

# Estereoquímica

## 1. Enlace de tipo covalente

El enlace de tipo covalente se produce entre elementos no metálicos, o no metálicos con el hidrógeno, es decir, entre átomos de electronegatividades semejantes y altas en general. Se debe esencialmente a la compartición de electrones entre los distintos átomos, de manera que la energía del sistema disminuye respecto a la de los átomos separados.

Cuando la diferencia de electronegatividades entre los elementos unidos sea  $\geq 1,8$  diremos que el enlace es predominantemente de tipo iónico.

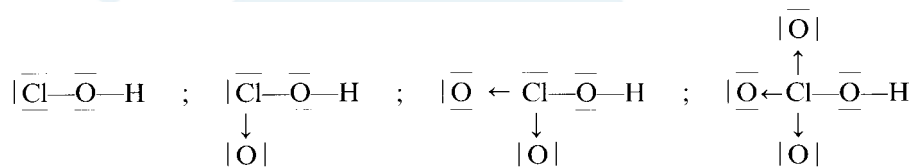
Como se dijo antes, fue Lewis uno de los primeros en intentar proponer una teoría para explicar este tipo de enlace, creando además unas notaciones abreviadas para una descripción más fácil de las uniones atómicas, los diagramas o estructuras de Lewis.

En estas estructuras cada átomo se indica con su símbolo rodeado de unos puntos que representan los electrones del último nivel. Estos pueden aparecer también como cruces (para diferenciarlos de los del otro átomo) o como rayas (en caso de pares electrónicos). Los átomos se enlazan siguiendo la regla del octeto, por ejemplo:



Se denomina covalencia o simplemente valencia de un átomo al número de electrones compartidos por él.

En algunos casos puede darse un enlace covalente llamado coordinado o dativo, formulado en 1921 por Perkins, en el que uno solo de los átomos cede los dos electrones con que se forma el enlace, por ejemplo, los oxácidos del cloro:



Para dibujar las estructuras de Lewis se puede seguir este método:

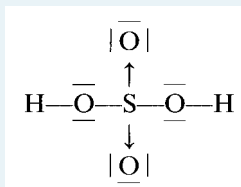
1. Se colocan los átomos de la molécula de la forma más simétrica posible.
2. Se determina el número de electrones disponibles en la capa externa de los átomos de la molécula (A).
3. Se calcula la capacidad total de electrones de las capas externas de todos los átomos de la molécula (N).
4. El número total de electrones compartidos es  $S = N - A$ .
5. Se colocan los electrones (S) como pares compartidos entre los átomos que forman enlaces.
6. El resto de los electrones ( $A - S$ ) se colocan como pares no compartidos para completar el octeto de todos los átomos.

Veamos cómo obtener la estructura de Lewis para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Elemento	Configuración Electrónica	Electrones de Valencia	Capacidad de la capa de valencia
S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	6	8
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	8
H	$1s^1$	1	2

- Electrones de valencia disponibles:  $A = 6 + (4 \times 6) + (2 \times 1) = 32$
- Capacidad total de la capa de valencia:  $N = 8 + 8 \times 4 + 2 \times 2 = 44$
- Electrones compartidos:  $S = N - A = 44 - 32 = 12$  (seis enlaces)
- Electrones solitarios:  $A - S = 32 - 12 = 20$  (diez pares)

Distribuyendo los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Al obtener las estructuras de Lewis se observa que aunque en muchos casos se cumple la regla del octeto, no siempre es así, se pueden dar otros casos:

- El **hidrógeno** es estable con sólo dos electrones en su capa 1s.
- **Octeto expandido**: algunos elementos a partir del tercer período al tener orbitales d pueden rodearse de más de ocho electrones. Por ejemplo, en el  $\text{PCl}_5$  el fósforo está unido con cinco átomos de cloro por lo que tendrá diez electrones a su alrededor.
- **Octeto incompleto**: otros elementos se estabilizan con menos de ocho electrones a su alrededor, por ejemplo, el  $\text{BF}_3$  en donde el boro está rodeado sólo por seis electrones.

## Resonancia

Experimentalmente se observa que la naturaleza de los enlaces de algunas moléculas no queda descrita adecuadamente con un determinado diagrama de Lewis sino que es preciso escribir otros igualmente válidos desde el punto de vista electrónico.

Por ejemplo el ion nitrito  $\text{NO}_2^-$  se puede representar por las formulas:



en ambos casos se observa que un oxígeno estará ligado al nitrógeno por un enlace doble y el otro por uno simple. El comportamiento experimental indica que el ion nitrito presenta estructura angular con los dos oxígenos unidos por el mismo tipo de enlace al nitrógeno situado en el vértice del ángulo. Este enlace tiene características intermedias entre uno simple y uno doble.

Para explicar este tipo de situaciones, en que ninguna de las formas propuestas es preferente para optar por ella, Pauling propuso el concepto de resonancia: la estructura real de la molécula se explica de forma más correcta al elegir una mezcla de todas las formas estructurales propuestas (llamadas formas resonantes o canónicas), se trata de un híbrido de resonancia.

Esto ocurre en moléculas con enlaces dobles, especialmente conjugados (alternados): presentan diferentes formas resonantes obtenidas por la mera migración de los electrones que intervienen en sus enlaces.

