

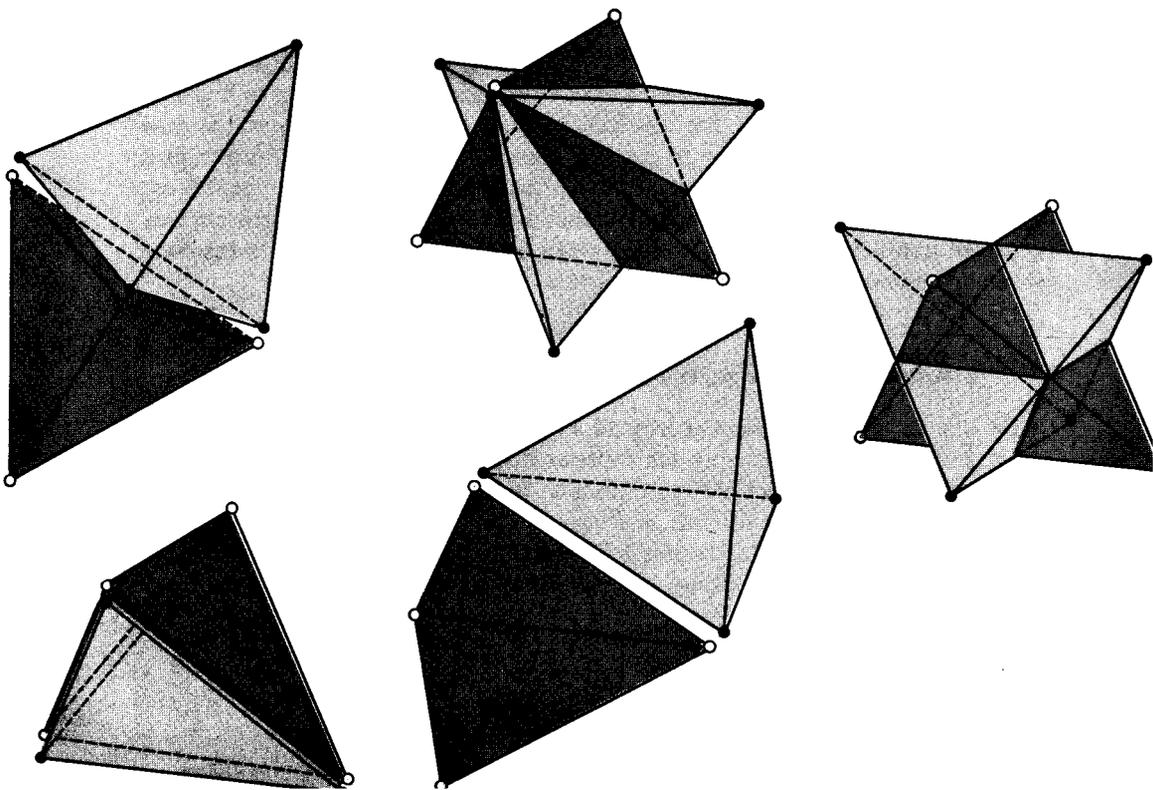
## 5

## Descubrimiento del espín electrónico y complementación del modelo de Lewis-Langmuir

*Hemos encontrado que, en todos los estados más estables que los átomos adquieren, existe un número par de electrones en las capas internas. Posteriormente mostramos que los electrones de valencia siguen la misma regla.*

*No existe nada en las leyes conocidas de la fuerza eléctrica, ni tampoco en la teoría cuántica de la estructura atómica, hasta donde han sido desarrolladas, para dar razón de tal apareamiento.*

GILBERT N. LEWIS (1923)



## 5.0 INTRODUCCION

Este capítulo es nuevamente de carácter mixto. En la primera sección presentamos dos contribuciones fundamentales hechas por físicos: el descubrimiento del espín<sup>1</sup> electrónico y del principio de exclusión. Posteriormente, en la segunda sección, analizamos cómo los químicos han complementado el modelo inicial del enlace covalente, introduciendo algunas características debidas a la presencia de espines opuestos. Aunque estas últimas aportaciones han sido bastante recientes, y a pesar de que sus autores —Linnett, Gillespie y Nyholm— han usado argumentos más modernos, las hemos incluido aquí debido a su naturaleza esencialmente cualitativa y a que pueden comprenderse aplicando simplemente el principio de exclusión.

El espín es un elemento fundamental para conocer la naturaleza de la materia. Sin él es imposible explicar los complejos espectros de la mayoría de los átomos, así como entender el comportamiento de los compuestos en presencia de un campo magnético, es decir, sus propiedades magnéticas. Sin embargo, su presencia en las partículas que constituyen la materia es aún relativamente oscura. De cualquier forma, su importancia es primordial, como podrá notarse tan pronto el lector finalice este capítulo.

### 5.1 EL ESPIN ELECTRONICO Y EL PRINCIPIO DE EXCLUSION

En 1925, la espectroscopia atómica estaba lejos de poder ser explicada. No se comprendía la presencia de múltiples líneas en lugares donde antes se pensaba que existía sólo una, como fue revelado cuando se emplearon aparatos más precisos. Más incomprensible aún era que cada línea espectral se transformara en tres o más al someter a los átomos a la acción de campos magnéticos.

En esta sección pretendemos discutir estos resultados espectroscópicos anómalos que llevaron, en 1925, al planteamiento del principio de exclusión y del espín electrónico.

#### 5.1.1 Multipletes en los espectros atómicos

Desde que los espectrómetros fueron lo suficientemente sensibles y se les dotó de un alto poder de resolución, los espectroscopistas se dieron cuenta de que muchas de las líneas espectrales no eran sino dos, tres o más líneas muy juntas. A estos grupos se les denominó *multipletes*.

Se ha mencionado en la sección 3.5.2 que las líneas del espectro visible del hidrógeno no eran simples, como se creía en la época de Balmer, sino un par

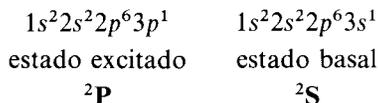
---

<sup>1</sup> Nos hemos permitido la castellanización, del inglés, *spin*.

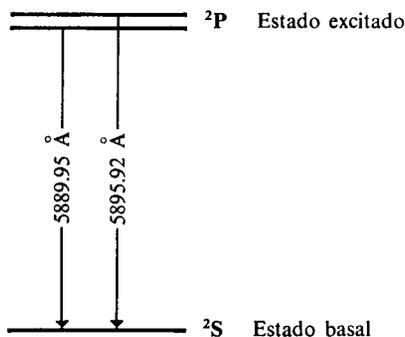
de líneas muy juntas (doblete). Aunque no lo mencionamos en la sección 4.3.1, algo similar ocurría en los metales alcalinos. En los alcalinotérreos, algunas líneas resultaban ser triplete. Después de 1922 se han encontrado quintupletes, hexapletes, etc., en los espectros de algunos metales.

¿Qué quería decir esta estructura múltiple de las líneas espectrales? La pregunta estaba presente en la mente de los científicos de aquella época. Su respuesta fue sugerida por A. Landé, quien indicó que en un átomo debería haber todo un conjunto de vectores de momento angular (tal vez los momentos angulares de cada electrón) que, al sumarse, darían un vector resultante. Como cada momento angular estaría cuantizado, la resultante también lo estaría. La interacción o acoplamiento entre los diferentes momentos angulares explicaría las diferencias de energía entre las líneas múltiples.

Pensemos en el átomo de sodio. La transición principal que ocurre cuando el electrón de valencia pasa de la subcapa 3p a la 3s aparece como un doblete. El átomo experimenta el cambio siguiente:



El superíndice a la izquierda de las letras **S** y **P** indica doblete<sup>2</sup>. A los símbolos <sup>2</sup>P o <sup>2</sup>S para los estados atómicos se les ha dado el nombre de *términos*. El doblete del sodio podía explicarse mediante el diagrama de la figura 5.1, donde se ha supuesto que el estado basal es único, pero el estado



**Figura 5.1** El doblete del sodio aparecería por la existencia de dos estados <sup>2</sup>P de energía casi idéntica.

excitado <sup>2</sup>P en realidad es un par. La separación energética entre ambos estados es mínima. De la figura, la diferencia en longitud de onda es apenas

$$\Delta\lambda = 5.97 \text{ \AA}$$

<sup>2</sup> Como se verá posteriormente, el término «doblete» se usa aquí para especificar los dos posibles estados del espín electrónico para el electrón de valencia.

El incremento de energía puede obtenerse como

$$\begin{aligned}\Delta E &= h(\nu_2 - \nu_1) = hc \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) \left( \frac{1}{5.88995 \times 10^{-7} \text{ m}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{5.89592 \times 10^{-7} \text{ m}} \right) \\ \Delta E &= 3.42 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.000341 \text{ aJ}\end{aligned}$$

La interacción que provocase la presencia de dos estados  $^2P$  debía ser entonces muy pequeña, pues unas cuantas diezmilésimas de attojulio los separan.

**PROBLEMA 5.1** En el decimotercer grupo de la tabla periódica tenemos a los átomos cuyos electrones de valencia presentan la configuración  $s^2p^1$ . La presencia de un electrón único en una subcapa  $p$  provoca, como ocurre en los metales alcalinos, la aparición de dobletes en el espectro.

Las longitudes de onda del primer doblete de la serie  $s$  para estos elementos son:

	$\lambda_1$ (Å)	$\lambda_2$ (Å)
B	2497.82	2496.87
Al	3961.68	3944.16
Ga	4172.22	4033.18
In	4511.44	4101.87
Tl	5350.65	3775.87

Calcule la separación entre las líneas, expresada en  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda), así como la diferencia de energía en aJ.

*Respuesta*

	$\Delta \bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
B	15.2
Al	112.1
Ga	826.3
In	2213.3
Tl	7794.6

Este hecho, aparentemente simple, permaneció mucho tiempo sin una explicación definitiva. Sin embargo, Landé generó una expresión que permitía obtener la separación entre las líneas de un multiplete, pero para ello abandonó los valores que el modelo de Bohr-Sommerfeld predecía para el momento angular de los electrones. De acuerdo con el modelo de Bohr-Sommerfeld, recordamos que

$$\begin{aligned}L &= kh \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \\ L_z &= mh \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k\end{aligned}$$

según lo indican las fórmulas (3-88) y (3-98) de la sección 3.4.2.

Landé obtuvo mejores resultados suponiendo

$$L = (k - 1/2)h \quad (5-1)$$

aunque el introducir el  $1/2$  implica abandonar los números cuánticos enteros.

Por otra parte, el mismo Sommerfeld también llegó a la conclusión de que su modelo atómico no predecía adecuadamente el momento angular de los electrones. Propuso emplear otro número cuántico,  $l$ , en lugar del acimutal,  $k$ . Los valores de  $l$ , según Sommerfeld, serían:

$$l = k - 1 = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

en cuyo caso, el momento angular del electrón tomaría la forma

$$L = lh \quad \text{con } l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (5-2)$$

y

$$L_z = mh \quad \text{con } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (5-3)$$

Con esta modificación, Sommerfeld pudo explicar el comportamiento magnético de algunos átomos. Es de importancia notar que los posibles valores de  $m$  (véase Tabla 5.1) para cada  $l$  son precisamente la mitad del número de electrones que puede albergar cada subcapa (véase Tabla 4.7).

SUBCAPA	$l$	$m$	NUMERO DE POSIBLES VALORES DE $m = 2l + 1$
$s$	0	0	1
$p$	1	-1, 0, 1	3
$d$	2	-2, -1, 0, 1, 2	5
$f$	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

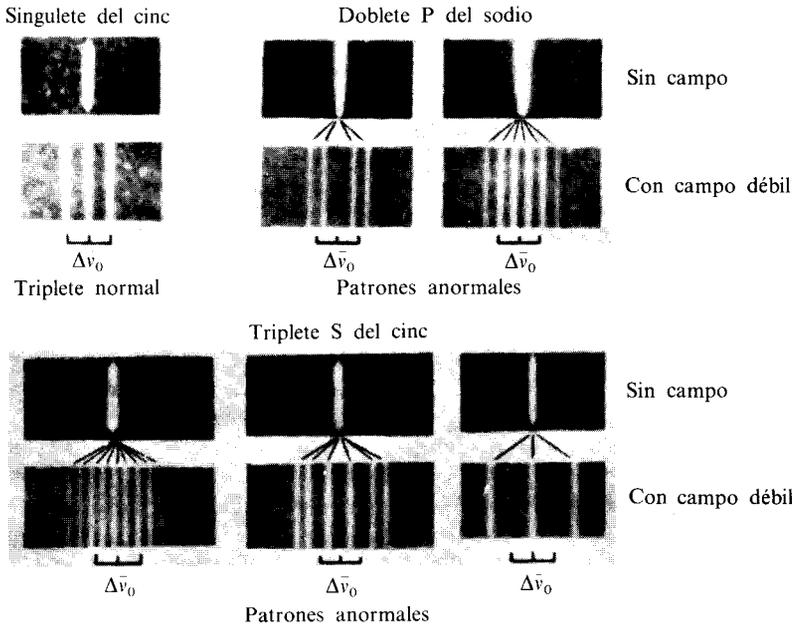
**Tabla 5.1** Los posibles valores de  $m$ , que son  $2l + 1$ , multiplicados por dos, corresponden al número de electrones que acepta cada órbita.

Ni la proposición de Landé ni la de Sommerfeld estaban totalmente en lo correcto, y una muestra de ello era el complejo desdoblamiento de las líneas espectrales cuando los átomos se sometían a un campo magnético externo.

### 5.1.2 El efecto Zeeman

En el año de 1896, Peter Zeeman encontró que al poner una llama de sodio en presencia de un campo magnético, la línea  $D$  de Fraunhofer (el primer doblete de la serie principal) se ensanchaba notablemente.

Con posterioridad se observó que las líneas espectrales se desdoblaban en multipletes cuando los átomos emitían estando sujetos al efecto de un campo magnético. Este fenómeno es el llamado *efecto Zeeman*. (Algunos ejemplos de este desdoblamiento se presentan en la Fig. 5.2.)



**Figura 5.2** Efecto Zeeman para algunas líneas espectrales. El singlete del Zn presenta un efecto normal, con una separación  $\Delta\bar{\nu}_0$ . El doblete del Na y el triplete del Zn presentan un desdoblamiento anormal. En estos casos se ha colocado  $\Delta\bar{\nu}_0$  bajo el espectro para poder llevar a cabo una comparación. (Tomada de H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, © 1934. McGraw-Hill International Book Company, Nueva York.)

Se conocen como normales a los patrones de Zeeman donde se presentan tripletes con una separación entre la primera y la tercera líneas (que depende del campo magnético,  $B$ ) igual a

$$\Delta\bar{\nu}_0 = \frac{e}{2\pi m_e c} B = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})B \tag{5-4}$$

( $m_e$  representa la masa del electrón, para no confundirla con el número cuántico  $m$ ).

En este caso se habla de un *efecto normal de Zeeman*. Cualquier otro grupo de líneas se dice que muestra un *efecto anormal de Zeeman*.

De (5-4) vemos que para campos magnéticos del orden de 1 tesla, el desdoblamiento es ligeramente menor a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Los nombres de efectos normal y anormal se generaron porque Lorentz, empleando argumentos clásicos, obtuvo la explicación de la presencia de tripletes con la separación (5-4), y por ello estos desdoblamientos se considera-

ron «normales». Entre tanto, el efecto anormal resultaba inexplicable. Inclusive el hidrógeno presentaba un comportamiento anormal.

**Ejemplo 5.1** La línea espectral con  $\lambda = 4227.91 \text{ \AA}$  para el calcio (transición  $4p \rightarrow 4s$ ) en un campo magnético sigue un patrón normal de Zeeman. Indique la longitud de onda de cada línea del triplete cuando  $B = 0.3 \text{ T}$ .

El desdoblamiento total es independiente de  $\lambda$  y vale, en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$\Delta\bar{\nu}_0 = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})(0.3 \text{ T}) = 0.28 \text{ cm}^{-1}$$

Para la línea del calcio:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4227.91 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto, el número y la longitud de onda de cada elemento del triplete es

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu} - \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.21 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_1 = 1/\bar{\nu}_1 = 4227.935 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_2 = 1/\bar{\nu}_2 = 4227.91 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu} + \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.49 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_3 = 1/\bar{\nu}_3 = 4227.885 \text{ \AA}$$

**PROBLEMA 5.2** Determinado espectroscopio puede resolver adecuadamente líneas separadas  $0.2 \text{ \AA}$ . Si en un experimento de Zeeman se aplica un campo de  $1 \text{ T}$ , demuestre que el desdoblamiento de una línea roja sería detectable, mientras que el de una violeta, no.

