

## ESTRUCTURA MOLECULAR

### PRIMERA PARTE:

### UNIONES QUÍMICAS. TIPOS DE ENLACE. ESTRUCTURAS DE LEWIS

#### Introducción

Los átomos se encuentran unidos formando un elevado número de sustancias que pueden presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso. Las uniones químicas o enlaces químicos son fuerzas que actúan entre dos átomos o grupos de átomos, con intensidad suficiente como para mantenerlos unidos formando una especie determinada.

La importancia de conocer la naturaleza de la unión química y su relación con la configuración electrónica externa de los átomos radica en que son precisamente los electrones de los niveles externos los que intervienen en forma directa en la formación de los enlaces químicos proporcionando las características químicas de los mismos. La atracción entre electrones y núcleos atómicos, así como las diferentes formas en que los electrones se distribuyen entre y alrededor de los núcleos, puede explicar todos los tipos de enlace químico.

Los átomos se unen para lograr un estado de energía mínima más estable. Esto significa que se obtiene un sistema energéticamente favorable, con menor energía que la correspondiente a los átomos separados. Asimismo, para producir la separación de los átomos que constituyen a las moléculas, es necesario suministrar la misma cantidad de energía.

Berzelius (1812) propuso una hipótesis postulando que todas las combinaciones químicas son producidas por fuerzas eléctricas. Posteriormente, los modelos moleculares se hicieron sobre la base de uniones entre átomos estableciendo la Teoría Clásica de la Valencia.

A fines del siglo XIX era posible diferenciar dos tipos de sustancias, aquellas como el cloruro de sodio, cuya existencia podía explicarse por la presencia de cargas positivas y negativas constituyendo iones unidos por fuerzas electrostáticas, y otras como el metano, cuyas uniones no podían explicarse con los conocimientos vigentes en esa época.

Moseley (1913) estableció el concepto de número atómico. Los elementos fueron ordenados de acuerdo a su número atómico creciente, observándose estabilidad en los elementos cuyos átomos tenían 8 electrones externos denominados gases nobles o inertes, llamados así por su baja reactividad química, considerada nula en ese momento.

Kossel (1916) explicó la formación de iones estables por la tendencia que tienen los átomos a ganar o perder electrones para alcanzar la configuración electrónica estable de los gases nobles.

Lewis (1916) propuso que las uniones de los compuestos se producían porque los electrones de dos átomos diferentes se compartían, de a pares entre ambos átomos, de tal manera alcanzar los octetos estables.

La propuesta de Lewis fue un importante avance. Hoy se sabe que los átomos al combinarse, tienden a adquirir la configuración electrónica del gas noble más próximo a su número atómico, obteniendo mayor estabilidad.

Como los gases nobles (excepto He) presentan una configuración electrónica externa del tipo  $ns^2np^6$ , se dice que los átomos de los elementos tienden a completar su octeto (ocho electrones en su último nivel). Esto se cumple con bastante rigurosidad solamente para los elementos representativos. Los electrones correspondientes a la capa electrónica externa (CEE) de un elemento, tienen incidencia directa en la capacidad de combinación de ese elemento.

Lewis ideó una manera práctica para representar a los electrones de valencia. Consiste en representar cada electrón como un punto, colocando los puntos alrededor del símbolo del elemento. Un único punto representa a un electrón solo en un orbital, un par de puntos representa a dos electrones que comparten un orbital. Ejemplos de símbolos de Lewis son:

Grupo	Representación de Lewis	Algunos ejemplos
I A	• X	H, Li, Na
II A	• X•	Be, Mg
III A	• X• •	B, Al
IV A	• X• •	C, Si
V A	• X• •	N, P
VI A	• X• •	O, S
VII A	• X• •	Cl, Br
VIII A	• X• •	Ne, Ar

El símbolo de Lewis es un resumen visual de la configuración de los electrones de la capa de valencia de un átomo y permite ver qué sucede con los electrones cuando se forma un ión.

### Clasificación de los enlaces químicos

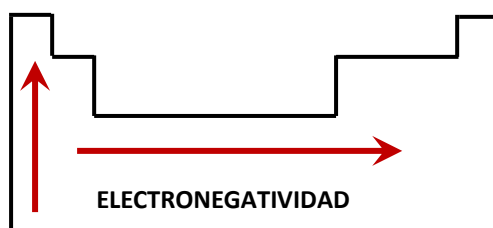
Existe una propiedad periódica que permite predecir si las uniones químicas se producen por transferencia o por compartir electrones, dicha propiedad se conoce como electronegatividad.

