

Estructuras de Lewis: Una visión aritmética

Martín Contreras,¹ Carlos Silva² y Jorge Valenzuela¹

Abstract

It is proposed an algebraic procedure to write Lewis structures of simple non-cyclic covalent molecules, based on the distribution of non-bonding-, sigma- and pi-electrons.

Una fórmula de Lewis bien escrita facilita la comprensión de la geometría molecular, resonancia, comportamiento ácido-base y reactividad de una especie molecular. En los cursos básicos de Química una estructura de Lewis ayuda enormemente a la comprensión de los conceptos de valencia y número de oxidación (Garritz, 1997). Con la introducción de la teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia (Gillespie, 1957, 1963, 1974), poco a poco se ha dado mayor importancia a las fórmulas de Lewis, especialmente en textos modernos de Química General. Varios autores han enfocado este tema con un marcado énfasis en la regla del octeto (Lever, 1972), pero siempre dentro de un marco semicuantitativo, especialmente cuando surgen excepciones en compuestos que no cumplen con dicha regla (Ahmad, 1992; Carroll, 1986; Clark, 1984; Imkampe, 1975; Male-rich, 1987; Packer, 1991; Quílez, 1989 y Zandler, 1984).

Uno de los obstáculos observados en la escritura de las fórmulas de Lewis radica en la determinación del número de pares electrónicos no-enlazados del átomo central y en el número de enlaces pi. Esto es relativamente simple en moléculas cuyo átomo central se ajusta a la regla del octeto. Sin embargo, en moléculas cuyo átomo central está más allá del segundo periodo, donde es posible superar un octeto, la escritura de la fórmula de Lewis puede ser ayudada con el cálculo de la carga formal sobre algunos átomos. Al-Mousawi (1990) ha propuesto un procedimiento relativamente simple que permite la determinación del número de electrones no-compartidos

del átomo central, con el objeto de establecer la geometría molecular.

Aquí se presenta un procedimiento, más general que los propuestos por Lever (1972) y Al-Mousawi (1990), que permite establecer la fórmula más adecuada mediante algunas relaciones matemáticas simples.

Formulación aritmética

Se consideran sólo moléculas covalentes no-cíclicas del tipo: AX_R o $AX_R H_A H_X$, donde A y X son átomos de elementos representativos diferentes al hidrógeno y A es el átomo central. H_A son átomos de hidrógeno enlazados directamente con A y H_X son átomos de hidrógeno periféricos enlazados a X. En todos los casos se considera que un enlace covalente consiste de un par electrónico.

En cualquier molécula o ion el número total de electrones de valencia (V) se distribuyen como electrones sigma (N_σ), electrones pi (N_π) y electrones no-compartidos (N_N), de manera que

$$V = N_\sigma + N_\pi + N_N \quad (1)$$

Inicialmente es necesario suponer que $N_\pi = 0$, lo que significa que los V electrones se distribuyen en la molécula formando enlaces sigma y como electrones no-compartidos.

En una molécula covalente no-cíclica, que contiene n átomos, existen $(n - 1)$ enlaces sigma y por lo tanto

$$N_\sigma = 2(n - 1) \quad (2)$$

Los electrones no-compartidos (N_N) se pueden dividir en dos categorías: los que están ubicados en el átomo central A (N_{NA}) y los que se distribuyen sobre los átomos X. Si la molécula no contiene átomos de hidrógeno, entonces

$$N_N = N_{NA} + 6(n - 1) \quad (3)$$

El segundo término de la derecha toma en cuenta que los electrones no-compartidos se distribuyen sobre X en la forma $-\ddot{X}$: (seis electrones no-compartidos por cada X).

Cuando la molécula contiene h átomos de hidrógeno, la ecuación 3 corregida es:

¹ Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

² Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales.

Universidad de Chile, Casilla 233. Santiago-Chile.

E-mail: mcontrer@ll.ciq.uchile.cl

Recibido: 20 de octubre de 1998; Aceptado: 4 de diciembre de 1998.

$$N_N = N_{NA} + 6(n - h - 1) - 2h_X \quad (4)$$

En esta ecuación se restan de n , los átomos de hidrógeno h porque no pueden alcanzar un octeto, como un átomo X . Además, debe restarse $2h_X$, porque estos átomos de hidrógeno enlazados sobre X , disminuyen los pares de electrones no-compartidos.