**PROBLEMA 5.3** El valor de  $e/m$  para el electrón puede obtenerse experimentalmente por medio del efecto normal de Zeeman. Encuentre este valor si la separación entre las líneas de un triplete es de  $1.26 \text{ cm}^{-1}$  en un campo de  $0.45 \text{ tesla}$ .

Los modelos atómicos existentes no eran capaces de dar explicación total al efecto Zeeman. Para mostrarlo, nos detendremos a analizar qué sucede cuando un átomo de hidrógeno se introduce en un campo magnético. Por simplicidad, supondremos que el electrón se mueve en una órbita circular (los resultados son idénticos para órbitas elípticas).

Un electrón que orbita es equivalente a una carga eléctrica que gira en una espira circular, creando una corriente eléctrica,  $I$  (carga por unidad de tiempo). Dicha corriente puede calcularse como la carga ( $e$  en nuestro caso) dividida entre el periodo,  $\tau$ , de revolución

$$I = \frac{e}{\tau} \tag{5-5}$$

Además, como el electrón recorre una distancia  $2\pi r$  a una velocidad  $v$ , el tiempo de una revolución es

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} \tag{5-6}$$

Sustituyendo (5-6) en (5-5) se obtiene

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \tag{5-7}$$

**PROBLEMA 5.4** Calcule la intensidad de corriente, en amperios, para el giro del electrón en la primera órbita de Bohr del hidrógeno.

*Respuesta*  $I = 1.05 \times 10^{-3} \text{ A} = 1.05 \text{ mA}$ .

Un resultado conocido del electromagnetismo es que una corriente circular genera un momento dipolar magnético,  $\vec{\mu}$ . Es decir, el electrón, al orbitar, crea un pequeño par de polos norte y sur (véase Fig. 5.3) cuya magnitud es la corriente por el área barrida:

$$\mu = IA \tag{5-8}$$

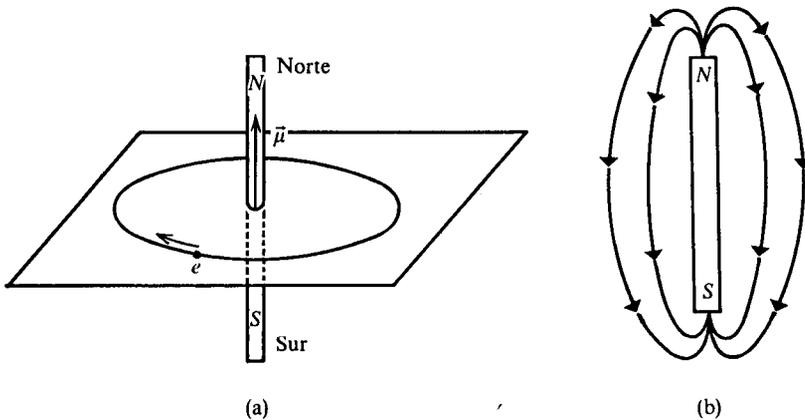
y cuya dirección es perpendicular al plano de la órbita.

Las unidades de  $\mu$  son, entonces, de  $\text{Am}^2$ . Para introducir unidades magnéticas resulta conveniente recordar la definición de un tesla (véase Sec. 2.2):

$$T = \frac{N}{A \cdot m}$$

de donde

$$A = \frac{N}{T \cdot m}$$



**Figura 5.3** (a) El giro del electrón en su órbita genera un par de polos magnéticos con momento dipolar  $\mu$ , cuya dirección es, por convención, de sur a norte. (b) Un ejemplo de dipolo magnético lo constituye una barra magnetizada, donde se genera un campo magnético.

Entonces, el momento magnético tendría las unidades

$$(\text{Unidades de } \mu) = \text{Am}^2 = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{T}} = \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

o sea, de energía sobre intensidad de campo magnético.

Sustituyendo  $A = \pi r^2$  e  $I$  de (5-7) en (5-8), el momento magnético en el átomo sería

$$\mu = \frac{evr}{2} \quad (5-9)$$

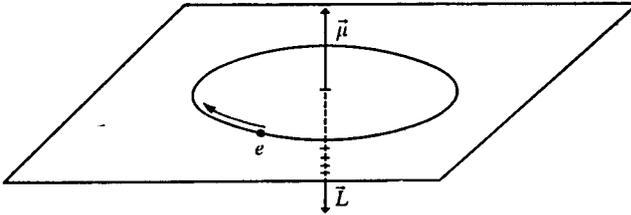
Recordando que el momento angular  $L$  es un vector también perpendicular a la órbita (véase Fig. 3.13b), conviene multiplicar y dividir a (5-9) por la masa del electrón, pues al hacerlo aparece  $L = m_e vr$ , y entonces

$$\mu = \frac{e}{2m_e} L \quad (5-10)$$

Esta relación es válida para las magnitudes de  $\vec{\mu}$  y  $\vec{L}$ . Sin embargo, como vectores, apuntan en dirección opuesta debido al signo de la carga del electrón. Es decir,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (5-11)$$

En la figura 5.4 se presentan ambos vectores.

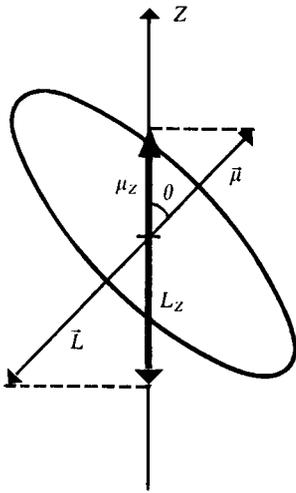


**Figura 5.4** El momento magnético y el momento angular de un electrón que orbita tienen la misma dirección, aunque sentido opuesto.

Si la órbita tiene cierta orientación en el espacio (véase Fig. 3.18) puede observarse en la figura 5.5 que las componentes en  $Z$  de  $\mu$  y  $L$  satisfacen

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m_e} L_Z \quad (5-12)$$

Ahora bien, ¿qué sucede cuando el átomo está inmerso en un campo magnético  $B$ ? Obviamente, existe una interacción entre el campo externo y



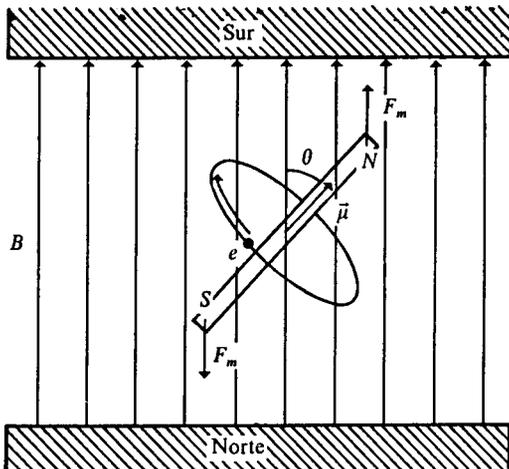
**Figura 5.5** Relación entre  $\mu$  y  $L$  para una órbita con una orientación, respecto al eje  $Z$ , definida por el ángulo  $\theta$ .

aquél creado por el momento magnético del átomo. De la figura 5.6 resulta claro que existe un par de fuerzas. Una tiende a que quede alineado el norte del dipolo con el sur del campo, y otra a que el sur del dipolo se oriente con el norte del campo.

Como consecuencia del par de fuerzas, se presenta un cambio de energía potencial  $\Delta E$  que depende de la orientación del dipolo y vale

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z) \quad (5-13)$$

Esta fórmula, resultado del electromagnetismo clásico, es comprensible si se recuerda que  $\mu$  es la energía por unidad de campo magnético, así que el



**Figura 5.6** Par de fuerzas que experimenta un dipolo magnético en un campo.

producto  $\mu B$  tiene unidades de energía. El signo menos indica que la posición más estable del dipolo se da cuando está alineado con el campo. Así,  $\Delta E$  es mínima cuando  $\vec{\mu}$  y  $\vec{B}$  apuntan en la misma dirección ( $\theta = 0^\circ$  en la figura), es cero para  $\theta = 90^\circ$  (en cuyo caso el giro del electrón no corta las líneas del campo magnético) y es máxima para  $\theta = 180^\circ$ .

Si se escoge la dirección del campo  $B$  como el eje  $z$ ,  $B = B_z$ , y tanto  $B_x$  como  $B_y$  valen cero, de donde (5-13) se simplifica a

$$\Delta E = -\mu_z B \quad (5-14)$$

Reemplazando  $\mu_z$  de (5-12), obtenemos a  $\Delta E$  en función del momento angular

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} L_z B \quad (5-15)$$

Hasta aquí se han usado argumentos clásicos en todo el análisis. La cuantización puede hacer su aparición introduciendo el hecho de que no cualquier valor del momento angular está permitido.

Empleando las relaciones originales del modelo de Bohr-Sommerfeld (3-88) y (3-98) en las ecuaciones (5-10) y (5-15), tenemos que

$$\mu = \frac{e}{2m_e} k h$$

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} m h B$$

Definiendo el *magnetón de Bohr*,  $\mu_B$ , como

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (5-16)$$

se alcanzan las relaciones

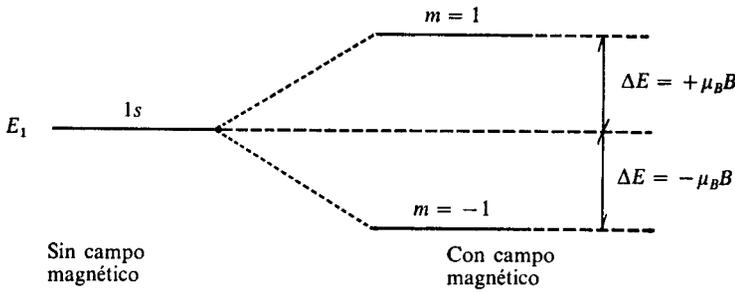
$$\mu = k \mu_B \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \quad (5-17)$$

$$\Delta E = m \mu_B B \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (5-18)$$

Por (5-17), el momento magnético resulta del orden del magnetón de Bohr. Por ello, se acostumbra medir  $\mu$  para átomos y moléculas en unidades de magnetones de Bohr.

En (5-18) vemos que, de acuerdo al modelo de Bohr-Sommerfeld, la energía del átomo de hidrógeno cambia en  $\Delta E$ , dependiendo del valor de  $m$  para el electrón (orientación espacial de la órbita). *De allí el nombre de número cuántico magnético dado a  $m$ .*

Por ejemplo, para  $k = 1$ ,  $m$  puede tomar dos valores diferentes ( $+1$  y  $-1$ ), de donde la energía de la capa  $1s$  se desdoblaría en presencia de un campo magnético (véase Fig. 5.7).



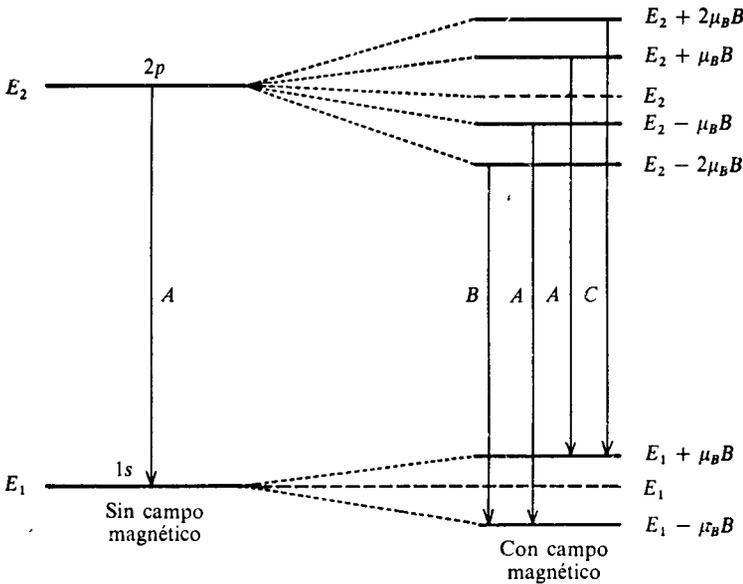
**Figura 5.7** Desdoblamiento previsto por la teoría Bohr-Sommerfeld para la subcapa 1s del hidrógeno en presencia de un campo magnético.

En forma similar, un estado excitado del hidrógeno donde el electrón gira en la órbita  $2p$  ( $k = 2$ ) se desdoblaría en cuatro niveles energéticos, pues  $m = \pm 1, \pm 2$ .

Así, si se toma en cuenta que en la transición  $2p \rightarrow 1s$  debe satisfacerse la regla de selección<sup>3</sup>:

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

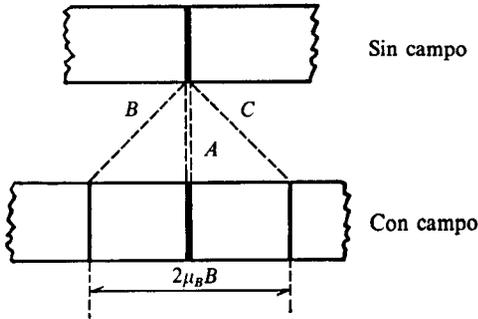
En la figura 5.8 se presentan las posibles maneras en que el electrón puede pasar del estado excitado al basal.



**Figura 5.8** Transiciones correspondientes a la primera línea de la serie de Lyman para el hidrógeno en presencia de un campo magnético, según el modelo de Bohr-Sommerfeld y la regla de selección  $\Delta m = 0 \pm 1$ .

<sup>3</sup> Este tipo de reglas para los números cuánticos de los estados inicial y final se generaron empíricamente, aunque posteriormente se encontró una fundamentación teórica para ellas.

De la figura 5.8 vemos que el modelo predice tres transiciones diferentes: la A, con  $\Delta E_A = E_2 - E_1$ , idéntica a la transición sin campo magnético; la B, con  $\Delta E_B = \Delta E_A - \mu_B B$ , y la C, con  $\Delta E_C = \Delta E_A + \mu_B B$ . Según esto, la primera línea de Lyman se presentaría como un triplete (Fig. 5.9).



**Figura 5.9** El modelo de Bohr-Sommerfeld predice un desdoblamiento de triplete para la primera transición en el hidrógeno, con  $\Delta E = \mu_B B$ .

Expresando  $\Delta E = 2\mu_B B$ , la diferencia total energética entre las líneas B y C, en número de onda, tenemos

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2\mu_B B}{hc}$$

Sustituyendo  $\mu_B$  de (5-16), el resultado es

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{e}{2\pi m_e c} B$$

relación idéntica a la correspondiente al efecto normal de Zeeman (5-4). *Ello está en absoluto desacuerdo con el resultado experimental real para el hidrógeno*, que indica: (a) en ausencia de campo magnético la línea espectral es un doblete; (b) con campo magnético, el primer elemento del doblete se desdobra en cuatro líneas, y el segundo, en seis. Una situación similar a la del sodio en la figura 5.2.

El efecto anormal de Zeeman no podía ser explicado, ni siquiera para el hidrógeno, por la teoría atómica existente. Los resultados para átomos polieletrónicos eran también erróneos. En todos los casos se predecían efectos normales, no anormales. Hacía falta considerar algún ingrediente adicional, o bien, suponer que alguno de los resultados del electromagnetismo clásico no podía aplicarse en este caso.

