

TEMA 1. LA MATERIA Y SUS PROPIEDADES

Estructura atómica. Propiedades periódicas. El enlace covalente. Polaridad de enlace y de las moléculas. Nomenclatura química.

1.1 ESTRUCTURA ATÓMICA

El átomo está constituido por una parte central, **el núcleo**, donde radica la carga positiva del mismo y la casi totalidad de su masa y por una parte periférica, **la corteza electrónica**, donde se encuentran **los electrones**, partículas cargadas negativamente y de muy pequeña masa.

El núcleo está formado por **protones**, con carga unidad de signo positivo y con masa ligeramente superior a la unidad (1/12 de la masa del átomo de C-12), y por **neutrones**, sin carga eléctrica y de masa similar a los protones.

De esta forma, un átomo (neutro) deberá tener igual número de protones en el núcleo que de electrones en la corteza.

Su **número atómico** será igual al número de protones que posee en el núcleo y, por tanto, igual también al número de electrones de la corteza.

Su **número másico** será igual a la suma del número de protones y el número de neutrones que posea en el núcleo.

Si un átomo pierde uno, dos, etc. electrones, quedará con exceso de carga positiva y se transformará en un ion positivo o **cati3n**, cuya carga será uno, dos, etc.

Si, por el contrario, tuviera un exceso de electrones, sería un ion negativo o **anión**.

Orbitales. El electrón describe en torno al núcleo un movimiento ondulatorio definido por una función de onda Ψ , cuyo cuadrado determina la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia dada del núcleo. La energía asociada a una determinada función de onda se puede hallar mediante la ecuación de Schrödinger, $H \Psi = E \Psi$, donde H es el operador hamiltoniano.

Un **orbital** será una zona del espacio en torno al núcleo dentro de la cual tendremos una determinada probabilidad (90 %) de encontrar al electrón.

Cada orbital viene determinado por tres números cuánticos; n, l, m.

- **n**, número cuántico principal, define fundamentalmente la energía asociada a un orbital. Puede tomar valores enteros desde 1 hasta infinito.
- **l**, número cuántico azimutal, determina la forma del orbital. Para cada valor de **n** puede tomar valores desde 0 hasta (n-1). En átomos polielectrónicos el número cuántico **l** también influye en la energía del orbital.
- **m**, número cuántico magnético, deriva de las posibles orientaciones que pueden adoptar los orbitales bajo el influjo de un campo magnético externo. Cada una de estas orientaciones está asociada a un valor de m, que puede oscilar desde **-l** hasta **+l** pasando por **0**.

En cada orbital se pueden situar dos electrones diferenciados por un cuarto número cuántico de spin **s**, fruto de que el electrón gira en torno a sí mismo generando un campo magnético. Este número cuántico está asociado

a los valores $1/2$ y $-1/2$. Los electrones de un mismo orbital deben tener spines distintos (antiparalelos).

En un mismo átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales, o lo que es lo mismo: dos electrones de un mismo átomo se han de diferenciar al menos en uno de sus cuatro números cuánticos (Principio de exclusión de Pauli).

Representación de los orbitales

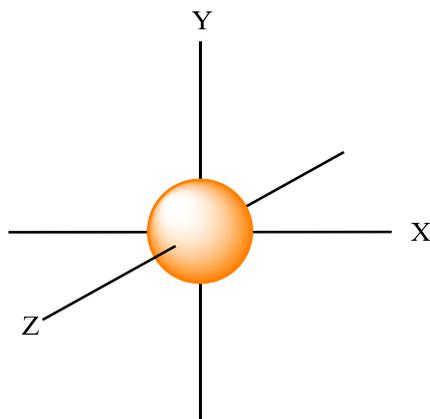
Los distintos valores de l se representan por las letras **s** ($l=0$), **p** ($l=1$), **d** ($l=2$), **f** ($l=3$), etc. Así, un tipo de orbital concreto se puede determinar por los dos primeros números cuánticos. Por ejemplo, si $n=2$ y $l=1$ pondríamos **2p**.

Según los distintos valores de m podríamos distinguir tres orbitales que correspondientes $m = -1$, $m = 0$ y $m = 1$. Estos tres orbitales están dirigidos según los tres ejes cartesianos, por lo que se representan por $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

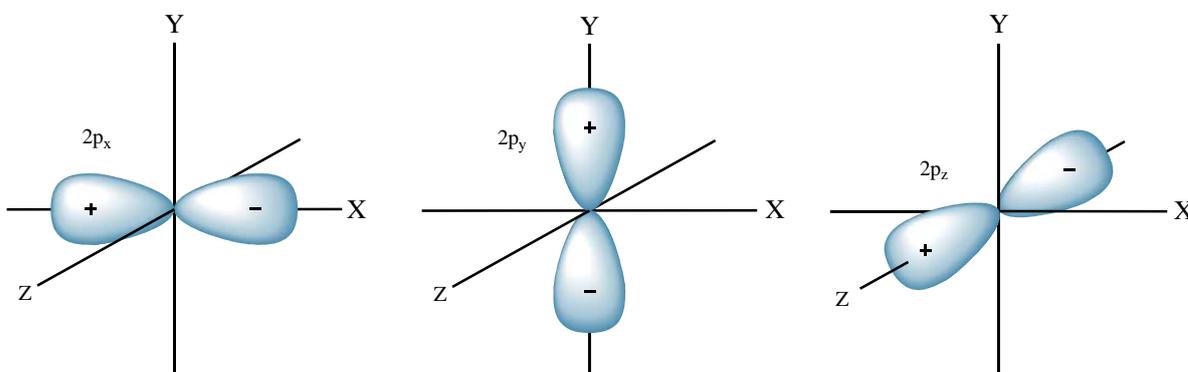
Hay que hacer constar que los orbitales que únicamente se diferencian en el valor de m tienen la misma energía, es decir, son **degenerados**. (Recordemos que en Mecánica Cuántica, estados definidos por distintas funciones de onda y que poseen la misma energía son degenerados)

Forma de los orbitales

La función de onda de un orbital **s** tiene como única variable el radio, r . Esto quiere decir que la probabilidad de encontrar al electrón a una determinada distancia del núcleo sólo depende de dicha distancia y no de la dirección que se considere. Este orbital se podría representar



Las funciones de onda de los orbitales p dependen además de la orientación que se considere. Su representación sería:

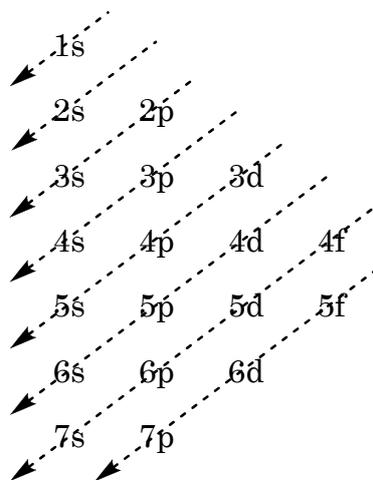


Llenado de orbitales

Los electrones se colocan en un átomo en orden creciente de la energía que corresponde a los distintos orbitales (Principio de Aufbau). En orbitales degenerados, cada orbital debe tener por lo menos un electrón antes de llenarse con el segundo electrón. (Principio de Hund). En un orbital los espines han de ser antiparalelos (aquí se aplica el Principio de exclusión de Pauli, ya que en un orbital los números cuánticos n , l y m son iguales, el número cuántico de spin ha de ser distinto).

En general, se puede decir que los orbitales se llenan en orden creciente del término $n+l$, y cuando este valor es igual se llena antes el orbital de menor valor de n .

