

ENLACE COVALENTE

La idea de la existencia de moléculas se remonta al siglo diecisiete, pero la creación de un modelo capaz de explicar la formación de éstas empezó mucho más tarde. El primero en proponerlo formalmente fue Gilbert Newton Lewis, quien en 1916 sugirió que en un enlace covalente los átomos compartían los electrones. Comenzó por representar a los electrones de valencia con puntos alrededor del kernel (el núcleo más los electrones del “core”).

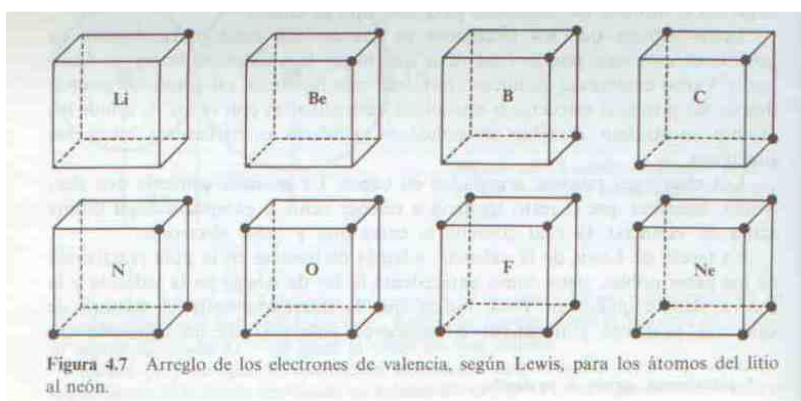


Figura 4.7 Arreglo de los electrones de valencia, según Lewis, para los átomos del litio al neón.

Ilustración 15.10 Los átomos del segundo periodo según Lewis. Los electrones no se mueven y están fijos en los vértices de un cubo.

Estas estructuras de Lewis permitieron después explicar el enlace con la idea de los átomos que comparten electrones. Según Lewis los átomos comparten electrones para completar un octeto (la teoría parte de la estabilidad de los gases nobles, con ocho electrones en su última órbita). En el caso del hidrógeno, lo que se completa es el par de electrones, porque en la primera capa sólo caben dos electrones.

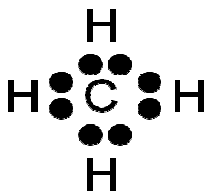


Ilustración 15.11. Molécula de metano representada con sus electrones como “puntos de Lewis”. Puede verse aquí la idea del “octeto de Lewis” del carbono como clave del enlace covalente. Los átomos comparten electrones con tal de completar su octeto y “parecerse” a un gas noble, por su estabilidad.

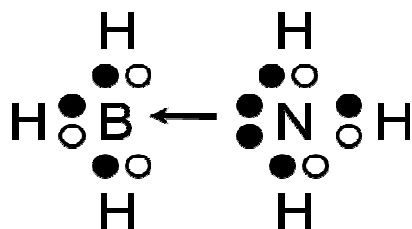


Ilustración 15.21'. Molécula con un enlace covalente coordinado, modelado con "puntos de Lewis". Una parte de la nueva molécula aporta los dos electrones del enlace y la otra los acepta. Ahora se han representado como puntos blancos los electrones de los hidrógenos. Puede verse otra vez aquí la idea de completar el "octeto de Lewis" como clave del enlace.

Más tarde, con las reflexiones de la mecánica cuántica y los orbitales, el modelo de enlace se pudo reconstruir para llegar a uno más complejo y mucho más preciso.

