

CAPÍTULO 5

Estructura y geometría molecular

Laura E. Briand y Virginia Vetere

En este capítulo estudiaremos cómo se relaciona la estructura electrónica de los átomos con las fuerzas que los mantienen unidos cuando forman una especie química. Analizaremos cómo los electrones de valencia, descritos en el capítulo 3, participarán de distintos tipos de **enlaces químicos** o permanecerán como pares de electrones libres alrededor de los átomos.

Representaremos las moléculas e iones de forma simple a través de las denominadas **estructuras de Lewis** que nos permitirán conocer el arreglo de átomos en una especie química. Finalmente, estudiaremos y aplicaremos un modelo sencillo, basado en la repulsión de los pares de electrones de valencia, que nos conducirá a la predicción de la forma tridimensional de las moléculas, esto es, a su **geometría molecular**.

La forma y el tamaño de las moléculas, su polaridad y la fuerza de sus enlaces son de gran importancia en química ya que determinan las propiedades fisicoquímicas de las sustancias.

Lectura inicial

Diseño racional de fármacos: el encuentro entre la informática y la química

La investigación y desarrollo de nuevos fármacos es un proceso complejo y en constante evolución. Tradicionalmente, el diseño de fármacos se ha enfocado en productos de origen natural que, de ser necesario, pueden modificarse químicamente. En la actualidad, debido a la existencia de computadoras cada vez más eficientes, se ha abierto un nuevo panorama para la industria farmacéutica, que permite el diseño y modelado molecular de compuestos con potencial actividad biológica y su posterior optimización hasta lograr los más promisorios para su aplicación farmacológica. De este modo, es posible simular la interacción de compuestos químicos en procesos biológicos, comparando de forma sistemática las geometrías moleculares, las propiedades físicas y químicas que de ellas derivan y su potencial efectividad farmacológica. Es importante destacar que, si bien el desarrollo de fármacos asistido por computadoras permite diseñar, optimizar y seleccionar compuestos con potencial actividad con un ahorro importante en tiempo y dinero, los modelos computacionales deben validarse con pruebas experimentales muy rigurosas (Medina-Franco y col., 2015).

¿Por qué es importante la geometría molecular en el diseño de fármacos? El diseño racional de fármacos comienza con el estudio biológico de alguna patología. Mediante el uso de técnicas computacionales, de biología molecular y de análisis de estructuras moleculares, se logra definir las especies químicas implicadas en la enfermedad, lo que posibilita diseñar medicamentos que interactúen de manera específica con estas y conduzcan a un potencial tratamiento efectivo.

Los procesos biológicos son muy sensibles a la geometría de las moléculas. En los seres vivos, los aminoácidos, las enzimas, los anticuerpos, las hormonas, el ADN, etc. poseen distribuciones espaciales muy específicas. Estas moléculas pueden interactuar de manera marcadamente distinta con compuestos de diferente geometría molecular, incluso con aquellos cuyas diferencias en su forma tridimensional sean, en apariencia, muy sutiles.

Para visualizar la sensibilidad de los procesos biológicos hacia la geometría molecular, tomemos el ejemplo del fármaco ibuprofeno, un analgésico, antipirético y antiinflamatorio no esteroide, extensamente utilizado en todo el mundo. El modo más común de administración de este fármaco es a través de una mezcla, denominada mezcla racémica, que contiene cantidades similares de las dos formas moleculares mostradas en la figura 5.1, conocidas como enantiómeros (S)-ibuprofeno y (R)-ibuprofeno. Como puede observarse en la figura, una molécula es la imagen especular de la otra, tal como nuestras manos izquierda y derecha. A pesar de esta “sutil” diferencia en la geometría molecular, la forma S de la molécula resulta ser significativamente más efectiva en su actividad biológica que la R (Evans, 2001).

Este y otros ejemplos han hecho que la industria, no sólo farmacéutica, sino también alimenticia y agroquímica, busquen distintas estrategias para lograr comercializar compuestos puros, de geometrías moleculares muy específicas.

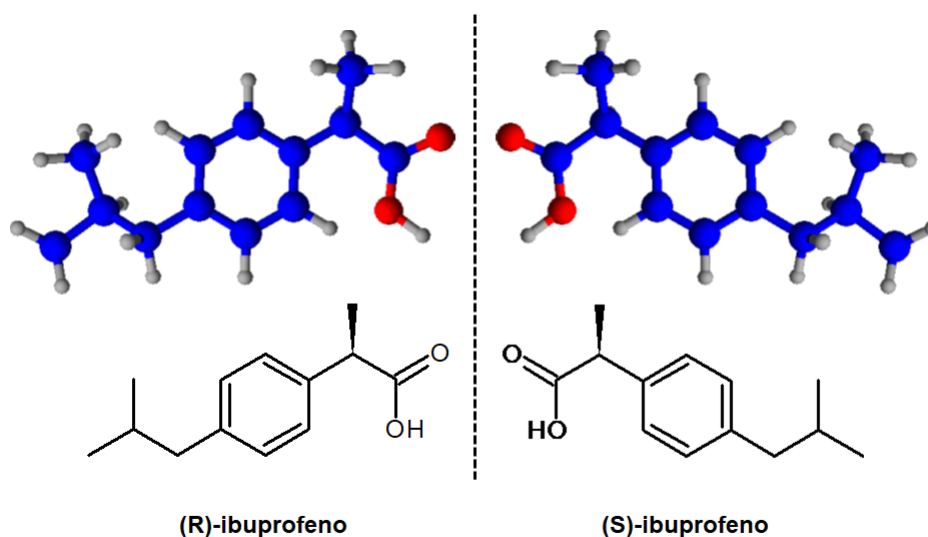


Figura 5.1. Representación de la estructura y geometría molecular de los enantiómeros del ibuprofeno.

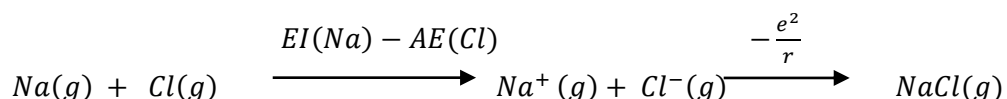
Enlaces químicos

Un **enlace químico** puede considerarse como la fuerza que actúa entre átomos o grupos de átomos y conduce a la formación de una molécula o especie química estable e independiente. La característica principal de un enlace químico es la existencia de una región entre los núcleos de los átomos intervinientes, donde se presentan interacciones en las que participan los electrones de valencia, los de las capas más externas de los átomos. Los enlaces químicos pueden clasificarse en tres grandes grupos: iónicos, covalentes y metálicos.

Los **enlaces iónicos** resultan de las atracciones entre iones de carga opuesta, y están presentes en la mayoría de los sólidos cristalinos. De forma simplificada, en este modelo los iones se forman a partir de la transferencia de uno o más electrones de un átomo a otro. Este tipo de enlaces se dan generalmente entre metales y no metales, especialmente entre aquellos ubicados en el extremo izquierdo y derecho de la tabla periódica. Un ejemplo típico de sustancia iónica es el NaCl, componente principal de la sal de mesa común.

Analizaremos este ejemplo más en detalle. En un solo cristal de NaCl, cada átomo de sodio está rodeado por seis átomos de cloro, y viceversa. Por esta razón y para simplificar la discusión, examinaremos el enlace del cloruro de sodio en estado gaseoso (DeKock, 1987). Esta especie gaseosa solo existe si el cristal se calienta a elevada temperatura bajo vacío.