Según la física clásica, cualquiera que fuera el momento angular total de un átomo, el cociente  $\mu/L$  de las magnitudes de momento magnético y angular sería una constante, pues de (5-10) tenemos

$$\mu/L = \frac{e}{2m_e}$$

Multiplicando y dividiendo en el lado derecho por  $\hbar$ , introducimos el magnetón de Bohr  $\mu_B$  de (5-16), y entonces

$$\frac{\mu}{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (5-19)$$

Por tanto, la mecánica clásica siempre predice que  $\mu$  expresado en magnetones de Bohr y  $L$  en unidades de  $\hbar$  tienen un cociente unidad, es decir,

$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = 1 \quad (5-20)$$

Los desdoblamientos espectrales anormales podían entenderse sólo si el cociente (5-20) no fuera siempre la unidad, sino un número fraccionario, diferente para cada línea espectral, al que se le llamó *factor de Landé* o *giromagnético*,  $g$ . Es decir, resultados experimentales indicaban que

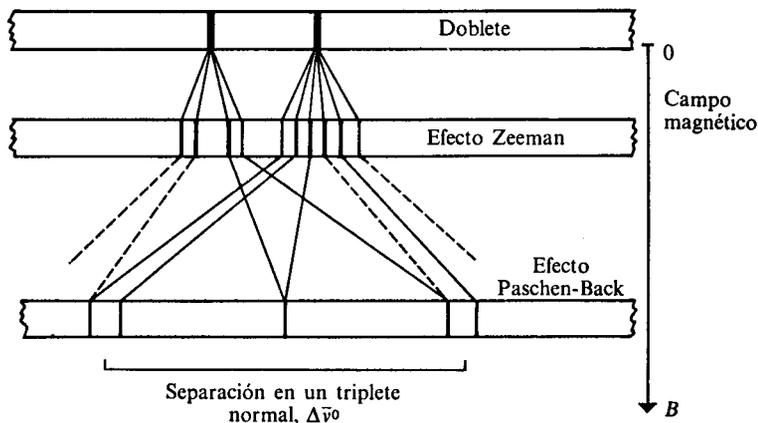
$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = g \quad g = \text{fracción menor o igual a } 2 \quad (5-21)$$

La relación entre los momentos magnéticos y angular sería entonces

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g \vec{L} \quad (5-22)$$

en lugar de (5-11), y no se conocía la razón de esta desviación del comportamiento clásico.

Por si fuera poco, F. Paschen y F. Back observaron, en 1921, que al aumentar lo suficiente el campo magnético aplicado, el efecto anormal de Zeeman desaparecía. Para el litio, aplicando 4.3 tesla, encontraron el desdoblamiento espectral de la figura 5.10.



**Figura 5.10** Efectos Zeeman y Paschen-Back para el primer doblete de la serie  $p$  del litio. Las líneas punteadas indican transiciones cuya intensidad decrece al aumentar el campo, hasta que desaparecen. El desdoblamiento vuelve a coincidir con el del efecto normal de Zeeman,  $\Delta\bar{\nu}_0$ .

Este fenómeno, llamado efecto Paschen-Back, vino a complicar adicionalmente el entendimiento del problema.

La teoría necesitaba de algo que remediara la inconsistencia de los momentos angulares y magnéticos previstos con aquéllos observados. La primera parte de la solución la dieron dos jóvenes científicos alemanes (siguiente sección), pero la respuesta definitiva hubo de llegar con la mecánica cuántica (Cap. 7).

### 5.1.3 El espín electrónico

En 1925, Wolfgang Pauli (1900-1958) propuso su famoso *principio de exclusión*. Un año antes, Stoner había encontrado las ocupaciones 2, 6, 10 y 14 para las subcapas *s*, *p*, *d* y *f* en un átomo. Con este acontecimiento y el de los trabajos de Landé en espectroscopia, Pauli indicó que eran necesarios *cuatro* números cuánticos para caracterizar a cada uno de los electrones de un átomo, estableciendo

**el principio de exclusión: Nunca puede haber dos o más electrones equivalentes en un átomo para los cuales... los valores de todos los números cuánticos sean los mismos.**

Más tarde, basándose en el trabajo de Pauli, dos jóvenes alemanes harían una gran contribución al entendimiento de la estructura atómica. Primero, Samuel Goudsmit (1902-1978) simplificó el argumento de Pauli, introduciendo como los cuatro números cuánticos a:



WOLFGANG PAULI (1900-1958). Galardonado con el premio Nobel de física, en 1945. (Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

$n$ , el número cuántico principal, con valores de 1, 2, 3, ...

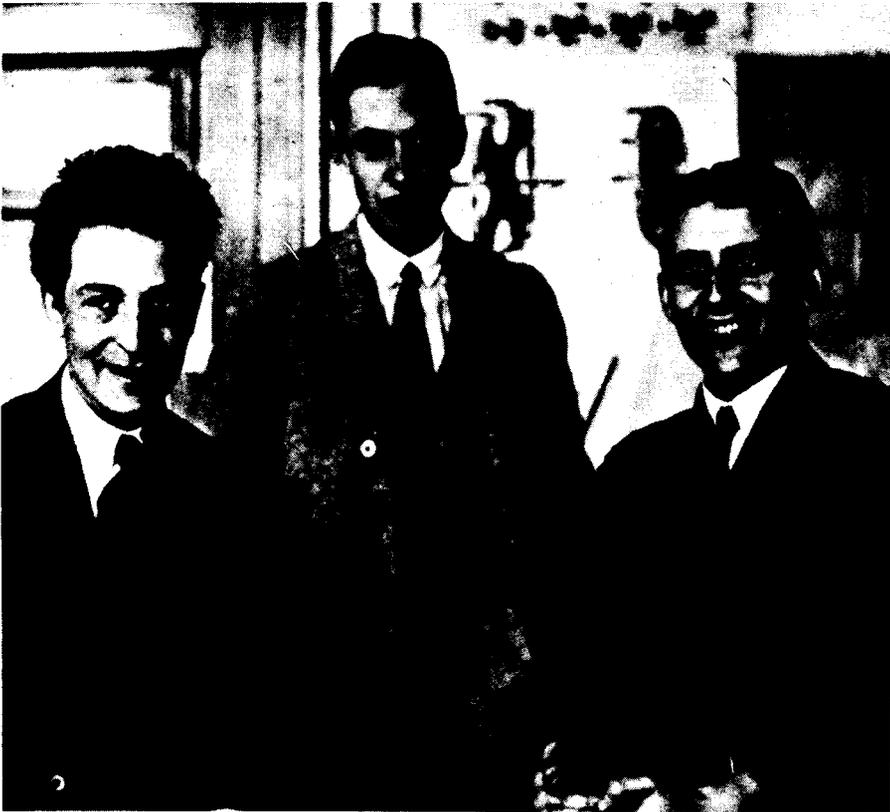
$l$ , el número cuántico acimutal modificado de Sommerfeld, con valores 0, 1, 2, ...,  $n - 1$ .

$m$ , el número cuántico magnético de Sommerfeld, con valores 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ...,  $\pm l$ , y

$m_s$ , un nuevo número cuántico, con dos valores,  $\pm 1/2$ .

En segundo lugar, George Eugene Uhlenbeck (1900- ), junto con su compañero Goudsmit, se dieron cuenta de que la existencia de un cuarto número cuántico indicaba la presencia de un grado de libertad adicional en el movimiento electrónico.

Hasta entonces, el electrón había sido considerado como una carga puntual, sin estructura. Por ello, su descripción completa dependía de sus tres coordenadas espaciales, y en ese caso tendría sólo tres números cuánticos. Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron el cuarto número de Pauli a un movimiento extra del

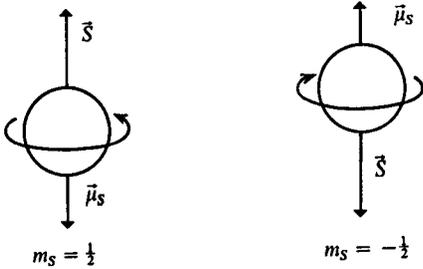


GEORGE UHLENBECK, SAMUEL GOUDSMIT y OSKAR KLEIN.

(Tomada de «Fifty Years of Spin», *Physics Today*, junio, 1976.)

electrón: la rotación alrededor de su propio eje (espín). Al rotar, el giro del electrón produciría un momento angular  $\vec{S}$  y la rotación de su carga daría lugar a un momento magnético,  $\vec{\mu}_s$ , adicional al producido por el movimiento orbital.

Como  $m_s$  sólo tenía dos valores, propusieron que cada uno de ellos indicaba el sentido de la rotación del electrón, como se indica en la figura 5.11.



**Figura 5.11** Según Goudsmit y Uhlenbeck, el giro de electrón produce un momento angular intrínseco,  $S$ , lo que trae aparejado un momento magnético,  $\mu_s$ , de sentido contrario.

La magnitud del momento angular del espín sería

$$S = |m_s \hbar| = \frac{1}{2} \hbar \tag{5-23}$$

De (5-22), el momento magnético asociado al espín tendría una magnitud

$$\mu_s = \frac{\mu_B}{\hbar} g S \tag{5-24}$$

de donde al sustituir (5-23) en (5-24):

$$\mu_s = \frac{1}{2} \mu_B g \tag{5-25}$$

Para el movimiento orbital  $g = 1$ , de acuerdo con (5-20). Sin embargo, Goudsmit y Uhlenbeck obtuvieron que para el espín  $g = 2$  (el valor actual es  $g = 2.0023193$ ), es decir,

$$\mu_s \simeq \mu_B \tag{5-26}$$

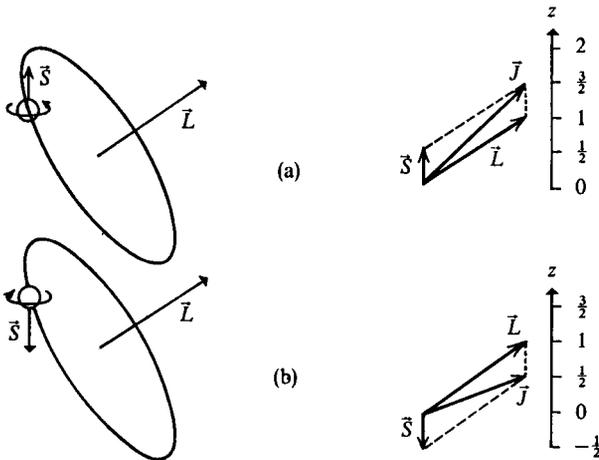
Así, cada electrón tendría dos momentos angulares: uno clásico, con factor giromagnético  $g = 1$ , por su movimiento alrededor del núcleo (momento orbital  $\vec{L}$ ), y otro no clásico, con factor de Landé  $g = 2$ , por la rotación alrededor de su eje (momento angular del espín,  $\vec{S}$ ).

El momento angular total del electrón, que recibe el símbolo  $\vec{J}$ , sería la suma de los dos anteriores:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5-27}$$

Por supuesto, la suma sería vectorial, como se ejemplifica en la figura 5.12.

Ya que  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  están cuantizados, lo mismo sucedería con  $\vec{J}$ .



**Figura 5.12** El momento angular total del electrón para una órbita con  $L$  dado depende del sentido del espín. En la escala de la derecha puede verse que tiene una componente en  $Z$  de  $3/2 \hbar$  y en (b) de  $1/2 \hbar$ . Es decir,  $J_z = (m + m_s)\hbar$ .

Para un átomo donde existieran varios electrones, el momento angular total sería la suma de las contribuciones de cada electrón.

En el hidrógeno y los metales alcalinos, el espín sería entonces el «culpable» de la presencia de dobletes en los espectros. Aunque esto no resulta fácil de entender, lo discutiremos en el siguiente ejemplo para aquellos interesados.

**Ejemplo 5.1** La primera línea de la serie de Lyman, de la cual es responsable la transición  $2p \rightarrow 2s$ , consiste en realidad de un doblete con números de onda de  $82\,259.272 \text{ cm}^{-1}$  y  $82\,258.907 \text{ cm}^{-1}$ .

- a) Calcule la diferencia de energía entre estas dos líneas.
  - b) Analice por qué la presencia del espín desdobra el estado inicial  $^2P$  (con el electrón en la órbita  $2p$ ).
- a) La diferencia de los números de onda es sólo de

$$\Delta\bar{\nu} = 0.365 \text{ cm}^{-1}$$

por lo que

$$\Delta E = hc\Delta\bar{\nu} = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})(36.5 \text{ m}^{-1})$$

$$\Delta E = 7.25 \times 10^{-24} \text{ J}$$

- b) Un electrón en la órbita  $2p$  presenta dos momentos angulares: el del espín (con  $m_s = +1/2$ ) y el orbital (con  $l = 1$  y  $m = -1, 0, 1$ ). Si nos situáramos con origen en el electrón, como si éste estuviera quieto, notaríamos que el núcleo se estaría «moviendo» alrededor de él. Este movimiento, como ya se ha discutido, produciría un momento magnético orbital, que llamaremos  $\vec{B}_0$ , el cual podría interactuar con el momento magnético del espín,  $\vec{\mu}_s$ . La energía de esa

*interacción espín-orbital* podría calcularse como  $\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$  y como  $\mu_s$  tiene sólo dos posibles orientaciones opuestas, una tendría la misma dirección que  $\vec{B}_0$ , estabilizando el átomo, y otra una dirección opuesta a  $B_0$ , con  $\Delta E$  positiva. Como resultado, existen en realidad dos estados  $^2P$ , separados por  $0.365 \text{ cm}^{-1}$ , producto de la interacción espín-orbital. Ello conduce a la presencia de dos transiciones, lo que explica el doblete espectral.

El efecto Zeeman anormal podía también explicarse debido a que los estados inicial y final se desdoblarían de acuerdo con las posibles componentes en  $Z$  del momento angular total, el que incluye al espín, no contemplado hasta entonces. El factor de Landé sería posiblemente diferente para los estados inicial y final, pues el valor de  $g$  dependería de la proporción en la que se combinase el momento angular orbital ( $g = 1$ ) con el momento angular del espín ( $g = 2$ ).

Volviendo al *principio de exclusión de Pauli*, cada electrón en un átomo podía etiquetarse con sus cuatro números cuánticos. Si dos electrones tenían  $n$ ,  $l$  y  $m$  iguales, sería forzoso que el espín de cada uno fuera diferente. Asimismo, dos electrones con igual espín y en la misma subcapa ( $n$  y  $l$  iguales), deberían girar en órbitas con diferentes orientaciones espaciales (diferente  $m$ ).

En la tabla 5.2 se ilustran los diversos arreglos de cuatro números cuánticos. Puede observarse la congruencia existente con las ocupaciones de cada subcapa sugeridas por Stoner en la tabla 4.7.

La idea del espín fue rápidamente aceptada por Bohr, pero Pauli y Lorentz expresaron sus reticencias. Por una parte, el factor giromagnético de 2 no tenía precedente en mecánica clásica; por otra, Lorentz estimó cuál sería la velocidad a la que debería girar la superficie del electrón para generar dicho momento angular, y encontró un valor mucho mayor a la velocidad de la luz, lo que era incompatible con la teoría de la relatividad, para la que  $c$  es una velocidad límite. A pesar de todo, Bohr expresó: «Ellos sólo evocan dificultades clásicas, las que desaparecerán cuando se encuentre la teoría cuántica real.»

**PROBLEMA 5.5** Si el radio del electrón fuese  $r_0 = e^2/mc^2$ , calcule la velocidad  $v$  a la que debería girar su superficie para producir un momento magnético  $\mu = evr_0/2$  igual al magnetón de Bohr, como propusieron Goudsmit y Uhlenbeck. Compare el resultado con la velocidad de la luz.

En efecto, estaba haciendo falta una teoría que diera un fundamento sólido a todo lo que se había descubierto. Era necesario un modelo donde el momento angular del átomo y los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $m_s$  fueran un resultado de la teoría misma y no un ajuste empírico en función de los valores de parámetros experimentales. Al difícil período de 1900 a 1926, que hemos relatado aquí, se le conoce como el de la *vieja teoría cuántica*.

No hubo que esperar mucho la llegada de la teoría cuántica moderna o «real», como la llamó Bohr: sus bases fueron sentadas en el mismo año de

$n$	$l$	$m$	$m_s$	NUM. DE POSIBLES CUARTETAS DE NUMS. CUANTICOS $= 2(2l + 1)$
1 1	0 0	0 0	+1/2 -1/2	1s 2
2 2	0 0	0 0	+1/2 -1/2	2s 2
2 2 2 2 2 2	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2	2p 6
3 3	0 0	0 0	1/2 -1/2	3s 2
3 3 3 3 3 3	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3p 6
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 1 1 0 0 -1 -1 -2 -2	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3d 10

**Tabla 5.2** De acuerdo con el principio de exclusión, en una subcapa con  $l$  dada podría haber hasta  $2(2l + 1)$  electrones.

1926, como se señala en el capítulo 6. Se analizará entonces, con algún detalle, la aparición de los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$  y la explicación posterior del espín, introducida por Dirac. Posponemos hasta entonces el análisis del acoplamiento de los momentos angulares en los átomos y la explicación de los espectros (Caps. 7 y 8).

Entre tanto, en la próxima sección se analizan algunos modelos del enlace químico que emplean el espín y el principio de exclusión.

## 5.2 ESTRUCTURA MOLECULAR. MODELOS QUE INVOLUCRAN AL ESPIN ELECTRONICO

El principio de exclusión de Pauli indica, como acabamos de ver, que dos electrones nunca pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. Si ambos se encuentran en la misma órbita ( $n$ ,  $l$  y  $m$  son iguales), es forzoso que tengan espines opuestos. Es decir, al tener un electrón con cierto espín en determinada región del espacio, queda excluida la posibilidad de que otro electrón con el mismo espín se encuentre cerca.