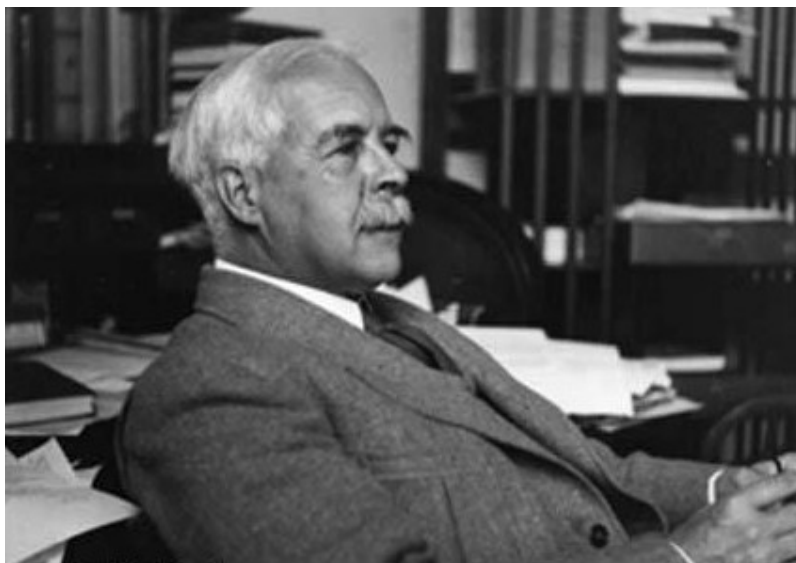


Ilustración 15.3. Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico estadounidense cuya teoría del par de electrones en los enlaces químicos facilitó el entendimiento del enlace covalente y amplió de manera importante el concepto de ácido y de base. Sus últimas investigaciones contribuyeron al entendimiento de la fluorescencia, la fosforescencia y el color en las sustancias orgánicas.

RESUELVE LAS DE OPCIÓN MÚLTIPLE: Para recordar el tema

Resuelve los siguientes problemas

1. Las moléculas covalentes se forman como agregados estables de átomos debido a que:

- a) Una o más parejas electrónicas provenientes de los átomos que se enlazan se deslocalizan entre los dos núcleos, formando enlaces.
- b) Nunca se ocupan las capas electrónicas antienlazantes.
- c) No aparece distribución electrónica en la zona del enlace y por ello hay menor repulsión
- d) Los núcleos se repelen con mucha fuerza, pero atraen los electrones también con mucha fuerza.
- e) Los electrones se acomodan con diferentes espines en cada orbita.

2. Señala en cuál molécula alguno de sus elementos no completa su octeto de Lewis

- a) CO_2 b) NF_3 c) N_2H_2 d) BF_3 e) N_2

3. Señala en cuál molécula alguno de sus elementos excede el octeto de Lewis

- b) C_2H_4 b) NH_3 c) SF_6 d) BeH_2 e) O_2

Moléculas y sólidos covalentes

Cuando un material no presenta conductividad eléctrica ni en estado sólido, ni fundido, ni en disolución, la situación nos sugiere que en él aparentemente no hay iones.

En cuanto al enlace, en estos materiales los electrones se encuentran localizados entre los átomos de manera más o menos equitativa, lo que se conoce como enlace covalente. Los electrones vencen las fuertes repulsiones nucleares y son los elementos que enlazan los átomos.

Existen muchos tipos de materiales covalentes, que se presentan en distintos estados de agregación. Así hay gases, líquidos, sólidos de baja temperatura de fusión y sólidos con temperatura de fusión muy elevadas. Tú sabes que un sólido con una temperatura de fusión alta tiene interacciones multidireccionales entre las partículas que lo forman. Estas interacciones mantienen rígidamente unidas a las partículas en una red cristalina. Los sólidos con temperaturas de fusión elevadas pueden tener enlaces covalentes o iónicos. Sólo al averiguar el comportamiento eléctrico de estos materiales fundidos o disueltos, podemos proponer si están o no constituidos por iones.

Por otro lado, cuando un compuesto a temperatura ambiente se encuentra como un gas o como un líquido, podemos con muy poco riesgo de equivocarnos, suponer que se encuentra formado por moléculas cuyos enlaces son covalentes. En el caso de que se trate de un sólido de “baja” temperatura de fusión, que al fundirse no conduzca la corriente, también es razonable proponer que esté compuesto de moléculas y que sus enlaces sean covalentes.

Antes de analizar con detalle cómo es que se forma un enlace covalente, y describir las teorías que lo explican con base en la estructura electrónica de los átomos que participan, es conveniente conocer un método que nos permite predecir cómo son los diferentes arreglos espaciales que toman los átomos que forman las moléculas.

Geometría de las moléculas. Modelo RPECV

En Química General I se vio cómo el modelo de Lewis y su regla del octeto pueden ayudarnos a describir gráficamente la forma en la que están unidos los átomos que forman una molécula. A pesar de la gran utilidad de este tipo de representaciones, tienen una gran deficiencia: son planas, mientras que la mayoría de las moléculas son objetos tridimensionales. ¿Será posible saber cuál es la forma geométrica que adoptan las moléculas en el espacio?

