

## 1

# La química en el siglo XIX

*Así como de los viejos campos ve el hombre  
—año tras año— venir el trigo, del mismo modo,  
de los viejos libros viene toda esta nueva  
ciencia para que el hombre aprenda.*

CHAUCER

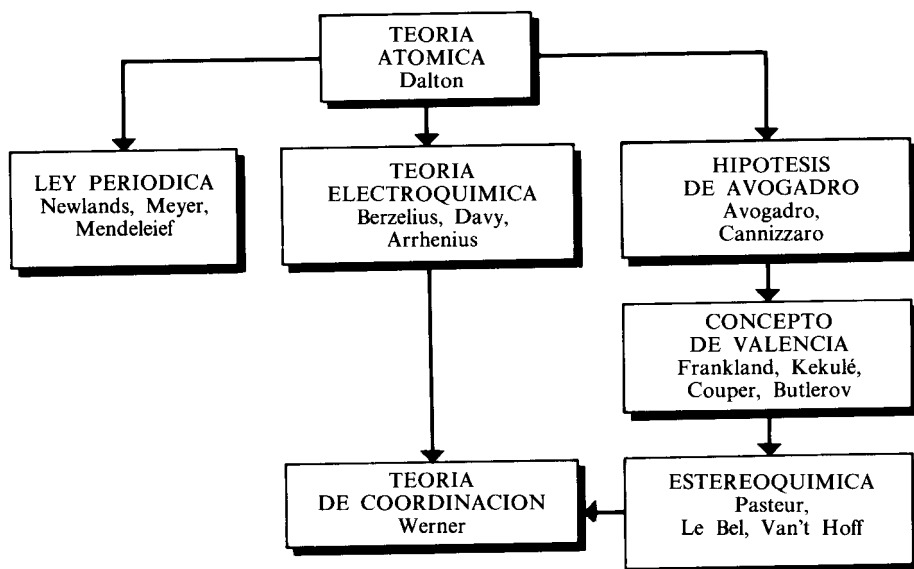


Figura 1.1

## 1.1 INTRODUCCION

Aunque podría pensarse, por el título de este libro, que el punto de partida lógico del texto es el advenimiento de la teoría cuántica, no es posible negar la gran influencia e importancia que tuvieron los desarrollos experimentales y teóricos llevados a cabo durante el siglo pasado sobre la teoría moderna de la estructura de átomos y moléculas.

**El gran éxito de la teoría cuántica —aplicada al estudio de sistemas de interés químico— ha consistido en reproducir y entender, de una manera fundamental, múltiples hechos que ya eran conocidos previamente.**

Por consiguiente, pensamos que presentar escuetamente la teoría cuántica moderna y sus aplicaciones en la química, no tiene sentido ni justificación, si no se le rodea de los antecedentes que hacen patente la importancia de sus resultados a través de las interrogantes que logra responder. A esto se debe la presencia de este primer capítulo.

Hemos incluido aquí dos secciones. La primera relata cómo, a partir de la teoría atómica de Dalton, se fue levantando, durante el siglo pasado, el edificio de la química y la forma en que fueron cambiando las ideas existentes sobre la naturaleza del enlace químico, la valencia y la estructura molecular, temas que se tratarán en los siguientes capítulos a la luz de nuevas teorías y evidencias que se presentaron en el presente siglo.

En la segunda sección describimos la manera en que fueron halladas las correlaciones periódicas entre las propiedades de los elementos y sus compuestos. La ley periódica, además de demostrar la ausencia de varios elementos no descubiertos aún, fue trascendental para construir los primeros modelos cuánticos del átomo, lo cual se estudia en el capítulo 3, así como para validar los resultados de la mecánica cuántica, según se examina en los capítulos 6 a 9.

## 1.2 BREVE RESEÑA HISTORICA DE LA QUIMICA EN EL SIGLO XIX

En el siglo XIX tienen lugar los famosos debates de atomistas contra antiatomistas, de los cuales saldrían victoriosos los primeros. La mayoría de los historiadores y filósofos de la ciencia estarían hoy de acuerdo con el impacto que dichos debates tuvieron en la evolución progresiva de nuestro conocimiento y sistematización de la naturaleza.

En esta sección empezamos por presentar la teoría atómica de Dalton y las repercusiones que tuvo en el entendimiento sistemático de las reacciones químicas, lo que fue empleado, a su vez, como argumento en favor de la misma teoría atómica. En general, en el siglo pasado los átomos eran considerados por los físicos como partículas inelásticas o puntos inerciales. Por su parte, los

químicos se adhirieron a la hipótesis de Dalton que los postulaba como componentes esenciales de los elementos. Muchos científicos destacados consideraban que la hipótesis atómica era una hipótesis indiferente, es decir, no verificable. Se pensaba que el término «átomo» era un concepto útil que representaba, idealmente, a una unidad de reacción química, pero se negaba su existencia como verdadera partícula material.

Fue necesario que transcurriera todo un siglo para que la hipótesis atómica fuese totalmente aceptada, lo cual ocurrió, parece ser, en la Conferencia Solvay, de 1911.

**Para ese entonces, la teoría atómica unificaba adecuadamente una gran diversidad de fenómenos: las leyes estequiométricas, las reacciones de sustitución, la valencia química y la estereoquímica; la difusión, la ley de Raoult, la teoría iónica de Arrhenius y la presión osmótica; la teoría cinética de los gases, el movimiento browniano y las microfluctuaciones; la teoría cuántica y la radiación del cuerpo negro; los rayos catódicos, los rayos X, la ionización de los gases y los rayos positivos; la radiactividad y, por supuesto, la interpretación probabilística de la segunda ley de la termodinámica.**

En esta sección nos abocaremos a describir los primeros fenómenos descritos anteriormente; muchos más serán tratados a lo largo del texto.

### 1.2.1 La teoría atómica de Dalton

Los conceptos de átomo y molécula introducidos por John Dalton (1766-1844) en 1808 y Amadeo Avogadro (1776-1856) en 1811, marcan los inicios del desarrollo de la química en el siglo XIX. En esta época, el pensamiento científico estaba dominado por las ideas de Isaac Newton, y en la química brillaba el nombre de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1789), quien, después de realizar minuciosos experimentos sobre combustión y fermentación, señaló:

*«...nada se crea en las operaciones del arte o de la naturaleza, y puede admitirse como axioma que en toda operación existe la misma cantidad de materia antes y después de la operación.»*

Este descubrimiento dio lugar a la *ley de la conservación de la materia*<sup>1</sup>, piedra angular sobre la que descansa el desarrollo ulterior de la química.

