

TEMA 4: MODELO DE LEWIS Y GEOMETRÍA MOLECULAR

En 1916 Gilbert Newton Lewis propuso que el enlace covalente entre átomos se produce por compartición de pares de electrones, mecanismo por el que cada uno individualmente podría alcanzar ocho electrones en su capa más externa. El fundamento de este principio hay que buscarlo en la denominada regla del octeto, consecuencia del desarrollo del modelo de Bohr y del descubrimiento de los gases nobles, sustancias de notable inercia química y ocho electrones en su capa de valencia. La estabilidad de estos compuestos se explica porque completan 8 electrones en su capa más externa, decir, se cumple la regla del octeto. En otro aspecto de su teoría, Lewis propuso una definición más general para ácidos y bases, en la cual una base es aquella que tiene un par libre de electrones que puede donar a otro átomo, mientras que un ácido es la sustancia que puede aceptar un par libre de electrones para formar un enlace. En este sentido, el ión metálico en un complejo es un ácido de Lewis y los grupos que están unidos a este ión en la entidad de coordinación son bases de Lewis.

PASOS A SEGUIR PARA CONSTRUIR ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LEWIS

- 1.- Sumar el número de electrones de la capa de valencia que aporta cada átomo en la molécula. Si es un ión, considerar su carga (positiva implicará menos electrones, negativa implica más electrones)
- 2.- Saber cómo están enlazados los átomos. Tener en cuenta que CASI SIEMPRE el átomo central es el menos electronegativo. Conectar los átomos con un par de electrones.
- 3.- Obligar a los átomos que no son el central a cumplir la regla del octeto,¹ asignando a cada átomo no central pares de electrones.
- 4.- Contar el número de electrones y ver si coincide con el número de electrones total calculado en el apartado nº 1. Si no coincide, añadir los electrones que faltan al átomo central. Calcular las C.F. en cada átomo de la molécula:

$$\text{C.F.} = \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ de valencia del átomo} - (\text{n}^\circ \text{ pares de enlace} / 2) - \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ de pares solitarios}$$

La suma de las cargas formales debe coincidir con la carga de la molécula o ión.

¹ Regla del octeto: cada átomo comparte electrones hasta que su capa de valencia logra tener ocho electrones (configuración de gas noble o de capa cerrada). El átomo de H comparte para tener la configuración $1s^2$.

5.- Puede suceder:

- Que el átomo central cumpla la regla del octeto.
- Que el átomo central tenga menos de 8 electrones: convertir pares libres de los átomos no centrales en pares de enlace hasta que el central cumpla la regla del octeto. Si hay varias posibilidades, construir el *híbrido de resonancia* (ver ejemplo del NO_3^-).²
- Que el átomo central tenga más de 8 electrones: ver si es un elemento que puede dar *expansión del octeto o hipervalencia*.³ Para ello, debe pertenecer como mínimo al tercer periodo (ver ejemplo de PF_5).
- Que el átomo central cumpla la regla del octeto pero haya muchas cargas formales (C.F.): Si el elemento es, como mínimo, del tercer periodo, se expande el octeto si de este modo se disminuye el número de cargas formales (ver ejemplo del SO_4^{2-}).

6.- Siempre que haya varias posibilidades, contribuirán más aquellas que:

- Tengan cargas formales más pequeñas (0, +1, -1).
- Coloquen las cargas formales negativas sobre los átomos más electronegativos

7.- Calcular los estados de oxidación en cada átomo de la molécula. Nos permite comprobar que hemos hecho bien el reparto de los electrones en cada uno de los átomos. El número de electrones de enlace se cuenta considerando que el elemento más electronegativo se queda con el par de electrones de enlace:

$$\text{E.O.} = n^\circ \text{e}^- \text{ de valencia del átomo} - n^\circ \text{ electrones de enlace} - n^\circ \text{e}^- \text{ de pares solitarios}$$

Los siguientes elementos, cuando son los más electronegativos de un compuesto, actúan con los siguientes números de oxidación:

- 1: H, F, Cl, Br, I
- 2: O, S, Se, Te
- 3: N, P, As, Sb y B
- 4: C, Si

En cuanto a los elementos electropositivos algunos metales presentan siempre el mismo número de oxidación (valencia fija), como los alcalinos (+1: Li, Na, K, Rb, Cs), alcalinotérreos y elementos

