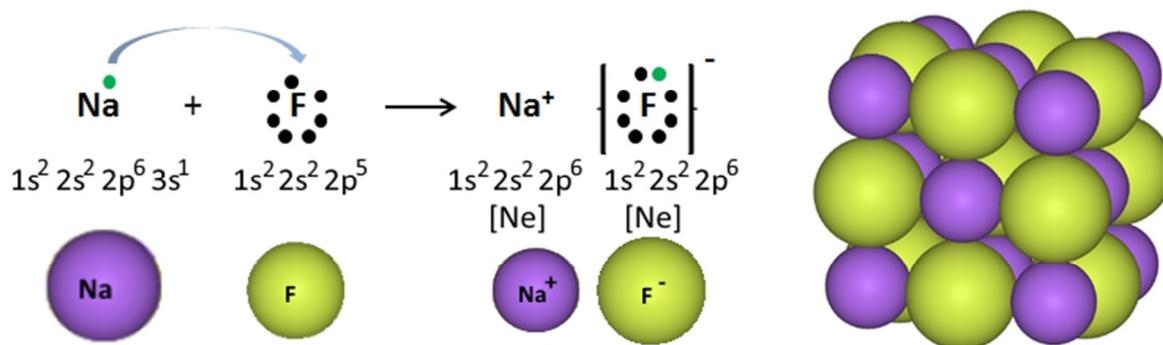


Figura 1.4. Representación del modelo de Lewis. Estructura tridimensional del NaF.

## Estructura de los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos son aquellos en los que encontramos la unión iónica. Su estructura, al igual que los metales es cristalina, pero en este caso tendremos un ordenamiento tridimensional de aniones y cationes, como puede observarse a la derecha en la Figura 1.4. Puede apreciarse que es imposible identificar una molécula de NaF en particular. Por este motivo cuando nos referimos a compuestos iónicos, en lugar de hablar de “peso molecular” sería más correcto hablar de “peso fórmula” que sería la masa de un mol de los átomos representados en la fórmula del compuesto, sin embargo es habitual que por simplicidad al referirnos a este tipo de compuestos hagamos referencia a los términos molécula o peso molecular.

Dependiendo del compuesto, las estructuras cristalinas pueden ser diferentes como se puede ver en la Figura 1.5, lo que sumado a otros factores condicionará la forma de los cristales de la sustancia.

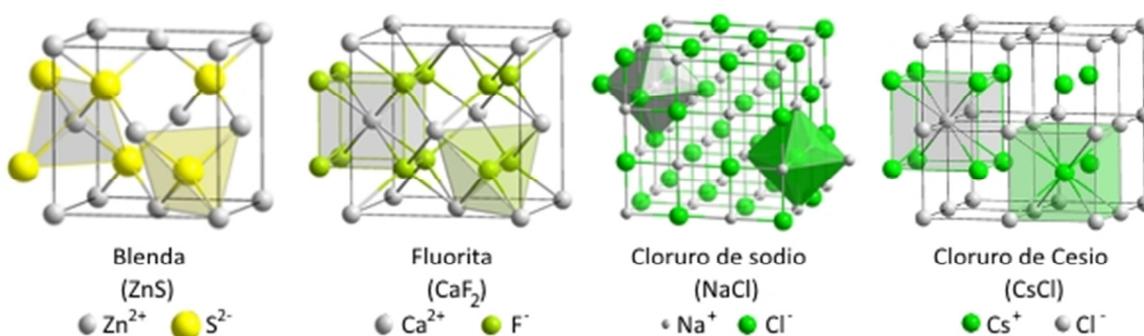


Figura 1.5. Estructuras cristalinas de diferentes sales.



Figura 1.6. Cristales de diferentes sales. De izquierda a derecha: tartrato de sodio y potasio, sulfato de cobre, alumbre de potasio, ferricianuro de potasio, nitrato de potasio.

## Propiedades generales de los compuestos iónicos

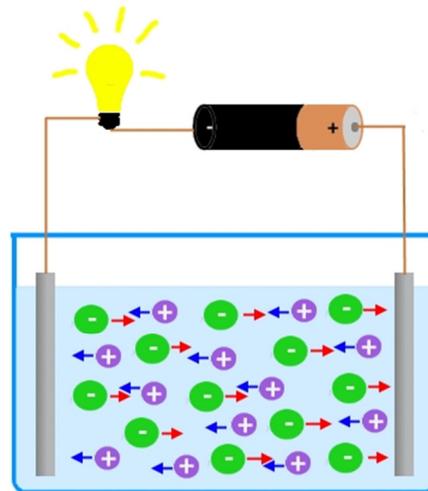
Los compuestos iónicos presentan diversas propiedades que están relacionadas con el tipo de enlace químico presente en la molécula y con los enlaces intermoleculares que se describen más adelante. Dichas propiedades son:

- Presentan punto de fusión y ebullición elevados
- Son sólidos a temperatura ambiente
- Forman cristales muy rígidos, donde los iones ocupan posiciones fijas
- Son solubles en agua
- No conducen la electricidad en estado sólido, pero si lo hacen cuando están disueltos en agua o cuando se los encuentra en estado fundido
- Son quebradizos

Algunas de estas propiedades pueden justificarse en base a su estructura.

La unión electrostática entre los iones de distinto signo en un compuesto de este tipo es muy fuerte, pero al intentar disolverlos en agua las moléculas del solvente lograrán separarlos y mantenerlos de esa forma por medio de la formación del solvato. Podemos considerar al solvato como la estructura que se forma cuando los iones del soluto son rodeados por las moléculas del solvente de forma que ya estudiaremos más adelante.

Estos iones disponen de movilidad en la solución, a diferencia de lo que ocurre en el sólido, y serán los responsables de la conducción de la corriente eléctrica cuando ésta sea sometida a un potencial eléctrico. En la solución, la conducción de la corriente eléctrica no se produce por desplazamiento de electrones sino por movimiento de iones, los cationes se desplazarán al polo negativo de la fuente y los aniones hacia el polo positivo (Figura 1.7).



**Figura 1.7.**Conducción de corriente eléctrica por iones en solución.

También es su estructura la que permite entender que sean compuestos quebradizos. En el caso de un metal, al golpearlo provocaríamos un desplazamiento de los planos de átomos y dado que la carga negativa no está localizada, podría acompañar el movimiento de los *cores* atómicos cargados positivamente, evitando la repulsión entre ellos, como se muestra en la Figura 1.8, lo que permite explicar la maleabilidad de estos elementos.

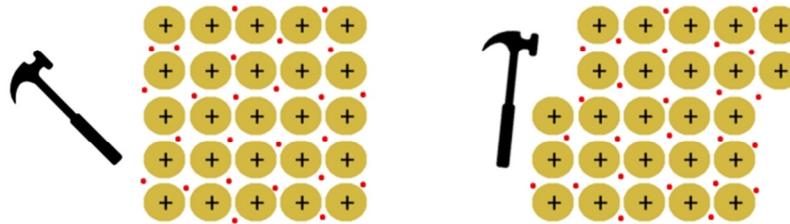


Figura 1.8. Desplazamiento de los átomos de un metal.

