

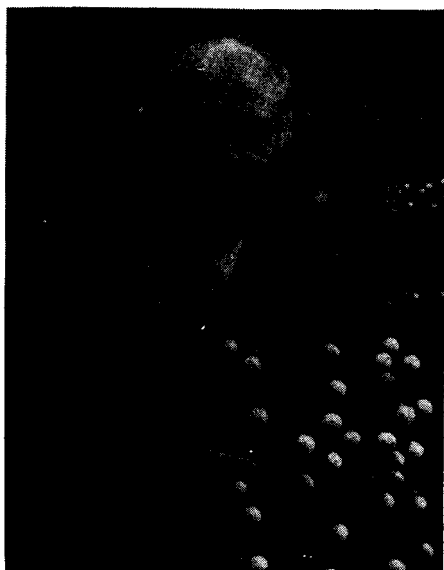
4

Modelos químicos del átomo y sus enlaces

El modelo de Bohr y la tabla periódica

Probablemente haya sido desafortunado el hecho de que la física y la química estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre las interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe.

JOHN C. SLATER (1939)



LINUS PAULING (1901-). Galardonado con el premio Nobel de química en 1954. (© 1974 por Joseph Nordmann.)

4.0 INTRODUCCION

Por motivos de diversa índole, la historia de la ciencia reporta con demasiada frecuencia varios debates entre el punto de vista de los físicos y el de los químicos. Esto es una desgracia, pues ha conducido, desafortunadamente, a retardar la comprensión global de los fenómenos del mundo que nos rodea. Tal vez los físicos, al tener poca idea de química, menosprecian el trabajo de éstos, o viceversa. Lo cierto es que cada ciencia analiza de cada «hecho» lo que es propio dentro de su universo de discurso. Pero la comprensión global del «hecho» sólo se alcanza al sintetizar lo aportado por cada disciplina científica.

Dentro del tema que aquí nos interesa, el de la estructura atómica, tanto físicos como químicos desarrollaron sendas teorías. Niels Bohr, en 1913, presenta su primer modelo de átomo polieletrónico, para lo cual se apoya en sus conocimientos de química. Por otra parte, un físico y un químico, Kossel y Lewis, en 1916, proponen modelos atómicos basados, sobre todo el último, en una amplia experiencia química, aunque negando varios postulados esenciales de la física. Estos trabajos, así como la generalización hecha por Langmuir, se incluyen en la sección 4.2, donde puede palpase el antagonismo surgido entre físicos y químicos. Es nuevamente Bohr quien, tomando en cuenta tanto las ideas de los químicos como las obtenidas del análisis de los espectros atómicos, plantea por vez primera su *principio de construcción progresiva* (Sec. 4.3), con el cual encuentra exitosamente la relación entre la estructura electrónica de los átomos y sus propiedades periódicas. Para 1923, Lewis acepta que el átomo está mejor descrito por un modelo que contempla tanto sus propiedades químicas como sus manifestaciones espectrales, dándose por terminada la discrepancia.

Posteriormente, sería un químico con grandes conocimientos de física, Linus Pauling, quien unificaría los diferentes tipos de enlaces químicos con la introducción de la *electronegatividad*, parámetro periódico de gran utilidad (Sec. 4.4).

Así, con la fusión del trabajo de físicos y químicos, habría de nacer un modelo del átomo que, hasta la fecha, sigue siendo útil para predecir gran parte del comportamiento químico de las sustancias. Como ejemplo de ello, hemos reservado la última sección de este capítulo (4.5) para describir la forma en que esto es posible. En ese punto, se analizan diversos enfoques más modernos que intentan explicar la naturaleza del enlace covalente y electrovalente, y que no hacen uso de la mecánica cuántica para ello. A pesar del éxito de estos modelos simples, vale la pena dar una llamada de atención al químico para que no se detenga aquí, pues es de sobra conocido que sólo con la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de interés químico se logra comprender globalmente el comportamiento periódico y la naturaleza del enlace químico.

4.1 EL MODELO INICIAL DE BOHR PARA ÁTOMOS CON MÁS DE UN ELECTRON

Después de su primer artículo, pero aún en 1913, Bohr publicó otros dos extensos trabajos: el primero sobre átomos polieletrónicos y el segundo sobre moléculas. Nos interesa destacar aquí algunas de las ideas plasmadas en el primero, pues aparecen algunos aspectos químicos de *la teoría de Bohr*.

Curiosamente, Bohr siguió los lineamientos del modelo de Thomson en cuanto a agrupar los electrones en anillos concéntricos (véase Sec. 2.10.2). La diferencia, nuevamente, es que la teoría clásica predice que dicho átomo es inestable. Entonces, Bohr vuelve a suponer la invalidez de la electrodinámica clásica y propone que, en el estado fundamental, cada uno de los electrones tiene una cantidad de movimiento angular igual a \hbar (el equivalente a $n = 1$ para el hidrógeno).

A diferencia de Thomson, Bohr cuenta con una ventaja. Todo hacía suponer, en esas fechas, que el número de electrones en los átomos era idéntico al ordinal que corresponde a cada elemento al enlistarlos de acuerdo a su masa atómica. Es decir, Bohr supone que He (el segundo elemento más pesado, después del H) tiene dos electrones, $Z = 2$; para el Li, $Z = 3$; para el Be, $Z = 4$, y así sucesivamente. Como veremos, ésta era una importantísima información que Thomson no aprovechó.

Bohr trató con cierto detalle a los átomos más ligeros. Sobre ellos obtuvo:

1) Helio

- La configuración más estable se tiene cuando los dos electrones giran en la misma órbita.
- Ambos electrones se encuentran más fuertemente ligados al núcleo que aquél del hidrógeno. Predice un potencial de ionización ($\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$) de 27 eV, siendo el valor actualmente aceptado de 24.6 eV. De ello, puede decirse que el helio es un pésimo donador de electrones.
- La energía del He^- resulta ser mayor que la del He neutro; así, el proceso $\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^-$ resulta ser endotérmico, por lo cual el helio no tendría afinidad por otros electrones.
- De las dos consideraciones anteriores, un anillo con dos electrones es muy estable y ello explica la nula reactividad del helio.
- La primera excitación del helio se lograría con luz de frecuencia $\nu = 6.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (10 % de error respecto al dato experimental conocido entonces).

2) Litio

- Como resultado de sus cálculos, es más estable el litio con tres electrones en una sola órbita (3), que con dos electrones en una y el otro en una segunda órbita más externa (2, 1). Sin embargo, aquí Bohr abandona sus resultados numéricos y se guía por su conocimiento químico.

— En la configuración $(2, 1)^1$, el electrón más externo estaría menos enlazado al núcleo que aquél del hidrógeno. Con ello explica Bohr «*la tendencia aparente de los átomos de litio a tener una carga positiva en las combinaciones químicas con otros elementos*».

De ahí en adelante, los argumentos químicos inductivos desempeñan un papel preponderante frente a sus principios de teoría cuántica.

3) Berilio a carbón

— Las configuraciones propuestas son:

Be (2, 2)

B (2, 3)

C (2, 4)

todas ellas basadas en las valencias químicas mostradas por estos elementos: dos, tres y cuatro, respectivamente.

Como podemos observar, Bohr no pudo construir un modelo atómico cuantitativo para átomos polielectrónicos. No pueden obtenerse de sus proposiciones las series espectrales del helio ni de ningún otro elemento. Más bien, basado en su conocimiento químico sobre la periodicidad y la valencia, usa la idea de Thomson para agrupar los electrones en anillos e intenta asignar de esta forma unas configuraciones electrónicas congruentes con todo ello. Sus resultados (debiéramos decir estimaciones) los hemos colocado en la tabla 4.1.

H (1)	F (4, 4, 1)	Cl (8, 4, 4, 1)
He (2)	Ne (8, 2)	Ar (8, 8, 2)
Li (2, 1)	Na (8, 2, 1)	K (8, 8, 2, 1)
Be (2, 2)	Mg (8, 2, 2)	Ca (8, 8, 2, 2)
B (2, 3)	Al (8, 2, 3)	Sc (8, 8, 2, 3)
C (2, 4)	Si (8, 2, 4)	Ti (8, 8, 2, 4)
N (4, 3)	P (8, 4, 3)	V (8, 8, 4, 3)
O (4, 2, 2)	S (8, 4, 2, 2)	Cr (8, 8, 4, 2, 2)

Tabla 4.1 Número de electrones en diferentes anillos, según Bohr².