ORDEN EN EL LLENADO DE ORBITALES



DIAGRAMAS ORBITALES

Átomo	Diagrama orbital					Configuración electrónica
	1s	2s	2p			
B	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	()	()	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	()	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^5$

1.2 PROPIEDADES PERIÓDICAS

Los elementos químicos se ordenan según su número atómico creciente en la llamada Tabla Periódica, que está organizada en una serie de filas y de columnas.

El orden de los elementos en la tabla periódica guarda una relación directa con la configuración electrónica de los elementos.

Cada una de las 7 filas de la tabla se denomina periodo. Todos los elementos de un periodo tiene el mismo número cuántico principal. Así, el primer periodo, $n = 1$, sólo tiene dos elementos, hidrógeno (H) y helio (He), y ambos tienen sólo un orbital, el orbital 1s. En la segunda fila se encuentran los átomos que sitúan a sus electrones en los orbitales correspondientes al valor del número cuántico $n = 2$ (orbitales 2s y 2p).

En las columnas se sitúan elementos que se diferencian en el número cuántico principal y presentan una configuración externa similar. Así, en la primera columna se encuentran los elementos de configuración externa $1s^1$, $2s^1$, $3s^1$, ... La segunda columna corresponde a elementos de configuración externa $1s^2$, $2s^2$, $3s^2$, ... De esta forma se van formando las diferentes columnas hasta un total de 18.

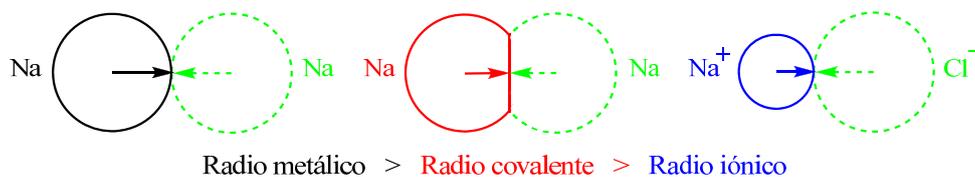
Al analizar la situación de los átomos en el Sistema Periódico se observa que hay propiedades que están relacionadas y que varían según la posición del átomo en el dicho Sistema. A estas propiedades les denominamos propiedades periódicas de los átomos. Vamos a referirnos a algunas de ellas.

Los elementos de mayor interés en la Química relacionada con las Biociencias son el C, H, O y N, seguidos de otros elementos minoritarios como P, S, Cl, Na, K, Ca, Mg, Fe, ...

1.2.1 Radio atómico

El tamaño de un átomo depende del entorno en el que se encuentre, es decir, de su interacción con los átomos vecinos.

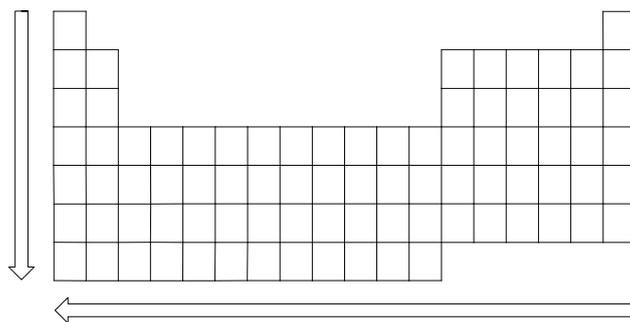
Si consideramos la molécula Na_2 en estado gaseoso, los átomos estarán unidos por enlace covalente. En tal caso podremos hablar de **radio covalente**, que será la mitad de la distancia entre los centros de los dos átomos. Si consideramos el sodio en estado sólido no existirá solapamiento entre las nubes electrónicas y podremos hablar de **radio metálico**, que será mayor que el anterior. Por último, si consideramos al sodio cuando forma parte de una sal, por ejemplo NaCl , el átomo de Na habría perdido su electrón de valencia para convertirse en el catión Na^+ . En este caso hablaríamos de **radio iónico**, que sería inferior a los anteriores.



En general, cuando hablamos de radio atómico nos estamos refiriendo al radio covalente. Los radios atómicos se indican en angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), picómetros ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Variación periódica del Radio atómico

En los grupos el radio atómico aumenta con el número atómico, es decir hacia abajo. Esto es debido a que en cada nuevo periodo los electrones más externos ocupan niveles que están más alejados del núcleo, los orbitales de mayor energía son cada vez más grandes, y además, el efecto de apantallamiento hace que la carga efectiva aumente muy lentamente de un período a otro.



Variación del radio atómico en la tabla periódica

En los periodos el radio atómico disminuye al aumentar el número atómico. Esto se debe a la atracción que ejerce el núcleo sobre los electrones de los orbitales más externos, disminuyendo así la distancia núcleo-electrón.

1.2.2 Radio iónico

El radio iónico es el radio que tiene un átomo cuando ha perdido o ganado electrones, adquiriendo la estructura electrónica del gas noble más cercano. De él depende la estructura y la estabilidad de los sólidos iónicos.

Variación periódica del radio iónico

Los iones positivos o cationes son más pequeños que sus átomos correspondientes. Al aumentar la carga positiva, su tamaño disminuye. Por ejemplo, los metales alcalinotérreos presentan una configuración electrónica en su último nivel igual a ns^2 . Cuando éstos pierden dos electrones externos adquieren la configuración electrónica del gas noble que les precede en la tabla periódica, aumentando su estabilidad y transformándose en un catión con dos cargas positivas.

Los iones negativos o aniones son mayores que sus átomos correspondientes. Al aumentar la carga negativa, su tamaño aumenta. Tal

es el caso de los halógenos: presentan una configuración electrónica en su último nivel, igual a ns^2p^5 , por tanto pueden acercar un electrón a su último nivel para adquirir la configuración electrónica de un gas noble, ns^2p^6 con lo que el elemento gana estabilidad y se transforma en un anión.

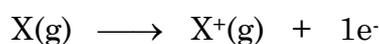
En un mismo grupo, las diferencias entre los radios atómicos e iónicos son muy parecidas. Para iones con la misma carga, el tamaño aumenta a medida que bajamos por un grupo de la tabla periódica.

Sizes of atoms and their ions in pm

Group 1		Group 2		Group 13		Group 16		Group 17	
Li ⁺ 90	Li 134	Be ²⁺ 59	Be 90	B ³⁺ 41	B 82	O 73	O ²⁻ 126	F 71	F ⁻ 119
Na ⁺ 116	Na 154	Mg ²⁺ 86	Mg 130	Al ³⁺ 68	Al 118	S 102	S ²⁻ 170	Cl 99	Cl ⁻ 167
K ⁺ 152	K 196	Ca ²⁺ 114	Ca 174	Ga ³⁺ 76	Ga 126	Se 116	Se ²⁻ 184	Br 114	Br ⁻ 182
Rb ⁺ 166	Rb 211	Sr ²⁺ 132	Sr 192	In ³⁺ 94	In 144	Te 135	Te ²⁻ 207	I 133	I ⁻ 206

1.2.3 Potencial de ionización

El potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental, para arrancarle un electrón convirtiéndolo en un ion monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado fundamental.



El potencial de ionización se expresa en electrón-voltios, julios o en Kilojulios por mol (kJ/mol).

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ culombios} \cdot 1 \text{ voltio} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ julios}$$

De la misma forma que a un átomo neutro le podemos arrancar un electrón para dar un ion monopositivo, a éste le podemos arrancar otro electrón para obtener un ion dipositivo, por lo que podemos hablar de 2º potencial de ionización.