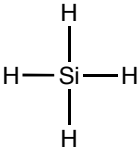
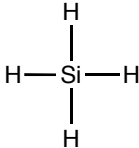
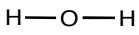
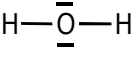
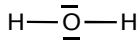
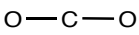
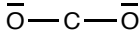
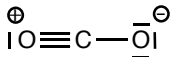
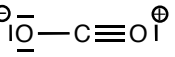
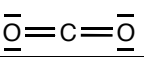
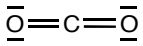
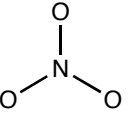
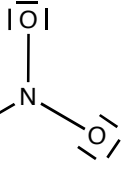
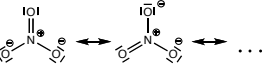
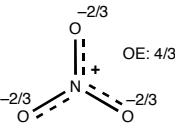
² Resonancia: mezcla de estructuras, no alternancia entre ellas; la estructura real es un promedio (típicamente todos los enlaces E-O en un oxoanión sin H ácidos, son todos iguales) con una E menor que cualquiera de las estructuras contribuyentes. La resonancia se indica con flecha con dos puntas.

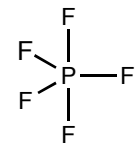
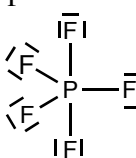
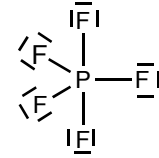
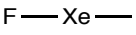
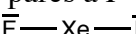
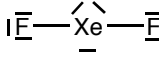
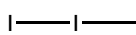
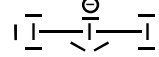
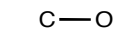
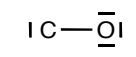
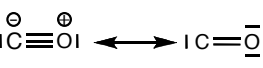
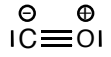
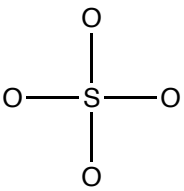
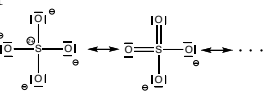
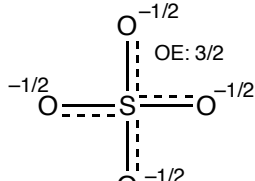
³ La hipervalencia se ha explicado tradicionalmente por el uso de orbitales *d* de baja energía. Otras explicaciones aluden al mayor tamaño del átomo central.

del grupo 12 (+2: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, excepto Hg(I) que se encuentra siempre como dímero Hg_2^{2+}) y Al (+3).

IMPORTANTE: esta teoría no predice ni explica la geometría o forma de las moléculas, sólo la disposición de los electrones de valencia.

ALGUNOS EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LEWIS

Especie (n° de e ⁻)	Conectividad	Lewis (estructura electrónica)
SiH ₄ (8)	1.- 8 e ⁻ 2.- Si unido a cuatro H 	3.- Cada H tiene 2 e ⁻ 4.- coincide con apto.1 $\text{CF}_{\text{Si}} = 4 - 4 = 0$ $\text{CF}_{\text{H}} = 1 - 1 = 0$ 7.- $\text{EO}_{\text{Si}} = 4 - 0 = +4$ $\text{EO}_{\text{H}} = 1 - 2 = -1$ 
H ₂ O (8)	1.- 8 e ⁻ 2.- O unido a dos H  3.- Cada H tiene 2 e ⁻	4.- 2 pares a O  $\text{CF}_{\text{O}} = 6 - 2 - 4 = 0$ $\text{CF}_{\text{H}} = 1 - 1 = 0$ 7.- $\text{EO}_{\text{O}} = 6 - 4 - 4 = -2$ $\text{EO}_{\text{H}} = 1 - 0 = 1$ 
CO ₂ (16)	1.- 16 e ⁻ 2.- C unido a dos O  3.- 3 pares a O 4.- coincide con apto.1 	Posibilidades para que C cumpla el octeto (cálculo de CF, apto. 4)    Se elige la que tiene $\text{CF} = 0$ 
NO ₃ ⁻ (24)	1.- 24 e ⁻ 2.- N unido a tres O  3.- 3 pares a O  4.- coincide con apto.1	Posibilidades para que N cumpla el octeto (cálculo de CF, apto. 4)  Dato experimental: distancias N-O idénticas <i>Híbrido de resonancia:</i> -cuatro pares a repartir entre tres enlaces: OE -carga + para el N -dos cargas - entre tres O: -2/3 