En el caso de un compuesto iónico, al estar las cargas (positivas y negativas) localizadas sobre los iones, esto mismo llevaría a que quedarán enfrentados los iones con igual carga, provocando la repulsión entre los mismos lo que produciría la ruptura del cristal (Figura 1.9).

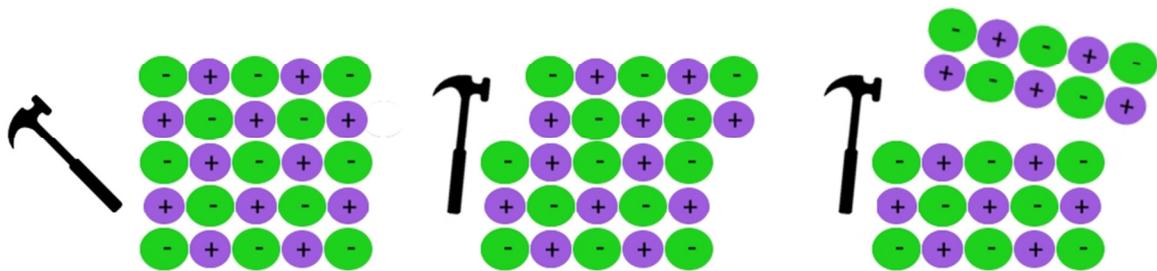
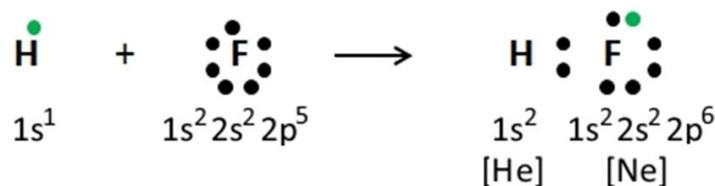


Figura 1.9. Desplazamiento de los átomos de un compuesto iónico.

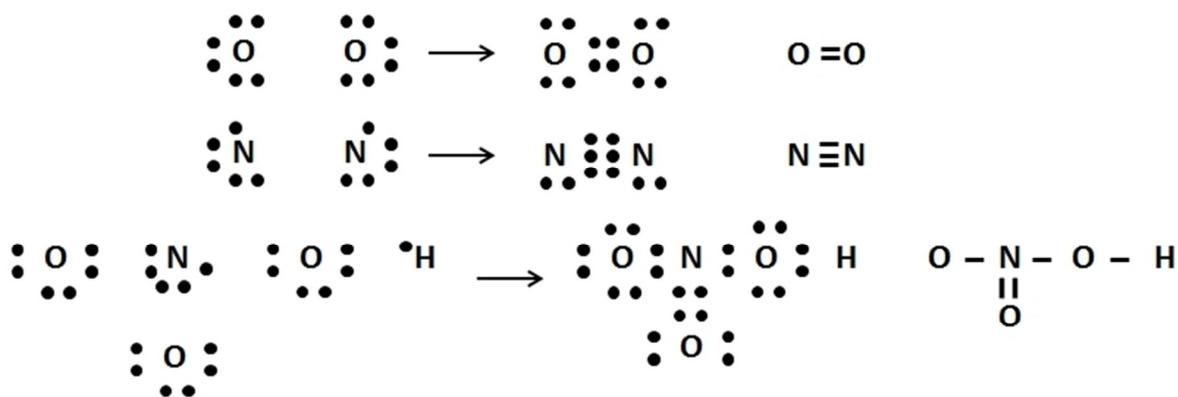
## Enlace covalente

Este tipo de enlace se produce cuando la diferencia de electronegatividad entre los átomos que se combinan no es suficientemente grande. Si bien el elemento más electronegativo atraerá más los electrones del enlace no llegará a quitárselos al otro elemento, por lo que no se formarán iones y podríamos decir que los electrones que forman el enlace serán compartidos entre los dos átomos involucrados. En la siguiente ecuación se puede observar que en la formación de un enlace covalente también los átomos cumplen la regla del octeto, quedando el flúor con 8 electrones en su último nivel (asemejándose al neón) y el hidrógeno con 2 electrones (adoptando la configuración electrónica del helio).



Al igual que en la formación de un enlace iónico, si la cantidad de electrones que los dos átomos necesitan para cumplir la regla del octeto no fuese igual, deberían combinarse una cantidad de átomos de cada elemento que asegurara que el número de electrones que un ele-



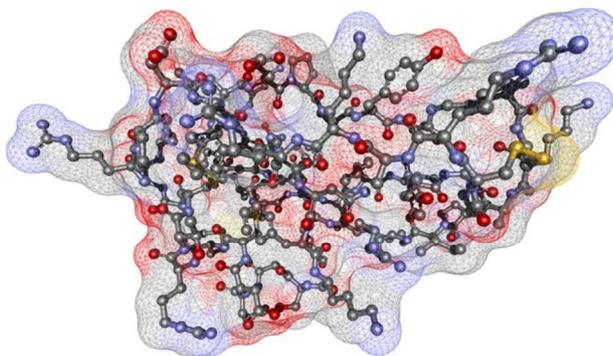


Las propiedades de estos enlaces son diferentes entre sí y respecto al enlace simple. La distancia entre los átomos disminuye desde el enlace simple al triple y consecuentemente aumenta la energía necesaria para romper dichos enlaces lo que repercute en la reactividad química de los compuestos.

Es importante aclarar que, si bien en esta representación se colocan los electrones que forman el enlace entre ambos átomos, al igual que sucede en los átomos libres los electrones se encuentran en movimiento y no es posible conocer con precisión su posición, sino que se sabe que están moviéndose dentro de orbitales moleculares. Los **orbitales moleculares** son zonas del espacio donde tenemos mayor probabilidad de encontrar los electrones. Al igual que en los átomos libres, la forma de estos orbitales depende de los niveles energéticos a los cuales pertenecen los electrones y de la distribución espacial de los átomos en la molécula.

## Estructura de los compuestos covalentes

A diferencia de los compuestos iónicos que tienen una estructura cristalina definida, los compuestos con enlaces covalentes se presentan en gran variedad de formas. Podemos encontrar desde moléculas muy sencillas y pequeñas como la molécula de  $\text{H}_2$  que se trata de una sustancia pura simple, otras que forman sustancias puras compuestas como el  $\text{H}_2\text{O}$  o el  $\text{CO}_2$ , moléculas mucho más grandes como los polímeros formados por unión de unidades repetitivas como el almidón, y otras todavía más complejas como las proteínas (Figura 1.10) o los ácidos nucleicos, entre otras.



