

Guía del estudiante

Anexo I

Tema 1.- Aplicación de las Reglas de Lewis

1. Estructuras de Lewis

Uno de los conceptos utilizados para describir la estructura electrónica de las moléculas es que un par de electrones compartidos entre dos átomos definen un enlace químico. Esta idea fue propuesta por G. Lewis en 1916. Linus Pauling propuso que el reparto de los electrones de valencia fuera por pares de electrones; estos pares pueden ser de enlace (compartidos por tanto por dos átomos) o solitarios (localizados sobre un único átomo). Para decidir cuál es la distribución electrónica más estable se propuso la conocida como Regla del Octeto.

1.1. Regla del octeto

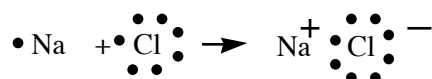
Los átomos tienden a completar su capa de valencia compartiendo electrones, ganando el número de electrones necesario para obtener las configuraciones electrónicas de gas noble (con la capa de valencia completamente llena).

Para los elementos del segundo periodo esta configuración es la $2s^2 2p^6$ lo que supone 8 electrones en total (de ahí su nombre de regla del octeto). Los elementos pertenecientes a los siguientes periodos disponen de orbitales de tipo d que pueden ser ocupados sin un gran gasto energético y por tanto pueden ampliar el octeto pudiendo llegar hasta 18 electrones ($ns^2 np^6 n(n-1)d^{10}$)

1.2. Ejemplos

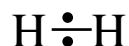
1.2.A. Compuestos iónicos

NaCl. En este caso el octeto se completa por donación total de un electrón del Na al Cl.

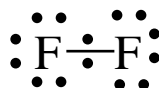


1.2.B. Compuestos covalentes

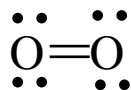
Molécula de H_2 : en este caso cada átomo de H consigue la configuración electrónica (c.e.) de gas noble (He) si comparte su electrón (enlace sencillo):



Molécula de F_2 : los dos átomos de F (con 7 electrones cada uno en su capa de valencia) comparten un par de electrones para alcanzar cada uno de ellos la configuración electrónica del Ne.

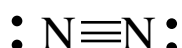


Molécula de O₂: Los dos átomos de O (con 6 electrones de valencia) necesitan compartir dos pares de electrones para alcanzar la configuración del Ne.



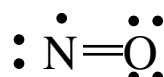
La compartición de dos pares de electrones da lugar a un enlace doble. Denominamos **orden de enlace** al número de pares de electrones compartidos. En este caso es dos.

Molécula de N₂: Los dos átomos de N (con 5 electrones de valencia) necesitan compartir 3 pares de electrones para alcanzar la c.e. del Ne, cumpliendo así la regla del octeto.



La compartición de tres pares de electrones da lugar a un enlace triple. Orden de enlace (o.e.) = 3

Molécula de NO: En este caso, el número total de electrones de valencia es impar (11=5 del N + 6 del O). Por tanto, no es posible que los dos átomos cumplan la regla del octeto. Es razonable admitir que sea el O el que complete al máximo su capa de valencia puesto que es el átomo más electronegativo. Por tanto la mejor estructura de Lewis que podemos sugerir es, aunque no cumple con la regla del octeto:



2. Reglas para la elucidación de estructuras de Lewis

Las estructuras de Lewis son representaciones de los electrones de valencia de la molécula en las que los electrones se indican mediante puntos. Los pares de enlace se suelen dibujar mediante guiones. Para escribir una estructura de Lewis, sigue estas instrucciones:

- 1.- El hidrógeno solo puede rodearse de un máximo de 2 electrones; los elementos del segundo periodo de 8 y los del tercero y siguientes pueden ampliar el octeto hasta 12, 14, 16,
- 2.- Escribe el esqueleto de la estructura molecular en el que todos los átomos estén enlazados a través de enlaces sencillos tipo σ a un átomo central. Este átomo central es normalmente el de mayor radio atómico (o el menos electronegativo). El H ha de ser siempre un átomo terminal. Esto exige conocer con anterioridad la forma de la molécula.
- 3.- Suma los electrones de valencia de todos los átomos **N_v**. Si la molécula es iónica suma o resta el número de electrones equivalente a su carga real (la carga iónica de la especie).
- 4.- Calcula los electrones necesarios para que todos los átomos cumplan la regla del octeto **No**:
No=8n (n=número de átomos)
- 5.- Calcula el número de electrones a compartir **N_c** necesarios para que se cumpla la regla del octeto:
N_c=No-N_v
- 6.- Calcula el número de electrones que participan en enlaces sencillos σ **N σ** =2(n-1). Estos enlaces se representan mediante un guión