Los químicos Ronald Gillespie y Ronald S. Nyholm, desarrollaron en 1957 y durante los años 60, una sencilla y por lo mismo elegante metodología para responder a esa pregunta. Esta metodología es conocida como el modelo de Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (RPECV, VSEPR en inglés) y se aplica principalmente a moléculas del tipo AB_nE_m , donde A es un átomo central, que a su alrededor tiene n átomos de B y m pares de electrones solitarios, E.



Ilustración 15. 4. A) Ronald Gillespie (1924-) Químico británico que pasó a vivir en Canadá en 1958, es profesor de la Universidad canadiense de McMaster

B) Ronald Stanley Nyholm (1917-1971) Químico australiano nacido en New South Wales. Su trabajo como químico se basó en la química de coordinación. La Royal Society of Chemistry de la Gran Bretaña otorga anualmente el "Nyholm Prize for Education" a los más granados profesores e investigadores educativos del área de la química. Murió en un accidente automovilístico.

Advertencia: para conocer la geometría de las moléculas usando el modelo de RPECV, siempre es necesario partir de las estructuras de Lewis.

Moléculas sin pares solitarios

Conviene analizar primero a las especies en las que $m = 0$, es decir, que el átomo central no tiene pares de electrones solitarios.

En este caso tenemos a moléculas con dos, tres, cuatro, cinco y seis pares electrónicos de enlace entre el átomo A y los átomos de B. Es decir, nos preguntamos cuál puede ser la geometría de las moléculas AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 y AB_6 , sin pares de electrones solitarios.

En la Ilustración 15. 5 hemos colocado las geometrías en las que tenemos a los pares electrónicos de enlace más alejados unos de otros. En AB_2 tenemos una estructura lineal, en AB_3 una estructura triangular equilátera, en AB_4 una estructura tetraédrica, en AB_5 una estructura de bipirámide triangular y en AB_6 una estructura octaédrica. Es en estos arreglos colocamos a dos, tres, cuatro, cinco, y seis pares electrónicos de valencia lo más alejados posible uno de los otros.

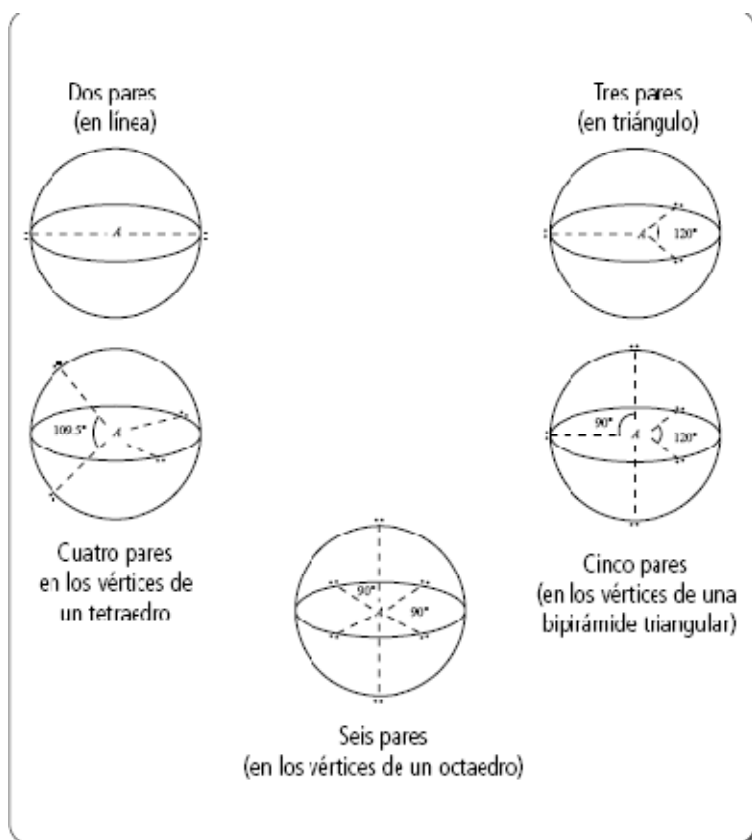
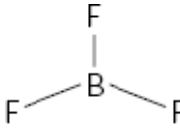
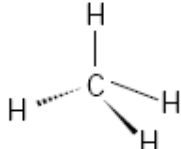

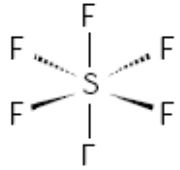


Ilustración 15. 5 Disposición geométrica más adecuada para dos, tres, cuatro, cinco y seis pares electrónicos de enlace.