El 2º potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un ion monopositivo gaseoso en estado fundamental, para arrancarle un electrón convirtiéndolo en un ion dipositivo, también en estado gaseoso y en su estado fundamental.



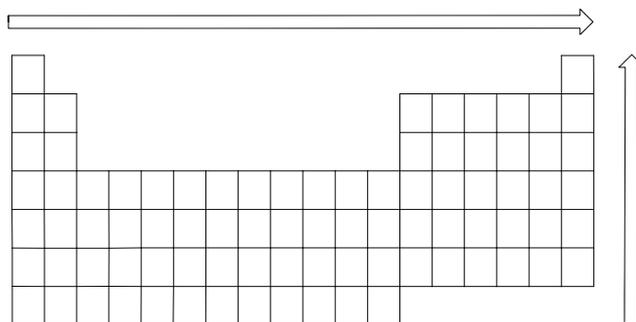
Los potenciales de ionización miden, por tanto, la fuerza con que el átomo retiene sus electrones. Energías pequeñas indican una fácil eliminación de electrones y por consiguiente una fácil formación de iones positivos.

El conocimiento de los valores relativos de las energías de ionización sirve para predecir si un elemento tenderá a formar un compuesto iónico o covalente

<u>Energía de ionización</u>	<u>Tendencia del elemento</u>	<u>Tipo de compuesto</u>
Baja	Perder electrones y dar iones positivos	Iónicos
Elevada	Compartir electrones	Covalentes
Muy elevada	Ganar electrones y dar iones negativos	Iónicos

Variación periódica:

El potencial de ionización decrece dentro de un grupo de arriba hacia abajo porque cuanto más cerca del núcleo esté el electrón que se quiere separar, tanto más atraído estará por aquel.

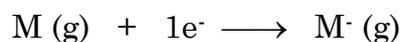


Variación del potencial de ionización en la tabla periódica

En los elementos de un mismo periodo el potencial de ionización crece a medida que aumenta el número atómico. Esto se debe a que el electrón más externo está situado en el mismo nivel energético, mientras que la carga del núcleo aumenta, por lo que será mayor la fuerza de atracción.

1.2.4 Afinidad electrónica

Se llama afinidad electrónica, AE, a la energía que libera un átomo gaseoso en estado fundamental cuando capta un electrón y se transforma en un ion con carga -1, también en estado gaseoso.



Este proceso de captación de electrones suele ser favorable, si bien las segundas, terceras, ... afinidades electrónicas son siempre energéticamente desfavorables.

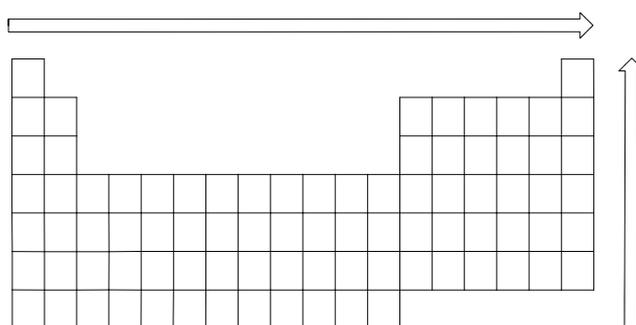
La afinidad electrónica depende de la atracción del núcleo por el electrón que debe capturar, de la repulsión de los electrones existentes y del

acercamiento o alejamiento a completar la capa de valencia con ocho electrones. Si un átomo tiene baja energía de ionización, cede con facilidad un electrón (no tiende a ganarlo), por ello, su afinidad electrónica será baja. Cuando un átomo tiene alta su energía de ionización, no tiene tendencia a perder electrones y sí a ganarlos.

Variación periódica

La variación de la afinidad electrónica dentro del sistema periódico es similar a la variación del potencial de ionización, aunque es mucho menos periódica. A partir de estas dos propiedades se puede analizar hasta que punto un átomo neutro está satisfecho con su número de electrones. A mayor potencial de ionización y afinidad electrónica, mayor es la electronegatividad de la especie.

Los elementos que tienen mayor actividad química son los que tienen un potencial de ionización muy pequeño y una afinidad electrónica muy grande. Los elementos con las afinidades electrónicas más altas son los situados cerca del oxígeno, el flúor y el cloro.



Variación de la afinidad electrónica en la tabla periódica.

La afinidad electrónica aumenta al subir en un grupo y al desplazarse a la derecha en un período, a excepción de los gases nobles, es decir, es mayor cuanto más arriba y a la derecha se encuentre el elemento químico.

1.2.5 Electronegatividad

La electronegatividad de un elemento mide su tendencia a atraer hacia sí electrones, cuando está químicamente combinado con otro átomo. Cuanto mayor sea, mayor será su capacidad para atraerlos.

La electronegatividad de un átomo determinado, está afectada fundamentalmente por dos magnitudes: su masa atómica y la distancia promedio de los electrones de valencia con respecto al núcleo atómico. Esta propiedad se ha podido correlacionar con otras propiedades atómicas y moleculares. Fue Linus Pauling el investigador que propuso esta magnitud por primera vez en el año 1932, como un desarrollo más de su Teoría del enlace de valencia. La electronegatividad no se puede medir experimentalmente de manera directa como, por ejemplo, la energía de ionización, pero se puede determinar de manera indirecta efectuando cálculos a partir de otras propiedades atómicas o moleculares.

La electronegatividad de un átomo en una molécula está relacionada con su potencial de ionización y su electroafinidad. Un átomo con una afinidad electrónica muy negativa y un potencial de ionización elevado, atraerá electrones de otros átomos y además se resistirá a dejar ir sus electrones ante atracciones externas; será muy electronegativo.

Variación periódica

Las electronegatividades de los elementos representativos aumentan de izquierda a derecha a lo largo de los periodos y de abajo a arriba dentro de cada grupo.

El elemento más electronegativo es el flúor, seguido del oxígeno y del cloro. El menos electronegativo es el cesio. Los gases nobles son muy inertes, no se habla de electronegatividad de estos elementos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	Lu	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.7	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Up	Lv	Uus	Uo

[Tabla periódica](#) de la electronegatividad usando la escala de Pauling

Las variaciones de electronegatividades de los elementos de transición no son tan regulares. En general, las energías de ionización y las electronegatividades son inferiores para los elementos de la zona inferior izquierda de la tabla periódica que para los de la zona superior derecha.



Variación de la electronegatividad en la tabla periódica.

El concepto de la electronegatividad es muy útil para conocer el tipo de enlace que originarán dos átomos en su unión.

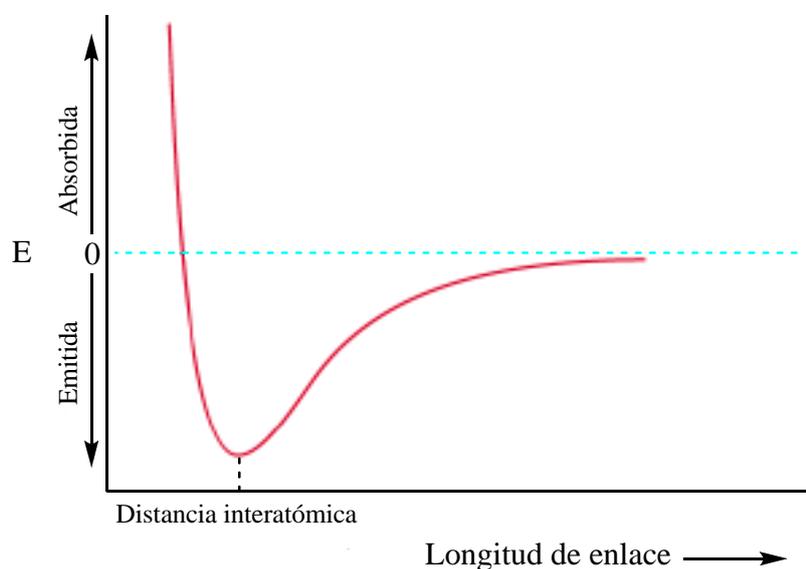
1.3 EL ENLACE COVALENTE

Un enlace covalente consiste en un par de electrones compartidos entre dos átomos. El caso más sencillo es el de la molécula de hidrógeno. Cuando dos átomos de hidrógeno, con un electrón cada uno, se aproximan lo suficiente forman un enlace covalente.

