

ESTRUCTURAS DE LEWIS PARA EL ENLACE COVALENTE.-

Lewis sugirió que los átomos comparten electrones para alcanzar la configuración de gas noble y tener así una estructura más estable.

Salvo en el caso de la molécula de hidrógeno, el resto de los átomos se rodea de ocho electrones. A esto se le llama **regla del octeto**.

Los electrones de valencia son los electrones que forman parte en un enlace de cualquier tipo. Para los elementos representativos, todos los electrones de valencia están en la capa más externa, y el término **capa de valencia** se utiliza para los electrones de la capa más externa.

Para lograr las representaciones Lewis conviene tener en cuenta una serie de reglas:

1. Escribir la configuración electrónica de los elementos implicados.
2. Hacer un esquema de la molécula o ión poliatómico, indicando cuáles son los elementos unidos por enlaces sencillos.
3. Sumar el número de electrones de valencia de cada átomo de la molécula para calcular el número total de electrones de valencia.

Si se trata de una especie cargada, debe añadirse un electrón por carga negativa y restar un electrón por carga positiva

4. Restar del total el número de electrones necesarios para formar enlaces sencillos y utilizar los electrones restantes para completar los octetos alrededor de todos los átomos.

Si el número de electrones no fuera suficiente para completar los octetos se deben completar en primer lugar los de los átomos más electronegativos. Asignar entonces cargas formales.

5. Si algún átomo ha quedado con el octeto incompleto, deben convertirse pares de electrones no enlazantes en enlazantes.

Es decir, deben utilizarse pares no enlazantes para formar enlaces dobles o triples hasta que todos los átomos tengan los octetos completos.

Una vez hecho esto deben volver a calcularse las cargas formales.

6. Si la regla anterior crea cargas formales nuevas, se debe utilizar la estructura que resulte de la aplicación del apartado cuarto.
7. Si el átomo central pertenece al tercer período o posteriores, la regla del octeto no debe cumplirse necesariamente.

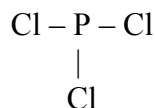
Para eliminar tantas cargas formales como sea posible, debe recurrirse a la formación de enlaces múltiples adicionales.

Ejemplos:



- Configuraciones electrónicas: Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

- Estructura propuesta:

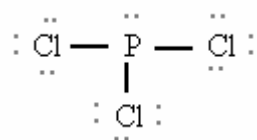


- Electrones de valencia:

$$\begin{array}{r} \text{Cl: } 7 \cdot 3 = 21 \\ \text{P:} \quad \quad 5 \\ \hline \text{Total} \quad 26 \\ \text{Tres enlaces sencillos:} \quad - 6 \\ \hline \text{Electrones restantes:} \quad 20 \end{array}$$

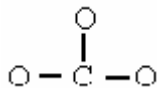
Los utilizamos para completar los octetos de todos los átomos

- Estructura definitiva:



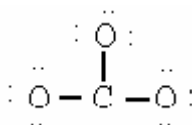
Ión carbonato: CO_3^-

- Configuraciones electrónicas: C: $1s^2 2s^2 p^2$
O: $1s^2 2s^2 p^4$
- Estructura propuesta:



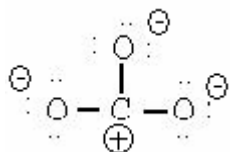
- Electrones de valencia: C: $4e^-$
O: $6 \cdot 3 = 18e^-$
2 cargas negativas: $2e^-$
3 enlaces sencillos: $-6e^-$
 $\hline 18e^-$

Para completar los octetos de todos los átomos presentes en la molécula se necesitan 20 electrones, como el número de electrones sobrantes es menor, completamos en primer lugar los octetos de los átomos más electronegativos, en este caso los átomos de oxígeno

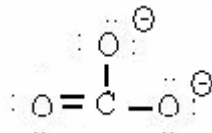


Si observamos, vemos que los átomos de oxígeno tienen 7 electrones de valencia y deberían tener 6, luego sobre cada uno de ellos aparece una carga formal negativa.