Esta idea de mantener separados a los electrones de espín idéntico, implícita en el principio de exclusión, llevó a los químicos, tiempo después, a considerar nuevos modelos para explicar la estructura molecular.

El primero que presentamos, debido a Gillespie y Nyholm, propone alejar lo más posible a los electrones con igual espín, pero procurando que cada uno tenga cerca a su pareja de espín opuesto. De esta forma, para una molécula con un número par,  $N$ , de electrones tendríamos  $N/2$  de cada espín. Así, el espín total (suma de todos los electrones correspondientes de aquél) sería cero, pues cada valor de  $1/2h$  sería cancelado por un  $-1/2h$ . Esto está en desacuerdo con varios experimentos donde se muestra que en algunos casos existen más electrones de un espín dado y menos del opuesto. Sin embargo, la teoría de Gillespie y Nyholm es muy certera para predecir el arreglo geométrico de los átomos en gran número de moléculas.

En el segundo modelo, el de Linnett, no sólo se toma en cuenta la «exclusión» de los electrones del mismo espín. Además, dada su carga negativa, aunque tengan espines opuestos, dos electrones no necesariamente tenderán a aparearse, pues existe una interacción coulombiana que lo previene. En esta teoría, por tanto, sí puede predecirse la existencia de una mayoría de espines con cierta orientación respecto a la opuesta.

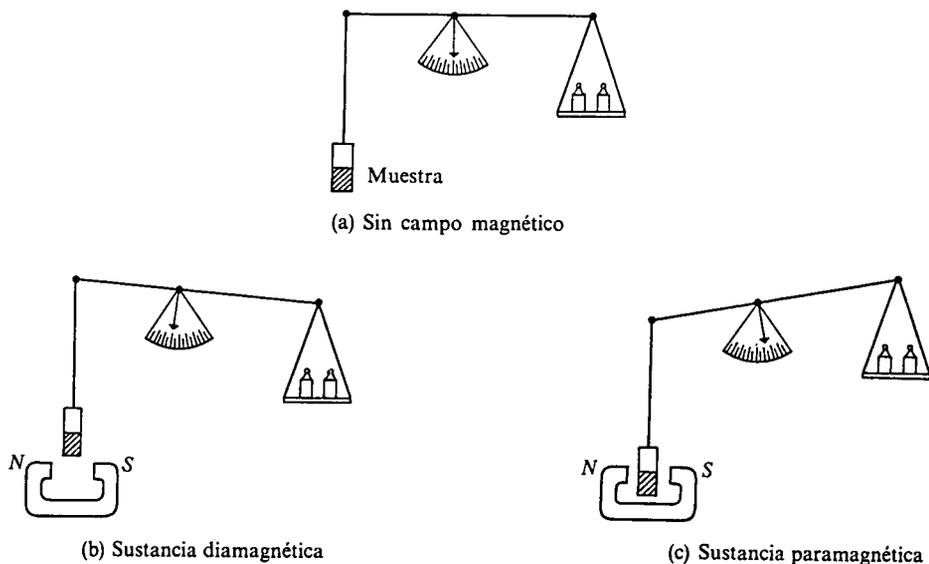
Experimentalmente, la forma de conocer si en un dado compuesto existe o no un espín neto consiste en hacerlo interactuar con un campo magnético.

Sustancias en cuyos átomos, moléculas o iones existan uno o más electrones no apareados son atraídas por un campo magnético. Este fenómeno se conoce como *paramagnetismo*<sup>4</sup> (véase Fig. 5.13).

La mayoría de los compuestos tienen a todos sus electrones apareados. Dichos materiales son muy levemente repelidos por un campo magnético y se dice que presentan *diamagnetismo* (véase Fig. 5.13).

La teoría de Linnett permite, entonces, predecir si una molécula dada es diamagnética o paramagnética.

<sup>4</sup> En otros materiales con espines no apareados existe una fuerte interacción magnética aún al dejar de aplicar el campo. Esto puede ocurrir como *ferromagnetismo* (Fe, Co, Ni, Gd), *antiferromagnetismo* (MnO, CoO, FeF<sub>2</sub>) y *ferrimagnetismo* (ferritas), dependiendo del arreglo de los átomos con espín neto en la estructura cristalina.



**Figura 5.13** Determinación experimental de la existencia de espines pareados mediante una balanza de Gouy. (a) En ausencia de campo se tara la balanza. (b) Si no tienen más que espines pareados, la muestra pesa ligeramente menos en presencia del campo. (c) Si se tiene uno o más espines no pareados por fórmula, la sustancia pesa un poco más al introducirla en el campo. Aunque en una sustancia paramagnética existen en general muchos electrones pareados, el efecto diamagnético de éstos es opacado por el paramagnetismo de los pocos espines no pareados.

Por supuesto, todas las moléculas con un número impar de electrones presentan paramagnetismo. Este fenómeno es también frecuente en moléculas que contienen átomos o iones de un metal o de transición, como los complejos obtenidos por Werner.

### 5.2.1 Modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV)<sup>5</sup>

Este modelo fue redondeado por R. J. Gillespie y R. S. Nyholm en 1957. Es extraordinariamente útil para predecir la estructura de cualquier molécula de fórmula general:



A = átomo central

X = átomos ligantes

S = par de electrones no enlazante, o solitario

<sup>5</sup> Comúnmente se le conoce por sus siglas en inglés: VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion Model*).

A debe ser, en general, un elemento no transicional (excepto los que tengan configuración  $d^0$ ,  $d^5$  y  $d^{10}$ ).

Desde un principio vale la pena aclarar que este modelo no es infalible, aunque cubre satisfactoriamente una gran cantidad de casos. La siguiente es una cita de Gillespie:

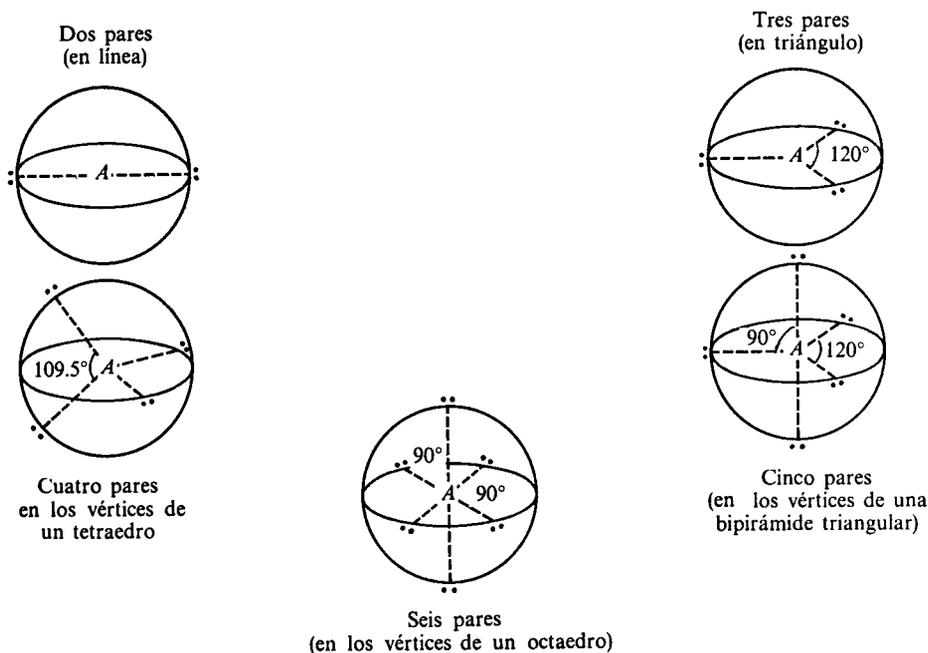
*«La validez de una teoría consiste en que sea útil y pueda dar lugar a predicciones correctas, o que al menos dé más predicciones correctas que las teorías rivales.»*

El modelo RPECV parte de la idea, como su nombre lo indica, de que los electrones alrededor de A están pareados (con espines opuestos). Los pares adquieren en el espacio una posición tal que cada uno esté lo más alejado posible de los demás, pues de esta forma los electrones del mismo espín quedarán distanciados, de acuerdo al principio de exclusión. En la figura 5.14 se presenta la mejor localización espacial para dos a seis pares de electrones de A.

En esta teoría se diferencian los pares electrónicos alrededor de A que forman enlaces con los ligantes, un número PC de ellos (*pares compartidos o de enlace*) y los pares no enlazantes o solitarios, E:

PC = número de pares compartidos

E = número de pares solitarios



**Figura 5.14** Geometrías óptimas para localizar lo más lejos posible de dos a seis pares electrónicos alrededor del átomo central.

Denominaremos  $P$  al número total de pares alrededor del átomo central. Es obvio que

$$P = PC + E \quad (5-28)$$

Estos electrones pueden provenir tanto de los ligantes, un número  $V_x$  de ellos, como del átomo central,  $V_a$ . Es decir,

$$P = 1/2(V_x + V_a) \quad (5-29)$$

Habiendo obtenido el número total de pares,  $P$ , éstos se arreglan alrededor de  $A$  como se sugiere en la figura 5.14. Sólo resta definir en qué lugares se colocan los pares compartidos (correspondientes a los enlaces  $A-X$ ) y los pares solitarios, para poder determinar la geometría de la molécula  $AX_n$ . Aunque en esta sección analizaremos seis reglas para tomar esa decisión, en la tabla 5.3 se han colocado las respuestas, dependiendo de los valores de  $PC$  y  $E$ . En la figura 5.15 se muestran las configuraciones geométricas de las moléculas de la

$P$	DISPOSICION DE LOS P PARES ELECTRONICOS	$PC$	$E$	GEOMETRIA DE LA MOLECULA (CONSIDERANDO LOS NUCLEOS ATOMICOS)	MOLECULA TIPO	EJEMPLOS
2	Lineal	2	0	Lineal	$AX_2$	$BeCl_2$ , $CO_2$ , $Ag(CN)_2^-$
3	Triangular	3	0	Triangular	$AX_3$	$BF_3$ , $GaI_3$ , $NO_3^-$
		2	1	Angular	$AX_2S$	$SnCl_2$ , $O_3$ , $PbBr_2$
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	$AX_4$	$CH_4$ , $NH_4^+$
		3	1	Piramidal	$AX_3S$	$SO_2Cl_2$
		2	2	Angular	$AX_2S_2$	$N(CH_3)$
5	Bipirámide triangular	5	0	Bipirámide triangular	$AX_5'$	$PCl_5$ , $SF_4O$
		4	1	Tetraedro irregular	$AX_4S$	$SF_4$ , $XeO_2F_2$
		3	2	Forma de T	$AX_3S_2$	$BrF_3$ , $C_6H_5ICl_2$
		2	3	Lineal	$AX_2S_3$	$I_3^-$ , $ICl_2^-$
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	$AX_6$	$SeF_6$ , $IOF_5$
		5	1	Pirámide cuadrada	$AX_5S$	$IF_5$ , $XeOF_4$
		4	2	Cuadrada	$AX_4S_2$	$BrF_4^-$ , $XeF_4$

Tabla 5.3 Diferentes geometrías para la molécula  $AX_nE_m$ .

**Ejemplo 5.3** Calcule  $V_a$ ,  $V_x$ ,  $P$ ,  $PC$  y  $E$  para las siguientes moléculas  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$ .

*Solución* Representando las moléculas de acuerdo con Lewis, tenemos:

	$V_a$	$V_x$	$P$	$PC$	$E$	Geometría (Tabla 5.3)
$:\ddot{\text{Cl}}:\text{Be}:\ddot{\text{Cl}}:$	2	2	2	2	0	Lineal
$:\ddot{\text{Cl}}:\text{B}:\ddot{\text{Cl}}:$ $:\ddot{\text{Cl}}:$	3	3	3	3	0	Triangular
$\text{H}:\ddot{\text{O}}:$ $\text{H}^+$	6	2	4	2	2	Angular

Si al lograr la representación de Lewis se obtienen enlaces múltiples, únicamente se cuenta un par para determinar  $V_a$  y  $V_x$ ; así tenemos para las moléculas restantes:

	$V_a$	$V_x$	$P$	$PC$	$E$	Geometría
$\text{H}:\text{C}:::\text{N}:$	2	2	2	2	0	Lineal
$\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}\overset{\times}{\underset{\times}{\text{S}}}\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}$	5	1	3	2	1	Angular
$\text{IO}_2\text{F}_2^-$	6	4	5	4	1	Tetraedro irregular

**PROBLEMA 5.6** Efectúe un desarrollo similar al del ejemplo 3 para las moléculas  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{XeO}_3$

*Respuesta* Tetraédrica, pirámide trigonal, triangular, angular, bipirámide trigonal y pirámide triangular.

**PROBLEMA 5.7** Determine la geometría de las moléculas e iones siguientes:

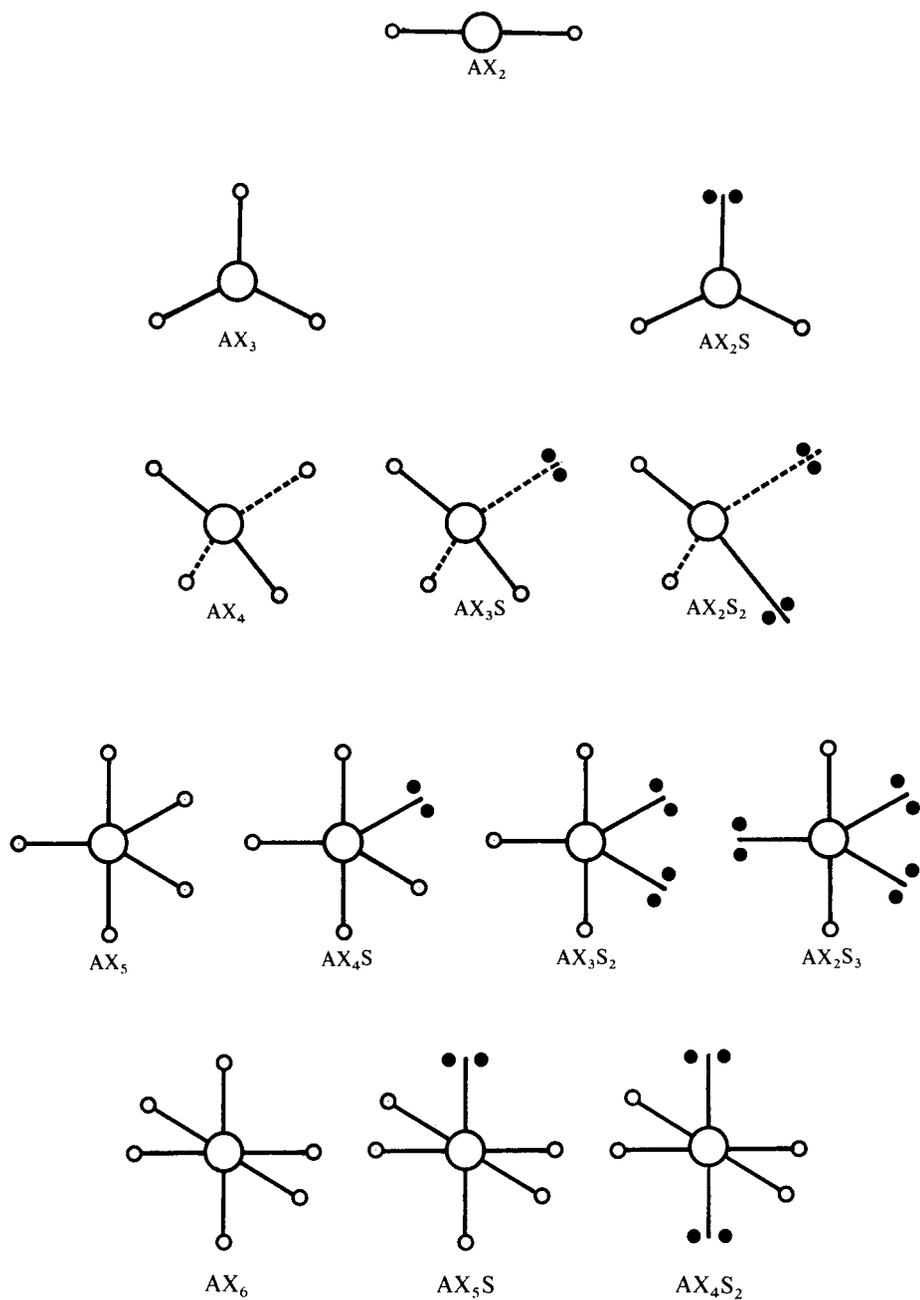


Una vez establecida la geometría de una molécula, pueden ser entendidas pequeñas diferencias en ángulos y distancias de enlace, siguiendo para ello seis reglas que enunciamos en lo que sigue, y que se refieren a interacciones entre los pares de electrones de valencia.