En una primera etapa, la formación del enlace en el NaCl(g) se describe a partir de la transferencia de un electrón desde el átomo de sodio al de cloro, ambos neutros, y en estado gaseoso. La energía involucrada se calcula como la diferencia entre la energía de ionización del sodio, $EI(\text{Na})$, y la afinidad electrónica del cloro, $AE(\text{Cl})$. Además, los iones con carga opuesta (que en este modelo se consideran cargas puntuales) se atraen de acuerdo con la denominada ley de Coulomb, cuya expresión se observa en la ecuación que se presenta a continuación (donde e es la carga de electrón y r es la distancia entre los iones).



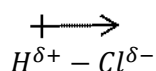
A través de este ciclo termoquímico, es posible calcular la energía involucrada en la formación del enlace que resulta igual a $-105,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La energía es negativa porque el producto es más estable que los reactivos, razón por la cual se establece el enlace iónico que conduce a la especie NaCl.

En el cálculo anterior, asumimos que la transferencia de un electrón entre el átomo de Na y el átomo de Cl es completa. Sin embargo, todos los enlaces químicos tienen una transferencia parcial de carga electrónica. Esta transferencia de carga está relacionada directamente con la electronegatividad de los átomos involucrados, como lo muestra la siguiente ecuación:

$$f_i = \frac{x_a - x_b}{x_a}$$

Esta ecuación permite calcular la fracción de carácter iónico de un enlace (f_i), a partir de las electronegatividades x_A y x_B de los átomos A y B, respectivamente, donde A es el elemento más electronegativo. Si multiplicamos f_i por 100 obtenemos el porcentaje de carácter iónico del enlace. A partir de esta fórmula es posible concluir que para una molécula hipotética con $x_B = 0$, obtenemos 100% carácter iónico. Si $x_A = x_B$ obtenemos una molécula con 0% de carácter iónico. Para el caso de NaCl, si se emplean las electronegatividades típicas de 3,16 para Cl y 0,93 para Na, se obtiene una 70% de carácter iónico.

El modelo del **enlace covalente** asume que los átomos se mantienen unidos porque comparten una densidad de electrones, esto es uno o más pares de electrones (Gillespie, 2001). Este tipo de uniones se presenta entre átomos de elementos no metálicos. Según G. N. Lewis, un par de electrones se comparte si se usa para completar la capa de valencia de ambos átomos enlazados, lo que les confiere una estructura estable. En términos de la densidad electrónica de una molécula, el significado de "compartir" no es tan claro. Generalmente, se refiere a que en un enlace covalente se acumula densidad de electrones entre los dos átomos y es la atracción electrostática entre esta densidad y los núcleos la que mantiene a los átomos unidos. Los únicos enlaces puramente covalentes son aquellos entre átomos idénticos en moléculas simétricas como, por ejemplo, el enlace H-H en la molécula H_2 , el enlace C-C en el etano, C_2H_6 , y el enlace Si-Si en el disilano, S_2H_4 . Por lo tanto, la gran mayoría de los enlaces tienen un carácter intermedio entre el iónico y el covalente. Dichos enlaces generalmente se describen como covalentes polares. En este tipo de uniones, hay cargas parciales sobre los átomos enlazados que dependen de la electronegatividad de los mismos. Así, habrá una pequeña carga neta negativa sobre el átomo más electronegativo, que atrae parte de la densidad electrónica, y una pequeña carga neta positiva sobre el átomo menos electronegativo. Por ejemplo, para el cloruro de hidrógeno, las cargas parciales se representan como $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$, donde δ^+ y δ^- indican las cargas parciales positiva y negativa, respectivamente. Los átomos forman un dipolo eléctrico que se representa con un vector que apunta hacia la carga parcial negativa y cuya magnitud es el momento dipolar μ .



La magnitud del momento dipolar se calcula a través de la ecuación: $\mu = Q r$, donde Q es la carga (generalmente se expresa como una fracción de la carga del electrón que es $1,60 \times 10^{-19}$ coulombios) y r la distancia que separa las cargas iguales y de distinto signo Q^+ y Q^- . La unidad del momento dipolar en el sistema internacional es el debye (D), que surge del producto entre la carga expresada en coulombios y la distancia en metros. De este modo, un debye equivale a $3,34 \times 10^{-30}$ coulombio-metro.

Los **enlaces metálicos**, de los que no nos ocuparemos en este libro, son los responsables de mantener unidos a los átomos en un metal. En este tipo de interacción los electrones de valencia se mueven libremente en toda la estructura tridimensional del metal.

Estructuras de Lewis

En el año 1916, Gilbert N. Lewis publicó un método pionero para representar la estructura de los iones y moléculas. Este método estaba fundamentado en lo que denominó *la teoría del átomo cúbico*, en la que consideró que los electrones se ubican en los vértices de un cubo y, por lo tanto, los átomos podían tener ocho electrones como máximo. Lewis postuló:

(...) el átomo está compuesto por el núcleo y una capa exterior, que, en el caso del átomo neutro, contiene electrones negativos iguales en número al exceso de cargas positivas del núcleo, pero el número de electrones en la cáscara pueden variar durante el cambio químico entre 0 y 8. El átomo tiende a contener un número par de electrones en la capa, y especialmente para contener ocho electrones que normalmente están dispuestos simétricamente en las ocho esquinas de un cubo (Lewis, 1916, p. 767).

Asimismo, Lewis indicó cómo representar las uniones químicas a través de puntos:

Para expresar esta idea de unión química en símbolos, sugeriría el uso de dos puntos, o dos puntos dispuestos de alguna otra manera, para representar los dos electrones que actúan como los enlaces de conexión entre los dos átomos. Por tanto, podemos escribir Cl_2 , como $\text{Cl} : \text{Cl}$.

Podemos ir más allá y dar una fórmula completa para cada compuesto utilizando el símbolo del núcleo en lugar del símbolo atómico ordinario y unir a cada símbolo un número de puntos correspondientes al número de electrones en la capa atómica.

Aún hoy en día, la metodología descrita por Lewis se utiliza para representar la estructura de los iones y las moléculas, considerando que los átomos tienden a estar rodeados por ocho electrones, lo que se conoce como la **regla del octeto**. Los gases nobles tienen un arreglo de electrones muy estable, como lo demuestra su baja reactividad química, sus altas energías de ionización y sus bajas afinidades electrónicas. Con excepción del He, los gases nobles tienen ocho electrones de valencia. De este modo, los átomos tienden a compartir, ganar o perder electrones de manera de adquirir la configuración del gas noble más cercano en la tabla periódica, con un octeto de electrones que llenan las subcapas *s* y *p*. De acuerdo con los símbolos de Lewis, un octeto puede representarse con cuatro pares de electrones de valencia alrededor del átomo, como por ejemplo en el Ne:



Las estructuras de Lewis se utilizan para predecir propiedades tales como la geometría molecular, los órdenes de enlace (número de pares electrónicos compartidos por dos átomos), las energías de enlace y momento dipolar.

Construcción de las estructuras de Lewis

La representación de las estructuras de moléculas y de iones a través del método de Lewis requiere conocer el grupo de la tabla periódica al que pertenecen cada uno de sus elementos. Esta información proporciona el número de electrones del nivel más externo de la configuración electrónica, los electrones de valencia, que son los que están disponibles para formar enlaces con otros átomos.