Denominamos electronegatividad a la capacidad relativa que tiene un átomo para atraer los electrones hacia sí mismo en un enlace químico.

Esta propiedad es inherente a los átomos participantes en el enlace y por ello no tiene un valor absoluto sino relativo. Contrariamente, la energía de ionización y la afinidad electrónica son propiedades que se refieren a átomos aislados y su valor indica la energía asociada a determinados procesos.

La escala de electronegatividades más conocida es la de Pauling, donde se le adjudica un valor arbitrario de 4 al elemento más electronegativo, el flúor, y los demás valores se asignan tomándolo como referencia.

En la tabla periódica, para cada período, el valor de electronegatividad aumenta a medida que aumenta Z (aumenta de izquierda a derecha). Para cada grupo, el valor de electronegatividad aumenta a medida que disminuye Z (aumenta de abajo hacia arriba).



Los valores numéricos de las electronegatividades no son importantes en sí mismos, cobran relevancia al momento de formarse el enlace, puesto que dependiendo de la diferencia de electronegatividad que se establezca entre los átomos que se van a unir, tendrá lugar un determinado tipo de enlace.

Se pueden plantear tres posibilidades entre los átomos que formarán el enlace:

1. Electronegatividades marcadamente diferentes: Enlace Iónico.
2. Electronegatividades bajas y similares: Enlace Metálico.
3. Electronegatividades altas y similares: Enlace Covalente.

### Enlace iónico

Cuando se forma el enlace químico entre dos átomos, la disposición resultante de los dos núcleos y sus electrones tiene una energía menor que la energía total de los átomos por separado. Si puede lograrse la menor energía mediante la transferencia completa de uno o más electrones de un átomo al otro se forman iones y el compuesto permanece unido por atracción electrostática entre ellos. Este tipo de unión se conoce como enlace iónico.

El enlace iónico ocurre entre átomos cuya diferencia de electronegatividad es notable y su característica esencial es que hay una transferencia completa de electrones desde un átomo a otro con formación de cationes y aniones. Experimentalmente se ha determinado que cuando la diferencia de electronegatividad es igual a 1,7 la unión que se establece tiene 50% de carácter iónico. Por consiguiente, se considera que

cuando la diferencia de electronegatividad es igual o mayor que 1,7 la unión entre los átomos es predominantemente iónica.

Un sólido iónico consiste en un ensamble de aniones y cationes unidos en forma regular. En el cloruro de sodio por ejemplo, los iones sodio se alternan con los iones cloruros y un elevado número de iones con cargas opuestas se ubican en tres dimensiones. Los sólidos iónicos son ejemplos de sólidos cristalinos.

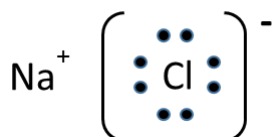
Para predecir la configuración electrónica de un catión monoatómico, se eliminan los electrones más externos siguiendo el orden  $ns$ ,  $np$  y  $(n-1)d$ . Para los aniones monoatómicos, se agregan electrones hasta alcanzar la configuración electrónica de gas noble más próximo. La transferencia de electrones favorece la formación de un octeto (doblete o dueto en el caso del hidrógeno o del helio) de electrones en la capa de valencia de cada uno de los átomos. Los metales lo alcanzan por pérdida de electrones (formando cationes) y los no metales por ganancia de electrones (formando aniones).

Para representar la fórmula de un compuesto iónico utilizando los símbolos de Lewis se deben seguir las siguientes recomendaciones:

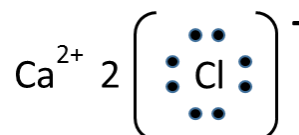
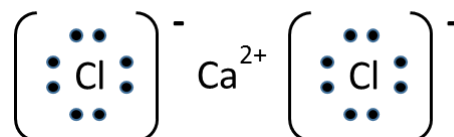
- Representar el catión mediante la eliminación de los puntos, que refieren a los electrones, del símbolo del átomo metálico.
- Representar el anión mediante la transferencia de esos puntos al símbolo de Lewis del átomo no metálico para completar su capa de valencia.
- Podría ser necesario ajustar el número de átomos de cada tipo para que todos los puntos eliminados del símbolo del metal se alojen en el símbolo del no metal.
- Escribir la carga de cada ión con un superíndice de la manera habitual, con el uso de paréntesis o corchetes para indicar que la carga es la de todo el anión, es decir negativa.

