

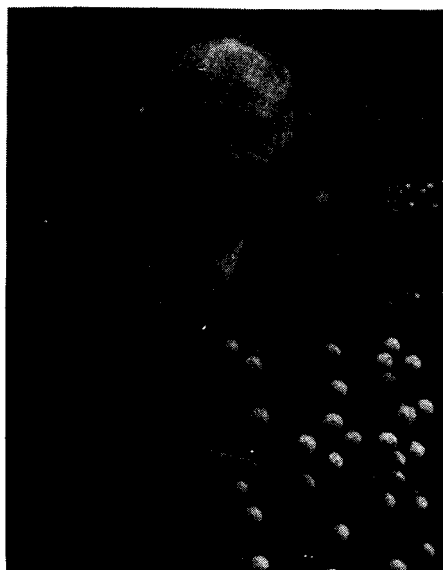
4

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.

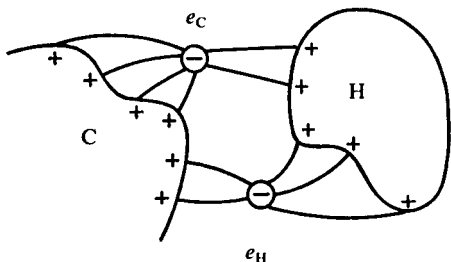


Figura 4.1 Modelo de Stark del enlace carbono-hidrógeno. Tanto el electrón correspondiente al carbono, como el del hidrógeno, enviaban líneas de fuerza a ambos núcleos, sirviendo como agentes enlazantes.

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.

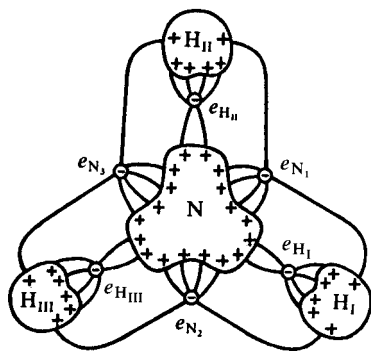


Figura 4.2 Modelo de Stark para la molécula del amoníaco, donde considera al nitrógeno con tres electrones de valencia y al hidrógeno con uno.

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.

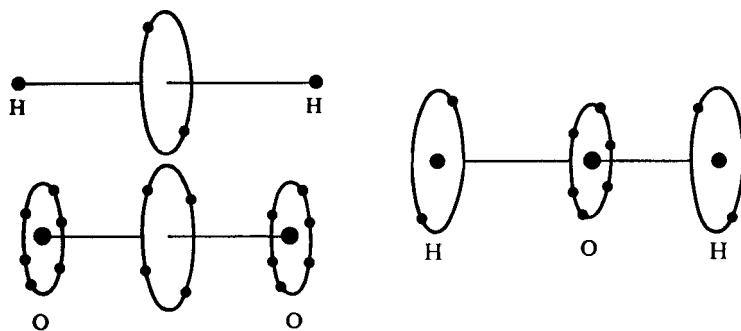


Figura 4.3 Modelos de Bohr para el hidrógeno, el oxígeno y el agua.

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.

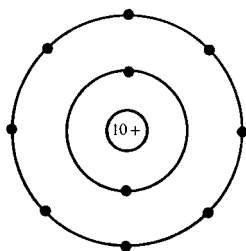


Figura 4.4 El modelo de Kossel para el neón.

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.

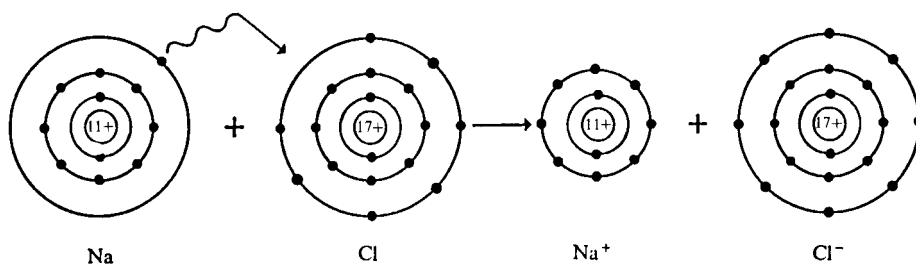


Figura 4.5 Formación del cloruro de sodio a partir de sus átomos.

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.

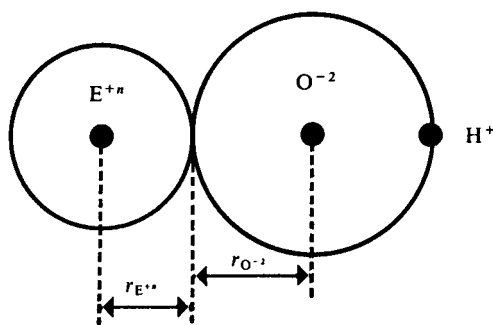


Figura 4.6 Modelo de Kossel para el enlace $E-O-H$ en un álcali o un oxígeno.

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*.

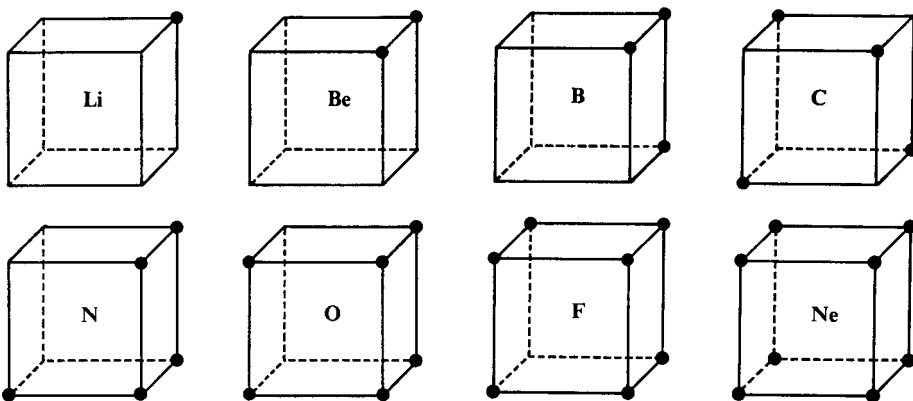


Figura 4.7 Arreglo de los electrones de valencia, según Lewis, para los átomos del litio al neón.

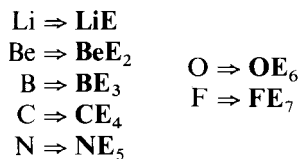
Para explicar una gran variedad de reacciones químicas, Lewis hace uso de los siguientes postulados, y emplea todos ellos en su modelo cúbico del átomo.

- 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} .

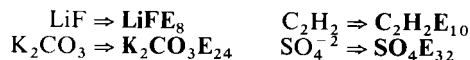
Ejemplo 4.2 Escriba las especies LiF , K_2CO_3 , C_2H_2 y SO_4^{2-} empleando la notación de Lewis.

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:

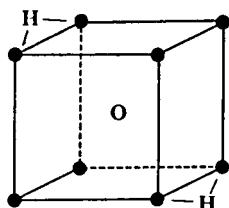
- a) Ca . b) ClE_8 . c) $\text{B}_2\text{H}_6\text{E}_{12}$. d) NH_3E_8 . e) $\text{NaNO}_3\text{E}_{24}$.

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 .

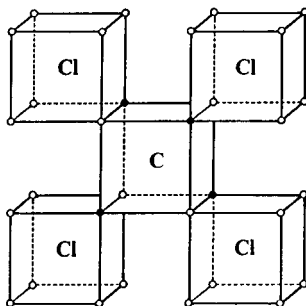
Solución

- 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.

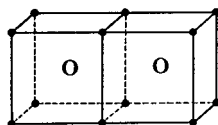
- b) La compartición de un electrón de cada cloro con uno del carbono permite a ambos alcanzar una estructura de gas noble.



- 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».

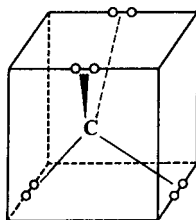


Figura 4.8 Lewis abandona la estructura cúbica del átomo para los compuestos del carbono, proponiendo cuatro pares de electrones en un arreglo tetraédrico.

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

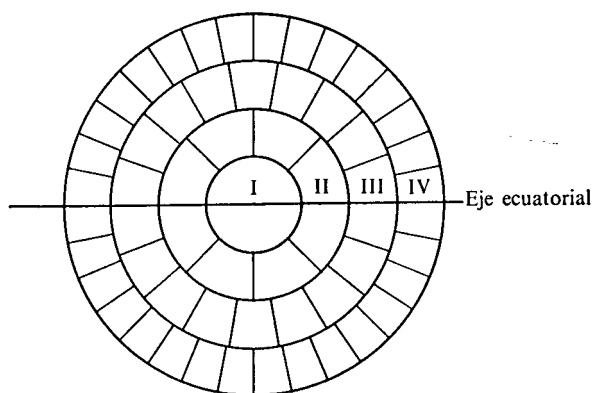


Figura 4.9 Símil bidimensional del modelo atómico de Langmuir.

¹¹ Galardonado con el premio Nobel de química en 1932.

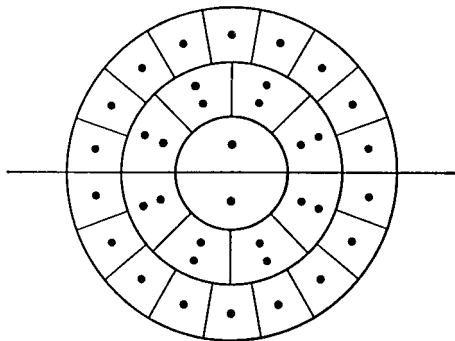


Figura 4.10 Disposición de los 36 electrones del kriptón, según Langmuir. (Nuevamente, esta figura es sólo una representación bidimensional.)

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.

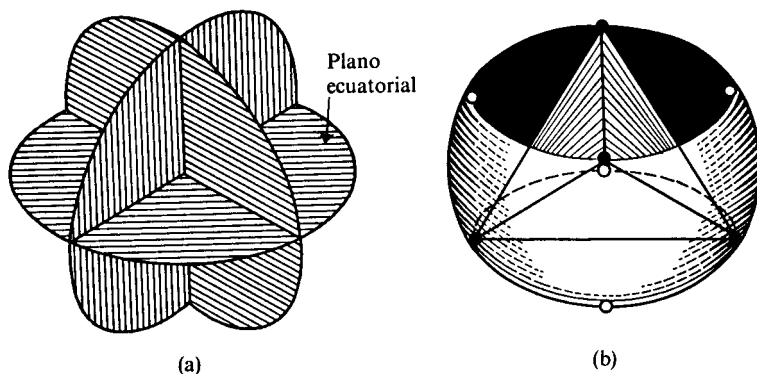


Figura 4.12 (a) Las ocho celdas de la capa II en el carbono. (b) En esta capa pueden arreglarse cuatro electrones por encima y cuatro por debajo del plano ecuatorial. En el carbono sólo existen los electrones marcados como puntos sólidos, los cuales están situados en los vértices de un tetraedro.

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.

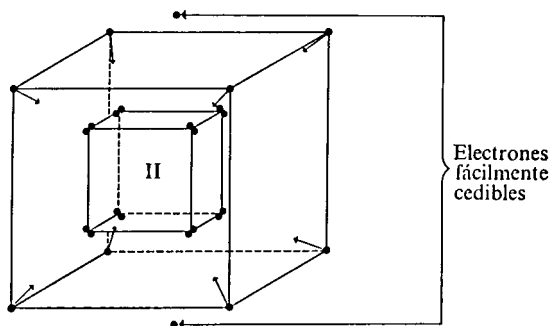
Respuesta a) tres electrones en la capa IIa; c) 17 electrones en la capa IIIb.

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.

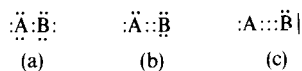


Figura 4.13 Arreglos posibles para dos octetos.

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

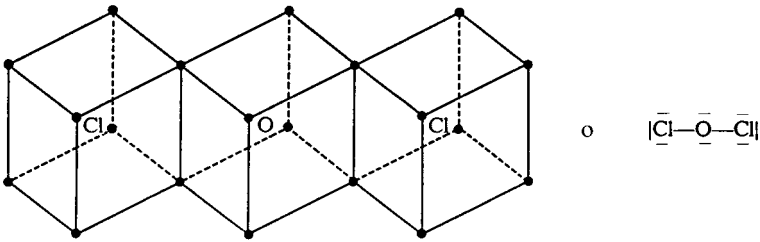
$n = 3$ (número de octetos) y

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

Aplicando (4-1),

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

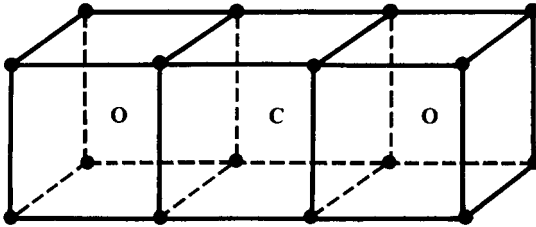
se formarían dos enlaces sencillos. Una estructura acorde sería:



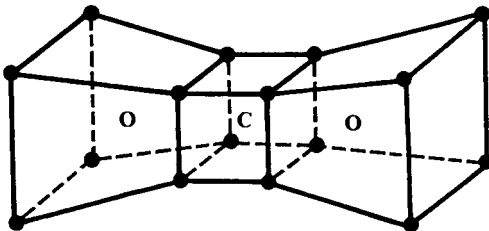
b) En este caso, $n = 3$, pero $e = 16$, de donde

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

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



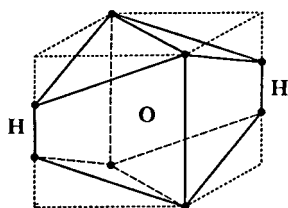
Langmuir predice una estructura donde los pares compartidos se encuentran más cerca entre sí:



- c) La existencia de hidrógeno en el H_2O lleva a que sólo deba considerarse un octeto, el correspondiente al oxígeno. De ello resulta:

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

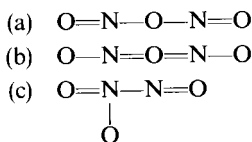
y, por tanto, existen cero pares compartidos entre octetos. Sin embargo, el hidrógeno adquiere la configuración de helio, que, según los postulados, es la más estable. Colocando a los electrones compartidos cerca entre sí, obtenemos



- d) N_2O_3 . 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 NO_2 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.

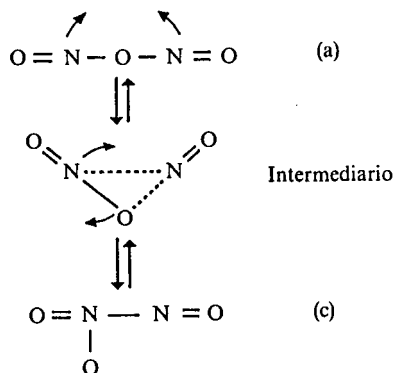


Figura 4.14 Equilibrio entre dos posibles estructuras del N_2O_3 .

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.

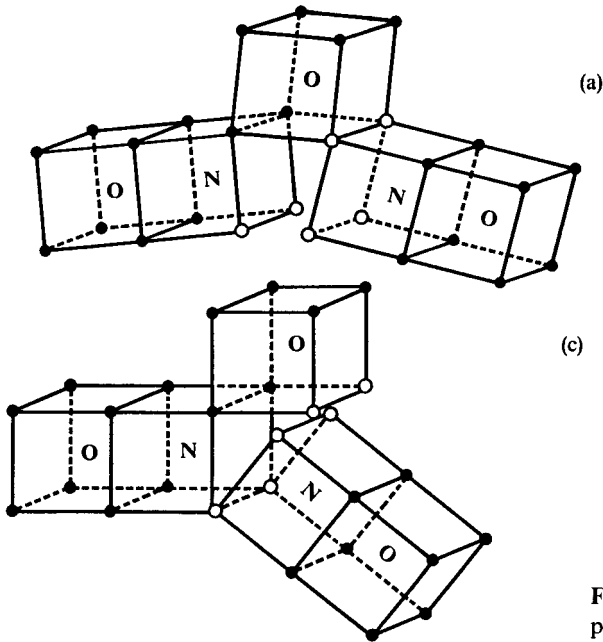


Figura 4.15 Diagramas cúbicos para el N_2O_3 , según Langmuir.

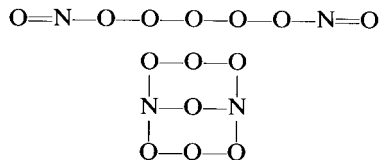
Nótese que en la estructura (a) se tienen dos electrones en la parte superior y cuatro en la inferior, mientras que en la (c) dos de los electrones inferiores se han trasladado hacia arriba.

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.

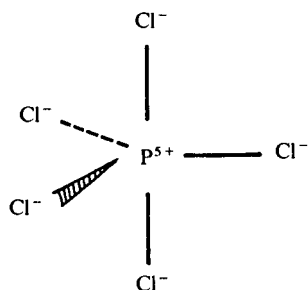


Figura 4.16 Estructura del pentacloruro de fósforo de acuerdo con la teoría de Langmuir.

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

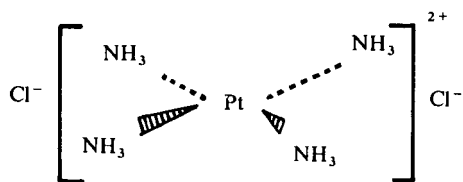


Figura 4.17 Estructura del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

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.

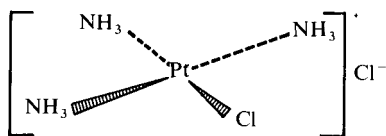


Figura 4.18 Estructura del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

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.

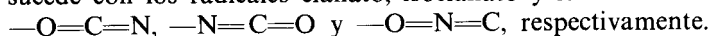
Por ejemplo, N_2O y CO_2 son dos moléculas isostéricas, pues están constituidos de tres átomos y 16 electrones de valencia arreglados formando dos

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:



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.»

Los espectroscopistas también habían de desempeñar un papel importante en la elucidación de la estructura electrónica de átomos y moléculas. Fue muy grande el adelanto alcanzado en la interpretación espectral en los años que van de 1895 a 1920.

Este tercer ingrediente, junto con la teoría de Bohr para el hidrógeno y las aportaciones de los químicos, condujo al mismo Bohr a proponer su principio de construcción. Ello significó un avance notable hacia el entendimiento de la relación estructura electrónica-propiedades periódicas.

4.3.1 Los espectros de los metales alcalinos

Vale la pena recordar que el éxito del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno se debió a que, en buena medida, a partir de él pudo alcanzarse la expresión empírica de Balmer para las líneas espectroscópicas en el visible.

Para los átomos con más de un electrón no fue simple alcanzar ecuaciones como las de Balmer. Los espectros eran demasiado complicados. Sin embargo, los espectroscopistas buscaban afanosamente ecuaciones empíricas que pudieran dar luz sobre la naturaleza de las transiciones electrónicas.

Desde el siglo pasado se sabía que los elementos que presentaban los espectros más sencillos eran los metales alcalinos. Fue Rydberg quien encontró que el espectro era analizable si se separaban las líneas en varios grupos o *series*. Por una parte, existían en los espectros líneas muy intensas, que llamó líneas *principales*. Además, las otras líneas menos intensas podían separarse en dos series: la serie *exacta* (con líneas a λ muy definidas) y la serie *difusa* (líneas más anchas, que tenían una estructura fina compleja). Con posterioridad se descubrió otro tipo de serie en el infrarrojo, que fue llamada *fundamental* (o de Bergmann). Por comodidad, las series eran llamadas como *s*, *p*, *d*, *f*, sus iniciales en inglés¹⁴.

Rydberg graficó $\bar{\nu}_n$ para las series *s*, *p* y *d* del litio, contra un número entero *n*, hallando resultados como el de la figura 4.19.

De la figura, es evidente que las líneas en cada serie deben aceptar una relación que emplee números enteros. Rydberg sugirió, primero, que estas curvas eran hipérbolas, y propuso

$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_\infty - \frac{C}{n + \mu} \quad n = 2, 3, 4, \dots, \infty$$

donde *C* y μ son constantes, pero obtuvo mejores resultados para la expresión

$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_\infty - \frac{R}{(n + \mu)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots, \infty \quad (4-2)$$

siendo *R* la constante de Rydberg y μ un parámetro menor que la unidad, que variaba de serie a serie (véase Tabla 4.5).

¹⁴ *s* proviene de *sharp*: exacta, precisa.

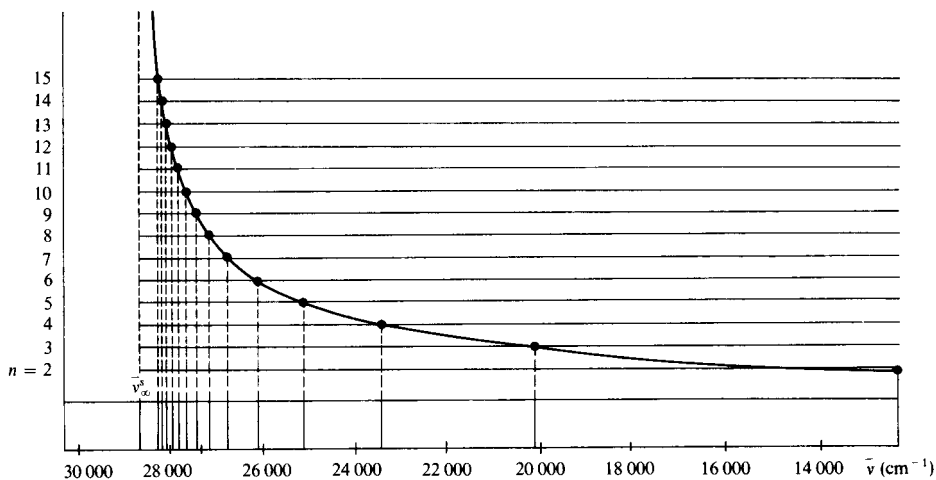


Figura 4.19 Número de onda para la serie *s* del litio graficado contra un número entero. Sólo se muestran las primeras 15 líneas y el límite, $\bar{\nu}_\infty^s$, de la serie.

PROBLEMA 4.14 Demuestre que para las series del hidrógeno se obtiene una expresión idéntica a (4-2), pero con $\mu = 0$.

	<i>s</i>	SERIE <i>p</i>	<i>d</i>
$\bar{\nu}_\infty$ (cm ⁻¹)	28 601.6	43 487.7	28 598.5
μ	0.5951	0.9596	0.9974
n_{inicial}	2	1	2

Tabla 4.5 Valores de Rydberg para $\bar{\nu}_\infty$ y μ en las series *s*, *p* y *d* del litio.

PROBLEMA 4.15 Emplee los datos de la tabla 4.5 y la fórmula (4-2) de Rydberg para elaborar el espectro completo *s*, *p* y *d* del litio desde 44 000 hasta 12 000 cm⁻¹. Use un color diferente para las líneas de cada serie.