Las formas resonantes que contribuyan eficazmente a la estructura verdadera deben tener el mismo número de electrones desapareados y los núcleos ocupar las mismas posiciones relativas.

La existencia de formas resonantes conlleva un aporte energético negativo (la energía de resonancia) que produce, por tanto, una disminución energética que estabiliza el sistema, que será mayor cuantas más sean las estructuras resonantes que contribuyan en una molécula.

## 2. Parámetros moleculares

Experimentalmente se determinan unos parámetros que caracterizan los enlaces y que, por ello, aportan una valiosa información para identificar las moléculas covalentes. Estos parámetros son:

- Energía de enlace

Es la energía que se desprende cuando se forma un enlace entre dos átomos en estado gaseoso y fundamental.

Experimentalmente se obtiene a partir de la llamada **energía de disociación**, implicada en el proceso inverso a la formación, y cuyos valores son, por tanto, positivos. Cuanto más negativas sean las energías de enlace, tanto más estable será éste.

**Tabla N°1.** Energías de enlace (kcal/mol) entre algunos elementos

Enlace simple	Energía de enlace	Enlace doble	Energía de enlace	Enlace triple	Energía de enlace
C-C	82,8	C=C	146,2	C≡C	195,8
C-N	70,0	C=N	146,9	C≡N	212,6
C-O	83,8	C=O	170,8	C≡O	256,8
C-S	61,8	C=S	113,9	-	-
N-N	38,0	N=N	99,8	N≡N	224,8
N-O	53,0	N=O	145,0	-	-
O-O	33,0	O=O	119,0	-	-
S-O	82,9	S=O	119,0	-	-

- Longitud de enlace

Es la distancia de equilibrio entre los núcleos atómicos correspondiente al valor de la energía de enlace en la curva de acercamiento.

Se le denomina también distancia internuclear y es preciso aclarar que los valores de las tablas son sólo promedios, pues, como es sabido, los átomos enlazados no permanecen fijos, sino que giran y vibran, de manera que la distancia entre ellos varía, se alarga y acorta rápida y alternativamente.

A partir de los datos de las Tabla 2, se observa que las distancias internucleares coinciden con la suma de radios atómicos si se trata de enlaces entre átomos iguales, siendo menores que la suma de dichos radios cuando los átomos son diferentes. Esto se debe a la existencia de un cierto carácter jónico en ellos relacionado con la diferencia de electronegatividades, tal y como luego comentaremos, que intensifica la atracción entre los átomos acortando así dicha distancia.

También podemos indicar que los enlaces múltiples entre átomos no sólo aumentan sus energías de enlace, sino que disminuyen sus distancias internucleares. Por ejemplo, las distancias internucleares de C-C, C=C y C≡C son 1,54 Å, 1,33 Å y 1,20 Å, respectivamente.

**Tabla N°2.** Radios (Å) de algunos elementos en los enlaces covalentes

Enlace simple	Energía de enlace	Enlace doble	Energía de enlace	Enlace triple	Energía de enlace
C-C	82,8	C=C	146,2	C≡C	195,8
C-N	70,0	C=N	146,9	C≡N	212,6
C-O	83,8	C=O	170,8	C≡O	256,8
C-S	61,8	C=S	113,9	-	-
N-N	38,0	N=N	99,8	N≡N	224,8
N-O	53,0	N=O	145,0	-	-
O-O	33,0	O=O	119,0	-	-
S-O	82,9	S=O	119,0	-	-

- Ángulo de enlace

Es el ángulo hipotético formado entre el núcleo del átomo central y los núcleos de los átomos enlazados a él.

Se trata también de un valor promedio, por las mismas causas antes expuestas, pero como su valor no varía al hacerlo el tipo de átomos que se enlazan con el átomo central eso nos indica que depende de dicho átomo central y no de aquellos unidos a él (Figura N°1).

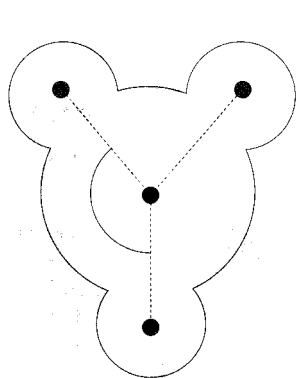
- Polaridad del enlace

Cuando se enlazan dos átomos de distinta electronegatividad se produce el fenómeno por el que el elemento más electronegativo es capaz de atraer más cerca de sí la nube electrónica responsable del enlace con lo que se crea un desequilibrio electrostático de manera que sobre uno de los átomos del enlace aparece una cierta densidad negativa de carga y sobre el otro una positiva equivalente. Se crean así dos polos (dipolo) y se habla de enlace polar.