<p>PF₅ (40)</p>	<p>1.- 40 e⁻ 2.- P unido a cinco F</p>  <p>3.- 3 pares a F</p> 	<p>4.- coincide con <i>Octeto expandido</i> apdo.1, pero P no cumple la regla del octeto (pueden expandirlo elementos del 3^{er} periodo ya que tienen orbitales nd)</p> 
<p>XeF₂ (22)</p>	<p>1.- 22 e⁻ 2.- Xe unido a dos F</p>  <p>3.- 3 pares a F</p> 	<p>4.- No coincide con apdo.1: tres pares a Xe</p> 
<p>I₃⁻ (22)</p>	<p>1.- 22 e⁻ 2.- I unido a dos I</p>  <p>3.- 3 pares a I terminales</p>	<p>4.- No coincide con apdo.1: tres pares a I</p> 
<p>CO (10)</p>	<p>1.- 10 e⁻ 2.- C unido a un O</p>  <p>3.- 3 pares a O y un par a C</p>  <p>4.- No coincide con apdo.1:</p>	<p>Posibilidades para que C cumpla el octeto(cálculo de CF, apdo. 4)</p>  <p>Se elige la que tiene CF ≠ 0 porque cumple la regla del octeto</p>  <p>Las EN no están alteradas: el enlace está menos polarizado de lo que debería</p>
<p>SO₄²⁻ (32)</p>	<p>1.- 30 e⁻ 2.- S unido a cuatro O</p>  <p>3.- 3 pares a O</p> <p>4.- No coincide con apdo.1:</p>	<p>4.- Coincide con apdo.1 pero CF muy altas: Posibilidades para disminuir CF</p>  <p><i>Híbrido de resonancia:</i> -seis pares a repartir entre cuatro enlaces: OE -dos cargas - entre cuatro O: -1/2</p> 

TEORÍA DE REPULSIÓN DE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (TRPECV)

(Valence Shell Electron Pair Repulsion: **VSEPR**. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **1970**, 47, 18)

El modelo, propuesto por Nyholm y Gillespie, se basa en la repulsión que ejercen los pares de electrones de la capa de valencia: los pares de electrones que rodean a cada átomo se repelen por lo que tienen a situarse en un espacio lo más alejado posible unos de otros. Por tanto, sabiendo cuántos pares de electrones rodean a un átomo podemos saber cuál será su geometría, pues tenderán a situarse lo más alejados posible.

IMPORTANTE: Los enlaces covalentes son *direccionales*, de forma que los electrones de valencia de los átomos que forman la molécula se deben situar cuanto más alejados mejor para que sus repulsiones sean mínimas.

REGLAS A CONSIDERAR:

- 1.- *Construir la estructura electrónica de Lewis.*
- 2.- Las distribuciones más favorables para que los pares de electrones en la capa de valencia de los átomos se sitúen lo más lejos posible cambian dependiendo del número de pares de electrones (Figura 4.1) y constituyen las *geometrías electrónicas ideales* que se recogen en la Tabla 4.1.

Nº DE PARES DE ELECTRONES	GEOMETRÍA ELECTRÓNICA IDEAL
DOS	LINEAL
TRES	TRIGONAL PLANA
CUATRO	TETRAÉDRICA
CINCO	BIPIRAMIDE TRIGONAL
SEIS	OCTAÉDRICA
SIETE	OCTAEDRO APUNTADO PRISMA TRIGONAL APUNTADO BIPIRÁMIDE PENTAGONAL
OCHO	ANTIPRISMA CUADRADO
NUEVE	PRISMA TRIGONAL TRIAPUNTADO
DIEZ	ANTIPRISMA DIAPUNTADO
ONCE	ICOSAEDRO SIN UN VÉRTICE
DOCE	ICOSAEDRO

Tabla 4.1. Geometrías electrónicas ideales.