Después de la llegada del modelo de Bohr, se intentó dar una explicación a ecuaciones empíricas como la (4-2), pero ello no resultó fácil. Sin embargo, las órbitas elípticas de Sommerfeld arrojaron cierta luz sobre lo que podría ocurrir. Las diferentes series deberían aparecer por existir transiciones electrónicas desde órbitas con diferentes valores de *k*. Las líneas *s* provendrían de transiciones desde órbitas con $k = 1$ (las más excéntricas y penetrantes), las *p* desde aquéllas con $k = 2$ (menos excéntricas y por ello menos penetrantes), y así sucesivamente. Por ello se ha generado la notación de la tabla 4.6.

Valor de <i>k</i>	1	2	3	4
Orbita tipo	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Tabla 4.6 Notación de las órbitas de Sommerfeld.

Los metales alcalinos tienen un electrón más que los gases nobles, el que ocuparía una nueva órbita.

En cierto sentido, estos elementos se comportan, entonces, como si fueran átomos con un solo electrón, pues la estructura de sus electrones de core es sumamente estable. Dicho electrón podría excitarse hacia una capa superior, y al volver a disminuir su energía emitiría radiación. Por ejemplo, para el litio, el electrón ocuparía el nivel $n = 2$ con $k = 1$, el que llamamos 2_1 y podríamos denominar $2s$ ahora. Al excitarse, alcanzaría una órbita con $n \geq 2$ y algún valor de k . En el proceso de retornar a su estado original, de baja energía, este electrón emitiría uno o más fotones.

Adicionalmente, se descubrió otro hecho, llamado *regla de selección*, que indicaba que la transición electrónica podría ocurrir sólo si k aumentaba o disminuía en una unidad. Entonces, el electrón podría alcanzar el nivel 2_1 (o $2s$) siempre que partiera del 2_2 (o $2p$), 3_2 (o $3p$), 4_2 (o $4p$), etc. Estas transiciones darían lugar a la serie p del espectro.

Ahora bien, si el estado final del electrón fuera el 2_2 ($2p$), podría haber partido de órbitas con $k = 1$; 3_1 ($3s$), 4_1 ($4s$), 5_1 ($5s$), etc., generando la serie s , o bien, con $k = 3$; 3_3 ($3d$), 4_3 ($4d$), etc., produciendo la serie d .

Como se analiza en el siguiente ejemplo, las energías de las órbitas pueden obtenerse a partir de datos espectroscópicos.

Ejemplo 4.11 De acuerdo con (4-2), los números de onda de la serie p del litio vienen dados (usando R_∞) por

$$\bar{\nu}_n^p = 43\,487.7 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.9596)^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Sabiendo que $n = 1$ corresponde a la transición $2p \rightarrow 2s$,

$$n = 2 \text{ a } 3p \rightarrow 2s \quad \text{y en general} \quad n \text{ a } (n + 1)p \rightarrow 2s$$

- Obtenga la energía que separa a cada nivel p del $2s$.
- Encuentre la energía del nivel $2s$ y de todos los p .

Solución

- Ya que la energía del fotón emitido

$$E_f = hv = hc\bar{\nu}$$

corresponde a la diferencia energética $-(E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}})$ del átomo, tenemos que

$$-(E_{2s} - E_{(n+1)p}) = hc\bar{\nu}_n^p$$

Para obtener $\bar{\nu}_n^p$, y de ésta $(E_{(n+1)p} - E_{2s}) = \Delta E$, se dan valores a n en la siguiente tabulación:

n	$\bar{\nu}_n^p$ (cm ⁻¹)	ΔE (aJ)
1	14 910.7	0.296 = $E_{2p} - E_{2s}$
2	30 959.6	0.615 = $E_{3p} - E_{2s}$
3	36 488.5	0.725 = $E_{4p} - E_{2s}$
4	39 026.4	0.775 = $E_{5p} - E_{2s}$
5	40 398.0	0.802 = $E_{6p} - E_{2s}$
⋮		
∞	43 487.7	0.864 = $E_{\infty p} - E_{2s}$

- b) Puede decirse que el nivel ∞p está tan alejado del núcleo que un electrón en esta «órbita» no siente la atracción del núcleo y, por tanto, $E_{\infty p} = 0$. Del último resultado de la tabla obtenemos entonces que

$$E_{2s} = -0.864 \text{ aJ}$$

y de las otras igualdades, usando este valor como dato, encontramos

$$E_{2p} = -0.568 \text{ aJ}$$

$$E_{3p} = -0.249 \text{ aJ}$$

$$E_{4p} = -0.139 \text{ aJ}$$

$$E_{5p} = -0.089 \text{ aJ}$$

$$E_{6p} = -0.062 \text{ aJ}$$

PROBLEMA 4.16 Conociendo, del ejemplo anterior, que $E_{2p} = -0.568 \text{ aJ}$:

- a) Obtenga las energías de las órbitas 3s a 6s, sabiendo que las líneas de la serie s, con números de onda

$$\bar{\nu}_n^s = 28\,601.6 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.5951)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

corresponden a las transiciones $(n + 1)s \rightarrow 2p$.

- b) Encuentre las energías de las órbitas 3d a 6d sabiendo ahora que para la serie d

$$\bar{\nu}_n^d = 28\,598.5 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.9974)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

son los números de onda de las transiciones $(n + 1)d \rightarrow 2p$.

Respuesta

- a) $E_{3s} = -0.324 \text{ aJ}$ $E_{4s} = -0.169 \text{ aJ}$ $E_{5s} = -0.103 \text{ aJ}$ $E_{6s} = -0.070 \text{ aJ}$
 b) $E_{3d} = -0.243 \text{ aJ}$ $E_{4d} = -0.136 \text{ aJ}$ $E_{5d} = -0.087 \text{ aJ}$ $E_{6d} = -0.061 \text{ aJ}$

De los resultados obtenidos en el ejemplo 4.11 y el problema 4.16, podemos trazar la figura 4.20, donde se presenta un diagrama de niveles energéticos para el electrón de valencia del litio y las posibles transiciones, siguiendo la regla de selección mencionada. En la figura se han incluido las transiciones de órbita f a la $3d$, correspondientes a la serie f . Se han omitido las líneas de órbitas p a $3d$ o de órbitas d a $4f$ debido a que, a pesar de satisfacer la regla de selección, son prácticamente imperceptibles en el espectro debido a su bajísima intensidad.

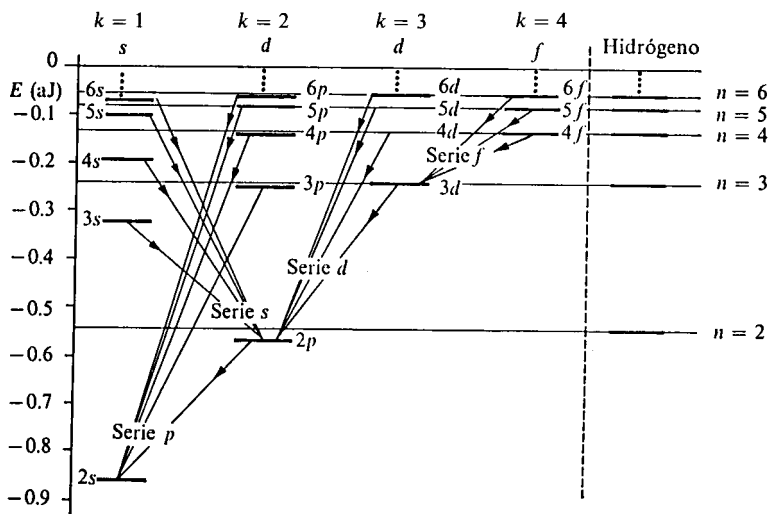


Figura 4.20 Esbozo de un diagrama energético que muestra las posibles transiciones en las que el electrón de valencia del Li puede verse involucrado, produciendo las series espectrales de este elemento. A la derecha, se muestran las energías de Bohr para el átomo de hidrógeno ($E_n = -2.18/n^2$ aJ).

De este diagrama energético son notables varios hechos:

- Para un mismo valor de n , las órbitas con la menor energía son aquellas tipo s , siguiéndoles las p , etc. Este hecho admite una explicación. Recordemos que las órbitas más penetrantes son aquellas con $k = 1$, las s . Ello implica que el electrón $2s$ del litio se puede acercar mucho al núcleo, que contiene tres protones, penetrando inclusive más allá de la órbita más interna, con los dos electrones del core. Por el contrario, el electrón $2p$ gira en una órbita circular y no penetra nunca el core. Por ello resulta que la mayor penetrabilidad trae apareada la menor energía, pues el electrón más penetrante sufre una mayor atracción efectiva del núcleo atómico.
- Para n grande, la energía corresponde casi exclusivamente al mismo valor que en el hidrógeno. El electrón de valencia se encuentra tan alejado, que detecta la atracción de una sola carga positiva. Es como si el núcleo con tres cargas y los dos electrones del core formasen una sola entidad con una carga neta de $+1$ y eso fuera todo lo que el electrón de valencia pudiera «reconocer» a distancia.
- Debido a lo anterior, las series s y d tienen un límite común, como ya podía detectarse en la tabla 4.5. Además, como la órbita $3d$ es circular y, por tanto, alejada del núcleo y no penetrante, tiene una energía parecida a la del hidrógeno con $n = 3$. De aquí que las líneas de la serie f (fundamental) sean prácticamente iguales a las de Paschen para el átomo de hidrógeno. Por ello se les dio ese nombre de líneas fundamentales, pues parecían ocurrir en todo átomo.

PROBLEMA 4.17 Para el sodio (con 10 electrones de core y un electrón de valencia de tipo 3s), la energía de ionización del electrón 3s es de 0.8233 aJ. Las longitudes de onda que el sodio emite cuando su electrón de valencia sufre las transiciones indicadas son:

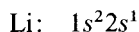
Serie p	λ (Å)	Serie s	λ (Å)
3p → 3s	5897.6	4s → 3p	11 384.7
4p → 3s	3303.9	5s → 3p	6155.9
5p → 3s	2853.8	6s → 3p	5150.2
6p → 3s	2681.2	7s → 3p	4749.2
Serie d	λ (Å)	Serie f	λ (Å)
3d → 3p	8197.0	4f → 3d	18 464.6
4d → 3p	5689.7	5f → 3d	12 682.7
5d → 3p	4984.1		
6d → 3p	4669.8		

- a) Construya un diagrama que muestre los estados atómicos y las transiciones.
- b) Compare el resultado en a) con el obtenido en el texto para el litio.

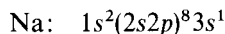
4.3.2 El principio de construcción de Bohr

Como podemos ver, los espectros de los metales alcalinos sugieren la estructura real de todo un conjunto de niveles energéticos disponibles para el electrón de valencia de estos átomos. Cada nivel correspondería a una de las órbitas elípticas de Sommerfeld.

En el litio, los electrones de core ocuparían la órbita con menor energía, la 1₁ (o 1_s) y el siguiente nivel, el 2s, sería ocupado por el electrón de valencia. Así, la configuración electrónica del litio sería:

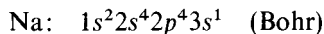


Para el sodio, con ocho electrones más en el core, tendríamos:



no pudiendo decidir cómo repartir los ocho electrones entre los niveles 2s y 2p.

Bohr sugirió, en 1921, que estos ocho electrones se repartirían por igual, o sea,



La idea de Bohr era que los números «mágicos» 2, 8, 8, 18, 18, 32 de átomos de los gases nobles (véase Tabla 4.2) podían obtenerse como sumas repetidas de pares:

$$\begin{aligned} 2 &= 2 \\ 4 + 4 &= 8 \\ 6 + 6 + 6 &= 18 \\ 8 + 8 + 8 + 8 &= 32 \end{aligned}$$

De aquí que haya propuesto esa ocupación en el sodio.

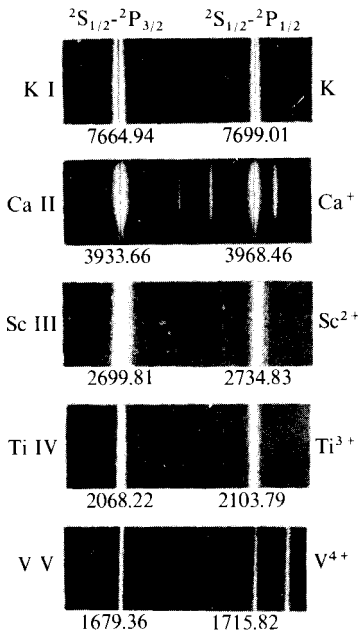


Figura 4.21 Primer doblete de la serie principal en K, Ca⁺, Sc²⁺, Ti³⁺ y V⁴⁺. Puede observarse que aunque se presenta a diferente longitud de onda en cada especie, en todos aparece, y con un desdoblamiento de unos 65 Å. (Tomada de H. E. White, Introduction to atomic spectra, © 1934. McGraw-Hill International Book Company, Nueva York.)

En breve veremos que la apreciación de Bohr era incorrecta. Sin embargo, su idea general era plausible, y consistía en suponer que cada uno de los electrones de un átomo neutro (Z , igual al número de protones) ocuparía uno de los estados cuánticos disponibles con la menor energía. La configuración electrónica del átomo con Z electrones en la tabla periódica se obtendría añadiendo un electrón adicional a la del átomo con $Z - 1$ electrones. Esta hipótesis constituye el llamado *principio de construcción progresiva* o *principio de aufbau*¹⁵.

Los resultados espectroscópicos apoyaban al principio de construcción, pues era conocido ampliamente que el espectro del ion He⁺ era similar al del hidrógeno o el del Be⁺ al del litio, y el del Ca⁺ al del potasio. En la figura 4.21 damos un ejemplo de este hecho.

En general, el ion unipositivo con Z protones tiene un espectro con los mismos patrones de líneas que el átomo neutro con $Z - 1$ protones. Dado que ambas especies poseen $Z - 1$ electrones, ello indica que un cierto átomo tiene a $Z - 1$ de sus electrones con la misma configuración que el precedente y difiere de éste sólo por su electrón adicional o *electrón diferencial*.

En 1924, E. C. Stoner corrigió a Bohr en las ocupaciones de cada órbita atómica, proponiendo las que se incluyen en la tabla 4.7.

Podemos aplicar, entonces, el principio de construcción a los átomos más ligeros.

¹⁵ Palabra del alemán con el mismo significado.

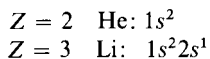
35

CAPA										
Número máximo de electrones	$n=1$ <i>K</i>	$n=2$ <i>L</i>		$n=3$ <i>M</i>			$n=4$ <i>N</i>			
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Según Bohr (incorrecta)	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8
Según Stoner (correcta)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Total	2	8		18			32			

Tabla 4.7 Máximo número de electrones en cada subcapa, según Bohr y Stoner.

Ejemplo 4.12 Emplee el principio de construcción para los átomos del helio al neón.

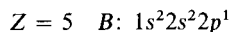
Solución El helio tendría a sus dos electrones en la capa 1s. Habiendo saturado el nivel con $n = 1$, el tercer electrón del litio empezaría a ocupar la subcapa 2s:



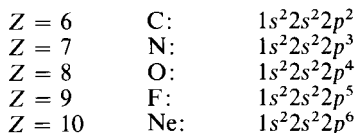
En el berilio, el cuarto electrón acabaría de llenar el nivel 2s:



Para el siguiente átomo (boro), el electrón diferencial ocuparía la subcapa 2p:



En adelante, hacia el neón, se seguiría ocupando la subcapa 2p, la que puede albergar hasta seis electrones:



Conocidas las ocupaciones propuestas por Stoner, muy pronto fue evidente en qué orden progresivo serían ocupadas las subcapas por los electrones. La regla es como sigue:

- a) Se ocupan primeramente las subcapas con menor suma de $n + k$.
- b) Para subcapas con igual $n + k$, primero se ocupa aquella con menor n .

PROBLEMA 4.18 Indique cuáles son las primeras nueve subcapas que serían ocupadas con electrones.

Respuesta 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s.

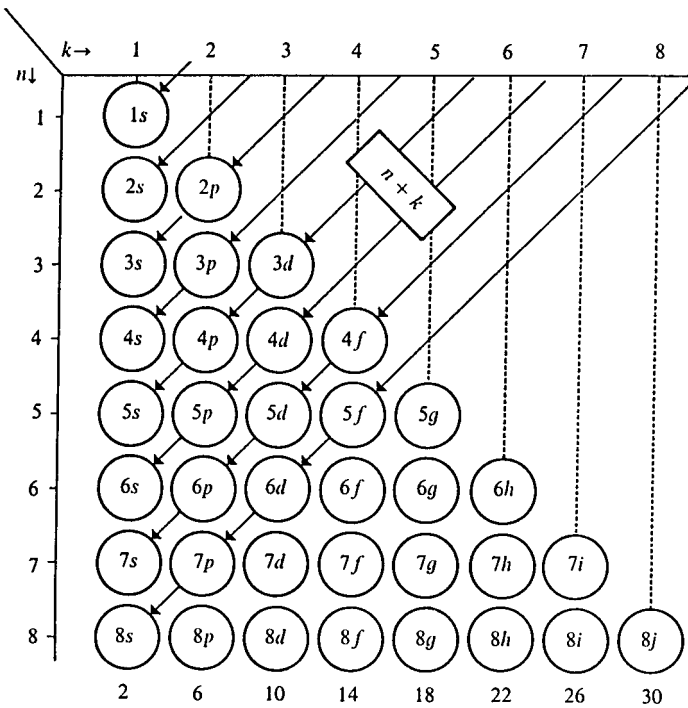


Figura 4.22 Diagrama nemotécnico para el orden en el que deben ser llenadas las subcapas. Como puede verse, para valores de k , por arriba de cuatro se usan las letras g , h , i , etc., en orden alfabético. Un diagrama como éste fue propuesto, desde 1956, por el mexicano Jaime Keller (1936-).

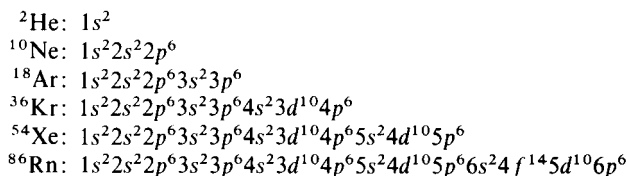
En la figura 4.22 se presenta un diagrama (en cuyas diagonales se tienen subcapas con la misma suma $n + k$) que puede construirse fácilmente para recordar el orden progresivo de ocupación de los niveles.

Ejemplo 4.13 A partir de sus números atómicos, indique las subcapas ocupadas en los gases nobles.

Solución Siguiendo el orden de la figura 4.21, podemos obtener para los gases nobles los siguientes niveles ocupados:

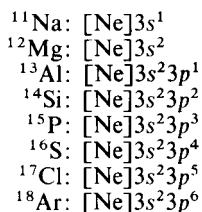
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p
Número de electrones en cada nivel	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14 10 6
Número atómico	2	10	18	36	54	86

Es común colocar como superíndice de la subcapa al número de electrones que la ocupan. Así, tendríamos las siguientes *configuraciones electrónicas* para los gases nobles:



PROBLEMA 4.19 Siguiendo el principio de construcción, obtenga la configuración de los elementos del sodio al argón.

Respuesta Representemos por $[\text{Ne}] = 1s^2 2s^2 2p^6$ a los electrones de core.



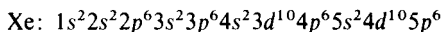
PROBLEMA 4.20 Encuentre las configuraciones electrónicas de los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) a partir del principio de construcción y sus números atómicos (4, 12, 20, 38 y 56). ¿Da ello una explicación a la similitud de sus propiedades químicas?

Respuesta En todos los casos el último nivel ocupado es un ns^2 .

PROBLEMA 4.21 ¿Por qué razón los metales del escandio al cinc tienen propiedades parecidas?

Ejemplo 4.14 Construya la configuración electrónica de los elementos de las tierras raras ($Z = 57$ a 70) siguiendo el principio de construcción. Dé con ello una explicación de sus similares propiedades.

Solución Identificamos, antes que nada, al xenón ($Z = 54$) como el gas noble precedente a estos elementos. Siguiendo el resultado del ejemplo 13, el xenón tiene una configuración



Para $Z = 57$, es necesario añadir tres electrones al Xe. Las subcapas inmediatamente disponibles son la $6s$ (en la que pueden ponerse hasta dos electrones) y la $4f$ (que acepta hasta 14). Es claro, entonces, que estos elementos van llenando la capa $4f$, como se observa en la tabla 4.8 de resultados:

Podría decirse que la similitud entre las propiedades químicas de estos elementos es un reflejo de que todos van llenando la misma subcapa. Pero ello no basta, pues, por ejemplo, B, C, N, O, F y Ne van llenando la $2p$ y no poseen un comportamiento químico común. Lo que sucede es que la subcapa $4f$, por tener un número cuántico principal $n = 4$, está más cerca del núcleo que la $6s$. En la fórmula (3-94) de la sección 3.4.1 presentamos las distancias promedio al núcleo para cada órbita elíptica de

Z	ELEMENTO	SIMBOLO	CONFIGURACION
57	Lantano	La	[Xe]6s ² 4f ¹
58	Cerio	Ce	[Xe]6s ² 4f ²
59	Praseodimio	Pr	[Xe]6s ² 4f ³
60	Neodimio	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴
61	Prometio	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵
62	Samario	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶
63	Europio	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷
64	Gadolinio	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁸
65	Terbio	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹
66	Disprosio	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰
67	Holmio	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹
68	Erbio	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²
69	Tulio	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³
70	Iterbio	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴

Tabla 4.8 Configuraciones (según el principio de construcción) de las tierras raras. [Xe] representa el arreglo de los 54 electrones más internos.

Sommerfeld en el hidrógeno. La órbita 4f ($n = 4, k = 4$) es circular, con radio $r = 16a_0$, mientras que la 6s ($n = 6, k = 1$) tiene $\langle r \rangle = 53.5a_0$. Así, después de llenar la subcapa 6s, muy externa, los siguientes electrones (4f) se acomodan junto con aquellos de las capas interiores. Ya que las propiedades químicas de los elementos dependen de los electrones más externos, todos los átomos de las tierras raras tienen eso en común: dos electrones de valencia en la subcapa 6s. En cierto sentido, puede decirse que los electrones 4f pertenecen al core del átomo.

De todos los problemas y ejemplos de esta sección resulta evidente que el principio de construcción es un principio teórico que permite conectar la estructura electrónica de los átomos con sus propiedades periódicas.

Es importante destacar el hecho que yace detrás de esta conexión: Las propiedades químicas de los elementos dependen esencialmente del arreglo de los electrones en sus átomos.

En la figura 4.23 presentamos una tabla periódica de la época que se asemeja a la hoy conocida con el nombre de «tabla *cei*ta».

Con la propuesta del principio de construcción habían de disiparse las discrepancias existentes entre físicos y químicos. Al respecto, escribe Lewis en 1923:

«(Bohr) asigna a cada electrón una órbita separada y visualiza a éstas como arregladas en capas alrededor del centro atómico.

Me parece que con este paso Bohr ha eliminado el elemento esencial de conflicto entre el físico y el químico.»