En un instante dado los electrones pueden estar en cualquiera de los puntos en torno a los dos núcleos, aunque lo más probable es que se encuentren entre los núcleos.

¿Por qué la compartición de dos electrones entre dos núcleos aumenta la estabilidad de la molécula?

La primera respuesta la dieron W.A. Heitler y T. London en 1927 utilizando la Mecánica Cuántica para calcular la energía de interacción de dos átomos de hidrógeno en función de las distancias existentes entre ellos.



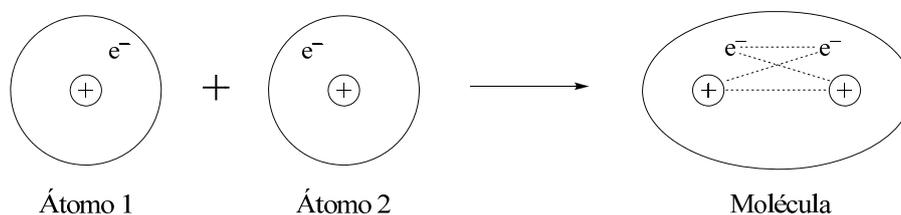
A grandes distancias no hay interacción entre los dos átomos de hidrógeno.

A medida que se acercan los dos átomos experimentan una atracción hasta llegar a un mínimo de energía a una distancia de 0,074 nm. La molécula está en su estado más estable.

Si se quieren acercar más es necesario un aporte de energía.

¿Cuáles son las causas de este fenómeno?

1. Al acercarse los átomos existe una atracción entre el núcleo del primero y el electrón del segundo y viceversa.



La atracción aumenta a medida que disminuye la distancia. También existe repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo, que aumenta al acercarse los átomos.

Las fuerzas repulsivas y atractivas se compensan a 0,074 nm. A esta distancia el sistema tiene la energía más baja y por tanto su estabilidad será máxima.

2. En la molécula de H_2 los dos electrones son indistinguibles e interactúan con ambos núcleos por igual. Los electrones se pueden mover con más libertad y esto les permite alcanzar valores de energía más bajos.

En Mecánica Cuántica este efecto se llama *solapamiento de orbitales*. Así, decimos que la molécula de hidrógeno se estabiliza por el solapamiento de dos orbitales 1s. Cada electrón se reparte por ambos orbitales.

Cuando un electrón está asociado a uno de los núcleos su comportamiento se puede explicar por una función de onda que es la función

del orbital atómico. La función de onda del orbital molecular se forma por la combinación lineal de las funciones de onda de los orbitales atómicos.

Así, por cada par de orbitales atómicos que se asocian se forma otro par de orbitales moleculares, uno de ellos con mayor energía que el otro.

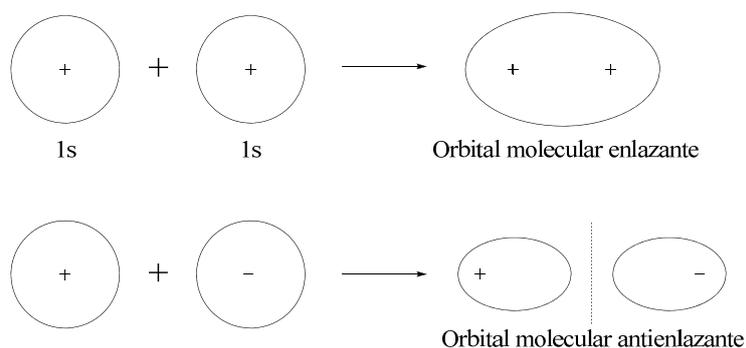
$$\Psi = c_1\Psi_1 \pm c_2\Psi_2 \quad \longrightarrow \quad \Psi = \Psi_1 \pm \lambda\Psi_2$$

Cuando la molécula es homonuclear la contribución de cada función es idéntica y $c_1 = c_2$, por lo que $\lambda = 1$.

En el caso de que se combinen las dos funciones de onda 1s de los átomos A y B (ambos iguales), los orbitales moleculares vienen dados por

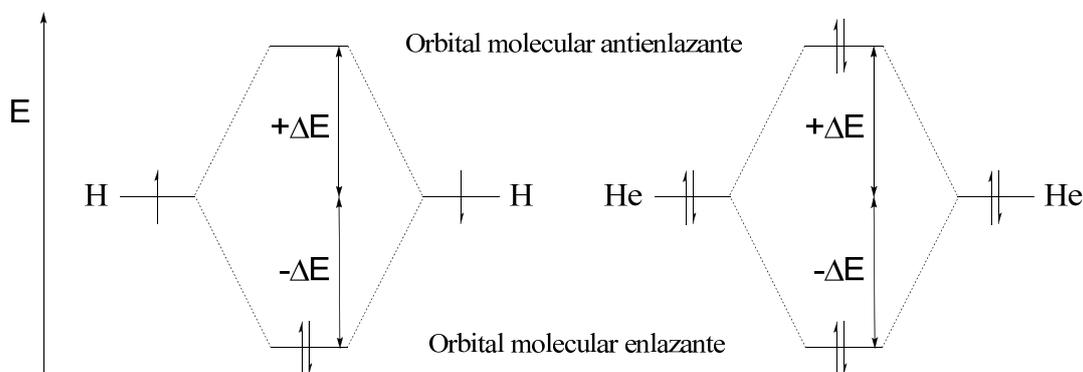
$$\Psi_+ = \Psi_{\text{enlazante}} = \Psi_{A,1s} + \Psi_{B,1s}$$

$$\Psi_- = \Psi_{\text{antienlazante}} = \Psi_{A,1s} - \Psi_{B,1s}$$



En este diagrama los signos + y - indican el signo de la función de onda

En un diagrama de energía:



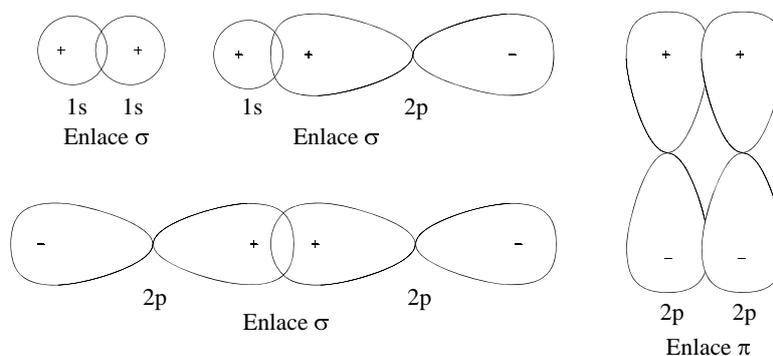
El orbital molecular (enlazante) es de menor energía que los orbitales atómicos primitivos.

El solapamiento entre dos orbitales atómicos **s** origina un orbital molecular σ .

El solapamiento entre un orbital **s** y un orbital **p** origina un orbital molecular σ .