**Figura 1.10.** Estructura de la proteína inhibidor de tripsina bovina.

By Anmoll at de.wikipedia - Own work, CC BY-SA 2.0 de, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9026322>

Un caso interesante que muestra la diversidad de formas en que se pueden presentar los compuestos con enlaces covalentes, lo encontramos en el carbono. A este elemento lo podemos encontrar en forma de diferentes sustancias puras, que difieren solamente en la forma en que están unidos sus átomos, lo que se conoce con el nombre de **variedades alotrópicas**. Éstas son grafito, diamante, fullereno y nanotúbulos; en todos los casos se trata de átomos de carbono unidos covalentemente, pero las propiedades de estas cuatro sustancias son muy diferentes.

## Propiedades generales de las sustancias covalentes

Las sustancias covalentes presentan las siguientes propiedades:

- Tienen gran variedad de puntos de fusión y ebullición, pero son relativamente bajos respecto a los compuestos iónicos. Se los puede encontrar en estado sólido (sacarosa, urea, celulosa), líquido (agua, etanol, aceites vegetales o minerales) o gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).
- Pueden formar cristales, pero la mayoría tiene estructura amorfa.
- Su solubilidad en agua es variada, desde compuestos muy solubles como el etanol o la glucosa, pasando por compuestos poco solubles como el ácido sórbico o benzoico hasta compuestos prácticamente insolubles como los hidrocarburos o el diamante.
- No suelen conducir la electricidad ya sea en estado sólido, disueltos en agua o cuando se los encuentra en estado fundido, aunque hay excepciones como el caso del grafito.

## Polaridad de enlace

En Física se llama **dipolo eléctrico** (Figura 1.11) al sistema formado por dos cargas eléctricas de la misma magnitud y carga opuesta, separadas por cierta distancia. Se define el **momento dipolar eléctrico** ( $\vec{p}$ ) como una magnitud vectorial, cuyo módulo es el producto de la carga ( $q$ ) por la distancia ( $d$ ) que las separa y dirección desde la carga negativa a la positiva. Habitualmente se representa con una flecha en esa dirección.

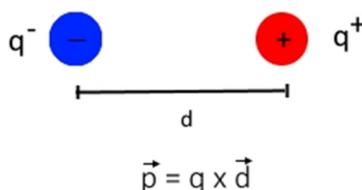
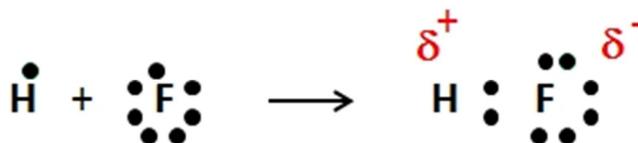


Figura 1.11. Dipolo eléctrico.

Mencionamos antes que un enlace covalente se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre los átomos no es suficientemente alta como para que uno de los átomos se quede

con los electrones del enlace, pero suficiente como para que el elemento más electronegativo atraiga más los electrones del enlace. Esto provocará que, sin llegar a formarse un anión, exista una fracción (densidad) de carga negativa sobre el átomo más electronegativo y una densidad de carga positiva sobre el menos electronegativo.



Por lo tanto, si hay diferencia de electronegatividad entre los átomos, se producirá una asimetría de cargas que la llamaremos **momento dipolar** químico ( $\mu$ ), cuya magnitud estará dada por el producto entre la carga y la distancia que las separa.

$$\mu = q \cdot d$$

Ec. 1

Tendremos un **enlace polar** y lo representaremos por medio de una flecha como la que se observa en la Figura 1.12, que apunta hacia el átomo más electronegativo. Esta es la convención de Debye-Lewis y no debe confundirse con la vista anteriormente para el momento eléctrico.

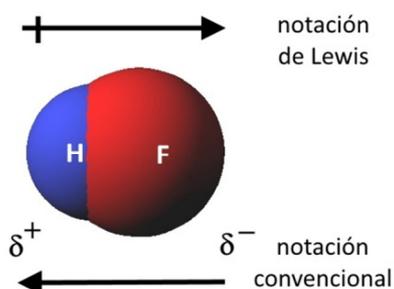


Figura 1.12. Enlace polar y momento dipolar para la molécula HF.

Por el contrario si la diferencia de electronegatividad fuera muy baja o nula, ninguno de los átomos atraería a los electrones en forma preferencial, no habría carga acumulada sobre ninguno de los átomos por lo que no se formaría ningún dipolo y tendremos un **enlace no polar** ( $\mu=0$ ) (Figura 1.13). Este es el caso de los enlaces presentes en las moléculas de los elementos como el  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , entre otros.

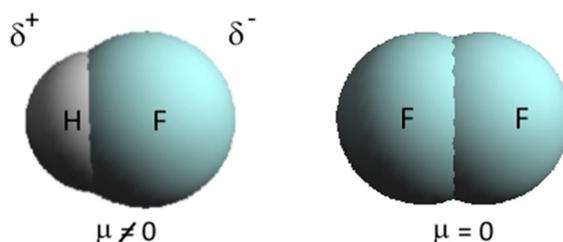


Figura 1.13. Enlace y momento dipolar de las moléculas de HF y  $F_2$ .

¿A partir de qué diferencia de electronegatividad podemos considerar que un enlace es polar? Si bien se ha llegado a cierto acuerdo a partir de determinaciones experimentales y se ha acordado que por debajo de una diferencia de electronegatividad de 0,4 el enlace podría consi-

derarse no polar, en forma práctica consideraremos que si los átomos son del mismo elemento el enlace será no polar y en caso contrario será polar.

## Clasificación de compuestos en iónicos o covalentes

Si bien en base a la diferencia de electronegatividad podemos tener una idea acerca de si un compuesto será iónico o covalente, la clasificación de ese tipo de compuestos dependerá de las propiedades del mismo, más que de dicha diferencia de electronegatividad. Por otro lado hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos no podemos asegurar que un compuesto sea 100 % iónico o covalente, sino que la mayoría de los compuestos tienen propiedades intermedias y los clasificaremos como uno u otro dependiendo de cuales de ellas predominen. Sin embargo a partir del estudio de las propiedades de gran número de compuestos, se pueden establecer algunas reglas que nos permiten intuir si un compuesto será iónico o covalente.

En primer lugar, compuestos biatómicos como  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$  formados por átomos iguales, tendrán enlaces no polares y podremos asegurar que son compuestos covalentes. Por otro lado en el caso de compuestos formados entre un metal, especialmente del grupo I o II, que tienen muy baja energía de ionización y no-metales (especialmente de los grupos VI o VII) seguramente predominarán las propiedades iónicas, por lo que podremos decir que se tratará de compuestos iónicos (Figura 1.14). A los efectos de este curso, podremos considerar que un compuesto formado por un metal y un no-metal será iónico.