Ejemplos:

Cloruro de sodio NaCl



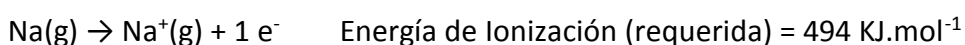
Cloruro de calcio



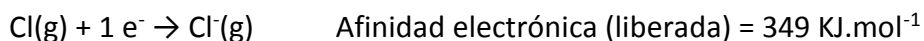
La relación de un ión cloruro por cada ión sodio, o de dos iones cloruro por un ión calcio, representa las fórmulas de NaCl y de CaCl<sub>2</sub> respectivamente. Sin embargo ésta es solo una representación, los cristales de NaCl o de CaCl<sub>2</sub> contienen un número enorme de estos iones en arreglos tridimensionales.

En numerosas situaciones, los químicos apelan a reducir una situación compleja separándola en pasos simples, los cuales suelen ser hipotéticos, pero que permiten explicar fácilmente un proceso. Para comprender por qué un cristal iónico como el NaCl tiene menor energía que un conjunto de átomos de sodio y de cloro separados, es posible proponer que la formación del sólido iónico se lleva a cabo por tres pasos: los átomos de sodio liberan electrones, los átomos de cloro reciben estos electrones y, finalmente, los cationes y aniones formados se agrupan para formar el cristal.

1. El sodio se encuentra en el Grupo 1 de la Tabla Periódica, por lo que se espera se forme un catión de carga +1. Sin embargo, el electrón ubicado en  $3s^1$ , está fuertemente atraído por la carga nuclear efectiva, y por ende debe aportarse energía para desprender a ese electrón, esta energía es la energía de ionización del sodio.



2. La afinidad electrónica de los átomos de cloro es de  $349 \text{ KJ.mol}^{-1}$  y por lo tanto, se libera esa cantidad de energía cuando el electrón se une al átomo de cloro para formar el anión cloruro.



En este momento, el cambio neto de energía (energía requerida - energía liberada) =  $494 \text{ KJ.mol}^{-1} - 349 \text{ KJ.mol}^{-1} = 145 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , esto implica un aumento de energía, es decir que un gas de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  ampliamente separados tienen mayor energía que los átomos neutros.

3. Sin embargo, cuando los iones se aproximan y se unen para formar un sólido cristalino, su atracción mutua libera mucha energía y de acuerdo con mediciones experimentales se observa que:



Por consiguiente, el cambio neto de energía para todo el proceso es:

$$145 \text{ KJ.mol}^{-1} - 787 \text{ KJ.mol}^{-1} = -642 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Se trata de energía liberada, de ahí el signo (-), es decir, una notable reducción de energía. La conclusión es que el sólido NaCl tiene menor energía que un conjunto de átomos de cloro y de sodio separados.

En general, en este tipo de procesos intervienen elementos metálicos que tienen energías de ionización lo suficientemente bajas como para que la formación de los enlaces iónicos sean posibles.

Un aspecto importante a remarcar es que un sólido iónico no se mantiene unido por enlaces entre pares específicos de iones, sino que todos los cationes interactúan en mayor o menor magnitud que todos los aniones, todos los cationes se repelen entre sí y todos los aniones se repelen entre sí. Un enlace iónico es una característica global del cristal en su totalidad, una red que disminuye la energía del cristal en su totalidad. Una energía de red elevada implica que los iones interactúan fuertemente entre sí para formar un sólido estrechamente unido.

La fuerte atracción coulombica entre los iones es la responsable directa de la estabilidad lograda en los sólidos iónicos. Por ello, será necesario entregar mucha energía al sistema para separar esos iones y fundir al sólido, explicando así el alto punto de fusión de estos compuestos y la fragilidad de los mismos. Cuando un sólido iónico es fundido, los iones adquieren movilidad permitiendo conducir la corriente eléctrica, dando lugar a otra de las propiedades características de estos compuestos. Las interacciones coulombicas entre iones en un sólido son mayores cuando los iones son pequeños y tienen cargas elevadas.

### **Enlace metálico**

Cuando se analiza la unión entre átomos que poseen electronegatividades bajas y similares, ninguno de los átomos atraerá con gran fuerza a los electrones del enlace. Los cationes de un metal están unidos mediante la interacción con el mar formado por los electrones que ellos mismos pierden. Dado que la interacción entre los iones y los electrones es la misma en todas direcciones, la disposición de los cationes puede representarse como esferas rígidas apiladas originando una red cristalina de cationes, cuya estabilidad se concreta por la presencia de electrones entre ellos. Sin embargo, estos electrones no pertenecen a ningún átomo en particular, sino al cristal como un todo. Este tipo de enlace se conoce como *unión metálica* y tiene como ejemplo principal a los metales en su estado fundamental.