El procedimiento secuencial para la construcción de las estructuras de Lewis consta de los siguientes pasos (McArdle, 2019):

Paso 1: utilizando una tabla periódica, contar el número total de electrones de valencia para todos los átomos de la molécula o ion que se pretende representar. El recuento total de electrones debe incluir el efecto de cualquier carga general en la especie química. Por ejemplo, si se trata de un anión con carga -2, se sumarán dos electrones adicionales a los electrones de valencia, y si se trata de un catión con carga +1, entonces restaremos un electrón.

El número de electrones es a menudo par, y dividido por dos, da el número total de pares de electrones disponibles. Estos pares podrán formar parte de un enlace (pares enlazantes) o aparecer como pares solitarios o libres alrededor de los átomos (pares no enlazantes).

Paso 2: se representa el átomo central y los átomos que lo rodean (terminales), asumiendo una cierta conectividad entre ellos. El átomo central será aquel que esté unido a dos o más átomos y los terminales estarán unidos a un solo átomo, el central. El H y el F siempre son terminales. Los átomos se conectan con un enlace simple, representado por una línea, que involucra dos electrones. Los electrones restantes, que no han formado enlaces, se representan como pares libres o pares solitarios alrededor de los átomos. El objetivo es proveer de ocho electrones a cada uno de los átomos que conforman la especie química, excepto el hidrógeno, que tendrá dos electrones como máximo, y el berilio (Be), el boro (B) y el aluminio (Al), que son excepciones a la regla del octeto, como estudiaremos más adelante.

Una estrategia de utilidad para construir las estructuras de Lewis es, una vez que se unieron los átomos mediante enlaces simples, completar primero el octeto de los átomos terminales. Una vez hecho esto, se cuenta el número total de electrones distribuidos, tanto en los enlaces como libres, y se los compara con el número total de electrones de valencia disponibles. Los electrones provenientes de esta diferencia (electrones disponibles menos electrones distribuidos), se ubican en el átomo central, aún si en algunos casos supera el octeto, como veremos a continuación. Si mediante este procedimiento, el átomo central no consigue alcanzar su octeto, se forman enlaces múltiples con pares de electrones libres de los átomos terminales.

Una pregunta recurrente es cómo ubicar el átomo central de una molécula o ion, y cuáles son los átomos que lo rodean. En muchos casos resultará fácil identificarlo, por ejemplo, en la molécula de metano, CH_4 , el átomo central es el C y los H son los terminales. En el caso de los oxoácidos, el átomo central es el elemento no metálico (distinto de oxígeno) que está rodeado por átomos de oxígeno y, a estos últimos, se unen el o los átomos de hidrógeno.

A continuación, aplicaremos la metodología descrita más arriba para construir varias estructuras de Lewis con complejidad creciente y aprenderemos cómo elegir entre varias estructuras posibles.

Estructura de Lewis del metano, CH₄

Dado que el carbono tiene cuatro electrones de valencia (pertenece al grupo IVA o 14 de la tabla periódica) y el hidrógeno tiene un electrón, la cantidad de electrones disponibles es, en este caso, de 8 electrones (4 pares). El carbono es el átomo central y se une a través de 4 enlaces simples a los átomos de hidrógeno. La figura 5.2 muestra la estructura del metano con los enlaces simples representados por dos puntos (que indican los dos electrones) o bien por un trazo. Notar que el recuento de electrones distribuidos coincide con los disponibles y que el átomo central completa su octeto, así como los hidrógenos terminales adquieren el máximo número de electrones posibles (dos).

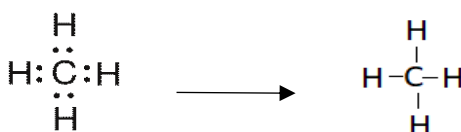


Figura 5.2. Estructura de Lewis del metano.

Estructura de Lewis del amoníaco, NH₃

En este caso, el nitrógeno (el átomo central de la estructura) pertenece al grupo VA (o grupo 15), por lo cual cuenta con cinco electrones de valencia que, sumados a los tres que provee el átomo de hidrógeno, son un total de 8 electrones (4 pares) disponibles para construir la estructura de Lewis. El nitrógeno se conecta con el hidrógeno a través de tres enlaces simples que insumen 6 electrones; los dos electrones restantes se colocarán como un par libre en el átomo de nitrógeno, lográndose así completar el octeto.

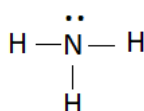


Figura 5.3. Estructura de Lewis del amoníaco.

Estructura de Lewis del monóxido de carbono, CO

El carbono tiene cuatro electrones de valencia y el oxígeno posee seis (pertenece al grupo VIA o 16 de la tabla periódica) por lo tanto, se dispone de 10 electrones. En la figura 5.4 (a) se presenta la estructura que surge de conectar los átomos a través de un enlace simple. De este modo, 2 electrones son utilizados en la formación del enlace, pudiendo ubicar, por ejemplo, 6 electrones alrededor del átomo de O (3 pares libres), completando su octeto. Los 2 electrones restantes fueron colocados sobre el átomo de C, quien queda rodeado de 4 electrones, no completando su octeto. Se procede entonces a formar un segundo enlace, distribuyendo 4 electrones, utilizando otros 4 (2 pares libres) para completar el octeto del O y ubicando los 2 restantes sobre el C, que, aun así, no completa su octeto (figura (b)). Para que el átomo de carbono tenga

8 electrones, necesitamos dibujar un tercer enlace (figura (c)). De este modo, quedan distribuidos 6 electrones enlazantes, se ubican 2 electrones (1 par libre) sobre el O, completando su octeto, y el par de electrones restantes sobre el C, quien también alcanza el octeto. Como vemos, la estructura de la molécula de monóxido de carbono posee un triple enlace y un par de electrones solitarios o libres en cada átomo como se muestra en la figura (c). La presencia del triple enlace concuerda con el hecho que el monóxido de carbono presenta el enlace más fuerte conocido (1076 kJ mol^{-1}) hasta el momento (McArdle, 2019).

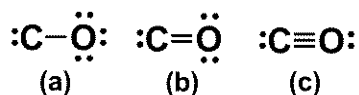


Figura 5.4. Construcción de la estructura de Lewis del monóxido de carbono.

Estructura de Lewis del ion nitrato, NO_3^-

El nitrógeno y el oxígeno pertenecen a los grupos VA (o 15) y VIA (o 16) de la tabla periódica, por lo cual aportan un total de 23 electrones de valencia. Debido a que se trata de un anión con una carga negativa, debemos sumar un electrón adicional, por lo cual, se cuenta con 24 electrones (12 pares) para construir la estructura de Lewis. En el caso de los iones, la estructura se colocará entre corchetes y la carga del ion se ubicará en la parte superior derecha del mismo, como se muestra en la figura 5.5. El nitrógeno (átomo central) se conecta con uno de los átomos de oxígeno a través de un doble enlace, lo que permite que complete el octeto. El doble enlace podría dibujarse con cualquiera de los átomos de oxígeno, originando tres posibles estructuras de Lewis que son equivalentes entre sí. Estas estructuras se denominan estructuras de resonancia, como discutiremos más adelante.

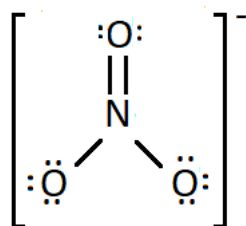


Figura 5.5. Estructura de Lewis del ion nitrato.

Estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo, PCl_5

El fósforo pertenece al grupo VA (o 15) y el cloro pertenece al grupo VIIA (o 17) de la tabla periódica, por lo cual contamos con 40 electrones (20 pares) para construir la estructura de Lewis. Como se observa en la figura 5.6, cada uno de los átomos de cloro se conecta al átomo central con un enlace simple, con lo cual, el fósforo posee diez electrones, excediéndose el octeto. Los treinta electrones restantes se ubican como pares de electrones libres alrededor de los átomos de cloro, completando el octeto de cada uno de ellos.