El solapamiento frontal entre dos orbitales **p** origina un orbital molecular σ .

El solapamiento lateral entre dos orbitales **p** origina un orbital molecular π .



1.3.1 Estructuras de Lewis

G. N. Lewis sugirió en 1916 que los átomos podían adquirir estabilidad compartiendo electrones con otros átomos, formando enlaces mediante pares de electrones y adquiriendo estructuras electrónicas como las de los gases nobles.

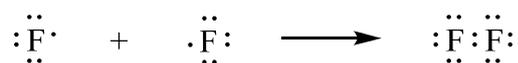
Así, en el caso del hidrógeno:



cada átomo tiene dos electrones compartidos y de esta forma su estructura electrónica se asemeja a la del helio.

En el flúor, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^5$ hay 7 electrones en el nivel $n=2$; a estos electrones se les llama electrones de valencia.

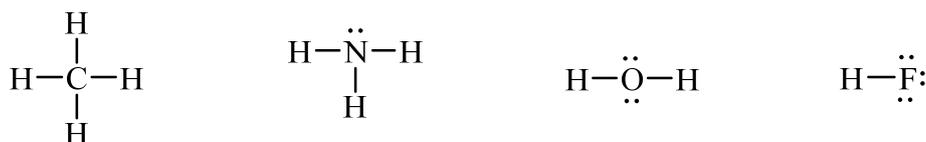
La molécula de flúor se formaría:



donde cada átomo de F tiene 6 electrones de valencia propios y 2 compartidos quedando cada uno rodeado por 8 electrones de valencia.

Las moléculas así descritas reciben el nombre de estructuras de Lewis.

Los enlaces covalentes se representan mediante guiones:



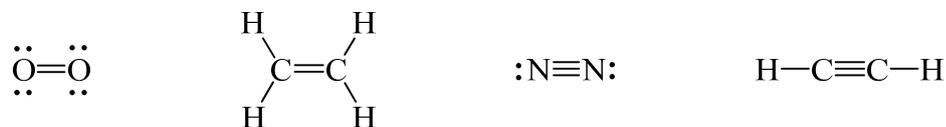
En cada caso el átomo central está rodeado por 8 electrones.

Vemos también que en todos estos casos la unión entre dos átomos se realiza por un único par de electrones. Estos enlaces se llaman *simples*. Los pares que no se usan para formar enlaces se llaman *pares no compartidos* o *pares no enlazantes* (se recomienda que estos pares se representen mediante pares de puntos).

Los átomos se pueden unir por más de un par de electrones. Es el caso de enlaces *múltiples*, que pueden ser:

Enlace *doble*: dos átomos comparten dos pares de electrones. Es el caso de las moléculas de oxígeno y de etileno.

Enlace *triple*: dos átomos comparten tres pares de electrones. Caso de las moléculas de nitrógeno y acetileno.



También los iones se pueden representar mediante estructuras de Lewis:



Normas para la escritura de las estructuras de Lewis

1.- Se dibuja el esqueleto molecular uniendo los átomos por enlaces simples. En algunos casos sólo hay una ordenación posible. En otros es necesario recurrir a la información experimental para decidir entre dos o más ordenaciones posibles.

2.- Se cuenta el número de electrones de valencia. Para una molécula neutra, basta con los electrones de valencia de los átomos que la forman. En el caso de los aniones poliatómicos, es necesario añadir el número de electrones correspondientes a la carga del anión. Cuando se trata de cationes poliatómicos, se deberá restar el número de electrones de la carga.

3.- Se restan dos electrones por cada enlace simple de la regla 1. Se distribuyen los electrones restantes como pares de electrones no compartidos, de tal manera que cada átomo tenga ocho electrones, si es posible. En caso de que el número de electrones no fuera suficiente se habrán de compartir, dando origen de esta forma a los enlaces múltiples.

Determinación de la carga formal de un átomo en una estructura de Lewis

En ocasiones es necesario hallar la carga que soporta un átomo (o átomos) en una estructura de Lewis. Para ello:

1.- Se suman todos los electrones no enlazantes más la mitad de los electrones enlazantes que posee el átomo en cuestión.

2.- Si este número excede en n unidades al número de electrones de valencia del átomo, n será su carga formal negativa.

3.- Si a este número le faltan n unidades para llegar al número de electrones de valencia del átomo, n será su carga formal positiva.

La suma algebraica de las cargas formales de todos los átomos que constituyen una estructura ha de ser igual a la carga global de la molécula (en cuyo caso sería cero) o ion representado por dicha estructura.

Dibujar estructuras de Lewis para:

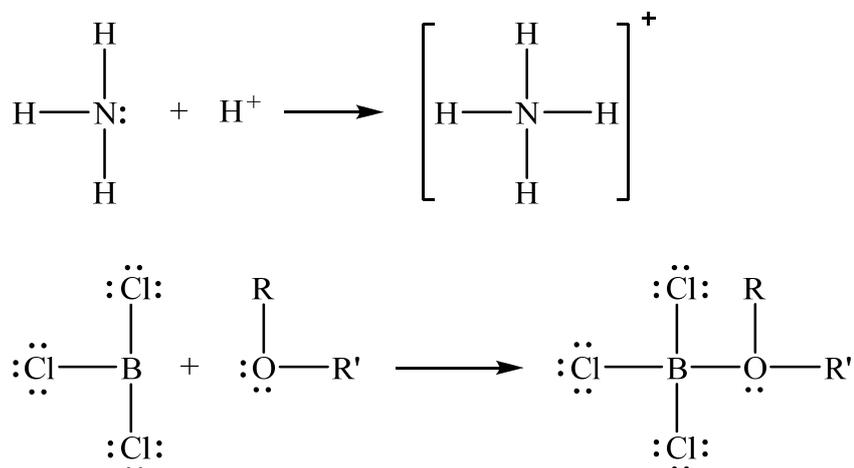
- | | | | |
|---|--|-----------------------------------|--|
| 1) HOCl | 2) CH ₄ O | 3) SiO ₄ ⁴⁻ | 4) AsO ₄ ³⁻ |
| 5) SO ₂ | 6) H ₂ CO | 7) N ₂ | 8) HOCN |
| 9) CHCl ₃ | 10) PCl ₃ | 11) NO ₂ ⁻ | 12) NH ₄ ⁺ |
| 13) PCl ₄ ⁺ | 14) CN ⁻ | 15) ClF ₂ ⁺ | 16) N ₃ ⁻ (lineal) |
| 17) H ₂ N–NF ₂ (esq) | 18) (HO–CO ₂) ⁻ (esq) | 19) N–N–O (esq) | |
| 20) O–N–N–O (esq) | 21) NFCl ₂ | 22) BCl ₄ ⁻ | |
| 23) H ₂ PO ₄ ⁻ | 24) PCl ₅ | 25) BCl ₃ | |

Existen excepciones a la regla del octeto. Así, por ejemplo,

BeCl_2 , BCl_3 , PCl_5 , SF_6 tienen 4, 6, 10 y 12 electrones, respectivamente, en torno al átomo central

En base a esto se pensó que lo fundamental de este tipo de enlace era la formación de pares electrónicos compartidos cualesquiera que fuera el entorno electrónico de los átomos.

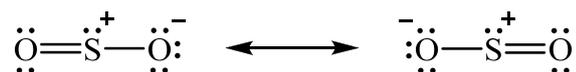
Se vio también que no era necesario que el par del enlace se formara con un electrón de cada átomo. Podía ser uno solo el que aportara los dos electrones.



Este tipo de enlace se denomina covalente coordinado. Una vez formado no hay manera de distinguirlo de un enlace covalente normal.