#### REGLA PRIMERA

Los pares solitarios repelen a otros pares electrónicos cercanos más fuertemente que los pares compartidos.

Esta regla puede comprenderse si se argumenta que un par solitario se encuentra bajo la influencia de un solo núcleo, mientras que un par enlazante está más deslocalizado, al ocupar el espacio entre dos núcleos.



**Figura 5.15** Forma general de las moléculas donde  $A$  contiene hasta seis pares de electrones en su capa de valencia.

Así, la repulsión entre pares decrece en el siguiente orden:

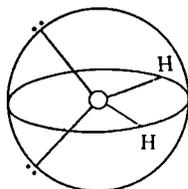
Par solitario-Par solitario	↑ REPULSION
Par solitario-Par compartido	
Par compartido-Par compartido	

Una vez determinada la geometría de la molécula (empleando la Tabla 5.3 y la Fig. 5.15), los ángulos formados entre dos pares electrónicos se distorsionarán al tomar en cuenta esta regla.

Dado que la repulsión decrece al aumentar la distancia, cuando los pares se encuentren formando ángulos mayores o del orden de  $120^\circ$ , el efecto de la repulsión puede despreciarse (en lo que se refiere a distorsiones geométricas apreciables).

**Ejemplo 5.4** ¿Qué ángulo  $\widehat{HOH}$  espera que se tenga en el agua?

*Solución* En este caso tenemos cuatro pares rodeando al oxígeno. Dos son de enlace y otros dos solitarios. En principio, colocaríamos todos en los vértices de un tetraedro.



Según esto, el ángulo  $\widehat{HOH}$  sería de  $109.5^\circ$ . Sin embargo, la repulsión entre par solitario-par de enlace (existen cuatro interacciones de este tipo) provocará que el ángulo referido se reduzca, pues es mayor que la repulsión par compartido-par compartido.

Así, esperamos que

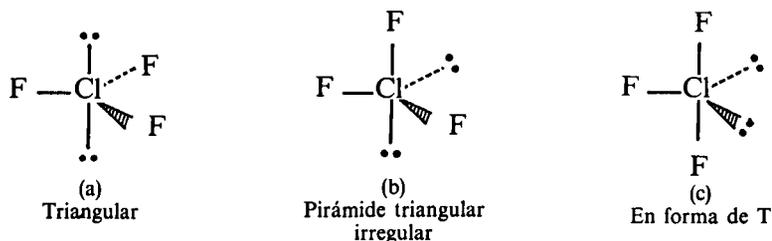
$$\widehat{HOH} < 109.5$$

El valor experimental es de  $104.5^\circ$ .

**PROBLEMA 5.8** En el  $\text{NH}_3$ , el ángulo  $\widehat{H\text{N}H}$  experimental es de  $107^\circ$ . ¿Está este resultado de acuerdo con la primera regla del modelo RPECV?

**Ejemplo 5.5** Analizando las diversas posibilidades de colocar a pares solitarios y compartidos, verifique que la geometría del  $\text{ClF}_3$  es en forma de T, como lo sugiere la tabla 5.3.

*Solución* Para el  $\text{ClF}_3$  tenemos  $p = (1/2)(7 + 3) = 5$ . De la figura 5.14, los cinco pares se colocarían en una bipirámide trigonal. Dado que dos de los pares son solitarios, tenemos las posibilidades de la figura 5.16.

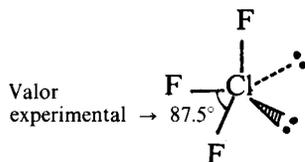


**Figura 5.16** Posibilidades de arreglo de los pares electrónicos y geometría posible de la molécula  $\text{ClF}_3$ .

El número de interacciones entre pares, sin cortar aquellas que ocurren a ángulos de  $120^\circ$  o más, son:

	ESTRUCTURA	(a)	(b)	(c)
REPULSIONES	Solitario-Solitario	0	1	0
	Solitario-Compartido	6	3	4
	Compartido-Compartido	0	2	2

Del análisis de esta tabla resulta claro que la estructura (c) es la más estable, por existir menor repulsión entre pares. En (c), la repulsión par solitario-par de enlace cerraría un poco el ángulo  $\text{FCIF}$ .



**PROBLEMA 5.9** Al igual que en el ejemplo anterior, diagrame todas las posibles estructuras e identifique la geometría de las moléculas siguientes:

- a)  $\text{XeF}_2$     b)  $\text{ICl}_4^-$     c)  $\text{Te}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

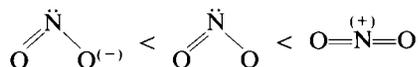
**Ejemplo 5.6** Coloque las moléculas  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_2^-$  en orden creciente según el ángulo  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ .

**Solución** La estructura de Lewis para el  $\text{NO}_2$  se obtuvo en el ejemplo 4.28 del capítulo anterior. Así que para estas especies tenemos:



Podemos observar que sobre el átomo de nitrógeno se tienen cero, uno y dos electrones respectivamente, lo cual nos sugiere que el  $\text{NO}_2^+$  será lineal y el  $\text{NO}_2^-$  angular (por la repulsión de este par solitario de electrones sobre los dos pares compartidos).

El ángulo para el  $\text{NO}_2$  será intermedio entre estos dos, ya que la repulsión de un electrón es menor que la de un par. Tenemos entonces la secuencia siguiente:

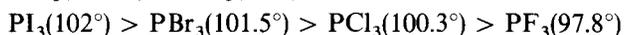
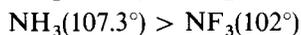


(valores experimentales:  $115^\circ$ ,  $134^\circ$ ,  $180^\circ$ ).

**REGLA SEGUNDA**

**La repulsión entre pares de electrones compartidos decrece con el incremento de la electronegatividad del ligante, X.**

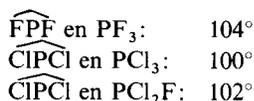
En la medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre el átomo central y el ligante, el par de electrones enlazante estará más cercano a este último. Ello produce, como ya dijimos anteriormente, que la repulsión entre los pares compartidos del átomo central sea menor. Esta es una posible explicación a las siguientes secuencias de ángulos de enlace:



**PROBLEMA 5.10** ¿Dónde esperaría un mayor ángulo: NBrO, NClO o NFO?

*Respuesta* Ángulos experimentales: 117°, 113°, 110°, respectivamente.

**PROBLEMA 5.11** Indique si los ángulos que se reportan son congruentes con las reglas 1 y 2:

**REGLA TERCERA**

**La repulsión de pares de electrones compartidos que forman parte de un enlace múltiple es mayor que la de pares de electrones compartidos en enlaces simples.**

La explicación de esta regla es similar a la anterior, ya que un triple enlace, además de ocupar un espacio mucho mayor, contiene más electrones que uno doble, y éste, a su vez, que uno sencillo. Por tanto, la repulsión ejercida por el primero será mayor que la del segundo y el tercero. Así, podemos explicar los siguientes ángulos de enlace, en los cuales se observan notables desviaciones de los valores ideales de 109.5° (AX<sub>4</sub>) y de 120° (AX<sub>3</sub>).

**PROBLEMA 5.12** Utilizando los datos de la tabla 5.4, explique las diferencias en los ángulos de enlace para aquellos grupos de moléculas donde hay cambio de ligantes.

**PROBLEMA 5.13** ¿Qué valor aproximado para el ángulo  $\widehat{\text{XAX}}$  esperaría en las moléculas siguientes?:



*Respuesta* Datos experimentales ( $\widehat{\text{C-C-F}} \rightarrow 110^\circ$ ), ( $\widehat{\text{H-C-F}} \rightarrow 115.4^\circ$ ).

**REGLA CUARTA**

**Las repulsiones entre pares de electrones en capas llenas es mayor que aquella entre pares de electrones en capas incompletas.**

MOLECULA	ANGULO $\widehat{XPX}$	MOLECULA	ANGULO $\widehat{XSX}$	ANGULO $\widehat{XSO}$
O=PF <sub>3</sub>	102.5°	O=SF <sub>2</sub>	92.3°	106.8°
O=PCl <sub>3</sub>	103.5	O=SBr <sub>2</sub>	96	108
O=PBr <sub>3</sub>	106	O <sub>2</sub> SF <sub>2</sub>	96.1	124
S=PF <sub>3</sub>	100.3	O <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub>	112.2	110.8
S=PCl <sub>3</sub>	100.5			

MOLECULA	ANGULO $\widehat{XCX}$	MOLECULA	ANGULO $\widehat{XCX}$	ANGULO $\widehat{XCC}$
O=CH <sub>2</sub>	115.8	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	116	122
O=CF <sub>2</sub>	108	H <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub>	110	125
O=CCl <sub>2</sub>	111.3	H <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	114	123

**Tabla 5.4** Ángulos de enlace. En todos los casos X es halógeno o hidrógeno.

La capa de valencia de los elementos que forman el segundo periodo está completa con cuatro pares de electrones. Por tanto, para las moléculas de fórmula general AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>S y AX<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, donde A y X pertenecen a este periodo, los ángulos  $\widehat{XAX}$  están cerca del valor ideal para un tetraedro (109.5°).

Sin embargo, los elementos que constituyen el tercer periodo pueden tener en su capa de valencia hasta seis pares de electrones, encontrándose, sin embargo, muchas moléculas con sólo cuatro. Cuando esto suceda, diremos que su capa está incompleta, y así debe entenderse esta regla y la que sigue.

Si uno de estos átomos forma parte de una molécula en la cual se tienen seis ligantes, los ángulos  $\widehat{XAX}$  serán de 90° ( $p = 6$ , geometría octaédrica). Pero en el caso de que se tengan menos ligantes, como se cuenta con el mismo espacio sobre la superficie del átomo para acomodar seis pares, estos ligantes pueden guardar una geometría similar, dejando vacíos uno o más vértices del octaedro. Ello se interpreta como si la repulsión entre pares de electrones compartidos fuera menor, o la repulsión entre un par solitario y uno compartido fuera mayor, que es el caso de los elementos del segundo periodo.

Con esta regla podemos entender las secuencias de la tabla 5.5.

MOLECULA	ANGULO HXH	MOLECULA	ANGULO HXH
NH <sub>3</sub>	107.3	H <sub>2</sub> O	104.5
PH <sub>3</sub>	93.3	H <sub>2</sub> S	92.2
AsH <sub>3</sub>	91.8	H <sub>2</sub> Se	91.0
SbH <sub>3</sub>	91.3	H <sub>2</sub> Te	89.5

**Tabla 5.5** Algunos ángulos de enlace donde cambia el átomo central, conservándose su familia química.

**PROBLEMA 5.14** Una explicación alternativa para la regla anterior consiste en considerar únicamente los cambios en la diferencia de electronegatividad entre el átomo central

y el ligante según se va del segundo al tercer periodo (que es en realidad donde hay una mayor variación en el ángulo de enlace). ¿De qué manera afecta este cambio a la magnitud de la repulsión entre los pares compartidos y entre estos y el par solitario?

**PROBLEMA 5.15** Coloque los siguientes grupos de moléculas en orden creciente según el ángulo  $\widehat{XAX}$ :

- $\text{OH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{SH}(\text{CH}_3)$ .
- $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ .
- $\text{NF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ .

*Respuesta* Para los incisos *a*) y *b*) la secuencia es la esperada según la regla cuarta, pero en el caso de *c*), ésta no se cumple (véase regla quinta).

#### REGLA QUINTA

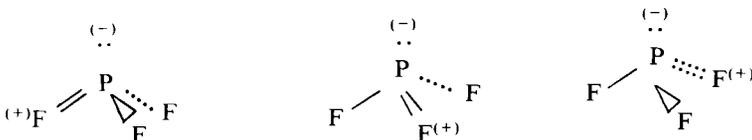
**Cuando un átomo con una capa de valencia completa y uno o más pares de electrones solitarios se une a otro átomo que tiene su capa de valencia incompleta, se presenta la tendencia de los pares de electrones solitarios a transferirse parcialmente de la capa llena a la incompleta.**

El origen de esta regla se encuentra en la anterior, es decir, en que la repulsión entre pares de electrones en una capa llena es mayor que en una capa incompleta, dando como resultado la transferencia mencionada.

Con el empleo de esta regla podemos explicar la anomalía en las siguientes parejas de ángulos de enlace:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3: 107.3^\circ \\ \text{NF}_3: 102.1^\circ \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{PH}_3: 93.3^\circ \\ \text{PF}_3: 97.8^\circ \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{AsH}_3: 91.8^\circ \\ \text{AsF}_3: 96^\circ \end{array} \right\}$$

De acuerdo con la segunda regla, se esperaría que el ángulo en  $\text{PF}_3$  fuera menor que el de  $\text{PH}_3$ , ya que al ser más electronegativo el F, los pares de electrones estarían más cerca de él, con lo que la repulsión disminuiría. Este mismo razonamiento es aplicable para el caso de los derivados del arsénico. Sin embargo, considerando la presente regla, el fósforo tiene una capa de valencia incompleta y el flúor posee pares de electrones solitarios, los que se transferirían parcialmente al primero, dando lugar a las estructuras resonantes siguientes:



La contribución de éstas hace que la repulsión entre el doble enlace y los enlaces sencillos sea la responsable del incremento en el valor del ángulo  $\widehat{FPF}$ .

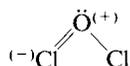
Otro ejemplo de la aplicación de esta regla se encuentra en la serie  $\text{OF}_2$ ,  $\text{OCl}_2$  y  $\text{OH}_2$ . Aquí ordenaríamos los ángulos  $\widehat{\text{XOX}}$  siguiendo la segunda regla como



Sin embargo, experimentalmente la secuencia correcta es



La explicación de la misma está en la estructura resonante:



la cual es imposible cuando  $\text{X} = \text{H}$  o  $\text{F}$  (ya que éstos tienen capas de valencia completas, por pertenecer al primero y segundo periodos).

**Ejemplo 5.7** ¿Cuál estima que sea la geometría del ion  $\text{O}(\text{HgCl})_3^+$ ?

*Solución* Se esperaría, en principio, que la forma de la molécula fuera la de una pirámide triangular (véase  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la Tabla 5.3), pues

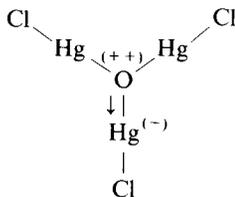
$$P = 1/2(V_a + V_x) = 1/2(5 + 3) = 4$$

y

$$PC = 3$$

$$E = 1$$

El ángulo  $\widehat{\text{HgOHg}}$  sería menor al tetraédrico ( $109.5^\circ$ ) debido a la repulsión  $E - PC$ . No obstante, como el  $\text{Hg}$  tiene su capa de valencia incompleta y el oxígeno un par de electrones solitarios, pueden ser transferidos, obteniéndose la siguiente (de las tres posibles) estructura resonante:



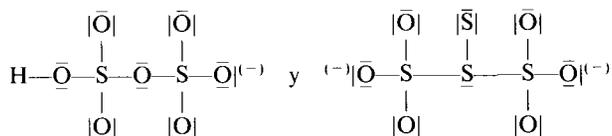
Como ya no se tiene un par solitario sobre el oxígeno, esta estructura contribuiría hacia una geometría triangular, por lo que esperaríamos un ángulo  $\text{HgOHg}$  más abierto que el supuesto inicialmente.

**Ejemplo 5.8** Entre los siguientes pares de moléculas elija aquellas que tengan el ángulo de enlace  $\widehat{\text{X—A—X}}$  mayor:

- $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ : ( $\text{S—O—S}$ ) y  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ : ( $\text{S—S—S}$ ).
- $\text{P}_4\text{O}_{10}$ : ( $\text{P—O—P}$ ) y  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ : ( $\text{P—S—P}$ ).
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ : ( $\text{C—O—C}$ ) y  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ : ( $\text{C—O—C}$ ).

