

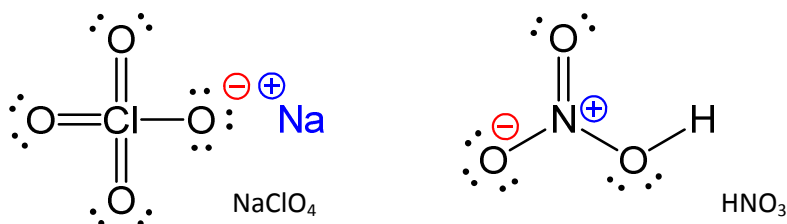
Elaborado por:

Armando Marín B.

Jesus Gracia M.

Laura Gasque S.

Estructuras de Lewis



Una estructura de Lewis no es más que un modelo con el cual se pretende ilustrar la distribución más plausible o probable de los electrones de valencia. Las estructuras de Lewis se generan con la idea de conseguir que todos los átomos involucrados cumplan la regla del octeto, (donde todos los átomos involucrados tengan al menos ocho electrones de valencia en su entorno). Debido a que tanto los elementos de transición como los de transición interna (bloques d y f) en general no obedecen esta regla, el método que en este documento se describe no es útil para generar las estructuras de Lewis de los compuestos de esos elementos.

Cuando generamos una estructura de Lewis lo hacemos a partir de una fórmula mínima, por lo que el método que a continuación se describe funciona para proponer estructuras de especies inorgánicas sencillas, (como NO_3^- , PCl_3 , SF_4 etc.). Por su gran variedad isomérica, no es posible proponer una estructura de Lewis de un compuesto orgánico basándose únicamente en la fórmula mínima, tenemos que conocer el nombre de la sustancia para poder proponer su estructura, (por ejemplo la fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ corresponde tanto etanol como el dimetil éter). En este documento no se abordan las estructuras de Lewis de compuestos orgánicos.

Probablemente recordaras dos estructuras que aparecen en casi todos los libros de química, estas son las de H_2O y la de NaCl :



Este par de estructuras ilustran algunas reglas importantes:

- el hidrógeno nunca completa 8 electrones, tan solo se rodea de 2.
- Si la interacción entre dos átomos es principalmente covalente entonces un guión o línea (—) que une a los símbolos representa al par de electrones involucrados en el enlace.
- Los pares de electrones no compartidos suelen representarse empleando dos puntos (••) aunque también pueden representarse con una raya (—).

- Cuando la interacción entre dos especies es predominantemente iónica no se dibuja un guión entre ellos. Tomando en cuenta estas dos reglas la representación de NaCl puede ser:



En el caso del ión Na^+ , observa que no representamos electrones de valencia en su entorno, pues ya ha perdido el único electrón de valencia que poseía. Esta regla te será muy útil al representar sales iónicas poliatómicas. (p. ej. Na_2SO_4).

Al representar especies como Na_2SO_4 , NaHSO_4 ó H_2SO_4 es mucho más sencillo llegar a la representación correcta si PRIMERO representamos correctamente al anión SO_4^{2-} y a este agregamos los cationes: H^+ , Na^+ o K^+ según sea necesario, (esta recomendación se aplica para todos los oxoaniones, no solo para el ión sulfato).

Para proponer una estructura de Lewis puedes emplear el siguiente procedimiento (ilustraremos el método usando las siguientes especies: NO_2^+ , SF_4 , PO_4^{3-} y SOCl_2).