7.- a) Si $N_c = N_\sigma$: la molécula tiene solamente enlaces sencillos σ .

b) Si $N_c > N_\sigma$: hacen falta enlaces múltiples para cumplir la regla del octeto

c) Si $N_c < N_\sigma$: el átomo central se rodea de más electrones de los necesarios es decir, amplía el octeto.

Esta regla se puede resumir de la siguiente forma. Calcula $N_\pi = N_c - N_\sigma$.

Si $N_\pi > 0$ ---> habrá N_π electrones formando enlaces múltiples (normalmente dobles) π

Si $N_\pi < 0$ ---> el átomo central amplía el octeto en " N_π " electrones.

El enlace π se representa por un guión doble (=)

8.- Calcula el número de electrones que permanecen como pares solitarios **Nps**:

Nps = $N_v - N_c$ (ó N_σ cuando se amplía el octeto).

9.- Distribuye los enlaces sencillos, σ , y múltiples, π , y los pares solitarios de manera que se cumpla la regla del octeto. Los pares solitarios se representan por un par de puntos asociados al átomo que al que pertenecen. Los distribuimos primero entre los átomos periféricos hasta completar un octeto alrededor de cada uno de ellos (con excepción del H). Si todavía nos quedan pares solitarios por asignar se sitúan sobre el átomo central como pares no enlazantes.

10.- Calcula las cargas formales que soporta cada átomo:

CF = $n^\circ e^-$ de valencia del átomo - e^- solitarios que soporta el átomo - (e^- compartidos/2).

Las cargas formales han de ser razonables: son preferibles estructuras de Lewis con las cargas formales mínimas y aquellas en las que los átomos más electronegativos soportan cargas formales negativas. Hay que intentar que las cargas formales se repartan y no haya dos cargas formales del mismo signo sobre átomos adyacentes.

11.- Comprobar la posibilidad de que existan estructuras resonantes. Podemos escribir estructuras de Lewis adicionales si hacemos que pares de electrones de los átomos periféricos pasen a ser pares de enlace formando enlaces dobles o triples (cuidando siempre de no violar la regla del octeto para los elementos del segundo periodo).

Conviene enfatizar algunos aspectos

Los elementos del 2º periodo no sobrepasan el octeto.

Para C, N y O como átomos centrales, intentar hacer cumplir siempre la regla del octeto.

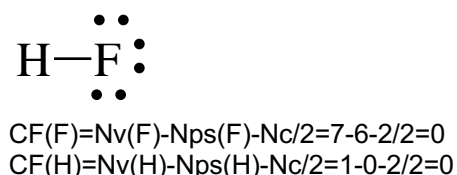
Para los elementos del 3º periodo y siguientes como átomos centrales, aplicar preferentemente la regla de las cargas formales.

3. Ejemplos de aplicación de estas reglas

A continuación se detallan las estructuras de Lewis de las siguientes especies: HF ($N_v=8e^-$), H₂O ($8e^-$), NH₃ ($8e^-$), NH₄⁺ ($8e^-$), CH₄ ($8e^-$), ICl₂⁺ ($20e^-$), NO₃⁻ ($24e^-$), NF₃ ($26e^-$), PCl₃ ($26e^-$), XeO₃ ($26e^-$), ClF₃ ($28e^-$), ClO₄⁻ ($32e^-$), ICl₄⁻ ($36e^-$), IF₄⁻ ($36e^-$), OSF₄ ($40e^-$), XeOF₄ ($42e^-$).