En la Tabla 15. 1 se presenta la estructura para algunas moléculas.
Analicemos la geometría de cada una.

Tabla 15. 1 Geometría de algunos compuestos.		
Compuesto	Estructura	Geometría
BeCl_2	Lineal	$\text{Cl} \text{ --- } \text{Be} \text{ --- } \text{Cl}$
BF_3	Triangular	
CH_4	Tetraédrica	
PF_5	bipirámide triangular	
SF_6	Octaédrica	

Moléculas con pares solitarios

En una molécula en la que el átomo central posee pares de electrones solitarios, la presencia de éstos es de fundamental importancia para el arreglo espacial de los átomos que forman la molécula. Por esta razón, el trazo correcto de la estructura de Lewis, sin olvidar estos pares electrónicos, es tal vez el paso más importante para poder predecir correctamente la geometría molecular.

Empecemos con las moléculas tipo AB_2E_n . Con $n = 1$, tenemos, por ejemplo el $SnCl_2$, que tiene la estructura de Lewis que se muestra en la Ilustración 15. 6, con un par de electrones solitarios sobre el estaño.



Ilustración 15. 6 Estructura de Lewis del $SnCl_2$.

A semejanza con el BF_3 , podemos esperar que tres pares de electrones alrededor de un átomo central se acomoden alrededor de éste formando un triángulo, haciendo entre sí ángulos de 120° . En este caso, como los tres pares de electrones no son del mismo tipo, el triángulo que formarán no será exactamente equilátero y los tres ángulos no serán iguales entre sí. La nube electrónica de un par solitario tenderá a ocupar un mayor volumen en el espacio. La nube electrónica de un par electrónico que participa en un enlace entre dos átomos, estará más localizada sobre el eje entre los núcleos y ocupará menos espacio.

Basándonos en estas suposiciones, un par solitario provocará más repulsiones con los pares de electrones vecinos, que un par enlazante. De hecho, la mayor repulsión se dará entre dos pares solitarios (ps) y la menor, entre dos pares enlazantes (pe), de modo que la repulsión entre un par solitario y un par enlazante será intermedia entre esos dos casos. Resumiendo, la intensidad de las repulsiones irá en el orden decreciente

ps-ps > ps-pe > pe-pe.

El efecto de esto en la geometría de la molécula será que el ángulo entre dos pares solitarios será mayor que el formado entre un par solitario y un par enlazante, y éste a su vez será mayor que el ángulo entre dos pares enlazantes.

Si volvemos a nuestro ejemplo del SnCl_2 , podemos predecir que el ángulo entre los dos enlaces Sn-Cl será un poco menor de 120° , ya que los ángulos entre el par solitario y los pares enlazantes será mayor de 120° .

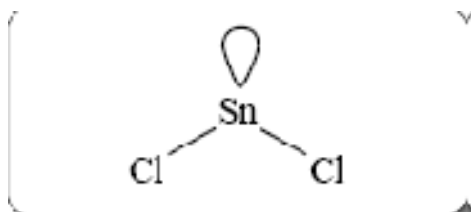


Ilustración 15. 7 Estructura de la molécula SnCl_2 , con su par electrónico solitario.

Es importante en este punto hacer una aclaración. Las determinaciones experimentales de la geometría de las moléculas sólo dan información sobre las posiciones de los átomos, no es posible “ver” a los pares electrónicos solitarios. Por esta razón es que decimos que la geometría de la molécula de SnCl_2 es *angular*, aunque la geometría que adoptan los pares electrónicos alrededor del átomo central sea *triangular*. Una cuestión es la geometría en la que se arreglan los pares de electrones alrededor del átomo central,

A, y otra la geometría de la molécula, considerada como el átomo A más los átomos B.

Analicemos ahora el H_2O , una molécula tipo AB_2E_2 . El oxígeno posee dos pares solitarios en este caso debido a que pertenece al grupo 16 de la tabla periódica, o sea, tiene 6 electrones de valencia. Dos de ellos se van a enlazar covalentemente con los electrones de los átomos de hidrógeno y los otros cuatro formarán dos pares solitarios. La estructura de Lewis para la molécula de H_2O se muestra en la Ilustración 15. 8.