Por sustitución de las ecuaciones 2 y 4 en 1, bajo la suposición que $N_\pi = 0$, resulta

$$V = 2(n - 1) + N_{NA} + 6(n - h - 1) - 2h_X \quad (5)$$

Considerando $h = h_A + h_X$, el número de electrones no-compartidos del átomo central es

$$N_{NA} = V - 8(n - 1) + 6h_A + 8h_X \quad (6)$$

Se ha observado que "la magnitud de N_{NA} no cambia cuando se consideran enlaces de tipo pi", en los casos que sea necesario.

Cuando el átomo central se ajusta a la regla del octeto o pertenece al segundo periodo (con la excepción de Be y B en moléculas deficientes en electrones), el número de electrones pi se puede determinar con la regla de Lever (1972):

$$N_\pi = 6(n - h) + 2 - V \quad (7)$$

Sin embargo, es más general la estimación de la cantidad de electrones pi haciendo uso del concepto de carga formal la que debería ser lo más cercana posible a cero. La carga formal para un átomo i (CF_i) en una molécula o ion está definida por

$$CF_i = V_i - \left(\frac{N_{Ni} + N_{Ei}}{2} \right) \quad (8)$$

donde V_i es el número de electrones de valencia, N_{Ni} es el número de electrones no-compartidos y N_{Ei} es el número de electrones que participan en los enlaces del átomo i .

Para cualquier átomo i se puede escribir

$$N_{Ei} = N_{\sigma i} + N_{\pi i} \quad (9)$$

donde $N_{\sigma i}$ representa a los electrones sigma y $N_{\pi i}$ los electrones pi del átomo i .

De las ecuaciones 8 y 9 se puede determinar la cantidad de electrones pi relacionada con el átomo i

$$N_{\pi i} = 2(V_i - N_{Ni} - CF_i) - N_{\sigma i} \quad (10)$$

La estructura de Lewis más aceptable debería tener una carga formal nula sobre todos los átomos. Esto se puede cumplir en moléculas cuyo átomo central está más allá del segundo periodo.

En algunas moléculas, cuyo átomo central se encuentra en el segundo periodo, la fórmula más aceptable tiene cargas formales mínimas -1 y $+1$, como por ejemplo en O_3 , CO o HNO_3 . En el caso que las cargas formales tengan diferentes magnitudes, habrá que preferir la fórmula en que cada átomo, distinto al hidrógeno, haya alcanzado un octeto y que la carga formal negativa se encuentre sobre el átomo más electronegativo.

No obstante, en aquellos casos donde las cargas formales no son óptimas, cabe la posibilidad de intentar un nuevo esqueleto molecular permutando un par de átomos. Si la nueva ordenación da origen a cargas formales más bajas pasa a ser más aceptable.

Etapas para escribir estructuras de Lewis

Basado en el desarrollo anterior es posible diseñar un procedimiento en etapas que permite la escritura de la fórmula más adecuada para un compuesto covalente no-cíclico. Tales etapas son:

1. Determinar el número total de electrones de valencia (V) de una molécula o ion, por adición de los electrones de valencia de cada uno de los átomos participantes. Si se trata de un anión de carga $-q$, agregar q electrones, o bien si se trata de un catión de carga $+q$, restar q electrones a V .

2. Escribir el esqueleto de la molécula de n átomos y seleccionar el átomo central, el que normalmente es el átomo menos electronegativo. En todo caso, una decisión más definitiva sobre el esqueleto de la molécula se logra utilizando el criterio de la carga formal. Luego, unir cada par de átomos enlazados con un guión o un par de puntos, los que corresponden a $2(n - 1)$ electrones sigma (N_{σ}). En moléculas con más de dos átomos, el hidrógeno no puede ser considerado un átomo central. El hidrógeno siempre está ligado al átomo central (h_A) o a otros átomos periféricos (h_X).