Además del enunciado de Lavoisier, Dalton conocía los trabajos que sobre los gases habían desarrollado Joseph Priestley (1733-1804) y Henry Cavendish (1731-1810), así como las primeras ideas sobre la combinación química, las

<sup>1</sup> El nombre de Lavoisier se debe asociar, también, con la publicación de la primera revista de química —la cual perdura hasta nuestros días—, *Annales de Chimie*, impresa por vez primera en abril de 1789. En ella se encuentran muchos trabajos importantes reportados a lo largo del desarrollo de esta ciencia.



JOHN DALTON (1766-1844),  
(Cortesía de Photo Science Museum,  
Londres.)

cuales fueron expuestas por Joseph L. Proust (1754-1826) y Jeremias B. Richter (1762-1807).





















Dalton<sup>2</sup>, quien en ese entonces era profesor particular de matemáticas y filosofía en Manchester, estaba interesado en la meteorología y la composición de la atmósfera, e intentaba explicar las diferencias de solubilidad de varios gases en el agua, lo que lo lleva a postular su *teoría atómica*, la cual aplicó por vez primera para tratar de resolver dicho problema. Las ideas básicas de su teoría aparecieron en dos trabajos, en 1808 y en 1810, y pueden resumirse como sigue:

- a) La materia se compone de partículas, muy pequeñas para ser vistas, llamadas átomos.
- b) Los átomos de un elemento son idénticos en todas sus propiedades, incluyendo el peso.
- c) Diferentes elementos están hechos a partir de diferentes átomos.
- d) Los compuestos químicos se forman de la combinación de átomos de dos o más elementos, en un *átomo compuesto*<sup>3</sup>.
- e) Los átomos son indivisibles y conservan sus características durante las reacciones químicas.
- f) En cualquier reacción química, los átomos se combinan en proporciones numéricas simples. Por ejemplo, un átomo de A se combina con un átomo de B, dos átomos de A con tres de B, y así sucesivamente.

<sup>2</sup> Dalton padecía el defecto genético de confundir el color rojo con el verde, que descubrió en sí mismo, y vino a conocerse posteriormente como *daltonismo*.

<sup>3</sup> Lo que actualmente nosotros llamamos *moléculas*.

**Ejemplo 1.1** Dalton empleó diferentes símbolos para representar los átomos de los elementos. Por ejemplo, tenemos:

ELEMENTS			
	Hydrogen. $\frac{1}{1}$		Strontian $\frac{86}{46}$
	Azote $\frac{5}{5}$		Barytes $\frac{68}{68}$
	Carbon $\frac{5}{5}$		Iron $\frac{56}{56}$
	Oxygen $\frac{7}{7}$		Zinc $\frac{56}{56}$
	Phosphorus $\frac{9}{9}$		Copper $\frac{56}{56}$
	Sulphur $\frac{13}{13}$		Lead $\frac{90}{90}$
	Magnesia $\frac{20}{20}$		Silver $\frac{190}{190}$
	Lime $\frac{24}{24}$		Gold $\frac{190}{190}$
	Soda $\frac{28}{28}$		Platina $\frac{190}{190}$
	Potash $\frac{42}{42}$		Mercury $\frac{167}{167}$

*(British Crown Copyright, Science Museum, Londres.)*

¿Cuáles fueron las representaciones de Dalton para el agua, amoníaco y monóxido de carbono?

**Solución** Dalton pensaba en las siguientes representaciones para las moléculas mencionadas:



El hecho de tener un átomo de hidrógeno en el agua y el amoníaco correspondía a la idea, expresada anteriormente, de que los átomos debían combinarse en la relación más simple que fuera posible.

**PROBLEMA 1.1** ¿Qué evidencia experimental puede demostrar lo incorrecto de la formulación de Dalton para el agua?

**PROBLEMA 1.2** A partir de sus conocimientos sobre estructura atómica, identifique algunos de los conceptos equivocados en la teoría de Dalton.

No obstante que la teoría de Dalton era errónea en varios aspectos, ofreció a los científicos de su época cierto número de conceptos nuevos e importantes,

de manera que gran parte del progreso de la química en el siglo XIX se debió a la expansión de sus ideas. Por supuesto, la aceptación del modelo de Dalton en cuanto a la existencia de los átomos no fue inmediata. Por el contrario, muchos científicos se resistieron a la idea de aceptar la existencia de dichas partículas y, a lo largo de muchos años, habrían de sucederse multitud de debates a este respecto.

En 1808, Joseph L. Gay-Lussac (1778-1850) estableció por segunda vez el hecho (previamente observado por Cavendish) de que el hidrógeno y el oxígeno formaban agua en la *relación volumétrica 2:1*. Después de estudiar con todo detalle relaciones similares para otros gases, Gay Lussac concluyó:

*«Me parece que los gases se combinan siempre en la relación más simple cuando interactúan entre sí, siendo éstas las relaciones de 1:1, 1:2 y 1:3.»*

Como ejemplos del descubrimiento de Gay-Lussac tenemos:

1 volumen de nitrógeno + 3 volúmenes de hidrógeno = 2 volúmenes de amoníaco

2 volúmenes de hidrógeno + 1 volumen de oxígeno = 2 volúmenes de agua

1 volumen de nitrógeno + 1 volumen de oxígeno = 1 volumen de monóxido de nitrógeno

1 volumen de hidrógeno + 1 volumen de cloro = 2 volúmenes de cloruro de hidrógeno

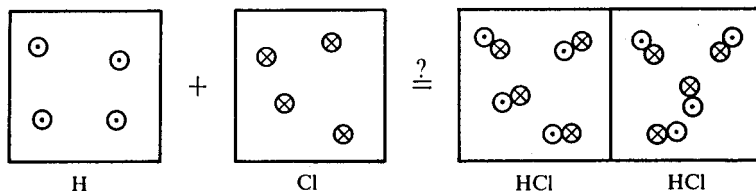
Estos resultados experimentales jamás fueron aceptados por Dalton, quien argumentó que existían errores en las mediciones de Gay-Lussac, pues al repetir él mismo los experimentos, encontró que:

*«...los gases no se unen en medidas iguales o exactas en ningún caso; cuando parecen hacerlo es debido a la inexactitud de nuestros experimentos.»*

Como hoy sabemos, el que estaba equivocado era Dalton, precisamente por sus propios errores experimentales.

**Ejemplo 1.2** ¿De qué manera la *ley de los volúmenes de combinación* enunciada por Gay-Lussac se opone a la teoría de Dalton?