Ilustración 15. 8 Estructura de Lewis de la molécula de agua.

Alrededor del átomo de oxígeno hay cuatro pares de electrones, que como ya vimos, se acomodarán en el espacio en un arreglo aproximadamente tetraédrico, en el que las repulsiones se minimizan. En un tetraedro regular como el que forma la molécula de CH_4 , los ángulos son de 109.5° . Pero en este caso, sólo dos de los vértices del tetraedro están ocupados por átomos, mientras que hacia las otras dos posiciones se dirigen los pares electrónicos solitarios. Como la repulsión ps-ps es la que resulta ser la más importante, frente a la ps-pe y la pe-pe, se incrementará por encima de 109.5° el ángulo de los dos pares solitarios y la predicción es que el ángulo que forman entre sí cada uno de los dos pares de electrones que enlazan al átomo de oxígeno con los átomos de hidrógeno, será menor de 109.5° . Efectivamente, el valor de este ángulo, el ángulo de enlace en la molécula de H_2O se ha determinado experimentalmente y se sabe que tiene un valor de 104.5° .

Se dice que la molécula de H_2O es *angular*, aunque el arreglo de los pares electrónicos alrededor del átomo central sea *tetraédrico*, como se observa en la Ilustración 15. 9.

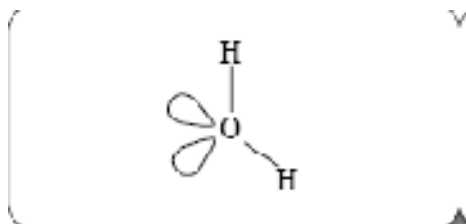


Ilustración 15. 9 En el agua, el arreglo de la molécula es angular, aunque el arreglo de los pares electrónicos sea tetraédrico.

El XeF_2 es una molécula tipo AB_2E_3 . En la estructura de Lewis del XeF_2 se observa que alrededor del átomo de xenón hay cinco pares electrónicos, dos enlazantes y tres solitarios, como en la Ilustración 15. 10.

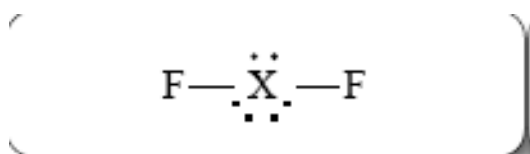


Ilustración 15. 10 Estructura de Lewis del XeF_2 .

Sabemos que cinco pares de electrones alrededor de un átomo central se repelen menos en una geometría de bipirámide triangular. Sólo nos falta determinar en cuál de los vértices deberemos colocar a los átomos de flúor y en cuál a los pares solitarios para que las repulsiones se minimicen. En una bipirámide triangular existen ángulos de 120° , entre las posiciones ecuatoriales y ángulos de 90° , entre cada posición ecuatorial con cada una de las axiales. Los pares solitarios tenderán a acomodarse en las posiciones ecuatoriales, ya que es en éstas donde se repelen menos, por estar a 120° . Los átomos de flúor se colocarán entonces en las posiciones axiales. Esto da como resultado que el ángulo de enlace F en la molécula F – Xe – F será de 180° . Es decir, decimos que la molécula de XeF_2 es *lineal*, aunque el arreglo de los electrones alrededor del átomo central sea *bipiramidal triangular*, como se muestra en la Ilustración 15. 11.

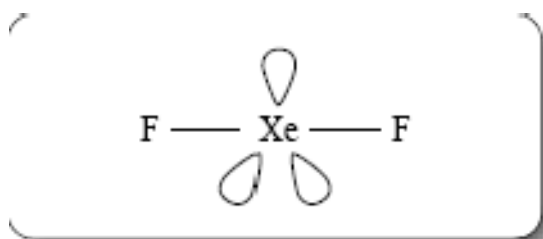


Ilustración 15. 11 Estructura de XeF_2 , donde se indican los pares electrónicos solitarios.