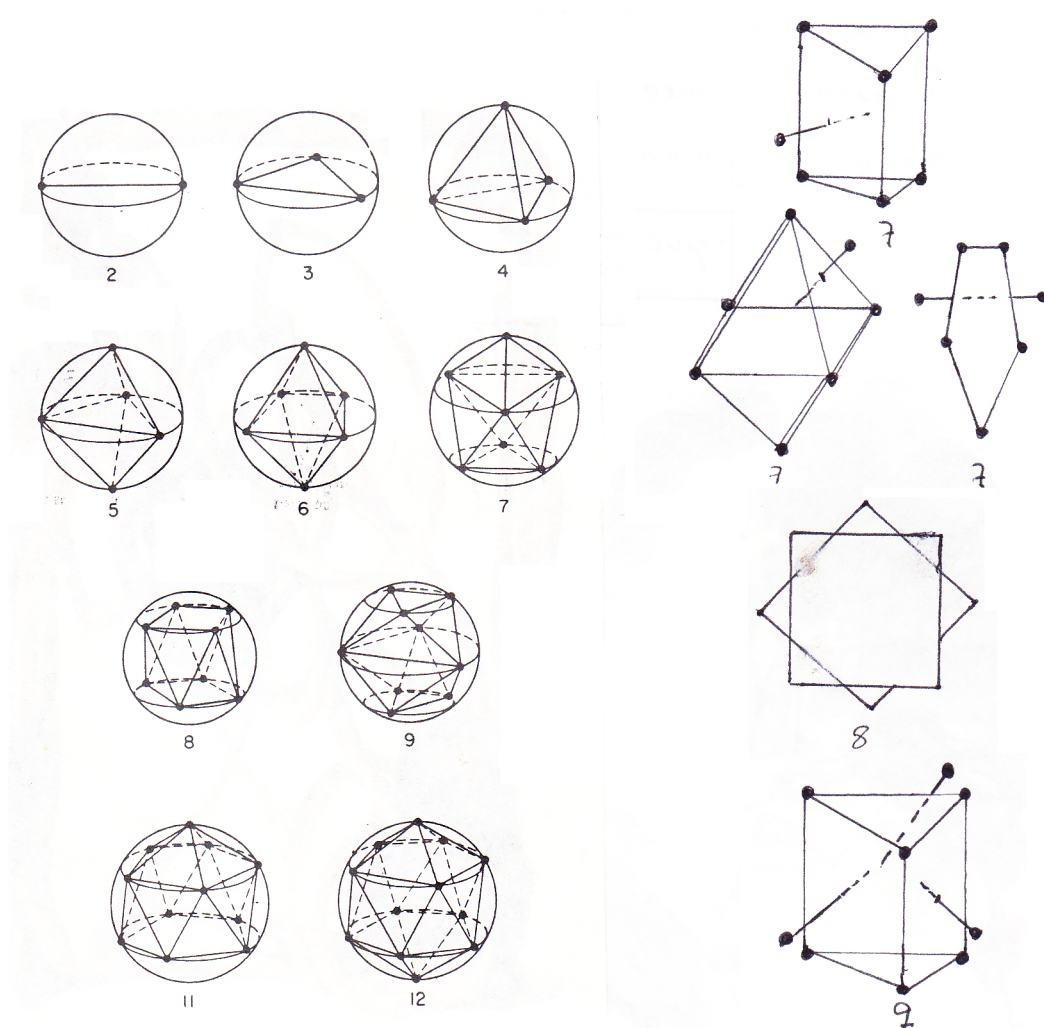


Figura 4.1. Distribuciones que minimizan las repulsiones de los pares de electrones de la capa de valencia.

IMPORTANTE: en esta Teoría los enlaces múltiples, que denomina *superpares*, cuentan únicamente como un par de electrones y por lo tanto ocupan sólo una posición en la geometría electrónica ideal (como veremos más adelante ejercen mayor repulsión que un par de electrones sencillo).

3.- Una vez predicha la geometría electrónica ideal de la molécula se debe estudiar si existen *distorsiones angulares*, debido a las diferencias de repulsión electrostática entre los diferentes pares de electrones:

a) Los *pares compartidos ejercen menos repulsión que los pares solitarios*.⁴ Al estar bajo la influencia de dos núcleos ejercen menos repulsión o, en otras palabras, ocupan menos espacio (por ejemplo, H_2O , NO_2^- , SeF_4).