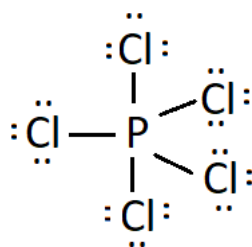


Figura 5.6. Estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo.

Los elementos del segundo periodo de la tabla periódica sólo tienen orbitales de valencia $2s$ y $2p$ disponibles para formar enlaces. Puesto que estos orbitales pueden contener un máximo de ocho electrones ($ns^2 np^6$), nunca hay más de un octeto de electrones alrededor de elementos del segundo periodo. Sin embargo, los elementos del tercer periodo en adelante tienen orbitales ns , np y nd sin llenar, que pueden servir para formar enlaces y, por lo tanto, es común que excedan un octeto, utilizando sus orbitales d vacíos para alojar electrones adicionales. La figura 5.7 muestra algunas estructuras de especies químicas cuyo átomo central posee más de ocho electrones, tales como SF_4 , AsF_6^- , ICl_4^- y PO_4^{3-} .

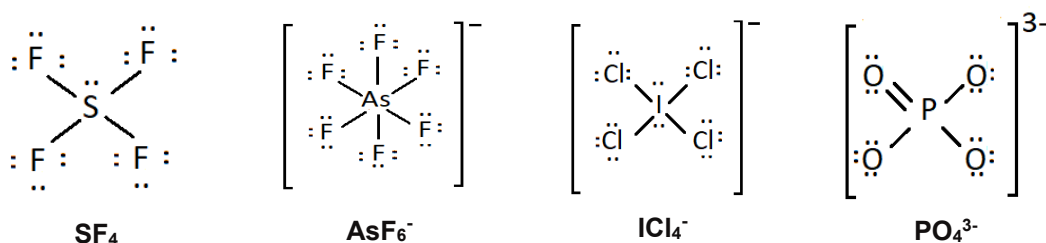


Figura 5.7. Estructuras de Lewis que son excepciones a la regla del octeto (octeto expandido).

Estructura de Lewis del cloruro de calcio, $CaCl_2$

El cloruro de calcio es un compuesto iónico, debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el cloro y el calcio. Los electrones del enlace iónico son fuertemente atraídos por el cloro, que adquiere carga negativa (ion cloruro Cl^-) y, por lo tanto, el átomo de calcio se convertirá en un catión, Ca^{2+} . En estos casos no utilizamos un segmento para indicar el enlace iónico. Para dibujar este tipo de compuestos se requerirá:

- i) Representar el catión mediante la eliminación de los puntos del símbolo metálico.
- ii) Representar el anión mediante la transferencia de estos puntos al símbolo del átomo no metálico para completar el octeto.
- iii) Ajustar el número de átomos de cada tipo para que todos los puntos eliminados de los símbolos de los átomos metálicos se ubiquen en los del átomo no metálico.

En la figura 5.8 se muestran dos representaciones posibles de la estructura de Lewis de un compuesto iónico.



Figura 5.8. Estructuras de Lewis del cloruro de calcio CaCl_2 (compuesto iónico).

Carga formal y estado de oxidación

La **carga formal** de un átomo es igual al número de electrones de valencia que tiene el átomo libre (de acuerdo con el grupo de la tabla periódica al que pertenece), menos el número de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis. El número de electrones asignados a un átomo, según la estructura de Lewis, es la totalidad de los electrones no compartidos (pares libres) y la mitad de los electrones compartidos (se considera un electrón para cada uno de los átomos que forman el enlace). Así, la carga formal se puede calcular del siguiente modo:

$$\text{carga formal} = \text{número de electrones de valencia} - \text{número de electrones libres} - \frac{1}{2}(\text{electrones enlazados})$$

La carga formal permitirá establecer la estructura de Lewis más adecuada cuando es posible dibujar una molécula o ion con varias estructuras distintas que cumplen con la distribución del número total de electrones de valencia disponibles, según las condiciones que hemos visto. Las siguientes consideraciones permitirán elegir la mejor representación de la especie química:

- (i) Las estructuras que minimizan el número de cargas formales están favorecidas, esto es, se preferirán aquellas en las que los átomos tengan las cargas formales más cercanas a cero.
- (ii) Las estructuras con cargas formales negativas sobre los elementos electronegativos.
- (iii) Las estructuras con cargas del mismo signo en átomos adyacentes están desfavorecidas.
- (vi) Es importante tener en cuenta que la sumatoria de las cargas formales de todos los átomos de una molécula es cero y en el caso de un ion, será igual a la carga del mismo.

La figura 5.9 muestra las dos estructuras posibles del dióxido de carbono, CO_2 , y las cargas formales (CF) se indican arriba de los átomos.



Figura 5.9. Estructura del dióxido de carbono y cargas formales de los átomos.

La CF de los átomos de oxígeno de la estructura **(a)** resulta de la ecuación: $6 - 4 - 1/2(4)$ por lo cual, es nula. Asimismo, el átomo de carbono, cuya CF se calcula como: $4 - 0 - 1/2(4)$, también es cero. Sin embargo, en la estructura **(b)** se observa que la CF de los átomos de oxígeno es

diferente y, más aún, se asigna a uno de ellos una carga unitaria positiva, lo que resulta improbable dado el carácter electronegativo de ese elemento. Así, la CF del átomo de oxígeno que se encuentra a la izquierda del carbono resulta: $6 - 2 - (1/2)6 = +1$. Mientras que la CF del otro átomo de oxígeno es: $6 - 6 - (1/2)2 = -1$. La estructura más probable del dióxido de carbono es la **(a)** ya que posee las cargas formales más bajas posibles.

Para calcular el número (o estado) de oxidación de un átomo en una molécula a partir de la estructura de Lewis, nuevamente debemos hacer la diferencia entre los electrones de valencia y los electrones asignados de acuerdo a ésta. Como es de esperar, los electrones libres se asignan al átomo al que pertenecen. Sin embargo, a diferencia de la carga formal, para determinar el número de oxidación, los electrones del enlace se asignan al elemento más electronegativo (Parkin, 2006). Si el enlace es homonuclear, ambos átomos enlazados son idénticos, entonces, cada átomo recibirá un electrón. El número de oxidación se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{número (estado) de oxidación} = e^- \text{ valencia} - e^- \text{ asignados}$$

Es importante destacar que la valencia (el número de enlaces que puede formar un átomo) y el número de oxidación (carga asignada a un átomo que forma parte de un compuesto), no son lo mismo. Por ejemplo, la valencia del carbono central en el tetrametilmetano $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ es cuatro, pero el número de oxidación es cero porque todos los enlaces son homonucleares C-C.

Mientras que los conceptos de número de oxidación y carga formal están estrechamente relacionados, en el sentido de que ambos se refieren a la carga de un átomo en una molécula, tienen valores muy diferentes porque están determinados por dos formalismos distintos que exageran, respectivamente, el carácter iónico y el carácter covalente del enlace (Parkin, 2006).