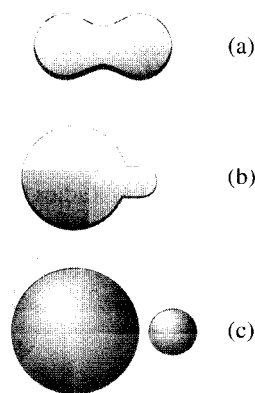
Este fenómeno se puede considerar como la contribución de enlace iónico existente en un compuesto covalente. Se puede conocer su tanto por ciento de ionicidad a partir de la longitud de enlace y de su momento dipolar ( $\mu$ ) pues estos parámetros permiten calcular la densidad de carga sobre cada átomo, según la ecuación:

$$\mu = q \cdot d_0$$

De acuerdo con esto, se pueden considerar los enlaces iónicos y covalentes puros como casos extremos de un único enlace generalizado de tipo iónico-covalente.



**Figura N°1:** Ángulo de enlace los átomos de una molécula.



**Figura N°2:** Distribución de las nubes de carga electrónica en un: (a) enlace covalente puro (apolar); (b) enlace covalente polarizado (dipolar); (c) enlace iónico.

- Polaridad de las moléculas

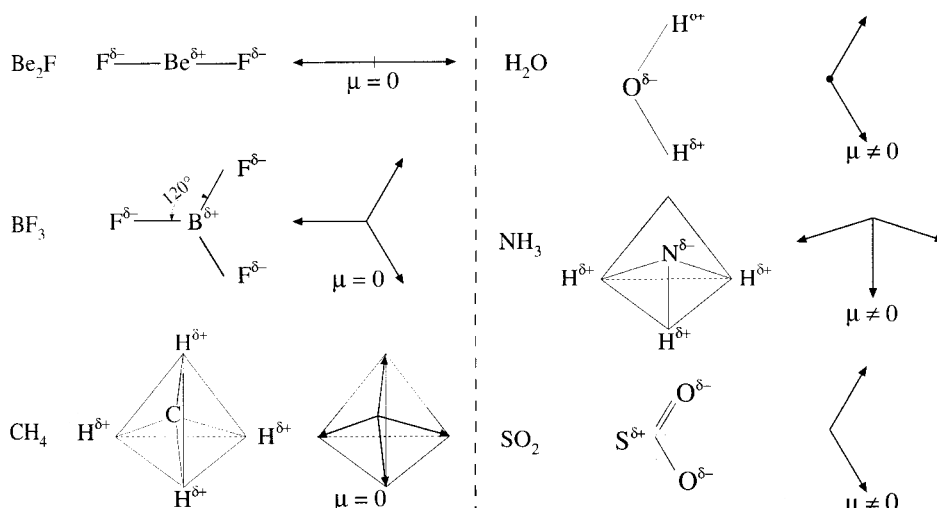
En el caso de moléculas diatómicas coincide con la del enlace, mientras que en los demás casos es preciso calcular el momento resultante de combinar vectorialmente los momentos dipolares o dipolos de los correspondientes enlaces de acuerdo con la geometría de la molécula que se esté analizando.

Es por eso que, aún tratándose de enlaces polares, el resultado global de la molécula puede ser de apolaridad si se anulan entre sí los momentos dipolares existentes; un ejemplo de esto último sucede en el metano  $\text{CH}_4$ .

**Tabla N°3.** Comparación de formas y momentos dipolares de algunas moléculas

Molécula	Forma	Momento dipolar, $D$
HCl	Lineal	1,03
HBr	Lineal	0,79
$\text{H}_2\text{O}$	Angular	1,844
$\text{H}_2\text{S}$	Angular	0,92
$\text{SO}_2$	Angular	1,633
$\text{NO}_2$	Angular	0,39
$\text{CS}_2$	Lineal	0
HCN	Lineal	2,95
$\text{BF}_3$	Triangular plana	0
$\text{SO}_3$	Triangular plana	0
$\text{NH}_3$	Triangular piramidal	1,47
$\text{CF}_4$	Tetraédrica	0
$\text{CCl}_4$	Tetraédrica	0

*En todo enlace covalente polar se da una participación de enlace iónico, que será mayor cuanto mayor sea la densidad electrónica de carga sobre cada átomo y menor su distancia de enlace.*



**Figura N°3:** Momentos dipolares de enlaces y de moléculas.

### 3. Teoría del enlace de valencia

Desarrollada en 1927 por Heitler y London, se basa en suponer que tras el acercamiento de los orbitales atómicos y su posterior superposición o *solapamiento* se produce el apareamiento de spines electrónicos, con lo que aumenta la densidad de carga electrónica en el espacio entre núcleos, identificándose esto con la formación del enlace covalente.

La covalencia viene determinada por el número de electrones desapareados (que formarán enlaces), de un átomo.

Aunque en algunos casos los electrones estén inicialmente apareados, si existen orbitales vacíos en la misma capa, pueden desaparearse y participar en el enlace. Esto explica la existencia de **valencias anómalas** en los elementos que así estarían relacionadas con el desapareamiento de electrones que pasan a ocupar orbitales *d* de la misma capa. El aumento de energía que ello supone se justifica por la disminución energética extra debida a la formación de un mayor número de enlaces.

En relación con el solapamiento de los orbitales más sencillos, tipos *s* y *p*, se pueden considerar dos tipos de enlaces:

- Enlace  $\sigma$ . Se forma por solapamiento frontal, esto es, sobre el mismo eje, tanto de orbitales *s* como de orbitales *p* consigo mismos o entre sí.
- Enlace  $\pi$ : Se forma por solapamiento lateral, es decir, sobre ejes paralelos de los orbitales *p*.