Nótese cómo fuerza Bohr, en N, O y F, para que el número de electrones en la órbita más externa coincida con la valencia del elemento. En el neón, los ocho electrones interiores están claramente tomados de la regularidad del sistema periódico, así como para que resten dos electrones, los que darían una estabilidad semejante a la del helio.

Los restantes elementos tienen las mismas configuraciones que los similares químicamente a ellos, salvo la inclusión de una o dos capas internas con ocho electrones cada una.

¹ Dos electrones en la primera órbita y uno en la segunda.

² En su artículo, Bohr no usa los símbolos de los elementos, sino simplemente coloca sus números atómicos.

A pesar de que Bohr se equivocó y de que su modelo para átomos polieletrónicos no tiene la fuerza predictiva de aquél para el hidrógeno, hay que reconocer que realizó un muy buen intento para explicar las propiedades periódicas de los elementos. Sus contribuciones más relevantes pueden resumirse como sigue:

- a) En los átomos, las propiedades químicas están determinadas por los electrones más alejados del núcleo (*electrones de valencia*) y no por los más internos (*electrones del corazón del átomo* o, simplemente, *electrones del core*³).
- b) Para elementos de la misma familia química, los electrones de valencia serán los mismos y la tendencia a ceder electrones será mayor conforme aumente el número de anillos en el átomo, pues los electrones externos estarán ligados más débilmente al núcleo.
- c) Los elementos del grupo del hierro (metales de transición), como muestran similares propiedades químicas, deberán diferir solamente en el arreglo de sus electrones de core.
- d) La emisión radiactiva β de electrones debe atribuirse a fenómenos nucleares. Es decir, los electrones β son expulsados por el núcleo y no corresponden a los electrones que orbitan en los anillos.

La solución definitiva al enigma acerca de la constitución de los átomos polieletrónicos habría de llegar más de una década después, con el advenimiento de la mecánica cuántica. Mientras tanto, continuaremos nuestro relato, pues varios hechos hubieron de descubrirse hasta ese entonces, muchos de ellos por las contribuciones de algunos químicos notables.

Antes de pasar a la siguiente sección, cabe anotar aquí algo sobre el destino de Bohr después de la postulación de su modelo. En 1916 fue nombrado profesor de física teórica de la Universidad de Copenhague y, poco después, la Academia Danesa de Ciencias le construyó su propio instituto para estudios atómicos. En él coincidieron en múltiples ocasiones grandes científicos de la época, de los que ya hablaremos, como Heisenberg, Dirac, Pauli, Ehrenfest, Gamow, Born, Jordan y otros. Es curioso, pero los fondos de la Academia Danesa provenían principalmente de la Cervecería Carlsberg, así que ésta fue en realidad la que apoyó el trabajo subsecuente de Bohr, quien, en los años de 1930, vivió inclusive en una mansión situada en la propia cervecería. Un ejemplo a seguir por las empresas, ¿o no?

Como muestra de la calidad de la investigación y de la tradición científica que generó en Dinamarca el Instituto Niels Bohr, valga mencionar que su propio hijo, Aagé Bohr (1922-), quien fuera director del Instituto a la muerte de su padre, también obtuvo el premio Nobel de física, en 1975, por sus estudios sobre la estructura del núcleo atómico.

³ En adelante adoptaremos este término del inglés, debido a su empleo común y a su raíz latina.

4.2 LOS PRIMEROS MODELOS QUÍMICOS DEL ÁTOMO

A partir de las propiedades químicas de las sustancias, la evidencia de la existencia del electrón y el núcleo, las teorías atómicas de Thomson y Bohr, así como su propia intuición, en 1916 se elaboraron dos modelos similares para el átomo: uno de ellos por el físico alemán Walther Kossel (1888-1956) y el otro por el químico norteamericano Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Antes de describir dichos modelos analizaremos un poco los antecedentes que los rodearon.

A diferencia del modelo de Bohr, el cual es un modelo que podríamos llamar «a primeros principios»⁴, los modelos químicos infieren la estructura de los átomos desde su comportamiento químico. Es decir, el modelo se construye para que satisfaga, de la mejor manera posible, las propiedades que el átomo presenta cuando se encuentra combinado con otros átomos. La suposición de partida es que las características de los átomos aislados pueden deducirse de la manera en la que forman compuestos. Por ello, gran parte del análisis de Kossel, Lewis y Langmuir, quien posteriormente generalizó las ideas de los dos primeros, se fundamenta en la naturaleza del enlace químico.

4.2.1 Antecedentes

A partir del descubrimiento del electrón, en 1897, las ideas electroquímicas del enlace vuelven a tomar auge (véase Sec. 1.1.2).

El mismo J. J. Thomson, después de proponer su modelo atómico (Sec. 2.10.2), sugiere que el enlace químico tiene lugar cuando las esferas correspondientes a dos átomos se interpenetran, situándose sus electrones simétricamente en la región común. Así, desde 1907, se propone por primera vez que la «compartición de electrones» por dos átomos es responsable de la formación de la unión entre ellos. Sir William Ramsay, quien descubrió varios de los gases nobles, habría de apoyar esta idea en 1908: «Ellos (los electrones) sirven como "lazo de unión" entre átomo y átomo.»

Johannes Stark (1874-1957) consideró que los electrones de valencia atraían simultáneamente las partes positivas de dos diferentes átomos.

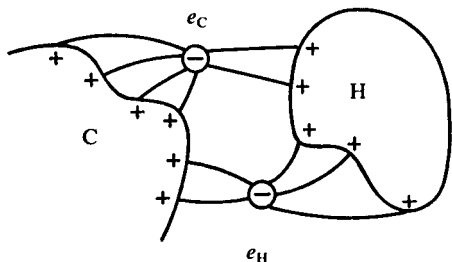


Figura 4.1 Modelo de Stark del enlace carbono-hidrógeno. Tanto el electrón correspondiente al carbono, como el del hidrógeno, enviaban líneas de fuerza a ambos núcleos, sirviendo como agentes enlazantes.

⁴ En el modelo de Bohr no se hace ninguna suposición adicional, salvo la existencia del núcleo, el electrón y la fuerza coulombiana, así como de la condición de cuantización.

Stark consideraba a aquellos electrones situados entre dos átomos como el equivalente al enlace químico. Así, con su modelo de «átomo-dinámico», propuso las estructuras de varias moléculas.

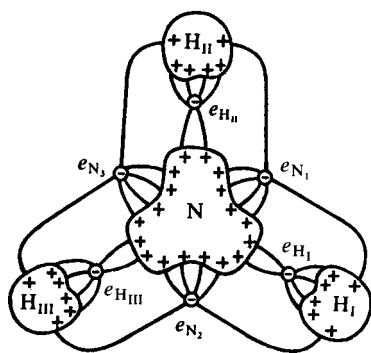


Figura 4.2 Modelo de Stark para la molécula del amoníaco, donde considera al nitrógeno con tres electrones de valencia y al hidrógeno con uno.

En noviembre de 1913, Niels Bohr publicó un tercer artículo donde proponía la estructura electrónica para sistemas moleculares. Allí presentó estructuras tentativas para H_2 , O_2 , H_2O , CH_4 y C_2H_2 . La única discutida en detalle fue la del hidrógeno, que suponía constituida por dos núcleos positivos, unidos por un anillo de dos electrones.

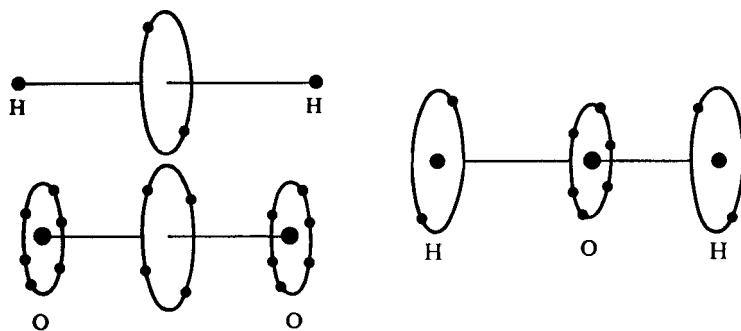


Figura 4.3 Modelos de Bohr para el hidrógeno, el oxígeno y el agua.