Las propiedades de los metales de conducir la electricidad y el calor demuestran la libertad de los electrones externos para moverse por la red cristalina tridimensional. Los metales tienen, en general, puntos de fusión y densidades elevadas, lo que indica que ese *mar de electrones* debe unir fuertemente a los iones positivos.

Los iones que tienen igual carga, se pueden deslizar fácilmente unos sobre otros en varias direcciones, explicando la maleabilidad y la ductilidad. El brillo también se encuentra asociado a la movilidad de los electrones.

### **Enlace covalente**

La naturaleza de los enlaces entre átomos de no metales resultaba ser una gran intriga para los científicos. Los modelos utilizados para explicar el enlace metálico y el enlace iónico no permitían explicar las fuertes uniones existentes en moléculas como  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  y en general entre átomos con electronegatividades altas y semejantes. En el caso de sustancias simples, como el  $O_2$ , ambos átomos tienen la misma energía de ionización, la misma afinidad electrónica y experimentalmente se evidencia que los electrones están distribuidos simétricamente entre los dos núcleos.

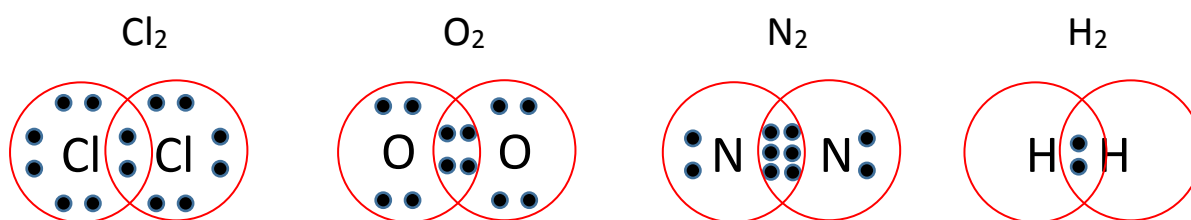
En 1916 y antes de que se supiera algo sobre mecánica cuántica y orbitales, un visionario Lewis propuso que un enlace covalente es un par de electrones compartidos entre dos átomos.

Cuando se forma una unión iónica, uno de los átomos pierde electrones y el otro los gana, dando lugar a la formación de iones, adquiriendo las configuraciones electrónicas de los gases nobles más próximos. Cuando se forma un enlace covalente,

los átomos comparten electrones para adquirir la configuración estable de los gases nobles. Lewis llamó a este principio la regla del octeto: *En la formación de enlaces covalentes los átomos se aproximan lo suficiente para completar sus octetos compartiendo pares de electrones.*

Por ejemplo el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia y necesita tres más para completar su octeto, el cloro tiene siete electrones de valencia y necesita uno más para completar el octeto, etc. El caso del hidrógeno, que solo tiene un electrón de valencia, necesita otro electrón (doblete o dueto) para adquirir la configuración electrónica del gas helio que tiene dos electrones.

Veamos algunos ejemplos:



Los círculos dibujados alrededor de cada átomo muestran cómo cada uno de ellos obtiene el octeto al compartir los electrones, no es necesario consignarlos cuando se escribe la representación de Lewis.

Es posible ampliar los símbolos de Lewis mostrados antes para describir cada enlace con una línea (-), que representa al par de electrones compartido.

Los átomos no metálicos comparten electrones hasta que cada uno ha completado el octeto, la estructura de Lewis muestra la disposición de los electrones como líneas (pares en la unión) y puntos (pares libres).

Un par de electrones compartido se denomina enlace simple. Dos pares de electrones compartidos se denomina enlace doble y tres pares de electrones compartidos se llama enlace triple. Los enlaces dobles y triples constituyen enlaces múltiples.

### Estructura de Lewis para especies poliatómicas

Cada átomo en una molécula poliatómica completa su octeto (doblete o dueto en el caso del hidrógeno) al compartir pares de electrones con sus vecinos inmediatos. Cada par compartido cuenta como un enlace covalente y se representa como una línea entre los átomos. La estructura de Lewis no describe la forma tridimensional de una molécula o ión poliatómico, solo muestra qué átomos están unidos entre sí y cuáles de ellos tienen pares solitarios o libres.