El enlace  $\sigma$  es más fuerte que el  $\pi$ , puesto que su interpenetración es mayor.

Algunos ejemplos de formación de enlaces.

### Molécula F<sub>2</sub>

El flúor ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ) tiene  $1e^-$  desapareado en un orbital  $p$ , de forma que un acercamiento frontal de dos átomos producirá un solapamiento de dichos orbitales, lo que da lugar a un enlace  $\sigma$ .

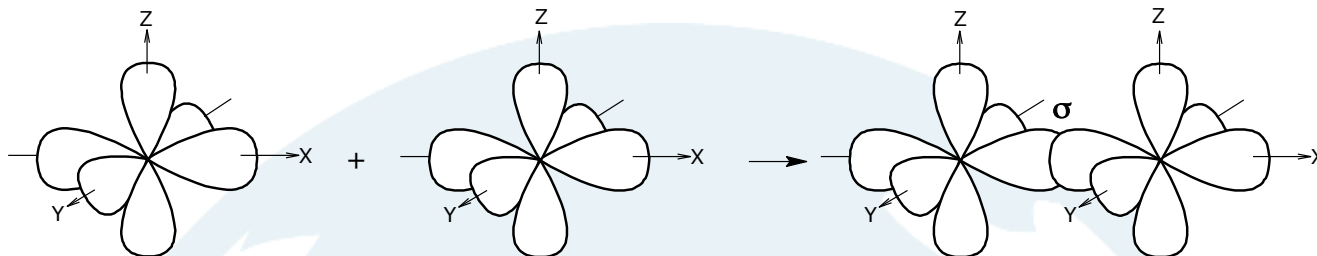


Figura N°4: Formación según la TEV de la molécula de F<sub>2</sub>

### Molécula O<sub>2</sub>

El oxígeno ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) tiene  $2e^-$  desapareados en dos orbitales  $p$ , de manera que un acercamiento de dos átomos conducirá a un solapamiento frontal (enlace  $\sigma$ ) y a uno lateral (enlace  $\pi$ ). El conjunto de estos dos enlaces es un enlace doble (su longitud es menor que la del enlace simple, y aunque su energía es mayor no llega a ser el doble de la de uno simple).

### Molécula N<sub>2</sub>

El nitrógeno ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) tiene  $3e^-$  desapareados en los tres orbitales  $p$ , por lo que un acercamiento de dos átomos lleva a un solapamiento frontal (enlace  $\sigma$ ) y a dos laterales (enlaces  $\pi$ ). El conjunto de los tres enlaces es un enlace triple. Figura N°5

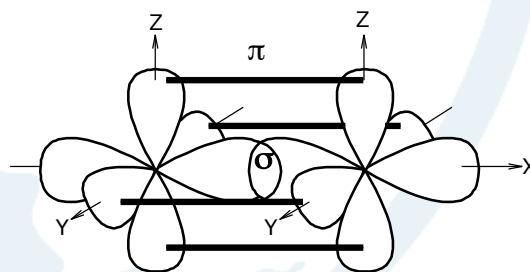


Figura N°5: Formación según la TEV de la molécula de N<sub>2</sub>

### Hibridación de orbitales atómicos

La teoría de hibridación de funciones orbitales atómicas fue ideada por Pauling en 1931 como una modificación de la de enlaces de valencia, a fin de hacer frente a las discrepancias halladas en el cálculo teórico de los parámetros moleculares al aplicar dicho modelo, respecto de aquéllos experimentalmente obtenidos para ellos en bastantes compuestos.

La forma más habitual de introducir este concepto es a través del estudio de los enlaces existentes en la molécula de metano CH<sub>4</sub> así como de su orientación espacial. Debido a que la configuración de la capa de valencia del carbono en su estado fundamental es  $2s^2 2p^2$  éste debería formar sólo dos enlaces covalentes, pues tiene dos electrones desapareados. Sin embargo, la experiencia química nos indica que el carbono, en esta molécula, forma cuatro enlaces covalentes equivalentes y además orientados simétricamente con ángulos HCH de  $109,5^\circ$  (forma