*Solución* Pensemos en la formación del cloruro de hidrógeno. Según Gay-Lussac, al añadir un volumen de cloro<sup>4</sup> a uno de hidrógeno se obtienen dos volúmenes de cloruro de hidrógeno. Si representamos con un cuadrado un volumen de gas, tenemos que:



<sup>4</sup> La representación que damos para el cloro es arbitraria. De hecho, Dalton nunca asignó un símbolo a este elemento.



AMADEO AVOGADRO (1776-1856)

Es fácil observar que si Gay-Lussac está en lo correcto, entonces las ideas de Dalton violan el principio de conservación de la materia, pues del lado izquierdo se parte de cuatro átomos de hidrógeno y cuatro de cloro y se obtiene el doble en el lado derecho, al formarse los dos volúmenes de «átomos compuestos» de cloruro de hidrógeno. Es decir, Dalton prediría la formación de un solo volumen de HCl y no dos. ¿Dónde está el error?<sup>5</sup>.

El químico italiano Amadeo Avogadro (1776-1856) resuelve la dificultad que aparece en el ejemplo 2. Avogadro establece la distinción entre lo que llamó *moléculas integrales*, nuestras actuales moléculas (los *átomos compuestos* de Dalton) y *moléculas elementales*, nuestros átomos.

Avogadro supuso que los átomos de un gas podían combinarse entre sí, formando moléculas de dos o más átomos del mismo elemento.

Al reaccionar con otro gas, estas moléculas integrales podrían separarse nuevamente en átomos, formando posteriormente nuevas moléculas integrales compuestas de átomos de diferentes elementos. Según el mismo Avogadro:

*«... la molécula de agua estaría formada por media molécula de oxígeno y por una o, lo que es lo mismo, por dos medias moléculas de hidrógeno.»*

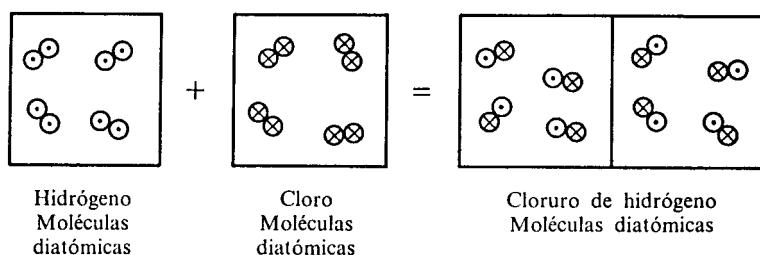
La segunda aportación importante de este científico es la llamada *hipótesis de Avogadro*, según la cual, volúmenes iguales de diferentes gases deben contener el mismo número de moléculas.

<sup>5</sup> Años después se planteó que hidrógeno y cloro forman moléculas diatómicas.

Como puede observarse, en el ejemplo 2 hemos empleado anticipadamente esta consideración.

**Ejemplo 1.3** Empleando la hipótesis de Avogadro y los conceptos de molécula integral y molécula elemental, explique las observaciones experimentales de Gay-Lussac.

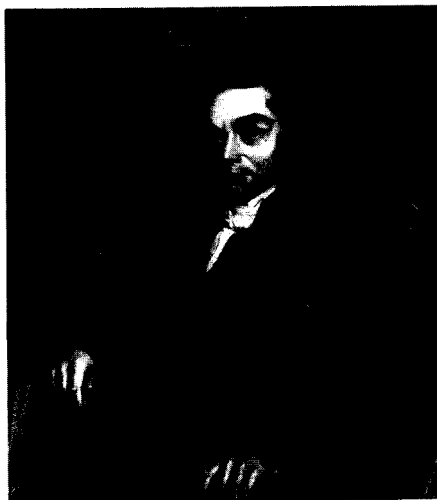
*Solución* Tomando el ejemplo del cloruro de hidrógeno y suponiendo que una *molécula integral* de hidrógeno y una de cloro están formadas por dos *moléculas elementales*, obtenemos el diagrama:







SIR HUMPHRY DAVY (1778-1829).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de Burndy Library, Norwalk,  
 Conn.)



JANS JACOB BERZELIUS (1779-1848).  
 (Edgar Fahs Smith Collection, University  
 of Pennsylvania.)

Berzelius, desde 1802, descubrió que las sales alcalinas se descomponían en ácidos y bases<sup>6</sup> durante la electrólisis. Este hallazgo fue, para él, fundamento de su teoría electroquímica, de 1819, y de su *sistema dualístico* (materia-electricidad). Según Berzelius, la electricidad era el *primun movens* de todos los procesos químicos.

**Los átomos de los diversos elementos eran considerados por él como dipolos eléctricos, con una carga predominantemente positiva o negativa, excepción hecha del hidrógeno, que era neutro.**

PROBLEMA 1.4 Sugiera la razón por la cual Berzelius negaba la posibilidad de existencia de moléculas poliatómicas con átomos del mismo elemento.

De acuerdo con la hipótesis de que los átomos tenían cargas eléctricas, ordenó los elementos en una serie electroquímica, desde el más electropositivo (el potasio) hasta el más electronegativo (el oxígeno entonces) pasando por el hidrógeno. Su sistema dualístico basado en el principio dipolar fue la base de su concepción de las combinaciones químicas.

<sup>6</sup> La clasificación de las diferentes sustancias en ácidos y bases es antiquísima. Sin embargo, en 1664 Robert Boyle (1627-1691) identifica una serie de propiedades generales que poseen los ácidos y las bases, como su sabor o los colores que toman al agregar flores a las soluciones que los contienen.

---

**ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD DE BERZELIUS\***


---

Oxígeno	Carbón	Paladio	Cadmio
Azufre	Antimonio	Mercurio	Zinc
Nitrógeno	Teluro	Plata	Manganeso
Radical muriático	Tántalo	Cobre	Aluminio
Radical fluórico	Titanio	Níquel	Ytrio
Fósforo	Silicio	Cobalto	Berilio
Selenio	Osmio	Bismuto	Magnesio
Arsénico	Hidrógeno	Estaño	Calcio
Molibdeno	Oro	Zirconio	Estroncio
Cromo	Iridio	Plomo	Bario
Tungsteno	Rodio	Cerio	Sodio
Boro	Platino	Uranio	Potasio

\* El átomo más electronegativo es el oxígeno.