El átomo de carbono tiene 3 electrones de valencia y debería tener cuatro, esto hace que sobre él aparezca una carga formal positiva:



Para eliminar cargas formales recurrimos a la formación de dobles enlaces:



El doble enlace puede aparecer sobre cualquiera de los átomos de oxígeno, son pues tres las estructuras posibles.

Esta situación se verá al estudiar la resonancia

MODELO DE LAS REPULSIONES ENTRE LOS PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (RPECV), (RPENV), (VSEPR)

La idea básica de este modelo puede expresarse del siguiente modo:

"La disposición geométrica de los enlaces alrededor de un átomo de una molécula depende del número total de pares de electrones de la capa de valencia del átomo.

En este número se incluyen tanto los pares enlazantes como los no enlazantes"

En una molécula de tipo AX_n , en la que A es el átomo central al que se encuentran unidos los n átomos de X por medio de enlaces sencillos por pares de electrones, la disposición relativa de los átomos X alrededor del átomo central A depende del número total de pares de electrones de la capa de valencia alrededor de A.

Para determinar el número de pares de electrones de la capa de valencia del átomo central debe representarse en primer lugar su estructura Lewis. Es entonces cuando se puede contabilizar el número de pares de electrones de la capa de valencia del átomo central y tener en cuenta lo siguiente:

1. Dos pares de electrones se disponen linealmente.

- Tres pares de electrones se orientan hacia los vértices de un hipotético triángulo equilátero.
- Cuatro pares de electrones adoptan una disposición tetraédrica.

La razón de que sean éstas las disposiciones resultantes radica en la gran tendencia que muestran los pares de electrones a mantenerse tan alejados en el espacio unos de otros como sea posible.

El origen de esta tendencia puede encontrarse en el Principio de Exclusión de Pauli.

Los pares de electrones de espines opuestos ocupan regiones diferentes del espacio, por ello, los pares de electrones de la capa de valencia, que tienen que distribuirse un determinado espacio que les es accesible, se mantienen tan alejados unos de otros como les sea posible. En otras palabras, los pares de electrones de una capa de valencia adoptan la disposición que maximiza el ángulo entre dos pares cualesquiera.

Así:

- dos pares se dirigen en sentidos opuestos de una recta formando entre sí un ángulo de 180° ;
- tres pares están lo, más separados posible cuando adoptan una disposición plana con ángulos de 120°
- y cuatro pares lo están bajo una ordenación tetraédrica con ángulos de $109'5^\circ$.

NÚMERO DE PARES DE ELECTRONES	FORMA	DISPOSICIÓN DE LOS PARES DE ELECTRONES		
		(a)	(b)	(c)
2	Lineal			
3	Triangular			
4	Tetraédrica			

En el caso de la disposición tetraédrica no resulta tan evidente que ésta sea la que maximiza las distancias entre los cuatro pares de electrones. No obstante es relativamente sencillo comprobar, bien utilizando modelos o bien por medio de cálculos, que cualquier otra disposición, hace que algunos de los pares de electrones queden más próximos entre si que lo estarían bajo disposición tetraédrica.

Vamos a estudiar en particular:

CAPAS DE VALENCIA CON CUATRO PARES DE ELECTRONES.-

Cuando la capa de valencia de un átomo central contiene cuatro pares de electrones éstos siempre adoptan una disposición tetraédrica.

Sin embargo, el que la molécula resulta tetraédrica o no depende de que los cuatro pares de electrones sean enlazantes o, alguno de ellos no lo sea.

1. Moléculas tetraédricas.-

Todas las moléculas de tipo AX_4 , tales como CH_4 , CCl_4 ; SiH_4 ; y SiF_4 , tienen cuatro pares de electrones en la capa de valencia del átomo central, los cuatro son enlazantes. Todas estas moléculas son tetraédricas y el ángulo es de $109'5^\circ$.

Otros ejemplos de especies tetraédricas son los iones: NH_4^+ y BF_4^- .

2. Moléculas que poseen uno o varios pares no enlazantes sobre el átomo central.-

El NH_3 , H_2O , HF , etc. también tiene cuatro pares de electrones en la capa de valencia del átomo central, pero entre ellos hay pares enlazantes y otros que no lo son:

- Moléculas AX_3E .-

En la molécula de NH_3 , el nitrógeno tiene tres pares enlazantes y un par de electrones no enlazante (E) en su capa de valencia.