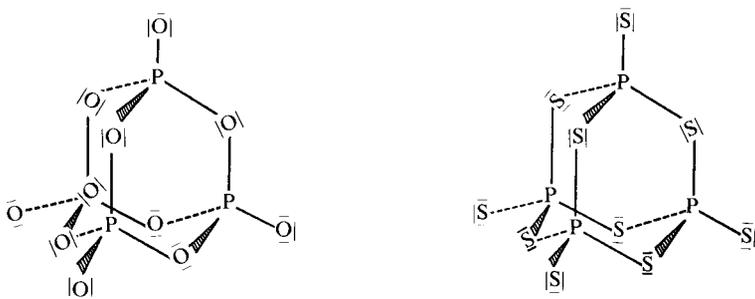
## Solución

a) Las estructuras de Lewis para estos iones son

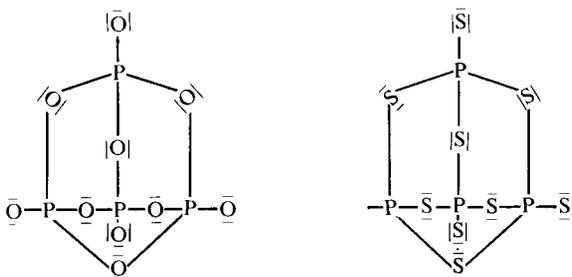


En ambos casos, el átomo central (O y S, respectivamente) tiene por lo menos un par solitario que puede transferir al S (átomo con capa incompleta). Sin embargo, en el segundo caso el átomo central (S) también tiene su capa incompleta, lo que origina que la tendencia de este átomo a transferir el par solitario sea menor, dando como resultado que este efecto tenga poca importancia. Esto ocurre, generalmente, en moléculas en las que tanto el átomo central como los ligantes tienen capas incompletas. En vista de esto, esperamos que el ángulo para el primer ion sea mayor de  $109.5^\circ$ , y para el segundo, de este orden de magnitud o menor (regla cuarta). Los valores experimentales son de  $114^\circ$  y  $103^\circ$ , respectivamente.

b) Las estructuras de estas moléculas son

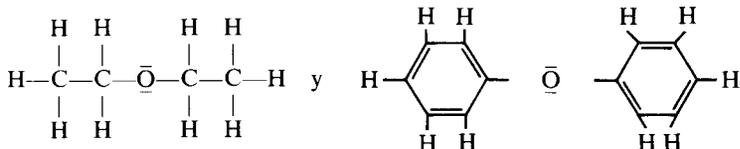


Las cuales se acostumbra representar en dos dimensiones de la siguiente manera:

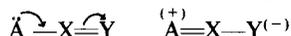


El análisis es similar al del caso anterior, por lo cual daremos únicamente los valores experimentales de los ángulos, que son  $123.5^\circ$  y  $109.5^\circ$ , respectivamente.

c) Las estructuras de Lewis para estas moléculas son:

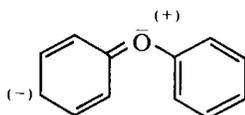


En este caso, aparentemente no hay ningún átomo con capa de valencia semicompleta, ya que ambos ligantes son carbonos. Sin embargo, en la segunda molécula este átomo está insaturado; es decir, tiene un enlace múltiple con otro átomo, lo que origina que pueda presentarse la siguiente estructura resonante:



lo cual da lugar a una variación en el ángulo de enlace, pues tenemos una doble ligadura sobre A.

De las moléculas que estamos analizando, únicamente en la segunda se puede presentar esta situación, dando lugar a una estructura como la siguiente:



Los ángulos encontrados son  $110^\circ$  y  $124^\circ$ , respectivamente. El que el último sea mayor que  $120^\circ$  ya no resulta tan explicable.

**PROBLEMA 5.16** ¿Qué valor aproximado del ángulo de enlace indicado esperaría usted para las moléculas siguientes?:

- $\text{HNO}_2$  (ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{N}$ ).
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{B}$ ).
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (ángulo  $\text{H}-\text{N}-\text{C}$ ).

**Respuesta** En todos los casos mayores de  $109.5^\circ$  y menores de  $120^\circ$ . Es importante hacer notar que el ácido nitroso se puede aislar en forma cis y trans.

**PROBLEMA 5.17** Justifique los valores de los ángulos de enlace siguientes:

- $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  ( $\text{Si}-\text{N}-\text{Si} = 120^\circ$ )
- $\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5$  ( $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru} = 180^\circ$ )
- $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{O}$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 137^\circ$ )
- $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\text{S}-\text{O}-\text{S} = 124^\circ$ )
- $\text{P}_4\text{S}_3$  ( $\text{S}-\text{S}-\text{S} = 102^\circ$ )

#### REGLA SEXTA

En una capa de valencia que contenga cinco pares de electrones (donde no todos son equivalentes), aquellos pares que tengan mayor número de vecinos cercanos estarán a una distancia mayor que los otros.

En una bipirámide triangular, los pares de electrones que se encuentran en posición axial interactúan (a  $90^\circ$ ) con tres pares de electrones vecinos, mientras que los ecuatoriales lo hacen únicamente con dos. De aquí que las distancias de enlace para los ligantes en estas diferentes posiciones sean también diferentes.

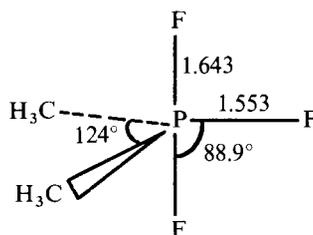
La tabla 5.6 es una muestra de ello.

MOLECULA	AXIAL	ECUATORIAL
PF <sub>5</sub>	1.657	1.534
SbCl <sub>5</sub>	2.43	2.31
SF <sub>4</sub>	1.646	1.545
ClF <sub>3</sub>	1.698	1.598

**Tabla 5.6** Longitudes de enlace para moléculas con cinco pares de electrones en el átomo central.

**PROBLEMA 5.18** Establezca una comparación para las longitudes y ángulos de enlace entre el PF<sub>5</sub> y el PF<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (en esta molécula el grupo metilo está en posición ecuatorial).

**PROBLEMA 5.19** Justifique los valores de los ángulos y longitudes de enlace para la molécula.



De manera general, podemos ver que detrás de estas seis reglas se encuentra básicamente la secuencia de repulsión explicada en la primera: la existencia de capas incompletas y el valor de la electronegatividad del ligante.

Con respecto a las moléculas que no cumplen las predicciones de este modelo debemos hacer una aclaración. Como la teoría RPECV asume que la geometría de una molécula está determinada básicamente por las interacciones entre pares de electrones, se considera implícitamente que las interacciones entre los ligandos no desempeñan un papel importante. Ello no necesariamente es cierto, dando lugar a estimaciones equivocadas (esto es muy claro cuando se consideran siete pares de electrones sobre el átomo central, como en el XeF<sub>6</sub>).

También hay compuestos halogenados de carbono cuya geometría no se puede explicar con este modelo (Gillespie comenta al respecto que no existe otra teoría cualitativa, como lo es ésta, para explicar este comportamiento).

Finalmente, otro grupo de moléculas que aparece como excepción lo constituye el de los derivados halogenados de los metales alcalinotérreos, para

los que se esperaría una geometría lineal (como es el caso del  $\text{BeCl}_2$ ), siendo que en realidad forman moléculas angulares ( $\text{BaF}_2$ ).

**PROBLEMA 5.20** ¿Por qué los siguientes ángulos de enlace constituyen una excepción al modelo de RPECV?

Molécula	Angulo X—C—X
$\text{CHF}_3$	108.8°
$\text{CHCl}_3$	110.4°
$\text{CHI}_3$	113°

*Sugerencia* Considere las repulsiones (C—H frente a C—X) y (C—X frente a C—X) tomando en cuenta la naturaleza del halógeno.

## 5.2.2 Geometría molecular y momento dipolar

En la sección anterior se describió la geometría de las moléculas como si hubieran sido analizadas visualmente. Desgraciadamente, no es posible medir directamente las dimensiones moleculares. Sin embargo, muchas propiedades de las sustancias dependen de la estructura de sus moléculas, así que ésta puede determinarse indirectamente.

No existe una técnica única para deducir con certeza la geometría molecular. El químico debe combinar los resultados de varios experimentos para llegar a conclusiones acertadas.

Aquí describiremos una de las herramientas empleadas para estos fines: la medición del momento dipolar y su relación con la geometría molecular. Este tema empezó a tratarse en la sección 4.4.1. Ahora tenemos mayor información sobre la forma de las moléculas, después de presentar el modelo RPECV, y podemos profundizar un poco más en él.

Con una buena aproximación, el momento dipolar en una molécula puede obtenerse sumando vectorialmente el correspondiente a cada enlace. En la tabla 5.7 presentamos algunos de estos datos, en debyes (D).

C—H 0.4	N—H 1.31	C—NO <sub>2</sub> 2.7
C—F 1.19	N—F 0.17	C—CCl <sub>3</sub> 1.17
C—Cl 1.47		C—CN 3.07
C—Br 1.42	O—H 1.51	
C—I 1.25	O—C 0.74	

**Tabla 5.7** Valores selectos de momentos dipolares de enlace y grupo.

**PROBLEMA 5.21** ¿Puede explicar la extraña tendencia del momento dipolar del enlace carbono-halógeno mostrada en la tabla 5.7?

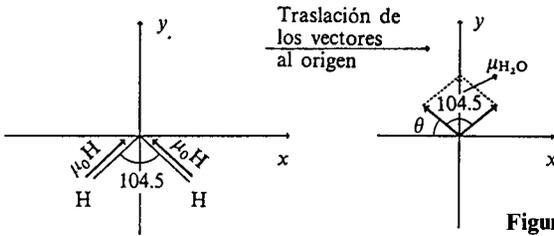
A continuación ilustramos cómo puede predecirse el momento dipolar a partir del conocimiento de la estructura molecular.

**Ejemplo 5.9** Utilizando los datos de la tabla 5.7, estime el  $\mu$  del agua y el clorometano.

*Solución*

a)  $\text{H}_2\text{O}$ .

El ángulo HOH es de  $104.5^\circ$ .



**Figura 5.17** Momento dipolar del agua.

El proceso a seguir se ejemplifica en la figura. El vector resultante puede obtenerse sumando las componentes de los dos vectores  $\mu_{\text{OH}}$ . Es claro que las componentes en  $x$  se cancelan, pero aquéllas en  $y$  no. Dado que  $\theta$  en la figura es  $37.75^\circ$ , tenemos para las componentes en  $y$ :

$$\mu_{\text{OH}}(y) = \mu_{\text{OH}} \text{sen } 37.75^\circ = 1.51 \text{ D} (0.612)$$

$$\mu_{\text{OH}}(y) = 0.924 \text{ D}$$

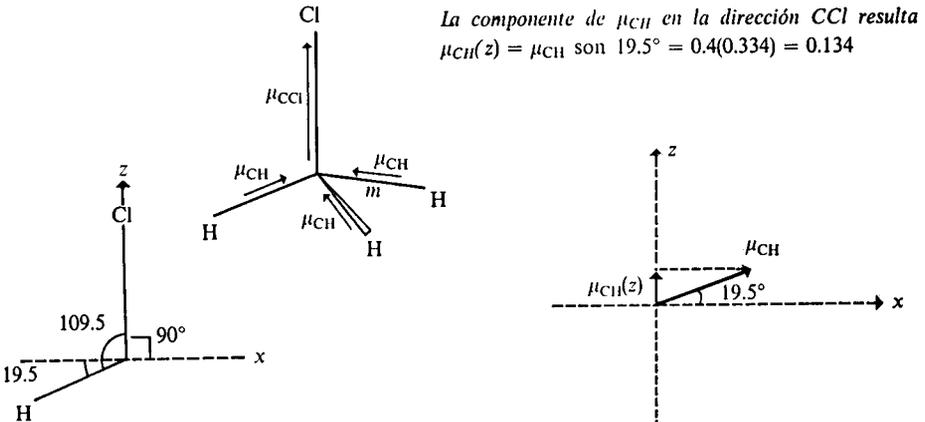
Finalmente, sumando ambas componentes:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0.924 + 0.924 = 1.848 \text{ D}$$

Este es, precisamente, el resultado experimental.

b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Supondremos todos los ángulos de enlace de  $109.5^\circ$ . En este caso el problema es tridimensional, aunque puede reducirse al notar que existen cancelaciones excepto en la dirección del enlace C—Cl.



La componente de  $\mu_{\text{CH}}$  en la dirección CCl resulta  $\mu_{\text{CH}}(z) = \mu_{\text{CH}} \text{sen } 19.5^\circ = 0.4(0.334) = 0.134$

Sumando finalmente las tres componentes de cada  $\mu_{\text{CH}}$  con la del  $\mu_{\text{CCl}}$ , obtenemos

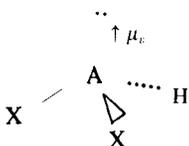
$$\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 3\mu_{\text{CH}}(z) + \mu_{\text{CCl}} = 3(0.134) + 1.47 = 1.872 \text{ D}$$

El momento dipolar experimental es de 1.87 D.

Es importante aclarar, para que no existan malas interpretaciones, que los excelentes resultados obtenidos en el ejemplo no constituyen una regla general. Los valores de la tabla 5.7 para los momentos dipolares de enlaces han sido obtenidos partiendo de los valores experimentales de moléculas sencillas, como los del ejemplo.

En general, el método de la adición vectorial sólo da una buena aproximación al momento dipolar de las moléculas, pues no se toman en cuenta otras contribuciones de importancia.

Entre ellas, podemos citar el efecto de la configuración<sup>6</sup> y la aportación de los pares solitarios al momento total, la que apunta en la dirección del par, como se muestra en la figura 5.18.



**Figura 5.18** Los pares solitarios también contribuyen al momento dipolar, pero su magnitud depende de diversos factores.

**PROBLEMA 5.22** Calcule el  $\mu$  de las moléculas e iones siguientes:

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| a) $\text{CH}_3^+$          | e) $\text{CH}_4$              |
| b) $\text{NH}_3$            | f) $\text{CCl}_4$             |
| c) $\text{CHCl}_2$          | g) $\text{CH}_3\text{NO}_2$   |
| d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | h) $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ |

Debe ser claro que la simetría de la molécula desempeña un papel importante para simplificar el proceso de adición vectorial. Un poco de práctica basta para asegurar si alguna molécula tiene un momento dipolar nulo o no.

**PROBLEMA 5.23** Indique, caso por caso, si las moléculas de los enunciados de los problemas 5.6 y 5.7 tienen un  $\mu$  diferente de cero.

*Respuesta* Algunas de ellas son  $\text{HOCl}$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ .

En ocasiones, la medición del momento dipolar da la pauta para decidir sobre una o más posibilidades estructurales. Tal es el caso del ejemplo siguiente.

**Ejemplo 5.10** A partir de los  $\mu$  de las siguientes moléculas, prediga su geometría:

- |                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| a) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ | $\mu = 1.91 \text{ D}$ |
| b) $\text{PF}_3\text{Cl}_2$          | $\mu = 0.68 \text{ D}$ |
| c) $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$      | $\mu = 0 \text{ D}$    |

<sup>6</sup> Deslocalización electrónica, en general.



los casos donde la de Lewis-Langmuir es acertada, explica la presencia de especies paramagnéticas y considera importantes estructuras resonantes en moléculas con enlaces múltiples.

Linnett considera que la distribución de los electrones en un átomo está básicamente determinada por dos factores, que denomina correlación del espín y correlación de carga.

La correlación del espín, o *interacción de intercambio*, como se conoce actualmente, tiende a alejar lo más posible a los electrones del mismo espín, mientras que para, generalmente, a los de espines opuestos<sup>7</sup>.

La correlación de carga, o simplemente *correlación*, es resultado de la ley de Coulomb y se refiere a la repulsión que existe entre todos los electrones por poseer una carga eléctrica de igual signo.

Para electrones con el mismo espín, tanto la interacción de intercambio como la correlación de carga tienden a separarlos. Sin embargo, para los de espines opuestos, una tiende a unirlos (el apareamiento de espines) y otra a alejarlos (la correlación). Ambos efectos se cancelan aproximadamente, aunque alguno de ellos puede predominar.