---

**Tabla 1.1**

**Ejemplo 1.4** ¿Cómo explicaba Berzelius la formación del sulfato de potasio a partir de sus elementos?

*Solución* La combinación de dos elementos se daría debido a su diferente carga eléctrica y distribución de carga, pero esta unión no necesariamente produciría la neutralización de las cargas. Así, el azufre, electropositivo con respecto al oxígeno, se combinaría con él para formar el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , en el que predominaría la electricidad negativa, es decir, tendría una carga neta negativa. Del mismo modo se combinarían el potasio y el oxígeno, dando el óxido  $\text{K}_2\text{O}$  (el cual escribía Berzelius como KO), conservando éste una carga neta positiva. Finalmente, debido a que los óxidos de potasio y azufre poseían cargas netas opuestas, podrían combinarse para formar el sulfato de potasio.

Berzelius razonaba que un elemento presente en un compuesto podría ser sustituido por otro siempre que tuviera el mismo carácter eléctrico, lo cual podía ser demostrado en gran variedad de experimentos. Pero cuando se quiso aplicar a los compuestos orgánicos, los resultados no fueron halagadores. Por ejemplo, existían reacciones en donde el hidrógeno (neutro) era sustituido por grupos fuertemente negativos, sin que con ello se observasen grandes cambios en las propiedades químicas del compuesto obtenido respecto a aquél con hidrógeno como sustituyente.

**Basándose en estos hechos, Berzelius propuso distinguir los *compuestos químicos orgánicos* (aquellos que sólo pueden ser formados a través de la acción de una fuerza vital), de los *compuestos inorgánicos*, que estarían gobernados por las leyes físicas y químicas de la naturaleza no viviente.**

**PROBLEMA 1.5** ¿Qué experimento realizado por Friedrich Wöhler (1800-1882) cuestionó severamente la idea vitalista de Berzelius en 1828?

**Ejemplo 1.5** En 1814, Berzelius introdujo, por primera vez, la nomenclatura química que se utiliza en la actualidad, mediante la cual se representa a un elemento por la primera letra de su nombre en latín. Asimismo, diseñó la siguiente tabla de pesos atómicos:

NAMO	FORMEL	O = 100	H = 1
Unterschwefl. Säure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$	301.165	48.265
Schweflichte Säure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$	401.165	64.291
Unterschwefelsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$	902.330	144.609
Schwefelsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$	501.165	80.317
Phosphorsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{P}}$	892.310	143.003
Chlorsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$	942.650	151.071
Oxydirte Chlorsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$	1042.650	167.097
Jodsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{J}}$	2037.562	326.543
Kohlensäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}$	276.437	44.302
Oxalsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}$	452.875	72.578
Borsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{B}}$	871.966	139.743
Kieselsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Si}}$	577.478	92.548
Selensäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Sc}}$	694.582	111.315
Arseniksäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{As}}$	1440.084	230.790
Chromoxydul	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cr}}$	1003.638	160.845
Chromsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cr}}$	651.819	104.462
Molybdänsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Mo}}$	898.525	143.999
Wolframsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{W}}$	1483.200	237.700
Antimonoxyd	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Sb}}$	1912.904	306.565
Antimonichte Säure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Sb}}$	1006.452	161.296
	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Sb}}$	2012.904	322.591
Antimonsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Sb}}$	2112.904	338.617
Telluroxyd	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Te}}$	1006.452	161.296
Tantalsäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Ta}}$	2607.430	417.871
Titansäure	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Ti}}$	589.092	94.409
Goldoxydul	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Au}}$	2586.026	414.441
Goldoxyd	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Au}}$	2786.026	446.493
Platinoxyd	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Pt}}$	1415.220	226.806
Rhodiumoxyd	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{R}}$	1801.360	228.689

Investigue en la bibliografía cuál es la hipótesis de Prout e indique por qué los datos de Berzelius la refutan.

*Solución* El químico inglés William Prout<sup>7</sup> (1785-1850) sugirió en 1815, basándose en los trabajos de Dalton, que los átomos de todos los elementos estaban compuestos de hidrógeno (cuyo peso atómico es la unidad) y que tenían diferentes pesos debido al diferente número de átomos de hidrógeno que contenían aglutinados. Ya que Berzelius

<sup>7</sup> Demostró la presencia de ácido clorhídrico en el estómago y desarrolló con gran exactitud los análisis de la urea.

encuentra, en todos los casos, valores no enteros para los pesos atómicos de los elementos, la hipótesis de Prout debería ser incorrecta.

PROBLEMA 1.6 A partir de sus conocimientos actuales de química y estructura atómica, emita su opinión acerca de la hipótesis de Prout.

Debido al fracaso de la teoría dualística de Berzelius para compuestos orgánicos y a la popularidad creciente de las investigaciones en este campo, las teorías electroquímicas del enlace fueron abandonadas paulatinamente. Otra fuerza de la naturaleza debería ser responsable de la unión química en los compuestos orgánicos.

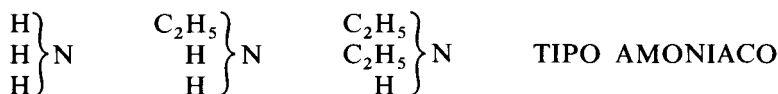
Previamente a Berzelius, el sueco Torbern Olof Bergman (1735-1784) y el francés Claude Louis Berthollet (1784-1882), atribuyeron la estabilidad del enlace químico a la fuerza gravitacional que actúa entre las partículas que lo forman. Sin embargo, resultó que la *afinidad química*<sup>8</sup> no correspondía a las masas de los átomos que se unen para formar moléculas. Por ejemplo, si comparamos la estabilidad del agua, H<sub>2</sub>O, con respecto a la del óxido de mercurio, HgO, resulta que, a pesar de que el mercurio pesa unas 200 veces más que el hidrógeno, el agua no se descompone al calentarse, mientras que el HgO, sí.

PROBLEMA 1.7 A partir de las ideas de Bergman-Berthollet sobre el enlace químico, comente los hechos siguientes:

- Las fuerzas químicas actúan únicamente en un rango de distancias de 0.5 a 3.0 Å.
- ¿Tiene efecto la temperatura sobre la fuerza gravitacional? ¿Y sobre los enlaces químicos?
- El campo gravitacional de un cuerpo de cierta masa existe independientemente de otros cuerpos próximos a él.