3. Determinar el número de electrones no-compartidos del átomo central con la ecuación 6, y asignarlos al átomo A.

4. Completar los octetos de los átomos enlazados e incluirlos como electrones no-compartidos considerando todos los electrones restantes, es decir, $V - 2(n - 1)$ electrones. Cada uno de estos átomos debe alcanzar un octeto, con la excepción de hidrógeno.

5. Determinar las cargas formales, en especial del átomo central.

(a) Si para el átomo central $CF = 0$, entonces la estructura de Lewis del compuesto es la correcta.

Esto ocurre en compuestos donde el átomo central ha completado su octeto (átomo del segundo periodo, especialmente C, N y O) o en compuestos con menos de un octeto (donde Be o B son átomos centrales).

(b) Atomo central, perteneciente al segundo periodo. Si $CF = +1$, y ya ha completado su octeto, la estructura obtenida es la correcta. Si no ha completado su octeto y $CF = +1$ o $+2$, formar enlaces pi (continuar en 6 b).

(c) Átomo central perteneciente a periodos superiores al segundo. Con $CF \geq +1$ y además hay menos de un octeto junto al átomo central, debe considerarse la formación de enlaces pi (regla 6c).

6. Enlaces pi.

(a) El átomo central pertenece al segundo periodo (especialmente C, N y O), se puede determinar N_{π} con la ecuación 7. En el caso que $N_{\pi} = 0$, el átomo central ha completado su octeto sin necesidad de formar enlaces pi.

(b) El átomo central pertenece al segundo periodo y no ha completado su octeto. Si $CF = +1$ transferir dos electrones no-compartidos desde un átomo X y generar un doble enlace con A ($A = X$). Si $CF = +2$, transferir cuatro electrones desde un átomo X enlazado con A y generar un enlace triple ($A = X$), o bien, transferir los electrones desde dos átomos X vecinos y formar dos dobles enlaces ($X = A = X$).

(c) Si el átomo central pertenece a periodos superiores al segundo, constatar con la ecuación 10 si son posibles los enlaces pi, usando directamente $CF = 0$ Para $N_{\pi} = 2$ o 4 se transfieren los electrones como en la regla anterior.

EJEMPLOS

El procedimiento es ilustrado con los siguientes ejemplos:

Ejemplo A: Monóxido de carbono, CO

Etapa 1: Total de los electrones de valencia,
 $V = 4 + 6 = 10$

Etapa 2: C - O, $n = 2$, $h = 0$ y C es el átomo central.

Etapa 3: Electrones no-compartidos del C (ec. 6),
 $N_{NA} = 10 - 8(2 - 1) = 2$



Etapa 4: Sobre O se ubican los seis electrones restantes como no-compartidos.



Etapa 5: La carga formal (ec. 8) del C es $+1$ y C no está rodeado de un octeto.

Etapa 6: Por transferencia de cuatro electrones desde el oxígeno al carbono se forman dos enlaces pi y ambos átomos completan un octeto. La cantidad de enlaces pi puede ser confirmada con la ec. 7. En la estructura final

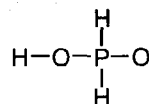


C tiene carga formal -1 . Una estructura con un doble enlace lleva a cargas formales iguales a cero, pero el carbono no alcanzaría el octeto.

Ejemplo B: Ácido hipofosforoso, H_3PO_2

Etapa 1: $V = 3 + 5 + 12 = 20$

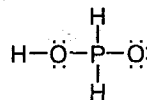
Etapa 2: $n = 6$, $h_A = 2$, $h_X = 1$ y $N_{\sigma} = 10$



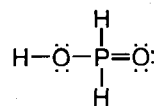
Etapa 3: Electrones no-compartidos del P:

$$N_{NA} = 20 - 8(6 - 1) + 6 \times 2 + 8 \times 1 = 0$$

Etapa 4: Los 10 electrones restantes deben ser insertados como electrones no-compartidos sobre los átomos de oxígeno



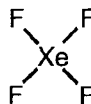
Etapa 5: La fórmula anterior tiene $CF = +1$ sobre P. Ya que P puede aceptar más de ocho electrones, formando un enlace pi el P reduce su carga formal a cero, resultando



Ejemplo C: Tetrafluoruro de xenón, XeF_4

Etapa 1: $V = 8 + 4 \times 7 = 36$ electrones

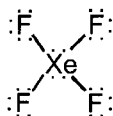
Etapa 2: $n = 5$, $h = 0$, $N_{\sigma} = 8$ y xenón es el átomo central



Etapa 3: Electrones no-compartidos de Xe (ec. 6),
 $NA = 36 - 8(5 - 1) = 4$ electrones que son
 ubicados en Xe.