- 1) El primer paso es saber cuántos electrones de valencia tenemos que distribuir en total. Recuerda que, en el caso de los elementos representativos, (bloques S y P) el número de electrones de valencia coincide con el número ROMANO de la familia (por ejemplo: P familia 15 o VA: participa con 5 electrones de valencia). Así para la especie SOCl_2 , debemos distribuir un total de 26 electrones (6 que aporta el átomo de azufre + 6 que aporta el oxígeno + (7x2) que aportan los átomos de cloro)
- 2) Si la especie a representar es un anión, debe además adicionarse un número de electrones igual a la carga de ion (por ejemplo en el PO_4^{3-} deben añadirse 3 electrones: $(1 \times 5) + (4 \times 6) + 3 = 32$ electrones totales). Si la especie a representar es un catión hay que restar tantos electrones como cargas positivas tenga el ion (por ejemplo NO_2^+ debe restarse 1 electrón: $(1 \times 5) + (2 \times 6) - 1 = 16$ electrones totales).

especie	SOCl_2	PO_4^{3-}	SF_4	NO_2^+
Electrones totales	$6+6+(2 \times 7) = 26$	$5 + (4 \times 6) + 3 = 32$	$6 + (4 \times 7) = 34$	$5 + (2 \times 6) - 1 = 16$

- 3) De entre todos los elementos del bloque "p" presentes en la fórmula mínima, selecciona al menos electronegativo como el átomo central. Enlaza a los elementos restantes, cada enlace que dibujes consume 2 electrones, hay que llevar la cuenta de los electrones remanentes. (Nota: al proponer los enlaces es importante recordar la regla del enlace iónico mencionada anteriormente)

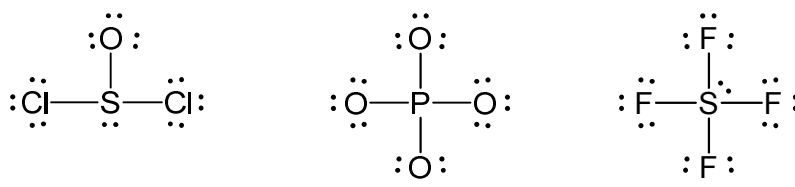
especie	SOCl ₂	PO ₄ ³⁻	SF ₄	NO ₂ ⁺
Electrones totales	6+6+ (2x7) = 26	5 + (4x6) + 3= 32	6 + (4x7) = 34	5+ (2x6)-1 = 16
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\text{O}-\text{N}-\text{O}$
Electrones restantes	26 – 6 = 20	32 – 8 = 24	34 – 8 = 26	16 – 4 = 12

- 4) Cada elemento debe estar rodeado de 8 electrones. Una vez dibujado el esqueleto básico, evaluamos cuantos electrones requiere cada átomo para completar el octeto, y comparamos el total de electrones que hacen falta con los electrones restantes.

especie	SOCl ₂	PO ₄ ³⁻	SF ₄	NO ₂ ⁺
Electrones totales	6+6+(2x7) = 26	5 + (4x6) + 3= 32	6 + (4x7) = 34	5+ (2x6)-1 = 16
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\text{O}-\text{N}-\text{O}$
Electrones Restantes	26 – 6 = 20	32 – 8 = 24	34 – 8 = 26	16 – 4 = 12
Electrones requeridos	2 Cl (6e) = 12 S (2e) = 2 O (6e) = 6 Total = 20	4O (6e) = 24 P (0e) = 0 Total = 24	4F (6e) = 24 S (0e) = 0 Total = 24	2O (6e) = 12 N (4e) = 4 Total = 16

- 5) En el caso de SOCl_2 y PO_4^{3-} el número de electrones requeridos coincide con el de electrones disponibles (restantes) por lo que simplemente los añadimos según se requiera. En el caso de SF_4 , después de añadir 6 electrones a cada átomo de flúor, aun tendremos 2 electrones sobrantes (hay mas electrones disponibles que los que se requieren para completar el octeto de todos los átomos). Cuando esto sucede y el átomo central es un elemento del tercer período (o mayor), los electrones restantes se adicionan al átomo central. Esto implica que este elemento no cumple la regla de los 8 electrones pues expande el octeto. Esto es frecuente en muchos compuestos de elementos pesados tales como IF_3 , IF_5 , PF_6^- , XeF_4 etc.