Pasemos ahora a las moléculas tipo AB_3E_n , empezando con la de NH_3 , en la que $n = 1$. De manera análoga a la molécula de metano, en ésta existen cuatro pares de electrones alrededor del átomo central, que tenderán a arreglarse en una distribución tetraédrica. Como los cuatro átomos que forman esta molécula se encuentran

en los vértices de una pirámide triangular, esta será su geometría (ver la Ilustración 15. 12)

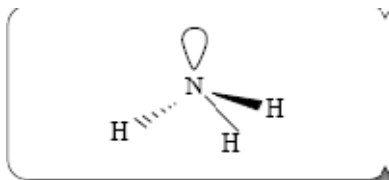


Ilustración 15. 12 Estructura del NH_3 . También se muestra el par electrónico solitario.

En las moléculas tipo AB_3E_2 , como el BrF_3 , al trazar la estructura de Lewis notamos que en esta molécula existen en total cinco pares de electrones alrededor del átomo central, los cuales tendrán que acomodarse en los vértices de una bipirámide triangular para minimizar las repulsiones. Sin embargo, como ya vimos, las repulsiones más fuertes se dan entre pares solitarios, por lo que éstos tenderán a colocarse en las posiciones ecuatoriales, que es donde se encuentran a 120° . De esta manera, dos de los tres pares enlazantes estarán situados en las posiciones axiales, mientras que el otro se acomodará en la posición ecuatorial restante, tal y como se muestra en la Ilustración 15. 13. Se dice que la geometría de la molécula de BrF_3 es en forma de "T", aunque, debido a la repulsión de los pares solitarios, el ángulo axial F-Br-F es de 172.4° .

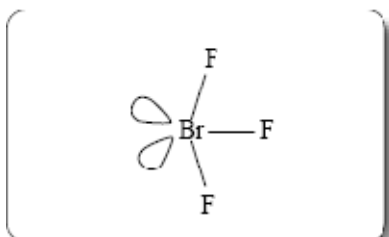


Ilustración 15. 13 Estructura del BrF_3 , donde se muestran los pares electrónicos solitarios.

En las moléculas tipo AB_4E_1 , como el SF_4 , también hay cinco pares de electrones alrededor del átomo central, como puede verse en la Ilustración 15. 14, por lo que se colocarán en el espacio en una geometría de bipirámide triangular. En este caso hay solamente un par solitario y habrá que decidir si colocarlo en una posición axial o en una ecuatorial. Si lo colocamos en una de las posiciones axiales, este par solitario experimentará las repulsiones originadas por los tres pares enlazantes a 90° , en las posiciones ecuatoriales. En cambio, si lo colocamos en una de las posiciones ecuatoriales, experimentará las repulsiones de solamente dos pares enlazantes a 90° , de las posiciones axiales. Efectivamente la geometría de la molécula de tetrafluoruro de azufre es como la que se muestra en la Ilustración 15. 14.

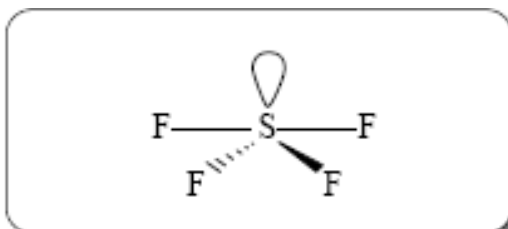


Ilustración 15. 14 Geometría de la molécula del SF_4 . Los átomos están como en una geometría de un subi-baja.

El XeF_4 es un ejemplo de las moléculas tipo AB_4E_2 . En este caso hay seis pares de electrones alrededor del átomo central que como ya sabemos, se colocarán en los vértices de un octaedro. Decidir dónde colocar a los pares solitarios es bastante sencillo porque sólo hay dos opciones: colocarlos uno a 180° del otro o a 90° . Es claro que las repulsiones entre estos dos pares solitarios serán menores si se encuentran a 180° . Entonces la molécula de XeF_4 tiene una geometría cuadrada, como la que se observa en la Ilustración 15. 15

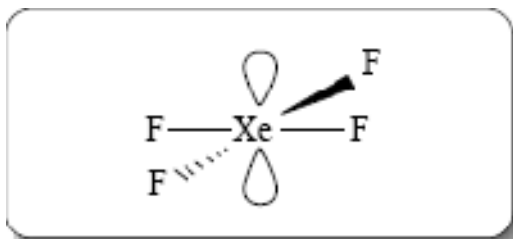


Ilustración 15. 15 Estructura del XeF_4 .