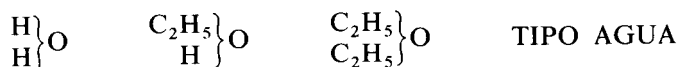
### 1.2.3 La teoría de los tipos

El pleno desarrollo de la química orgánica se da desde la cuarta década del siglo pasado. Basándose en los trabajos desarrollados por A. W. von Hoffmann (1818-1892) (obtención de aminas a partir de amoníaco) y por A. W. Williamson (1824-1904) (preparación de éteres mixtos), Charles Gerhardt (1816-1856) generalizó la llamada *teoría de los tipos*. Según ésta, todos los compuestos orgánicos podían sistematizarse de acuerdo con sus reacciones características. Por ejemplo, todas las aminas obtenidas al tratar con amoníaco varios derivados halogenados fueron incluidas en el tipo «amoníaco», pues uno o más hidrógenos del amoníaco son sustituidos por radicales:

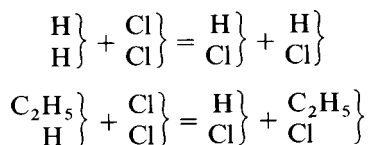


<sup>8</sup> El término *afinidad química* se usa desde la época de los alquimistas.

Una situación similar ocurre con el agua:



En la reacción entre un hidrocarburo con el cloro, el proceso es semejante al que se presenta cuando el hidrógeno y el cloro reaccionan:



Por esta razón, los hidrocarburos pertenecían, según esta teoría, al tipo del hidrógeno; y los derivados halogenados al tipo del cloruro de hidrógeno, con lo cual se completa la lista original de tipos propuesta por Gerhardt.

PROBLEMA 1.8 Clasifique las siguientes moléculas de acuerdo con la teoría de los tipos:

- |  |  |   |
|--|--|---|
| a) Trietilamina  | b) Acido acético   | c) Butano   |
| $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$ | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$                     | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$ |
| d) Butano  | e) Anhídrido acético   |   |
| $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\}$  | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{O}$ |   |

Del problema anterior es evidente que una misma molécula puede escribirse de dos formas distintas. El butano, *c*), se tiene al sustituir cada uno de los hidrógenos del H<sub>2</sub> por un etilo, mientras que en *d*) sólo se ha sustituido un hidrógeno por un radical C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Esto, según Gerhardt, explicaba la isomería<sup>9</sup>, fenómeno descubierto por Justus von Liebig (1803-1873) y F. Wöhler en 1823, y generalizado por Berzelius en 1830.

Gerhardt supuso que, dada la existencia de ácido acético en el tipo del agua, debería ser factible la síntesis del anhídrido acético por sustitución de un segundo acetato por el hidrógeno remanente. Cuando Gerhardt produjo el anhídrido acético en su laboratorio, la teoría de los tipos y las fórmulas de los compuestos orgánicos empezaron a tener un valor de predicción, en lugar de

<sup>9</sup> La palabra *isomería* se aplica a dos o más moléculas que tienen el mismo porcentaje en peso de sus átomos constituyentes, como es el caso de los ácidos tartárico y racémico, en los cuales se descubrió este hecho.

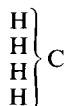
tener utilidad únicamente con fines de clasificación. Esta fue la primera evidencia clara de que la química se acercaba a una teoría estructural, una de cuyas más importantes características es la predicción de las reacciones.

PROBLEMA 1.9 ¿Cómo clasificaría la teoría de los tipos a las moléculas siguientes?

- a) Glicerina.
- b) Acido cloroacético.
- c) Etilendiamina.

*Respuesta* Estas moléculas no pueden clasificarse en tipos simples, ya que contienen más de uno de estos tipos. Por esta razón fue necesario admitir posteriormente la existencia de *tipos múltiples*. Esta y otras evidencias experimentales restaron validez a la teoría original.

PROBLEMA 1.10 Kekulé, en 1858, propuso un nuevo tipo, el tipo «metano»:



¿Cómo se representaría con él al clorometano, al cloroformo y a la cloropicrina (tricloronitrometano)?

Probablemente fue el químico alemán Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884) el que más aproximó sus fórmulas de los *tipos* a verdaderas fórmulas estructurales, ya que identificó la existencia de grupos especiales, como el carbonilo, y logró aclarar la relación entre ácidos, aldehídos y cetonas y predijo la existencia de alcoholes secundarios y terciarios, que fueron sintetizados poco tiempo después. Empezaba a deducirse que la disposición de los átomos en una molécula era determinante en su comportamiento químico. Los resultados experimentales que se daban cada vez con mayor frecuencia, concedían validez a la hipótesis atómica de Dalton.

#### 1.2.4 Valencia y estructura molecular

En 1852, un discípulo de Kolbe, el químico inglés Edward Frankland (1825-1899), como resultado de sus estudios en compuestos organometálicos<sup>10</sup>, demostró que nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio se combinan con radicales orgánicos en las relaciones 1:3 y 1:5, mientras que zinc, mercurio y oxígeno lo hacen en la relación 1:2. Estos hechos lo condujeron a descubrir que

*«...independientemente de cuál pueda ser el carácter de los átomos que se uniesen con uno dado, el poder de combinación del elemento atractivo se satisface siempre con el mismo número de aquellos átomos.»*

<sup>10</sup> De hecho, Frankland es uno de los fundadores de esta rama de la química, con su descubrimiento del dietil zinc en 1849.



EDWARD FRANKLAND (1825-1899).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)

Este concepto de *poder de combinación* fue utilizado y enunciado de manera diferente por varios de sus contemporáneos, ya sea como «unidades de atomicidad» o como «grados de afinidad»<sup>11</sup>. No fue hasta 1868 cuando C. W. Wichelhaus (1842-1927) introduce el término *valencia*.

**Ejemplo 1.6** ¿Cuál es la diferencia entre atomicidad, valencia, afinidad, número de oxidación, saturación y basicidad?

*Respuesta*

«La teoría de la atomicidad<sup>12</sup> es una modificación de la teoría de Dalton propuesta para explicar el hecho no resuelto por Dalton de por qué átomos de diferentes elementos prefieren combinarse en ciertas proporciones en lugar de otras. La atomicidad es, entonces, una propiedad fundamental del átomo, la cual es constante e invariable, como lo es el peso atómico.»

KEKULÉ

«Por afinidad de grado me refiero al límite de la combinación que un elemento manifiesta. Por ejemplo, el CO y el CO<sub>2</sub> son diferentes grados de afinidad del carbono por el oxígeno. CO puede llamarse el primer grado y CO<sub>2</sub> el más alto grado o el límite de combinación.»

COUPER

El concepto original de *valencia* tiene el sentido que le dio Frankland, como el poder de combinación. Así, en el agua, el oxígeno es divalente, puesto que se une con dos átomos de

<sup>11</sup> Mono afín, diafín, triafín o mono, bi, tri y tetravalente.