Las estructuras de Lewis resultantes para SOCl_2 , PO_4^{3-} y SF_4 son:



- 6) Observa como en el caso de NO_2^+ , se requieren 16 electrones pero sólo hay 12 electrones disponibles. Cuando esto sucede recurrimos a la formación de dobles enlaces, (recuerda que cada enlace consume dos electrones). Con frecuencia, como en este caso, es necesario proponer más de un doble enlace a fin de conseguir que el número de electrones disponibles coincida con el número de electrones requeridos:

O—N—O	O=N—O	O=N=O
electrones disponibles: 12 electrones requeridos : 16	electrones disponibles: 10 electrones requeridos : 12	electrones disponibles: 8 electrones requeridos : 8

La estructura de Lewis propuesta para NO_2^+ es: $\ddot{\text{O}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}$

Claramente también podríamos proponer la siguiente estructura: $:\text{O}\equiv\text{N—}\ddot{\text{O}}:$

La cual cumple con la regla del octeto, sin embargo, una estructura más simétrica es más probable que sea correcta que una asimétrica.

Las estructuras generadas hasta este punto pueden o no ser correctas. Una forma de verificarlo es a través del análisis de CARGAS FORMALES:

El análisis de cargas formales tiene por objeto contar los electrones de valencia que posee cada átomo comparándolo con los que debería tener. Para ello suponemos que todos los enlaces formados son 100% covalentes, en donde cada átomo aporta 1 electrón al enlace:



Por lo tanto, al contar los electrones que pertenecen a cada átomo, solo contamos 1 electrón por cada enlace formado y pero 2 electrones por cada par no compartido.

Al comparar el número de electrones que efectivamente pertenecen a cada átomo con los electrones de valencia que le corresponden (los que asignamos a un átomo neutro) puede ocurrir una de las siguientes tres situaciones:

- El número de electrones alrededor del átomo es mayor que el número de electrones de valencia. Podemos decir entonces que alrededor de ese átomo hay un exceso de electrones, por lo que se le asignará una carga formal negativa igual al número de electrones en exceso.
- El número de electrones alrededor del átomo es menor que el número de electrones de valencia. En este caso, alrededor de ese átomo hay una deficiencia de electrones, por lo que se le asignará una carga formal positiva igual al número de electrones faltantes.
- El número de electrones alrededor del átomo es igual al el número de electrones de valencia. En este caso la carga formal es igual a cero (no hay exceso ni defecto de electrones).

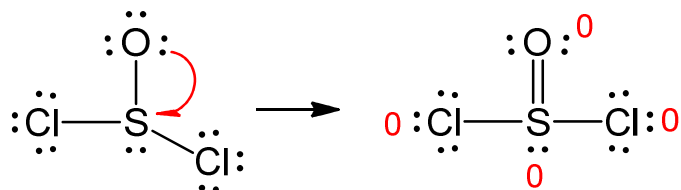
(Tip: Carga formal = electrones de valencia – electrones asignados)

El análisis de cargas formales para NO_2^+ , SF_4 , PO_4^{3-} y SOCl_2 arroja los siguientes resultados

Especie	SOCl_2	NO_2^+	PO_4^{3-}	SF_4
Estructura de Lewis	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{P}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$
Número de electrones alrededor de cada átomo	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^4 \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^6 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{P}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{F}}\text{:}^7 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^7 \end{array}$
Carga Formal asignada	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^{-1} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^0 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^{+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^{+1} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^0 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^{-1} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{P}\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}^{-1} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^0 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{---}\text{S}\text{---}\ddot{\text{F}}\text{:}^0 \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^0 \end{array}$
Suma de cargas En la especie	0	+1	-3	0

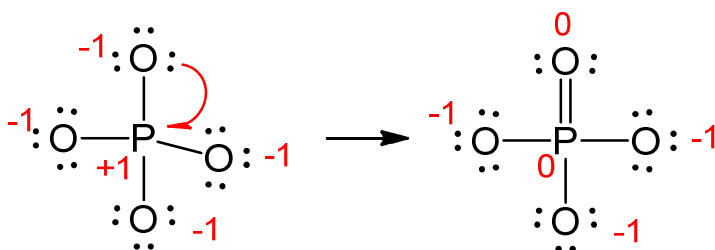
Si las cargas formales fueron correctamente asignadas, la suma de estas debe ser igual a la carga de la especie que se intenta describir (observa el último renglón de la tabla anterior).