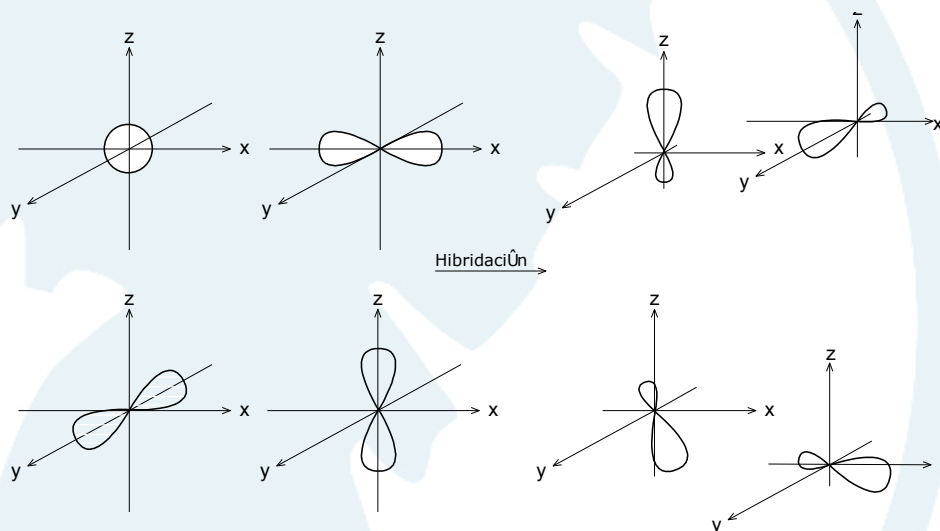


tetraédrica). Incluso suponiendo que los electrones se disponen lo más desapareados posibles (configuración  $2s^1 2p^3$ ) los enlaces que se formarían por solapamiento con el orbital  $1s$  del hidrógeno en ningún caso serían completamente idénticos ni se podría justificar la geometría espacial de la molécula.

La explicación consistiría en admitir la formación de cuatro orbitales híbridos equivalentes entre el  $2s$  y los tres  $2p$  del carbono, que serían, por tanto, del tipo llamado  $sp$  conteniendo cada uno 1 electrón desapareado según la regla de Hund. Estos orbitales híbridos que forman ángulos de  $109,5^\circ$ , son capaces de solaparse frontalmente con los correspondientes orbitales  $1s$  de los hidrógenos, obteniéndose así cuatro enlaces a equivalentes orientados de la forma esperada, tal y como se ve en la figura N°6.

Esta teoría que explica no sólo cómo se forman los enlaces, sino que prevé además la estructura espacial que presentarán las moléculas es por ello extremadamente útil, aunque inicialmente fue objeto de controversia pues básicamente consiste en un desarrollo matemático que indica que los orbitales que se solaparán serán una mezcla (o híbrido) de las funciones orbitales atómicas.

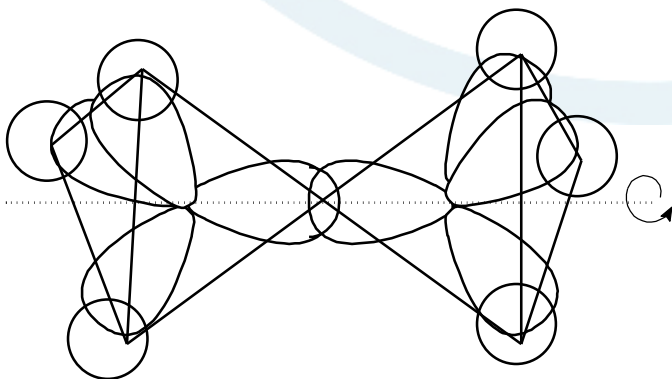
Los orbitales híbridos obtenidos serán tantos como orbitales atómicos intervengan en el proceso. Su contenido energético, forma y orientación, depende de la cantidad y tipo de orbitales atómicos puros que formen cada híbrido.



**Figura N°6:** Formación de orbitales híbridos  $sp^3$

Además de los orbitales  $sp$  ya estudiados, se formarán orbitales híbridos de otros tipos, de los cuales los principales son los formados por un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  que se llaman  $sp^2$  y que se disponen formando ángulos de  $120^\circ$  en el espacio, y los formados por un orbital  $s$  y un orbital  $p$  que son de tipo  $sp$  y se disponen en ángulos de  $180^\circ$ .

Ahora se puede explicar mediante este tipo de hibridación la formación de los enlaces del carbono en los compuestos orgánicos. Empezando con los enlaces simples, por ejemplo, la molécula de etano,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ , mantendría cuatro enlaces  $\sigma$  para cada carbono: tres entre orbitales híbridos  $sp^3$  del carbono y puros  $1s$  del hidrógeno, y el cuarto entre híbridos  $sp^3$  de los carbonos.



**Figura N°7:** Disposición espacial de los orbitales híbridos del etano.

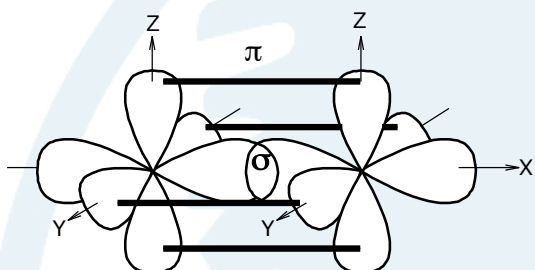
En el caso de compuestos con doble enlace o etilénicos (enlace  $\text{C} = \text{C}$ ) se presenta hibridación  $sp^2$  por unión de dos orbitales  $p$  y



uno *s* manteniendo un orbital atómico *p* puro.

Cada uno de ellos tiene  $1e^-$  desapareado y la orientación espacial esperada es la trigonal plana (ángulos de  $120^\circ$ ). Como ejemplo, el caso del eteno,  $H_2C=CH_2$ , cuyos carbonos presentarán cada uno un enlace  $\sigma$  por solapamiento frontal entre dos orbitales  $sp^2$  de ambos, así como otros dos enlaces  $\sigma$  cada uno por solapamiento con los orbitales  $1s$  de los hidrógenos correspondientes; los orbitales *p* puros (sin hibridar) de los carbonos sufrirán un solapamiento lateral produciéndose un enlace  $\pi$  que junto con el  $\sigma$  anterior conforman el característico doble enlace etilénico.