En todos los casos, el enlace químico estaba representado por un anillo de electrones que se movía en un plano perpendicular al eje internuclear. Para el hidrógeno, Bohr demostró su gran estabilidad y calculó su calor de formación en 264 kJ/mol (el valor real es de unos 430 kJ/mol).

Otro elemento importante, aprovechado para la construcción de modelos atómicos, fue la extraña carencia de reactividad mostrada por los gases nobles.

	Z	ΔZ
He	2	
Ne	10	8
Ar	18	8
Kr	36	18
Xe	54	18
Rn	86	32

Tabla 4.2 Números atómicos para los gases nobles. Nótese la regularidad de sus incrementos.

	Z
He	$2(1^2) = 2$
Ne	$2(1^2 + 2^2) = 10$
Ar	$2(1^2 + 2^2 + 2^2) = 18$
Kr	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2) = 36$
Xe	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2) = 54$
Rn	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2) = 86$

Tabla 4.3 Relación matemática encontrada por Rydberg para los números atómicos de los gases nobles.

Esto sugería que la configuración electrónica en esta familia debía ser muy estable. En 1914, Rydberg propuso que existían 32 elementos entre el cesio (sucesor del xenón) y el nitón (hoy radón). Previamente se había supuesto un mayor número, probablemente de 36 elementos, para este periodo⁵. En ese caso, el número atómico del radón sería de 86, que lo llevó a encontrar una relación simple de los números atómicos para los gases nobles (véanse Tablas 4.2 y 4.3).

Extrañó a Rydberg el hecho de que en su relación sólo apareciera una vez el cuadrado de la unidad, siendo que dos y tres al cuadrado se repetían posteriormente. Debido a ello y a lo reciente del descubrimiento de esta familia, Rydberg sugirió que debería existir otro gas noble antes del helio. De ser cierto, existirían dos elementos entre hidrógeno y helio, con números atómicos 2 y 3, para que el helio tuviera entonces $2(1^2 + 1^2) = 4$ protones, satisfaciéndose rigurosamente la relación de «los grupos cuadráticos». El trabajo de Moseley vendría pronto a echar por tierra esta hipótesis. Sin embargo, no faltó en aquella época quien asegurara haber encontrado los supuestos elementos faltantes al analizar los espectros estelares. ¡Inclusive fueron «bautizados» como nebulio y coronio!

Esta regularidad en los números atómicos de la tabla 4.2 habría de ser determinante en el desarrollo inmediato del modelo químico del átomo. De alguna manera, los dos electrones del helio conformaban una estructura estable. La subsecuente adición de otros ocho volvía a generar estabilidad en el neón, etc. Como todos estos gases eran parte de una misma familia, no había duda de que existían periodos con ocho elementos, otros con 18 y, al menos, otro más con 32.

4.2.2 Ideas de Kossel del enlace iónico

Como se mencionó al inicio de la sección 4.2, W. Kossel sugirió un modelo de átomo que diera cuenta de la formación de enlaces químicos.

⁵ Los experimentos de Moseley, en ese mismo año, dieron la razón a Rydberg.

Algunos puntos importantes en el trabajo de Kossel son:

«Cada elemento sucesivo contiene un electrón y una partícula positiva más que su predecesor. El hecho de que la valencia cambie periódicamente es una prueba de que, al pasar de un elemento de menor a otro de mayor peso atómico, la configuración electrónica no cambia uniformemente... En lugar de ello, cada cierto tramo se alcanzan configuraciones para las cuales el número de electrones de valencia se repite: configuraciones asociadas con elementos inertes químicamente se encuentran regularmente: éstas son las de los gases nobles... Concebimos la propiedad de la valencia como un aspecto esencial del comportamiento de los electrones externos de un átomo.»

Ai igual que Bohr, Kossel concebía a los electrones de un átomo localizados en anillos concéntricos, rotando en órbitas alrededor del núcleo. Pero, a diferencia de Bohr, Kossel pensaba que tanto el neón como el argón si tenían ocho electrones en la órbita más externa, como se muestra en la figura 4.4. Su modelo era sólo aplicable a los primeros 23 elementos.

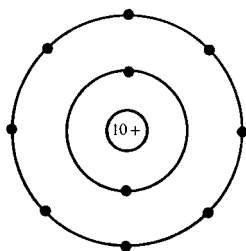


Figura 4.4 El modelo de Kossel para el neón.

Kossel razonó que, dada la estabilidad de los gases nobles y que éstos estaban flanqueados en la tabla periódica por los halógenos (con un electrón menos) y los metales alcalinos (con uno más), la transferencia de un electrón del metal alcalino al halógeno conducía a ambos a adquirir el mismo número de electrones que un gas noble, lo cual les daría estabilidad. Con ello, el halógeno adquiriría una carga negativa neta y el metal una positiva. La atracción electrostática entre ambos iones sería responsable de la formación del enlace químico (véase Fig. 4.5).

PROBLEMA 4.1 Con un diagrama similar al de la figura 4.5, explique la formación del $MgCl_2$.

Con posterioridad, Langmuir denominaría «*electrovalencia*» al enlace formado por la transferencia de electrones, como fue sugerido por Kossel.

Para moléculas formadas por átomos iguales, Kossel no sugiere la transferencia de electrones, pues ambos átomos presentan la misma afinidad por ellos.

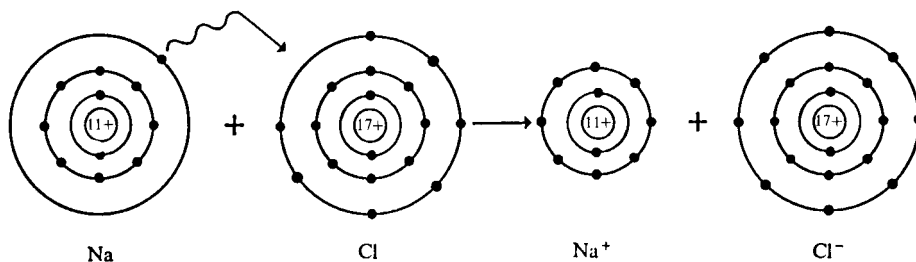


Figura 4.5 Formación del cloruro de sodio a partir de sus átomos.

Debido a ello, acepta como válido el trabajo de Bohr y postula también la presencia de anillos perpendiculares al eje del enlace. Para H_2 , O_2 y N_2 sugiere anillos con dos, cuatro y seis electrones, respectivamente.

Conviene hacer notar aquí que, en el modelo de Kossel, los electrones son entes dinámicos. Inmediatamente, veremos que los modelos propuestos por los químicos no tienen esta característica.

Ejemplo 4.1 Mediante su modelo iónico, Kossel fue de los primeros que intentó explicar el comportamiento de los ácidos y las bases (según el modelo de Arrhenius). ¿En qué consisten sus sugerencias?

Solución Para la agrupación de átomos E—O—H se muestra, en la figura 4.6, el esquema de Kossel. Los iones E^{+n} y O^{-2} se presentan en forma de esferas, cuyos radios corresponden a los de los iones.

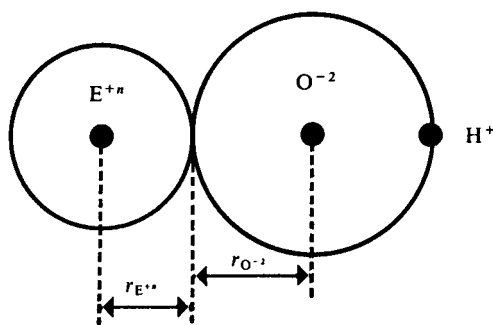


Figura 4.6 Modelo de Kossel para el enlace E—O—H en un álcali o un oxígeno.

El radio del ion del hidrógeno (un protón) se considera infinitamente pequeño en comparación con el de los otros dos iones. Se supone, por tanto, que la distancia del protón al centro del anión O^{-2} es igual al radio de este último.