En la estructura propuesta para el SOCl_2 podemos observar que, con la distribución electrónica propuesta, el átomo de oxígeno presenta un exceso de electrones mientras que el azufre tiene una deficiencia. Es poco probable que esta estructura sea correcta pues los electrones (en exceso) del oxígeno se sentirían atraídos por la carga positiva en el azufre. Una forma de representar esto es proponiendo la formación de un enlace adicional entre éstos átomos:

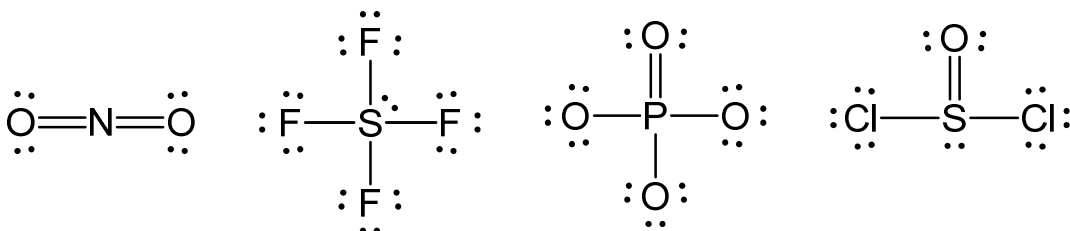


Nota que con la nueva distribución se disminuyen las cargas formales en ambos átomos. Este procedimiento podemos efectuarlo siempre que existan átomos con carga negativa contiguos a un átomo con carga positiva y podemos repetirlo cuantas veces sea necesario (esto sucede con iones como SO_4^{2-} y ClO_4^-). En la estructura anterior puedes observar que ahora alrededor del azufre hay 4 pares electrónicos de enlace y un par no enlazante por lo que alrededor de este átomo podemos contar un total de 10 electrones. Como se mencionó con anterioridad, si el átomo central es del tercer período (o mayor), existe la posibilidad de plantear estructuras en donde el átomo central viole la regla del octeto. (En el caso del ión NO_3^- no es posible plantear la reducción de cargas formales pues el átomo central DEBE cumplir la regla del octeto pues pertenece al segundo período).

Para el ión fosfato también es posible plantear la minimización de cargas usando el procedimiento descrito anteriormente:

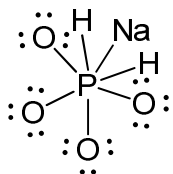


Así las estructuras de Lewis para las especies NO_2^+ , SF_4 , PO_4^{3-} y SOCl_2 son:



En ellas, la suma de las cargas formales es igual a la carga de la especie, no existen cargas positivas contiguas a cargas negativas y todos los átomos presentan al menos 8 electrones en su entorno.