⁴ Algunos autores visualizan todas estas repulsiones, sin ninguna base física, de la manera siguiente: un par solitario pertenece sólo a este átomo y está mucho más cerca del mismo (ejerce mayor repulsión en las proximidades y por lo tanto tiende a ocupar más espacio), mientras que un par compartido está entre los dos átomos, más lejos del átomo considerado. De igual forma se explica la influencia de la electronegatividad.

- b) Un enlace triple genera más repulsión que uno doble y éste más que uno sencillo (por ejemplo, SF₄O, AsCl₃O, PCl₃O).
- c) Un enlace doble genera más o menos la misma repulsión que un par solitario (por ejemplo, IF₃O).
- d) Para un mismo átomo central, cuanto más electronegativo es el átomo al que se une menos ocupa el par de enlace (por ejemplo, NF₃ y NH₃; PCl₃O, PBr₃O y PF₃O).
- e) Cuanto más electronegativo es el átomo central, menor repulsión genera el par libre y menos espacio necesita (por ejemplo, NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃).
- f) Para una geometría electrónica ideal octaédrica, un par solitario puede situarse en cualquiera de las seis posiciones ya que éstas son equivalentes (por ejemplo, BrF₅, IF₅). Si en la molécula hay dos pares solitarios, una disposición *trans* de ambos pares solitarios (es decir, formando un ángulo de 180°) es la que menos repulsión genera (por ejemplo, BrF₄⁻, XeF₄).
- g) Para una geometría electrónica ideal bipiramidal trigonal, el par o los pares más voluminosos (por ejemplo, los solitarios) se sitúan en el plano ecuatorial, ya que es la disposición en la que menos repulsión se genera (por ejemplo, SeF₄, SF₄O, SBr₂F₂O, XeF₂, IF₃O).
- h) Para una geometría electrónica ideal tetraédrica, un par solitario puede situarse en cualquiera de las cuatro posiciones ya que éstas son equivalentes. Lo mismo sucede si hay dos pares solitarios.
- i) Para una geometría electrónica triangular plana, un par solitario puede situarse en cualquiera de las tres posiciones ya que éstas son equivalentes.

4.- La *geometría real*, es decir, la forma de la molécula, se predice teniendo en cuenta las distorsiones angulares generadas por los diferentes pares de enlace o pares solitarios y, una vez hecho esto, se hacen desaparecer los pares solitarios. Dada una molécula AX_nE_m, (donde A = átomo central, X= sustituyentes, E= pares solitarios), el número de pares totales será:

$$\text{Pares electrónicos totales} = \text{pares electrónicos compartidos} + \text{pares solitarios}$$

Pares	Disposición	PC	E	Geometría	Molécula	Ejemplo
2	LINEAL	2	0	LINEAL	AX ₂	BeCl ₂ , CO ₂
3	TRIGONAL	3	0	TRIGONAL	AX ₃	BCl ₃ , NO ₃ ⁻
		2	1	ANGULAR	AX ₂ E	SnCl ₂ , NO ₂ ⁻
4	TETRAÉDRICA	4	0	TETRAÉDRICA	AX ₄	CH ₄ , ClO ₄ ⁻
		3	1	PIRAMIDAL TRIGONAL	AX ₃ E	NH ₃ , H ₃ O ⁺

		2	2	ANGULAR	AX_2E_2	H_2O, ClO_2^-
5	BIPIRÁMIDE TRIGONAL	5	0	BIPIRÁMIDE TRIGONAL	AX_5	PCl_5
		4	1	SILLA DE MONTAR	AX_4E	SF_4
		3	2	En T	AX_3E_2	ClF_3
		2	3	LINEAL	AX_2E_3	I_3^-, XeF_2
6	OCTAÉDRICA	6	0	OCTAÉDRICA	AX_6	SF_6, PCl_6^-
		5	1	PIRÁMIDE CUADRADA	AX_5E	$XeOF_4$
		4	2	CUADRADA	AX_4E_2	ICl_4^-, XeF_4
		3	3	PIRAMIDAL TRIGONAL	AX_3E_3	
		2	4	LINEAL	AX_2E_4	

Tabla 4.2. Geometría reales dependiendo del número de pares totales, compartidos y solitarios)

La Tabla 4.2 recoge las geometrías reales dependiendo del número de pares totales, compartidos y solitarios, teniendo en cuenta las reglas anteriores. La Figura 4.2 muestra estas distribuciones de los pares de electrones.