Kossel propone que, en disolución acuosa, se desprenderían iones H^+ o OH^- , dependiendo de la fuerza relativa de los enlaces E—O y O—H . Así, cuando el E—O sea el

más fuerte, se rompería el enlace O—H durante la disolución, desprendiéndose un protón, con lo cual el compuesto actuaría como ácido. En caso contrario, si el más fuerte es el enlace O—H, entonces la disociación ocurriría en el E—O, desprendiéndose OH^- , como es de esperarse para una base. En el caso de que los dos enlaces sean aproximadamente equivalentes, el compuesto sería un anfótero, pudiendo presentar ambos comportamientos.

De acuerdo con la figura 4.6, el enlace E—O será tanto más fuerte cuanto mayor sea la carga y cuanto menor sea el radio del ion E^{+n} , lo que se desprende directamente de la ley de Coulomb. Estas mismas propiedades dan lugar a un debilitamiento relativo del enlace O—H y a que el protón sea repelido con mayor fuerza por el ion positivo del elemento E. Por esta razón, al aumentar el número de oxidación y disminuir el radio iónico de E^{+n} , el compuesto tiende a comportarse como ácido. En caso inverso, tenemos una base.

PROBLEMA 4.2 Con lo indicado en el ejemplo 4.1, identifique cuál de los siguientes compuestos es básico y cuál ácido. Justifique su respuesta.

- a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- b) $\text{B}(\text{OH})_3$.
- c) $\text{K}(\text{OH})$.
- d) $\text{P}(\text{OH})_3$.

[Sugerencia: Utilice como medida aproximada del radio los valores del volumen atómico de la gráfica de Lothar Meyer (Fig. 1.8)].

4.2.3 Modelo de Lewis sobre el átomo y la formación de moléculas

G. N. Lewis, también en 1916, sugirió otra opción para que los átomos adquirieran, al combinarse, la estructura electrónica estable de los gases nobles. En lugar de la transferencia propuesta por Kossel, Lewis propuso que ello era factible al compartir un par o más electrones entre dos átomos. Langmuir sugeriría el nombre de *covalencia* para este tipo de enlace.

Lewis supuso que los electrones en los átomos están normalmente en posiciones estáticas, por lo cual tuvo que negar la validez de la ley de Coulomb. Varias evidencias químicas apoyaban esta hipótesis, así como los resultados de las primeras estructuras cristalinas determinadas con rayos X, donde los átomos mostraban arreglos en poliedros regulares o estructuras altamente simétricas.

Los electrones estaban arreglados en capas. La primera contenía dos electrones, mientras que el resto tendería a retener ocho, a excepción de la última (capa de valencia), la cual contendría entre uno y ocho electrones.

La teoría de Lewis de la valencia, además de basarse en la nula reactividad de los gases nobles, tiene como antecedente la ley de Abegg de la valencia y la contravalencia, quien, en 1904, indica que la diferencia entre el número de valencias positivas y negativas o «números polares»⁶ de un elemento era

⁶ Actualmente, *estado de oxidación*.



G. N. LEWIS. (*Edgar Fahs Smith Collection, University of Pennsylvania.*)

frecuentemente de ocho y nunca más de ocho. Es decir, si un átomo puede ceder n electrones, entonces debe poder aceptar $8 - n$, lo que es consistente con el hecho de que *en su capa de valencia puede albergar hasta ocho electrones*.

Según se indica en la figura 4.7, el modelo atómico de Lewis consideraba a los electrones de valencia colocados en los vértices de un cubo, por lo que el mismo llamó a su desarrollo como *la teoría cúbica del átomo*.

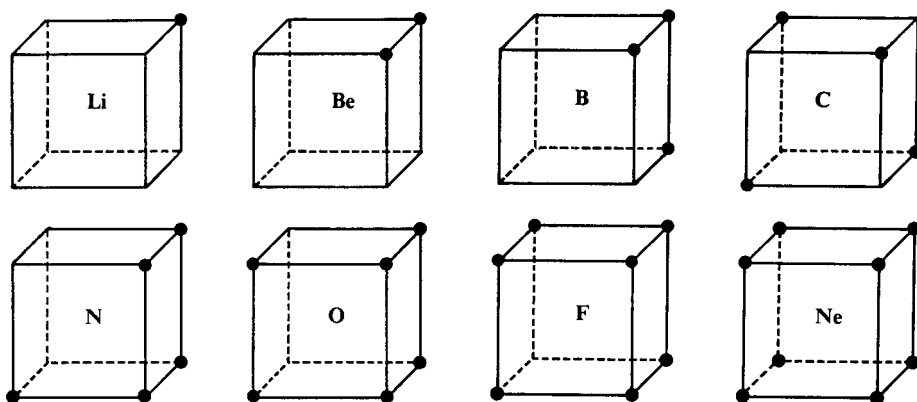


Figura 4.7 Arreglo de los electrones de valencia, según Lewis, para los átomos del litio al neón.

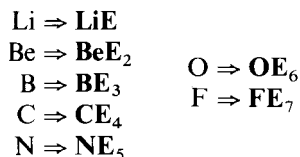
Para explicar una gran variedad de reacciones químicas, Lewis hace uso de los siguientes postulados, y emplea todos ellos en su modelo cúbico del átomo.

- 1) En cada átomo existe una parte esencial que permanece inalterada en todos los cambios químicos, llamada kernel⁷ (en adelante usaremos el término core con el mismo sentido). En esta porción del átomo se encuentran el núcleo y los electrones más internos (electrones de core), los que no alcanzan a neutralizar la carga del primero. Por ello, el core tiene una carga neta positiva que corresponde al número de la familia a la que el elemento pertenece en la tabla periódica.
- 2) Adicionalmente al core, el átomo posee una capa externa, la cual, en el caso de un átomo neutro, contiene la cantidad de electrones⁸ necesarios para neutralizar la carga positiva del core. Sin embargo, durante un cambio químico, los electrones en esta capa pueden variar entre cero y ocho.
- 3) En una combinación química, el átomo tiende a poseer un número par de electrones en la capa externa (de valencia) y, particularmente, ocho de ellos, los cuales se arreglan simétricamente en los vértices de un cubo.
- 4) Dos capas de valencia de diferentes átomos son mutuamente interpenetrables.
- 5) Los electrones pueden moverse con cierta facilidad de una posición a otra en la capa de valencia. No obstante, existen ciertas restricciones para este movimiento, determinadas por la naturaleza del átomo mismo, así como por la de aquellos otros combinados con él.
- 6) Las fuerzas eléctricas entre las partículas que están muy cerca (como en el átomo) no obedecen la ley de Coulomb.

PROBLEMA 4.3 Establezca las similitudes y diferencias entre los modelos atómicos de Bohr y Lewis.

En su simbología, Lewis diferenciaba un elemento de su core positivo. Por ejemplo, Li representaba al core de un átomo de litio, o sea, el equivalente al ion Li^+ . Por ello, en la figura 4.7 se representan los cores con letra **negrita**.

Como los átomos estaban constituidos por el core y los electrones de valencia (E), los átomos adquirirían la representación:



La fórmula NE_8 correspondía, por ejemplo, al ion N^{-3} .

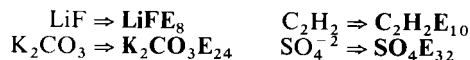
Ejemplo 4.2 Escriba las especies LiF , K_2CO_3 , C_2H_2 y SO_4^{-2} empleando la notación de Lewis.

⁷ Del alemán «corazón».

⁸ Estos electrones son responsables del comportamiento químico del átomo y se denominan *electrones de valencia*.

Solución Lewis colocaba en sus fórmulas los cores de los átomos involucrados seguidos del número total de electrones de valencia.

Así, tenemos:



PROBLEMA 4.4 Identifique al menos tres moléculas con un número impar de electrones.

Respuesta NOE_{11} , NO_2E_{17} , $\text{ClO}_2\text{E}_{19}$.

PROBLEMA 4.5 La gran mayoría de los compuestos químicos presenta un número par de electrones de valencia. ¿Tendrá ello algún significado particular respecto a su reactividad o estabilidad?

PROBLEMA 4.6 Indique el nombre de las especies a las que corresponden las siguientes fórmulas de Lewis:

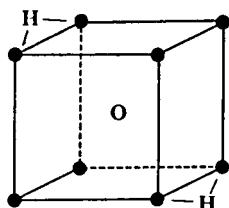
- a) Ca . b) ClE_8 . c) $\text{B}_2\text{H}_6\text{E}_{12}$. d) NH_3E_8 . e) $\text{NaNO}_3\text{E}_{24}$.