<sup>12</sup> *Atomicidad*, término empleado por Kekulé para referirse a la valencia.

hidrógeno. El cloro es monovalente, porque se une con un átomo de hidrógeno para formar ácido clorhídrico (puede emplearse el flúor en lugar de hidrógeno como elemento monovalente). Finalmente, el fósforo es trivalente ( $\text{PH}_3$ ) y pentavalente ( $\text{PF}_5$ ), o sea, tiene dos valencias o capacidades de combinación diferentes. Una de las definiciones más conocidas es la dada por Lewis en 1923:

*«En general, nosotros definimos la valencia de un átomo en una molécula, como el número de pares de electrones que puede compartir con otros átomos.»*

Coulson, en lugar de dar una definición, indica qué tipo de fenómenos deben explicarse con una teoría de *valencia*.

*«... por qué se forman las moléculas.  
... a qué se debe que los compuestos estén formados por átomos que se unen en proporciones definidas.  
... cuál es la geometría de las moléculas.»*

Respecto a los últimos tres términos:

*«Los números de oxidación son cargas ficticias que se asignan a los átomos en las moléculas (o iones) de acuerdo con un conjunto de reglas. No tienen significado físico (es decir, no representan cargas reales), pero son útiles para clasificar los procesos de óxido-reducción.»*

PIMENTEL Y SPRATLEY

*Saturación* es un término que se empleó como sinónimo de *valencia* en 1875, aproximadamente. Asimismo, los términos *monobásico*, *dibásico*, etc., fueron empleados por Kekulé para indicar el poder de combinación de varios átomos.

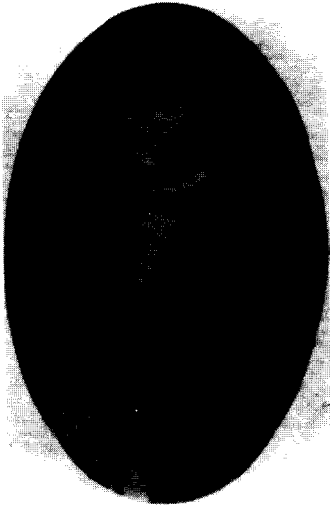
**PROBLEMA 1.11** Lleve a cabo una investigación bibliográfica donde recoja diversas definiciones del concepto *valencia*. Anote las diferencias que pudieran existir entre ellas e indique si de la misma forma se definen los términos *poder de combinación*, *afinidad* y *número de oxidación*. Al final de este capítulo aparece una lista bibliográfica de carácter histórico.

De manera independiente, Friedrich August Kekulé (1829-1896), en Alemania, y el químico escocés Archibald Scott Couper (1831-1896), en Francia, desarrollan la química orgánica estructural, a partir de 1858.

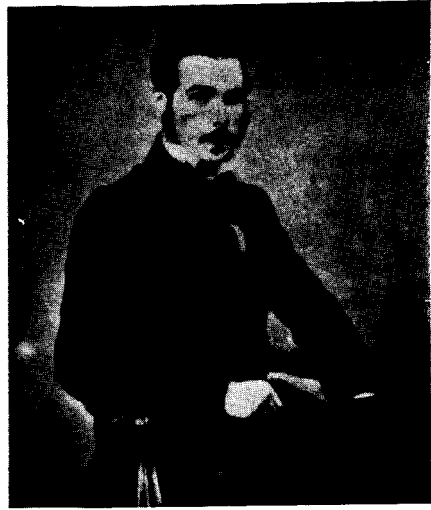
Ambos sugieren que el átomo de carbono es tetravalente, es decir, que posee cuatro grados de afinidad que le permitirían unirse a cuatro átomos de hidrógeno o a dos de oxígeno. Indican, asimismo, que un átomo de carbono puede unirse con otro siempre que ambos satisfagan sus valencias con otros átomos, por lo que dejan abierta la posibilidad de construir estructuras con átomos de carbono como cadenas lineales o ramificadas.

En 1861, el químico ruso Alexander Mijailovich Butlerov (1826-1886) gene-





F. A. KEKULÉ (1829-1896).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)



A. S. COUPER (1831-1896).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)

realiza las ideas de Kekulé y Couper al introducir el término *estructura química* que define como

«...la naturaleza y manera por la que se presentan enlaces mutuos entre los átomos de una molécula... Una molécula compleja queda determinada por la naturaleza, cantidad y estructura química de las partículas elementales que la componen.»

Con lo anterior, Butlerov hizo posible advertir la forma en que se agrupaban los átomos de una molécula a partir del conocimiento de su comportamiento químico, logrando identificar las diferencias estructurales que presentan algunos isómeros. Posteriormente, predijo que podrían utilizarse las propiedades físicas de las sustancias para alcanzar el mismo fin.

**PROBLEMA 1.12** Butlerov trabajó intensamente en una forma de isomería dinámica llamada *tautomería*. Investigue la naturaleza de este fenómeno e indique si queda incluido en la definición que dio de estructura química.

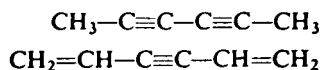
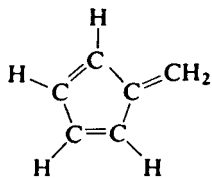
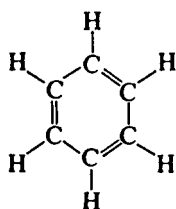
**PROBLEMA 1.13** Empleando los elementos desarrollados hasta este punto, indique cuántos isómeros se tendrían para un compuesto con fórmula  $C_4H_8O_2$ ; asimismo, investigue si en la década de los años 1860 pudieron éstos haber sido identificados. ¿Podría explicar la teoría de los tipos cada uno de ellos?

**PROBLEMA 1.14** Como discípulos de Kekulé, Couper o Butlerov, V. Markonikow, W. Wörner, Ch. A. Wurtz y A. von Baeyer, se dieron a la tarea de extender sus ideas. Investigue cuáles fueron sus aportaciones dentro del campo de la química estructural.

En 1858, la hipótesis de Avogadro resurge gracias al trabajo de rescate que realizó Stanislao Cannizzaro (1826-1910), profesor de química en la Universidad de Génova, quien publica un importante libro en esa fecha, después de emplear regularmente dicha hipótesis en sus cursos de química.

Durante el verano de 1860, Cannizzaro asiste al Primer Congreso Internacional de Química<sup>13</sup>, en Karlsruhe, donde defiende con entusiasmo la hipótesis de Avogadro, demostrando cómo había sido utilizada parcialmente por varios químicos, incluido Berzelius. Su exposición fue tan contundente que muchos de los asistentes se convencieron. De hecho, desde ese momento, no transcurre mucho tiempo para que todos los químicos acepten la diferencia entre átomo y molécula.