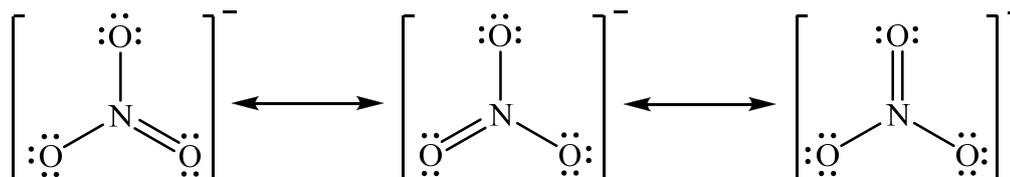
1.3.2 Formas de resonancia

En ciertos casos las estructuras de Lewis no describen las propiedades del ion o molécula que representan. Sea el SO_2 . Según la estructura descrita hay dos tipos diferentes de enlaces azufre-oxígeno, uno doble y el otro simple. Experimentalmente se sabe que los dos enlaces son iguales e intermedios entre el doble enlace y el simple. Lo representaríamos:



siendo la estructura verdadera intermedia entre ambas. Estas estructuras se llaman "formas resonantes"

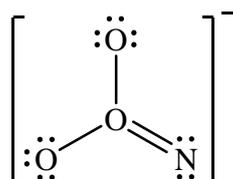
Esto también ocurre con el ion nitrato: NO_3^-



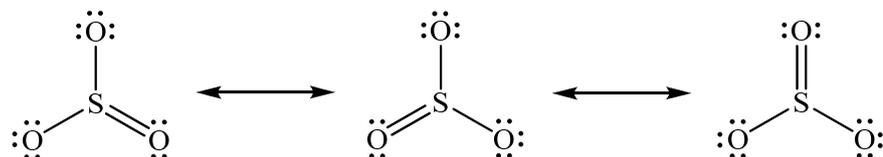
Hay que hacer constar:

1.- Las formas resonantes no implican distintas clases de moléculas. El dióxido de azufre consta de una sola clase de moléculas cuya estructura es intermedia entre las estructuras de las dos formas resonantes.

2.- Al escribir formas resonantes sólo se pueden desplazar electrones, no átomos. Así, la siguiente forma no sería una forma resonante del ion nitrato:



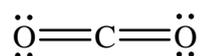
Ejercicio: Escribir tres formas resonantes del SO_3 .



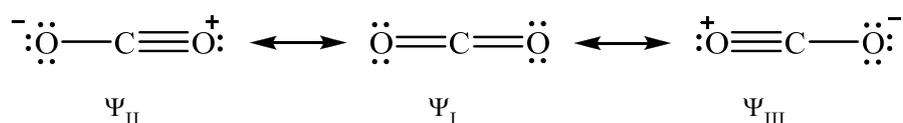
Vemos, pues, que al describir una molécula en términos de enlace covalente es posible asignarle más de una estructura que satisfaga las exigencias de la teoría de Lewis, por lo que decimos que la molécula tiene

varias formas de resonancia. Todas ellas intervienen en la estructura de la molécula, la cual es más estable que cualquiera de las formas resonantes. Estas no tienen existencia propia por lo que no pueden aislarse por ningún método físico o químico.

Ejercicio: Escribir para el CO_2 dos formas diferentes a



En tal caso podemos considerar:



A cada una de estas formas resonantes en mecánica cuántica le corresponde una determinada energía y puede describirse por una función de onda aproximada Ψ_{I} , Ψ_{II} , ...

Aplicando uno de los principios de la mecánica cuántica según el cual "si un sistema puede ser descrito por un conjunto de funciones de onda aproximadas, la combinación lineal de éstas constituye una descripción apropiada del sistema", la combinación lineal que da como resultado la más baja energía se acepta como la mejor descripción del sistema en su estado fundamental

$$\Psi = a\Psi_{\text{I}} + b\Psi_{\text{II}} + \dots$$

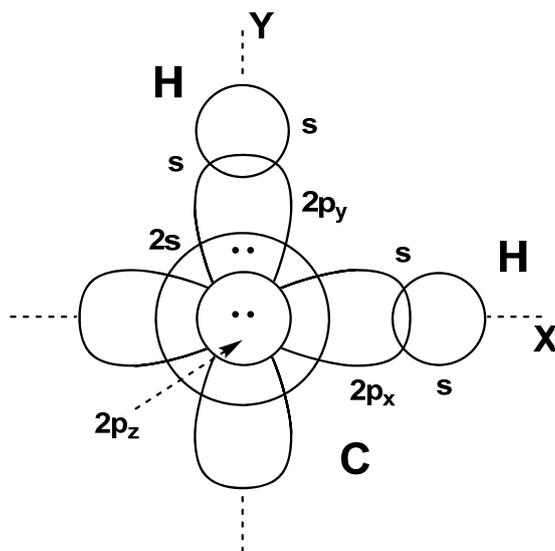
a , b , ... son los coeficientes de mezcla e indican la aportación de Ψ_{I} , Ψ_{II} , ... a la estructura real.

Llamamos **Energía de resonancia** a la diferencia entre la energía de la molécula real y la de la más estable de las formas resonantes posibles.

1.3.4 Hibridación en moléculas poliatómicas.

Se puede considerar que la formación de un enlace covalente consiste en el apareamiento de los espines como consecuencia de la aproximación y solapamiento de orbitales atómicos de adecuada simetría y energía. Los enlaces estarán dirigidos en el espacio y su intensidad dependerá de la extensión en que se produzca el solapamiento. Los más fuertes tendrán lugar cuando el solapamiento sea máximo.

En el caso del agua se podría considerar que el enlace tiene lugar por solapamiento tipo s entre los orbitales 1s del hidrógeno y los orbitales 2p del oxígeno que tienen electrones no apareados, en el plano determinados por estos dos orbitales.

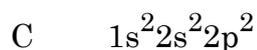
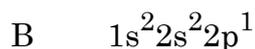
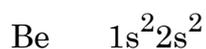


De acuerdo con este esquema el ángulo de enlace de la molécula de agua sería de 90° que difiere con el real que es de $104,5^\circ$.

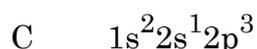
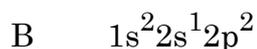
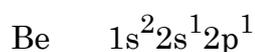
Lo mismo ocurriría con el amoníaco. Tendría tres enlaces N-H con ángulos de 90° en disposición piramidal formados por solapamiento de los de los tres orbitales p del nitrógeno, que tienen un electrón desapareado cada uno de ellos, con los orbitales 1s, de tres átomos de hidrógeno. El ángulo de enlace observado en este caso es de $107,5^\circ$.

Esta gran diferencia en el ángulo de enlace parece indicar que la formación de estos enlaces no tenga lugar tal como se ha descrito.