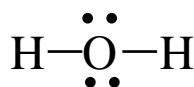
HF:

$$\begin{aligned} N_v &= 7 + 1 = 8 \\ N_o &= 8 + 2 = 10 \\ N_c &= N_o - N_v = 2 \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2*(2-1) = 2, \text{ se forma 1 enlace sencillo} \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 0 \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 6, \text{ 3 PS} \end{aligned}$$



H₂O:

$$\begin{aligned} N_v &= 6 + 2 = 8 \\ N_o &= 8 + 2*2 = 12 \\ N_c &= N_o - N_v = 4, \text{ 2 pares de enlace} \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2*(3-1) = 4, \text{ 2 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 0 \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 4, \text{ 2 PS} \end{aligned}$$



NH₃:

electrones de valencia	$N_v = 5 + 3*1 = 8$	5 electrones del N; 1 por cada H
electrones necesarios para cumplir la regla del octeto	$N_o = 8 + 3*2 = 14$	
electrones compartidos	$N_c = N_o - N_v = 6$	
electrones necesarios para formar el esqueleto σ	$N_\sigma = 2(n-1) = 2*(4-1) = 6$	se forman 3 enlaces σ . Como $N_\sigma = N_c$ no se pueden formar enlaces π .
	$N_\pi = N_c - N_\sigma = 0$	
los electrones restantes quedan formando pares solitarios	$N_{ps} = N_v - N_c = 8 - 6 = 2$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \text{H} - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Análisis de las cargas formales sobre cada átomo:

$$CF(\text{N}) = N_v(\text{N}) - N_{ps}(\text{N}) - N_c/2 = 5 - 2 - 6/2 = 0 \quad CF(\text{H}) = N_v(\text{H}) - N_{ps}(\text{H}) - N_c/2 = 1 - 0 - 2/2 = 0$$

Las cargas formales son todas =0 y por tanto la distribución electrónica es adecuada-

NH_4^+ :

$$N_v = 5 + 4 \cdot 1 = 8$$

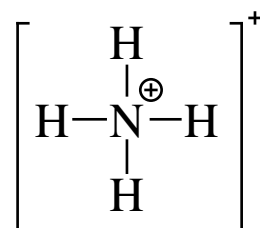
$$N_o = 8 + 4 \cdot 2 = 16$$

$$N_c = N_o - N_v = 8, 4 \text{ pares de enlace}$$

$$N_\sigma = 2(n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8: \text{ se forman 4 enlaces sencillos}$$

$$N_\pi = N_c - N_\sigma = 0$$

$$N_{ps} = N_v - N_c = 0$$



y las cargas formales sobre cada átomo:

$$CF(\text{N}) = N_v(\text{N}) - N_{ps}(\text{N}) - N_c/2 = 5 - 0 - 8/2 = +1 \quad CF(\text{H}) = N_v(\text{H}) - N_{ps}(\text{H}) - N_c/2 = 1 - 0 - 2/2 = 0$$

Nota: lo mas habitual es que el átomo central sea el menos electronegativo pero el H no puede ser nunca central debido a que no puede formar mas de un enlace ($\chi_N > \chi_H$)

CH_4 :

$$N_v = 4 + 4 \cdot 1 = 8$$

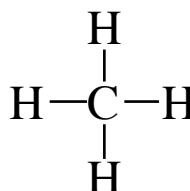
$$N_o = 8 + 4 \cdot 2 = 16$$

$$N_c = N_o - N_v = 8, 4 \text{ pares de enlace}$$

$$N_\sigma = 2(n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8, 4 \text{ enlaces } \sigma$$

$$N_\pi = N_c - N_\sigma = 0$$

$$N_{ps} = N_v - N_c = 8, 0 \text{ PS}$$



ICl_2^+ : el átomo central es el I.

$$N_v = 7 \cdot 3 = 21$$

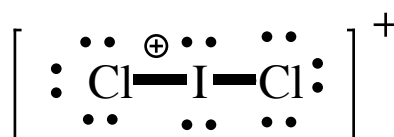
$$N_o = 3 \cdot 8 = 24$$

$$N_c = N_o - N_v = 24 - 21 = 3$$

$$N_\sigma = 2(n-1) = 2 \cdot (3-1) = 4, 2 \text{ enlaces } \sigma$$

$$N_\pi = N_c - N_\sigma = 3 - 4 = -1$$

$$N_{ps} = N_v - N_c = 21 - 3 = 18, 9 \text{ pares solitarios}$$



$$CF(\text{I}) = 7 - 4 - 4/2 = +1$$

$$CF(\text{Cl}) = 7 - 6 - 2/2 = 0$$

NO_3^- :