Aún sin conocer el tipo de fuerzas que eran responsables de que los átomos tuvieran cierta valencia, y sin poder demostrar directamente la existencia de los átomos mismos, la química orgánica se fue consolidando, convirtiéndose en una ciencia predictiva. Para dar un ejemplo, se sabía que el benceno tenía la fórmula  $C_6H_6$ , a partir de su análisis elemental y su peso molecular. Por supuesto, muchas estructuras son consistentes con esta fórmula, entre otras:



Fórmula de Kekulé

Figura 1.2 Posibles estructuras para el benceno.

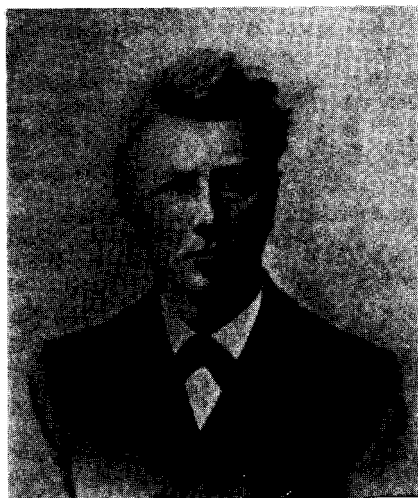
Fue Kekulé, en 1865, quien, a partir de las reacciones del benceno, propuso una fórmula casi totalmente consistente con la estructura hoy reconocida como válida.

Sin embargo, aún no podían explicarse los descubrimientos de Louis Pasteur (1822-1895), quien, en 1848, estudiando las sales del ácido tartárico, se dio cuenta de que existían dos tipos de cristales de éstas, siendo uno la imagen especular del otro. Pasteur separó pacientemente ambos cristales con ayuda de un microscopio y observó que cada uno hacía girar, en diferente sentido, el plano de polarización de la luz. Se pensaba que había dos tipos diferentes de moléculas de sales del ácido tartárico, las que fueron llamadas *isómeros ópticos*. En ese momento resultaba imposible explicar el distinto comportamiento de sus cristales cuando eran atravesados por la luz polarizada.

<sup>13</sup> Congreso patrocinado principalmente por Kekulé y Wurtz con la idea de sistematizar los diferentes métodos que se empleaban, en ese entonces, para escribir las fórmulas. En su texto *Química orgánica*, Kekulé dedicó aproximadamente una página a las diversas fórmulas sugeridas para el ácido acético: 19 en total.



LOUIS PASTEUR (1822-1895).  
(*Edgar Fahs Smith Collection, Center for History of Chemistry, University of Pennsylvania.*)



J. H. VAN'T HOFF, primer premio Nobel de química en 1901. (*Tomada de T. Benfey, Classics in the Theory of Chemical Combination, Dover Publications.*)

PROBLEMA 1.15 Identifique tres pares de objetos que guarden entre sí la misma relación encontrada por Pasteur para las sales del ácido tartárico.

La respuesta a esta incógnita fue resuelta casi simultáneamente por el joven químico danés Jacobus H. Van't Hoff (1852-1911) y por el danés Joseph A. Le Bel (1847-1930) en 1874. Para ello, sugirieron que los cuatro enlaces del carbono estaban distribuidos en las tres dimensiones del espacio hacia los cuatro vértices de un tetraedro, y que la existencia de la isomería óptica se presentaba cuando sobre los cuatro vértices se encontraban dispuestos diferentes átomos o grupos de átomos<sup>14</sup>.

Estas ideas fueron generalizadas por Johannes A. Wislicenus (1835-1902), quien popularizó lo que se conocería posteriormente como *estereoquímica*.

PROBLEMA 1.16 Compruebe, con un tetraedro, que se cumple la relación encontrada por Pasteur cuando sus cuatro vértices son diferentes. (Construya dos tetraedros y pinte los vértices con diferentes colores, de tal manera que uno sea la imagen en el espejo del otro.)

En las últimas décadas del siglo XIX, la concepción tridimensional de los enlaces se extendió más allá de los átomos de carbono. El químico inglés W. J. Pope (1870-1939) demostró la posibilidad de preparar compuestos asimétricos de azufre, selenio y estaño. El mismo Pope, junto con el alemán Victor Meyer (1848-1897) y el suizo Alfred Werner (1866-1919), demostraron la existencia del

<sup>14</sup> El mismo Van't Hoff demostró más tarde que en moléculas con dobles enlaces, como en los ácidos maleico y fumárico, podría existir todavía otro tipo de isomería: la isomería *cis-trans*.



ALFRED WERNER. Premio Nobel de química en 1913. (Tomada de G. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Dover Publications.)

mismo fenómeno para el nitrógeno. Es a Werner a quien le debemos el haber incluido compuestos metálicos de cobalto, cromo y rodio dentro del campo de la estereoquímica.

Al comenzar el año 1891, Werner desarrolló la *teoría de coordinación*, con la cual explicó el comportamiento químico y la estructura de los que llamó «compuestos moleculares»<sup>15</sup>.

Desde ese momento, los conceptos de *valencia primaria y secundaria*, *número de coordinación*, *compuestos de adición e intercalación* pasaron a ser de uso corriente dentro de la química.

**Ejemplo 1.7** ¿En qué consisten los conceptos de valencia primaria, valencia secundaria y número de coordinación propuestos por Werner?

*Solución* En la teoría de coordinación se propone que los metales (transicionales) tienen dos tipos de valencias: la primaria o ionizable y la secundaria o no ionizable. El número de coordinación es el número de valencias secundarias, que es característico de cada metal. Por ejemplo, los iones  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Pt}^{4+}$  tienen número de coordinación de seis, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  lo tiene únicamente de dos. Las valencias primarias se «satisfechen» por iones negativos, mientras que las secundarias pueden hacerlo ya por éstos o por moléculas neutras. Finalmente, las valencias secundarias parten del metal hacia ciertos puntos específicos del espacio.

Es importante notar que, para proponer su teoría de coordinación, Werner utilizó los resultados que sobre la disociación electrolítica había obtenido el sueco Svante Arrhenius<sup>16</sup> (1859-1927) en 1883, quien estudió la capacidad de

<sup>15</sup> Con las teorías desarrolladas por los químicos orgánicos para los *compuestos de valencia*, no podía explicarse la estructura de toda una serie de compuestos, hasta entonces desconocidos, sintetizados por Werner. Por tal razón, definió y diferenció aquellos compuestos formados por metales y moléculas o iones del tipo  $\text{NH}_3$  o  $\text{Cl}^-$ , como compuestos moleculares.

<sup>16</sup> Galardonado con el premio Nobel de química en 1903.