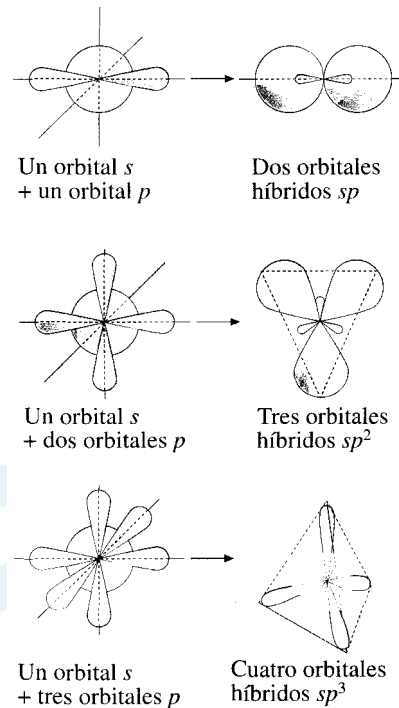
En el caso de los compuestos acetilénicos (con enlace  $C\equiv C$ ) cada carbono presenta hibridación  $sp$ , manteniendo dos orbitales *p* sin hibridar. La orientación espacial será la lineal (ángulos de  $180^\circ$ ). El acetileno,  $C_2H_2$ , por ejemplo, presentará un enlace  $\sigma$  por solapamiento entre los orbitales híbridos  $sp$  de los carbonos, y cada uno de ellos también formará un enlace  $\sigma$  al solaparse con los orbitales  $1s$  de los hidrógenos; los orbitales *p* puros (que no sufrieron hibridación) se solaparán lateralmente produciendo dos enlaces  $\pi$  que junto con el  $\sigma$  anterior formarán el enlace triple.



**Figura N°8:** Disposición espacial de los orbitales híbridos en el enlace  $C\equiv C$

A continuación se presenta, de forma resumida, los **tipos principales de hibridaciones**.

Hibridación	Orientación en el espacio	Angulo	Ejemplos
$sp$	Lineal	$180^\circ$	$CO_2$ , $CH\equiv CH$ , $BeCl_2$
$sp^2$	Triangular plana	$120^\circ$	$SO_3$ , $CH_2=CH_2$
$sp^3$	Tetraédrica	$109,5^\circ$	$CH_4$ , $H_2O$ , $H_2S$



**Figura N°9.** Obtención de orbitales híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  a partir de sus correspondientes orbitales atómicos.

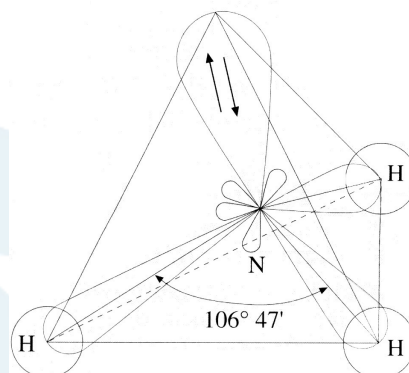
Es interesante el caso de moléculas cuyos átomos contengan pares electrónicos solitarios, pues éstos, aunque no intervengan en la formación de enlaces, pueden ocupar también orbitales híbridos.

Si se estudia, por ejemplo, el caso de la **molécula de  $H_2O$** , que tiene dos pares electrónicos libres procedentes del átomo de oxígeno, se puede observar que tendrá dos orbitales híbridos para el enlace con los átomos de H y otros dos para albergar los pares de libres, se trata de orbitales híbridos de tipo  $sp^3$  no equivalentes. En este caso la geometría espacial no deberá presentar ángulos de enlace H-O-H de  $109,5^\circ$  sino menores. Así, el anómalo ángulo observado de  $104^\circ$  es debido a la repulsión interelectrónica entre los pares libres, que fuerza al cierre del ángulo de enlace.

Observe que a pesar del tipo de hibridación indicado, la estructura espacial será de tipo angular, pues sólo hay dos átomos (los hidrógenos) unidos al átomo central de oxígeno.

Otro caso parecido es el de la **molécula de amoníaco NH<sub>3</sub>** que presenta hibridación  $sp^3$  con ángulos de enlace N-H-N de 106,5° puesto que uno de sus cuatro híbridos no es equivalente a los otros por estar ocupado por un par electrónico libre. La estructura espacial será similar a una pirámide truncada.

En otras ocasiones, se debe tener en cuenta que la existencia de grupos voluminosos unidos al átomo central modifica el ángulo de enlace esperado por mera cuestión de espacio, es lo que se llama efecto estérico.



**Figura N°10:** Estructura de la molécula de amoníaco.

#### 4. Método de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)

Este método es de gran utilidad para predecir las geometrías de moléculas de iones. Básicamente supone que los pares de electrones de la capa de valencia se encuentran ordenados en torno al átomo central del compuesto, de tal manera que existe una separación máxima, y por tanto repulsión mínima, entre ellos.

La distribución espacial más estable para estos pares electrónicos determina, por tanto, la ordenación de otros átomos en torno al átomo central, es decir, la geometría de la molécula.