First Period	PERIODIC TABLE																2 He 1s ²					
Second Period	3 Li 1s ² 2s ¹	4 Be 1s ² 2s ²	5 B 1s ² 2s ² 2p ¹	6 C 1s ² 2s ² 2p ²	7 N 1s ² 2s ² 2p ³	8 O 1s ² 2s ² 2p ⁴	9 F 1s ² 2s ² 2p ⁵	10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶									18 Ar 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶					
Third Period	11 Na 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	12 Mg 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	13 Al 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	14 Si 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	15 P 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	16 S 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	17 Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	18 Ar 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶									36 Kr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶					
Fourth Period	19 K 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	20 Ca 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	21 Sc 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	22 Ti 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ²	23 V 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ³	24 Cr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ⁵	25 Mn 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁵	26 Fe 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	27 Co 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁷	28 Ni 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁸	29 Cu 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ¹⁰	30 Zn 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰	31 Ga 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	32 Ge 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	33 As 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	34 Se 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	35 Br 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	36 Kr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶				
Fifth Period	37 Rb 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹	38 Sr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ²	39 Y 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹	40 Zr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ²	41 Nb 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ 4d ⁴	42 Mo 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ 4d ⁵	43 Tc 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ⁵	44 Ru 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ 4d ⁶	45 Rh 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ 4d ⁷	46 Pd 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ⁰ 4d ¹⁰	47 Ag 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ 4d ¹⁰	48 Cd 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰	49 In 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	50 Sn 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	51 Sb 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	52 Te 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	53 I 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	54 Xe 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶				
Sixth Period	55 Cs 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ¹	56 Ba 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	57 La 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹	58 Ce 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹	59 Pr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ²	60 Nd 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ³	61 Pm 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁴	62 Sm 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁶	63 Eu 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	64 Gd 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁷ 5s ¹	65 Tb 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁹	66 Dy 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁰	67 Ho 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹¹	68 Er 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹²	69 Tm 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹³	70 Yb 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴	71 Lu 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴ 5s ¹					
Seventh Period	87 Fr 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ¹	88 Ra 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ²	89 Ac 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ² 6d ¹	90 Th 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ² 6d ² 5f ⁰	91 Pa 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ² 6d ¹ 5f ¹	92 U 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 4p ⁶ 5s ² 5p ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ² 6d ¹ 5f ³																
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B							

Figura 4.23 Tabla periódica tomada del libro *Introduction to Atomic Spectra*, de H. E. White, publicado por McGraw-Hill en 1934. Como puede observarse, las líneas entre el tercer y el cuarto periodos conectan, por una parte, aquellos elementos que presentan la misma estructura electrónica en la capa de valencia (grupo A) y, por la otra, con los elementos del llamado grupo B. Vale la pena hacer notar ciertos símbolos diferentes a los actuales (números atómicos 43, 87 y 61), la ausencia del astatino y de los elementos transuránidos.

Hemos visto en esta sección qué evidencias químicas y datos espectroscópicos aclaran un poco el conocimiento de la estructura atómica. Gracias a ello, es explicable el comportamiento periódico de los elementos químicos y los espectros más sencillos.

Desde luego, entre otros, hay que destacar las contribuciones de Bohr.

Einstein conoció personalmente a Bohr en 1920. Desde entonces hasta su muerte mantendría una estrecha, aunque polémica, relación con él. Transcribiremos la opinión que Einstein expresó, en 1949, sobre las aportaciones de Bohr de 1913 a 1923:

«El que la inseguridad y las bases contradictorias (de la vieja teoría cuántica) fueran suficientes para que un hombre, con el tacto e instinto únicos de Bohr, pudiera descubrir las leyes principales de las líneas espectrales y las capas electrónicas de los átomos, así como su significado para la química, me parece a mí como un milagro.»

Sin embargo, debe quedar claro que el modelo de Bohr-Sommerfeld sólo es *cuantitativo* para un solo átomo: el hidrógeno. A partir de la teoría cuántica no

podía predecirse, digamos, el potencial de ionización del helio o las líneas del espectro del litio. Se suponía que los electrones debían girar en órbitas similares a las del hidrógeno, pero no podían realizarse cálculos para predecir sus propiedades.

Por otra parte, aunque el principio de construcción fue sumamente útil, como su nombre lo indica debió aceptarse como tal, como un principio que no tenía ninguna explicación o derivación previa. Sin embargo, el avance de los estudios empíricos de los espectros demostró que dicho principio era violado en la realidad por varios átomos. La última palabra sobre estructura atómica no había sido dicha aún.

Los espectros atómicos más complejos se siguieron estudiando. Por ejemplo, Paschen había podido analizar el espectro del neón, encontrando 130 diferentes series de líneas, en 1920. Estos estudios condujeron al descubrimiento de nuevos hechos en 1925: el espín electrónico y el principio de exclusión, que serán tema del siguiente capítulo. Por lo pronto, en las siguientes secciones de éste retomaremos el punto de vista de los químicos y, a la luz del principio de construcción, presentaremos el concepto de electronegatividad de Pauling y algunos modelos simples de los enlaces químicos.

4.4 LA ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD DE PAULING

Esta sección y la que le sigue pretenden redondear algo de la labor realizada por los químicos para comprender el origen y la naturaleza de los enlaces entre los átomos que conforman una molécula. Para empezar, se analiza la escala de electronegatividad de Pauling, que permitió unificar los conceptos de enlace covalente y electrovalente.

Vale la pena mencionar que en lo que resta del capítulo nos alejaremos un poco del relato cronológico. Lo que aquí se trata no fue propuesto inmediatamente después del principio de construcción, sino varios años después. Sin embargo, estas ideas son sumamente empleadas aún en la actualidad; y para desarrollarlas, no se requiere del conocimiento de la mecánica cuántica, al que entraremos a partir del capítulo sexto.

4.4.1 Momento dipolar y carácter iónico

Ya que la materia está compuesta de cargas eléctricas, conviene que profundicemos un poco en su comportamiento cuando se les hace interactuar con un campo eléctrico.

Para iniciar nuestro estudio, consideremos un arreglo peculiar de cargas conocido como dipolo eléctrico. Este consiste en dos cargas de igual magnitud y signos opuestos, $+q$ y $-q$, separadas por una distancia d (véase Fig. 4.24).

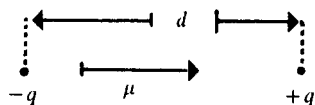


Figura 4.24 Dipolo eléctrico y vector momento dipolar.

El momento dipolar eléctrico, $\vec{\mu}$, se define como un vector que se dirige de la carga negativa a la positiva, con magnitud igual a

$$\mu = qd \quad (4-3)$$

Por supuesto, cuando la carga se expresa en coulombios y la distancia en metros, el momento dipolar se obtiene en unidades del sistema internacional, o sea, C·m.

Ejemplo 4.15 Investigue qué es un debye (1 D), unidad de uso frecuente para el momento dipolar eléctrico.

Solución Cuando q se expresa en unidades electrostáticas, ues (véase Ej. 2.2) y la distancia d en centímetros, el momento dipolar μ se obtiene en ues·cm. Un debye se define como

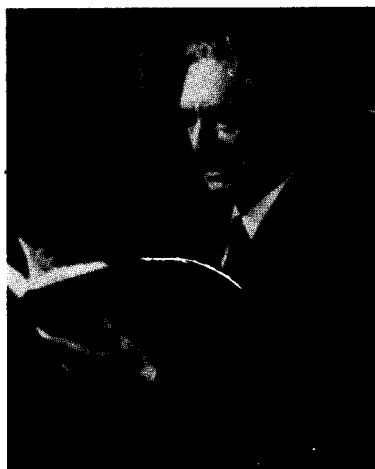
$$1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$

y es una unidad útil para medir μ en moléculas polares, los que resultan del orden de magnitud de los debyes. Esta unidad lleva el nombre del físico Peter Debye (1884-1966), laureado con el premio Nobel de química en 1936 por su *contribución al conocimiento de la estructura molecular, a través de la investigación de sus momentos dipolares*.

PROBLEMA 4.22 Convierta 1 D a C·m (unidades de SI).

Respuesta $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

PROBLEMA 4.23 Calcule el momento dipolar producido por un electrón y un protón que se encuentran a 1 Å de distancia.



PETER DEBYE (1884-1966).
(Tomada de «Chemical and Engineering News»,
19 de abril de 1954.)

Respuesta $\mu = 4.8 \text{ D}$.

PROBLEMA 4.24 ¿Cuál sería el momento dipolar del HCl suponiendo que éste se presenta como H^+Cl^- ? (se ha transferido un electrón del hidrógeno al cloro). La distancia entre los núcleos es de 1.28 \AA .

Respuesta $\mu = 6.15 \text{ D}$.

El último problema sugiere la conexión entre este concepto de electricidad y la estructura molecular real. En una diatómica del tipo A-B resulta lógico suponer que uno de los átomos tiene mayor afinidad por los electrones del enlace. Debido a ello, en uno de los átomos existirá un déficit de carga electrónica y en el otro el exceso correspondiente. Este modelo del enlace A-B se presenta en la figura 4.25.



Figura 4.25 Si el átomo B tiene mayor capacidad que A para extraer a los electrones del enlace, existirá un exceso de carga negativa en B (δ^-) y un defecto en A (y por ende una carga positiva $\delta^+ = -\delta^-$). Tenemos entonces un dipolo eléctrico formado por las cargas δ^+ y δ^- separadas una distancia d_{AB} .

Es claro que en una diatómica heteronuclear se presenta un momento dipolar de magnitud

$$\mu = \delta d_{\text{AB}} \quad (4-4)$$

Los momentos dipolares de moléculas pueden determinarse experimentalmente, lo mismo que sus distancias internucleares d_{AB} . De aquí que los desplazamientos de carga, δ , de un átomo a otro puedan conocerse, a partir de (4-4),

$$\delta = \frac{\mu}{d_{\text{AB}}} \quad (4-5)$$

Ejemplo 4.16 El momento dipolar experimental en el ácido clorhídrico es de 1.03 D .

- ¿Qué cantidad de carga se ha desplazado hacia el cloro?
- ¿A qué fracción de la carga del electrón corresponde?

Solución

- Como la distancia $d_{\text{HCl}} = 1.28 \text{ \AA}$ y transformando

$$\mu = 1.03 \text{ D} = 1.03 \text{ D} \left(\frac{3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{1 \text{ D}} \right) = 3.436 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

podemos aplicar (4-5) para obtener

$$\delta = \frac{3.436 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{1.28 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2.684 \times 10^{-20} \text{ C}$$

b) El cociente δ/e resulta

$$\delta/e = 2.684 \times 10^{-20} \text{ C} / 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = 0.1676$$

Es decir, apenas un 17% de electrón ha sido transferido del hidrógeno al cloro. Este mismo dato pudo haberse calculado directamente por el cociente entre el momento dipolar suponiendo la transferencia de un electrón (Problema 4.24) y el μ experimental.

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{TI}}} = \frac{1.03 \text{ D}}{6.15 \text{ D}} = 0.1675$$

A este cociente se le conoce como *carácter iónico* del enlace, pues hemos visto que representa la fracción de electrón que se desplaza hacia el átomo más electroafín.

Si un enlace es totalmente iónico, entonces $\mu_{\text{exp}} = \mu_{\text{TI}}$.

Del problema anterior, vemos que es conveniente definir el carácter iónico de un enlace AB como:

$$CI = \frac{\mu_{\text{exp}}}{ed_{\text{AB}}} \tag{4-6}$$

pues, de (4-4), resulta que

$$CI = \delta/e$$

o sea, la fracción de electrón transferida.

PROBLEMA 4.25 Calcule el carácter iónico de HF, HBr y HI, si sus distancias de enlace son 0.92, 1.43 y 1.62 Å y sus momentos dipolares experimentales 1.98, 0.79 y 0.28 D, respectivamente. (Cuidado con las unidades. Use el SI para sustituir en las fórmulas.)

Respuesta

HF: 0.45
 HCl: 0.17 (incluido por comparación)
 HBr: 0.12
 HI: 0.05

De todo lo anterior, es claro que tenemos en el momento dipolar a un cuantificador de la naturaleza iónica de un enlace químico.

Por ejemplo, en el CO el momento dipolar eléctrico vale apenas $0.4 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (0.12 D), por lo que podemos suponer que este enlace es prácticamente covalente o no polar.

Para moléculas poliatómicas puede obtenerse el momento dipolar total sumando los veciores del momento dipolar de cada enlace. En el agua, por ejemplo, donde el ángulo $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ es de 105° , el momento dipolar se obtiene de la suma vectorial de la figura 4.26.

La presencia de enlaces polares en una molécula poliatómica no garantiza que tenga un momento dipolar, pues la polaridad de un enlace puede cancelar la de otro (véase Fig. 4.27). Este punto se discute más adelante, en la sección 5.2.2.

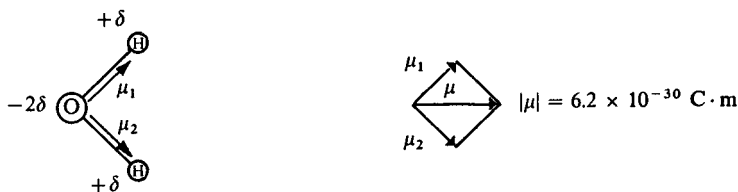


Figura 4.26 El momento dipolar en una triatómica se obtiene sumando los momentos dipolares de cada uno de los enlaces.

PROBLEMA 4.26 Indique para qué molécula se espera tener un momento dipolar diferente de cero.

- H_2S (molécula angular).
- NH_3 (molécula piramidal).
- BeH_2 (molécula lineal).
- CCl_4 (molécula tetraedral con el carbono en el centro).
- SF_6 (molécula octaedral con el azufre en su centro).

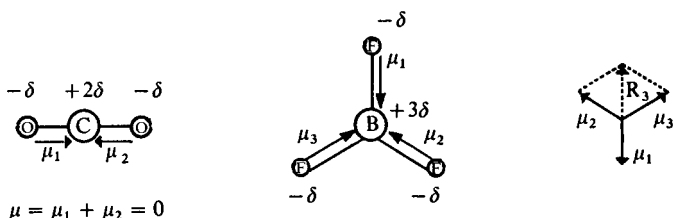


Figura 4.27 (a) Los momentos dipolares de los enlaces se cancelan exactamente en el CO_2 . (b) En el BF_3 , la suma de los μ de los enlaces es cero, pues la resultante de μ_2 y μ_3 es idéntica, aunque de sentido contrario, a μ_1 .

4.4.2 Polarizabilidad

En la sección anterior tratamos el caso de los llamados *momentos dipolares permanentes*, que se presentan en ausencia de cualquier otra interacción. Existe otro tipo de momentos dipolares, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo, E , sobre un átomo o molécula.

En los átomos existen conjuntamente cargas eléctricas con signos opuestos. Sin embargo, el centro de masa de los electrones en movimiento coincide con el núcleo y, por tanto, el momento dipolar eléctrico promedio del átomo vale cero (los centros de la carga positiva y negativa coinciden, $d = 0$). Algo similar ocurre en moléculas muy simétricas debido a la cancelación de sus momentos dipolares de enlace. Sin embargo, al aplicar un campo eléctrico externo, el movimiento electrónico se distorsiona y su centro de carga se desplaza a una distancia d del núcleo, induciéndose un momento dipolar (véase Fig. 4.28).

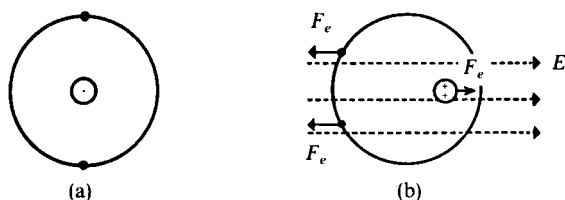


Figura 4.28 (a) Átomo de helio (según Bohr) en ausencia de interacciones. (b) Ante un campo eléctrico, el núcleo siente una fuerza en la dirección del campo y los electrones en contra. Con esto, los centros de carga positiva y negativa ya no coinciden, creándose un momento dipolar inducido.

El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico aplicado, E , lo que acostumbra a escribirse como

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \epsilon_0 E \quad (4-7)$$

α se conoce como la polarizabilidad de la especie química, y ϵ_0 , llamada permitividad eléctrica en el vacío, está relacionada íntimamente a la constante κ , de proporcionalidad de la ley de Coulomb:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi\kappa} \quad (4-8)$$

$$\epsilon_0 = 1/(4 \times 3.1416 \times 8.98755 \times 10^9 \text{ Jm/C}^2) = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm} \quad (4-9)$$

Pero ya que $J = V \cdot C$, $C/J = V^{-1}$, así que las unidades de ϵ_0 pueden expresarse como $C/V \cdot m$. La unidad C/V recibe en el sistema internacional el nombre de faradio y el símbolo F; así que

$$\epsilon_0 = 8.8543 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

Ejemplo 4.17

- ¿Cuáles son las unidades de la polarizabilidad?
- ¿Cuál es su significado físico?

Solución

- Despejando de (4-7) a α , tenemos

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{ind}}}{\epsilon_0 E}$$

En el sistema internacional, μ_{ind} tiene unidades de $C \cdot m$, ϵ_0 de $C/V \cdot m$ y E de N/C , o bien V/m , de donde

$$[\alpha] = \frac{C \cdot m}{(C/Vm)(V/m)} = m^3$$

Vemos que α tiene unidades de volumen.

- α es un parámetro característico de cada átomo.

Para un mismo campo aplicado, puede verse de (4-7) que el átomo con mayor α sufrirá un mayor momento dipolar inducido. Ello implica una mayor separación de cargas eléctricas. α mide la mayor o menor facilidad para polarizar (separar electrones y núcleo) un átomo. Sus unidades (volumen) provienen del siguiente análisis: Cuando una muestra de un cierto elemento se coloque en un campo eléctrico, se inducirá en todos sus átomos un momento dipolar eléctrico μ_{ind} . Si tenemos N átomos por unidad de volumen, $N\mu_{ind}$ representa el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, $\bar{\mu}$. De (4-7),

$$\bar{\mu} = N\mu_{ind} = N\alpha\epsilon_0 E$$

vemos que ($N\alpha$) es adimensional y representa la *susceptibilidad eléctrica* del elemento. Cuanto más susceptible de polarizarse es un material, se induce en él un mayor momento dipolar por unidad de volumen.

En la tabla 4.8 presentamos unas polarizabilidades experimentales para los átomos de los gases nobles.

ATOMO	α (Å ³)
He	0.2051
Ne	0.395
Ar	1.64
Kr	2.48
Xe	4.04

Tabla 4.8 Polarizabilidades, en Å³, para los gases nobles.

MOLECULA	α (Å ³)
HCl	2.6
HBr	3.6
HI	5.4

Tabla 4.9 Polarizabilidades de las moléculas de ácido clorhídrico, bromhídrico e iodhídrico.

Allí vemos que cuanto mayor es el gas noble, más susceptible es de polarizar. Así, aunque todos estos átomos son muy pocos reactivos, las órbitas electrónicas del xenón son más fácilmente deformables que los de cualquier otro átomo. Ello implica que al crecer el átomo, aunque la estructura electrónica de valencia se conserve constante, más fácil será polarizarlo. Algo similar podríamos decir para los halógenos viendo la polarizabilidad de sus hidruros en la tabla 4.9.

De los datos de polarizabilidad de la tabla 4.10 para varias especies isoelectrónicas, podemos obtener nuevas conclusiones.

ESPECIE	α (Å ³)	ESPECIE	α (Å ³)
H ⁻	13.8	F ⁻	1.56
He	0.196	Ne	0.351
Li ⁺	0.028	Na ⁺	0.14
Be ⁺²	0.00765	Mg ⁺²	0.0695
B ⁺³	0.00289	Al ⁺³	0.0393
C ⁺⁴	0.00132		

Tabla 4.10 Polarizabilidades calculadas para átomos e iones.

- a) La polarizabilidad de dos electrones 1s o del conjunto $1s^2 2s^2 2p^6$ decrece notablemente al ir aumentando la carga nuclear.
- b) En general, es más fácilmente polarizable un core de neón que uno de helio.
- c) Salvo para los iones negativos, las polarizabilidades de las demás especies son pequeñas, o sea, son difícilmente susceptibles de polarizar.

Podríamos citar dos datos adicionales:

$$\alpha_{\text{Li}} \simeq 22 \text{ \AA}^3 \quad ; \quad \alpha_{\text{Be}} \simeq 7 \text{ \AA}^3$$

Concluimos que el electrón 2s de litio y los del berilio son fácilmente polarizables.

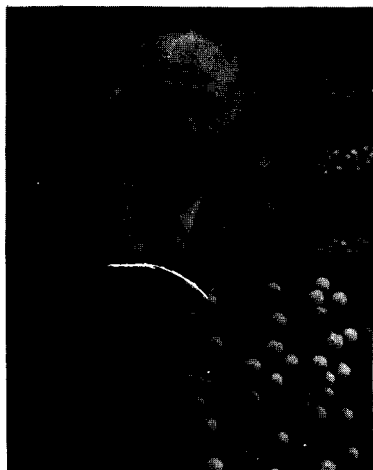
PROBLEMA 4.27 Busque en la bibliografía datos de polarizabilidad para otros átomos. ¿Existe periodicidad para esta variable?

Podemos concluir que la polarizabilidad es un factor a tomar en cuenta, pues al formarse un enlace químico resulta apropiado pensar que el átomo más polarizable sea el que adquiera una carga neta positiva, debido a la facilidad con la que puede inducirse en él un momento eléctrico por la presencia de otro átomo.

4.4.3 Calores de disociación y electronegatividad

De lo plasmado en las dos secciones previas, es claro que al formarse una molécula a partir de sus átomos, algunos de ellos tendrán mayor tendencia a atraer hacia sí los electrones involucrados en los enlaces.

En 1932, Linus C. Pauling propuso la primera escala de electronegatividad, o tendencia de los átomos a polarizar hacia sí los electrones de los otros átomos con los que se encuentran unidos en una molécula.



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

	H-H	Li-Li	Na-Na	K-K	Rb-Rb	Cs-Cs
Energía de enlace	436.0	110.9	75.3	55.2	51.9	44.8
	Li-H	Na-H	K-H	Rb-H	Cs-H	
Energía de enlace	244.8	201.7	182.4	167.4	175.3	
$1/2(D_{M-M} + D_{M-H})$	273.5	255.7	245.6	244.0	240.0	
Δ (obtenida por diferencia)	-28.7	-54	-63.2	-76.6	-65.1	
$(D_{M-M} - D_{H-H})^{1/2}$	219.9	181.2	155.1	150.4	139.8	
Δ' (obtenida por diferencia)	24.9	20.5	27.3	17.0	35.5	

Tabla 4.12 Energía de enlace y de resonancia iónica para los hidruros alcalinos (kJ/mol).

PROBLEMA 4.28 A partir de los valores de las energías de enlace para las siguientes moléculas, calcule la magnitud de la energía de resonancia iónica.

- a) I-F: 277.8 kJ/mol.
 b) Br-F: 249.4 kJ/mol.

Respuesta a) 125.8 kJ/mol. b) 76.4 kJ/mol.