Para escribir la estructura de Lewis se sigue un procedimiento general, no obstante antes de presentarlo es importante tener en claro ciertas reglas.

Una cuestión importante es conocer cuántos átomos están unidos entre sí en una molécula, la disposición de los átomos en una molécula y la identidad del átomo

central. Se elige como átomo central al elemento con menor energía de ionización, el menos electronegativo.

Otra regla general para predecir la estructura de una molécula es disponer los átomos simétricamente alrededor del átomo central, por ejemplo  $\text{SO}_2$  sería OSO y no SOO, hay excepciones como el óxido nitroso,  $\text{N}_2\text{O}$  cuya forma correcta es NNO.

Otra forma para escribir la disposición correcta de los átomos es que, en las fórmulas químicas simples, el átomo central a menudo se escribe primero, seguido por los átomos que se unen a él, por ejemplo  $\text{SO}_3$ . Los ácidos son excepciones porque en las fórmulas el H se escribe primero, por ejemplo  $\text{H}_2\text{S}$ , pero la disposición correcta para escribir la estructura de Lewis es HSH.

Por último, el mismo procedimiento se utiliza para determinar la estructura de Lewis de los iones poliatómicos, salvo que se suman o se restan electrones para explicar la carga del ión.

### Procedimiento para escribir las estructuras de Lewis

1. Sumar los electrones de valencia de los átomos presentes en la molécula. En el caso de un anión se añade un electrón por cada carga negativa y si se trata de un catión, se restan tantos electrones como cargas positivas tenga.
2. Dibujar una estructura esquemática con los símbolos atómicos unidos mediante enlaces sencillos colocando como átomo central al elemento menos electronegativo (generalmente coincide con aquel que se encuentra en menor número). Se debe tener en cuenta que en muy pocos casos se unen dos átomos de oxígeno entre sí en una molécula (ejemplos:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  entre otras) y que nunca se unen dos hidrógenos (excepto en la molécula de  $\text{H}_2$ ).
3. Disponer los electrones **de a pares** alrededor del átomo central de manera tal de unirlos con sus átomos vecinos.
4. Si quedaran electrones, colocarlos de a pares, alrededor de los vecinos, comenzando por el más electronegativo y si aún quedaran electrones se acomodan sobre el átomo central como pares de electrones libres, también llamados solitarios o aislados.
5. Una vez distribuidos todos los electrones, siempre de a pares, es necesario comprobar que cada átomo esté rodeado de 8 electrones (regla del octeto). La excepción es el hidrógeno, que con 2 electrones se parece al gas noble más próximo, He. En el caso de no completarse el octeto en alguno de los átomos, desplazar pares de electrones aislados en donde se necesiten formando enlaces múltiples.
6. Represente cada par de electrones en una unión con una línea.



Ejemplo: escribir la estructura de Lewis para el anión carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

1. Se cuenta el número de electrones totales.

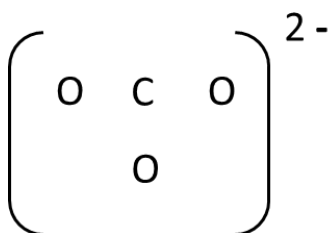
C tiene 4 electrones de valencia: 4 electrones

O tiene 6 electrones de valencia x 3 átomos: 18 electrones

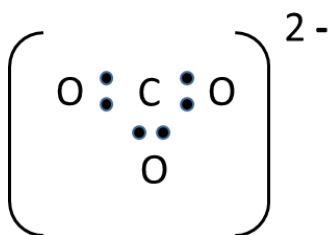
Como es un anión con carga 2 negativa sumamos electrones: 2 electrones

En total se tienen **24 electrones** para distribuir de a pares, para esta caso son 12 pares de electrones.

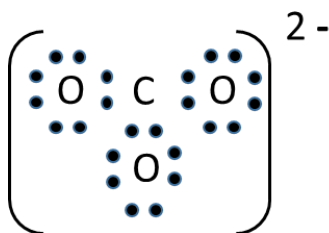
2. Se elige como átomo central el que se encuentra en menor cantidad y que es el menos electronegativo, en este caso C y se dibuja el esquema del compuesto.



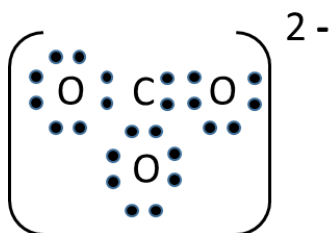
3. Se distribuyen los electrones alrededor del átomo central.