Por último analicemos el caso de las moléculas tipo AB_5E_1 , como el IF_5 en el que hay seis pares electrónicos alrededor del átomo central, cinco de los cuales son enlazantes y uno es solitario. Los seis pares de electrones, como ya sabemos, formarán un octaedro alrededor del átomo central, pero como uno de ellos es un par solitario, la geometría de la molécula es la de una pirámide cuadrada como en la Ilustración 15. 16.

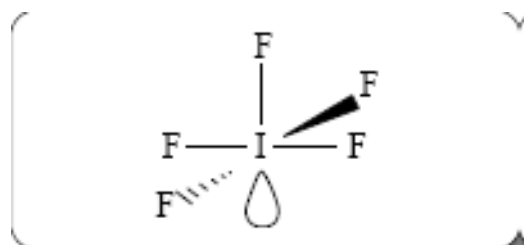
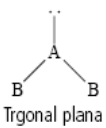
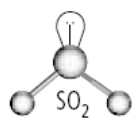
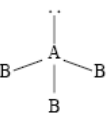
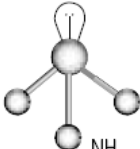
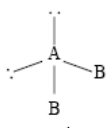
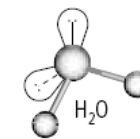
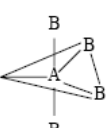

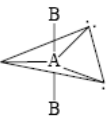
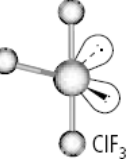
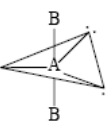
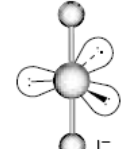
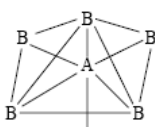

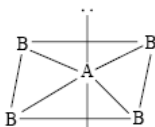
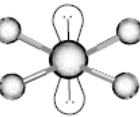


Ilustración 15. 16 Estructura del IF_5 . En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta un resumen de las reglas que se siguen para conocer la geometría de acuerdo con el modelo RPECV.

Geometría de moléculas simples, en las que el átomo central contiene uno o más pares solitarios.

Tipo de molécula	Número total de pares de electrones	Número de pares enlazantes	Número de pares libres	Distribución de pares de electrones*	Geometría	Ejemplos
AB_2E	3	2	1	 Trigonal plana	Angular	 SO_2
AB_3E	4	3	1	 Tetraédrica	Piramidal trigonal	 NH_3
AB_2E_2	4	2	2	 Tetraédrica	Angular	 H_2O
AB_4E	5	4	1	 Bipiramidal trigonal	Tetraedro distorsionado (o de "sube y baja")	 SF_4
AB_3E_2	5	3	2	 Bipiramidal trigonal	Forma de T	 ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	 Bipiramidal trigonal	Lineal	 I_3^-
AB_5E	6	5	1	 Otaédrica	Bipiramidal cuadrada	 BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	 Otaédrica	Cuadrada plana	 XeF_4

Moléculas con dobles enlaces

Para las moléculas que contienen dobles enlaces, el análisis de la repulsión de los pares electrónicos tiene que tomar en cuenta otras consideraciones. Veamos por ejemplo la molécula de fosgeno, Cl_2CO . Si trazamos la estructura de Lewis de la molécula, tenemos la figura de la Ilustración 15. 17.

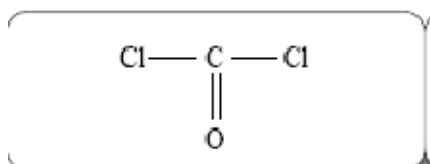


Ilustración 15. 17 Estructura de Lewis de la molécula de fosgeno.

En este caso, a pesar de que el carbono tiene a su alrededor cuatro pares de electrones enlazantes, sabemos que dos de ellos se encuentran en la misma región del espacio, puesto que forman un doble enlace. Por esta razón la geometría será la misma que para las moléculas que tienen tres pares de electrones alrededor del átomo central, es decir, triangular. Sin embargo, los dos pares de electrones que forman el doble enlace, ejercerán una mayor repulsión sobre los pares enlazantes aledaños, de modo que la geometría “verdadera” para la molécula de fosgeno es la que se muestra en la