Examinemos el número de oxidación del nitrógeno en el ion amonio, NH_4^+ , cuya estructura de Lewis se presenta en la figura 5.10. El nitrógeno pertenece al grupo VA (o 15), por lo que aporta cinco electrones de valencia; cada átomo de hidrógeno contribuye con un electrón de valencia (9 electrones en total). Debido a que se trata de un catión con carga +1, se resta una unidad del total de electrones aportados por los átomos, entonces la estructura se dibuja con 8 electrones totales. El nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, por lo cual, todos los electrones de los enlaces (8) se le asignan a él. Entonces, la diferencia entre los electrones de valencia del nitrógeno y los 8 electrones enlazantes da como resultado que su número de oxidación es -3. Para cada hidrógeno, su número de oxidación es +1, ya que sólo se tiene en cuenta su electrón de valencia y no se le asigna ninguno de los enlazantes.

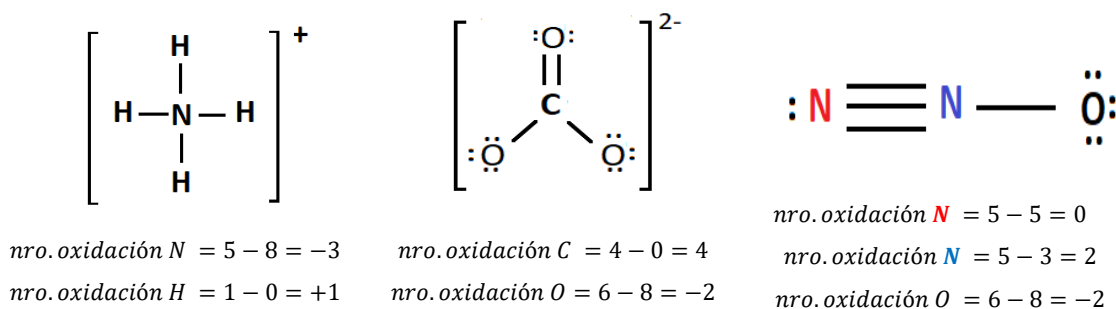


Figura 5.10. Estructuras de Lewis y estados de oxidación.

Es interesante discutir el caso del óxido nitroso, N_2O , donde se observa un triple enlace homonuclear entre los átomos de nitrógeno. El número de oxidación del nitrógeno terminal (coloreado en rojo en la figura 5.10) es nulo porque a los electrones de valencia del elemento se le restan los dos electrones libres y los tres electrones del enlace múltiple (la mitad de los electrones involucrados en el triple enlace). Sin embargo, el estado de oxidación del átomo de nitrógeno central (coloreado en azul en la figura 5.10) es +2, porque se obtiene de la diferencia entre los electrones de valencia y los tres electrones del enlace múltiple. El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, por lo tanto, ambos electrones del enlace N-O se le asignan al átomo de oxígeno.

Estructuras de resonancia

Como discutimos anteriormente, existen especies químicas que no pueden representarse con una única estructura de Lewis. Cuando existen varias estructuras posibles con el mismo arreglo de átomos, pero diferente distribución de electrones, capaces de representar a una molécula o ion, decimos que hay **resonancia**. Tal es el caso de especies químicas que presentan enlaces múltiples que podrían ubicarse en diferentes posiciones, generando varias estructuras de Lewis con cargas formales iguales. Asimismo, las estructuras de resonancia se utilizan cuando una estructura de Lewis para una sola molécula no puede describir completamente el enlace que tiene lugar entre los átomos vecinos en relación con los datos empíricos para las longitudes de enlace reales entre esos átomos.

El ion nitrato, según su estructura de Lewis, tiene dos tipos de enlaces nitrógeno-oxígeno, un enlace doble y dos enlaces simples, como se observa en la figura 5.5, lo que sugeriría que un enlace nitrógeno-oxígeno es más corto y fuerte que cada uno de los otros dos. Además, esa estructura de Lewis implicaría, con respecto a la carga formal, que hay dos tipos de átomos de oxígeno en el ion nitrato, uno formalmente neutro y cada uno de los otros dos tiene una carga formal de -1. Experimentalmente, sin embargo, los tres enlaces nitrógeno-oxígeno en el ion nitrato tienen la misma longitud de enlace (1,258 Å), la misma energía de enlace, y los tres átomos de oxígeno son indistinguibles (Fugel y col., 2018). Es interesante destacar que la longitud del enlace entre nitrógeno y oxígeno es mayor que para un enlace doble típico $\text{N}=\text{O}$ (1,20 Å) y menor que la de un enlace simple $\text{N}-\text{O}$ (1,40

À). Por lo tanto, una única estructura de Lewis no explica satisfactoriamente la estructura y las uniones químicas del ion nitrato. En este sentido, se consideran tres estructuras de resonancia, como se presenta en la figura 5.11, denominadas *estructuras contribuyentes*. La combinación de ellas es un *híbrido de resonancia* de las estructuras de Lewis participantes.

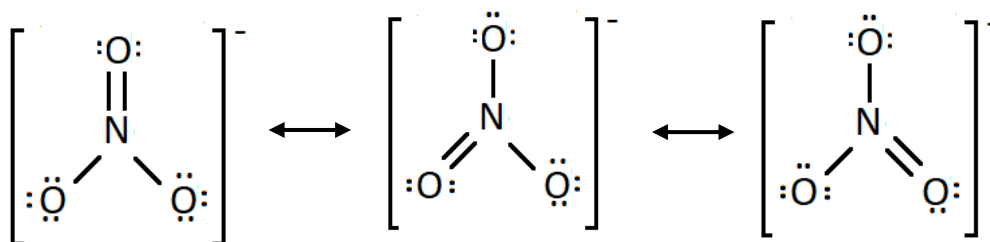


Figura 5.11. Estructuras de resonancia del anión nitrato.

Excepciones a la regla del octeto

Cuando se dibujaron las estructuras de Lewis del pentacloruro de fósforo, PCl_5 , el tetrafluoruro de azufre, SF_4 , el ion hexafluoruro de arsénico, AsF_6^- , el ion tetracloruro de yodo, ICl_4^- y el ion fosfato, PO_4^{3-} , se discutió la necesidad de rodear al átomo central con más de ocho electrones, lo que resulta en una excepción a la regla del octeto. Como ya se ha discutido, los elementos a partir del tercer período de la tabla periódica pueden expandir su octeto debido a que poseen orbitales *d* disponibles.

En contraste, hay algunos casos en los que el átomo central está rodeado por menos de ocho electrones y que, por lo tanto, también son excepciones a la regla del octeto. Este el caso de los compuestos que contienen berilio (Be), boro (B) y aluminio (Al). En la figura 5.12. se muestran las estructuras del fluoruro de berilio, BeF_2 , trifluoruro de boro, BF_3 , y tricloruro de aluminio, AlCl_3 . Estos compuestos presentan enlaces covalentes a pesar de la diferencia de electronegatividad de los elementos involucrados.

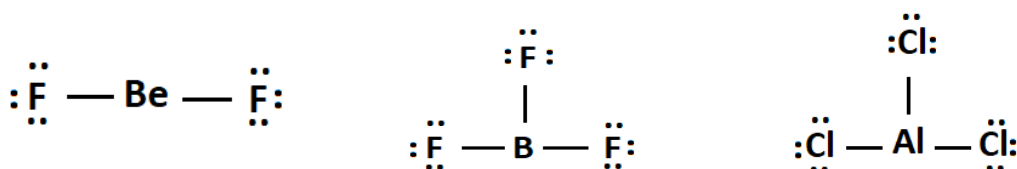


Figura 5.12. Estructuras de Lewis que son excepciones a la regla del octeto.