Ejemplo 4.3 Según el modelo del átomo cúbico, ¿cuáles serían las estructuras de las siguientes especies químicas?

- a) H_2O . b) CCl_4 . c) O_2 .

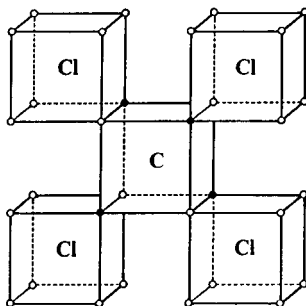
Solución

- a) En agua, únicamente el oxígeno ocuparía un cubo, ya que el hidrógeno puede tener, como máximo, dos electrones en su capa de valencia. Así, tendríamos:



- Electrón de valencia del H.
- Electrones de valencia del O.

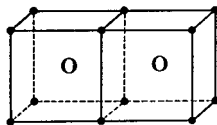
- b) La compartición de un electrón de cada cloro con uno del carbono permite a ambos alcanzar una estructura de gas noble.



- Electrones de valencia del cloro.
- Electrones de valencia del carbono.

Sin embargo, esta estructura no satisface la naturaleza tetraédrica del átomo de carbono (véase Sec. 1.1.4).

- c) Aquí se formaría un doble enlace, al compartirse una cara de los cubos de cada átomo de oxígeno:



PROBLEMA 4.7 ¿Cuál sería la estructura de las siguientes moléculas?

- a) BF_3 . b) CO_2 . c) NH_3 .

Ejemplo 4.4 ¿Cómo explicaba Lewis el hecho propuesto por Le Bel y Van't Hoff de que el carbono es tetraédrico, a partir del cual explicaban su estereoisomería?

Solución Una cita textual de Lewis indica:

«...cuando consideramos únicamente fenómenos químicos, así como su mejor interpretación en términos de la estructura atómica, debemos asumir un arreglo diferente del grupo de los ocho electrones, al menos en el caso de sustancias no polares, cuyas moléculas generalmente están compuestas de átomos de volumen pequeño.»

El arreglo propuesto por Lewis se muestra en la figura 4.8 y corresponde a los electrones de unión entre el carbono y sus cuatro sustituyentes. Según Lewis, «los electrones se unen, quizá, por fuerzas magnéticas».

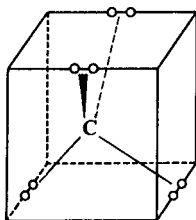


Figura 4.8 Lewis abandona la estructura cúbica del átomo para los compuestos del carbono, proponiendo cuatro pares de electrones en un arreglo tetraédrico.

PROBLEMA 4.8 ¿Puede explicar, mediante el modelo cúbico, la formación de un triple enlace? ¿Y la rotación independiente de cada enlace químico?⁹.

Finalmente, a Lewis debemos los conocidos diagramas o estructuras de puntos, donde dos de ellos ubicados entre dos átomos nos indican un enlace sencillo. Asimismo, si el par electrónico está más cerca de un átomo que de otro implica que la molécula es polar.

Ejemplo 4.5 Represente, empleando los diagramas de punto, las moléculas siguientes:

- a) Acido clorhídrico.
 b) Br_2 .
 c) Acetona.
 d) Urea.

⁹ Vale la pena aclarar que el mismo Lewis aceptó que su teoría no era completa, ya que no explicaba muchos fenómenos.

Solución

a) $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$ o bien $\text{H}-\overline{\text{Cl}}$, donde una raya sustituye a cada par de puntos. Los puntos cerca del átomo de cloro implican que la molécula es polar.

b) $:\ddot{\text{Br}}:\ddot{\text{Br}}:$ o $|\overline{\text{Br}}-\overline{\text{Br}}|$

c) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\text{C}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \end{array}$ o $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad || \quad | \\ \text{H} \quad |\text{O}| \quad \text{H} \end{array}$

d) $\begin{array}{c} \quad \text{:O:} \\ \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ o $\begin{array}{c} \quad \quad \quad |\text{O}| \\ \quad \quad \quad || \\ \text{H}-\overline{\text{N}}-\text{C}-\overline{\text{N}}-\text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$

donde las líneas que unen a los átomos o las que se colocan sobre ellos tienen un sentido diferente al que le dio originalmente Couper, ya que ahora implican la presencia de un par de electrones.

Como hemos podido observar en esta sección, los modelos químicos del átomo tomaron como base la no reactividad aparente de los gases nobles¹⁰ y el gran cúmulo de evidencias experimentales, no importando que con ello se postulara la no validez de la repulsión coulombiana o la aparición de ciertas *fuerzas magnéticas* de atracción entre los electrones. Lo cierto es que el modelo funcionaba para predecir la existencia de nuevos compuestos, su estabilidad y reactividad, por lo que habría de ser seguido por los químicos de la época. Los físicos, por su parte, no podían aceptar esos principios y continuaron investigando la naturaleza del átomo por otras vías.

Por lo pronto, en la siguiente sección presentaremos la contribución al modelo químico de I. Langmuir, quien generalizó y extendió el trabajo de Kossel y Lewis. Con él se amplía aún más el divorcio entre los físicos, los químicos y sus modelos del átomo.

4.2.4 La contribución de Langmuir

«El problema de la estructura de los átomos ha sido estudiado principalmente por los físicos, quienes consideran de manera muy pobre las propiedades químicas, las que en última instancia deben ser explicadas por una teoría de la estructura atómica. La gran cantidad de conocimiento que sobre las propiedades químicas se tiene y las relaciones como las que resume la tabla periódica deben emplearse como un mejor fundamento para la teoría de la estructura atómica que los relativamente escasos datos experimentales obtenidos únicamente con ideas físicas.»

¹⁰ Durante muchos años se dio por un hecho que no podrían formarse moléculas con átomos de gases nobles, en parte por la demostración de la *regla del octeto* para muchas moléculas. Finalmente, en 1962, Bartlett sintetizó los primeros compuestos de xenón.



IRVING LANGMUIR (1881-1957).
(Cortesía de General Electric,
Centro de Investigación y Desarrollo.)

Con este párrafo, Irving Langmuir (1881-1957)¹¹, en 1919, inicia uno de los artículos más importantes en el campo de la química: *The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules*, y da una clara idea de los diferentes puntos de vista con los que químicos y físicos abordaron la teoría atómica.

El modelo atómico de Langmuir considera que los electrones ocupan pequeñas celdas dentro de capas esféricas concéntricas (Fig. 4.9), dentro de

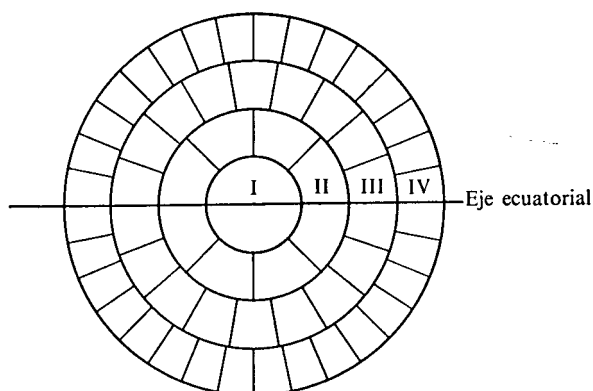


Figura 4.9 Símil bidimensional del modelo atómico de Langmuir.

¹¹ Galardonado con el premio Nobel de química en 1932.

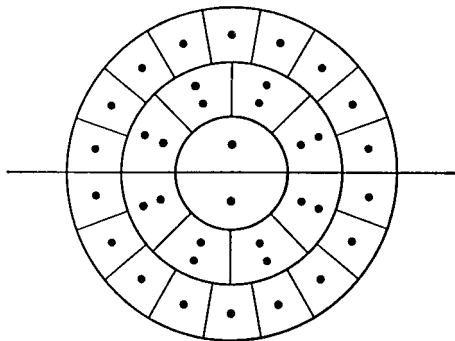


Figura 4.10 Disposición de los 36 electrones del kriptón, según Langmuir. (Nuevamente, esta figura es sólo una representación bidimensional.)

las cuales podrían rotar, oscilar o estar fijos en alguna posición particular. Las capas son de igual grosor, por lo que sus radios están en la relación 1:2:3:4 y sus áreas como $1:2^2:3^2:4^2$, o sea, 1:4:9:16. Nótese que el duplo de estos números (2, 8, 18, 32) corresponde exactamente a la periodicidad en el número atómico de los gases nobles (véase Tabla 4.2).