Ilustración 15. 18. Además, en la Ilustración 15. 19 se muestran otros ejemplos

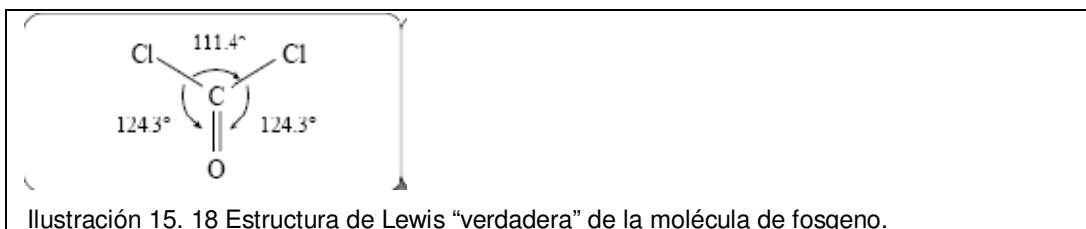


Ilustración 15. 18 Estructura de Lewis “verdadera” de la molécula de fosgeno.

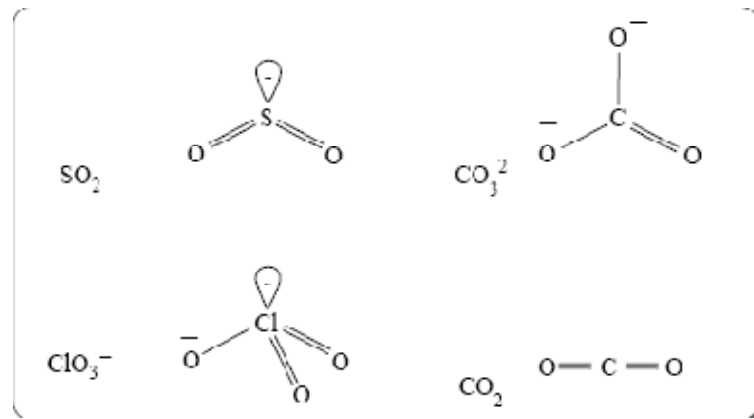
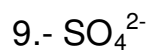
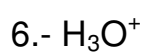
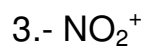


Ilustración 15. 19 Ejemplos de estructuras de Lewis para moléculas con enlaces dobles.

TE TOCA A TI: ¿Cuál es la geometría?

1.- Para las siguientes moléculas o iones, dibuja su estructura de Lewis. Haz una predicción de los ángulos de enlace alrededor del átomo central en cada especie y por último nombra la geometría resultante (toma en cuenta solamente a los átomos, no a los pares solitarios).



RESUELVE LAS DE OPCIÓN MÚLTIPLE: Para afianzar el tema

1. Según la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia, la geometría del tetracloruro de carbono es:

- a) tetraédrica b) octaédrica c) cuadrada
d) en forma de T e) romboedral

2. Mediante la teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia, indica la geometría del SeF_2 :

- a) Lineal
b) Angular
c) Tetraédrica
d) En forma de "T"
e) Pirámide triangular

3. Mediante la teoría de repulsión de pares electrónicos de Gillespie y Nyholm, indica cuál sería la geometría del ion hidronio, H_3O^+ :

- a) Lineal
b) Triangular
c) Tetraédrica
d) En forma de "T"
e) Pirámide triangular

4. Mediante la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia, indica cuál sería la geometría del ion amonio, NH_4^+ :

- a) Lineal
b) Triangular
c) Tetraédrica
d) Plana cuadrada
e) Pentagonal

5. Señala **la única molécula** con momento dipolar diferente de cero

- c) CO_2 b) NF_3 c) BeH_2 d) BF_3 e) N_2

6. Señala **la única molécula** con momento dipolar igual a cero

- a) N_2 b) CHCl_3 c) CF_2H_2 d) NF_3 e) HCN

7. Indica cuál de las siguientes moléculas es polar

- a) BeH_2
b) H_2Se
c) SiH_4
d) BCl_3

e) PCl_5

8. A) Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas e

B) Indica, de acuerdo con el modelo RPECV, cuál es su geometría molecular

I. POCl_3 (en este caso el enlace $\text{P}=\text{O}$ es doble, pero para la TRPECV cuenta como si fuera un solo par electrónico)

II. SF_4 (este es un caso curioso de geometría molecular, dale un nombre apropiado)

III. XeF_2 (en este caso los tres pares solitarios del Xe ocupan las posiciones ecuatoriales de la bpirámide triangular). ***