En algunos libros es frecuente encontrar que si la diferencia de electronegatividad es mayor que 1,7 se puede considerar que el compuesto será iónico. Esta clasificación está basada en que esa diferencia de electronegatividad corresponde a compuesto con 50% de carácter iónico, por lo tanto para diferencias mayores el compuesto será más iónico que covalente y para diferencias menores a ese valor predominará el carácter covalente, pero no hay que perder de vista que en ambos casos no se trata de compuestos que sean 100% iónicos o covalentes. Esto es similar a lo discutido al tratar de establecer la diferencia entre enlace covalente polar y no polar.

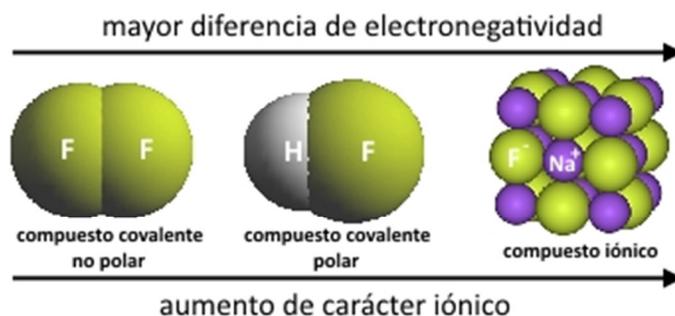
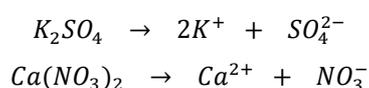


Figura 1.14. Relación entre electronegatividad y carácter iónico.

## Moléculas con enlaces mixtos: iónicos y covalentes

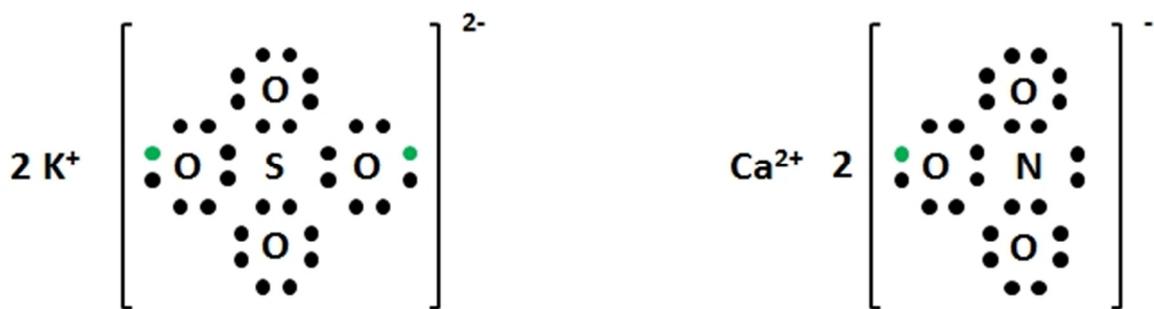
Hay una gran número de moléculas en las cuales podemos encontrar los dos tipos de enlaces (iónicos y covalentes), es el caso de las sales oxigenadas ( $K_2SO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$ , entre otras).

Si analizáramos las propiedades fisicoquímicas de éstas, veríamos que *tienen propiedades de compuestos iónicos* (son solubles en agua, son cristalinas, quebradizas, tienen altos puntos de fusión, etc.), debido a que la unión entre el metal y el anión es iónica, pero en las estructuras de las mismas también encontraremos enlaces covalentes entre los átomos de los elementos no metálicos que las forman. Esto último es lo que hace que al disolverse el compuesto en agua, los átomos que conforman el anión se mantengan unidos entre sí, como es en el caso del sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y nitrato ( $NO_3^-$ ), en los que el S y el N se encuentran unidos a los oxígenos por enlaces covalentes:



¿Cómo se representan las estructuras de Lewis de estos compuestos?

En este tipo de compuestos el metal, por tener baja energía de ionización, lo encontraremos en forma de catión ya que pierde con facilidad sus electrones de valencia a expensas de alguno de los átomos más electronegativos del anión. En la estructura del anión, además de los electrones propios de los átomos que lo forman, debemos considerar los electrones que hubiera obtenido del metal, que serán los responsables de la carga negativa del mismo. Habitualmente el átomo central del oxoanión es un no-metal aunque en algunas ocasiones ese rol puede ser cumplido por un metal de transición.



## Método general para la construcción de estructuras de Lewis

Resumiendo ¿cómo debemos proceder para construir la estructura de Lewis de un compuesto?

En primer lugar hay que decidir si se trata de un compuesto iónico o covalente. Dado que habitualmente no tendremos datos acerca de sus propiedades, consideraremos que, si tenemos un compuesto binario entre un metal y un no metal, muy probablemente se trate de un

compuesto iónico, mientras que si está formado por dos no metales seguramente se tratará de un compuesto covalente.

En general un metal del grupo I o II siempre forma cationes, por lo tanto sus compuestos serán iónicos.

Si el compuesto es covalente distribuiremos los símbolos de los elementos, que representarán los átomos de los mismos en la molécula, en forma relativamente simétrica. Si se tratara de un oxácido, los hidrógenos irán unidos a átomos de oxígeno. Luego sumaremos la cantidad de electrones de valencia de todos los átomos que forman la molécula y procederemos a distribuirlos alrededor de los mismos de forma que todos cumplan con la regla del octeto. Trataremos de colocar los electrones de a pares, dos por lado y si fuera necesario formaremos enlaces dobles o triples.

Si el compuesto es iónico binario, el metal no tendrá electrones alrededor y deberemos colocar la correspondiente carga positiva resultante de la pérdida de sus electrones. En la formación del anión habrá que considerar que el no-metal habrá obtenido del metal cantidad suficiente de electrones para completar su octeto, por lo que habrá que representarlos y se lo colocará entre corchetes con la carga negativa resultante.

Si se tratara de un compuesto iónico con un anión poliatómico (sales ternarias o cuaternarias), en primer lugar tendremos que considerar la disociación del mismo en sus iones, teniendo en cuenta la carga y que se formará una cantidad de cada uno según su correspondiente subíndice. Luego procederemos con el metal de forma análoga al caso de los compuestos iónicos binarios. Respecto al anión lo colocaremos entre corchetes, distribuiremos los átomos de oxígeno alrededor del elemento central (habitualmente un no metal) en forma simétrica, y si hubiese átomos de hidrógeno los uniremos al oxígeno.

Sumaremos la cantidad de electrones de todos los átomos que forman el anión y adicionaremos la cantidad de electrones correspondientes a la carga del anión. Posteriormente distribuiremos los electrones alrededor de los átomos de forma que todos cumplan con sus correspondientes octetos.

Es importante aclarar que en el polianión, el átomo central habitualmente suele ser un no-metal pero en ocasiones algunos metales de transición pueden unirse covalentemente al oxígeno y formar oxoaniones, este es el caso de  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ , entre otros.