Para obtener capas completamente llenas para los gases nobles que fueran congruentes con su número atómico, Langmuir indica que, salvo las celdas de la primera capa, todas las demás pueden albergar dos electrones. De esta manera explica los números 2, 8, 8, 18, 18, 32 para la estructura de capa de los gases nobles. Cuando la segunda capa se llena por primera vez (neón), se llama IIa, y cuando vuelve a agregarse un electrón adicional en cada celda (argón), IIb. Así, el kriptón llenaría la IIIa y el xenón la IIIb (véase Fig. 4.10).

Para otros átomos diferentes a los de gases nobles, se indican tres postulados adicionales:

a) PRIMER POSTULADO

Dos electrones en la misma celda no se repelen ni se atraen con fuerzas intensas. Langmuir trata de justificar esto mediante argumentos parecidos a los de Lewis:

«Esto probablemente se deba a la existencia de una atracción magnética que actúa en sentido contrario a la repulsión electrostática.»

Los electrones en la capa más externa tienden a estar lo más separados que sea posible.

b) SEGUNDO POSTULADO

Cuando el número de electrones en la capa externa sea pequeño, el arreglo de éstos está determinado por la atracción magnética de los electrones más internos. Pero cuando el número de electrones se incrementa, especialmente cuando la capa está cerca de llenarse, la repulsión electrostática de los electrones internos, así como los de la misma capa, se vuelve dominante.

c) TERCER POSTULADO

Las propiedades de los átomos están determinadas, básicamente, por el número y arreglo de los electrones de la capa exterior y por la facilidad con la que el átomo es capaz de alcanzar formas más estables, ya sea tomando o cediendo electrones.

CAPA	N	$E = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I			H	He								
IIa	2	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
IIb	10	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A		
IIIa	18	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
			11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIa	28	Niβ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
IIIb	36	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	43	Ru	Rh	Pd
			11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIb	46	Pdβ	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
IVa	54	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	61	Sa	Eu	Gd

Figura 4.11 Clasificación de los elementos de acuerdo con el arreglo de electrones, según Langmuir.

Langmuir diseñó una tabla periódica donde muestra cómo los electrones van ocupando las diferentes capas de su modelo (véase Fig. 4.11).

En la tabla de Langmuir tienen cabida, en forma natural, los elementos de transición.

Ejemplo 4.6 Según la teoría de Langmuir, ¿cómo están distribuidos en el espacio los cuatro electrones de valencia del carbono?

De acuerdo con su primer postulado, los cuatro electrones de valencia del carbono tenderían a estar lo más separados posible, lo cual ocurre en un arreglo tetraédrico, según se indica en la figura 4.12.

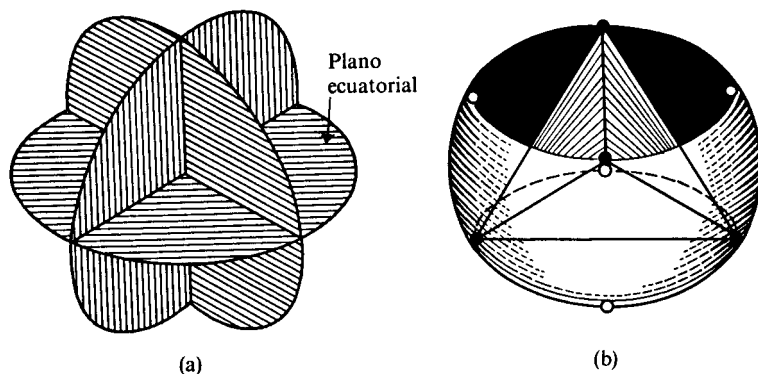


Figura 4.12 (a) Las ocho celdas de la capa II en el carbono. (b) En esta capa pueden arreglarse cuatro electrones por encima y cuatro por debajo del plano ecuatorial. En el carbono sólo existen los electrones marcados como puntos sólidos, los cuales están situados en los vértices de un tetraedro.

PROBLEMA 4.9 Empleando la tabla de Langmuir, indique el número de electrones de la última capa para los siguientes átomos: a) boro; b) cromo; c) yodo; d) wolframio.

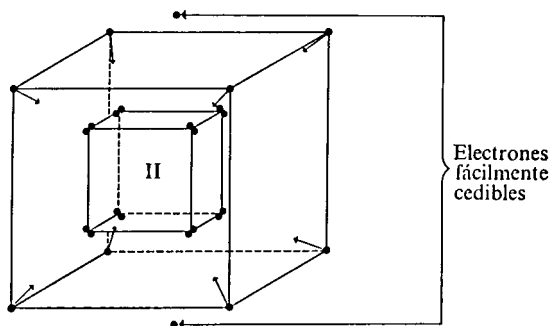
Respuesta a) tres electrones en la capa IIa; c) 17 electrones en la capa IIIb.

PROBLEMA 4.10 Indique si la estructura electrónica del hierro, según Langmuir, consistiría de dos electrones internos y el resto colocado en los vértices de tres cubos concéntricos.

Ejemplo 4.7 ¿Cómo empleó Langmuir el segundo de sus postulados para explicar la estructura electrónica de los metales de transición?

Solución V, Cr, Mn y Fe: Para estos elementos, sólo 5, 6, 7 y 8 de las 18 celdas de la capa IIIa están ocupadas, respectivamente. Según el segundo postulado, la atracción de estos electrones de valencia con aquellos del core se iría debilitando frente a la repulsión coulombiana. Por ello, Langmuir predice para ellos un delicado equilibrio de fuerzas que conlleva a que tengan propiedades similares. Entre ellas, podríamos citar su valencia común de 3 y la facilidad para que al absorber luz visible (la que provocaría que un electrón salte a una celda vacía dentro de la misma capa) se formen compuestos coloridos.

Ni: Aquí tendríamos 10 electrones en la capa IIIa. Según Langmuir, ocho de ellos serían atraídos por los ocho electrones de las capas IIa y IIb, quedando otros dos factibles de ser cedidos. Ello explicaría el estado de oxidación de dos en el níquel.



En forma similar, Langmuir da explicación a otras propiedades, como las magnéticas, las diferentes solubilidades de los compuestos, etc.

A partir del modelo atómico descrito, Langmuir incluye postulados adicionales para predecir la actividad química, la estructura y las propiedades de los compuestos. Para ello, vuelve a emplear la idea de Lewis de compartir un par (o más) de electrones entre dos átomos, a lo que denominó *enlace covalente*. Como ya veremos, su propia teoría predice la formación de otro tipo de unión, producto de la atracción electrostática entre cargas, al que llamó *enlace electrovalente*. De esta forma, Langmuir engloba las teorías de Lewis y Kossel, generalizándolas, al hacer un modelo aplicable a átomos de toda la tabla periódica.

Para los electrones externos, o de valencia, de un átomo en un compuesto químico, propone los siguientes cuatro postulados adicionales:

- 1) Los arreglos estables y simétricos de electrones corresponden a los gases inertes y están caracterizados por fuertes campos de fuerza interna (atracción) y débiles campos de fuerza externa (repulsión). A menor número atómico, más débil es el campo externo.
- 2) El arreglo más estable de electrones es el par en el átomo de helio.
- 3) El siguiente arreglo más estable de electrones es el octeto, el cual corresponde a un grupo de ocho electrones, como el que se encuentra en la segunda capa del átomo de neón. Cualquier otro átomo con número atómico menor de 20 y que tenga más de tres electrones en la capa externa, tenderá a ganar el número adecuado de electrones suficientes para compartir su octeto.
- 4) Dos octetos pueden tener uno, dos y en ocasiones tres pares de electrones en común. Un octeto puede compartir uno, dos, tres o cuatro pares de electrones con uno, dos, tres o cuatro octetos. No se pueden compartir más de dos octetos.