Estos cuatro pares se disponen tetraédricamente. Ello hace que tres de los cuatro vértices de un tetraedro estén ocupados por átomos de hidrógeno; el cuarto se ocupará por el par no enlazante. Los tres átomos de hidrógeno forman un triángulo equilátero y el átomo de

nitrógeno completa una pirámide cuya base es el citado triángulo. La forma de **la molécula es así piramidal trigonal**.

El ángulo ideal entre cualquier par de enlaces, predicho de acuerdo con la disposición tetraédrica inicial, sería pues de $109,5^\circ$.

Otras moléculas de este tipo son: NF_3 , PCl_3 y el ion H_3O^+

- Moléculas AX_2E_2 .-

En la molécula de agua el átomo de oxígeno tiene dos pares de electrones enlazantes y otros dos no enlazantes (E) en su capa de valencia. Puede describirse así como una **molécula AX_2E_2** :

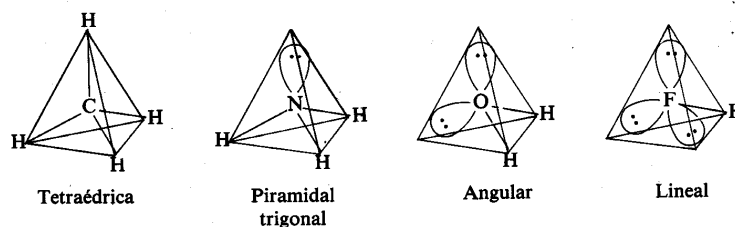
Los dos átomos de hidrógeno ocupan dos de los vértices de un tetraedro y los dos pares solitarios ocupan los otros dos vértices.

La **molécula** de agua **es** pues **angular** y el ángulo de enlace idealizado predicho es de $109,5^\circ$. Algunos ejemplos de moléculas de este tipo son F_2O , SCl_2 y NH_2^-

- Moléculas AXE_3 .-

El átomo de flúor de la molécula de HF posee un par enlazante y tres pares no enlazantes en su capa de valencia.

El átomo de hidrógeno ocupará uno de los vértices de un tetraedro y los otros tres vértices estarán ocupados por pares solitarios. **La molécula es necesariamente lineal** al estar constituida por tan sólo dos átomos.



DISPOSICIONES DE PARES DE ELECTRONES Y FORMAS DE LAS MOLÉCULAS

Número de pares de electrones	Pares de electrones compartidos	Pares de electrones no enlazantes	Tipo de molécula	GEOMETRÍA	Ángulo	EJEMPLOS
2	2	0	AX_2	LINEAL	180°	BeH_2 ; $CdBr_2$; $BeCl_2$
3	3	0	AX_3	TRIGONAL	120°	$AlCl_3$; BCl_3 ; $B(OH)_3$; BF_3
3	2	1	AX_2E	ANGULAR	120°	$SnCl_2$
4	4	0	AX_4	TETRAÉDRICA	$109'5^\circ$	SiF_4 ; CH_4 ; SiH_4 ; NH_4^+ ; CCl_4 ; BF_4^-
4	3	1	AX_3E	PIRAMIDAL TRIGONAL		$NH_3(107^\circ)$; NF_3 y $PI_3(102^\circ)$ $PCl_3(100^\circ)$; $PF_3(97^\circ)$ $PH_3(93^\circ)$; H_3O^+
4	2	2	AX_2E_2	ANGULAR		$H_2O(104^\circ)$; $F_2O(103^\circ)$; $SCl(100^\circ)$; $SF_2(98^\circ)$; $H_2S(92^\circ)$
4	1	3	AXE_3	LINEAL		OH^- ; HCl ; HF
5	4	1	AX_4E	TETRAÉDRICA IRREGULAR		SF_4
5	3	2	AX_3E_2	FORMA DE T		ClF_3
5	2	3	AX_2E_3	LINEAL		XeF_2
6	4	2	AX_4E_2	PLANA CUADRADA		XeF_4