## Excepciones a la regla del octeto

### Octeto incompleto

Sabemos que el hidrógeno al combinarse no llega a tener 8 electrones en su último nivel, pero cumple la regla del octeto adoptando la configuración electrónica del gas noble más cercano (el helio). Sin embargo otros elementos no siempre cumplen la regla del octeto.



cortos que el restante. Sin embargo determinaciones experimentales demuestran que todos los enlaces son iguales.

Esta es una evidencia que el modelo de Lewis no logra explicar, para lo cual se propuso el modelo de **resonancia**. Este modelo propone que la molécula, en este caso de  $\text{SO}_3$ , es una combinación de las tres estructuras de Lewis distintas que se pueden construir *sin cambiar la posición de los átomos* (Figura 1.15). A cada una de dichas estructuras se la denomina **estructura contribuyente**. Esto no significa que la molécula alterne entre estas tres formas, ni tampoco que tengamos una mezcla de las tres, sino que la molécula real posee una estructura “intermedia” entre las tres estructuras propuestas.

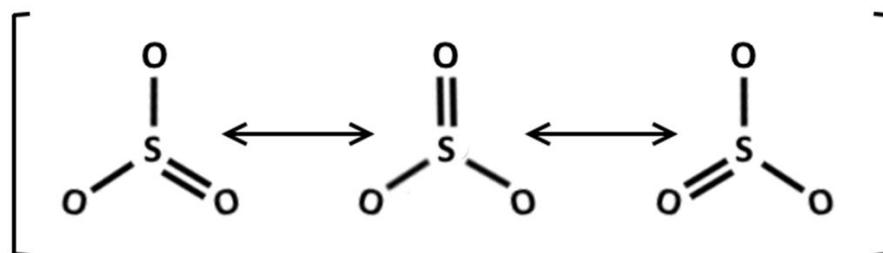


Figura 1.15. Estructuras de resonancia del  $\text{SO}_3$ .

Para construir las estructuras de resonancia hay que hacer todas las estructuras de Lewis posibles **sin cambiar la posición de los átomos**. Esto mismo sucede con muchas moléculas como el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , y con iones como  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cuanto mayor es el número de estructuras contribuyentes, más estable es la molécula.

## Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de Valencia (TRePEV) y geometría molecular

Como vimos anteriormente la representación de Lewis se trata de un modelo, y como tal puede presentar ciertas fallas (como las excepciones a las reglas del octeto) o puede ser incompleto en su explicación de la realidad (como lo que debió ser explicado por medio del modelo de Resonancia).

El modelo de estructuras de Lewis sirve para explicar la forma en que se unen los átomos en las moléculas en cuanto a la cantidad de enlaces (simple, dobles o triples) que se van a formar, su polaridad (combinándolo con los datos de electronegatividad) y si quedarán electrones libres, pero no nos permite saber la forma espacial de la molécula, ni tampoco si la molécula será polar o no polar.

Para esto se debe recurrir a otro modelo, complementario al de Lewis, que es el llamado **Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la capa de Valencia (TRePEV)**. Este modelo está basado en que los electrones, ya sea libres o enlazantes (involucrados en enlaces), por tener carga negativa van a tender a repelerse y esto hará que se ubiquen en la molécula de

forma que la repulsión sea mínima, para lo cual estarán lo más alejados entre sí que puedan y esto condicionará la forma de la molécula.

Para aplicar este modelo debemos partir de la estructura de Lewis del compuesto. Luego debemos contar los **dominios electrónicos** (o densidades electrónicas) alrededor del átomo central. Se entiende como dominios electrónicos a los grupos de electrones enlazantes, pares de electrones y electrones libres si los hubiera. Se ejemplifica a continuación con el  $\text{SO}_2$  en la Figura 1.16. Esta molécula tiene 2 átomos de O, uno con enlace simple y otro con enlace doble, unidos al átomo de S central y 1 par de electrones libres. Ese par de electrones libres hace que la molécula adquiera conformación angular, es decir, los oxígenos se ubican de modo de minimizar la repulsión y adquirir la configuración más estable.

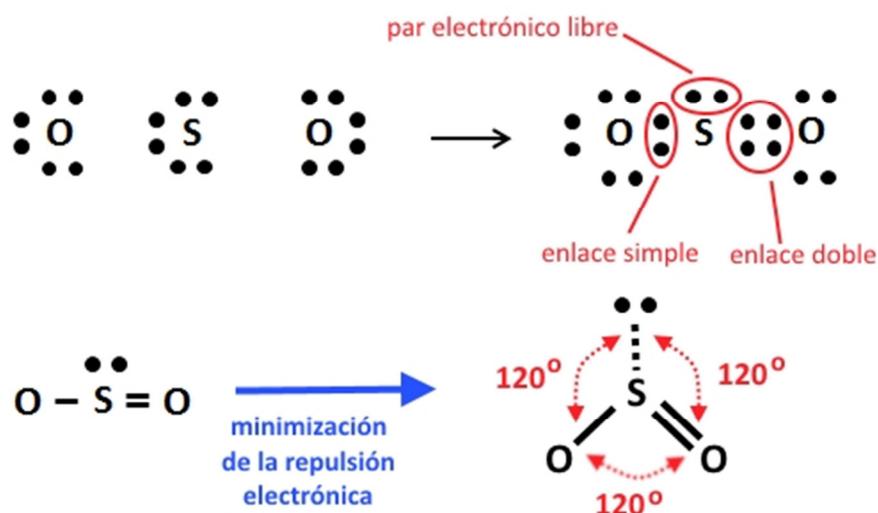


Figura 1.16. Estructuras de Lewis y conformación de la molécula de  $\text{SO}_2$ .

Por consiguiente, para minimizar la repulsión electrónica, los átomos de la molécula van a ubicarse en el espacio de forma de estar lo más alejados posible, para lo cual, en función de cuantas densidades electrónicas hubiera alrededor del átomo central tomarán distintas ubicaciones, como se puede observar en la Figura 1.17. Cada una de estas disposiciones de los dominios electrónicos tendrán nombre particulares: lineal, trigonal plana, tetraédrica, bipirámide de base trigonal, octaédrica y tendrán ángulos característicos entre los átomos (Tabla 1.1).

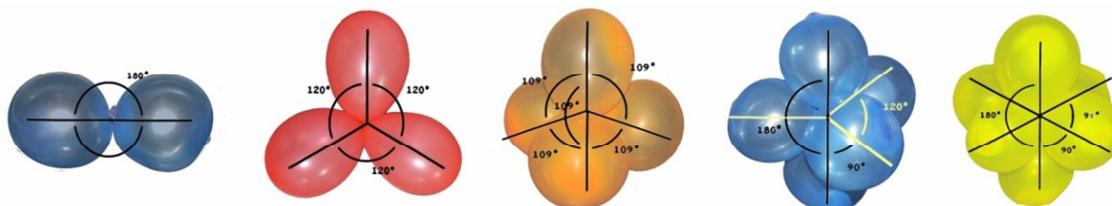
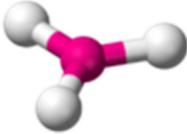
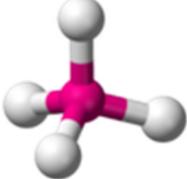
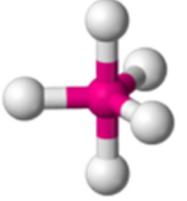


Figura 1.17. Disposiciones de los dominios electrónicos de moléculas.