$$N_v = 5 + 3 \cdot 6 = 23$$

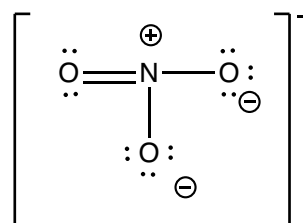
$$N_o = 8 \cdot 4 = 32$$

$$N_c = N_o - N_v = 32 - 23 = 9, 4 \text{ pares de enlace}$$

$$N_\sigma = 2(n-1) = 2 \cdot (4-1) = 6, 3 \text{ enlaces } \sigma$$

$$N_\pi = N_c - N_\sigma = 9 - 6 = 3, 1 \text{ enlace } \pi$$

$$N_{ps} = N_v - N_c = 23 - 9 = 14, 7 \text{ PS}$$



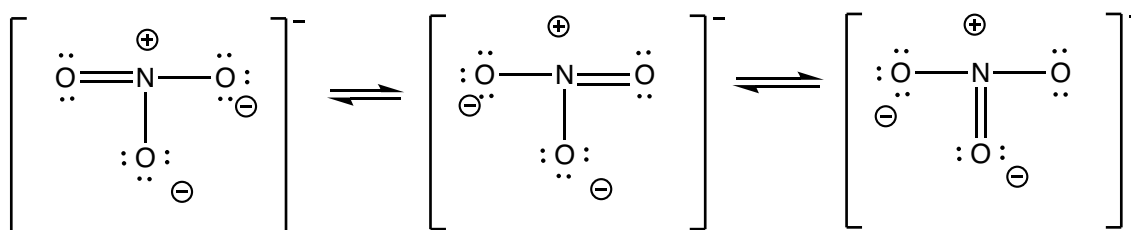
las cargas formales:

$$CF(\text{N}) = N_v(\text{N}) - N_{ps}(\text{N}) - N_c/2 = 5 - 0 - 8/2 = +1$$

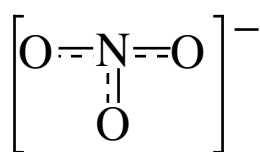
$$CF(\text{O}) = N_v(\text{O}) - N_{ps}(\text{O}) - N_c/2 = 6 - 4 - 4/2 = 0$$

$$CF(\text{O}') = N_v(\text{O}') - N_{ps}(\text{O}') - N_c/2 = 6 - 6 - 2/2 = -1$$

En este caso podemos imaginar 3 estructuras resonantes:

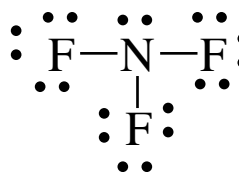


el orden de enlace es: (4/3). El híbrido de resonancia se puede representar de esta forma (en la que la línea discontinua representa que el enlace esta deslocalizado (resonando) entre diversas posiciones):



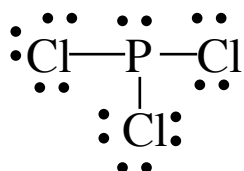
NF₃:

$$\begin{aligned} N_v &= 5 + 7 \cdot 3 = 26 \\ N_o &= 8 \cdot 4 = 32 \\ N_c &= N_o - N_v = 32 - 26 = 6, \text{ 3 pares de enlace} \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (4-1) = 6, \text{ 3 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 0 \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 20, \text{ 10 PS} \end{aligned}$$



PCl₃: (isoelectrónica con el NH₃)

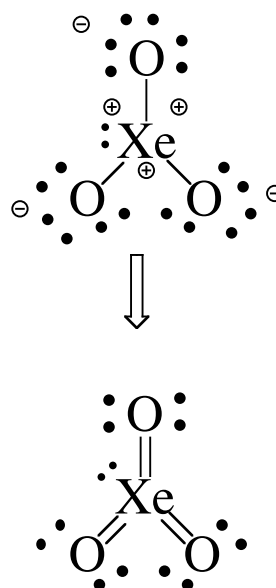
$$\begin{aligned} N_v &= 5 + 7 \cdot 3 = 26 \\ N_o &= 8 \cdot 4 = 32 \\ N_c &= N_o - N_v = 32 - 26 = 6, \text{ 3 pares de enlace} \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (4-1) = 6, \text{ 3 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 0 \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 20, \text{ 10 PS} \end{aligned}$$