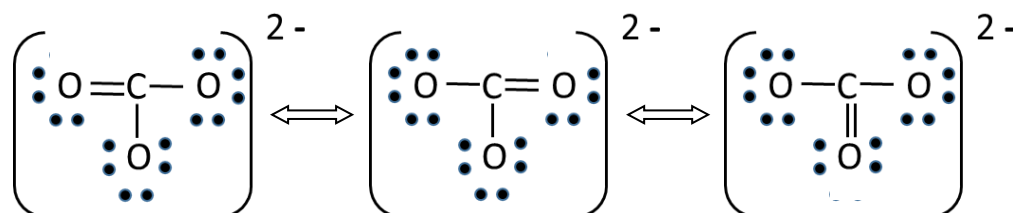
4. Se han repartido 6 electrones, restan 18 más para distribuir alrededor de los vecinos.



5. Se verifica si todos los átomos cumplen el octeto, en este caso al C le falta un par, por lo tanto, se desplaza un par de electrones desde un átomo vecino.



6. Se puede representar cada enlace con una raya. En este punto podemos observar que el desplazamiento podría haberse realizado a partir de cualquiera de los tres átomos de oxígeno, obteniéndose tres estructuras similares y equivalentes, este fenómeno se conoce como **Resonancia**.



### Resonancia

La resonancia es una combinación de estructuras con la misma disposición de átomo pero diferentes disposiciones de electrones. Distribuye las características de los enlaces múltiples por toda la molécula y da como resultado una energía más baja.

En el ejemplo del ión carbonato es posible observar que en las tres estructuras de Lewis sólo difieren en la posición del doble enlace. Todas son estructuras válidas y poseen exactamente la misma energía. Si una de esas estructuras fuera la correcta, debería esperarse que hubiese dos enlaces simples más largos y uno doble más corto, ya que el enlace doble entre dos átomos es más corto que el enlace simple entre los mismos tipos de átomos. Sin embargo, las medidas detalladas indican que las longitudes de los tres enlaces son iguales, más largos que un enlace doble pero más cortos que un enlace simple típico.

Dado que los tres enlaces son idénticos, un mejor modelo resulta de la combinación de las tres estructuras de Lewis, en la que cada enlace tiene propiedades intermedias. Esta combinación de estructuras se conoce como resonancia y se representa mediante flechas dobles, como se puede observar en el ejemplo. La estructura combinada que surge de las tres estructuras de Lewis participantes se denomina **híbrido de resonancia**.

Se dice que los electrones que toman diferentes posiciones en estructuras que presentan resonancia están deslocalizados.

### Carga formal

Las estructuras de Lewis no equivalentes, en general no contribuyen de igual manera a una estructura de resonancia, una manera de decidir cuál de ellas sea la que tenga mayor contribución surge comparando el número de electrones de valencia distribuidos alrededor de cada átomo en una estructura, con el número de electrones de valencia en los átomos libres. Cuanto menores sean estas diferencias en una estructura, menor es su energía y mayor su contribución al híbrido de resonancia.

Una medida de la redistribución de electrones es la **carga formal** sobre un átomo en una estructura de Lewis determinada. Puede determinarse a través de la ecuación:

$$\text{Carga formal (Cf)} = V - (L + 1/2 C)$$

V = Electrones de valencia

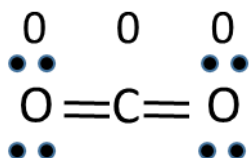
L = Electrones libres o solitarios

C = Electrones unidos al átomo o compartidos.

La carga formal permite predecir la disposición de átomos más favorable en una molécula y la estructura de Lewis más probable para ese ordenamiento.

Una estructura de Lewis en la que las cargas formales de los átomos individuales están próximas a cero representa la disposición de menor energía de los átomos y los electrones.

Ejemplo: determinar la estructura de Lewis más probable para el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).



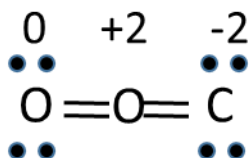
$$\text{Cf} = \text{V} - (\text{L} + 1/2\text{C})$$

$$\text{Cf O(izquierda)} = 6 - (4 + 1/2 \cdot 4) = 0$$

$$\text{Cf C(centro)} = 4 - (0 + 1/2 \cdot 8) = 0$$

$$\text{Cf O(derecha)} = 6 - (4 + 1/2 \cdot 4) = 0$$

**Más probable!**



$$\text{Cf} = \text{V} - (\text{L} + 1/2\text{C})$$

$$\text{Cf O(izquierda)} = 6 - (4 + 1/2 \cdot 4) = 0$$

$$\text{Cf O(centro)} = 6 - (0 + 1/2 \cdot 8) = +2$$

$$\text{Cf C(derecha)} = 4 - (4 + 1/2 \cdot 4) = -2$$

La carga formal da una indicación de la medida en que cada átomo ha ganado o perdido electrones en el proceso de formación del enlace covalente; Aquellas disposiciones de los átomos cuyas estructuras de Lewis muestran menores cargas formales probablemente tienen la energía más baja.