**Tabla 1.1.** Dominios electrónicos posibles de diferentes moléculas.

Lineal	Trigonal plana	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
				
180°	120°	109,5°	90° – 120°	90°
AX <sub>2</sub>	AX <sub>3</sub>	AX <sub>4</sub>	AX <sub>5</sub>	Ax <sub>6</sub>
BeF <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>

<https://es.wikipedia.org/wiki/TREPEV>

Hasta aquí nos referimos solamente a los dominios electrónicos, sin diferenciar si se trata de pares de electrones libres o grupos de electrones enlazantes; esta distribución en el espacio se conoce como **arreglo de dominios electrónicos**, que no necesariamente coincide con la estructura de la molécula.

Para conocer la **geometría molecular** (distribución espacial de los átomos), una vez establecido cómo se distribuyen los dominios electrónicos en el espacio, debemos abstraernos de los pares de electrones libres y ver solamente la distribución de átomos alrededor del átomo central. Esto se puede ver en la Tabla 1.2, en las tres imágenes de la izquierda tendríamos los arreglos de los dominios electrónicos correspondientes a 2,3 y 4 densidades electrónicas (lineal, trigonal plana y tetraédrica, respectivamente), pero en las imágenes de la derecha se puede ver que por ejemplo, para el caso de 3 densidades electrónicas se observan dos geometrías diferentes, *trigonal plana* si las tres densidades corresponden a enlaces (BF<sub>3</sub>) o *angular* cuando de las tres densidades solamente 2 corresponden a enlaces (en blanco) y una a un par de electrones libres (en amarillo) (SO<sub>2</sub>).

Algo similar puede verse para el caso del arreglo de dominio electrónico tetraédrico, que puede derivar en que la molécula tenga geometría *tetraédrica* (CH<sub>4</sub>), *piramidal* (NH<sub>3</sub>) o *angular* (H<sub>2</sub>O).

Es importante aclarar que un par de electrones enlazantes, al estar ubicado entre dos núcleos positivos, estará más atraído por estos y ocupará menos volumen que un par no-enlazante. Por este motivo la repulsión provocada por un par no-enlazante será mayor que la que se producirá con un par enlazante, lo que puede llevar a la alteración del ángulo de enlace como puede observarse en la Figura 1.18.

Tabla 1.2. Geometrías moleculares de diferentes compuestos.

Arreglo de dominios electrónicos		Pares enlazantes	Pares libres	Geometría molecular		Nomenclatura TRePEV	Ejemplo
Lineal		2	0	Lineal		AX <sub>2</sub>	BeF <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
Trigonal plano		3	0	Trigonal plana		AX <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
		2	1	Angular		AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Tetraédrico		4	0	Tetraédrica		AX <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>
		3	1	Pirámide triangular		AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	PF <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>
		2	2	Angular		AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, OF <sub>2</sub>

<https://es.wikipedia.org/wiki/TRePEV>

Se puede observar la distribución simétrica de 3 y 4 dominios electrónicos en el espacio (Figura 1.18 a), esto correspondería a las moléculas de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> respectivamente (Figura 1.18 b). En ambas moléculas la repulsión entre el par de electrones libres con los pares de electrones enlazantes es mayor que la que actúa entre los pares de electrones enlazantes, lo que provoca que el ángulo “par libre-átomo central-par enlazante” aumente y los ángulos O-S-O y H-N-H disminuyan (Figura 1.18 c y d).

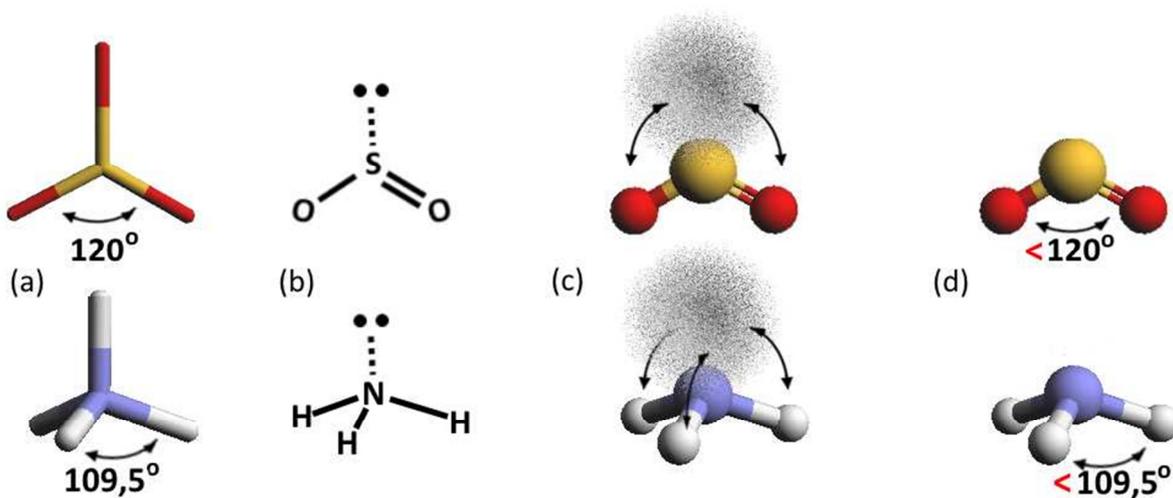


Figura 1.18. Geometrías del SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

Algo similar ocurrirá con los enlaces múltiples, que por tener mayor densidad de carga electrónica, ocuparán más volumen y provocarán mayor repulsión que un enlace simple; por ejemplo en el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  los ángulos no serán de  $120^\circ$  como se esperaría, los ángulos O-C-OH serán mayores ( $> 120^\circ$ ) que los HO-C-OH ( $< 120^\circ$ ) (Figura 1.19).

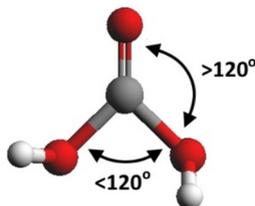


Figura 1.19. Geometrías del  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Un caso importante de análisis es la molécula de agua, si hacemos su estructura de Lewis observaremos que tenemos 4 densidades electrónicas alrededor del átomo de O (dos enlazantes y dos pares de electrones libres), por lo tanto se ubicarán en el espacio dirigidas hacia los vértices de un tetraedro (Tabla 1.2). En un tetraedro regular los ángulos de los enlaces deberían ser de  $109,5^\circ$  (Figura 1.20 a) pero debido a que la repulsión entre los pares electrónicos libres es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes (Figura 1.20 b), esto provoca una disminución del ángulo de enlace H-O-H haciendo que, en la molécula de agua, éste sea  $104,5^\circ$  (Figura 1.20 c y d).