Asimismo, es posible encontrar moléculas con un número impar de electrones y, por lo tanto, alguno de sus átomos no podrá tener un octeto. Entre estas especies, denominadas *radicales*, podemos mencionar al monóxido de nitrógeno, NO (11 electrones), dióxido de nitrógeno, NO_2 (17 electrones) y el dióxido de cloro, ClO_2 (19 electrones). En la figura 5.13. se observan las estructuras de Lewis con un electrón desapareado ubicado en el no metal distinto de oxígeno. De esta forma, se logra que la carga formal sea nula para el NO y ClO_2 ; y que el oxígeno (más electronegativo) posea una carga negativa y el átomo de nitrógeno una carga unitaria positiva en la estructura del NO_2 .

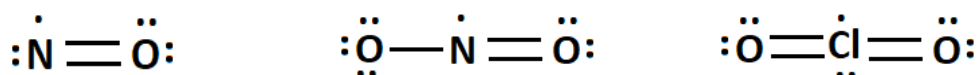


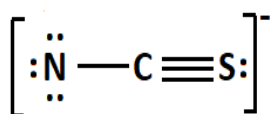
Figura 5.13. Estructuras de Lewis de moléculas con número impar de electrones.

A continuación, te preponemos algunos ejercicios donde podrás aplicar los conceptos estudiados.

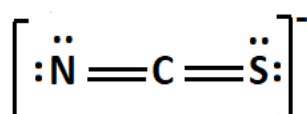
Ejercicio propuesto 5.1. Representá las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos (el átomo central está subrayado): $\underline{\text{S}}\text{OCl}_2$, $\text{H}_3\underline{\text{P}}\text{O}_4$, $\underline{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$, $\underline{\text{Xe}}\text{F}_4$, $\underline{\text{C}}\text{Cl}_2\text{O}$.

Calculá la carga formal de cada uno de los átomos y representá las estructuras resonantes, si corresponde.

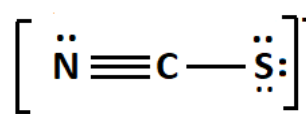
Ejercicio propuesto 5.2. Calculá la carga formal de los átomos y determiná cuál de las siguientes estructuras de Lewis propuestas para el ion tiocianato $\underline{\text{NCS}}^-$ es la más adecuada.



(a)

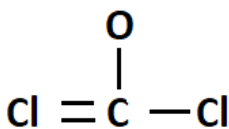


(b)

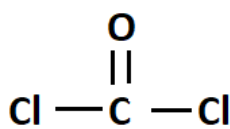


(c)

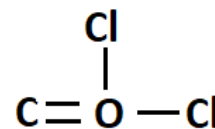
Ejercicio propuesto 5.3. Completá las estructuras siguientes con los pares libres que falten. Indicá cuál es la estructura más estable mediante el criterio de cargas formales.



(a)



(b)



(c)

Geometría molecular

En el apartado anterior hemos visto que las estructuras de Lewis nos permiten observar el arreglo de los átomos que componen una especie química (molécula o ion), los enlaces covalentes presentes y los pares de electrones libres, si los hubiera, alrededor del átomo central. Sin embargo, estas estructuras por sí mismas, no nos dan información sobre la **geometría molecular**, esto es, sobre la forma tridimensional de las moléculas o iones. La geometría molecular estará definida por la longitud y los ángulos de enlace. La forma y el tamaño de las moléculas, su polaridad y la fuerza de sus enlaces son de gran importancia en química, ya que determinan las

propiedades fisicoquímicas de las sustancias. Como vimos en el texto introductorio, aún pequeñas diferencias en estas propiedades pueden conducir a reacciones químicas y bioquímicas marcadamente distintas, como ocurre por ejemplo en el caso de los fármacos.

¿Cómo podemos predecir la forma de las moléculas o iones poliatómicos (formados por más de dos átomos)? Para determinar la geometría molecular haremos uso de las estructuras de Lewis y de un modelo denominado **modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)**. Los electrones de valencia de los átomos que componen una especie química formarán parte de enlaces covalentes (simples, dobles o triples) o permanecerán como pares libres alrededor de estos, constituyendo regiones de alta densidad electrónica. Para estudiar la forma de las moléculas e iones nos abocaremos a especies químicas que tienen un solo átomo central, que será un elemento representativo (del bloque *p* de la tabla periódica). Si enfocamos nuestra atención en el átomo central de una molécula o ion poliatómico, el modelo RPECV considera que las regiones de alta densidad electrónica alrededor de éste, con cargas negativas que se repelen entre sí, se distribuirán de manera de minimizar esas repulsiones. Es importante destacar que, para este modelo, un enlace simple o múltiple constituye una única zona de densidad electrónica, no haciendo distinción entre ellos.

En la figura 5.14 se muestra la forma en que pueden distribuirse las zonas de alta densidad electrónica, alrededor del átomo central, de manera de minimizar las repulsiones. En este punto haremos la suposición de que no hay diferencias en la intensidad de las repulsiones entre las regiones electrónicas, lo que conduce a formas simétricas, con ángulos como los mostrados en la figura. Estas distribuciones nos permiten predecir lo que denominaremos geometría de las densidades electrónicas, o simplemente **geometría electrónica**.

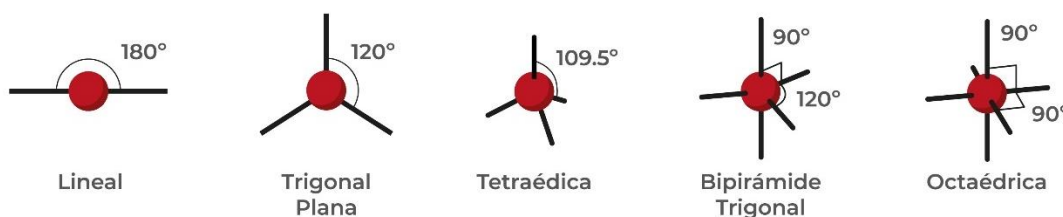


Figura 5.14. Geometría electrónica para 2, 3, 4, 5 y 6 regiones de alta densidad electrónica, de izquierda a derecha, respectivamente.

Como hemos estudiado, los enlaces covalentes están formados por pares de electrones a los que se denomina **pares enlazantes**, que están localizados entre los átomos que forman el enlace y atraídos por estos. El átomo central puede, además, tener a su alrededor pares de electrones libres, que no forman parte de un enlace, denominados **pares no enlazantes**. Los pares de electrones no enlazantes, que solo son atraídos por el átomo que los contiene, constituyen regiones de densidad electrónica que se extienden en el espacio más que la de los pares enlazantes, ejerciendo mayores repulsiones sobre las densidades electrónicas vecinas. De este modo, el modelo RPECV considera que las repulsiones entre pares libres son mayores que entre un par libre y uno enlazante, y estas a su vez mayores que entre pares enlazantes: par libre-par libre > par libre-par enlazante > par enlazante-par enlazante. Estas diferencias en las repulsiones entre zonas de alta densidad electrónica que no son idénticas pueden provocar cierta distorsión

de la geometría y en los ángulos indicados en la figura 5.14. Los enlaces múltiples, si bien constituyen una única región electrónica para el modelo de RPECV, poseen mayor densidad de carga que los enlaces simples y pueden provocar fuerzas de repulsión más intensas con los pares de electrones vecinos, conduciendo también a distorsiones respecto de las geometrías ideales.

Tal como hemos visto, tanto los pares de electrones enlazantes como los no enlazantes contribuyen a la geometría electrónica, y nos servirán de punto de partida para predecir la geometría molecular. *La geometría molecular es la distribución de átomos en el espacio y está determinada solo por los pares de enlace.* Así, aunque los pares libres tienen influencia en el arreglo tridimensional de la molécula, no forman parte de la geometría molecular. *Por lo tanto, siempre que una molécula posea pares libres alrededor del átomo central, sus geometrías electrónica y molecular no coincidirán.* Para aquellas moléculas que no tienen pares libres alrededor del átomo central, ambos arreglos geométricos, electrónico y molecular, son concordantes.