Desde estas consideraciones, Langmuir elabora su *teoría del octeto de valencia*. Los átomos en un compuesto tenderán a arreglarse de tal forma que todos ellos adquieran una configuración estable, la que para átomos con $Z > 5$ corresponde al octeto. Así, con el número total de electrones de valencia se construirán tantos octetos como sea posible. Para un sistema con dos átomos (A y B), ello es posible de tres diferentes formas, según el cuarto postulado, como lo muestra la figura 4.13.

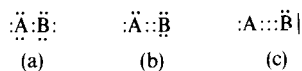


Figura 4.13 Arreglos posibles para dos octetos.

En el caso (a) es necesario que el número total de electrones de valencia sea 14 (dos electrones menos que los dos octetos aislados), 12 en el caso (b) (cuatro menos que en dos octetos) y 10 en el (c). De aquí es claro que si

$$e = \text{número total de electrones de valencia,}$$

entonces el número de electrones compartidos entre los dos octetos sea de $8(2) - e$, y el número, p , de enlaces covalentes entre A y B sería

$$p = 1/2[8(2) - e]$$

La ecuación anterior puede generalizarse para un número, n , arbitrario de octetos

$$p = 1/2[8n - e] \tag{4-1}$$

Según Langmuir, la ecuación (4-1) da la *información definitiva de la manera en la cual se pueden arreglar los octetos en una molécula*.

Para mostrar cómo esto es posible, presentaremos algunos ejemplos.

Ejemplo 4.8 Determine la estructura de las moléculas siguientes:

- a) Cl_2O . b) CO_2 . c) H_2O . d) N_2O_3 . e) N_2O_7 .

Solución

a) Para Cl_2O tenemos

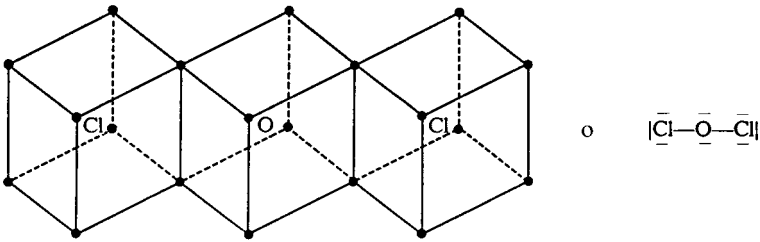
$n = 3$ (número de octetos) y

$e = 20$ (siete electrones de valencia de cada cloro y seis para el oxígeno).

Aplicando (4-1),

$$p = 1/2[8(3) - 20] = 2$$

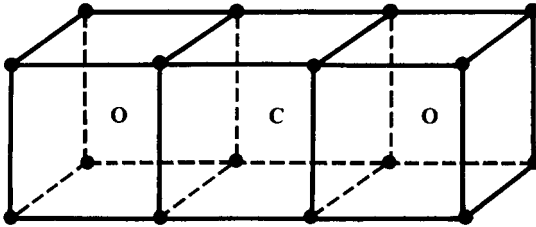
se formarían dos enlaces sencillos. Una estructura acorde sería:



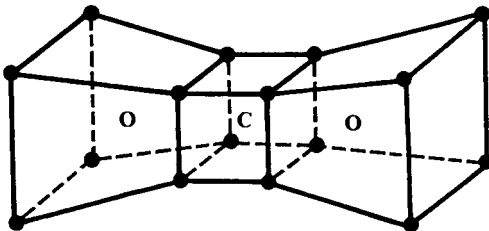
b) En este caso, $n = 3$, pero $e = 16$, de donde

$$p = 1/2[8(3) - 16] = 4$$

Puede proponerse entonces la existencia de dos dobles enlaces $\text{C} = \text{O}$. Empleando estructuras cúbicas, obtenemos



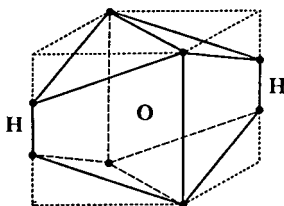
Langmuir predice una estructura donde los pares compartidos se encuentran más cerca entre sí:



- c) La existencia de hidrógeno en el H₂O lleva a que sólo deba considerarse un octeto, el correspondiente al oxígeno. De ello resulta:

$$p = 1/2[8(1) - 8] = 0$$

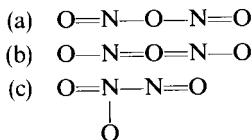
y, por tanto, existen cero pares compartidos entre octetos. Sin embargo, el hidrógeno adquiere la configuración de helio, que, según los postulados, es la más estable. Colocando a los electrones compartidos cerca entre sí, obtenemos



- d) N₂O₃. Ahora tenemos $n = 5$ y $e = 5(2) + 6(3) = 28$. Entonces,

$$p = 1/2[8(5) - 28] = 6$$

Varias son las estructuras posibles con seis enlaces; entre ellas tenemos a las siguientes:



Según los conceptos clásicos de valencia (N trivalente y O divalente), es viable únicamente la primera opción. Sin embargo, conociendo la facilidad con la que esta molécula se rompe en NO₂ y NO, Langmuir propone la estructura (c) como más adecuada. Adicionalmente, sugiere que las especies (a) y (c) pueden encontrarse en equilibrio¹². Para aclarar esta idea presentamos la figura 4.14.

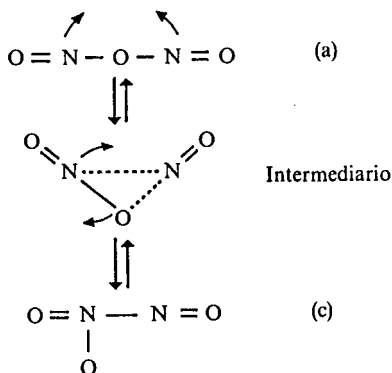


Figura 4.14 Equilibrio entre dos posibles estructuras del N₂O₃.

¹² A este fenómeno se le conoce como *tautomerismo*. Las estructuras (a) y (c) corresponden a dos tautómeros.

Puede observarse que, al irse acercando los átomos de nitrógeno, empieza a formarse un enlace químico entre ellos, lo que debilita una de las ligaduras N—O en el intermediario, alcanzándose la estructura (c).

En la figura 4.15 presentamos los diagramas de octeto propuestos por Langmuir para (a) y (c). Allí hemos diferenciado a los electrones que intervienen en el equilibrio, representándolos por medio de círculos huecos.

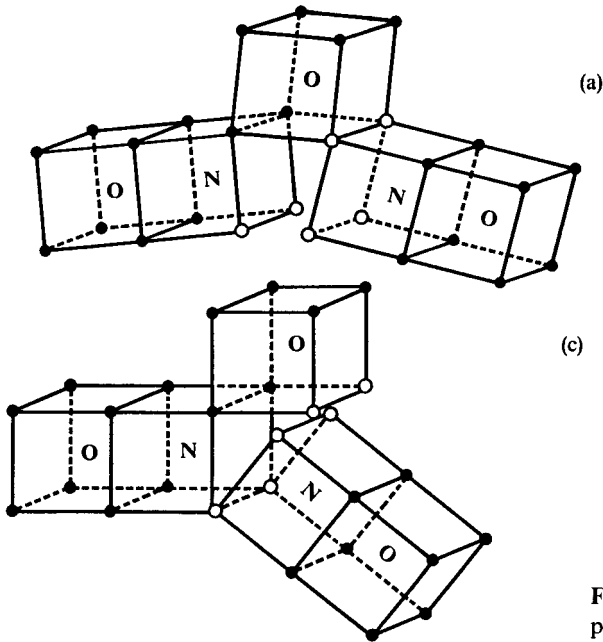


Figura 4.15 Diagramas cúbicos para el N_2O_3 , según Langmuir.

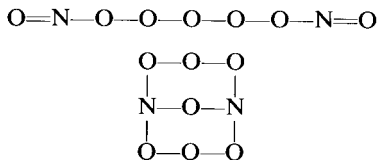
Nótese que en la estructura (a) se tienen dos electrones en la parte superior y cuatro en la inferior, mientras que en la (c) dos de los electrones inferiores se han trasladado hacia arriba.

Debido a este equilibrio, que involucra una transferencia electrónica, Langmuir intenta explicar el intenso color azul de este compuesto¹³.

e) N_2O_7 . En este caso, $n = 9$, $e = 5(2) + 6(7) = 52$ y

$$p = 1/2[8(9) - 52] = 10$$

Dos de las posibilidades donde los nitrógenos se presentan trivalentes y los oxígenos divalentes son:



¹³ El color, según este modelo —y siguiendo las ideas de Lewis—, se debe al paso de electrones de una celda a otra, como resultado de la absorción de luz del espectro visible.