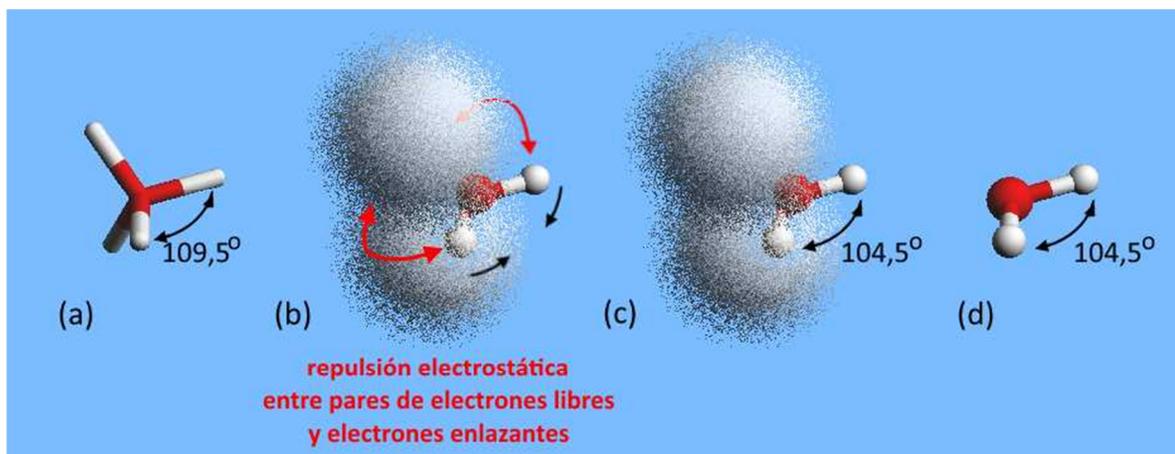
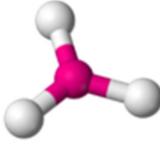
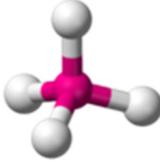


Figura 1.20. Geometría del  $\text{H}_2\text{O}$ .

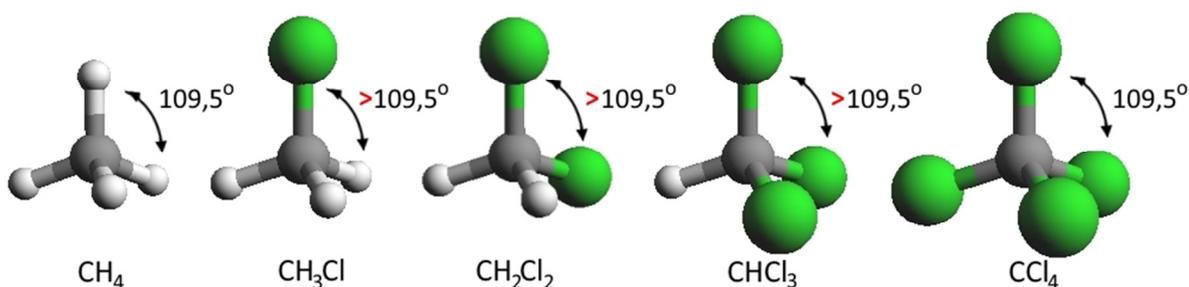
Como vimos antes, si la molécula no tuviera pares electrónicos libres, la distribución de los arreglos electrónicos coincidiría con la geometría molecular como se puede ver en los siguientes ejemplos de la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Geometrías de moléculas que poseen sólo pares enlazantes de electrones.

Nomenclatura TRePEV	Pares enlazantes	Pares libres	Geometría molecular		ejemplo
AX <sub>2</sub>	2	0	Lineal		CO <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub>
AX <sub>3</sub>	3	0	Trigonal plana		BF <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>
AX <sub>4</sub>	4	0	Tetraédrica		CCl <sub>4</sub> , SiH <sub>4</sub>

<https://es.wikipedia.org/wiki/TREPEV>

Esto ocurrirá, siempre y cuando todos los átomos enlazados al átomo central sean iguales entre sí, de lo contrario como se puede ver en la Figura 1.21, aun cuando las moléculas no posean electrones libres, la geometría molecular estará distorsionada respecto a la geometría del arreglo de dominios, ya que distintos átomos tienen nubes electrónicas de diferentes tamaños que se repelerán de forma diferente y provocarán que sean diferentes no sólo las longitudes de los enlaces sino también los ángulos de los mismos.



**Figura 1.21.** Geometría del metano CH<sub>4</sub> y halometanos.

## Polaridad de moléculas

Hemos visto hasta ahora que un enlace covalente podía ser polar o no polar en función de la diferencia de electronegatividad de los átomos que lo forman. Pero más importante que eso es saber si la molécula como un todo es polar o no, ya que esto influirá en muchas de las propiedades del compuesto formado.

Vimos anteriormente que el momento dipolar era una magnitud vectorial, por lo tanto el momento dipolar de una molécula será la resultante de la suma de los vectores que encontramos en cada uno de los enlaces que la forman (Figura 1.22). Si la molécula tuviera un solo enlace, el momento dipolar de la molécula coincidiría con el momento dipolar del enlace.

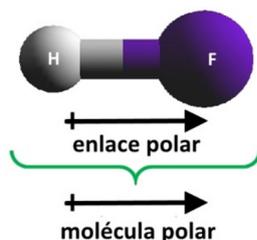


Figura 1.22. Momento dipolar de la molécula de HF.

Pero si la molécula tuviera más de un enlace, debemos considerar la sumatoria de los momentos de cada uno de los enlaces contemplando la forma espacial de la molécula, para lo cual tendremos que emplear la TRePEV.

Por ejemplo en la molécula de  $\text{CO}_2$  tenemos dos enlaces polares C-O, al haber solamente dos dominios electrónicos alrededor del C se ubicarán formando un ángulo de  $180^\circ$  con el átomo de C, haciendo que la molécula sea lineal y dado que los vectores correspondientes a los enlaces tendrán la misma dirección pero sentidos opuestos y la misma magnitud, al sumarlos se cancelarán por lo que el momento dipolar de la molécula será nulo ( $\mu=0$ ) (Figura 1.23).

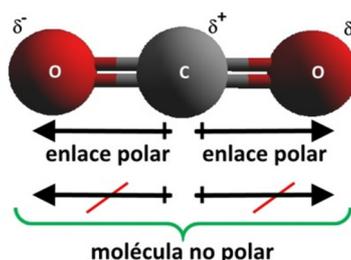


Figura 1.23. Momento dipolar de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

Sin embargo en el  $\text{SO}_2$ , cuya fórmula es muy parecida a la del  $\text{CO}_2$ , la situación es muy diferente. Al hacer la estructura de Lewis se puede ver que sobre el átomo de azufre tenemos 3 dominios electrónicos (dos enlazantes y un par libre), por lo tanto la geometría de los dominios será trigonal plana y la molécula será angular como vimos anteriormente, esto hará que al sumar los vectores correspondientes a sus enlaces, si bien ambos tendrán la misma magnitud, al no poseer la misma dirección no se cancelarán y nos quedará un vector neto distinto de cero, por lo que la molécula será polar ( $\mu \neq 0$ ) (Figura 1.24).