MOLÉCULAS CON DOBLES O TRIPLES ENLACES

Número de ligandos	Pares no enlazantes	Tipo de molécula	GEOMETRÍA	Ejemplos
2	0	AB_2	LINEAL	CO_2 ; N_2 ; CS_2 ; HCN
2	1	AB_2E	ANGULAR	SO_2
2	2	AB_2E_2	ANGULAR	ClO_2^-
3	0	AB_3	PLANA TRIANGULAR	$CO_3^{=}$; SO_3
3	1	AB_3E	PIRAMIDAL TRIANGULAR	$SO_3^{=}$; $SeO_3^{=}$
4	0	AB_4	TETRAÉDRICA	$SO_4^{=}$; ClO_4^- PO_4^{-3} ; H_3PO_3

GEOMETRÍA DE LAS MOLÉCULAS E IONES MÁS IMPORTANTES

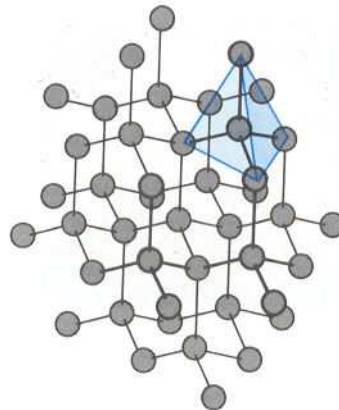
HIBRIDACIÓN	GEOMETRÍA DE LOS ORBITALES HÍBRIDOS	→ GEOMETRÍA DE LAS MOLÉCULAS	PARES DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS DEL ÁTOMO CENTRAL	EJEMPLOS
sp	Lineal	Lineal: A—B	3	F ₂ ; Cl ₂ ; Br ₂ ; I ₂
			2	O ₂
			1	N ₂ ; CO; CN ⁻ ; NO ⁺
			0	CO ₂ ; C ₂ H ₂
sp^2	Triangular plana	Angular	1	O ₃ ; SO ₂ ; NO ₂ ⁻ ; NO ₂
		Triangular plana	0	BCl ₃ ; PH ₃ ; AsH ₃ ; NO ₃ ⁻ ; C ₂ H ₄ ; C ₆ H ₆ (HEXAGONAL); GRAFITO
sp^3	Tetraédrica	Lineal A—B	3	ClO ⁻
		Angular	2	H ₂ O
		Piramidal triangular	1	NH ₃ ; PH ₃ ; AsH ₃ ; NF ₃ ; PCl ₃ ; H ₃ O ⁺ ; ClO ₃ ⁻ ; SO ₃ ⁼
		Tetraédrica	0	CH ₄ ; SiCl ₄ ; GeCl ₄ ; ClO ₄ ⁻ ; SO ₄ ⁼ ; PO ₄ ⁻³ ; SiO ₄ ⁻⁴ ; CrO ₄ ⁻³ ; MnO ₄ ⁻ ; NH ₄ ⁺ ; DIAMANTE

EL ESTADO SÓLIDO

I.- Introducción.- La mayoría de las sustancias son sólidos en condiciones normales. Las fuerzas que mantienen unidos los átomos de un sólido son, en general, intensas y las estructuras de los sólidos son muy densas y, a menudo, complicadas. Las propiedades de un sólido dependen de su composición y de su estructura.

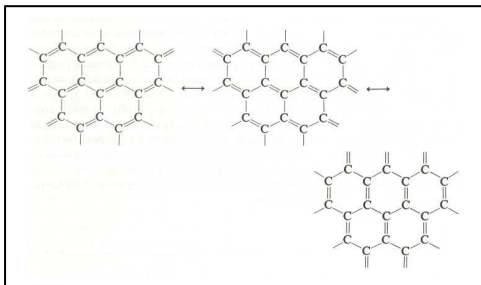
Dos formas alotrópicas del carbono, como diamante y grafito, tienen morfologías tan diferentes que sería difícil creer que son de un mismo elemento.