Como podemos ver en la tabla 4.11, los valores de Δ para HF, HCl, HBr y HI siguen la misma secuencia que habíamos encontrado previamente para el porcentaje de carácter iónico (Problema 4.25); podemos suponer, en principio, que ambas cantidades están relacionadas.

Sin embargo, como aparece en la tabla 4.12, si empleamos la ecuación (4-9) para calcular Δ en hidruros alcalinos, el valor de ésta es negativo, lo cual no tiene sentido, ya que la presencia de estructuras iónicas tiende a proporcionar una estabilidad adicional, como se discutirá en la sección 5.5.2, y no a desestabilizar a las moléculas como sugieren los valores negativos de Δ . Por esta razón, se emplea en estos casos la media geométrica, y no la aritmética, para determinar la magnitud de la energía del enlace covalente¹⁶. Entonces, se prefiere la ecuación (4-10):

$$D_{A-B} = (D_{A-A} \cdot D_{B-B})^{1/2} + \Delta' \quad (4-10)$$

PROBLEMA 4.29 Calcule los valores de energía de resonancia iónica empleando la media geométrica para las moléculas de la tabla 4.11 y compárelos con los valores de Δ allí obtenidos.

¹⁶ No obstante, hay ocasiones que ni aun así se resuelve el problema, lo cual puede deberse a errores experimentales en la determinación de las energías de enlace, o bien a un error de principio en las consideraciones iniciales.

Respuesta Algunos resultados son

$$\text{HF (304.8), HCl (106.5), FCl (60.8), BrCl (2.4)}$$

La media geométrica es siempre menor que la aritmética. Por tanto, los valores de Δ' son mayores que los de Δ .

PROBLEMA 4.30 Demuestre que la media geométrica de dos cantidades $(xy)^{1/2}$ es siempre menor que su media aritmética $\frac{x+y}{2}$. (*Sugerencia:* Parta del hecho de que $(x-y)^2$ es siempre positivo.)

Pauling propone que los valores de Δ , o de Δ' , deben estar relacionados con una característica particular de los átomos que forman el enlace. Si esto es cierto, debe cumplirse una expresión del tipo

$$\Delta_{AB} \approx \Delta_{AC} + \Delta_{CB} \quad (4-11)$$

Basta revisar la tabla (4.11) o la (4.12) para observar que esta relación no es estrictamente cierta. Sin embargo, los valores de la raíz cuadrada de Δ , o de Δ' , sí se comportan de acuerdo con

$$\Delta_{AB}^{1/2} \approx \Delta_{AC}^{1/2} + \Delta_{CB}^{1/2} \quad (4-12)$$

Ejemplo 4.18 Someta a prueba la validez de las ecuaciones (4-11) y (4-12) para el HF y HCl.

Solución Emplearemos tanto los valores de Δ como los de Δ' .

Para HF emplearemos como átomo C al cloro:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{HF}} &\approx \Delta_{\text{HCl}} + \Delta_{\text{ClF}} & ; & \quad (\Delta_{\text{HF}})^{1/2} \approx (\Delta_{\text{HCl}})^{1/2} + (\Delta_{\text{ClF}})^{1/2} \\ 268.5 &\neq (92.4 + 55.7 = 148.1) & ; & \quad 16.39 \approx (9.61 + 7.46 = 17.07) \\ \Delta'_{\text{HF}} &\approx \Delta'_{\text{HCl}} + \Delta'_{\text{ClF}} & ; & \quad (\Delta'_{\text{HF}})^{1/2} \approx (\Delta'_{\text{HCl}})^{1/2} + (\Delta'_{\text{ClF}})^{1/2} \\ 304.8 &\neq (106.5 + 60.8 = 167.3) & ; & \quad 17.46 \approx (10.32 + 7.80 = 18.12) \end{aligned}$$

Para HCl el átomo C será el bromo:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{HCl}} &\approx \Delta_{\text{HBr}} + \Delta_{\text{BrCl}} & ; & \quad (\Delta_{\text{HCl}})^{1/2} \approx (\Delta_{\text{HBr}})^{1/2} + (\Delta_{\text{BrCl}})^{1/2} \\ 92.4 &\neq (51.6 + 1.0 = 52.6) & ; & \quad 9.61 \approx (7.18 + 1.0 = 8.18) \\ \Delta'_{\text{HCl}} &\approx \Delta'_{\text{HBr}} + \Delta'_{\text{BrCl}} & ; & \quad (\Delta'_{\text{HCl}})^{1/2} \approx (\Delta'_{\text{HBr}})^{1/2} + (\Delta'_{\text{BrCl}})^{1/2} \\ 106.5 &\neq (76.1 + 2.4 = 78.5) & ; & \quad 10.32 \approx (8.72 + 1.55 = 10.27) \end{aligned}$$

Como vemos, la ecuación (4-12) se cumplió con mayor aproximación que la (4-11), ya sea para Δ o Δ' .

Ahora bien, la magnitud $(\Delta_{AB})^{1/2}$ debe relacionarse con una característica particular de cada uno de los átomos que forman un enlace. Es aquí donde Pauling emplea el término electronegatividad (χ), al cual define como *el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él mismo*. Propone que los valores de χ deben satisfacer

$$(\Delta_{AB})^{1/2} = k(\chi_A - \chi_B), \quad \text{donde } \chi_A > \chi_B \quad (4-13)$$

donde k puede ser igual a $(96.49)^{1/2}$ si se usa Δ , o $(125.5)^{1/2}$ si se usa Δ' :

$$k_{\Delta} = 9.82 \quad \text{ó} \quad k_{\Delta'} = 11.2$$

El valor de $k = (96.49)^{1/2}$ corresponde a la conversión de eV a kJ/mol y el de $k = (125.5)^{1/2}$ es arbitrario, y tiene como función que los resultados de $\Delta\chi$ obtenidos empleando Δ' no se alejen demasiado de los cálculos usando Δ . Como vemos, Pauling propone que $(\chi_A - \chi_B)^2$ corresponde exactamente a la energía de resonancia iónica expresada en eV.

PROBLEMA 4.31 Empleando los valores de la tabla (4-12), así como los resultados del problema 4.29, calcule los valores de $\Delta\chi$ para el HF, HBr, HI, ClF y IBr utilizando $k_{\Delta} = 9.82$ y $k_{\Delta'} = 11.2$. Compare entre sí los resultados obtenidos.

Respuesta HF (1.67, 1.56), HBr (0.73, 0.78), HI (0.23, 0.58), ClF (0.76, 0.70) y IBr (0.25, 0.24). No hay diferencias notables, salvo en el caso del HI.

Una vez hecho esto, se fija un valor arbitrario de electronegatividad para un elemento (en primer lugar, Pauling empleó para este fin al H, pero posteriormente prefirió al F) y con él pueden calcularse los demás a partir de las $\Delta\chi$.

Ejemplo 4.19 Empleando $\chi_F = 4$, calcule χ_H y χ_{Cl} .

Mediante (4-13), tenemos que

$$(\Delta'_{HF})^{1/2} = (125.5)^{1/2}(\chi_F - \chi_H)$$

Despejando χ_H :

$$\chi_H = \chi_F - (\Delta'_{HF}/125.5)^{1/2}$$

$$\chi_H = 2.4$$

y para el Cl:

$$\chi_{Cl} = \chi_F - (\Delta'_{ClF}/125.5)^{1/2}$$

$$\chi_{Cl} = 3.3$$

Aquí hay que hacer notar dos hechos. Primero, el uso exclusivo de Δ' , y segundo, la diferencia que hay entre los valores encontrados y los comúnmente aceptados para H (2.1) y Cl (3.0).

Se emplea Δ' , ya que con ésta se puede trabajar con una menor dispersión en los resultados y el hecho citado respecto a la obtención de energía de resonancia generalmente positiva.

El que se tengan otros valores se debe a que Pauling escogió, después de realizar muchos cálculos, aquéllos que permitieran correlacionar una mayor cantidad de datos experimentales. Así, por ejemplo, para el berilio, χ toma el valor de 1.5 cuando los resultados de cuatro cálculos similares al anterior dan 1.44, 1.47, 1.44 y 1.47 (el promedio está más cerca de 1.5 que de 1.4).

PROBLEMA 4.32 Evalúe con qué grado de aproximación se cumple la ecuación (4-13) con los valores de χ calculados en el ejemplo anterior para el HCl y con los reportados por Pauling.

H			
2.1			
C	N	O	F
2.5	3.0	3.5	4.0
Si	P	S	Cl
1.8	2.1	2.5	3.0
Ge	As	Se	Br
1.8	2.0	2.4	2.8
			I
			2.5

Tabla 4.13 Valores de Pauling para la electronegatividad de algunos elementos.

PROBLEMA 4.33 Calcule el valor de χ_I a partir de los valores de χ_H , χ_{Cl} y χ_F .

Respuesta $\chi_I = 3$ (F), $\chi_I = 2.91$ (Cl), $\chi_I = 2.98$ (H).

En la tabla 4.13 se reportan los valores de electronegatividad calculados por Pauling, y en la 4.14 aparecen los más aceptados actualmente.

De esta manera, puede calcularse el valor de la energía de enlace para una molécula A-B, combinando las fórmulas (4-10) y (4-12), para obtener

$$D_{A-B} = [D_{A-A} \cdot D_{B-B}]^{1/2} + 125.5(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4-14)$$

donde χ_A y χ_B se obtienen de la tabla 4.14.

H																			
2.1																			
Li	Be										B	C	N	O	F				
1.0	1.5										2.0	2.5	3.0	3.5	4.0				
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl				
0.9	1.2										1.5	1.8	2.1	2.5	3.0				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
0.8	1.0	1.2	1.4	1.5	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No													
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3													

Tabla 4.14 Tabla completa de los valores de la electronegatividad para todos los elementos. No todos los aquí reportados se obtuvieron por el método empleado por Pauling.

PROBLEMA 4.34 La energía de enlace para la unión sencilla C—C es de 347.7 kJ/mol. Utilizando este valor, así como los de las tablas 4.11 y 4.13, calcule:

a) $D_{\text{C-H}}$ b) $D_{\text{C-F}}$ c) $D_{\text{C-Cl}}$
 y compárelos con los valores experimentales (413.4, 441.0 y 328.4 kJ/mol, respectivamente).

Respuesta

a) 400.6. b) 513.1. c) 321.9.

Una de las aplicaciones inmediatas del concepto de electronegatividad consiste en identificar lo iónico que es un enlace. Como ya discutimos, el valor Δ está relacionado con la contribución relativa de las estructuras iónicas. Siguiendo estas ideas, Pauling propone la siguiente ecuación para calcular el *porcentaje de carácter iónico*:

$$PCI_P = (1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2})100 \quad (4-15)$$

la cual fue corregida posteriormente por Hannay y Smyth, empleando para ello nuevos datos experimentales, quienes propusieron

$$PCI_{HS} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3.5(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4-16)$$

Ejemplo 4.20 Grafique las ecuaciones (4-15) y (4-16), identificando los valores de $\Delta\chi$ para los cuales $PCI = 50\%$.

Solución Aplicando las fórmulas y tabulando los valores se obtiene:

$\Delta\chi$	PCI_P	PCI_{HS}
0	0	0
.3	2.2	5.12
.6	8.6	10.86
.9	18.33	17.24
1.2	30.23	24.24
1.5	43.02	31.88
1.8	55.51	40.14
2.1	66.80	49.04
2.4	76.31	58.56
2.7	83.84	68.72
3.0	89.46	79.50

Una gráfica de ambos porcentajes de carácter iónico resulta como la de la figura 4.30.

Estos valores del PCI nos llevan a la conclusión de que si la diferencia de electronegatividad entre dos átomos es mayor de 2.1, podemos considerar que el enlace formado entre ambos es básicamente iónico (electrovalente), y para valores menores a éste, el enlace es covalente. Por supuesto, esta tajante división es artificial, pues dos enlaces con 49 % y 51 % de carácter iónico serían muy similares.

PROBLEMA 4.35 Empleando las ecuaciones (4-6) y (4-16), verifique, a partir de los valores de electronegatividad, los momentos dipolares de HF, HCl, HBr y HI, y compárelos con los experimentales (véase Problema 4.25).

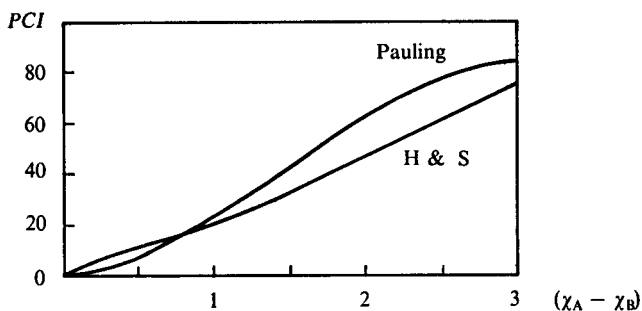


Figura 4.30 Porcentajes de carácter iónico según Pauling, Hannay y Smyth en función de la diferencia de electronegatividades, $\Delta\chi$.

Concluimos que el valor de la diferencia de electronegatividad para un par de átomos nos permite decidir, en principio, qué tipo de enlace se manifiesta entre ellos y saber de antemano cuáles serán algunas de las propiedades de los compuestos que formen.

Algo más sobre las ideas más modernas de electronegatividad se incluye en la sección 9.3.

4.5 MODELOS SIMPLES PARA LOS ENLACES QUÍMICOS

Para intentar comprender las propiedades y el comportamiento de la materia, el químico acostumbra emplear modelos. Un modelo no es más que una construcción (conceptual, palpable o matemática), mediante la que pretende simularse algún ente o fenómeno real. El éxito de un modelo depende de la correspondencia entre las manifestaciones del sistema real que intenta representar y los resultados emanados del modelo mismo.

En lo referente al enlace químico, se acostumbra emplear términos como «enlace covalente» y «enlace electrovalente o iónico», y así los hemos venido empleando, de hecho. Sin embargo, debe quedar muy claro que, aunque de suma utilidad, dichas expresiones se refieren únicamente a modelos de situaciones extremas que, a final de cuentas, se refieren a un fenómeno concreto: el enlace químico.

Con objeto de sistematizar su estudio, el químico ha recurrido a estos conceptos y elaborado modelos teóricos sobre ellos. Gracias a ello, ha podido interpretar por qué cierto tipo de compuestos tienen tal o cual propiedad que no se manifiesta en otros tan marcadamente. Sin embargo, como no existe ninguna frontera evidente que permita separar los compuestos iónicos de los

covalentes, en muchos casos el empleo de uno de los dos modelos resulta francamente insuficiente, una pérdida de tiempo.

Por supuesto, se han propuesto modelos intermedios, que toman en cuenta ambos puntos de vista. Obviamente, éstos resultan aplicables a sistemas reales de tipo también «intermedio» entre los dos extremos.

Una vez aclarado lo anterior, en esta sección presentamos los modelos más simples, tanto del enlace covalente como del iónico. Respecto al primero, vale la pena mencionar que sólo puede ser entendido sólidamente empleando argumentos de mecánica cuántica. Como en este libro pretenden incluirse sólo los fundamentos cuánticos de la química, no cubriremos estos aspectos mecánico-cuánticos del enlace, aunque sí los correspondientes a estructura atómica y periodicidad. Sin embargo, en la segunda sección se discute el modelo de resonancia, el cual nació de la teoría llamada de unión-valencia, inscrita dentro de la mecánica cuántica aplicada a moléculas. Por otra parte, el enlace iónico puro puede tratarse clásicamente mediante un simple modelo electrostático, que se desarrolla en la tercera sección.

4.5.1 El enlace covalente vía estructuras de Lewis

El modelo del átomo cúbico de Lewis, unido a la teoría del octeto de Langmuir, han sido, y siguen siendo, ampliamente utilizados en la descripción electrónica de las moléculas. Seguramente, gran parte de su éxito estriba en que estas ideas simples son capaces de dar explicaciones razonables a multitud de evidencias experimentales de tipo químico, sobre todo en lo que respecta a los compuestos del carbón. Para éste, la regla del octeto es fielmente satisfecha en la inmensa mayoría de las moléculas donde participa. Debido a esto, una buena proporción de la química orgánica puede abordarse con el uso exclusivo de este modelo.

Independientemente de que este tema comenzó a tratarse en la sección 4.2, presentamos aquí una generalización acerca de la construcción de las llamadas estructuras de Lewis¹⁷, así como algunas de las limitaciones de este mismo modelo, las que sólo pueden salvarse mediante el modelo químico-cuántico del enlace.

Para no insistir en lo ya expuesto con anterioridad respecto a la regla del octeto, desarrollamos en adelante una serie de ejemplos y problemas, destacando algunos aspectos de interés.

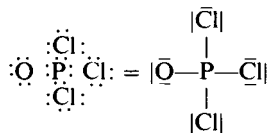
Ejemplo 4.21 ¿Cuál sería la estructura de Lewis para la molécula POCl_3 ?

Solución En esta molécula tenemos cinco octetos y un total de 32 electrones de valencia, por lo que aplicando la regla del octeto (4-1) obtenemos cuatro enlaces:

$$p = 1/2(8 \cdot 5 - 32) = 4$$

¹⁷ Por lo ampliamente difundido que se encuentra, emplearemos aquí el término *estructura de Lewis*, aunque sería más apropiado decir «la representación de Lewis para la molécula...».

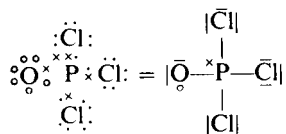
La estructura de Lewis sería entonces la siguiente:



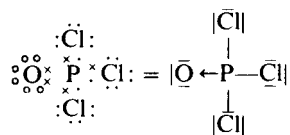
Lo notable en este ejemplo es que la estructura obtenida implica, como se verá inmediatamente, que el fósforo posee una carga neta positiva y el oxígeno una negativa. Para mostrar este hecho, consideremos como identificables a los electrones de cada especie atómica:



Si cada uno de los enlaces que se va a formar fuera covalente, estaría involucrado en él un electrón de cada átomo. Con esta consideración, obtenemos la estructura

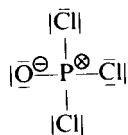


Vemos que ni el fósforo ni el oxígeno cumplen con la regla del octeto, ya que el primero tiene nueve electrones en su capa de valencia, y el segundo, siete. Obviamente, el problema se remedia si el fósforo transfiere uno de sus electrones al oxígeno. La estructura que resulta al realizar la transferencia es



Se ha indicado con una flecha el hecho de que ahora el enlace fósforo-oxígeno está constituido por dos electrones que originalmente pertenecían al primero. Este tipo de enlace donde una especie atómica aporta el par electrónico a compartir recibió el nombre de *covalencia coordinada*¹⁸ y fue utilizado por G. N. Lewis, en 1923, para postular su teoría de ácidos y bases.

Podemos finalizar el ejemplo haciendo notar, en la estructura de Lewis, la transferencia electrónica propuesta, con la cual el oxígeno se carga negativamente y el fósforo positivamente:



Con lo anterior ha quedado ejemplificado el concepto de *carga formal*, que no es más que el número de electrones en exceso (o defecto) que adquiere un átomo en una estructura de Lewis. Su cálculo es sumamente simple. Sin

¹⁸ La donación electrónica supuesta en un enlace covalente coordinado no debe entenderse literalmente. En la realidad, estos enlaces no son estrictamente covalentes ni de tipo electrostático. Simplemente, podemos decir que se trata de una interacción entre un átomo con cierta carga positiva y otro con carácter de donador de electrones.

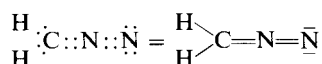
Las cargas formales resultan:

$$CF_C = 4 - (4 + 0) = 0$$

$$CF_F = 7 - (1 + 6) = 0$$

$$CF_O = 6 - (2 + 4) = 0$$

b) Aquí la regla del octeto predice dos enlaces dobles:



Las cargas formales resultan diferentes de cero para los nitrógenos:

$$CF_C = 4 - (4 + 0) = 0$$

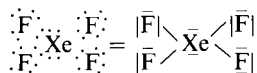
$$CF_{\text{N(central)}} = 5 - (4 + 0) = +1$$

$$CF_{\text{N(terminal)}} = 5 - (2 + 4) = -1$$

c) Para cinco octetos y treinta y seis electrones totales de valencia (considerando que el xenón tiene ocho y no cero), obtenemos un resultado absurdo para el número de pares de enlace:

$$p = \frac{8(5) - 36}{2} = 2$$

Este tipo de respuesta se obtiene cuando se desea aplicar la regla del octeto a los compuestos de los gases nobles, que se conocen desde 1962. Para explicar su estructura se supone que el xenón comparte un electrón con cada flúor, formándose en este caso cuatro enlaces¹⁹:



Es claro que el xenón tiene más de ocho electrones en su entorno. Este fenómeno recibe el nombre de *expansión del octeto* y es necesario echar mano de él para muchas moléculas.

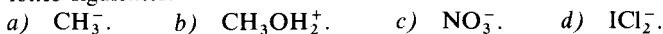
PROBLEMA 4.36 Escriba la estructura del PCl_5 y el SF_6 como otros ejemplos de expansión del octeto.

PROBLEMA 4.37 Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes:

- CH_3N_3 (metilazida).
- $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (dimetilsulfóxido).
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (óxido de piridina).
- SO_2Cl_2 .
- XeO_2F_2 .

¹⁹ En adelante, cada par de electrones (sean de enlace o no) se representarán por una línea.

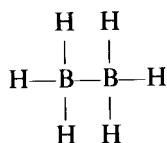
PROBLEMA 4.38 Diagrame las estructuras de Lewis y calcule las cargas formales para los iones siguientes:



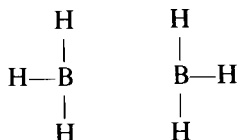
Además de la violación a la regla del octeto al ser necesario considerar su expansión, en otros átomos con pocos electrones de valencia es frecuente que no se complete un octeto. Tal es el caso del BeH_2 :



Cuando se intenta describir una molécula como el diborano, B_2H_6 , también se presentan problemas. El considerar una estructura como la del etano:



implica involucrar 14 electrones en los enlaces, siendo que dos boros y seis hidrógenos sólo aportan 12. Una estructura con el número apropiado de electrones:



no explicaría la existencia de un dímero.

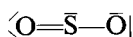
Este tipo de compuestos se conocen como «deficientes de electrones» y no aceptan interpretación consistente mediante este modelo.

En el modelo de Lewis se postula que los electrones tienden a aparearse, sin dar ninguna explicación para ello. Hoy sabemos que dicha tendencia no tiene una explicación clásica satisfactoria, sino que está relacionada con la *interacción* llamada de *intercambio*. Es más, para algunas moléculas, como la de O_2 , Lewis predice una estructura donde todos los electrones están apareados:



siendo que existe evidencia experimental por la cual la molécula de O_2 presenta dos electrones no apareados.