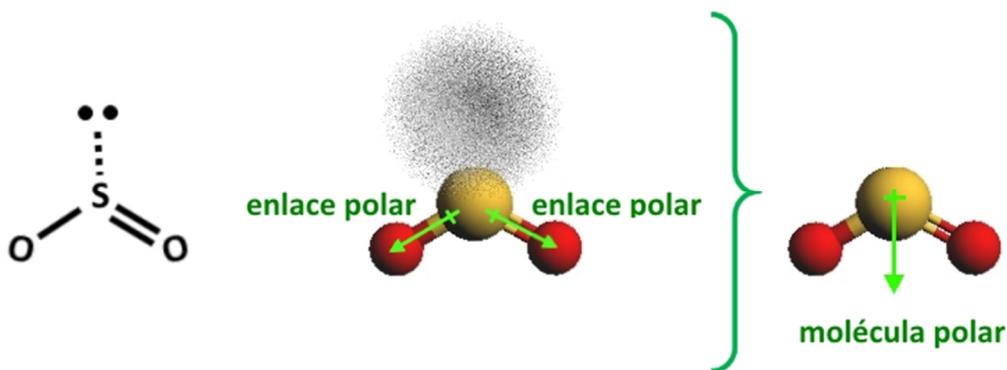


Figura 1.24. Momento dipolar de la molécula de  $\text{SO}_2$ .

Podemos generalizar que si el átomo central está rodeado simétricamente (la molécula no tiene pares de electrones libres y todos los átomos que rodean al átomo central son iguales), los momentos se cancelarán y la molécula será no polar, como podemos ver en los ejemplos de la Figura 1.25.

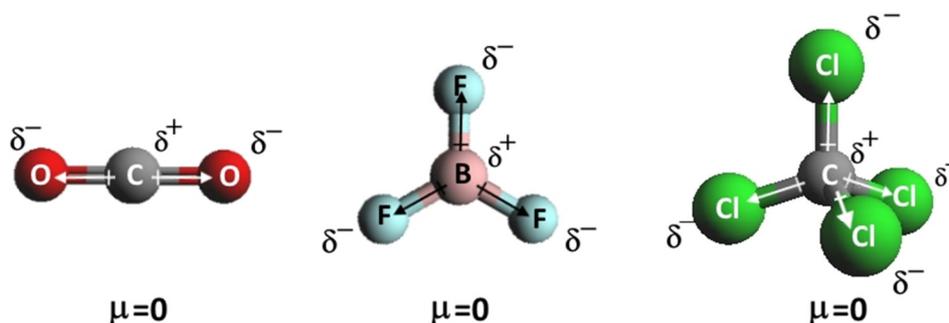


Figura 1.25. Momento dipolar de moléculas no-polares.

En el siguiente ejemplo (Figura 1.26) podemos ver que aún si la molécula no tuviera pares de electrones libres pero hubiera asimetría en sus enlaces, los vectores no se cancelarán y la molécula poseerá un momento dipolar neto.

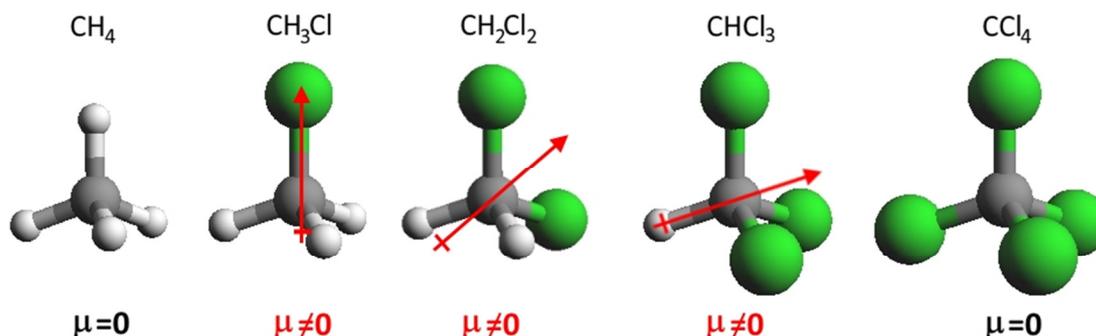
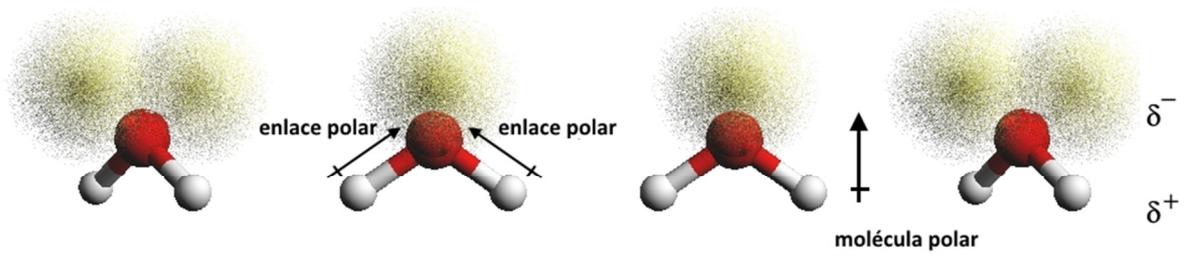


Figura 1.26. Momento dipolar de moléculas no-simétricas sin pares de electrones libres.

Resumiendo, para determinar si una molécula es polar o no, deberemos hacer su estructura de Lewis, para saber si tiene pares de electrones libres, luego deberemos aplicar la TRePEV para conocer su estructura espacial y poder saber si los vectores correspondientes a los momentos dipolares de sus enlaces se cancelan o no lo hacen.

Un caso importante de analizar nuevamente es la molécula de agua. Vimos anteriormente que tiene 4 densidades electrónicas alrededor del átomo de O, lo que hace que la distribución de dominios electrónicos sea tetraédrica, pero considerando la estructura molecular vemos que se trata de una molécula angular.

Debido a la diferencia de electronegatividad H-O los enlaces serán polares y dado que los vectores correspondientes a los momentos dipolares no tienen la misma dirección, éstos no se cancelarán y la molécula tendrá un momento dipolar neto dirigido hacia el átomo de oxígeno, reforzado además por la presencia de los pares de electrones libres en esa misma dirección (Figura 1.27).



**Figura 1.27.** Momento dipolar de la molécula de agua.

Como veremos más adelante en este libro, muchas de las propiedades del agua se deben a la existencia de este momento dipolar.