XeO_3 :

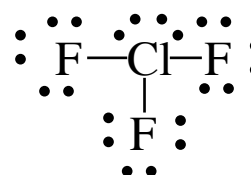
$$\begin{aligned} N_v &= 8 + 3 \cdot 6 = 26 \\ N_o &= 4 \cdot 8 = 32 \\ N_c &= N_o - N_v = 32 - 26 = 6 \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (4-1) = 6, \text{ 3 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 6 - 6 = 0 \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 42 - 6 = 20, \text{ 10 pares solitarios} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} CF(\text{Xe}) &= 8 - 2 - 6/2 = +3 \\ CF(\text{O}) &= 6 - 6 - 2/2 = -1 \end{aligned}$$



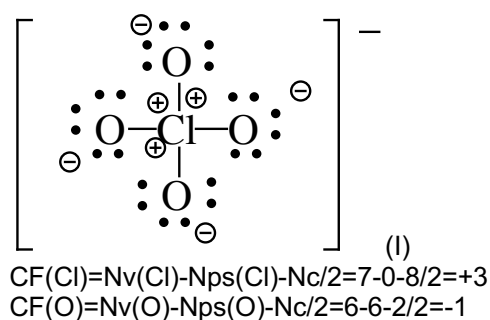
ClF_3 :

$$\begin{aligned} N_v &= 4 \cdot 7 = 28 \\ N_o &= 4 \cdot 8 = 32 \\ N_c &= N_o - N_v = 32 - 28 = 4 \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (4-1) = 6, \text{ 3 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 4 - 6 = -2, \text{ amplia el octeto en 1 par de electrones} \\ N_{ps} &= N_v - N_\sigma = 28 - 6 = 22, \text{ 11 pares solitarios} \\ CF(\text{Cl}) &= 7 - 4 - 6/2 = 0 \\ CF(\text{F}) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$



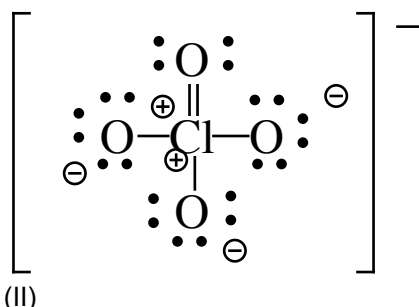
$[\text{ClO}_4]^-$:

$$\begin{aligned} N_v &= 7 + 4 \cdot 6 + 1 = 32 \\ N_o &= 8 \cdot 5 = 40 \\ N_c &= N_o - N_v = 40 - 32 = 8, \text{ 4 pares de enlace} \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8, \text{ 4 enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 0, \text{ 0 enlace } \pi \\ N_{ps} &= N_v - N_c = 24, \text{ 12 PS} \end{aligned}$$



Desde un punto de vista electrostático, los sistemas que presentan una gran separación de cargas eléctricas son poco estables. En general por tanto se prefieren estructuras de Lewis en las que los átomos tengan cargas formales 0 o a lo sumo ± 1 . Por tanto esta estructura será poco probable. Veamos como podemos refinarla para llegar a distribuciones electrónicas mas razonables

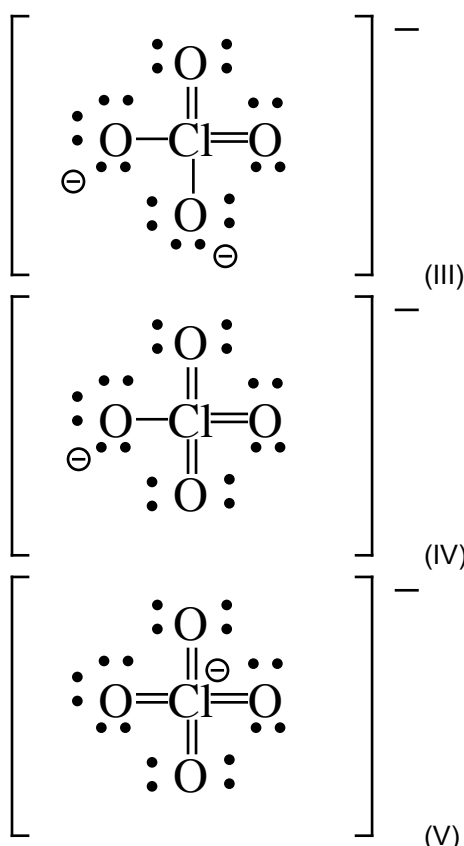
El Cl pertenece al 3er periodo y por tanto puede ampliar el octeto. Puede alojar mas de 8 electrones. Uno de los átomos de O periféricos puede ceder un par de electrones (PS) que contribuyan a un doble enlace:



Podemos recalcular las cargas formales:
 $CF(Cl) = Nv(Cl) - Nps(Cl) - Nc/2 = 7 - 0 - 10/2 = +2$
 $CF(O) = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 6 - 2/2 = -1$
 $CF(O') = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 4 - 4/2 = 0$

Esta distribución electrónica todavía presenta una elevada separación de cargas y por tanto cabe esperar que sea poco estable.

El proceso de cesión electrónica desde los O periféricos hacia el Cl para formar nuevos enlaces puede continuar:



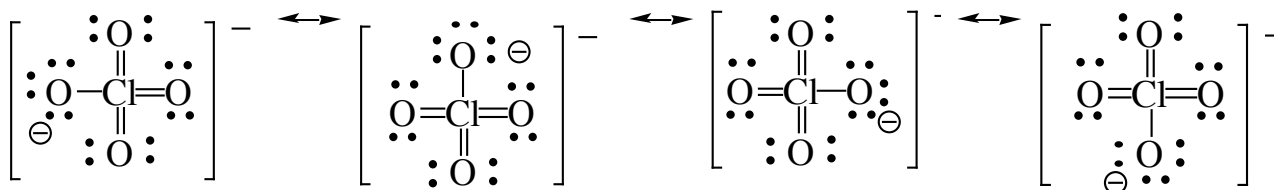
y las nuevas cargas formales son:
 $CF(Cl) = Nv(Cl) - Nps(Cl) - Nc/2 = 7 - 0 - 12/2 = +1$
 $CF(O) = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 6 - 2/2 = -1$
 $CF(O') = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 4 - 4/2 = 0$

$CF(Cl) = Nv(Cl) - Nps(Cl) - Nc/2 = 7 - 0 - 14/2 = 0$
 $CF(O) = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 6 - 2/2 = -1$
 $CF(O') = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 4 - 4/2 = 0$

$CF(Cl) = Nv(Cl) - Nps(Cl) - Nc/2 = 7 - 0 - 16/2 = -1$
 $CF(O') = Nv(O) - Nps(O) - Nc/2 = 6 - 4 - 4/2 = 0$

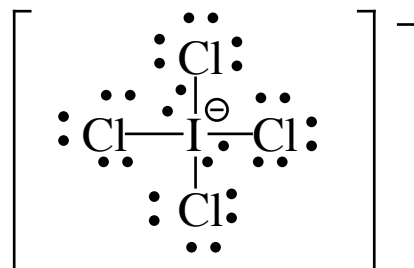
Las estructuras (III), (IV) y (V) son correctas desde el punto de vista de una distribución electrónica adecuada. La decisión sobre cual es la más representativa no es fácil. Podemos recurrir al siguiente argumento electrostático: en una esfera conductora, las cargas eléctricas se sitúan en la superficie. Según este argumento aquella distribución que coloque las cargas formales negativas sobre los átomos periféricos (la número IV) podemos pensar que será la mas estable.

No debemos olvidar que cada una de las estructuras anteriormente descritas (II), (III), (IV) i (V) presentan estructuras resonantes. Por ejemplo para la (IV) tenemos las siguientes:



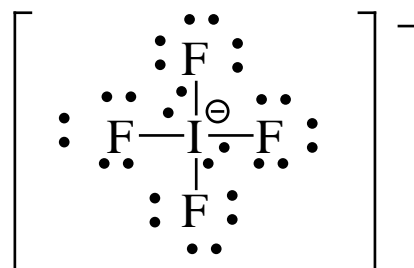
ICl_4^- :

$$\begin{aligned} N_v &= 5 \cdot 7 = 36 \\ N_o &= 5 \cdot 8 = 40 \\ N_c &= N_o - N_v = 40 - 36 = 4, \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8, 4 \text{ enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 4 - 8 = -4, \text{ amplia el octeto en dos pares} \\ N_{ps} &= N_v - N_\sigma = 36 - 8 = 28, 14 \text{ pares solitarios} \\ CF(I) &= 7 - 4 - 8/2 = -1 \\ CF(Cl) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$