En el diamante cada átomo de carbono forma enlaces con otros cuatro átomos de carbono dispuestos tetraédricamente, es decir, cada porción de la estructura del diamante es del tipo AB_4 .



Diamante

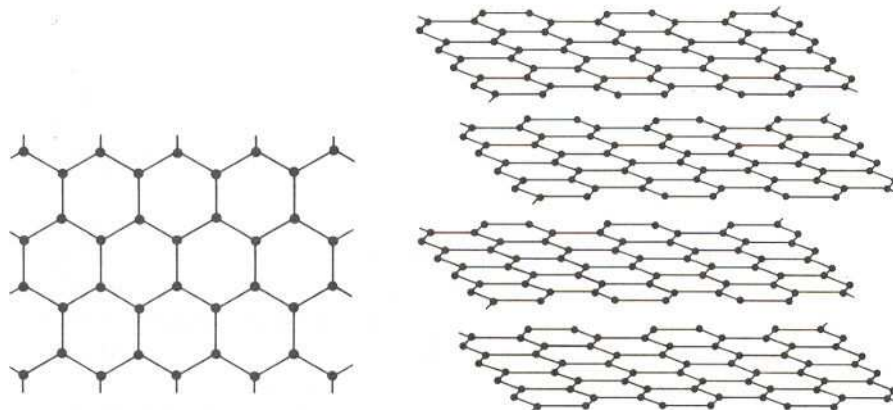
El grafito está constituido por láminas planas de átomos de carbono en las que cada carbono sólo está enlazado a otros tres átomos.. Cabría esperar que uno de los tres enlaces fuera doble, ya que cada átomo de carbono posee cuatro electrones de valencia. De este modo para cada átomo son tres las posibles distribuciones



en dos dimensiones.

Resumiendo: En una lámina de átomos de carbono hay tres estructuras de Lewis diferentes. Cada átomo de carbono posee una geometría AB_3 . Los electrones de los dobles enlaces no están localizados en una posición sino que se distribuyen a través de toda la lámina.

Estos electrones se comportan de forma análoga a como lo hacen los electrones de valencia de un metal, la diferencia está en que la deslocalización se produce



II.- Clasificación de los sólidos.- La mayoría de los sólidos son *crystalinos*, es decir, que poseen una ordenación regular de sus átomos, iones o moléculas. Esta ordenación se refleja en el hecho de que formen cristales de caras planas ángulos definidos entre ellas. Los sólidos que no presentan una ordenación regular de sus partículas se denominan *amorfos*.

Una clasificación sencilla sería clasificar los sólidos en moleculares y atómicos.

Los **sólidos moleculares** están constituidos por una red cristalina, de modo que los nudos de la red están ocupados por moléculas o átomos. Las uniones se realizan por fuerzas de Van der Waals del tipo de London, en el caso del Ar, Xe, Cl₂, etc, en estado sólido o del tipo dipolo-dipolo en CO₂, HCl etc también congelados.

Las fuerzas de unión aumentan con la masa molecular, de manera que en algunos puede ser lo suficientemente fuertes para que, como en el caso de I₂, persista la red cristalina aun a temperatura ambiente.

Si en el compuesto existen enlaces de hidrógeno, la red cristalina es más fuerte y, por tanto, su punto de fusión es mayor(hielo).

Los sólidos atómicos, están formados por átomos unidos por enlaces fuertes, de forma que un cristal se puede considerar como una molécula única.

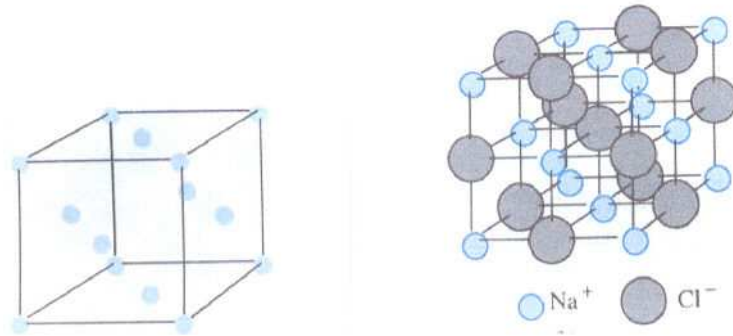
Veamos a continuación un cuadro con dicha clasificación:

		UNIDAD ESTRUCTURAL	INTERACCIÓN ENTRE LAS UNIDADES	EJEMPLOS
SÓLIDOS MOLECULARES		Moléculas	Fuerzas de Van der Waals	CH ₄ ; CO ₂ HCl; NH ₃ I ₂ ; S ₈ ; P ₄
SÓLIDOS ATÓMICOS	DE DESARROLLO UNIDIMENSIONAL	Átomos	Enlaces covalentes	S _n Se _n (SO ₃) _n (PO ₃ ⁻) _n
	DE DESARROLLO BIDIMENSIONAL	Átomos	Enlaces covalentes	Grafito P negro
		Iones de carga opuesta	Enlaces iónicos	MgCl ₂
	DE DESARROLLO TRIDIMENSIONAL	Átomos	Enlaces covalentes	Diamante Silice SiC
		Iones de carga opuesta	Enlaces iónicos	NaCl MgO CaF ₂
		Iones positivos y electrones	Enlaces metálicos	Ca Fe Al, etc

III.- Cristales iónicos.- Las estructuras de los cristales iónicos quedan determinadas por la tendencia de cada ión a atraer hacia sí tantos iones de carga opuesta como les sea posible. El resultado es que todos los compuestos son sólidos atómicos.

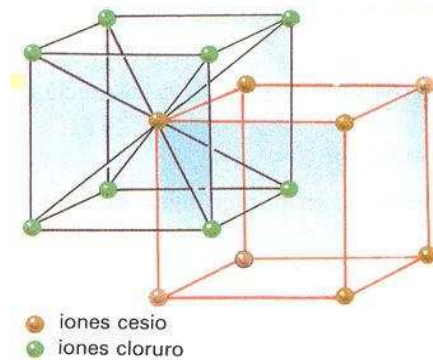
1.- Estructura de tipo cloruro sódico.- La estructura está basada en un retículo cúbico centrado en las caras. Los iones cloruro se sitúan en los vértices del cubo, mientras que los iones Na⁺ ocupan los centros de las aristas y el centro geométrico del cubo. El ión Na⁺ se encuentra rodeado por seis iones Cl⁻, todos ellos a una distancia igual a la mitad de la arista del cubo.

Igualmente, los Cl^- se rodean de seis Na^+ . Esto quiere decir que los números de coordinación de ambos iones es seis.

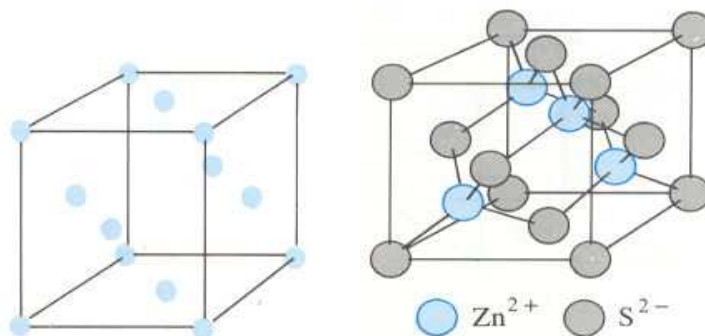


La estructura de tipo cloruro sódico es muy común. La adoptan todos los haluros de los metales alcalinos, excepto CsCl , CsBr y CsI , los óxidos y sulfuros de Mg , Ca , Sr y Ba y los óxidos de diversos metales de transición.

2.- Estructura tipo cloruro de cesio.- La red cristalográfica es cúbica simple, en la que cada ion del mismo elemento ocupa los vértices de un cubo y el centro del mismo está ocupado por un ion de carga opuesta. Cada ion se rodea de ocho iones de carga opuesta.