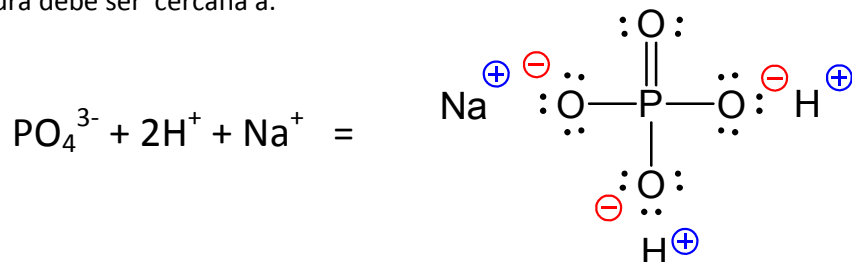
Plantear estructuras de Lewis para sustancias como Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , NaH_2PO_4 y H_3PO_4 , puede parecer imposible pues son demasiados átomos. Con frecuencia se comete el error de intentar adicionar todo a la vez al átomo central por lo que se terminan proponiendo estructuras como:



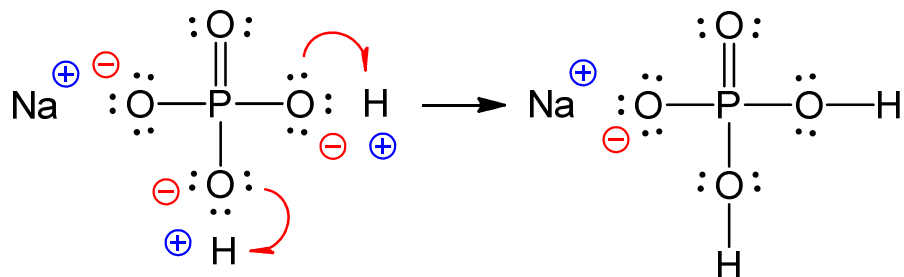
Al enfrentar problemas como el anterior es mucho más fácil plantear primero la estructura del anión para posteriormente adicionarle los cationes correspondientes:

- Na_3PO_4 , (32 electrones totales) = $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Na}^+$.
- K_2HPO_4 , (32 electrones totales) = $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ + 2\text{Na}^+$.
- NaH_2PO_4 , (32 electrones totales) = $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+$.
- H_3PO_4 , (32 electrones totales) = $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$.

Al plantear correctamente la estructura del anión PO_4^{3-} , del análisis de cargas formales, podemos saber en donde están localizadas las cargas negativas en este anión, por lo que al considerar la interacción con cationes como H^+ o Na^+ estos deben estar tan cerca como sea posible de la(s) carga(s) negativa(s). Usando como ejemplo al NaH_2PO_4 , podemos proponer en primera instancia que la estructura debe ser cercana a:

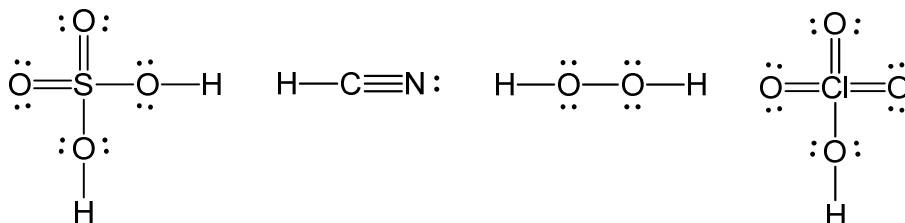


Como mencionamos al principio del documento, cuando la interacción entre dos especies es predominantemente iónica no se dibuja un guión entre ellos, (lo cual ocurre entre el ion Na^+ y el O^{-1}). Sin embargo en el caso de la interacción del ion H^+ y el O^{-1} , podemos considerar que esta tiene un importante carácter covalente por lo que podemos usar el método de minimización de cargas y compartir uno de los pares de electrones del O^{-1} con el ion H^+ :



Usando este método quizá encuentres sencillo plantear las estructuras de:

H_2SO_4 a partir de $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, HCN a partir de $\text{H}^+ + \text{CN}^-$, H_2O_2 a partir de $2\text{H}^+ + \text{O}_2^{2-}$ y HClO_4 a partir de $\text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$. Intenta seguir el método y compara tus resultados con las siguientes estructuras:



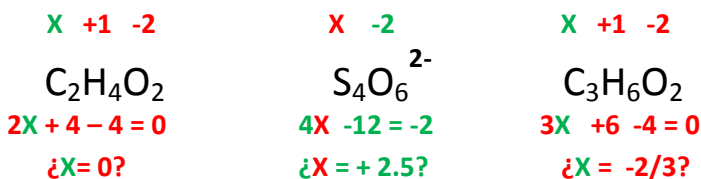
Las estructuras de Lewis (cuando se plantean correctamente) pueden darte mucha información: Con ellas podemos por ejemplo, localizar los sitios más reactivos (en donde hay exceso o defecto de electrones) ó predecir la forma de una molécula (empleando el modelo de repulsión de pares electrónicos de valencia).

Adicionalmente las estructuras de Lewis pueden ayudarnos a asignar los estados de oxidación de cada uno de los átomos en una molécula o ión. Esto puede ser de particular utilidad en sustancias que presentan átomos de un mismo elemento en distintos estados de oxidación (lo cual sucede en casi todos los compuestos orgánicos).

Con frecuencia solemos calcular los estados de oxidación a partir de fórmulas mínimas, en donde siempre asignamos al átomo de oxígeno un estado de oxidación -2, (salvo en los peróxidos) y al hidrógeno y los metales alcalinos +1 (salvo en los hidruros). El estado de oxidación de los demás elementos suele calcularse por diferencia:



Sin embargo cuando nos enfrentamos a sustancias como el ácido acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, al anión tetratiónato $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ o al ácido propiónico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, al calcular los estados de oxidación nos encontramos con sorpresas:



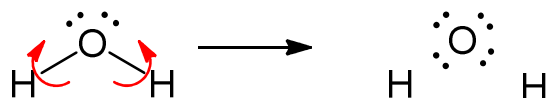
Es importante mencionar que cuando se calculan los estados de oxidación a partir de fórmulas mínimas, lo que se obtiene es el promedio de los estados de oxidación de cada elemento. Sin embargo cuando se calculan los estados de oxidación empleando las estructuras de Lewis podemos obtener los estados de oxidación para cada átomo.

Cabe mencionar que los estados de oxidación representan la carga que cada átomo tendría si se considera que todos los enlaces formados son iónicos. Es por esto que al oxígeno siempre se le asigna estado de oxidación de -2 pues después del flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. ¿Qué estado de oxidación debe asignarse al oxígeno en el compuesto OF_2 ? ¡+2!

A partir de las estructuras de Lewis podemos calcular los estados de oxidación simplemente asignando el par de electrones que dos átomos comparten al átomo más electronegativo. Si dos átomos del mismo elemento se encuentran enlazados, a cada átomo le corresponderá un electrón del enlace (en ese caso la diferencia de electronegatividad es de cero por lo que el enlace no puede considerarse como iónico).

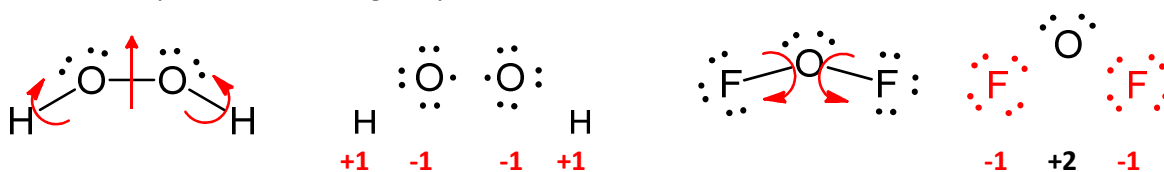
Una vez que se han repartido todos los electrones de los enlaces, el estado de oxidación se calcula de la misma forma en que lo hicimos anteriormente con la carga formal: comprando los electrones alrededor de cada átomo con los electrones de valencia que debía poseer. Si a un átomo le sobran electrones se le asignará un estado de oxidación negativo cuyo valor es igual al número de electrones “sobrantes”, mientras que si le “faltan” electrones el estado de oxidación será positivo.