IMPORTANTE: como veremos en los ejercicios en estas posiciones ‘especiales’ (posiciones en las que el par electrónico tiene más espacio) se colocarán:

1. Los pares solitarios y los superpares.
2. Los pares de enlace con átomos menos electronegativos. Este punto es crucial para determinar qué isómero es más estable, cuando varias isómeros sean posibles.

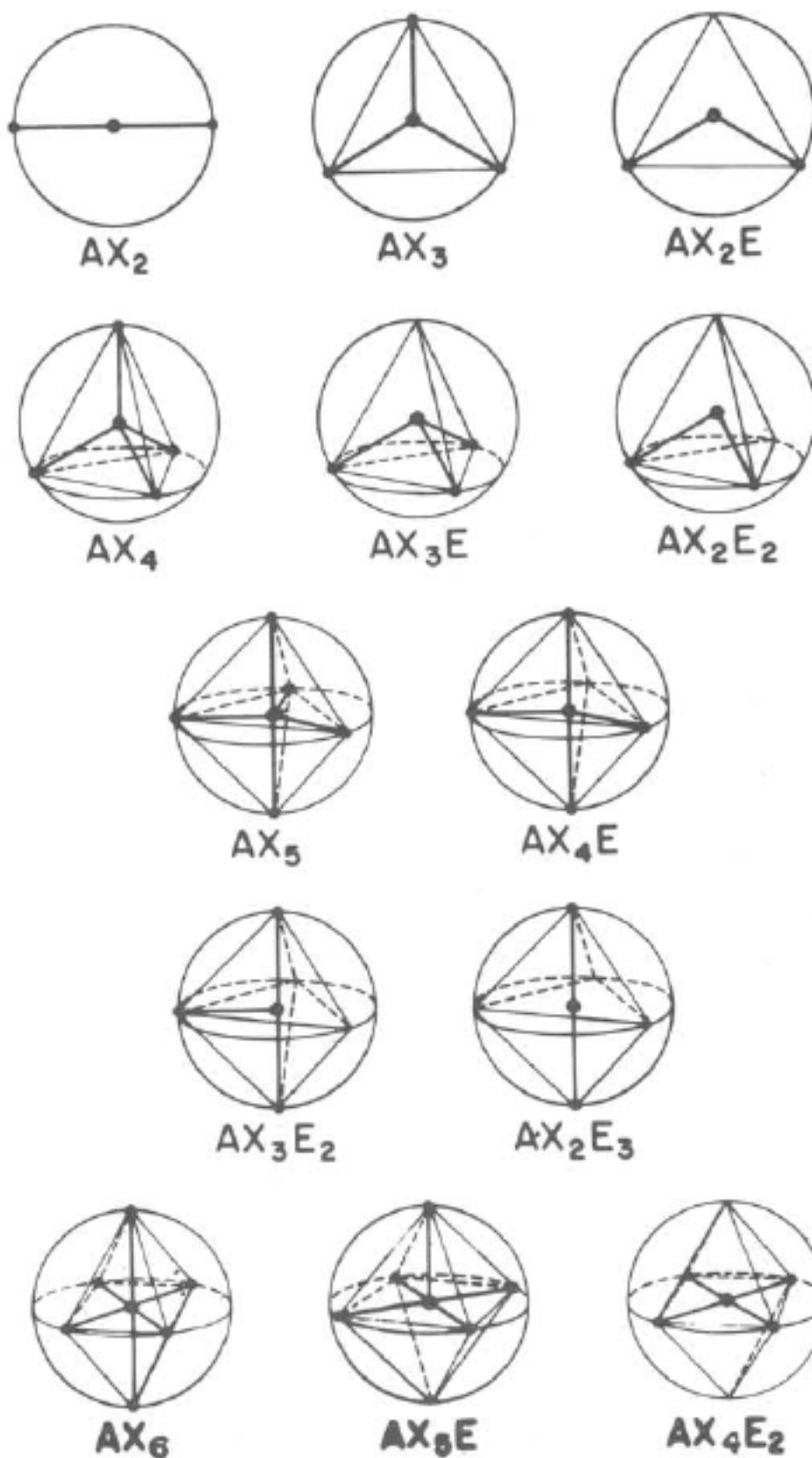
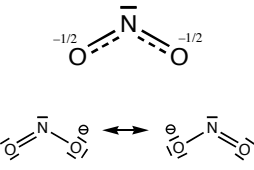
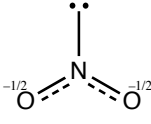
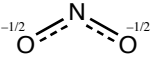
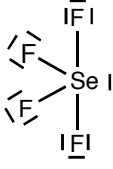
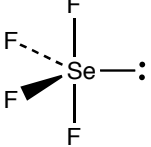
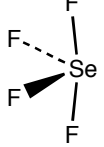
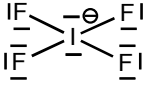
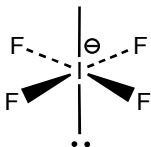