Para predecir la geometría de una molécula o ion poliatómico podemos seguir los siguientes pasos:

Paso 1: dibujar la estructura de Lewis de la especie cuya geometría se quiere predecir.

Paso 2: contar el número total de densidades electrónicas alrededor del átomo central: enlaces (simples, dobles, triples, sin distinción) y pares de electrones libres.

Paso 3: determinar la geometría de densidades electrónicas teniendo en cuenta la posición que adoptan, de modo de minimizar repulsiones. La figura 5.14 puede ayudarte a visualizar las formas ideales que adoptan en tres dimensiones.

Paso 4: determinar la geometría molecular, esto es, el arreglo tridimensional de los átomos enlazados.

Tomemos como ejemplo la predicción de la geometría molecular del amoníaco. En la sección anterior vimos que la estructura de Lewis para NH_3 es la que se muestra a la izquierda de la figura 5.15. El N es el átomo central y la estructura de Lewis cuenta con tres enlaces covalentes simples N-H y un par libre sobre el átomo de N. De este modo, hay 4 regiones de alta densidad electrónica alrededor del átomo central (3 enlaces + 1 par libre). En la figura 5.15 observamos que la geometría electrónica será tetraédrica, que es el modo de minimizar las repulsiones entre 4 densidades electrónicas. Este tetraedro estará deformado, debido a la mayor repulsión entre el par libre sobre el N y los enlaces adyacentes, que entre los pares enlazantes (el ángulo de enlace para NH_3 es de 107° , en lugar de $109,5^\circ$, característico de un tetraedro regular). Por último, nos queda determinar la **geometría molecular**, para ello sólo tendremos en cuenta los átomos enlazados, que forman un arreglo tridimensional denominado **piramidal trigonal**.

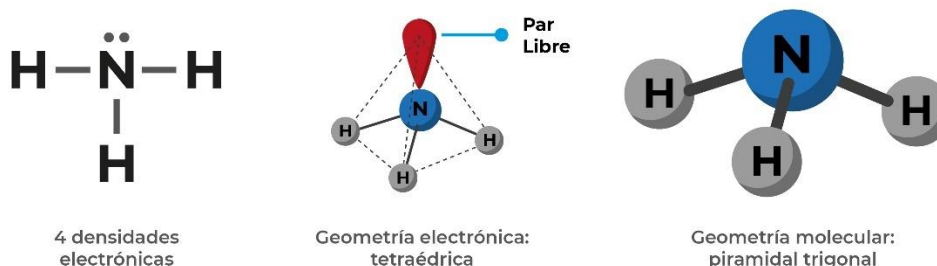

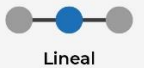



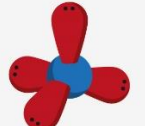



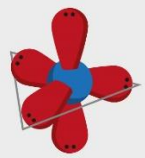



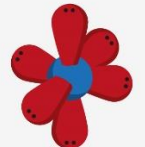





Figura 5.15. Predicción de la geometría molecular para NH_3 .

A modo de resumen, en la tabla 5.1 se ilustran las geometrías electrónica y molecular de especies químicas sencillas, que poseen un átomo central y dos o más átomos terminales iguales. Las geometrías que poseen hasta 4 densidades electrónicas alrededor del átomo central incluyen todas las formas que se observan generalmente para moléculas o iones que cumplen

Tabla 5.1. Estructura electrónica y molecular.

N° Dens. Elect	Geometría electrónica	Pares enlazantes	Pares libres	Geometría molecular	Ejemplo								
2	 Lineal	2	0	 Lineal	CO ₂								
3	 Trigonal plana	3	0	 Trigonal plana	BF ₃								
						2	1	 Angular	NO ₂ ⁻				
4	 Tetraédrica	4	0	 Tetraédrica	CH ₄								
						3	1	 Pirámide trigonal	NH ₃				
										2	2	 Angular	H ₂ O
5	 Bipirámide trigonal	5	0	 Bipirámide trigonal	PCl ₅								
						4	1	 Balancín	SF ₄				
										3	2	 Forma de T	ClF ₃
6	 Octaédrica	6	0	 Octaédrica	SF ₆								
						5	1	 Pirámide cuadrada	BrF ₅				
										4	2	 Cuadrada plana	XeF ₄

la regla del octeto. Como hemos mencionado, si el átomo central pertenece al tercer periodo de la tabla periódica en adelante, puede expandir el octeto. En la tabla 5.1 se muestran las posibles geometrías para el caso de 5 y 6 densidades electrónicas alrededor del átomo central.

Ejercicio tipo 5.1. En base al modelo de RPECV, predice la geometría electrónica y molecular de XeF₄.

Resolución.

El primer paso para predecir la geometría electrónica y molecular es determinar la estructura de Lewis de la molécula. En este caso, el átomo central es el Xe que tiene a su alrededor 4 enlaces simples Xe-F y 2 pares libres, esto es, un total de 6 densidades electrónicas y, por lo tanto, la **geometría electrónica es octaédrica**.

Para predecir la geometría molecular debemos ubicar las densidades electrónicas de manera de minimizar las repulsiones. Hemos visto que las repulsiones entre pares libres son las más intensas, entonces los ubicaremos lo más alejados posible. En un octaedro los seis vértices son equivalentes y los ángulos son de 90°. De este modo, si el átomo central tuviera sólo 1 par libre, sería indistinto posicionarlo en cualquiera de los vértices, generando una geometría piramidal cuadrada. Sin embargo, para XeF₄, el Xe posee dos pares no enlazantes que deben ubicarse en lados opuestos del octaedro para minimizar las repulsiones. De este modo, la **geometría molecular** (formada sólo por los átomos enlazados) **es cuadrada plana** (ver tabla 5.1).

Ejercicio propuesto 5.4. En base al modelo de RPECV, predice las geometrías electrónica y molecular de BF₃, PH₃, SF₄, XeF₂, PF₅ y BrF₅.

Te invitamos a explorar la siguiente simulación acerca de geometrías electrónicas y moleculares, que puede ser de utilidad para la visualización de las formas tridimensionales de las moléculas https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_es.html

Utilizando la simulación, corroborá tus predicciones.

Polaridad de las moléculas

Por último, analizaremos brevemente cómo influye la geometría en la polaridad de las moléculas. Hemos estudiado que la polaridad de un enlace, que depende de la electronegatividad de los átomos que lo forman, nos da una idea de cuán equitativamente se comparten los electrones en esa unión. Así, moléculas formadas por dos átomos iguales (H₂, O₂, N₂, etc.) no presentan momentos dipolares permanentes, es decir son **no polares**. Si los átomos que conforman las moléculas son distintos, la polaridad del enlace aumentará a medida que sea mayor la diferencia de electronegatividad entre los átomos, y las moléculas serán **polares** (CO, NO, etc.).