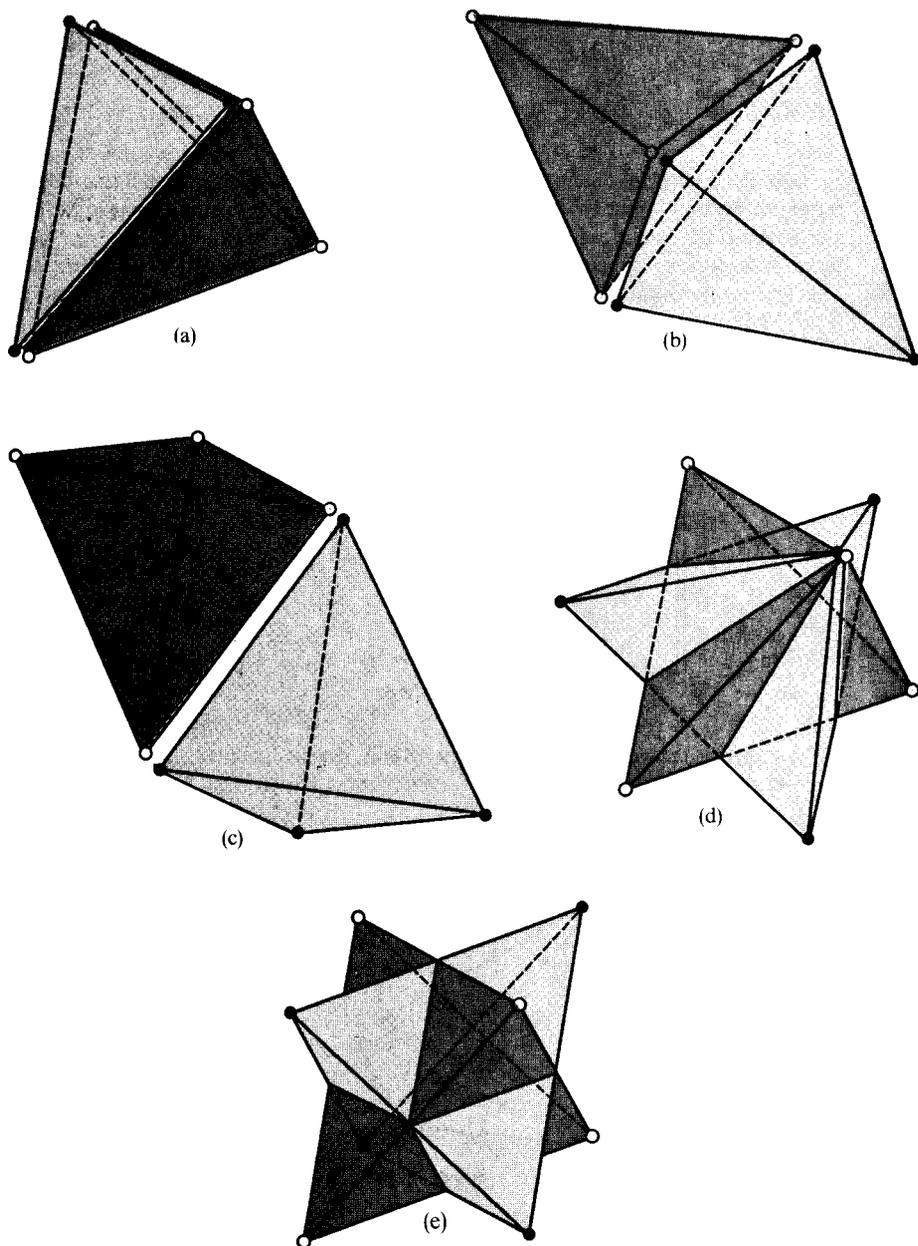
**Basándose en las consideraciones previas, Linnett sugiere que un octeto de valencia debe considerarse como dos cuartetos, cada uno con electrones del mismo espín. En todo cuarteto, por estar constituido por iguales espines, la menor repulsión se alcanza colocando a los electrones en un tetraedro.**

La posición relativa de los dos cuartetos que constituyen un octeto depende de cuál sea la interacción dominante. Si la tendencia al apareamiento es grande, se presentará la situación de la figura 5.19(a). Por el contrario, si la repulsión coulombiana domina, los electrones de ambos cuartetos tenderán a alejarse, formando un arreglo cúbico como el del inciso *e*) de la misma figura. Los incisos restantes representan situaciones intermedias, donde existe cierto número de apareamientos, permaneciendo los electrones restantes lo más alejados posible entre sí.

Cuando todos los átomos de una molécula adquieren la configuración electrónica de apareamiento, el modelo de Linnett coincide con la regla del octeto de Lewis-Langmuir.

Aunque no necesitamos considerar aquí esos casos, los revisaremos brevemente en unos ejemplos.

<sup>7</sup> En moléculas, la interacción de intercambio tiende generalmente a aparear los electrones de un enlace. Sin embargo, en sistemas atómicos dicha interacción actúa en el sentido opuesto, pues muchas veces es conveniente energéticamente contar con un mayor número de electrones de cierto espín. Algo similar sucede en multitud de compuestos de metales transicionales y en sólidos magnéticos. Estos ejemplos muestran cómo no es general, ni mucho menos, la regla de aparear electrones de espines opuestos. Muchas veces resulta preferible tener dos electrones del mismo espín que aportar la energía necesaria para aparearlos, venciendo la repulsión.



**Figura 5.19** Posibles arreglos entre dos cuartetos. (a) Total pareamiento. (b) Tres pareamientos. (c) Dos pareamientos. (d) Un pareamiento. (e) Repulsión total. Note que los ocho electrones están a la misma distancia del núcleo salvo en las figuras (b) y (c), donde los pares están más cerca. Como en estas dos estructuras los electrones no son equivalentes, no se considerarán en lo que sigue.

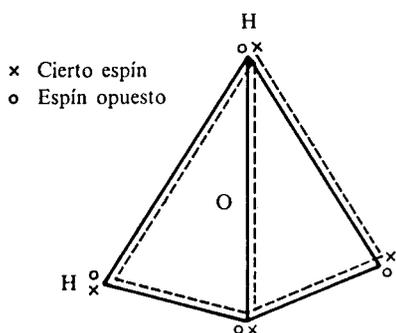
**Ejemplo 5.11** ¿Cuál sería la representación de Linnett para las moléculas siguientes?:

- a)  $\text{H}_2\text{O}$                       c)  $\text{C}_2\text{H}_4$   
 b)  $\text{HF}$                          d)  $\text{N}_2$

*Solución*

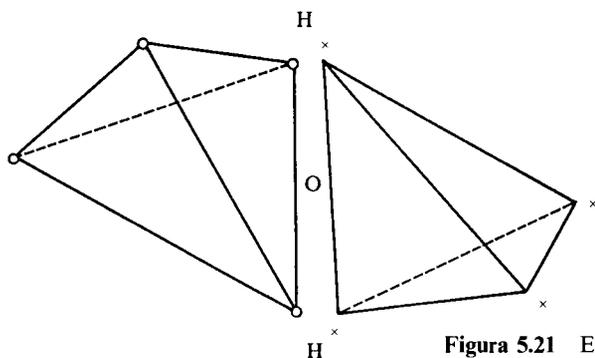
- a)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los electrones involucrados en los enlaces O—H deben considerarse como pares de espines opuestos. Ya se mencionó, en la última nota al pie, que los electrones de enlace tienden a presentarse pareados. Debido a lo anterior, los tetraedros correspondientes a los dos cuartetos del oxígeno tienen, al menos, una arista en común. Los electrones restantes podrían estar también pareados (Fig. 5.20), con lo que tendríamos el caso de la figura 5.19(a).



**Figura 5.20** Agua, estructura de cuartetos coincidentes.

Si se presentara el caso de la figura 5.19(c), donde los electrones no enlazantes están desapareados, tendríamos la estructura electrónica de la figura 5.21.



**Figura 5.21** Estructura de  $\text{H}_2\text{O}$  con cuartetos no coincidentes.

Descartaríamos esta posibilidad, pues, como señalamos, el núcleo no se encuentra en el centro de ambos cuartetos, sino desplazado hacia la arista, lo que hace no equivalentes a los ocho electrones de valencia. Además, en este caso se prediría que la molécula de agua es lineal, lo que no es cierto, en absoluto.

Siguiendo la notación de Linnett, la estructura correcta del agua podría escribirse así:



o bien,



pues representaba por una raya a un par de electrones de espín opuesto ( $\times \circ$  es lo mismo que  $-$ ), ya fuera de enlace o solitario.

b) HF.

Al existir en este caso un único enlace sencillo, las alternativas para el octeto del flúor son las de los incisos (a) y (d) de la figura 5.19.

Linnett prefirió esta última, la cual representó como



Aquí se indica que ambos cuartetos tienen una base del lado izquierdo del núcleo y un vértice del lado derecho.

c)  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Este caso es similar al del agua, pues los enlaces C—H con electrones apareados fuerzan a que los cuartetos de diferentes espines coincidan (Fig. 5.22).

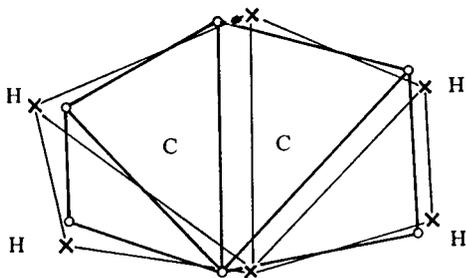
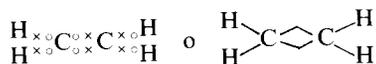


Figura 5.22 Estructura electrónica de los cuartetos coincidentes para el etileno.

Linnett usaría cualquiera de las representaciones siguientes:



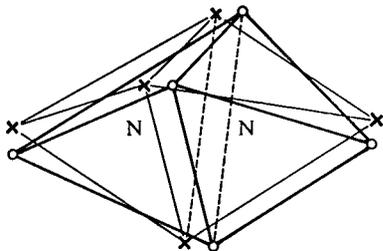
En la estructura de la derecha, Linnett introdujo la consideración de que un doble enlace poseía una cierta estructura angular, y en ello fundamentó parte de su análisis sobre la estabilidad de este tipo de compuestos.

d)  $N_2$ .

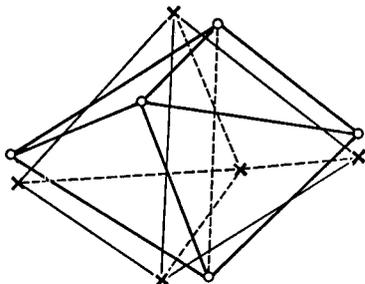
La única forma de completar los dos cuartetos para ambos nitrógenos es postular un triple enlace:



Se observa que cada cuarteto tiene su base en la zona del enlace. Existe la posibilidad de aparear a los electrones del triple enlace:



o de colocar los dos triángulos centrales no eclipsados:



**PROBLEMA 5.25** Diagrame las estructuras de Linnett para las moléculas a)  $F_2$ ; b)  $NH_3$ ; c)  $C_2H_2$ .

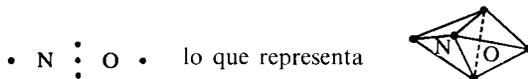
Hasta ahora, salvo la complicación geométrica introducida, el modelo de Linnett llega a los mismos resultados que los obtenidos por el octeto de valencia. Sin embargo, Linnett demuestra que, en otros casos, su modelo es el único satisfactorio para predecir ciertas propiedades, pues insiste en que la idea de aparear sistemáticamente a los electrones no siempre resulta conveniente.

En el óxido de nitrógeno,  $NO$ , encontramos una primera muestra de la mayor aplicabilidad del modelo de Linnett.

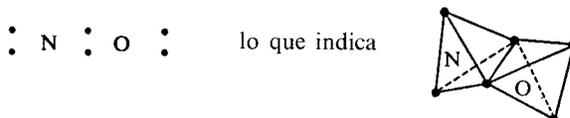
**Ejemplo 5.12** Analice la estructura del  $NO$  desde el modelo del doble cuarteto y evalúela, según el comportamiento real de la molécula.

**Solución** Dado que el nitrógeno contribuye con cinco y el oxígeno con seis, el número total de electrones de valencia es en este caso de 11.

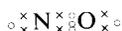
Supongamos que existen cinco electrones de un espín y seis del espín opuesto. Los cinco electrones del espín minoritario deben repartirse entre los dos átomos de tal forma que cada uno tenga un cuarteto completo. La única posibilidad es:



Por otra parte, para repartir los seis electrones de espín mayoritario, la alternativa también es única:



Representando como bolitas vacías a los primeros electrones y como cruces a los segundos, tenemos la siguiente estructura de doble cuarteto:



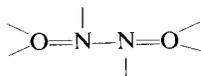
Finalmente, empleando una línea para cada par de espines adyacentes, obtenemos



de donde es claro que no todos los electrones están apareados.

Esta estructura sugiere un enlace con cinco electrones, lo cual parece correcto, pues la longitud de enlace (1.15 Å) y energía de enlace (677 kJ/mol) del NO resultan tener valores intermedios entre aquéllos de los dobles y triples enlaces<sup>8</sup>.

Se sabe, además, que el NO no tiende a dimerizarse. La estructura de Linnett para el dímero sería:



donde tendríamos un total de 10 electrones enlazantes, así que no habría una ganancia neta de electrones de enlace en el proceso de dimerización. Más aún, la estructura del dímero indica que los cuartetos de espines opuestos coinciden, mientras que en el monómero tenemos electrones no apareados.

Según Linnett, ello implica una reducción en la repulsión electrón-electrón en el monómero, y de allí su estabilidad frente a la dimerización.

Este es, de hecho, un ejemplo donde el apareamiento electrónico es contraproducente energéticamente.

**PROBLEMA 5.26** Obtenga la estructura de la molécula hipotética FO. ¿Cuál sería la carga formal sobre el átomo de flúor?

*Respuesta* CF = ±1/2.

<sup>8</sup> Para el N<sub>2</sub>, d<sub>N-N</sub> = 1.1 Å y D<sub>NN</sub> = 941 kJ/mol, y en el O<sub>2</sub>, d<sub>O-O</sub> = 1.21 Å y D<sub>OO</sub> = 493 kJ/mol.

Como se indicó al inicio de la sección 5.2, la teoría de Linnett logra explicar por qué algunas sustancias son paramagnéticas aún teniendo un número par de electrones en la molécula. Tal es el caso de la molécula de oxígeno, ya que en presencia de un campo magnético se comporta como lo indica el inciso (c) de la figura 5.13.

**Ejemplo 5.13** ¿Cómo explica la teoría de Linnett el paramagnetismo en O<sub>2</sub>?

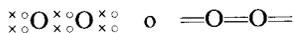
*Solución* Cada átomo de oxígeno cuenta con seis electrones de valencia, lo cual hace un total de 12 para la molécula.

a) Estructura diamagnética.

Aquí se tendrían seis electrones de cada espín. Cada grupo de seis tendría la distribución siguiente:



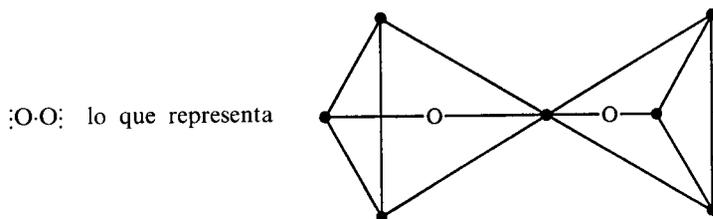
como en el caso del NO. Representando a los electrones de ambos espines, tendríamos:



lo que implica el apareamiento total.

b) Estructura paramagnética.

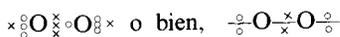
Invirtiendo el espín de un electrón alcanzamos una estructura con siete y cinco electrones de cada espín. Siete electrones pueden repartirse entre dos átomos logrando cuartetos completos sólo así:



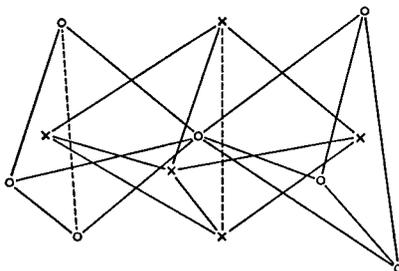
De igual forma, para cinco electrones, ya se vio en el NO que el arreglo debe ser:



Representando en conjunto ambos arreglos de espines tendríamos:



La estructura espacial sería la siguiente:



Puede observarse que en ambas estructuras se tiene un doble enlace. Sin embargo, Linnett atribuye la mayor estabilidad a la última, en vista de la mayor separación media de los electrones.

Actualmente se sabe que la molécula de  $O_2$  existe como diamagnética en un estado excitado, 94.5 kJ/mol por arriba del estado basal, que es paramagnético, con dos espines no apareados.

**PROBLEMA 5.27** Diagrame en el espacio la estructura de cuartetos del  $O_2$  diamagnético.

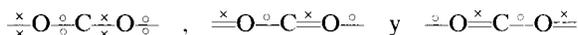
**PROBLEMA 5.28** ¿Puede existir la molécula de  $N_2$  paramagnética, con seis electrones de un espín, cuatro del otro y el mismo triple enlace que en el caso diamagnético?