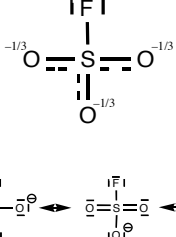
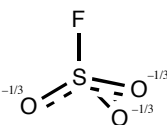
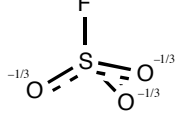
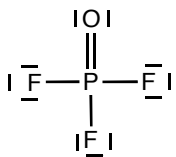
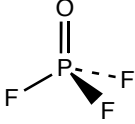
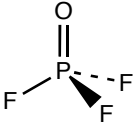
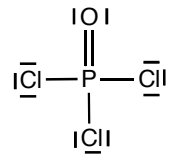
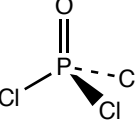
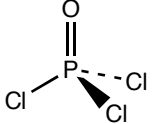
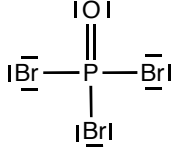
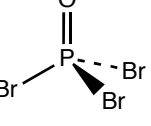
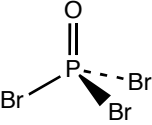


Figura 4.2. Distribuciones de los pares de electrones de la capa de valencia. Notación: A, átomo central; X, ligando; E, par solitario.

A continuación se describen varios ejemplos donde, en muchos casos, se ponen de manifiesto las distorsiones angulares. Se predice, con las reglas descritas anteriormente, la *geometría real* de la molécula.

ESPECIE (n° de e ⁻)	LEWIS (estructura electrónica)	TRPECV Geometría elect. ideal / Distorsiones angulares	GEOMETRÍA REAL
CO ₂ (16)		 lineal no existen OCO = 180°	 lineal
SiH ₄ (8)		 tetraédrica no existen HSiH = 109.5°	 tetraédrica
H ₂ O (8)		 tetraédrica HOH < 109.5° debido a las mayores repulsiones de los pares libres	 angular
I ₃ ⁻ (22)		 bipirámide trigonal bipirámide trigonal	 lineal
NO ₃ ⁻ (24)		 trigonal plana no hay	 trigonal plana
[AlCl ₂ F ₂] ⁻ (32)		 tetraédrica ClAlCl > 109.5° FAIF < 109.5° debido a las menores repulsiones de los pares de enlace Al-F	 tetraédrica distorsionada
SiBrClFI (32)		 tetraédrica FSiCl < ClSiBr ClSiBr < BrSiI debido a las mayores repulsiones ejercidas por los pares más voluminosos	 tetraédrica distorsionada