Citaremos, finalmente, otra limitación del modelo de Lewis. Para el caso, por ejemplo, del SO_2 , la estructura que se postula es



lo que implica la existencia de dos tipos diferentes de enlace azufre-oxígeno. Es presumible que la distancia y la energía de un enlace sean diferentes a las del otro. Sin embargo, hoy sabemos que ambos enlaces son totalmente equivalentes. En la siguiente sección veremos cómo esta insuficiencia del modelo de

Lewis es superada en trabajos posteriores, con los que se gana generalidad sin sacrificar sencillez.

4.5.2 El modelo de resonancia²⁰

Hemos visto que, en ciertos casos, la aplicación del modelo de Lewis a moléculas con enlaces múltiples o a iones trae como consecuencia una descripción parcial de las mismas.

Consideremos, por ejemplo, al ion CO_3^{-2} , al cual representamos como I en la figura 4.31.

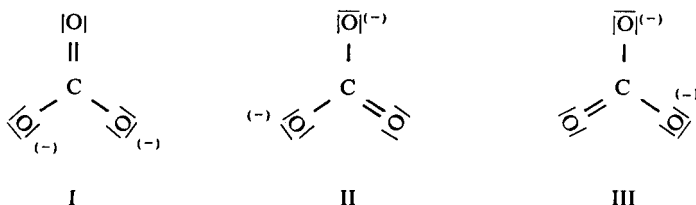


Figura 4.31 Formas resonantes del CO_3^{-2} .

Sin embargo, como vemos en la figura, II y III corresponden también a estructuras que identificamos con este ion. Así, al escoger únicamente I, II o III para describir al CO_3^{-2} , estamos dando una representación parcial del mismo.

Es aquí donde se emplea el concepto de resonancia, que se ha introducido en la química para describir la *deslocalización* de los electrones en una molécula o ion. Así, en el ejemplo que estamos dando, la representación adecuada sería aquella en la que se considerarían, a la vez, las tres *estructuras resonantes*, con lo que obtendríamos un *híbrido de resonancia*, que, en este caso, lo identificaremos con el de la figura 4.32.

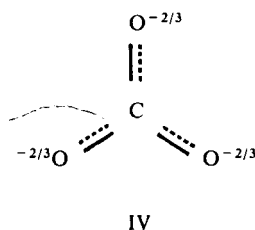


Figura 4.32 Híbrido de resonancia para el ión carbonato. Los enlaces C—O no serían simples ni dobles, sino tendrían un orden de $1\frac{1}{3}$ enlaces ($2\frac{2}{3}$ electrones).

²⁰ La idea de resonancia fue introducida en mecánica cuántica por Heisenberg en 1926. Sin embargo, no es sino hasta principios de los años 1930 cuando este concepto alcanza su máxima expresión con los trabajos de Slater y Pauling, que desarrollaron la tesis de unión valencia para el enlace químico. No obstante, el mismo Pauling ha afirmado que desde finales del siglo pasado diferentes investigadores (Thiele, Lowry, Ingold) han manejado esta idea basados únicamente en intuición química. Por esto, él sugiere que este concepto puede y debe considerarse como una parte de la teoría de la estructura química y no como una rama de la mecánica cuántica.

Hay que hacer notar que esta estructura no corresponde a la descripción de este ion según el modelo de Lewis, ya que aquí hay cargas fraccionarias y enlaces formados también por fracciones de electrones²¹.

De hecho, la naturaleza de un híbrido sólo puede comprenderse cabalmente con el empleo de la mecánica cuántica. Sin embargo, I, II y III sí son estructuras correctas desde el punto de vista de Lewis, por lo que podemos representar a este ion empleándolas únicamente a ellas en conjunto. Así, decimos que el CO_3^{2-} es un híbrido de resonancia que consta de tres estructuras contribuyentes, las cuales, repetimos, por sí solas son incapaces de describir correctamente al ion carbonato. Se ha comparado un híbrido de resonancia con una mula: la mula tiene características de burro y de caballo, pero no es lo uno ni lo otro.

PROBLEMA 4.39 Para la estructura IV:

- ¿Por qué la carga sobre los átomos de oxígeno es de 2/3?
- ¿Cuál sería el número de electrones que se encontrarían en cada enlace CO?
- ¿Cómo sería la longitud de este enlace con respecto a la longitud del CO_2 y a la del C—O en el metanol?

Ejemplo 4.22 ¿El empleo de la palabra resonancia indica que vibrando o resonando se puede pasar de una estructura a otra?

Solución Desafortunadamente, la palabra resonancia tiene un sentido muy claro en física y se asocia con la vibración de los cuerpos. Sin embargo, su uso en química *no tiene que ver* con esta idea física. Las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia no se convierten la una en la otra a través de «vibraciones». Más bien son descripciones parciales de un todo, el cual no podemos conocer si no «fusionamos» la totalidad de sus componentes.

En el ejemplo del CO_3^{2-} , todas las estructuras contribuyentes son equivalentes, así que el híbrido de resonancia es un promedio entre las tres. Pero esta situación no es la más común. Así, para el N_2O tenemos las estructuras de la figura 4.33.

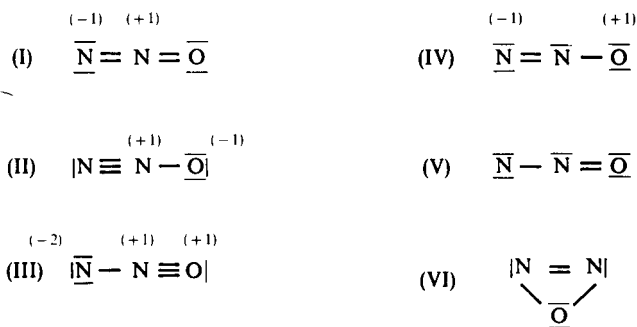


Figura 4.33 Estructuras resonantes del N_2O .

²¹ La raya punteada indica que dos electrones están deslocalizados (en este caso) entre tres enlaces.

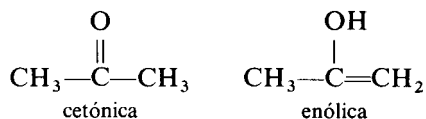
Como puede observarse, las seis estructuras contribuyentes son totalmente diferentes entre sí, y en este caso el híbrido de resonancia debe obtenerse por un promedio ponderado, ya que alguna o algunas de estas estructuras representan, más adecuadamente que el resto, las características de la molécula.

PROBLEMA 4.40 ¿En cuál de las estructuras contribuyentes (I a VI) para el N_2O no se cumple la regla del octeto?

Cuando nos enfrentamos a un problema como éste, conviene saber qué condiciones debe cumplir una estructura resonante para que satisfaga dichas características. Estas son:

a) Las posiciones relativas de todos los átomos en todas las estructuras deben ser prácticamente las mismas.

Esta condición nos da la diferencia fundamental entre resonancia y tautomería. Así, la acetona se presenta en dos formas interconvertibles llamadas cetónica y enólica:



las cuales difieren en la posición del átomo de hidrógeno. No estamos, entonces, hablando de resonancia, sino de tautomería (en principio las diferentes formas tautoméricas pueden separarse, ya que corresponden a dos arreglos diferentes de la misma molécula que existen en equilibrio químico y, por tanto, con propiedades fisicoquímicas diferentes).

PROBLEMA 4.41 ¿Se podrán separar por métodos físicos y químicos las estructuras resonantes? Justifique su respuesta.

Con esta condición podemos eliminar a VI como una estructura contribuyente²² adecuada para el híbrido de resonancia.

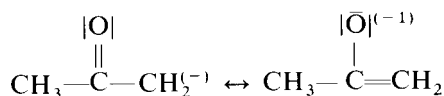
b) Todas las estructuras resonantes deben tener el mismo número de electrones desapareados.
c) Las cargas formales en átomos vecinos no deben ser iguales, y cargas desiguales no deben estar muy separadas.

²² Empleamos los términos de *estructura contribuyente* y *estructura resonante* como sinónimos.

El origen de esta condición es evidente; por esto, podemos pensar que la contribución de la estructura III al híbrido de resonancia es pequeña.

d) Las estructuras contribuyentes en las que la carga formal positiva se encuentre en átomos poco electronegativos y la carga formal negativa en átomos muy electronegativos serán más importantes que aquéllas en las que esta situación sea a la inversa. Generalmente se preferirán aquellas estructuras que tengan las cargas formales iguales o lo más cercano a cero.

Por ejemplo, cuando la acetona pierde un protón se tienen las siguientes estructuras resonantes:

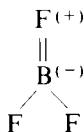


siendo la más importante de ellas la segunda.

En el caso del N_2O , la contribución de IV sería pequeña (véase Fig. 4.33).

e) A mayor número de enlaces covalentes, mayor es la importancia de la estructura contribuyente.

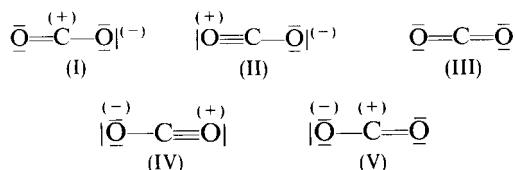
Así, la siguiente estructura para el BF_3 es importante, no obstante que



se tenga una carga positiva sobre el F, puesto que se gana un enlace covalente. En una situación como ésta, hay que aplicar con cautela las condiciones de que estamos hablando, ya que habría que considerar cuál de ellas es más importante para representar adecuadamente a la molécula. Para saber esto de manera definitiva, tenemos que acudir a algunos parámetros experimentales (longitud de enlace, ángulo de enlace, momento dipolar) contra los cuales se comparan las diferentes estructuras, y es aquí donde se elimina o se acepta alguna de ellas que esté en duda.

Volviendo al N_2O , con esta última condición, IV y V serían poco importantes, por lo que tenemos que únicamente I y II cumplen adecuadamente con todas las restricciones que se han impuesto a las formas resonantes para que su híbrido represente lo más fielmente posible a una molécula.

PROBLEMA 4.42 ¿Cuáles de las siguientes cinco estructuras resonantes son más importantes para la representación del dióxido de carbono? Justifique su respuesta basándose en las condiciones anteriores.

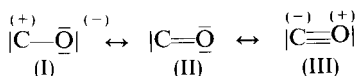


Respuesta III es la más importante. La decisión entre I-V y II-IV es difícil, ya que, por un lado tenemos un enlace de más, y por el otro, un oxígeno con carga positiva.

Ejemplo 4.23

- a) ¿Cuál de las siguientes estructuras resonantes es la más adecuada en la representación del CO?
- b) Si el momento dipolar de esta molécula es de 0.112 D (dirigido hacia el carbono), reconsidere la respuesta anterior.

Las estructuras propuestas son

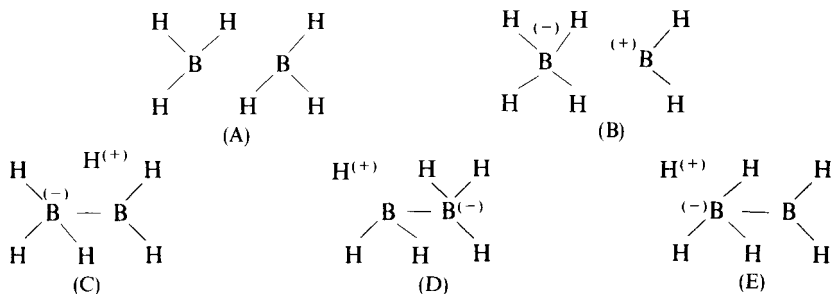


y de ellas II y III parecen ser las más adecuadas (condición e). Aunque III no va de acuerdo con d), el valor tan pequeño del momento dipolar, así como su dirección, nos indican que III será más importante que I.

PROBLEMA 4.43 El momento dipolar del CS es de 1.97 D y tiene la misma dirección que el del CO. a) ¿Cuáles serían las estructuras resonantes que contribuyen en mayor grado al híbrido de resonancia? b) ¿Qué podría decirse sobre la separación de cargas en esta molécula con respecto a la anterior (CO)?

Ejemplo 4.24 ¿Cómo explica el modelo de resonancia la molécula de B₂H₆?

Solución Ya discutimos anteriormente que el diborano es una especie considerada «deficiente de electrones» (en el sentido clásico de Lewis, de que se requieren dos electrones adicionales para formar un enlace covalente). Ante esta situación, el modelo de resonancia emplea para describir esta molécula una gran cantidad de estructuras resonantes, algunas de ellas iónicas.



Cuando se considera que todas las estructuras resonantes tienen la misma importancia en la descripción de la molécula, se encuentran distancias B—B y B—H alejadas de las experimentales, lo que se resuelve apropiadamente al suponer que la estructura A tiene un peso tres veces mayor al resto.

En este punto conviene aclarar que una de las mayores dificultades que uno enfrenta cuando se trabaja con estructuras resonantes, consiste en saber cuántas se tienen para que, una vez conocidas, y aplicando las cinco condiciones que ya hemos comentado, se les considere a todas o se elimine algunas en la representación del híbrido de resonancia.

Para calcular algunas de las estructuras contribuyentes más importantes, se cuenta con dos fórmulas de muy fácil aplicación, siempre y cuando los átomos que forman la molécula cumplan la regla del octeto:

$$v = (\sum \text{número de electrones de valencia}) - \text{carga} \quad (4-18)$$

$$p = 6n + 2 - v \quad (4-19)$$

donde v nos indica el número total de electrones de valencia que se tienen en la molécula, p corresponde al número de electrones que se emplearán en la formación de enlaces múltiple y n el número de átomos²³.

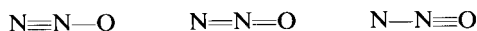
Ejemplo 4.25 ¿Cuáles son las estructuras resonantes del N_2O ?

Solución No obstante que ya conocemos la solución a este problema, queremos aplicar en esta molécula las fórmulas (4-18) y (4-19) para mostrar su uso:

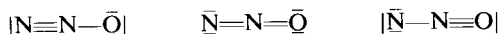
$$v = (5 + 5 + 6) - 0 = 16$$

$$p = 6(3) + 2 - 16 = 4$$

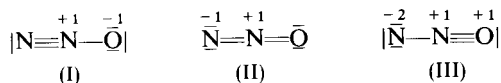
El valor de $p = 4$ significa que se cuenta hasta con cuatro electrones para formar enlaces múltiples, uno triple o dos dobles. Así, tenemos



A continuación se colocan electrones hasta que todos los átomos cumplan la regla del octeto:



y finalmente se calcula la carga formal sobre cada átomo:



²³ Hay ocasiones en que deben hacerse consideraciones adicionales (véase Ejemplo 4.27 y el texto que sigue a los Problemas 4.47 y 4.48).

De las tres estructuras obtenidas, dos (I y II) son las que hacen una contribución mayor al híbrido de resonancia, y III, seguramente, es la que sigue en orden de importancia. Vemos así que el uso de estas fórmulas nos elimina automáticamente tres de las estructuras, y ya sabíamos que prácticamente no contribuían al híbrido de resonancia.

PROBLEMA 4.44 ¿Por qué no puede considerarse para el N_2O una (o varias) estructuras lineales con el oxígeno unido a los dos átomos de nitrógeno?

Respuesta Tendríamos una carga formal de +2 sobre este átomo, lo cual, según la condición (d), es poco probable.

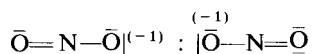
Ejemplo 4.26 ¿Cuáles son las estructuras resonantes del NO_2^{-1} ?

Solución Empleando las fórmulas (4-18) y (4-19):

$$v = (5 + 6 + 6) - (-1) = 18$$

$$p = 6(3) + 2 - 18 = 2$$

Por tanto, tenemos únicamente la posibilidad de tener un doble enlace:



PROBLEMA 4.45 Para el NO_2^{-1} , considere la posibilidad de que un átomo de oxígeno esté en el centro de la molécula.

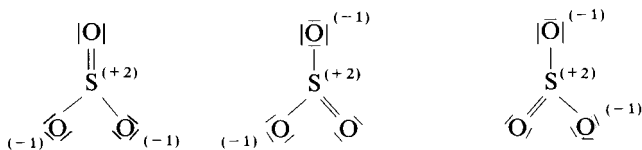
Ejemplo 4.27 ¿Cuáles son las estructuras resonantes para el SO_3 ?

Solución Tenemos que

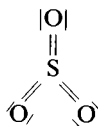
$$v = (6 + 6 + 6 + 6) = 24$$

$$p = 6(4) + 2 - 24 = 2$$

Por tanto, hay un doble enlace. Así,



Sin embargo, en este caso el azufre es de los elementos que pueden tener más de ocho electrones en su capa de valencia. Por tanto, se pueden generar dobles enlaces adicionales a partir de dos electrones de los oxígenos, con lo cual eliminamos la separación de cargas (condición (d)). Así, tenemos a todos los átomos con carga formal igual a cero:



PROBLEMA 4.46 Represente tres estructuras resonantes para el ion IO_3^{-1} .

PROBLEMA 4.47 Empleando las fórmulas (4-18) y (4-19) represente las estructuras resonantes (no cíclicas) para las moléculas siguientes:

- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| a) N_3^- | f) SO_4^{2-} |
| b) O_3 | g) BF_3 |
| c) NCO^- | h) ClO_2^- |
| d) CO_3^- | i) CO_2 |
| e) S_2Cl_2 | j) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ |

Ejemplo 4.28 ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las moléculas siguientes?

- a) NO. b) NO_2 .

Solución Aplicando (4-18) y (4-19) tenemos:

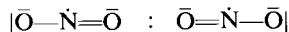
a) $v = (6 + 5) = 11$; $p = 6(2) + 2 - 11 = 3$.

En este caso podemos utilizar únicamente dos de los tres electrones para formar un doble enlace, presentándose una única estructura:



b) $v = (6 + 6 + 5) = 17$; $p = 6(3) + 2 - 17 = 3$.

La situación es similar a la anterior. Sin embargo, ahora podemos tener dos estructuras:



PROBLEMA 4.48 ¿Por qué en el ejemplo anterior no se consideran como estructuras resonantes aquellas en las que se localizara al electrón desapareado sobre el oxígeno?

Para aquellas moléculas o iones que contienen H, no puede aplicarse directamente la ecuación (4-19), sino una ligeramente modificada. Ello se debe a que este átomo requiere únicamente dos electrones, en lugar de ocho, en su última órbita. Así, en estos casos tenemos

$$p = 6x + 2 - v \tag{4-20}$$

donde x es el número total de átomos excluyendo los hidrógenos.

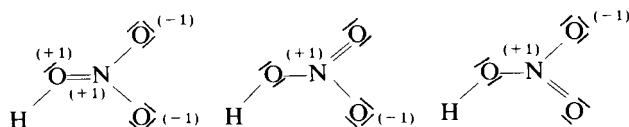
Ejemplo 4.29 Determine las estructuras resonantes para el HNO_3 .

Solución

$$v = (1 + 5 + 6 + 6 + 6) = 24$$

$$p = 6(4) + 2 - 24 = 2$$

Tenemos entonces un doble enlace y las siguientes estructuras:



siendo las más importantes las dos últimas.

PROBLEMA 4.49 ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las siguientes especies?

- a) HCN. b) H₃PO₃. c) H₂PO₄⁻.

Cuando se sabe que la molécula o ion es cíclica, se realiza una pequeña corrección en (4-19) y (4-20), a saber:

$$p = 6n - v \tag{4-21}$$

$$p = 6x - v \tag{4-22}$$

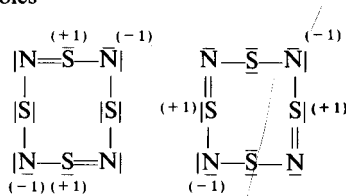
Ejemplo 4.30 ¿Cuáles son las estructuras resonantes para S₄N₄?

Solución

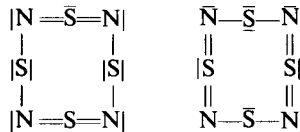
$$v = (6 \times 4 + 5 \times 4) = 44$$

$$p = 6(8) - 44 = 4$$

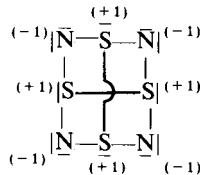
Tenemos la posibilidad de dos dobles ligaduras, que pueden colocarse de diversas formas, siendo las más estables



Pero como sabemos que el azufre es un átomo que puede tener más de ocho electrones en su capa de valencia, se presentan, también, las estructuras resonantes siguientes:



en donde la carga formal sobre todos los átomos es cero. Experimentalmente se sabe que la molécula no es plana y que las distancias S—S a través del anillo son relativamente pequeñas; por tanto, puede proponerse la siguiente estructura resonante, que explicaría la situación anteriormente citada a pesar de tener todos los átomos con cargas formales diferentes de cero.



Cálculos recientes, en los cuales se emplea la mecánica cuántica, apoyan esta estructura.

PROBLEMA 4.50 Para el S₄N₄, con cuatro electrones para formar dobles ligaduras, se pueden representar otras cinco estructuras resonantes (aparte de las ya mostradas). Identifícalas y observe por qué no son las más estables.

PROBLEMA 4.51 ¿Cuáles serán las estructuras resonantes de las siguientes moléculas?

- C_6H_6 (benceno).
- $B_3N_3H_6$ (boraceno).
- $P_3N_3H_6O_6$ (el anillo está formado únicamente por N y P).
- Se_4^{+2} .
- C_4H_4S (tiofeno).

Ejemplo 4.31 ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las especies siguientes?

- $C_3H_5^+$ (ion alilo).
- $C_6H_5^-$ (ion fenóxido).
- C_3H_7ON (N-metil acetamida).

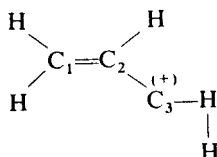
Solución En el caso de moléculas orgánicas, no siempre es posible la aplicación directa de las fórmulas que hemos empleado hasta ahora, siendo una de las razones de ello la gran cantidad de isómeros que pueden ser identificados con la misma fórmula mínima.

Se debe partir de un conocimiento de la especie con que se trabajará. Sin embargo, para este tipo de moléculas, pueden generarse las estructuras resonantes considerando únicamente tres factores:

- la existencia de enlaces múltiples o pares de electrones solitarios;
- la presencia de un átomo con la capacidad de recibir un par de electrones;
- el receptor debe estar unido directamente a la especie donadora del par de electrones.

A pesar de que el procedimiento es diferente, las estructuras resonantes deben cumplir con las condiciones que comentamos anteriormente.

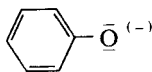
a) Ion alilo:



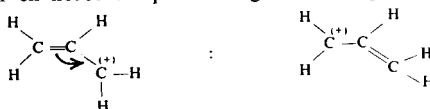
Cuando tenemos un catión es probable que uno de los átomos no cumpla con el octeto de Lewis (como es el caso de C_3), y por esta razón puede aceptar un par de electrones del doble enlace, como puede observarse en el diagrama siguiente²⁴:



b) Ion fenóxido:



²⁴ Es común encontrar en libros de química orgánica el esquema siguiente:

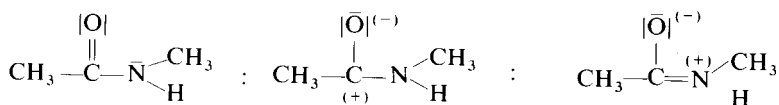
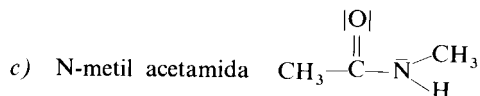
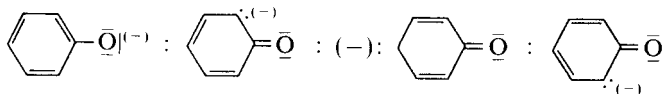


La flecha \curvearrowright indica que se ha transferido un par de electrones. Debe tenerse presente que esto es un recurso para justificar de dónde se obtienen las estructuras resonantes; no quiere decir que los electrones «brinquen» de un lugar a otro de la molécula o ion.