*Respuesta* En  $\times N \times \times N \times$  un cuarteto no forma un tetraedro.

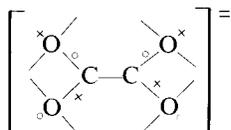
El modelo de resonancia de Linus Pauling (Sec. 4.5.2) se vio enriquecido con el empleo de nuevas estructuras resonantes, aquellas de Linnett que no corresponden a las obtenidas por la regla del octeto. Por ejemplo, para el  $CO_2$  tendríamos no sólo



como estructuras válidas, sino también a



**PROBLEMA 5.29** ¿Cree que la siguiente estructura resonante del ion oxalato  $C_2O_4^{2-}$  contribuiría sustancialmente al híbrido de resonancia?



¿Dónde estarían formalmente situadas las dos cargas negativas?

*Respuesta* Cada oxígeno tiene una carga formal de  $-1/2$ .

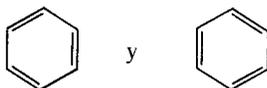
**PROBLEMA 5.30** ¿Son factibles las siguientes cuatro estructuras resonantes para el  $N_2O$ ?

- a)  $=N=N=O=$       b)  $-N \equiv N-O \equiv$   
 c)  $\overset{\times}{N} \overset{\circ}{=O} \overset{\times}{N} \overset{\circ}{=}$       d)  $\overset{\times}{N} \overset{\circ}{=O} \overset{\times}{N} \overset{\circ}{=}$

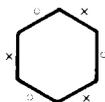
*Respuesta* Sí. Linnett indicó que c) era la que más contribuye al híbrido de resonancia.

**Ejemplo 5.14** Muestre una estructura de Linnett para el benceno.

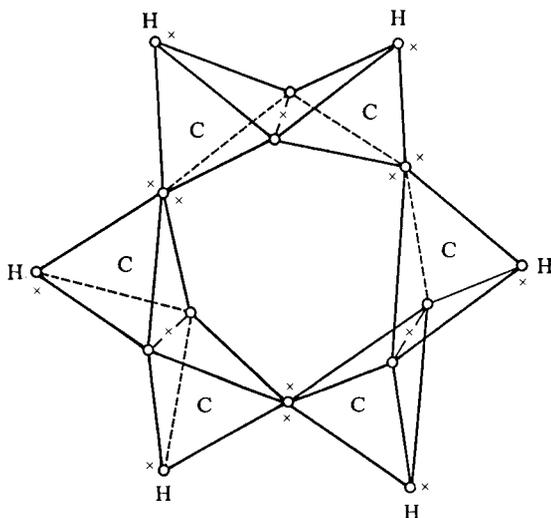
*Solución* Existe una estructura particularmente notable por tratarse de una intermedia entre las dos de Kekulé,



que es:



Escribiendo todos los átomos y electrones, tenemos la siguiente representación espacial, donde sólo se han trazado los tetraedros de los electrones de uno de los espines:



En esta estructura la carga formal de todos los átomos es cero y los enlaces C—C están formados por tres electrones, lo que es consistente con la distancia experimental de  $1.39 \text{ \AA}$  entre los átomos de carbono, que contrasta con el  $1.54 \text{ \AA}$  de un enlace sencillo (diamante) y el  $1.35 \text{ \AA}$  de uno doble (etileno).

PROBLEMA 5.31 ¿Existe una estructura similar a la del ejemplo anterior, pero para el naftaleno,  $C_8H_{10}$ ?

### 5.3 RESUMEN

Los complejos espectros atómicos y el desdoblamiento de líneas en presencia de un campo magnético, así como otras evidencias, condujeron a Pauli a plantear su principio de exclusión. Bastaban cuatro número cuánticos para caracterizar a cada uno de los electrones de los átomos.

Dos jóvenes científicos proponen que el cuarto número cuántico de Pauli se debe asignar a un movimiento intrínseco del electrón. En ese momento nace el término *espín electrónico*. Su aparición logra que se comprenda mejor el princi-

pio de construcción de Bohr y las ocupaciones de las subcapas atómicas, así como múltiples propiedades magnéticas de la materia.

En época más actual, la tendencia general a que los electrones se presenten en pares en los enlaces químicos, cada uno de ellos con diferente espín, llevó a la presentación de un modelo simple que permite predecir geometría molecular y polaridad: el modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia. Otro modelo reciente, el de doble cuarteto, considera no sólo la posibilidad de apareamiento, sino también el efecto de repulsión que existe aun entre electrones de espines opuestos.

## PROBLEMAS

- 1 Demuestre que, para el desdoblamiento normal de Zeeman, la ecuación (5-4) puede escribirse en función de longitudes de onda como

$$\Delta\lambda_0 = (93.37 \text{ m}^{-1}/\text{T})B\lambda^2$$

*Sugerencia:* Ya que  $\frac{d(1/\lambda)}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2}$  y que  $\Delta\lambda_0$  es muy pequeña si se la compara con  $\lambda$ ,

$\lambda$ , use la aproximación  $\Delta(1/\lambda) \simeq -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ .

- 2 Para el berilio, la transición  $2p \rightarrow 2s$  produce una línea a  $\lambda = 2349.33 \text{ \AA}$ , la cual se desdobra en un triplete normal con  $\Delta\lambda_0 = 0.05 \text{ \AA}$ . Calcule la magnitud del campo magnético aplicado.
- 3 Calcule la longitud de onda de las tres líneas de desdoblamiento de la línea roja del cadmio ( $\nu = 4.6566 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ) cuando este átomo se sitúa en un campo magnético de 0.8 T.
- 4 Calcule la intensidad de corriente, en amperios, producida por el movimiento orbital del electrón en la primera órbita del ion  $\text{U}^{91+}$ .
- 5 En una sustancia magnética, la magnetización  $M$  se define como el momento magnético total por unidad de volumen. Suponga que en  $1 \text{ m}^3$  de hidrógeno existen 45 moles de átomos de hidrógeno y que todos ellos tienen alineados en la misma dirección sus momentos magnéticos del espín [Ec. (5-26)].
- Calcule la magnetización de esta muestra hipotética de hidrógeno.
  - La magnetización de un material induce un campo magnético,  $B$ , de magnitud

$$B = \mu_0 M$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  es la llamada «permeabilidad del vacío». Calcule el campo magnético inducido por el hidrógeno referido anteriormente.

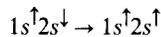
- 6 El hierro es un magneto permanente donde los átomos que lo componen tienen un cierto espín neto como resultado de la existencia de electrones no apareados.

- a) Si la densidad del hierro es  $\rho = 7.88 \text{ g/cm}^3 = 7.88 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  y su peso molecular es de 55.847 g/mol, calcule el número de átomos de hierro en  $1 \text{ m}^3$ .
- b) Cada átomo de hierro tiene cierto número  $N$  de electrones no apareados y cada uno de ellos contribuye al momento magnético en  $9.273 \times 10^{-24} \text{ A/m}^2$  (un magnetón de Bohr). Cuando todos y cada uno de los espines atómicos apuntaran en la misma dirección, el campo magnético inducido por la magnetización del hierro sería, como máximo, de 2.2 T. Calcule el número  $N$  de electrones desapareados por átomo de hierro (número de espines por átomo).

- 7 Cuando el helio se encuentra en la configuración excitada  $1s2s$  y pasa al estado basal  $1s^2$ , pueden emitirse dos diferentes fotones, cada uno asociado a las transiciones:

$$\begin{array}{l} 1s\uparrow 2s\uparrow \rightarrow 1s^2 \quad \bar{\nu} \\ 1s\uparrow 2s\downarrow \rightarrow 1s^2 \quad 166\,271.7 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Calcule, a partir de estos datos, la energía de inversión del espín



- 8 ¿Cuál será la geometría de las moléculas siguientes:

- |                       |                     |                    |
|-----------------------|---------------------|--------------------|
| a) $\text{HgBr}_2$    | e) $\text{SeCl}_2$  | i) $\text{XeO}_3$  |
| b) $\text{BO}_3^{3-}$ | f) $\text{IOF}_3$   | j) $\text{BF}_4^-$ |
| c) $\text{TiCl}_4$    | g) $\text{ClO}_2^-$ |                    |
| d) $\text{BrF}_5$     | h) $\text{WCl}_6$   |                    |

- 9 Hay una regla empírica propuesta por E. L. Muetterties que dice: «En una molécula con geometría de bipirámide triangular, el ligante más electronegativo ocupará la posición axial.» Así, en las siguientes moléculas es F, u otro halógeno, el que está presente en esta posición:  $\text{PF}_4\text{Cl}$ ,  $\text{R}_3\text{PF}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Justifique esta regla en términos del modelo RPECV.

- 10 Los ángulos reportados en el libro de Smith (véase Bibliografía de este capítulo) el enlace  $\text{ONO}$  son

$$\text{NFO}_2: 125^\circ \quad ; \quad \text{NClO}_2: 126^\circ$$

¿Están estos datos de acuerdo con las reglas de RPECV o constituyen una excepción?

- 11 Compare sus estimaciones usando el modelo RPECV con los resultados experimentales siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{SF}_2\text{O}: \quad \widehat{\text{FSF}} = 92.8^\circ \quad \widehat{\text{OSF}} = 106.8^\circ \\ \text{SF}_2\text{O}_2: \quad \widehat{\text{FSF}} = 92.8^\circ \quad \widehat{\text{OSO}} = 129.6^\circ \end{array}$$

- 12 El modelo de RPECV puede extenderse a compuestos con número de coordinación mayores de seis, empleando para ello el mismo criterio que se ha seguido hasta este momento. ¿Cuáles serían las geometrías más estables para las siguientes especies?:

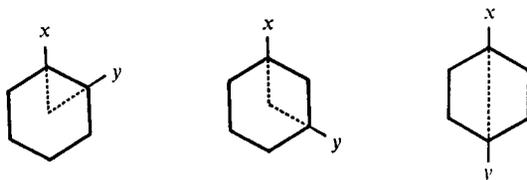
- $\text{AX}_7$
- $\text{AX}_6\text{L}$
- $\text{AX}_8$

- 13 Investigue en los libros de Fergusson y Gillespie (véase la Bibliografía de este capítulo) y dé ejemplos de especies que cumplan con las geometrías del problema anterior.

- 14 Se ha definido el número de repulsión electrostático (NRE) como una medida de la repulsión ejercida por los pares de electrones enlazantes, comparada con la de un par solitario, al que se le da el valor de la unidad. Algunos valores para los NRE se dan a continuación. Verifique si tienen alguna relación con las reglas del modelo de RPECV.

Elemento	NRE	
O	0.94	} Entrelazados a todos los elementos
S	0.94	
Cl	0.72	} Entrelazados a elementos del segundo periodo
F	0.63	
H	0.81	

- 15 Empleando el modelo RPECV, Gillespie ha podido explicar algunos aspectos estructurales de los compuestos deficientes de electrones ( $B_2H_6$ ), así como de los cúmulos metálicos ( $Mo_6Cl_8^{+4}$ ). Investigue en qué consiste dicha explicación.
- 16 Identifique alguna de las especies del problema 8 que presentan momento dipolar.
- 17 La adición vectorial de momentos dipolares grupales se puede realizar exitosamente en los derivados del benceno. Así, para los isómeros orto, meta, para



calcule el valor de  $\mu$  cuando:

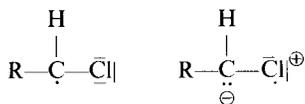
- a)  $X = Y = Cl$        $C-Cl = 1.55 D$   
 b)  $X = Cl, Y = NO_2$        $C-NO_2 = 3.8 D$

- 18 Diagrame la mayor cantidad de estructuras resonantes de Linnett para las siguientes especies:

- a)  $O_3$     b)  $FCN$     c) Radical alilo:  $CH_2=CH-CH_2$

- 19 Para Linnett, la carga formal de un átomo en una molécula se calcula de manera similar a la desarrollada en el capítulo 4, ecuación (4-17), pero se supone además que cada electrón de enlace aporta la mitad de su carga a los átomos enlazantes. De acuerdo con este modelo, calcule la carga formal de las especies del problema anterior.

- 20 Una manera de estabilizar radicales orgánicos es colocar átomos de S o Cl vecinos al C insaturado, explicándose este hecho por la presencia de las siguientes estructuras resonantes en las cuales no se cumple la regla del octeto:



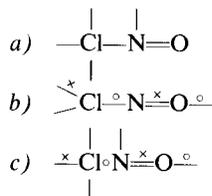
¿De qué forma el modelo del doble cuarteto justifica más apropiadamente esta observación?

- 21 Escriba cuatro estructuras resonantes para el  $NO_2$ .

22 A partir de los siguientes datos de distancia de enlace:

Molécula	$d_{N-Cl}$ (Å)	Molécula	$d_{N-O}$ (Å)
CINO	1.95	CINO	1.15
NHCl <sub>2</sub>	1.76	NO	1.15
NH <sub>2</sub> Cl	1.77	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.15
CINO <sub>2</sub>	1.79		

indique cuál de las siguientes estructuras del CINO contribuye más al híbrido de resonancia:



## BIBLIOGRAFIA

- Ayra, A. P., *Elementary Modern Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1976.
- Dahl, P., «The Valence-shell Electron-pair Repulsion Theory», *Chemistry*, 17 marzo 1973.
- Davies, M., *Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour*, Londres, Pergamon Press, 1965.
- Day, M. C., y Selbin, J., *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand Reinhold, 1969.
- Douglas, B. E., y McDaniel, D. H., *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Ma., Blaisdell, 1965.
- Drago, R., «A Criticism of the Valence-shell Electron-pair Repulsion Model as a Teaching Device», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 245.
- Eberlin, D., y Monroe, M., «A Different Approach to Hibridization and Geometric Structures of Simple Molecules and Ions», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 285.
- Exner, O., *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Stuttgart, Georg Thieme Publishers, 1975.
- Fergusson, J. E., *Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1974.
- Firestone, R. A., «Application of the Linnett Electronic Theory to Organic Chemistry», *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 2621.
- Gillespie, R. J., y Nyholm, R. S., «Inorganic Stereochemistry», *Quarter Rev.*, 1957, XI 4, 339.
- Gillespie, R. F., «The Valence-shell Electron-pair Repulsion (VSEPR) Theory of Directed Valency», *J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 295.
- «The Electron-pair Repulsion Model for Molecular Geometry», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 18.
- «A Defense of the Valence-shell Electron-pair Repulsion (VSEPR) Model», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 367.
- Goudsmith, S. A., «Fifty Years of Spin. It Might as Well be Spin», *Phys. Today*, junio 1976, 40.
- Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Hochstrasser, R. M., *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1964.

- Huheey, J. E.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
- Karplus, M.**, y **Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1971.
- Levy, J. B.**, «Electron-dot structures for O<sub>2</sub> and NO: Ignored gems from the work of J. W. Linnett», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 404.
- Lewis, G. N.**, *Valence*, Nueva York, Dover, 1966.
- Linnett, J. W.**, «A Modification of the Lewis-Langmuir Octet Rule», *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2643.
- Luder, W. F.**, *The Electron-Repulsion Theory of the Chemical Bond*, Nueva York, Reinhold Pu., 1967.
- Moody, G. J.**, y **Thomas, J. D. R.**, *Momentos dipolares en química inorgánica*, Madrid, Editorial Alhambra, 1974.
- Moore, C. E.**, «Atomic Energy Levels», *Circular of the National Bureau of Standards*, 1952, 467.
- Muetterties, E. L.**, y **Schumn, R. A.**, «Pentaco-ordination», *Quart. Rev.*, 1966, 20, 245.
- Palmer, W. G.**, *A History of the Concept of Valency*, Cambridge, Cambridge University Press, 1965.
- Pauli, W.**, «On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra», *Z. Physik*, 1925, 31, 765. (Traducción inglesa de D. ter Haar, *The Old Quantum Theory*, Oxford, Pergamon Press, 1967.)
- Pilar, F. L.**, *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.
- Serratos, F.**, «Linnett's Theory and the Thermal Stability of Heterosubstituted Acetylenes», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 402.
- Smith, D. W.**, «The Valence Bond Interpretation of Molecular Geometry», *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 106.
- Sutton, L. E.**, *Interatomic Distances*, Londres, The Chemical Society, 1958.
- Uhlenbeck, G. E.**, «Fifty Years of Spin. Personal Reminiscences», *Phys. Today*, junio 1976, 43.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw-Hill, 1934.