### Excepciones a la regla del octeto

La regla del octeto explica la valencia de los elementos y las estructuras de muchos compuestos. El C, N, O y F obedecen rigurosamente la regla del octeto siempre que hayan suficientes electrones para hacerlo. Sin embargo, existen compuestos con número impar de electrones de valencia, que no cumplen con el octeto, constituyendo un caso de excepción a la regla.

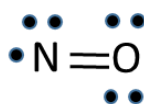
Otra excepción la muestran los átomos pertenecientes al período tres y períodos posteriores, que tienen la capacidad de albergar más de 8 electrones en su capa de valencia, esto se produce cuando el átomo central de una molécula tiene orbitales d vacíos, pudiendo alojar más de 8 electrones. Los electrones de esta **capa de valencia extendida** pueden presentarse como pares solitarios o pueden ser usados por el átomo central para formar enlaces adicionales.

Dado que los electrones adicionales deben alojarse en orbitales de valencia, solo los átomos no metálicos de los períodos tres y posteriores pueden expandir su capa de valencia, ya que poseen orbitales d disponibles. Otro aspecto a considerar y muy importantes es el tamaño del átomo, el P es lo suficientemente grande como para expandir su capa de valencia, en cambio, el nitrógeno es un átomo muy pequeño, que aún si dispusiera de orbitales d, no tendría la capacidad para aceptar más electrones.

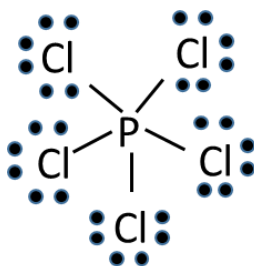
Por último, otro tipo de excepción lo constituyen algunos elementos del Grupo 13/III, tales como el B y el AL, mostrando una estructura de Lewis inusual de un octeto incompleto.

Ejemplos de excepciones a la regla del octeto.

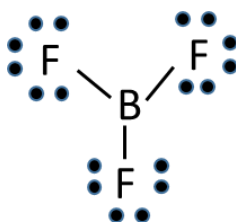
Molécula con número impar de electrones, óxido nítrico (NO):



Molécula con capa de valencia extendida, pentacloruro de fósforo (PCl<sub>5</sub>):



Molécula con estructuras inusuales de octeto incompleto, trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>)

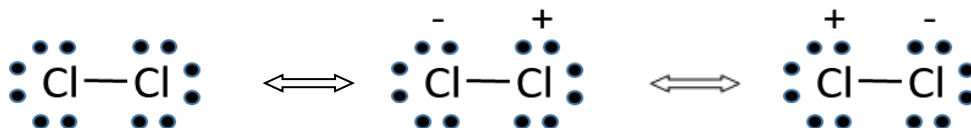


### Enlaces Iónicos y Enlaces Covalentes

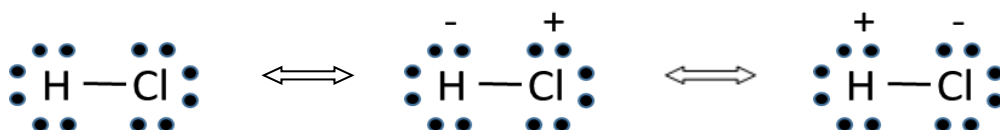
El iónico y el covalente son modelos extremos del enlace químico. La realidad es que la mayoría de los compuestos están en un punto entre ambos tipos, no son puramente iónicos ni covalentes. Cuando se describen enlaces entre no metales, el modelo covalente es una buena representación, mientras que para la unión entre un metal y un no metal el modelo iónico resulta ser el correcto. No obstante ello, es posible observar que existe un gran número de compuestos que parecen tener propiedades intermedias. Esto lleva a pensar que todos los enlaces pueden verse como un híbrido de resonancia entre una estructura exclusivamente iónica y una exclusivamente covalente.