Por otra parte, las configuraciones electrónicas del berilio, boro y carbono:



nos indican que deberían actuar como inerte, monovalente y divalente, respectivamente. Sin embargo, se comportan casi siempre como divalente, trivalente y tetravalente, respectivamente. Por tanto, en estos casos, es inadecuado explicar la valencia teniendo en cuenta los electrones desapareados y el solapamiento de estos orbitales atómicos. En estos casos es necesario suponer que un electrón del orbital 2s se promociona a un orbital 2p con formación de un estado excitado en el átomo correspondiente:

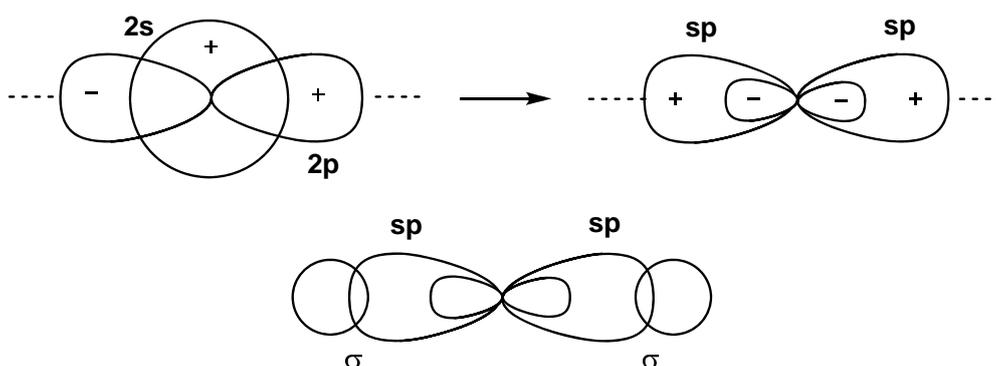


Considerando estos estados excitados la covalencia de estos átomos se corresponde con la observada en la mayoría de sus compuestos. Sin embargo, esto no justifica que sus enlaces sean equivalentes tal como se ve en las moléculas BeCl_2 , BCl_3 o CCl_4 . Por ejemplo, si el átomo de carbono utilizara tres orbitales p y uno s para unirse con otros cuatro átomos cabría esperar tres enlaces dirigidos, formando ángulos rectos entre ellos, y un cuarto enlace de distinta intensidad y longitud sin ninguna orientación concreta en relación con los otros.

Para explicar esta discrepancia es necesario introducir un nuevo concepto, el de **hibridación** o combinación de los orbitales atómicos para formar orbitales híbridos equivalentes entre sí y con direcciones características en el espacio.

Hibridación sp

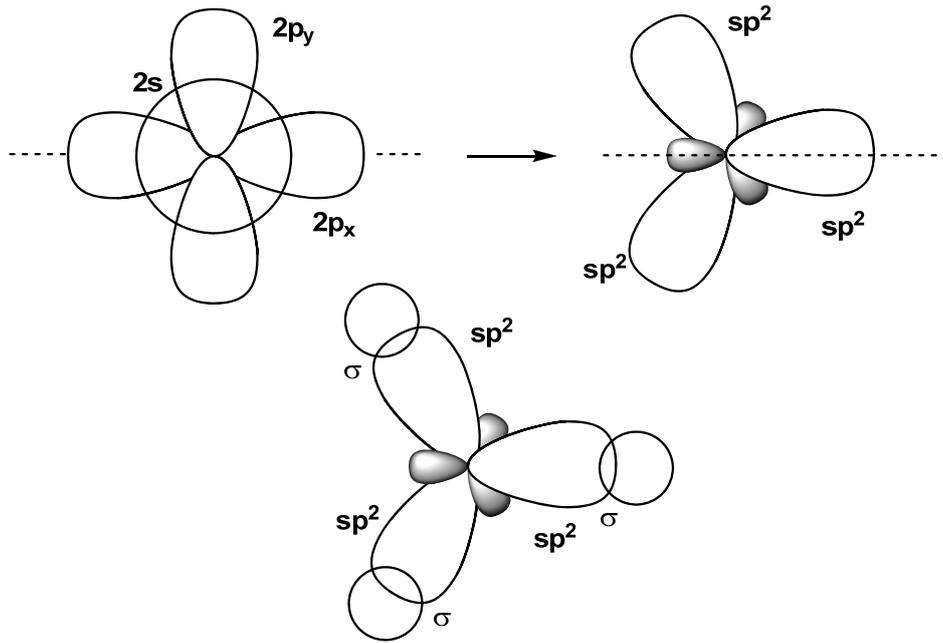
BeH₂. El caso más simple es el de la hibridación digonal. Dos orbitales atómicos de los subniveles s y p se unen para formar dos orbitales híbridos sp. Esto es lo que sucede en el átomo de berilio en el que cada orbital híbrido contiene un solo electrón y es capaz de solaparse con un orbital semiocupado de otro átomo para formar un enlace covalente.



En este caso los enlaces formarán un ángulo de 180° por lo que la molécula de BeH₂ será lineal.

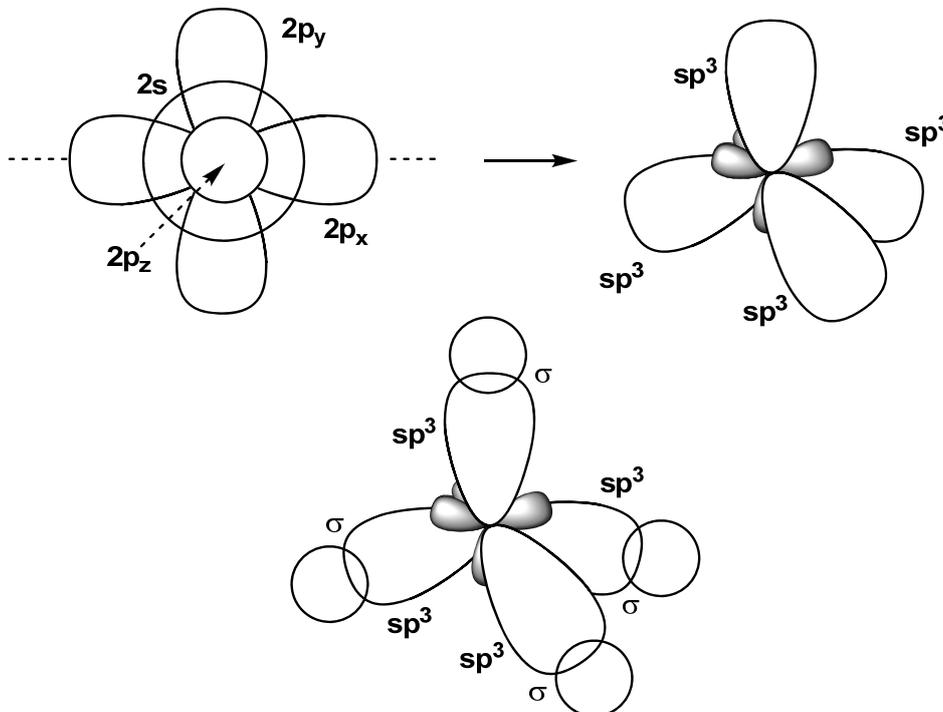
Hibridación sp^2

BH₃. De modo semejante un orbital 2s y dos orbitales 2p pueden dar una hibridación trigonal dando origen a tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes, situados en el mismo plano y separados por ángulos de 120°. Teniendo en cuenta esta hibridación se puede explicar la estructura de la molécula de BH₃:

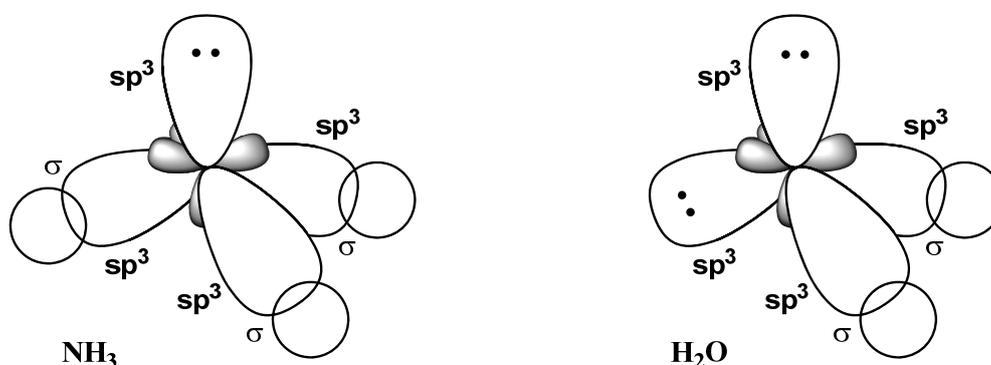


Hibridación sp^3

CH₄. La hibridación de un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$ produce cuatro orbitales híbridos sp^3 orientados hacia los vértices de un tetraedro regular, formando ángulos de 109.5° . De este tipo es la molécula de CH₄:



El concepto de hibridación proporciona una descripción mejor de la estructura del amoníaco y del agua. Si se admite una hibridación sp^3 para los átomos de nitrógeno y oxígeno, la distribución de los pares electrónicos será similar a la del metano con la diferencia de que en el nitrógeno habría un par solitario y en el oxígeno dos. Estos forman un orbital mayor que los pares enlazantes alrededor de los núcleos de nitrógeno y oxígeno y esta es la causa de la disminución del ángulo de enlace del amoníaco y del agua. La presencia de pares solitarios afecta, por tanto, a los ángulos de enlace de las moléculas.



N. Sidwick y H. Powell hicieron un estudio cualitativo de moléculas e iones inorgánicos y llegaron a la conclusión de que su geometría dependía del número de pares solitarios y pares de electrones enlazantes del átomo central, debido a que estos pares se colocan de forma que su repulsión sea mínima. Así, una molécula con dos pares de electrones se dispone linealmente; con tres pares, en los vértices de un triángulo; con cuatro pares, en los vértices de un tetraedro; con cinco pares, en una bipirámide trigonal; con seis, en un octaedro, ... Estas formas son regulares sólo cuando todos los pares son de enlace con átomos idénticos si alguno es distinto, se aleja de la regularidad.

La repulsión entre los pares de electrones desciende en el orden:
 par solitario - par solitario > par solitario - par enlazante > par enlazante - par enlazante

Esto explica la diferencia de ángulos en las moléculas de CH_4 , NH_3 y H_2O , en las que el ángulo va disminuyendo al aumentar el número de pares solitarios: en el CH_4 ninguno, en el NH_3 uno y en el H_2O dos.

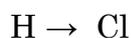
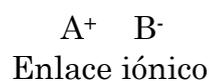
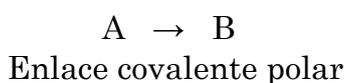
1.4 POLARIDAD DEL ENLACE Y DE LAS MOLÉCULAS

Un enlace cuyos electrones están igualmente compartidos por los dos átomos que lo forman recibe el nombre de enlace covalente no polar.

Ejemplos: $\text{H} - \text{H}$, $\text{Cl} - \text{Cl}$, el enlace $\text{C} - \text{C}$ del etano, ...

En la mayoría de los enlaces entre dos elementos diferentes los electrones del enlace están atraídos de forma distinta por cada uno de los núcleos. Cuando la compartición del par de electrones del enlace no es igual para los dos átomos, a este enlace se le conoce como enlace covalente polar.

La polaridad de un enlace se representa mediante una flecha. Las flechas indican el desplazamiento de la densidad electrónica desde el átomo menos electronegativo, hacia el átomo más electronegativo. Cuando los dos electrones del enlace se encuentran sobre uno de los átomos estamos en el caso de un enlace iónico.



La polaridad de un enlace está directamente relacionada con la electronegatividad de los átomos que forman dicho enlace. Esto genera una asimetría eléctrica originándose un dipolo. Diremos entonces que la molécula es polar. La densidad electrónica será más fuerte alrededor del elemento más electronegativo, debido a lo cual los dos átomos llevan cargas parciales (menores que la unidad) que se designan por δ^+ y δ^- .

$$\mu = \delta \cdot d$$

Siendo: μ : momento dipolar δ : densidad electrónica d : distancia entre átomos.

Momentos dipolares (Debyes) para algunos enlaces covalentes frecuentes:

Enlace	Momento dipolar	Enlace	Momento dipolar
C – N	0,22	H – C	0,3
C – O	0,86	H – N	1,31
C – F	1,51	H – O	1,53
C – Cl	1,56	C = O	2,4
C – Br	1,48	C – N	3,6

Para mantener la neutralidad eléctrica de la molécula las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo contrario. Sin embargo, la cantidad δ en la ecuación se refiere únicamente a la magnitud de la carga y no al signo, por lo que μ siempre es positiva.

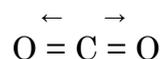
Una molécula que posee momento dipolar es una molécula polar y una molécula que no posea momento dipolar es una molécula apolar. Las moléculas diatómicas formadas por átomos del mismo elemento (H_2 , Cl_2 , F_2) carecen de momento dipolar por no existir separación de carga por lo que $\mu = 0$, esto implica que dichas moléculas son apolares. Por otro lado las moléculas diatómicas formadas por átomos de distintos elementos como HCl, HF, etc, suelen ser por lo general polares. Es decir presentan momento dipolar.

El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos depende tanto de la polaridad del enlace como de la geometría molecular. Así, la presencia de un enlace polar no necesariamente implica que la molécula tenga momento dipolar.

Ejemplos:

Dióxido de carbono: CO₂ Sistema AB₂ Geometría lineal

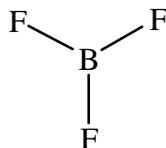
El CO₂ es una molécula que tiene enlaces polares entre C y O pero debido a su geometría lineal resulta una molécula apolar.



Nos encontramos con dos momentos dipolares de igual magnitud pero de sentido contrario, con lo que la polaridad resultante es cero. Es decir, que a pesar de tener enlaces polares la molécula resulta apolar.

Trifluoruro de boro: BF₃ Sistema AB₃ Geometría triangular plana

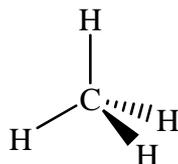
Este compuesto presenta tres enlaces covalentes. Los tres enlaces B – F van dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro



del mismo y los átomos de F en los vértices (hibridación sp²). La resultante de los tres momentos bipolares de cada enlace es cero.

Metano: CH₄ Sistema AB₄ Geometría tetraédrica

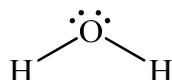
La repulsión máxima de la densidad electrónica de los enlaces se produce cuando estos van dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. El átomo de C se sitúa en el centro del tetraedro y los átomos de hidrógeno en cada uno de los vértices (hibridación sp³).



La resultante de la combinación de cada momento dipolar es de cero por lo que la molécula de metano resulta ser apolar.

Agua: H_2O Sistema AB_2 con dos pares de electrones libres

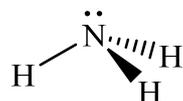
En el caso de este tipo de moléculas, la distribución de los cuatro pares electrónicos es tetraédrica pero sobre el átomo central, del oxígeno, quedan dos pares de electrones sin compartir que tienden a separarse tanto como sea posible, por lo que podemos predecir una distorsión del ángulo tetraédrico y una distribución de densidad electrónica asimétrica.



Todo ello hace que la resultante de no sea cero y la molécula de agua resulte ser polar.

Amoníaco: NH_3 Sistema AB_3 con un par electrónico libre

Esta molécula presenta tres pares de electrones enlazantes y un par no compartido. La distribución es tetraédrica pero debido a que el par libre repele a los pares enlazantes la molécula adquiere una geometría piramidal



lo que hace que la resultante de los momentos de cada enlace no sea cero y el amoníaco sea una molécula polar.