Este caso es un ejemplo del siguiente, más general:



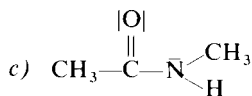
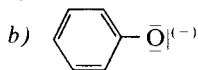
así, tenemos



PROBLEMA 4.52 Del ejemplo anterior, ¿cuáles de las estructuras resonantes son las más importantes?

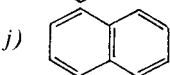
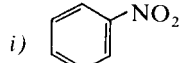
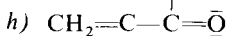
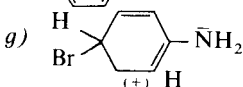
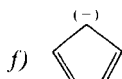
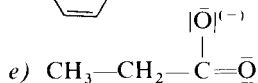
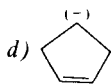
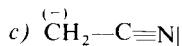
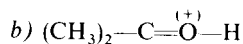
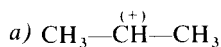
Respuesta

a) Ambas estructuras.



En moléculas neutras, las estructuras resonantes con separación de cargas juegan un papel de relativa importancia en la explicación de su reactividad. Sin embargo, su contribución es pequeña al híbrido de resonancia.

PROBLEMA 4.53 ¿Cuáles son las estructuras resonantes más importantes de las especies siguientes:



Como podemos ver con todo lo estudiado anteriormente, el modelo de Lewis con el concepto de resonancia es capaz de dar muchísima información sobre la estructura y el comportamiento de las moléculas. Ello hace que comúnmente se le utilice en la actualidad a pesar de que contemos con

modelos mucho más exactos (pero también más complejos), capaces de explicar una mayor cantidad de hechos experimentales.

4.5.3. Estructura de los cristales iónicos

El enlace iónico es otro modelo donde se sobresimplifica la interacción real existente en ciertos compuestos mediante un símil electrostático. Este modelo resulta de utilidad para la representación de los compuestos formados entre átomos con una gran diferencia de electronegatividades.

Sea A el elemento de baja electronegatividad y B aquél de alta. El modelo iónico sugiere que A pierde, totalmente, un electrón (o más de uno) y lo cede a B. Con ello, se forman iones A^+ y B^- , que son considerados en el modelo como cargas puntuales. Finalmente, muchos de estos iones conforman un arreglo geométrico tridimensional ordenado, llamado *red cristalina*.

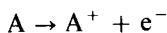
Volvemos a recalcar que modelo y realidad son asuntos diferentes. Si bien es cierto que existen buenas evidencias, tanto experimentales como resultantes de la teoría, que sugieren que en estos compuestos realmente existen iones, ninguna de ellas es totalmente conclusiva. Por ejemplo, al fundir un «cristal iónico» o disolverlo en algún agente polar, se encuentra una buena conducción eléctrica, lo cual es consistente con la presencia de iones, pero es algo aventurado suponer que ellos existen como tales en la fase sólida. Igualmente, el uso de la difracción de rayos X sobre ciertos halogenuros de metales alcalinos, ha sugerido que cada núcleo está rodeado de un número de electrones casi consistente con la presencia de iones.

Concluimos entonces que lo desarrollado en esta sección como modelo iónico es eso: un modelo. No hay elementos decisivos para considerar la presencia innegable de iones en los arreglos cristalinos de estos compuestos. Sin embargo, los resultados del modelo sugieren que éste es una buena aproximación en muchos casos, pero nada más.

Como ya mencionamos (Sec. 4.2), la primera proposición de la teoría iónica del enlace es atribuible a Kossel, quien explicó la formación de enlaces electrovalentes basándose en la atracción electrostática de iones con carga opuesta.

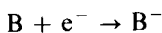
El proceso de formación de un cristal iónico AB a partir de A y B en estado elemental (y en fase gaseosa) consiste de tres pasos:

i) Ionización del átomo A

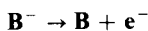


La energía involucrada en este proceso se conoce como *energía o potencial de ionización* de A. Con el símbolo I_A .

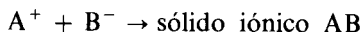
ii) Formación del ion negativo



Se conoce como *afinidad electrónica* de B, AE_B , a la energía de la reacción inversa:

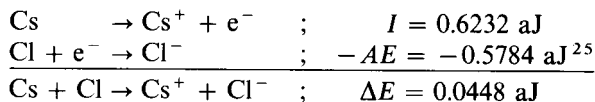


iii) Formación del cristal iónico



La energía de este proceso se denomina *energía de red cristalina*, U .

Respecto al primero y segundo pasos, el caso más favorable para la formación de un enlace de este tipo, es aquél donde uno de los átomos tiene bajo potencial de ionización, por ejemplo, el cesio ($I = 0.6232$ aJ), y el otro, una alta afinidad electrónica, como el átomo de cloro ($AE = +0.5784$ aJ). La energía neta para estos procesos es



Aunque el valor obtenido es positivo (proceso endotérmico), es de esperarse que la formación de la red de iones (iii) sea exotérmica. Empezaremos por presentar un ejemplo simplificado de esto.

Ejemplo 4.32 Suponga que el cloruro de cesio existe simplemente como pares iónicos $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$ separados por una distancia de 3.5 \AA . Calcule la energía necesaria para formar una de estas «moléculas iónicas».

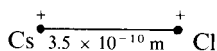
Al usar la ley de Coulomb, demostramos en los ejemplos 1.8 y 1.9 del primer capítulo que la energía potencial de un arreglo de dos cargas colocadas a una distancia r está dada por la ecuación (2-25). Cuando se aplica a este caso, obtenemos

$$V = kZ^+Z^-e^2/r \quad (4-23)$$

donde Z^+e y Z^-e son las cargas de catión y anión, de donde Z^+ y Z^- son, en nuestro caso, los números enteros $+1$ y -1 . Sustituyendo los valores en (4-23) alcanzamos

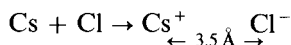
$$V = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} (+1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2 / 3.5 \times 10^{-10} \text{ m} = -6.591 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$V = -0.6591 \text{ aJ} \quad (4-24)$$



(Distancia de enlace entre los iones Cs^+ y Cl^-)

Habíamos calculado la energía neta de los procesos atómicos (ionización de A y afinidad de B) como 0.0448 aJ. Sumando el resultado del ejemplo 4.32, la energía de la reacción



será de

$$\Delta E = I - AE + V = 0.0448 - 0.6591 = -0.6143 \text{ aJ} \quad (4-25)$$

²⁵ La energía de esta reacción es el negativo de la afinidad electrónica (véase la definición en el párrafo anterior).

lo cual quiere decir que la energía del arreglo iónico es 0.6143 aJ (3.38 eV) más pequeña que la de los átomos neutros, lo que implica que su formación es energéticamente favorable.

Ejemplo 4.33 El resultado de (4-25) representa la energía necesaria para formar un arreglo de dos iones. Calcule la energía de formación de un mol de ellos.

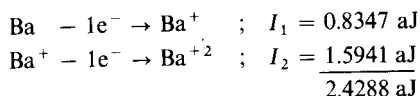
Solución Basta multiplicar (4-25) por el número de Avogadro:

$$\Delta E = (-0.6143 \times 10^{-18} \text{ J})(6.022 \times 10^{23}) = -370 \text{ kJ/mol}$$

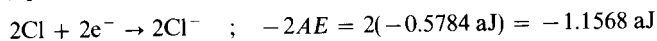
El proceso de formación de un mol de estos pares iónicos a partir de un mol de átomos de cesio y cloro está representado en la figura 4.34.

Ejemplo 4.34 Considere la «molécula triatómica» $\text{Cl}^- - \text{Ba}^{++} - \text{Cl}^-$ y calcule si este arreglo es favorable respecto a los átomos neutros. La distancia de enlace que se va a considerar es 3.15 Å.

Solución Para obtener el Ba^{++} son necesarias dos ionizaciones sucesivas, cuyas energías son:



Similarmente, para la formación de los iones cloruro obtenemos:



La energía neta de estos dos procesos es $2.4288 \text{ aJ} - 1.1568 \text{ aJ} = 1.272 \text{ aJ}$.

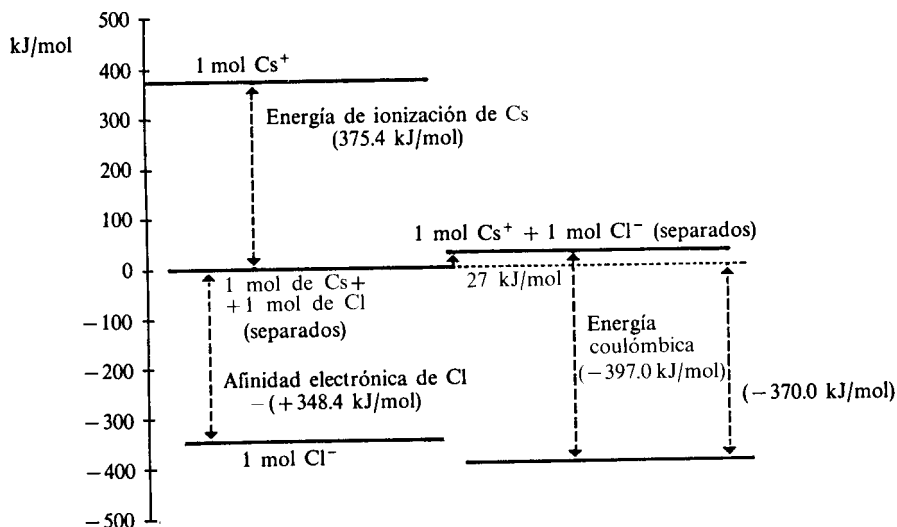
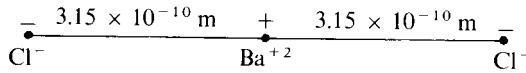


Figura 4.34 Cambios de energía que ocurren cuando una mol de átomos de cesio y una mol de átomos de cloro se transforman en una mol de $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$.

El arreglo iónico es



La energía potencial consta ahora de dos términos atractivos y uno repulsivo. Mediante (4-23) el resultado para los primeros es

$$V^a = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times \frac{(+2)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{3.15 \times 10^{-10} \text{ m}} \times 2 = -2.9294 \text{ aJ}$$

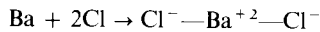
y para el repulsivo:

$$V^r = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times \frac{(-1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{6.3 \times 10^{-10} \text{ m}} = 0.3662 \text{ aJ}$$

La energía potencial total es

$$V = -2.5632 \text{ aJ}$$

El balance de energía total para la reacción



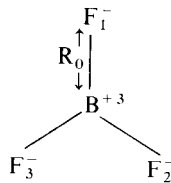
es, por tanto,

$$\Delta E = I_1 + I_2 - 2AE + V = 1.272 \text{ aJ} - 2.5632 \text{ aJ} = -1.2912 \text{ aJ}$$

Con lo que se concluye que el arreglo iónico es energéticamente favorable con respecto a los átomos neutros.

Ejemplo 4.35 Como ya se mencionó anteriormente, el modelo de Kossel considera el enlace químico como resultado de la interacción de iones, los que poseen configuración de gas noble. Con lo discutido hasta este momento, ¿cómo explicaría Kossel la formación del BF_4^- a partir de BF_3 y F^- ?

Solución El modelo de Kossel para el BF_3 sería el siguiente:



Se considera al boro como B^{+3} y al flúor como F^- .

La energía potencial electrostática tendría varios términos, es decir,

$$V = V_{\text{BF}_1} + V_{\text{BF}_2} + V_{\text{BF}_3} + V_{\text{F}_1\text{F}_2} + V_{\text{F}_1\text{F}_3} + V_{\text{F}_2\text{F}_3}$$

Empleando la fórmula (4-23) tenemos

$$V = 3 \left(\frac{k(+3)(-1)e^2}{R_0} \right) + 3 \left(\frac{k(-1)(-1)e^2}{\sqrt{3}R_0} \right)$$

de donde

$$V = -\frac{7.27ke^2}{R_0}$$

considerando el valor $R_0 = 1.54 \text{ \AA}$:

$$V = -10.9 \text{ aJ}$$

lo cual nos indica que la formación del BF_3 a partir de sus iones es un proceso factible.

Veamos qué sucede en el caso del BF_4^- , el cual posee una geometría tetraédrica. Denominaremos por R_1 (1.63 \AA) a la distancia B^+3F^- . Así, tenemos

$$V = -\frac{12ke^2}{R_1} + \frac{3\sqrt{6}ke^2}{2R_1} = -\frac{8.33ke^2}{R_1} = -12.5 \text{ aJ}$$

Como podemos ver, la especie iónica BF_4^- es más estable que el BF_3 , lo cual nos convence de que la reacción entre este último y el F^- está favorecida energéticamente.

PROBLEMA 4.54 ¿Sería favorable el arreglo iónico para el cloruro de bario a una distancia de enlace de 6.35 \AA ? Argumente su respuesta.

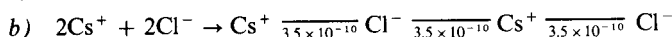
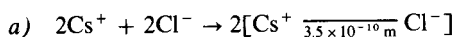
Podemos concluir que el modelo iónico es aplicable a compuestos entre elementos metálicos muy reactivos (metales alcalinos y alcalino-térreos) y no metales también muy reactivos (halógenos, por ejemplo), pues los requisitos para que este enlace sea energéticamente favorable son:

- a) Un elemento que pueda «perder» uno o dos electrones (raras veces, tres), sin consumir con ello gran cantidad de energía, y
- b) Un elemento que «accepte» uno o dos electrones (muy raras veces, tres) y ceda gran cantidad de energía.

Esto restringe la aplicabilidad del modelo iónico a los compuestos de los metales de primera, segunda y parte de la tercera familias (y algunos transicionales) con los no-metales de la sexta y séptima familias y el nitrógeno.

En realidad, los compuestos a los que mejor se ajusta el modelo iónico son sólidos con arreglos cristalinos bien definidos, por lo que existirá una múltiple interacción entre todos los iones que constituyen la red cristalina. Debido a ello, la energía potencial eléctrica no debe calcularse como en los ejemplos 4.32 a 4.34, donde se consideraron «moléculas iónicas». En lo que sigue discutiremos cómo debe calcularse dicha energía potencial; pero antes de entrar de lleno en ello, conviene tratar otros ejemplos más simples donde se calcule la energía potencial eléctrica para un arreglo con más iones.

Ejemplo 4.36 Compare las energías coulombicas de las reacciones siguientes:



El caso *a*) se refiere a la energía de atracción entre dos parejas de iones (dos fórmulas unidad). La expresión para *V* sería

$$V = N \frac{(kZ^+Z^-e^2)}{r} \tag{4-26}$$

donde *N* es el número de fórmulas unidad Cs⁺—Cl⁻, en nuestro caso *N* = 2:

$$V_a = -\frac{2ke^2}{r}$$

En la segunda reacción, la energía coulombica será la interacción electrostática entre las cuatro cargas. Para simplificar el desarrollo que sigue numeraremos a los iones de la siguiente forma:

$$\begin{matrix} + & - & + & - \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix}$$

La energía electrostática será la suma de aquéllas de atracción o repulsión entre todos los iones presentes, para lo cual debemos tener cuidado de no contar dos veces cada interacción, o sea,

$$V_b = V_{12} + V_{13} + V_{14} + V_{23} + V_{24} + V_{34} \tag{4-27}$$

Sustituyendo la ecuación (4-23) en (4-27) para cada uno de los términos, se tiene

$$V_b = \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{kZ^+Z^+e^2}{2r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{3r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{kZ^-Z^-e^2}{2r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{r}$$

Ahora podemos simplificar esta última relación, usando *Z*⁺ = 1 y *Z*⁻ = -1:

$$V_b = \frac{ke^2}{r} \left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - 1 + \frac{1}{2} - 1 \right) = -\frac{ke^2}{r} \left(\frac{7}{3} \right)$$

Como el enunciado del ejemplo nos pide comparar ambas energías, calculemos la relación entre ellas:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{-7/3ke^2/r}{-2ke^2/r} = 7/6$$

El valor de 7/6 indica que el arreglo de los iones en *b*) tiene una energía más negativa que el de dos fórmulas unidad. A este factor se le denomina *constante de Madelung, A*; así que, para este caso, *A* = 7/6 = 1.16666.

Del ejemplo anterior, es claro que la energía potencial de cualquier arreglo finito de iones, *V_{AI}*, puede escribirse como

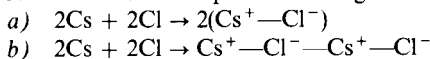
$$V_{AI} = NA \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} \tag{4-28}$$

donde *A* (constante de Madelung) depende de parámetros geométricos de la disposición de los iones. Ya que el cociente entre esta energía (4-28) y la correspondiente a *N* pares iónicos aislados (4-26) es precisamente *A*, podemos

interpretar a la constante de Madelung como el número de veces que un arreglo iónico dado es más estable (o inestable) que N pares iónicos:

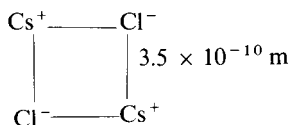
$A < 1$ El arreglo es menos estable que N pares iónicos.
 $A = 1$ El arreglo es tan estable como N pares iónicos.
 $A > 1$ El arreglo es más estable que N pares iónicos.

PROBLEMA 4.55 Compare las energías de las reacciones siguientes:



y demuestre que el segundo arreglo es energéticamente más estable.

PROBLEMA 4.56 Demuestre que en el arreglo



la constante de Madelung es $A = 1.2929$.

PROBLEMA 4.57 a) Establezca cuál de los siguientes arreglos (véase figura) con tres fórmulas unidad está más favorecido. b) Compare con los resultados previos para dos fórmulas unidad del ejemplo 4.36 y del problema 4.56, para llegar a concluir que los arreglos iónicos más estables se darán mientras más iones se encuentren y más compactos sean.



Respuesta Las constantes de Madelung son $A_1 = 1.2333$ y $A_2 = 1.3453$, por lo que el segundo arreglo será el más factible.

El cálculo de A para un arreglo de un mol de iones no es nada simple. Analicemos primero cómo están dispuestos los iones en los compuestos de este tipo, es decir, la estructura de la red cristalina.

La configuración geométrica regular de las unidades que forman un sólido cristalino se llama red cristalina. Una red es una disposición regular tridimensional de puntos equivalentes en el espacio.

En una red cristalina todos los átomos, iones o moléculas que la forman están dispuestos en puntos equivalentes del espacio, y esto implica, por tanto, ambientes químicos iguales. Por ejemplo, un caso típico a tratar es el cloruro

de sodio. Cada ion sodio está rodeado de seis iones cloro, y de igual forma cada ion cloro tiene seis iones sodio como vecinos (Fig. 4.35).

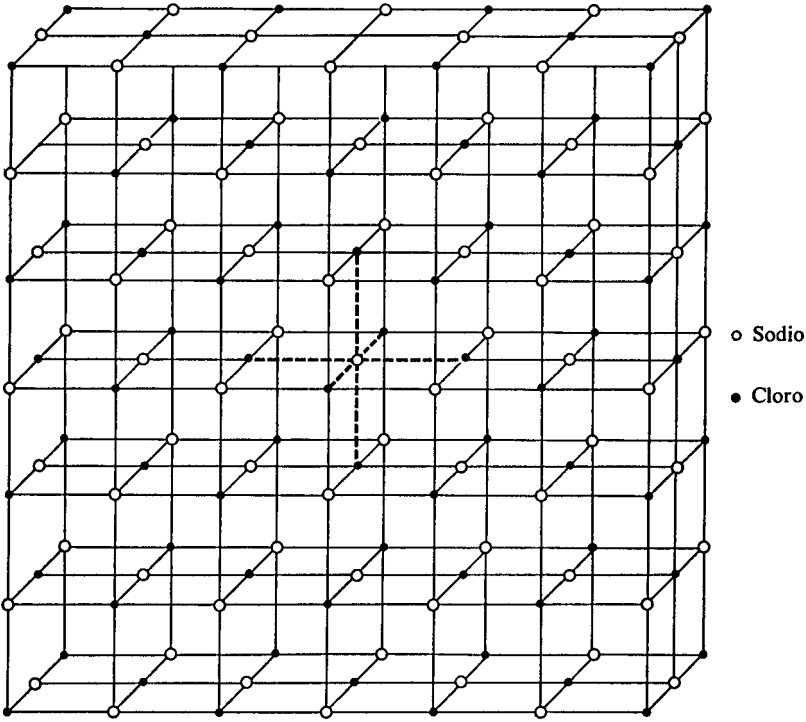


Figura 4.35 Una porción de la red cristalina de NaCl y un cristal único del mismo. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

Se dice que el cloruro de sodio cristaliza en un sistema cúbico simple.

El número de coordinación se refiere al número de contraiones que rodean a un ion dado en primera instancia. En la estructura de NaCl es seis.

Otro tipo de estructura se presenta en el cloruro de cesio, que cristaliza en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (Fig. 4.36). Los iones cesio o cloro ocupan los ocho vértices del cubo.

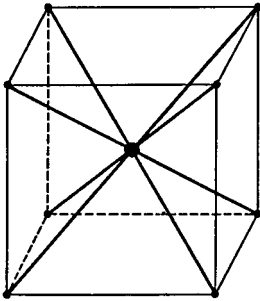


Figura 4.36 Estructura cristalina del CsCl. La repetición periódica de esta celda conforma la red del CsCl.

El número de coordinación en ambos iones es ocho. Un ejemplo diferente de cristalización puede observarse en el sulfuro de zinc (ZnS), el cual presenta dos tipos de redes: la blenda de zinc [Fig. 4.37(a)] y la wurtzita [Fig. 4.37(b)]. En este caso, cada ion tiene número de coordinación cuatro.

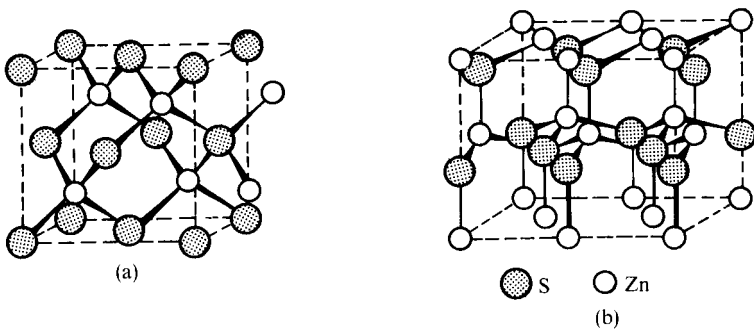


Figura 4.37 Estructura del sulfuro de zinc. (a) Blenda de zinc. (b) Wurtzita.