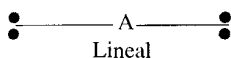
El método RPECV indica tan sólo las direcciones de las regiones de alta densidad electrónica, en tanto que la teoría de EV indica los tipos de orbitales que se solaparán para producir las geometrías moleculares previstas: son teorías complementarias entre sí.

A continuación se explicará cómo se aplica este método a los tipos moleculares más corrientes resolviendo algunos ejemplos.

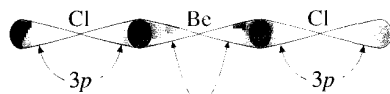
##### Molécula de BeCl<sub>2</sub> (tipo AB<sub>2</sub>)

Se sabe que la estructura del berilio es  $1s^2 2s^2$  y la del cloro es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  por tanto, el Be compartirá un electrón con cada Cl de manera que su estructura de Lewis será Cl Be Cl, y según la RPECV los pares electrónicos de valencia de cada Cl deben colocarse lo más alejados posibles, lo que ocurre al situarlos linealmente, formando ángulos de 180° con el átomo de Be, tal y como se ve en Figura N°11(a).

(a) Geometría electrónica con dos regiones de alta densidad electrónica



(b) Geometría molecular que muestra el solapamiento de orbitales



Dos orbitales híbridos  $sp$  del Be

De acuerdo con lo anterior, y como los enlaces son fuertemente polares, pues la electronegatividades del Be y Cl son de 1,5 y 3,0 unidades, respectivamente, según la escala de Pauling, existirán dos momentos dipolares de enlace que por ser vectores, iguales y opuestos direccionalmente se anularán entre sí dando como resultado una *molécula apolar*, tal y como se observa experimentalmente.

##### Figura N°11: Moléculas tipo AB<sub>2</sub>

Se comprueba también que los dos enlaces Be—Cl existentes son equivalentes mientras que la simple promoción de un electrón del orbital  $2s$  al  $2p$  del Be no proporcionaría la posibilidad de

solapamiento con el orbital  $2p$  incompleto de cada cloro, por el apareamiento de los electrones y la correspondiente formación de los enlaces diferentes. La TEV supone que los orbitales  $s$  y  $p$  del Be sufren hibridación obteniéndose dos orbitales de tipo  $sp$  (cuya geometría es lineal) con  $1e^-$  cada uno, que se solaparán con los orbitales incompletos tipo  $p$  del cloro dando dos enlaces equivalentes de tipo  $\sigma$  con orientación espacial de tipo lineal, tal y como se observa en la figura 11(b). La TEV se ha mostrado como complementaria de la RPECV aportando información adicional a fin de poder explicar teóricamente los resultados experimentales.

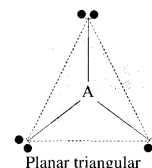
### Molécula de $\text{BF}_3$ (tipo $\text{AB}_3$ )

La estructura del boro es  $1s^2 2s^2 2p^1$  y la del flúor es  $1s^2 2s^2 2p^5$  por tanto, el B compartirá tres electrones con los F de manera que, según la RPECV, los pares electrónicos de valencia de cada F deben situarse lo más alejados posibles, lo que ocurrirá al situarlos formando ángulo de  $120^\circ$  sobre el plano. Así, los átomos de F se dispondrán ocupando los vértices de un hipotético triángulo en cuyo centro estará el B, tal y como se ve en la figura N°12(a).

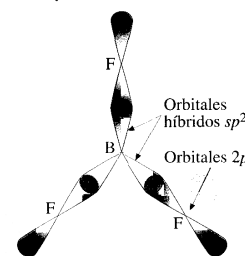
La geometría plano triangular para moléculas de este tipo produce moléculas de tipo apolar al cancelarse entre sí vectorialmente los dipolos de los tres enlaces B—F existentes, lo que está de acuerdo con la observación experimental.

La TEV postulará la existencia de tres orbitales híbridos de tipo  $sp^2$  (cuya geometría es triangular plana) obtenidos a partir de los orbitales  $s$  y  $p$  del B, que se solaparán eficazmente con cada orbital  $p$  incompleto de los átomos de F formándose tres enlaces equivalentes de tipo  $\sigma$ , tal como muestra la figura N°12(b).

(a) Geometría electrónica con tres regiones de alta densidad electrónica



(b) Geometría molecular que muestra el solapamiento de orbitales

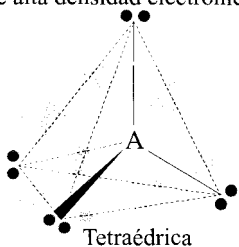


**Figura N°12:** Moléculas tipo  $\text{AB}_3$

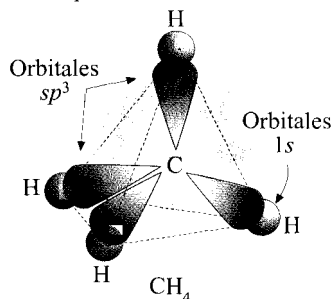
### Molécula de $\text{CH}_4$ (tipo $\text{AB}_4$ )

La estructura del carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$  y la del hidrógeno  $1s^1$  por tanto el C compartirá cuatro electrones, uno con cada H de manera que, según la RPECV, los pares electrónicos compartidos (en este particular ejemplo no hay pares de valencia) de cada H deben situarse también lo más alejados posible, lo que ocurrirá al situarlos formando un tetraedro con ángulos de  $109,5^\circ$ . Así, los átomos de H se dispondrán ocupando los vértices de un hipotético tetraedro en cuyo centro estará el C, tal y como se ve en la figura N°13(a).