IF_4^- :

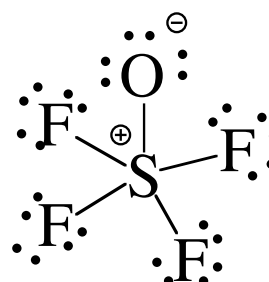
$$\begin{aligned} N_v &= 5 \cdot 7 + 1 = 36 \\ N_o &= 5 \cdot 8 = 40 \\ N_c &= N_o - N_v = 40 - 36 = 4 \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8, 4 \text{ enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 4 - 8 = -4, \text{ amplia el octeto con dos pares} \\ N_{ps} &= N_v - N_\sigma = 36 - 8 = 28, 14 \text{ pares solitarios} \\ CF(I) &= 6 - 6 - 2/2 = -1 \\ CF(F) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$



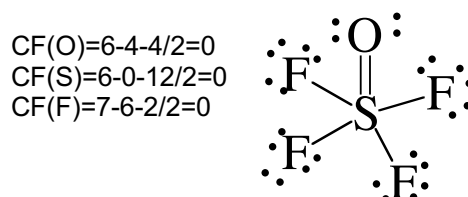
OSF_4 :

Como átomo central colocamos al S.

$$\begin{aligned} N_v &= 6 \cdot 2 + 4 \cdot 7 = 40 \\ N_o &= 6 \cdot 8 = 48 \\ N_c &= N_o - N_v = 48 - 40 = 8 \\ N_\sigma &= 2(n-1) = 2 \cdot (6-1) = 10, 5 \text{ enlaces } \sigma \\ N_\pi &= N_c - N_\sigma = 8 - 10 = -2, \text{ amplia el octeto en un par} \\ N_{ps} &= N_v - N_\sigma = 40 - 10 = 30, 15 \text{ pares solitarios} \\ CF(O) &= 6 - 6 - 2/2 = -1 \\ CF(S) &= 6 - 0 - 10/2 = 1 \\ CF(F) &= 7 - 6 - 2/2 = 0 \end{aligned}$$



hay otra distribución posible que no sitúa cargas formales sobre ningún átomo y que por lo anteriormente expuesto será la preferida:



XeOF₄:

El átomo central es el Xe:

- porque es el menos electronegativo.
- porque es el mas voluminoso
- O y F pertenecen al 2 periodo y no pueden formar nunca 5 enlaces σ .

$$N_v = 8 + 6 + 4 \cdot 7 = 42$$

$$N_o = 6 \cdot 8 = 48$$

$$N_c = N_o - N_v = 48 - 42 = 6$$

$$N_\sigma = 2(n-1) = 2 \cdot (6-1) = 10, \text{ 5 enlaces } \sigma$$

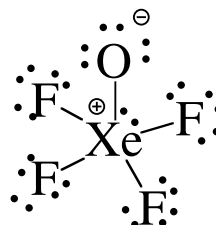
$$N_\pi = N_c - N_\sigma = 6 - 10 = -4, \text{ amplia el octeto con 2 pares}$$

$$N_{ps} = N_v - N_\sigma = 42 - 10 = 32, \text{ 16 pares solitarios}$$

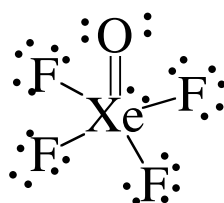
$$CF(Xe) = 8 - 2 - 10/2 = +1$$

$$CF(F) = 7 - 6 - 2/2 = 0$$

$$CF(O) = 6 - 6 - 2/2 = -1$$



se prefieren distribuciones con cargas formales 0; por tanto podemos imaginar otra distribución electrónica:



cuyas cargas formales son:

$$CF(Xe) = 8 - 2 - 12/2 = 0$$

$$CF(F) = 7 - 6 - 2/2 = 0$$

$$CF(O) = 6 - 4 - 4/2 = -1$$