Por ejemplo para la molécula de  $\text{Cl}_2$  es posible plantear las siguientes estructuras:

En este caso vemos que las estructuras iónicas son equivalentes y brindan una contribución prácticamente nula al híbrido de resonancia, prevaleciendo la estructura covalente (recordemos unión entre dos no metales).

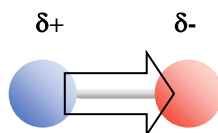


Sin embargo en una molécula compuesta por átomos diferentes como el caso del  $\text{HCl}$  es posible observar que las estructuras iónicas no son equivalentes.



Dado que el átomo de cloro tiene mayor atracción que sobre los electrones que el átomo de hidrógeno, la estructura que presenta la carga negativa sobre el cloro tiene mayor contribución que la estructura que presenta la carga negativa sobre el hidrógeno. Como resultado hay una pequeña carga negativa sobre el cloro y una pequeña carga positiva sobre el hidrógeno, estas cargas se llaman cargas parciales. Un enlace covalente en donde la contribución iónica a la resonancia da como resultado cargas parciales se denomina **enlace covalente polar**. Todos los enlaces entre átomos de distintos elementos son polares en alguna medida. **Los enlaces de moléculas diatómicas homonucleares (del mismo elemento) y los iones son no polares.**

Los dos átomos de un enlace covalente polar forman un **dipolo eléctrico**. El átomo más electronegativo atrae con más fuerza el par compartido de electrones y desarrolla sobre sí un diferencial de carga negativa ( $\delta^-$ ), por lo tanto el otro átomo adquiere un diferencial de carga positiva de igual magnitud ( $\delta^+$ ). Se dice que estos enlaces covalentes son polares, y el dipolo generado se puede simbolizar por medio de un vector apuntando hacia el polo negativo (de acuerdo a la convención original).



El tamaño de un dipolo eléctrico, se informa como momento dipolar, se representa por la letra griega  $\mu$  y en unidades llamadas debye (D).

Cuando dos átomos que forman un enlace tienen una diferencia de electronegatividades baja, las cargas parciales serán bajas. A medida que la diferencia de electronegatividades aumenta, también lo hacen sus cargas parciales. Si la diferencia es grande, uno de los átomos adquiere la mayor parte del par de electrones y por lo tanto, la correspondiente estructura iónica contribuye en gran medida a la resonancia. En este caso, se están formando iones (anión y catión) y por ende el enlace tendrá carácter iónico.

No hay una línea divisoria estricta entre un enlace iónico y uno covalente, pero una buena regla práctica indica que cuando la diferencia de electronegatividades es mayor a 1,7 significa que el enlace tiene fuerte carácter iónico. En tanto, si la diferencia de electronegatividades es menor a 1,5 el carácter del enlace será covalente.

En conclusión, la electronegatividad es una medida de la fuerza de atracción de un átomo sobre los electrones de un enlace. Un enlace covalente polar es una unión entre dos átomos con cargas eléctricas parciales que surgen de su diferencia de electronegatividad. La presencia de cargas parciales da lugar a un momento eléctrico dipolar.

### **Características de un enlace covalente**

Las características de un enlace covalente entre dos átomos se deben sobre todo a las propiedades de los átomos y prácticamente no varían con la identidad de otros átomos presentes en la molécula. Es por ello que es posible predecir con certeza, algunas de las características de un enlace, si se conocen las identidades de los dos átomos unidos. Por ejemplo la longitud de enlace y la fuerza son casi independientes de la molécula en la que se encuentran.

La **fuerza de un enlace** entre dos átomos se mide por su energía de disociación, cuanto mayor es la energía de disociación, es decir, cuanto mayor es la energía que hay que entregar para separar los átomos unidos, más fuerte será el enlace.

Los valores de energía de disociación para diferentes enlaces se encuentran en tablas.

Asimismo es posible advertir que, la fuerza de un enlace aumenta a medida que se incrementa la multiplicidad de un enlace, disminuye a medida que se incrementa el número de pares de electrones solitarios en los átomos vecinos y disminuye cuando el radio atómico crece.

La **longitud de un enlace** es la distancia entre los dos átomos unidos por un enlace covalente. Ayuda a determinar el tamaño general y la forma de una molécula.

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces simples entre los mismos elementos. Para enlaces entre átomos de los mismos elementos, cuanto más fuerte es el enlace tanto más corto es.

Cada átomo aporta a la longitud del enlace una contribución característica denominada radio covalente. La longitud del enlace es aproximadamente la suma de los radios covalentes de los átomos unidos en la molécula.