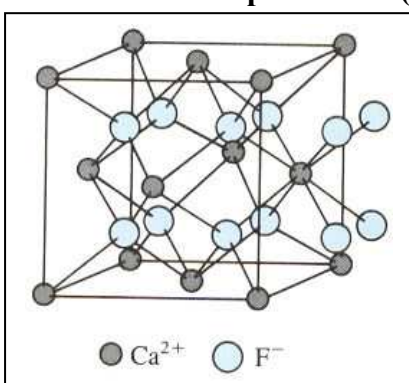


3.- Estructura de la esferalita (ZnS).- El retículo es cúbico centrado en las caras. Los iones sulfuro, S^{2-} ocupan los vértices y los centros de las caras y los iones Zn^{2+} , están situados en las diagonales del cubo a distancias de los vértices iguales a un cuarto de la longitud de la diagonal. La celda unidad contiene cuatro iones cinc y cuatro iones sulfuro.



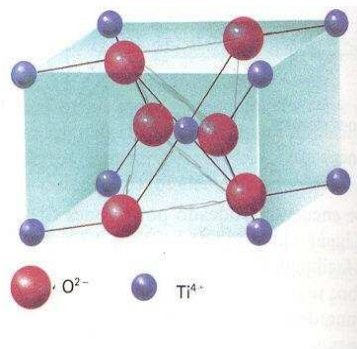
Muchas sustancias poseen estructura tipo esferalita, entre ellas se encuentran CuCl , CuBr , CuI , BeS , HgS , SiC , etc.

4.- Estructura tipo fluorita (CaF_2).- En esta estructura, los iones Ca^{+2} forman una red cúbica centrada en las caras y los iones F^- ocupan el centro de un tetraedro cuyos vértices están ocupados por los iones Ca^{+2} . Cada ion F^- está rodeado por cuatro iones Ca^{+2} y cada ion Ca^{+2} se rodea de ocho F^- .

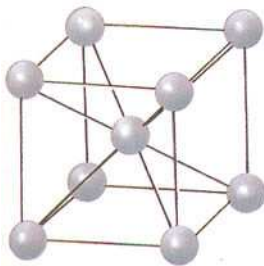


Entre los compuestos iónicos que presentan estructura tipo fluorita se encuentran el SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , BaCl_2 , etc.

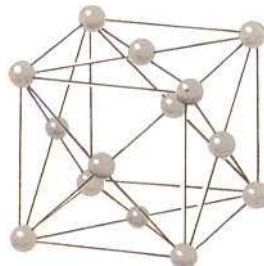
5.- Tipo rutilo (TiO₂) .- Cada ion Ti⁺⁴ se sitúa en el centro de un octaedro formado por iones óxido, O⁻². El número de coordinación del Ti⁺⁴, es seis y el del O⁻² tres.



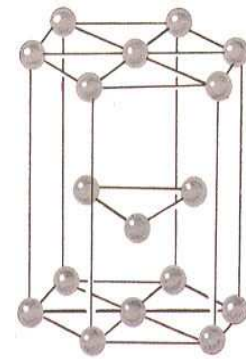
IV.- Cristales metálicos.- Casi todos los metales tienen estructura cúbica compacta, hexagonal compacta o cúbica centrada en el cuerpo.



Red cúbica centrada en el cuerpo
Número de coordinación: 8



Red cúbica centrada en las caras
Número de coordinación: 12



Red hexagonal compacta
Número de coordinación: 12

En el cuadro siguiente se expresan las estructuras de casi todos los metales con excepción de Mn, Hg, Ga, In, Ge y Sn

Li	Be														
Na	Mg											Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb		
		□ cúbica centrada en el cuerpo		○ cúbica compacta		⬡ hexagonal compacta									

- 1.- Estructura cúbica centrada en el cuerpo.**- Hay ocho átomos en los vértices de la celda que están compartidos, cada uno de ellos, por ocho celdas; además hay un átomo en el centro de la celda. El número de coordinación es ocho.
- 2.- Cúbica compacta o cúbica centrada en las caras.**- Los átomos ocupan los vértices y los centros de las caras de un cubo. El número de coordinación es 12.
- 3.- Red hexagonal compacta.**- Los átomos se sitúan en los vértices de un prisma hexagonal, así como el centro de las bases. Además hay tres átomos en el centro del prisma que ocupan los intersticios dejados por la capa de arriba y la de abajo.