En el caso del agua:



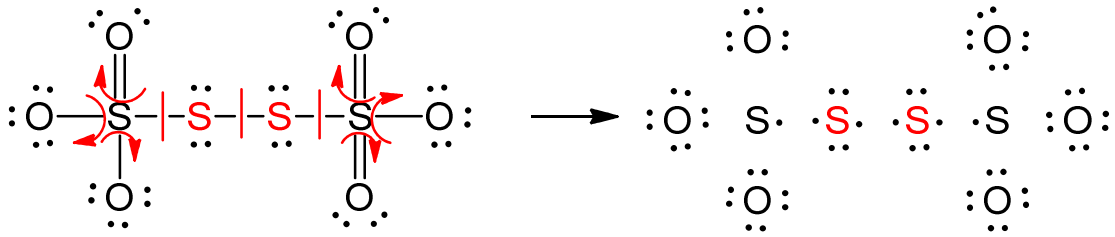
Después de reorganizar “iónicamente” todos los electrones, alrededor del oxígeno hay $8e^-$, (sobran $2e^-$ en relación a los $6e^-$ valencia que le corresponden) mientras que alrededor de los átomos de hidrógeno no hay electrones (les hace falta $1e^-$ a cada uno). Es por esto que asignamos los estados de oxidación en este caso como -2 (para el Oxígeno) y $+1$ (para los átomos de Hidrógeno).

En el caso del peróxido de hidrógeno y del OF_2 :



En el caso del peróxido, debido a que la diferencia de electronegatividad de los átomos que participan en el enlace $\text{O}-\text{O}$ es de cero, del par de electrones del enlace asignamos un electrón a cada uno de estos átomos por lo que alrededor de cada átomo de oxígeno podemos contar 7 electrones (1 electrón de más), por lo que el estado de oxidación que le corresponde es -1 . En el caso de OF_2 , el átomo de oxígeno queda con tan solo cuatro electrones por lo que se le asigna un estado de oxidación de $+2$.

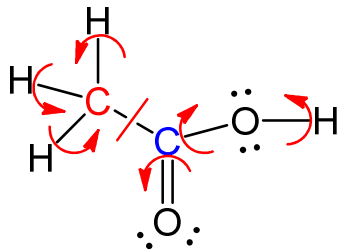
Al efectuar este mismo análisis con el anión tetrarionato:



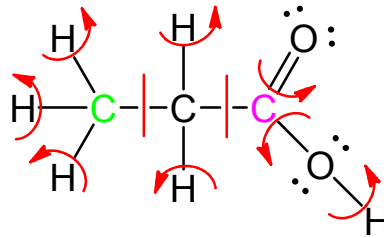
O = 8 electrones: E. de Ox. = -2 **S** = 6 electrones: E.de Ox. = 0 **S** = 1 electrón: E. de Ox. = +5

Como en el anión tetrationato ($S_2O_6^{2-}$) hay dos átomos de azufre con estado de oxidación +5 y 2 átomos de azufre con estado de oxidación cero, en promedio el estado de oxidación para este elemento es de +2.5, que coincide con el calculado anteriormente.

En el caso del ácido acético $C_2H_4O_2$ y el ácido propiónico $C_2H_6O_2$, a partir de sus estructuras de Lewis podemos calcular los siguientes estados de oxidación:



C: -3 ($7e^-$), **C**: +3 ($1e^-$),
 En promedio C: $(-3 + 3)/2 = 0$
 H: +1 ($0e^-$), O: -2 ($8e^-$)



C: -3 ($7e^-$), **C**: -2 ($6e^-$), **C**: +3 ($1e^-$)
 En promedio C: $(-3 - 2 + 3)/3 = -2/3$
 H: +1 ($0e^-$), O: -2 ($8e^-$)

Nota como el promedio de los estados de oxidación del carbono coinciden con los calculados anteriormente.