El fluoruro de calcio cristaliza con una estructura conocida como fluorita (Fig. 4.38). Los números de coordinación cambian en este caso. Cada catión

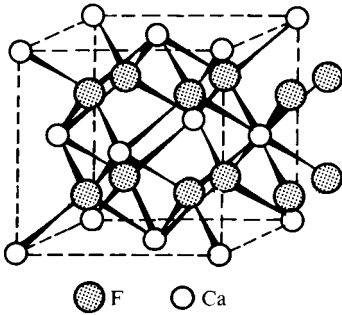


Figura 4.38 Estructura de fluoruro de calcio y foto de un cristal. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

(Ca^{+2}) está rodeado de ocho iones fluoruro y cada flúor tiene como vecinos a cuatro iones calcio.

Finalmente, podemos pensar en la cristalización del óxido de titanio. Esta tiene una estructura conocida por el nombre de rutilo, donde el número de coordinación para el catión (Ti^{+4}) es de seis y para el anión (O^{-2}) es tres.

La energía para formar un cristal completo con las estructuras mínimas mostradas en las figuras 4.35 a 4.39, de forma que contenga un mol de fórmulas unidad, se conoce como energía de red cristalina. Los primeros científicos que abordaron este problema fueron E. Madelung, A. Landé y M. Born (1882-1970). El primero encontró que la ecuación (4-28) es perfectamente aplicable en este caso. Aquí, el problema grave resulta el cálculo de A , la constante de Madelung, en vista del enorme número de interacciones electrostáticas presentes. Este cálculo rebasa las intenciones de este texto, así que sólo presentamos en la tabla 4.15 los resultados para los cristales iónicos más representativos.

Vale la pena reflexionar que un modelo electrostático es el que conduce a la expresión (4-28). En realidad, debemos recordar que un ion (positivo o negati-

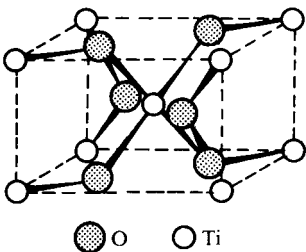


Figura 4.39 Estructura del óxido de titanio, TiO_2 .

ESTRUCTURA	NUMERO DE COORDINACION	A (CONSTANTE DE MADELUNG)
Cloruro de cesio	8:8	1.76267
Cloruro de sodio	6:6	1.74756
Blenda de zinc	4:4	1.63805
Wurtzita	4:4	1.64132
Fluorita	8:4	2.51939
Rutilo	6:3	2.3850

Tabla 4.15 Constantes de Madelung para algunos cristales iónicos.

vo) no es una carga puntual, sino que posee estructura. Si pensamos de nuevo en el cloruro de cesio, cada ion tiene electrones que pertenecen al core; es decir, el ion Cs^+ tiene la configuración del xenón y el ion Cl^- presenta la del argón. Por tanto, no son sólo cargas puntuales, sino que estos cores tienen estructura. Esto nos hace pensar que debe considerarse también un término adicional para la energía total, y éste se refiere a la repulsión de los electrones del core del anión con aquéllos del catión.

La energía repulsiva core-core fue sugerida por Born y puede expresarse como

$$E_r = \frac{B}{r^n} \tag{4-29}$$

B es una constante, r la distancia entre los iones y n es el llamado *exponente de Born*. Experimentalmente, este exponente puede obtenerse a partir de datos de compresibilidad, esto es, una medida de la resistencia exhibida por los iones cuando se hace actuar una fuerza que tiende a aproximarlos.

Ahora, la energía de la red cristalina, U , puede expresarse como la suma de la energía electrostática (4-28) y energía de repulsión (4-29):

$$U = V_{Al} + E_r = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{4-30}$$

Cuando se forma un sólido iónico esperamos que la energía total sea mínima a cierta distancia.

Ejemplo 4.37 Deduzca el valor de B en (4-30), minimizando la energía de la red cristalina.

Solución La solución de este problema se da calculando la variación de la energía con la distancia, e igualando a cero:

$$\frac{dU}{dr} = 0$$

sustituyamos U por su valor:

$$\frac{d(NkAZ^+Z^-e^2/r + B/r^n)}{dr} = 0$$

Resolvamos el problema lentamente. Como A, Z^+, Z^-, e y B son constantes, podemos sacarlas fuera de la derivada, obteniendo

$$NkAZ^+Z^-e^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dr} + B \frac{d\left(\frac{1}{r^n}\right)}{dr} = 0$$

Procediendo con la derivación:

$$- \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$$

Ahora es posible evaluar la constante B :

$$B = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n+1}}{nr^2} = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{n} (r^{-2})(r^{n+1}) = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{n}$$

Sustituyamos en la ecuación (4-30) el valor de B y habremos obtenido la expresión para la energía de la red cristalina cuando es mínima:

$$U = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{nr^n} = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} \left(1 - \frac{r^{n-1}}{nr^{n+1}}\right)$$

$$U = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4-31)$$

La ecuación (4-31) se conoce como de *Born-Landé* para la energía de la red cristalina de un sólido iónico. Para utilizarla se requiere sólo del conocimiento de la estructura cristalina, de la que dependen A y r , y del exponente de Born. Este último depende del ion involucrado. Iones grandes tienen muchos electrones de core y, por tanto, tienen mayor n . Después de muchos cálculos, Pauling propuso los valores de la tabla 4.16 para el exponente de Born, dependiendo de la configuración de los iones.

CONFIGURACION IONICA	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

Tabla 4.16 Exponente de Born.

Ejemplo 4.38 Calcule la energía de la red cristalina para el cloruro de cesio, sabiendo que la distancia interiónica es de 3.5×10^{-10} m.

Solución La solución es simple si se hace uso de la ecuación (4-31). Sólo debemos identificar los parámetros adecuados.

Los halogenuros de todos los elementos de la primera familia, a excepción del cesio, cristalizan como el cloruro de sodio. Los cristales iónicos de halogenuros de cesio cristalizan, todos ellos, como lo hace el fluoruro de cesio. Detectado esto, la constante de Madelung adecuada es la de la tabla 4.15, $A = 1.76267$. Por otro lado, necesitamos conocer el exponente de Born apropiado, para lo cual debemos saber la configuración electrónica de los iones. Para este caso, $\text{Cs}^+ = \text{Xe}$ y $\text{Cl}^- = \text{Ar}$; vemos que los valores de n para Kr y Ar (Tabla 4.16) son 12 y 9, respectivamente. ¿Cuál de ellos debemos utilizar? Lo que se recomienda es calcular un promedio aritmético de ambos, con lo que se obtiene $n = 12 + 9/2 = 10.5$.

Ahora tomamos todos los datos y podemos sustituirlos en (4-31) para obtener

$$U = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{fórmulas}}{\text{mol de fórmula}} \times$$

$$\times \frac{1.76267 (\text{fórmulas})^{-1} (+1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{C})^2}{3.5 \times 10^{-10} \text{m}} \left(1 - \frac{1}{10.5}\right)$$

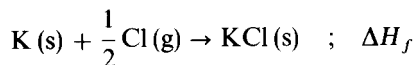
$$U = -6.331 \times 10^5 \text{ J/mol} = -633.1 \text{ kJ/mol}$$

PROBLEMA 4.58 Calcule la energía de la red cristalina para el cloruro de sodio y compárela con la del cloruro de cesio.

4.5.4 El ciclo de Born-Haber

En esta sección continuaremos el estudio de los cristales iónicos. Una aplicación importante del conocimiento de la energía de la red cristalina se alcanza en el ciclo de Born-Haber, que indica la energía requerida para pasar del cristal a los iones gaseosos, de éstos a los átomos gaseosos y de ahí a los elementos en su estado natural y, para finalizar el ciclo, formar el cristal iónico. El proceso puede ejemplificarse con el cloruro de potasio.

La entalpía de formación del KCl es, por definición, la involucrada en la reacción

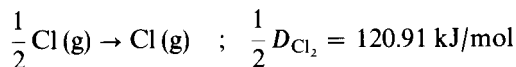


Esta puede alcanzarse indirectamente en tres pasos:

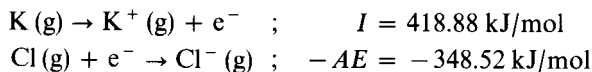
- i) Pasando de los estados estándar de los elementos a un sistema gaseoso de sus átomos. Para el potasio, este proceso es la sublimación:



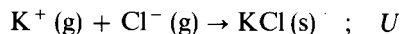
Para el cloro es la disociación:



ii) Obteniendo los iones correspondientes a partir de los átomos:



iii) Colocando los iones en la red cristalina, empleando para ello la energía U :



En la figura 4.40 se diagrama tanto el proceso directo como el que se realiza por pasos.

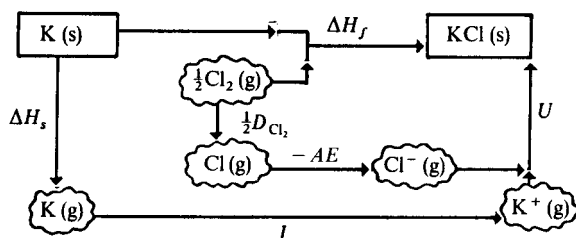


Figura 4.40 Ciclo de Born-Haber para el KCl.

De acuerdo con la ley de Hess, no importa que se realice en uno o varios pasos, debe tener el mismo cambio de entalpía, es decir,

$$\Delta H_f = \Delta H_s + I + \frac{1}{2} D - AE + U \quad (4-32)$$

Si queremos conocer la energía de formación del cloruro de potasio, debemos obtener la energía de la red cristalina, U , la cual se calcula fácilmente utilizando (4-31). El resultado es $U = -6.8736 \times 10^5 \text{ J/mol}$, y se obtiene sustituyendo el valor de la constante de Madelung para un arreglo 6:6, el exponente de Born para ambos iones, de 9, y la distancia interiónica de $3.14 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Ahora, si ΔH_f resulta de (4-32), como

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= 89.99 \text{ kJ/mol} + 418.88 \text{ kJ/mol} + 120.91 \text{ kJ/mol} - 348.52 \text{ kJ/mol} - \\ &\quad - 687.36 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_f = -406.1 \text{ kJ/mol}$$

El valor obtenido es negativo y nos indica que, en la formación del sólido, el sistema da energía a los alrededores; es decir, el arreglo cristalino frente a los elementos en su estado estándar es energéticamente favorecido.

A partir del ciclo de Born-Haber puede calcularse cualquiera de los valores de alguno de los pasos, si se conocen los datos de todos los demás.

Ejemplo 4.39 Calcule la energía de sublimación del cesio.

Solución A lo largo de esta sección hemos estado trabajando con el cloruro de cesio, por lo que conocemos muchos datos:

$$U = -676 \text{ kJ/mol}$$

$$I_{\text{Cs}} = 375.3 \text{ kJ/mol}$$

$$(1/2)D_{\text{Cl}} = 120.91 \text{ kJ/mol}$$

$$AE_{\text{Cl}} = +348.52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = 445.1 \text{ kJ/mol (de una tabla de entalpía de formación)}$$

Despejando ΔH_s de la ecuación (4-32):

$$\Delta H_s = \Delta H_f - I - \frac{1}{2}D + AE - U$$

Sustituyendo valores:

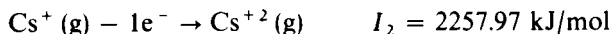
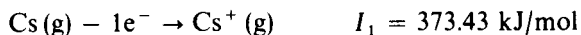
$$\begin{aligned} \Delta H_s &= 445.1 \text{ kJ/mol} - 375.3 \text{ kJ/mol} - 120.91 \text{ kJ/mol} + \\ &+ 348.52 \text{ kJ/mol} + 633.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_s = 40.31 \text{ kJ/mol}$$

PROBLEMA 4.59 Calcule la afinidad electrónica del flúor a partir de los siguientes datos: en el fluoruro de litio. $r = 1.96 \times 10^{-10} \text{ m}$ y $\Delta H_f = -612.11 \text{ kJ/mol}$; $I_{\text{Li}} = 520.2 \text{ kJ/mol}$, $D_{\text{F}_2} = 76.567 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{s,\text{Li}} = 1555.10 \text{ kJ/mol}$.

Respuesta $AE_{\text{F}} = +331.62 \text{ kJ/mol}$.

Una de las aportaciones más importantes del ciclo de Born-Haber es que nos ayuda a racionalizar la existencia de ciertos compuestos y la no existencia de otros. Por ejemplo, pensemos que el cloruro de cesio cristaliza con una relación de dos cloros por cada cesio, de la siguiente forma: CsCl_2 . Esto quiere decir que el cesio tiene un estado de oxidación de +2. Vamos a suponer, por tanto, que cristaliza como la fluorita, cuya constante de Madelung es $A = 2.51939$. La energía de la red cristalina es entonces $U = -1809.78 \text{ kJ/mol}$. Si queremos conocer la energía de formación de este sólido hipotético, debemos utilizar el ciclo de Born-Haber, sabiendo que el cesio tiene un segundo potencial de ionización. Es decir:



Y el resultado final es

$$\Delta H_f = U + \Delta H_{s,\text{Cs}} + D_{\text{Cl}_2} + I_1 + I_2 - 2AE_{\text{Cl}}$$

$$\Delta H_f = -1809.78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 79.31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 241.822 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2631.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 697.04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f = 445.6976 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Del resultado podemos concluir que CsCl_2 no existe, pues la energía de

estabilización de la red cristalina es insuficiente para compensar el enorme valor del segundo potencial de ionización del cesio.

PROBLEMA 4.60 Calcular la energía de formación del cristal iónico hipotético MgCl , asumiendo que cristaliza como KF y su distancia iónica $r = 2.18 \times 10^{-10}$ m. ¿Sería factible la existencia de este cristal?

Respuesta $\Delta H_f = -2.1496$ kJ/mol.

4.5.5 Enlaces iónicos con carácter parcialmente covalente. Reglas de Fajans

Pauling aborda el problema de tratar los compuestos «frontera», entre enlace covalente y electrovalente (iónico), empleando dentro del primero, como ya vimos en las secciones 4.4.1 y 4.4.3, el porcentaje de carácter iónico de un enlace covalente, relación que es muy útil en la predicción de la polaridad de los enlaces, y que puede conocerse fácilmente de manera experimental (en estructuras simples), por medio del valor de μ .

PROBLEMA 4.61 ¿Para qué par de átomos en un enlace covalente se tendrá mayor porcentaje de carácter iónico y cuál es el valor de éste según Pauling y Hannay-Smyth?

Respuesta Fluoruro de francio.

$$PCI_P = 95.76 \quad ; \quad PCI_{HS} = 90.91$$

Del resultado del problema anterior vemos que, a partir del modelo de enlace covalente, nunca se llega a encontrar un compuesto en el que se haya transferido totalmente un electrón, consideración de la que arranca el modelo iónico.

Kasimir Fajans, en 1923, estudió el mismo problema desde el otro extremo. De una manera menos cuantitativa, pero no menos útil, explica la covalencia de un enlace iónico basado en la polarización que sufren los iones de cargas opuestas al interactuar entre sí. En la sección 4.4.2 hemos esbozado el concepto de polarización. Allí nos referimos, únicamente, al efecto de un campo eléctrico homogéneo sobre un átomo o ion. En un enlace iónico existe un campo eléctrico (que sale del catión y penetra en el anión) que tiende a deformar, también, la distribución electrónica de los iones. Vimos, en la tabla 4.10, que para una misma configuración electrónica, un anión es más polarizable que un catión.

En la figura 4.41 se representa el efecto que sobre un anión tiene la presencia de un catión. Ambos iones se han modelado como esferas que simulan al conjunto de sus electrones de core.

En la figura 4.41(c), el electrón que inicialmente había sido transferido resulta estar parcialmente compartido por ambos átomos. Podemos hablar entonces del grado de covalencia de un enlace iónico, dependiendo de la polarización experimentada por el anión, entre las figuras 4.41(a) y 4.41 (c).

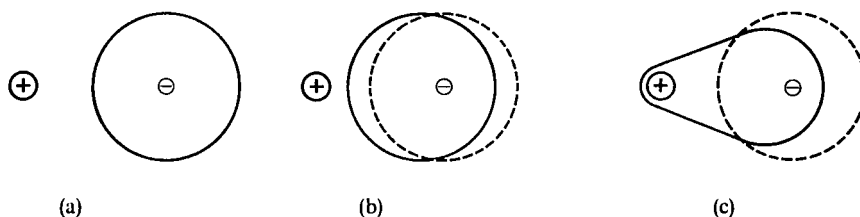


Figura 4.41 Diferentes grados de polarización del anión por la presencia del catión. (a) Enlace iónico puro sin polarización. (b) Enlace iónico parcial (con polarización). (c) Enlace covalente polar.

Una situación más cercana a la realidad implicaría también una polarización, por pequeña que ésta sea, del catión (véase Fig. 4.42).

Como vemos, el resultado de la polarización de los iones da lugar a cierto grado de covalencia, lo que está favorecido por el número de factores, los cuales conforman lo que se conoce como

REGLAS DE FAJANS

El incremento en la polarización, y, por tanto, en la covalencia, es favorecido cuando:

- a) el anión o el catión tienen carga elevada;
- b) el catión es pequeño;
- c) el anión es grande;
- d) el catión no tiene una configuración del tipo de gas noble.

¿Cómo conocemos el grado de carácter covalente de un enlace iónico? Una diferencia fundamental entre un enlace covalente y uno iónico es su direccionalidad.

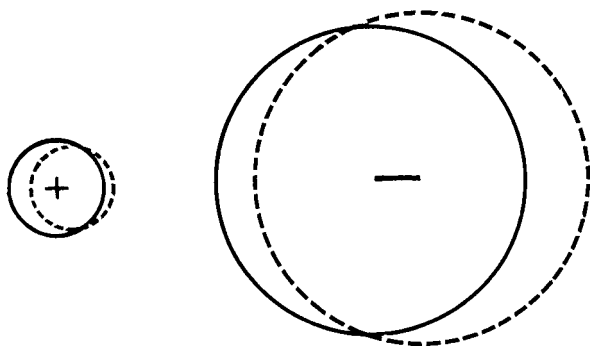


Figura 4.42 Polarización mutua del catión y del anión (el diagrama exagera la del catión).

El enlace entre dos átomos de hidrógeno en el H_2 es muy fuerte, por lo que son necesarios 436 kJ para romper un mol de enlaces H—H (véanse en la Tabla 4.11 otras energías de disociación de enlaces covalentes)²⁶. Sin embargo, este tipo de enlace es unidireccional y existe entre cada par de átomos. La interacción entre dos moléculas de H_2 es muy débil; por ello es que a condiciones ambientales existe como un gas, que sólo es posible licuar o solidificar cerca del cero absoluto. Esta es una característica de los compuestos covalentes: existen como moléculas muy estables, pero la influencia intermolecular es pequeña, de forma que sus temperaturas de fusión o vaporización son bajas.

Por otra parte, en un compuesto iónico existen enlaces multidireccionales. Cada ion está sujeto a multitud de fuerzas electrostáticas por la presencia de los demás iones, dominando las atractivas provenientes de los contra-iones. Romper un enlace iónico implica vencer este efecto omnidireccional separando a todos los iones entre sí. Ello consume, también, buena cantidad de energía, como se ejemplificó en las dos secciones anteriores, donde se obtuvieron energías de red cristalina del orden de los 600 kJ/mol y energías de formación de alrededor de 400 kJ/mol. Por esto, resulta que las temperaturas de fusión o vaporización resultan mucho mayores para estos compuestos que para los covalentes. Algo similar puede decirse de los calores latentes de fusión o vaporización.

Otro tipo de propiedades dependen también del carácter del enlace prevalente. Los compuestos iónicos son más solubles en disolventes polares y conducen la corriente eléctrica, como líquidos o en disolución, por ejemplo.

Es por ello que el grado de covalencia puede estimarse con la evaluación de éstas y otras propiedades físicas.

En el siguiente ejemplo se compara una propiedad particular de varios compuestos iónicos para estimar la covalencia parcial de su enlace. Cabe aclarar que este tipo de análisis comparativo es delicado y depende de muchos factores, siendo el geométrico muy importante. Por ejemplo, no pueden extraerse conclusiones definitivas al observar las propiedades del NaCl o CsCl, pues sus estructuras cristalinas son diferentes. Algo similar puede decirse de los arreglos en fase sólida para el CO_2 y el SiO_2 . Se recomienda prudencia al lector, pues lo que puede extraerse de un solo dato debe considerarse únicamente tentativo.

Como se emplearán a continuación valores cuantitativos de los radios iónicos, conviene hacer una aclaración. El concepto del radio iónico pretende estimar los alcances de catión y anión cuando éstos se consideran como esferas tangentes, para que la relación

$$d_{A^+ - B^-} \simeq r_{A^+} + r_{B^-}$$

sea satisfecha. La forma en la que se evalúan los radios iónicos se ampliará en la sección 9.2.2. Por ahora, basta que quede claro que un catión es más

²⁶ En los enlaces múltiples, las energías de disociación son aún mayores. Por ejemplo, $D_{O_2} = 503$ kJ, $D_{N_2} = 955$ kJ.

pequeño cuantos más protones que electrones posea, y que un anión es más grande conforme crezca su carga. Similarmente, es de esperarse que los radios crezcan conforme se avanza en una familia de la tabla periódica. Una tabla completa de radios iónicos está dada en la sección 9.2.

Ejemplo 4.40 Verifique la validez de las reglas de Fajans empleando la temperatura de fusión como parámetro característico del grado de covalencia de los enlaces iónicos.

Solución

a) Efecto de la carga del catión sobre el carácter covalente:

CATION	RADIO DEL CATION (Å)	PUNTOS DE FUSION DEL CLORURO ANHIDRO (°C)
Na ⁺	1.16	800
Ca ⁺²	1.14	772
Mg ⁺²	0.86	712
Al ⁺³	0.68	Sublima

Los cationes con mayor carga son los más polarizantes.

b) Efecto del tamaño del catión sobre el carácter covalente:

CATION	RADIO DEL CATION (Å)	PUNTOS DE FUSION DEL CLORURO ANHIDRO (°C)
Be ⁺²	0.59	405
Mg ⁺²	0.86	712
Ca ⁺²	1.14	772
Sr ⁺²	1.32	872
Ba ⁺²	1.49	960

Cuanto menor es el catión, mayor polarización se ejerce sobre el anión.

c) Efecto del tamaño del anión sobre el carácter covalente:

COMPUESTO	RADIO DEL ANION (Å)	PUNTOS DE FUSION (°C)
CaF ₂	1.19	1392
CaCl ₂	1.67	772
CaBr ₂	1.82	730
CaI ₂	2.06	575

El anión es más polarizable cuanto mayor es.

d) Efecto de la configuración electrónica sobre el carácter covalente:

$(n-1)s^2(n-1)p^6ns^0$			$(n-1)d^9ns^0$		
Catión	Radio del catión (Å)	Punto de fusión del cloruro anhidro (°C)	Catión	Radio del catión (Å)	Punto de fusión del cloruro anhidro (°C)
Na ⁺	1.16	800	Cu ⁺	0.91	422
K ⁺	1.52	776	Ag ⁺	1.29	455
Rb ⁺	1.66	715	Au ⁺	1.51	170 (descompone)

Son más polarizantes los cationes con configuración de un gas noble.