NO_2^- (18)		 <p>ONO < 120° debido a las mayores repulsiones del par libre trigonal plana</p>	 <p>angular</p>
SeF_4 (34)		 <p>$F_{ax}SeF_{ax} < 180^\circ$ $F_{ec}SeF_{ec} < 120^\circ$ debido a las mayores repulsiones del par libre bipirámide trigonal</p>	 <p>silla de montar distorsionada</p>
IF_4^- (36)		 <p>no hay; las repulsiones de los pares libres se compensan octaédrica</p>	 <p>planocuadrada</p>
SO_3F^- (32)		 <p>FSO < 109.5° OSO > 109.5° debido a las mayores repulsiones ejercidas por los enlaces S=O tetraédrica</p>	 <p>tetraédrica distorsionada</p>
PF_3O (32)		 <p>FPF < 109.5° OPF > 109.5° debido a las mayores repulsiones del enlace doble (FPF 102.5°) tetraédrica</p>	 <p>tetraédrica distorsionada</p>
PCl_3O (32)		 <p>CIPCl < 109.5° OPCl > 109.5° debido a las mayores repulsiones del enlace doble (CIPCl 103.3°) tetraédrica</p>	 <p>tetraédrica distorsionada</p>
PBr_3O (32)		 <p>BrPBr < 109.5° OPBr > 109.5° debido a las mayores repulsiones del enlace doble (BrPBr 106°) tetraédrica</p>	 <p>tetraédrica distorsionada</p>

$[BBr_2I_2]^-$ (32)		<p>tetraédrica</p>	$IBI > 109.5^\circ$ $BrBBr < 109.5^\circ$ debido a las menores repulsiones de los pares de enlace B-Br	<p>tetraédrica distorsionada</p>
SBr_2F_2O (40)		<p>bipirámide trigonal con los F en posición axial</p>	$BrSBr < 120^\circ$ $OSF > 90^\circ$ debido a las mayores repulsiones del enlace doble	<p>bipirámide trigonal distorsionada</p>
$AsCl_3O$ (32)		<p>tetraédrica</p>	$ClAsCl < 109.5^\circ$ $OAsCl > 109.5^\circ$ debido a las mayores repulsiones del enlace doble	<p>tetraédrica distorsionada</p>
IBr_2^+ (20)		<p>tetraédrica</p>	$BrIBr < 109.5^\circ$ debido a las mayores repulsiones de los pares libres	<p>angular</p>
XeF_2 (22)		<p>bipirámide trigonal</p>	no hay distorsiones angulares	<p>lineal</p>
BI_3 (24)		<p>trigonal plana</p>	no hay	<p>trigonal plana</p>
AsH_3 (8)		<p>tetraédrica</p>	$HAsH < 109.5^\circ$ $(91.0^\circ, \text{debido a las mayores repulsiones del par libre})$	<p>pirámide trigonal</p>
PH_3 (8)		<p>tetraédrica</p>	$HPH < 109.5^\circ$ $(93.8^\circ, \text{debido a las mayores repulsiones del par libre})$	<p>pirámide trigonal</p>

NH ₃ (8)			HNH < 109.5° (107.3°, debido a las mayores repulsiones del par libre)	
NF ₃ (26)			FNF < 109.5° (102.1°, debido a las mayores repulsiones del par libre)	
PBr ₃ (26)			BrPBr < 109.5° debido a las mayores repulsiones del par libre	
BClF ₂ (24)			FBF < 120° CIBF > 120° debido a las menores repulsiones de los pares de enlace B-F	
SF ₄ O (40)			FaxSFax < 180° FecSFec < 120° debido a las mayores repulsiones del enlace doble	
HCN (10)	H—C≡N	H—C≡N lineal	no hay	H—C≡N lineal
BrF ₃ (28)			bipirámide trigonal Hay otros isómeros menos estables	
BrF ₂ ⁺ (20)			FBrF < 109.5° debido a las repulsiones de los pares libres	

BrF ₄ ⁻ (36)			no hay; las repulsiones de los pares libres se compensan	
ClO ₂ ⁻ (20)			OCIO < 109.5° debido a las mayores repulsiones de los :	
PF ₃ O (32)			FPF < 109.5° OPF > 109.5° debido a las mayores repulsiones del enlace doble	
PF ₅ (40)			no hay	
BrF ₃ (28)			bipirámide trigonal Hay otros isómeros menos estables	
IF ₃ O (34)			F _{ax} IF _{ax} < 180° F _{ec} IO < 120° debido a las repulsiones del : y de =	
N ₂ O ₄ (34)			entorno trigonalplano para cada N La molécula puede ser plana o con los fragmentos NO ₂ situados en planos perpendiculares	