Puesto que las cadenas de varios átomos de oxígeno no son frecuentes en química, puede adelantarse que dichas estructuras serían inestables (a la fecha no se ha encontrado ningún óxido de nitrógeno con esta fórmula).

PROBLEMA 4.11 Prediga la existencia de las siguientes moléculas y considere cuál sería su estructura: a) PCl_3 ; b) N_2O ; c) O_3 ; d) C_3H_2 ; e) H_3PO_2 .

Respuesta d) Posible sólo en un anillo. e) $\text{H}-\text{O}-(\text{PH}_2)-\text{O}$ es una posibilidad, pero existe otra más consistente con las valencias de los átomos.

Ejemplo 4.9 ¿Cómo explica la teoría del octeto la existencia de moléculas como el pentacloruro de fósforo, PCl_5 ?

Solución Considerando cinco electrones de valencia para el fósforo y siete para cada cloro, $e = 40$, y como $n = 6$, obtenemos $p = 4$. Es obvio que con cuatro enlaces covalentes no puede construirse esta molécula de seis átomos. En todo caso, cuatro de los cloros podrían unirse al fósforo de esta manera, pero el quinto cloro no podría unirse al fósforo mediante un enlace covalente. Proponiendo un enlace iónico para este último, tendríamos: $\text{PCl}_4^+ \cdots \text{Cl}^-$ unidos electrostáticamente.

Langmuir encontró otro tipo de explicación. Esta consiste en que el fósforo dona sus cinco electrones de valencia, uno a cada cloro, convirtiéndolos en cloruros. El compuesto se mantendría unido debido únicamente a fuerzas electrostáticas.

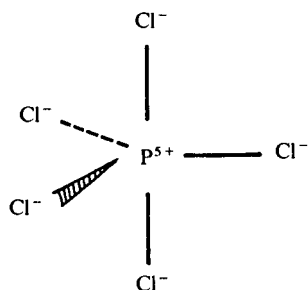


Figura 4.16 Estructura del pentacloruro de fósforo de acuerdo con la teoría de Langmuir.

Ejemplo 4.10 ¿Puede emplearse la teoría del octeto en los compuestos de coordinación estudiados por Werner?

Solución La teoría es practicable directamente a los compuestos donde el metal está rodeado de cuatro ligantes.

Para dar un ejemplo consideremos los compuestos de platino con amoníaco, en los que Werner se basó para proponer su teoría de valencia primaria y secundaria.

a) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

A efectos de contar el número total de electrones disponibles, el platino sólo contribuiría con dos electrones, por poseer una estructura similar a la del níquel (véase Ejemplo 4.7). Así, $e = 48$ y el número de octetos es $n = 7$. Mediante el uso de (4-1) obtenemos $p = 4$, lo cual indica que las cuatro moléculas de amoníaco pueden unirse covalentemente al platino, pero los cloros sólo podrían mantenerse unidos por un enlace iónico (véase Fig. 4.17).

Esta estructura es consistente con la información obtenida por Werner para la conductividad eléctrica de la disolución acuosa de este compuesto.

b) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$.

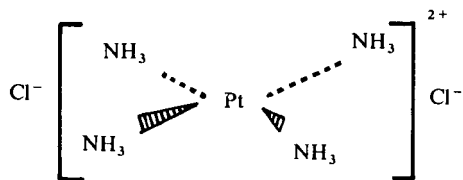


Figura 4.17 Estructura del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Como ahora tenemos un amoníaco menos que en el caso anterior, $n = 6$ y $e = 40$, de donde $p = 4$. Tres de los cuatro enlaces serían formados por amoníacos y el cuarto por uno de los cloros. El cloro restante sólo podría estar unido al resto mediante una atracción electrostática, como se muestra en la figura 4.18.

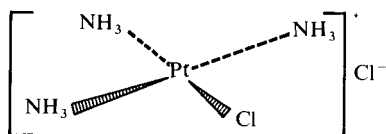


Figura 4.18 Estructura del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

En vista de que ambos átomos de cloro se mantienen unidos al platino debido a dos enlaces de carácter diferente, se acostumbra no escribir la fórmula de este compuesto como se enunció al principio, sino como se escribió en el pie de la figura.

Este segundo compuesto conduce menos eficientemente la corriente eléctrica en disolución que aquél en (a), debido a que la disociación de (a) produce tres iones, mientras que la de (b) sólo dos.

PROBLEMA 4.12 ¿Cuál de los siguientes compuestos conduciría la electricidad al disolverse en agua?

- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $n = 5$
- $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $n = 5$
- $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $n = 5$

Como es patente, después de poner atención a los últimos ejemplos y problemas, la teoría del octeto de valencia de Langmuir es una generalización a los trabajos de Kossel y Lewis sustentada en gran cantidad de información química. Al final de su trabajo de 1919, Langmuir enfatiza que la congruencia de sus propuestas con los resultados experimentales apoya la validez fundamental de sus postulados, haciendo notar que éstos no son totalmente reconciliables con la teoría de Bohr sobre el átomo, aunque admite que los estados estacionarios de Bohr tienen cierta similitud con su postulado de estructura celular de los átomos.

Para finalizar esta sección, consideraremos una última aplicación de la teoría de Langmuir al entendimiento del comportamiento químico de las moléculas, la que emplea el concepto de *isosterismo*. Se dice que dos compuestos son isostéricos cuando posean el mismo número de átomos y el mismo número total de electrones arreglados en forma similar.

Por ejemplo, N_2O y CO_2 son dos moléculas isostéricas, pues están constituidos de tres átomos y 16 electrones de valencia arreglados formando dos

dobles enlaces. Según Langmuir, este tipo de compuestos tienen propiedades físicas similares, lo que se hace evidente en la tabla 4.4.

PROPIEDAD	N ₂ O	CO ₂
Presión crítica (atm)	75	77
Temperatura crítica (°C)	35.4	31.9
Viscosidad (poises)	148 × 10 ⁻⁶	148 × 10 ⁻⁶
Peso específico a -20 °C	0.996	1.031
Peso específico a 10 °C	0.856	0.856
Solubilidad en agua a 0 °C	1.305	1.780
Solubilidad en alcohol a 15 °C	3.25	3.13

Tabla 4.4 Algunas propiedades físicas de N₂O y CO₂.

Estas dos moléculas no son sólo isostéricas, sino también isoelectrónicas (el mismo número de electrones totales, incluyendo los del core). Lo mismo sucede con los radicales cianato, isocianato y fulminato:

—O=C=N, —N=C=O y —O=N=C, respectivamente.

PROBLEMA 4.13 Verifique si el principio del isoterismo se cumple para los siguientes pares de especies:

- a) CH₄, NH₄⁺ c) BF₃, PF₃
 b) SF₆, PCl₆⁻ d) NO₃⁻, CO₃⁼

4.3 EL PRINCIPIO DE CONSTRUCCION PROGRESIVA

En lo que va del capítulo hemos analizado tanto el modelo inicial de Bohr para átomos polielectrónicos como los modelos del átomo basados en el comportamiento químico de las sustancias. La naturaleza de ambos modelos ha sido atinadamente descrita por G. N. Lewis en el siguiente párrafo:

«La idea de estructura electrónica y, de hecho, todas las ideas estructurales que son usadas por el químico, fueron obtenidas por un método que puede llamarse analítico, en el sentido que, a partir de una gran cantidad de material experimental, el químico intentó deducir un cuerpo de leyes simples que fueran consistentes con los fenómenos conocidos. El físico-matemático, por otra parte, postula leyes que gobiernan el comportamiento de las partículas e intenta entonces sintetizar un átomo o molécula. Cuando tiene éxito, el físico posee un arma de poder extraordinario que le permite responder interrogantes en una forma cuantitativa, las cuales en el mejor de los casos podrían ser resueltas cualitativamente por el primer método.»

Sin embargo, una inexactitud en uno solo de los postulados fundamentales puede invalidar por completo la síntesis, mientras que los resultados del método analítico nunca pueden estar equivocados por mucho, siendo que se fundamentan en numerosos hechos experimentales.»