PROBLEMA 4.62 Explique los siguientes datos experimentales en términos del enlace formado por los cloruros de los siguientes cationes:

CATION	CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE EN EL PUNTO DE FUSION
Na ⁺	133
Be ⁺²	0.066
Mg ⁺²	28.8
Ca ⁺²	51.9
Al ⁺³	1.5×10^{-5}

Los efectos del tamaño y carga para los iones están muy relacionados entre sí, lo cual dio lugar a que se estableciera la siguiente relación empírica, donde se define el potencial iónico:

$$\text{Potencial iónico } (\phi) = \frac{\text{carga del catión } (q)}{\text{radio del catión } (r_{C^+})} \quad (4-33)$$

Así, las reglas de Fajans pueden simplificarse considerando que cuando ϕ es grande, la polarización también lo será y los compuestos tendrán apreciable carácter covalente.

PROBLEMA 4.63 Calcule el valor de ϕ para todos los cationes empleados en el ejemplo 4.40 y evalúe cuándo el solo empleo de éste es útil para explicar los resultados experimentales obtenidos.

PROBLEMA 4.64 Los potenciales iónicos de algunos cationes son:

Catión	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ⁺²	Mg ⁺²	Ca ⁺²	B ⁺³	Al ⁺³	Ga ⁺³
ϕ	1.11	0.86	0.66	3.39	2.32	1.75	7.32	4.41	4.11

Consultando un libro de datos, haga una gráfica de ϕ contra el calor de fusión, la solubilidad en agua o cualquier otra propiedad de algún halógeno de varios de estos cationes.

¿Encuentra alguna relación o tendencia entre ϕ y la propiedad escogida?

4.6 RESUMEN

El modelo de Bohr era inaplicable a átomos con más de un electrón. En los años que siguieron, la tabla periódica fue una guía imprescindible para buscar las posibles configuraciones electrónicas de los átomos. La estabilidad de los gases nobles y la regularidad de sus números atómicos dieron la clave para que surgieran los primeros modelos químicos de Lewis, Kossel y Langmuir. Gracias a estas contribuciones y a la interpretación empírica de varios espectros, es nuevamente Bohr quien aparece en escena, proponiendo su principio de construcción progresiva.

En múltiples aplicaciones, los modelos surgidos en esa época, complementados por el trabajo de Pauling sobre electronegatividad, nos permiten interpretar, aunque sea parcialmente, la naturaleza del enlace químico.

PROBLEMAS

- 1 ¿Cómo se explicarían, con el modelo de Kossel, los hechos siguientes?:
 - a) La inexistencia de compuestos de He, Ne y Ar.
 - b) La molécula de XeF_2 .
 - c) El anión Na^- .
- 2 Lewis sugiere que el espectro del hidrógeno puede ser explicado de manera alternativa a la que lo hace Bohr, si se asume que el electrón puede estar en diferentes posiciones dentro del átomo, en cada una de las cuales tiene diferentes posibilidades de vibración. El paso de una posición a otra de mayor a menor energía estaría asociado a una línea característica del espectro. ¿Qué objeciones pueden hacerse a esta idea?
- 3 Lewis propuso, en 1923, su teoría ácido-base en los siguientes términos:

«Me parece que de la manera más general podemos decir que una sustancia básica es aquella que tiene un par solitario de electrones, los cuales pueden ser usados para completar el grupo estable de otro átomo, y que una sustancia ácida es aquella que puede emplear el par solitario de otra molécula para completar el grupo estable de uno de sus propios átomos.»

¿Es esta teoría consecuente con su modelo de átomo cúbico? De acuerdo con esta última, ¿qué especies serían ácidas y cuáles bases?
- 4 Desde los trabajos de Couper y Kekulé con el carbón, a éste se le atribuyó una valencia máxima de 4, idea que posteriormente fue reforzada por Lewis y Sidgwick,

que identificaron en este elemento la capacidad de formar precisamente cuatro enlaces covalentes. Según esto, ¿cómo podría explicarse la existencia de los compuestos organometálicos siguientes?:

- $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (véase Purcell y Kotz).
- $\text{CFe}_5(\text{CO})_{15}$ (ídem).
- $\text{CRu}_6(\text{CO})_7$ (véase Wade).

5 Sugiera un experimento que verifique la validez del postulado 6 de Langmuir.

6 Aplicando la teoría del octeto, ¿cuál sería la estructura de las siguientes especies?:

- P_4 .
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.
- $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

7 Langmuir propuso una ecuación análoga a la (4-1) para aquellas moléculas que tenían número de coordinación 6 (disexteto) $p = 1/2[12m + 8n - e]$, donde m es el número de disextetos en el compuesto. De acuerdo con ella, ¿cuál será la estructura de las moléculas siguiente?:

- SF_6 (véase Purcell y Kotz).
- Na_3AlF_6 (véase Purcell y Kotz).
- K_2PtCl_6 (véase Wade).

8 Sugiera una explicación común para la siguiente secuencia de reacciones:

- $\text{H}_2\text{CCO} \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{CH}_2 + \text{CO}$
- $\text{H}_2\text{CNN} \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{CH}_2 + \text{N}_2$
- $\text{HNNN} \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{NH} + \text{N}_2$
- $\text{OCO} \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{O} + \text{CO}$
- $\text{OCS} \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{S} + \text{CO}$

9 Al igual que la regla de los ocho electrones es muy útil para describir los compuestos de los elementos representativos (básicamente aquellos que componen la química orgánica), hay otra regla, la de los 18 electrones, que tiene múltiples aplicaciones en la química organometálica. Investigue en qué consiste ésta.

10 Sidwick utiliza la siguiente serie de los valores del punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) para los diferentes fluoruros de los elementos del tercer periodo como una ilustración del cambio de enlace iónico o covalente:

NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
988	1266	1291	-90	-94	-50

Sin embargo, años antes Kossel había demostrado que la anterior secuencia podía explicarse perfectamente con su modelo. ¿Cuál podría ser esta explicación?

11 La primera energía de ionización del átomo de helio es de 3.939 aJ. A partir de los siguientes datos espectroscópicos para el número de onda de la radiación emitida en la transición de un estado excitado al basal ($1s^2$), haga un diagrama de niveles de energía para el helio.

ESTADO EXCITADO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ESTADO EXCITADO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
1s2s	166 271.7	1s3d	186 099.2
1s2p	171 129.15	1s4s	190 934.5
1s3s	184 859.1	1s4p	191 487.0
1s3p	186 203.6	1s4d	191 440.7

- 12 Empleando el principio de construcción, identifique:
- Cinco especies isoelectrónicas con el Xe.
 - La configuración del gas noble que sigue del radón.
 - A qué familia pertenecería el primer elemento que llenara la subcapa 5 g.
- 13 Supongamos, por un momento, que el principio de construcción progresivo es incorrecto y que el verdadero orden en el que las órbitas deben llenarse es idéntico al de las energías en el átomo hidrógeno: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, ...
- Muestre que, en este caso, el cobre ($Z = 29$) y el prometio ($Z = 61$) deberían tener propiedades químicas similares a las del litio ($Z = 3$) y sodio ($Z = 11$).
 - Encuentre las configuraciones electrónicas de los gases nobles y muestre que no se encuentra así una total explicación a su reactividad química pequeña o ausente.

- 14 La ecuación de Debye relaciona la polarización molar $P_M = \left[\frac{(\epsilon_r - 1)M}{(\epsilon_r + 2)\rho} \right]$ con la polarizabilidad α y el momento dipolar μ de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N\alpha}{3} + \frac{N\mu^2}{9\epsilon_0 kT}$$

donde ϵ_r es la permitividad relativa del medio (una cantidad adimensional), M la masa molecular, ρ la densidad, N el número de Avogadro, ϵ_0 la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$), k la constante de Boltzman ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) y T la temperatura (K). Calcule con ella:

- La polarizabilidad del H₂ (a 373 K, $\epsilon_r = 1.000264$ y $\mu/\rho = 0.0306 \text{ m}^3/\text{mol}$).
 - La polarizabilidad del He (a 413.2 K, $\epsilon_r = 1.00000684$).
- 15 Para una muestra de HCl, la gráfica de P_M contra $1/T$ es una línea recta con pendiente igual a $6.52 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Calcule el valor del μ para esta molécula.
- 16 Para una muestra de alcanfor ($M = 152.3 \text{ g/mol}$) se tienen los siguientes valores de ϵ_r a diferentes temperaturas:

t °C	0	40	80	120	160
ϵ_r	12.6	10.8	9.5	8.1	7.1
$P(\text{g/cm}^3)$	0.99	0.99	0.99	0.97	0.95

Grafique P_M contra $1/T$ para encontrar el μ y la polarizabilidad de la molécula.

- 17 Utilizando los siguientes datos, calcule la energía de enlace para las moléculas que se dan a continuación: Si-I, Sn-I y B-I.

Energía de enlace kcal/mol			<i>Respuesta</i>
Si-Si	Sn-Sn	B-B	a) Si-I (57.3 ± 8)
42.2	34.2	79.1	b) Sn-I (55 ± 10)
			c) B-I (90 ± 5)

- 18 A partir de los siguientes datos, calcule la electronegatividad del Xe.

Energía de enlace (kcal/mol)	
Xe-Xe	1.56
Xe-F	3.1
F-F	37.5

- 19 La longitud de enlace en el CO es de 1.13 \AA .
- ¿Cuál será su momento dipolar?
 - El valor experimental es de $3.6 \times 10^{-31} \text{ Cm}$. Sugiera una explicación a este hecho.
- 20 ¿Cuál es la razón por la que el NH_3 tiene un $\mu = 1.470$ y el NF_3 de $\mu = 0.230$ si las diferencias de electronegatividad entre los átomos de los enlaces respectivos son casi idénticas?
- 21 Se ha sugerido que en la mayoría de los casos la distancia de un enlace covalente heteronuclear A—B es, aproximadamente, la media aritmética de las distancias que corresponden a los enlaces homonucleares A—A y B—B. Empleando los datos de Weast (véase bibliografía al final del capítulo), verifique esta relación para los enlaces siguientes:
- Cl—O
 - Br—F
 - B—F
 - C—H
 - As—Cl
 - Si—N
- 22 La relación Schomaker-Stevenson se utiliza para calcular la longitud de un enlace covalente simple A—B entre dos átomos, empleando para ello los valores del radio covalente y la electronegatividad de los mismos:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09(\chi_A - \chi_B)$$

Verifique la validez de esta ecuación comparando los valores obtenidos con ella cuando se comparan con los experimentales de Weast para los enlaces siguientes:

- Cl—O
- Br—S
- B—F
- C—H
- As—Cl
- Si—N

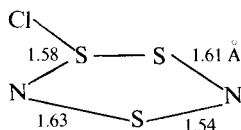
- 23 Escriba las estructuras de Lewis (si se puede) para las especies siguientes:

- FNO_3
- OF
- $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$
- ClF_3
- XeF_2
- O_3^-
- NCSSiH_3
- BH_3CO
- I_3^+
- I_5^+
- $[\text{X}_6\text{O}_6]^{-4}$
- S_3^{2-}
- $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$
- $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$

- 24 Proponga al menos seis de las ocho estructuras resonantes para el óxido de piridina, identificando de todas ellas cuál sería la más importante. ¿Es la adición del

átomo de oxígeno a la piridina una reacción ácido-base o de óxido-reducción? (Consulte el libro de Huheey: *Inorganic Chemistry*.)

- 25 Algunas de las distancias de enlace para el ion $S_3N_2Cl^+$ se dan a continuación (35):



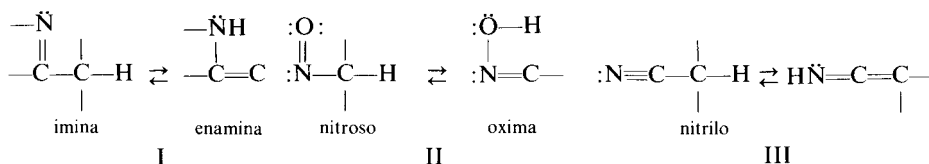
Dibujando al menos cuatro estructuras resonantes para este ion, identifique una de ellas que explique las distancias antes mencionadas.

- 26 Por orden de enlace se entiende el número de pares de electrones que comparten dos núcleos, así para las moléculas $H-O$, $O=O$ y $N\equiv N$ el valor es, respectivamente, 1, 2 y 3. Sin embargo, cuando se tienen híbridos de resonancia, generalmente el valor del orden de enlace es un número fraccionario (en el CO_3 , por ejemplo, es de $1\frac{1}{3}$, ya que se tienen cuatro pares de electrones formando tres enlaces). Teniendo esto presente, además del hecho de que a mayor orden de enlace menor distancia internuclear, justifique los siguientes datos experimentales (revise el problema 4.21).

- Distancia de enlace BF en el BF_3 = 1.30 Å.
- Distancia de enlace SO en el SO_2 = 1.43 Å.
- Distancia de enlace NO en el NO_2 = 1.19 Å.
- Distancia de enlace NO en el NH_2OH = 1.46 Å.

- 27 Resultados de difracción electrónica (4-1) indican que la distancia carbón-carbón en el $(CN)_2$ es, aproximadamente, 10% menor que en el etano. ¿Cómo podría explicarse este hecho?

- 28 A continuación se muestran algunos ejemplos de moléculas que presentan tautomería protónica:

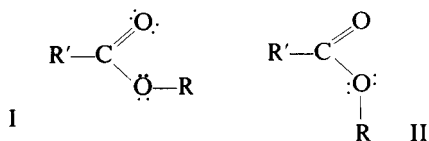


- ¿Cuál de los dos tautómeros es más estable? (Consulte a Hendrickson en la bibliografía de este capítulo.)
 - ¿Podrían estos tautómeros tener estructuras resonantes? ¿Cuáles serían?
- 29 Cuando el ácido metilbutanoico se calienta, su actividad óptica (Sec. 1.1.4) se pierde poco a poco, obteniéndose finalmente una mezcla racémica. ¿Cómo explicaría este hecho?

- 30 Empleando el concepto de resonancia, explique lo siguiente:

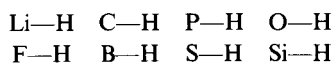
- Si tanto un ácido orgánico como un alcohol poseen el mismo grupo OH , ¿por qué el primero es muchísimo más ácido que el segundo?
- ¿Cuál es la razón por la que la anilina es una base más débil que las aminas alifáticas?

- 31 Señale cuáles son las estructuras resonantes para las especies siguientes:
- Metil fenil sulfuro.
 - Nitro benceno.
 - Reactivo de Wittig.
- 32 La orientación en las reacciones de sustitución electrofílica (orto, meta, para) en compuestos aromáticos se puede explicar empleando el modelo de resonancia. ¿De qué manera se hace esto?
- 33 Los ésteres de los ácidos carboxílicos formados a partir de un alcohol saturado ROH y de un ácido saturado R'CO₂H tienen un momento dipolo de 1.7-1.9 D, resultando este valor independiente de la naturaleza de R y R', así como de la temperatura (si ésta es menor de 190 °C). Si se pretende tener libre rotación sobre todos los enlaces sencillos, un éster puede encontrarse en cualesquiera de las siguientes conformaciones:



así como en todas las posibles intermediarias entre ambas. Es evidente que el valor del momento dipolar en estas conformaciones es diferente, y va desde 1.53 D en I hasta 3.53 D para II. ¿Cómo explicaría el valor experimental de μ ? (Consulte Wheland, G., de la bibliografía.)

- 34 Arregle los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico:



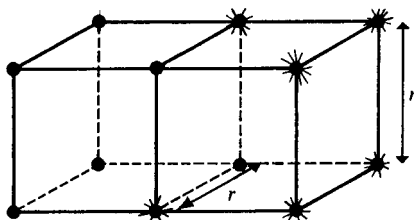
- 35 Explique por qué la constante de Madelung no depende de las cargas de los iones de un cristal.
- 36 Calcule la energía de la red cristalina del sulfuro de magnesio con las siguientes energías:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{MgS})} &= -82.2 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{s(\text{Mg})} &= 36.5 \text{ kcal/mol} \\ I_1 + I_2 &= 520.6 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{\text{disociación}} &= 133.2 \text{ kcal/mol} \\ AE_1 + AE_2 &= 72.4 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

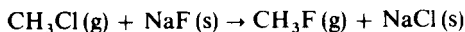
Transforme las unidades a kJ/mol.

- 37 Calcule la energía en función de ke^2/r de un arreglo iónico hipotético que consta de

seis iones potasio y seis iones cloruro ordenados como dos cubos adyacentes con una cara común.

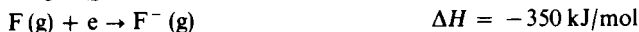


- 38 Demuestre que para el arreglo del problema anterior la constante de Madelung es negativa; dé el significado de ésta, así como su valor.
- 39 Para el yoduro de plata ($A = 1.638$, $r = 2.8 \text{ \AA}$, $n = 11$), calcule el valor de la energía de la red cristalina empleando la ecuación de Born-Lande y compárelo con el obtenido por medio del ciclo de Born-Haber (210 kcal/mol). Explique la razón por la cual se tiene esta diferencia de valores.
- 40 Calcule el ΔH_f para la reacción



$$U(\text{NaCl}) = -768 \text{ kJ/mol}$$

$$U(\text{NaF}) = -894 \text{ kJ/mol}$$



- 41 Calcule la energía requerida para la formación del sólido hipotético Na^+Na^- (s) con estructura cristalina semejante al NaI, a partir de los siguientes datos:

$$\Delta H_s(\text{Na}) = 51.6 \text{ kcal/mol}$$

$$I = 118.5 \text{ kcal/mol}$$

$$AE = 12.6 \text{ kcal/mol}$$

$$U = -143.8 \text{ kcal/mol}$$

- 42 La tendencia a la descomposición de los carbonatos de los metales alcalinos según la reacción



está indicada por la temperatura a la que dicha reacción se lleva a cabo; así, tenemos BeCO_3 (100°C), MgCO_3 (400°C), CaCO_3 (900°C), SrCO_3 (1290°C), BaCO_3 (1360°C). Sugiera una posible explicación para este hecho.

- 43 Describa la estructura del ion sulfato SO_4^{2-} empleando:
- a) El modelo de Kossel c) El modelo de Fajans
 b) El modelo de Lewis d) Resonancia
- y establezca una comparación entre ellos.

BIBLIOGRAFIA

- Bohr, N.**, *Drei Aufsä über Spektren und Atomban*, Braunschweig, F. Viewegu, Sohn, 1922, 132.
- Bridgman, W. B.**, «Calculation of Madelung Constants by Direct Summation», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 592.
- Cartledge, G. H.**, «Studies on the Periodic System. The ionic Potential as a Periodic Function», *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2855.
- Clark, T. J.**, «Another procedure for writing Lewis structures», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 100.
- Darenport, D. A.**, «Gilbert Newton Lewis: 1875-1946», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 2.
- Day, M. C.**, y **Selbin, J.**, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand Reinhold, 1969.
- Douglas, B. E.**, y **McDaniel**, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Ma., Blaisdell, 1965.
- Dye, J. L.**, «Alkali Metal Anion», *J. Chem. Ed.*, 1977, 54, 332.
- Fajans, Kand Bauer, N.**, «Electronic Structure and Stability of Hydrogen Halides and of Complex Ion XO_4 », *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 410.
- Gould, E. S.**, *Inorganic Reactions and Structure*, Nueva York, Holt Rinehart and Winston, 1966.
- Harvey, K. B.**, y **Porter, G. B.**, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
- Hendrickson, J. B.**; **Cram, D. C.**, y **Hammond, G. S.**, *Organic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, tercera edición, 1970.
- Herzberg, G.**, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1945.
- Heslop, R. B.**, y **Jones, K.**, *Inorganic Chemistry*, Amsterdam, Elsevier, 1976.
- Huheey, J. E.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
- Jensen, W. B.**, «Abegg, Lewis, Langmuir and the octet rule», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 191.
- Jolly, W. L.**, *The Principles of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1976.
- Karapetians, M. J.**, y **Drakin, S. I.**, *Estructura de la sustancia*, Moscú, Ed. MIR, 1974.
- Kasha, M.**, «The triplet state: an example of G. N. Lewis research style», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 204.
- Keller, J.**, «Configuración electrónica de los átomos», México, *Ciencia*, 1956, 16, 86.
- Kragh, H.**, «Chemical Aspects of Bohr's Theory», *J. Chem. Ed.*, 1977, 54, 208.
- Langmuir, I.**, «The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules», *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, 41, 868.
- Lever, M. I.**, «Lewis' Structure and the Octet Rule», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 819.
- Lewis, G. N.**, «The Chemical Bond», *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 17.
- «The Atom and the Molecule», *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 762.
- *Valence*, Nueva York, Dover, 1966.
- Lewis, R. N.**, «A pioneer spirit from a pioneer family», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 3.
- Mellor, J. W.**, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Londres, Longmans, 1957, vol. 1.
- Mitchell, P. R.**, y **Parish, R. V.**, «The 18 Electron Rule», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 811.
- Moeller, T.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 1952.
- Mortimer, Ch. E.**, *Chemistry. A Conceptual Approach*, Nueva York, Van Nostrand, 1979.
- Pauling, L.**, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Cornell University Press, 1939.
- «The Nature of the Chemical Bond IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms», *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3570.
- «G. N. Lewis and the chemical bond», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 201.

- Purcell, K. F., y Kotz, J. C.**, *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977.
- Quane, D.**, «Crystal Lattice Energy and the Madelung Constant», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 397.
- Reinmuth, O.**, «The Structure of Matter», *J. Chem. Ed.*, 1928, 5, 1155.
- Sanderson, R. T.**, «The Nature of "Ionic" Solids», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 516.
- Serros, J. W.**, «G. N. Lewis: The disciplinary setting», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 5.
- Sidwick, N. Y.**, «The Electronic Theory of Valency, Oxford, Oxford University Press, 1927.
- Stranges, A. N.**, «Reflections on the electron theory of the chemical bond: 1900-1925», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 185.
- Syrkin, Y. K., y Dyatkina, M. E.**, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Nueva York, Dover, 1964.
- Wade, K.**, «The Key to Cluster Shapes», *Chem. in Brit.*, 1975, 11, 177.
- Weast, Handbook of Chemistry and Physics**, Florida, CRC Press, sexagésima edición, 1979.
- Weeks, D.**, *Electron Movement*, Filadelfia, Saunders, 1976.
- Wheland, G. W.**, *Resonance in Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 1956.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw Hill, 1934.
- Zandler, M. E., y Talaty, E. R.**, «The $6N+2$ rule for writing Lewis octet», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 124.