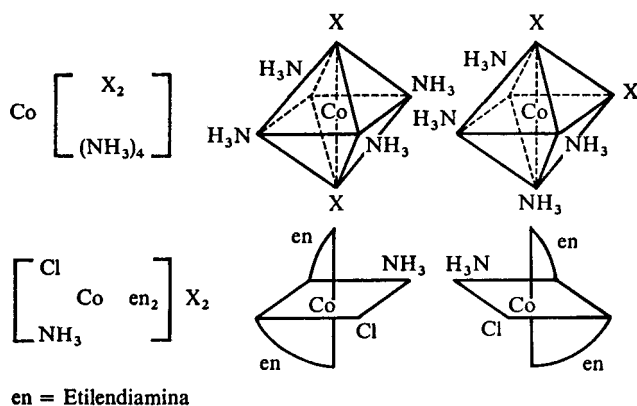


Figura 1.3 Representaciones de Werner para diferentes compuestos moleculares isoméricos.

una disolución para conducir la electricidad, fenómeno que explicó por la presencia de iones en la misma.

De esta forma Werner reúne en su trabajo dos ramas de la química que no parecían tener nada en común, pues los «compuestos moleculares» poseían características que los identificaban con la química orgánica (la actividad óptica, por ejemplo) y, sin embargo, conducían la corriente eléctrica en disolución, como lo hacía la sal inorgánica más simple. Se constataba así, una vez más, lo arbitrario de la separación de la química orgánica e inorgánica.

**PROBLEMA 1.17** Investigue de qué manera la teoría de la disociación electrolítica fue utilizada por Werner para explicar las propiedades de los *complejos moleculares* y para postular la existencia de las valencias primaria y secundaria.

Con Werner hemos alcanzado el fin del siglo XIX y el de este breve relato. La pregunta inicial: por qué los átomos presentan valencias específicas, ha quedado sin respuesta. La clave habría de encontrarse en la naturaleza de las fuerzas que mantienen enlazados a los átomos al formar moléculas, así que las respuestas a las interrogantes químicas tendrían que esperar el desarrollo de la física atómica: el descubrimiento del electrón y el nacimiento de la teoría cuántica, que será tema de análisis desde el segundo capítulo. Por lo pronto, en la siguiente sección presentamos una colección breve de otros hechos importantes que tuvieron lugar también en el siglo pasado, cuando se descubrió la ley periódica de los elementos.

### 1.3 LA TABLA PERIODICA

En la figura 1.4 se muestra el descubrimiento cronológico de los elementos químicos. Podemos ver allí que hacia principios del siglo XIX se había descubierto una cantidad considerable de elementos. Debido a las experimentaciones

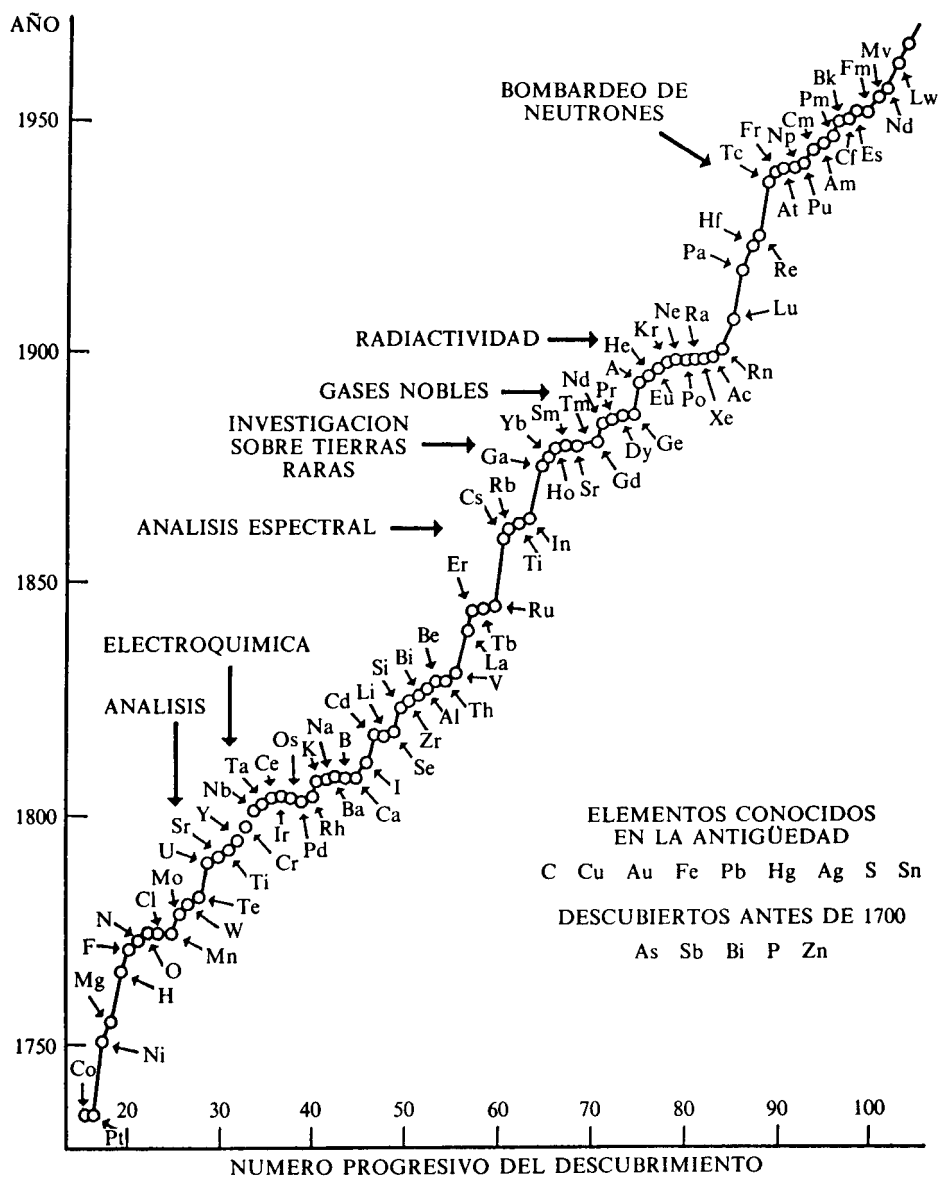


Figura 1.4 Diagrama cronológico del descubrimiento de los elementos.

realizadas sobre éstos, los químicos empezaron a notar la presencia de varios grupos de elementos que tenían propiedades semejantes. Por ejemplo, los halógenos, los metales alcalinos y el grupo del platino mostraban claramente analogías desde el punto de vista de su comportamiento químico.