En el caso de moléculas formadas por más de dos átomos, deberemos tener en cuenta, no solo la polaridad de los enlaces, sino también la geometría molecular. Para comprender mejor la polaridad de moléculas poliatómicas tomemos el ejemplo de SF₆. De acuerdo con su estructura de Lewis, el átomo central, S, está rodeado de 6 densidades electrónicas determinadas por los

pares de electrones de los enlaces S-F, en una distribución octaédrica. Debido a que el átomo central no posee pares de electrones libres, la geometría molecular coincide con la electrónica, siendo la molécula octaédrica. Cada uno de los enlaces S-F es polar (la electronegatividad del F es mayor a la del S); sin embargo, la molécula en su totalidad es **no polar por ser simétrica**. Recordemos que el momento dipolar es una magnitud vectorial. Si analizamos la molécula octaédrica de SF₆, podemos observar que los vectores momento dipolar de lados opuestos del octaedro se cancelarán. Por lo tanto, el momento dipolar de la molécula es cero, siendo no polar. ¿Qué ocurriría con la polaridad de la molécula si un átomo de F es reemplazado, por ejemplo, por Cl? En este caso, la especie será SCIF₅. La sustitución de un átomo de F por uno de Cl hace que la molécula pierda su simetría, obteniéndose una distribución asimétrica de carga electrónica que origina un momento dipolar permanente, con lo cual resulta una molécula polar.

Ejercicio tipo 5.2. Indicá si las siguientes moléculas son polares o no polares: NH₃, CCl₄, CHCl₃.

Resolución.

Para analizar la polaridad de las moléculas tenemos que determinar en primer lugar su geometría. Ya hemos visto que la geometría molecular del **NH₃** es piramidal trigonal (figura 5.15), con un par de electrones libres sobre el N. Podemos concluir entonces que la molécula, que no es simétrica, posee una distribución asimétrica de electrones y por lo tanto es **polar**.

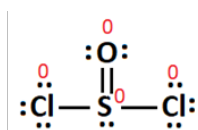
Para el caso del **CCl₄**, la estructura de Lewis nos indica que el átomo central (C), forma parte de 4 enlaces C-Cl y no posee pares de electrones libres. La geometría electrónica coincide con la molecular y es tetraédrica. Debido a que la molécula de CCl₄ es simétrica, si descomponemos los vectores momento dipolar de los enlaces C-Cl en las tres dimensiones, observaremos que se cancelan entre sí, siendo la molécula **no polar**.

Para analizar la polaridad de **CHCl₃** podemos usar la estrategia de pensar que, si en la molécula CCl₄ se reemplaza un átomo de Cl por uno de H, la especie deja de ser simétrica y, por lo tanto, tendrá un momento dipolar permanente y será **polar**.

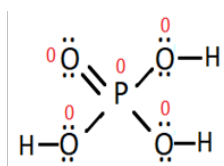
Ejercicio propuesto 5.5. Analizá la polaridad de las siguientes moléculas BF₃, PH₃, SF₄, XeF₂, PF₅ y BrF₅, cuyas geometrías determinaste en el ejercicio propuesto 5.4.

Respuestas de los ejercicios propuestos

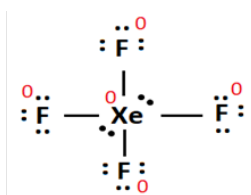
Ejercicio propuesto 5.1. La carga formal de los átomos se indica en color rojo.



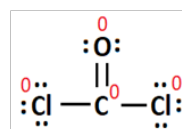
Cl₂SO



H₃PO₄

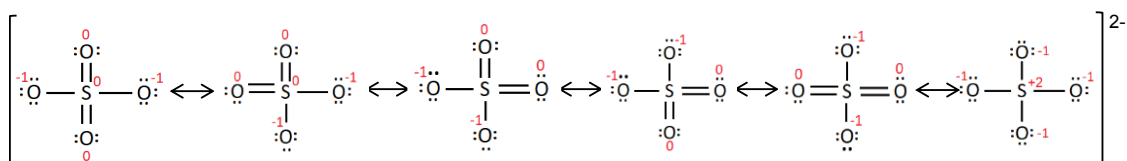


XeF₄

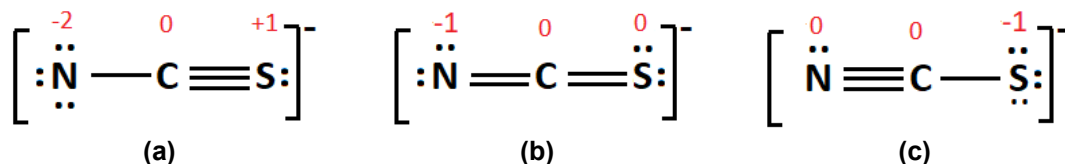


CCl₂O

El ion sulfato presenta seis estructuras de resonancia.

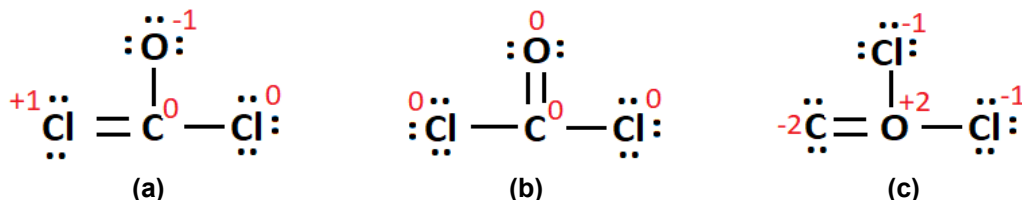


Ejercicio propuesto 5.2. La carga formal de los átomos se indica en color rojo.



La estructura más probable del ion tiocianato es la (b) porque las cargas formales son las más cercanas a cero y la carga negativa recae sobre el elemento más electronegativo (electronegatividades: N = 3; C = 2,6; S = 2,6).

Ejercicio propuesto 5.3. La estructura más probable es la (b).



Ejercicio propuesto 5.4. BF₃, trigonal plana; PH₃, piramidal trigonal; SF₄, balancín; XeF₂, lineal; PF₅, bipirámide trigonal y BrF₅, pirámide cuadrada.

Ejercicio propuesto 5.5. BF₃ (no polar); PH₃ (polar), SF₄ (polar), XeF₂ (no polar), PF₅ (no polar) y BrF₅ (polar).

Referencias

- DeKock, R. L. (1987). The chemical bond. *Journal of Chemical Education* 64(11), 934-941.
- Evans, A. M. (2001). Comparative Pharmacology of S-(+)-Ibuprofen and (RS)-Ibuprofen. *Clinical Rheumatology* 20 Suppl 1: S9-14.
- Fugel, M., Kleemiss, F., Malaspina, L. A., Pal, R., Spackman, P. R., Jayatilaka, D., Grabowsky, S. (2018). Investigating the resonance in nitric acid and nitrate ion based on modern bonding analysis. *Australian Journal of Chemistry*, 71, 227-237.
- Gillespie, R. J. (2001). Electron densities, atomic charges, and ionic, covalent, and polar bonds. *Journal of Chemical Education* 78(12), 1688-1691.

- Lewis, G. N. (1916). The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society* 38(4), 762-785.
- McArdle, P. (2019). Systematic procedure for drawing Lewis structures based on electron pairing priority and the explicit use of donor bonds: An alternative to the normal procedure which can be pen and paper based or automated on a PC in user interactive 3D. *Journal of Chemical Education* 96(7), 1412-1417.
- Medina-Franco, J. L., Eli Fernández-de Gortaria, E., Jesús Naveja, J. (2015). Avances en el diseño de fármacos asistido por computadora. *Educación Química* 26, 180-186.
- Parkin, G. (2006). Valence, oxidation state, and formal charge: Three related and fundamentally different concept. *Journal of Chemical Education* 83(5), 791-799.
- PhEt Interactive simulation. University of Colorado Boulder(2021).
https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_es.html