Etapa 4: Sobre los átomos de flúor se colocan los
 electrones restantes,

$$V - 2(n - 1) - N_{NA} = 24$$



Etapa 5: La carga formal sobre Xe es cero y por lo
 tanto la estructura anterior es la más adecuada.

Conclusiones

En el presente trabajo se desarrollan algunos algoritmos que pueden ayudar a facilitar la escritura de moléculas no-cíclicas del tipo AX_R o $AX_R H_A H_X$ bajo la condición inicial que en un enlace covalente simple interviene sólo un par de electrones. El método ha sido probado en variados compuestos de elementos representativos como: NO, NO₂, BF₃, SO₂, HClO₂, POCl₃, ClO₄⁻, XeF₂, HN₃, IF₅ or IF₂O₂⁻.

Un aspecto discutible es la utilización de la carga formal como un medio para decidir la presencia de enlaces múltiples. Específicamente, en BF₃ el método propuesto conduce a una estructura con tres enlaces simples. Sin embargo, existen algunas evidencias de formación de estructuras resonantes con un enlace pi B-F (Cotton, 1988) lo que obliga a suponer una carga formal -1 sobre boro y +1 en flúor, hecho sorprendente teniendo en cuenta que flúor es el átomo más electronegativo.

La aplicación a moléculas donde se pueda distinguir más de un átomo central, requiere de modificaciones de la ecuación 4, bajo condiciones que hacen más complejo el procedimiento. Un uso extensivo de este método a nivel de cursos de Química Básica no es recomendable, por estar sujeto a algunas fórmulas de difícil memorización. Por tal motivo se propone sólo como una alternativa o un método de

prueba para aquellos casos donde existan dudas en la escritura de fórmulas de Lewis.

Referencias

- Ahmad, W.Y., Omar, S., Drawing Lewis Structures: A Step-by-Step Approach, *J. Chem. Educ.*, **69**, 791, 1992.
- Al-Mousawi S. M., Molecular Shape Prediction and the Lone-Pair Electrons on the Central Atom, *J. Chem. Educ.* **67**, 8611, 1990.
- Carroll, J.A., Drawing Lewis Structures without Anticipating Octets, *J. Chem. Educ.*, **63**, 29, 1986.
- Clark T.J., Another Procedure for Writing Lewis Structures, *J. Chem. Educ.*, **61**, 100, 1984.
- Cotton F.A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 5^a ed., p. 163, 1990.
- Garritz A., Rincón, C., Valencia y número de oxidación. Corolario para docentes, *Educ. quím.*, **8**, 130, 1997.
- Gillespie, R.J., Nyholm, R.S., Inorganic Stereochemistry, *Quarter Rev.*, **X14**, 339, 1957.
- Gillespie, R.J., The Valence-Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) theory or Directed Valency, *J. Chem. Educ.*, **40**, 295, 1963.
- Gillespie, R.J., A defense of the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) model, *J. Chem. Educ.*, **51**, 367, 1974.
- Imkampe, K., An Alternative Procedure to Writing Lewis Structures, *J. Chem. Educ.*, **52**, 429, 1975.
- Lever, A.B.P., Lewis Structures and the Octet Rule, *J. Chem. Educ.*, **49**, 819, 1972.
- Malerich, Ch.J., Lewis Structures for Compounds with Expanded Octets, *J. Chem. Educ.*, **64**, 403, 1987.
- Packer, J.E., Woodgate, S.D., Lewis Structures, Formal Charge and Oxidation Numbers, *J. Chem. Educ.*, **68**, 456, 1991.
- Quílez, J., Teaching a Model for Writing Lewis Structures, *J. Chem. Educ.*, **66**, 457, 1989.
- Zandler, M.E., Talaty, E.R., The 6N+2 Rule for Writing Lewis Octet Structures, *J. Chem. Educ.*, **61**, 124, 1984.