(a) Geometría electrónica con cuatro regiones de alta densidad electrónica



(b) Geometría molecular que muestra el solapamiento de orbitales



La geometría tetraédrica produce moléculas apolares al cancelarse vectorialmente los dipolos de los enlaces C lo que está de acuerdo con la experiencia.

La TEV postulará la existencia de cuatro orbitales híbridos de tipo  $sp^3$  (cuya geometría es tetraédrica) obtenidos a partir de los orbitales  $s$  y  $p$  del C, que se solaparán eficazmente con cada orbital  $s$  incompleto de los átomos de H formándose cuatro enlaces equivalentes de tipo  $\sigma$ , tal como muestra la figura N°13(b).

**Figura N°13:** Moléculas de tipo  $\text{AB}_4$   
**Molécula de  $\text{NH}_3$**

La estructura del nitrógeno es  $1s^2 2s^2 2p^3$  y la del hidrógeno  $1s^1$ , por tanto el N compartirá tres electrones, uno con cada H, y mantendrá un par electrónico no compartido de manera que, según la RPECV, los pares electrónicos deben situarse lo más alejados posible, lo que ocurrirá al situarlos formando un tetraedro.

Así, los átomos de H se dispondrán ocupando tres vértices del tetraedro en cuyo centro estará el N, y el cuarto vértice tendrá el par electrónico solitario, como se ve en la figura N°14(a).

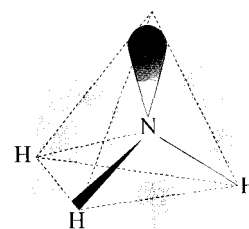
La mayor densidad electrónica del par solitario respecto de los pares de enlace ejerce un efecto repulsivo sobre éstos obligando a cerrarse un poco los ángulos de enlace que pasan a ser de  $\approx 107^\circ$ , lo que se muestra en la Figura N°14(b).

Se presenta aquí un caso especial, ya que en él hay que distinguir entre geometría electrónica, que es tetraédrica como se acaba de ver, y geometría molecular que será de tipo piramidal truncada (como vio antes), puesto que el cuarto vértice carece de átomo ocupante.

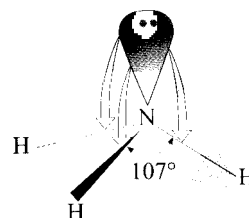
Debido a que la geometría molecular no es tetraédrica, los dipolos de los enlaces N-H no se anulan entre sí, sino que se suman vectorialmente, obteniéndose como resultado una molécula muy polar ( $\mu = 1,5$  D), lo que está de acuerdo con los resultados experimentales.

La TEV postulará la existencia de cuatro orbitales híbridos de tipo  $sp^3$  (cuya geometría es tetraédrica) obtenidos a partir de los orbitales  $s$  y  $p$  del N, que se solaparán eficazmente con cada orbital  $s$  incompleto de los átomos de H, formándose tres enlaces equivalentes de tipo  $\sigma$  y quedando un orbital híbrido ocupado con el par electrónico solitario del N, tal como muestra la figura N°14(c).

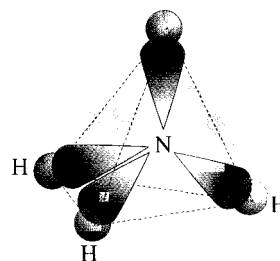
(a) Geometría electrónica



(b) Distorsión de la geometría por efecto repulsivo del par electrónico libre



(c) Geometría molecular

**Figura N°14:** Molécula de  $\text{NH}_3$

**PREGUNTAS**

1. Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}_3$ .
2. Indique si serán polares o no los siguientes enlaces:  $\text{H-Cl}$ ,  $\text{C-Cl}$ ,  $\text{Br-Br}$ ,  $\text{N-O}$ ,  $\text{H-O}$ .
3. Calcule el porcentaje de carácter iónico que tiene el enlace  $\text{H-Br}$  sabiendo que su momento bipolar es 0,790 D y que su longitud de enlace es 1,40 Å.
4. Aplique el modelo RPECV así como la TEV para explicar la geometría y propiedades esperadas para la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. Señale las principales semejanzas y diferencias entre la TEV y la RPECV.
6. Explique si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:
  - a) Los orbitales híbridos son moleculares
  - b) El número total de orbitales híbridos es igual al número total de orbitales atómicos utilizados para su formación.
  - c) Cuando dos átomos se unen mediante un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$  se dice que hay un enlace doble.
7. Explique la hibridación esperada para la molécula de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) sabiendo que sus carbonos forman un hexágono regular.
8. ¿Por qué siendo el enlace  $\text{H-O}$  más covalente que el  $\text{H-Cl}$ , el agua es líquida mientras que cloruro de hidrógeno es un gas?
9. Explique por qué los gases nobles no forman moléculas.