

VALENCIA Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Cartmell / Fowles

TERCERA EDICIÓN

EDITORIAL REVERTÉ

Valencia y estructura molecular

TERCERA EDICIÓN

E. CARTMELL, B. Sc., F. R. I. C.

Profesor de Química Inorgánica de la Universidad de Southampton

y

G. W. A. FOWLES, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C.

Profesor de Química Inorgánica de la Universidad de Reading



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Valency and Molecular Structure (Fourth Edition)

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., London

Copyright© Butterworths & Co. (Publishers) Ltd.

Edición en papel

© Editorial Reverté, S. A., 1979

ISBN: 978-84-291-7091-7

Edición ebook (PDF)

© Editorial Reverté, S. A., 2022

ISBN: 978-84-291-9169-1

Versión española por:

María Pilar Collados de Díaz

Profesora de Química Inorgánica de la
Universidad Central de Venezuela

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15, Local 8

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Prólogo a la cuarta edición

Las sucesivas ediciones de libros de texto para universitarios son cada vez más voluminosas. Es tanto lo sucedido en química desde que apareció hace veinte años la primera edición de este libro, que incita a ampliarlo, pero hemos resistido a la tentación y lo hemos escrito completamente nuevo. Se han eliminado algunos de los temas de las ediciones anteriores (como el capítulo sobre la teoría de Bohr); en cambio, se han ampliado otros (como las estructuras de los sólidos cristalinos). A este respecto, estamos agradecidos al Royal Institute of Chemistry por su autorización para incorporar el tema escrito por uno de nosotros para una monografía suya sobre química cristalina.

Se han revisado y ampliado los detalles de las estructuras aprovechando los mejores valores disponibles de longitudes y ángulos de enlace.

Donde quizá se aprecian mejor los progresos es en el capítulo dedicado a los compuestos complejos, en el que la exposición, por ejemplo, de compuestos con número de coordinación 5 y 7, ocupa considerablemente más espacio que en las ediciones anteriores. Mientras aquellas ediciones daban amplias referencias para todas las estructuras que se trataban, ya no resulta posible hacerlo en una obra de este tamaño y, por tanto, citamos con frecuencia las reseñas de artículos importantes de los cuales se pueden obtener las referencias a la obra anterior. No obstante, se dan —igual que antes— las referencias de los trabajos recientes.

Los cursos universitarios dedican ahora gran parte a los métodos espectroscópicos y, para que sirva de introducción, hemos incluido un capítulo sobre espectroscopía de compuestos complejos.

E.C.
G.W.A.F.

Índice analítico

Capítulo 1	Introducción histórica	1
	1.1 Electricidad y enlace químico	1
	1.2 El enlace Lewis-Langmuir por pares de electrones	3
	1.3 Teoría cuántica del enlace químico	7
	1.4 Bibliografía	8
Capítulo 2	Base experimental de la teoría cuántica	9
	2.1 Unidades de energía	9
	2.2 Radiación del cuerpo negro	11
	2.3 El efecto fotoeléctrico	14
	2.4 La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno	15
	2.5 Diagramas de niveles de energía	18
	2.6 Ampliación de la teoría de Bohr	20
Capítulo 3	3.1 Partículas y ondas	21
	3.2 La nueva teoría cuántica y el “principio de indeterminación”	22
	3.3 Ondas y ecuación de ondas	25
	3.4 La ecuación de ondas para los electrones	31
	3.5 Forma de operador de la ecuación de Schrödinger	33
Capítulo 4	El átomo de hidrógeno	35
	4.1 Introducción	35
	4.2 Coordenadas polares	35
	4.3 Soluciones aceptables. Los números cuánticos	37
	4.4 Las funciones radiales $R(r)$	38
	4.5 Funciones de distribución radial	39

4.6	Las funciones angulares $Y(\theta, \varphi)$	41
4.7	Orbitales, distribuciones de probabilidad y nubes de carga	43
4.8	Niveles de energía	45
Capítulo 5	Teoría cuántica y clasificación periódica	47
5.1	La ecuación de onda para los átomos con muchos electrones	47
5.2	Niveles de energía	48
5.3	Spin de electrón	50
5.4	El principio de exclusión	50
5.5	Energías de ionización	52
5.6	Principio de constitución y clasificación periódica	54
5.7	Serie de transición: los elementos "del bloque d "	56
Capítulo 6	Método del orbital molecular	61
6.1	Introducción	61
6.2	Relación entre orbitales atómicos y moleculares (método del átomo unido)	62
6.3	El método CLOA	65
6.4	Ion molécula de hidrógeno (H_2^+)	67
6.5	Moléculas diatómicas homonucleares	69
6.6	Moléculas diatómicas heteronucleares	76
6.7	Fuerza de enlace	80
6.8	Bibliografía	81
Capítulo 7	El método enlace-valencia	83
7.1	Introducción	83
7.2	El ion molécula de hidrógeno	84
7.3	La molécula de hidrógeno	88
7.4	Comparación de los métodos del orbital molecular y enlace-valencia	90
7.5	Moléculas diatómicas heteronucleares	92
7.6	Resonancia	93
7.7	Conceptos erróneos y reglas de resonancia	97
Capítulo 8	Valencia dirigida	101
8.1	Geometría de las moléculas formadas por los elementos del primer período	101
8.2	Criterio de máxima superposición	106
8.3	Moléculas poliatómicas. Descripciones por los métodos $E-V$ y OM	108

8.4	Orbitales no equivalentes	120
8.5	Orbitales moleculares π	121
8.6	Descripción del orbital equivalente	127
8.7	Energías de enlace	128
Capítulo 9	Enlaces iónico, metálico y de hidrógeno	131
9.1	Introducción	131
9.2	Enlaces iónicos	133
9.3	Energía reticular del cristal	134
9.4	Ciclo de Born-Haber	137
9.5	Radios iónicos	140
9.6	Estructuras iónicas	144
9.7	Electronegatividad	148
9.8	El enlace de hidrógeno	152
9.9	Enlaces metálicos	157
9.10	El enlace molecular o de van der Waals	160
9.11	Bibliografía	161
Capítulo 10	Estructuras de algunos compuestos inorgánicos sencillos	163
10.1	Longitudes de enlace	163
10.2	Longitudes de enlace calculadas	163
10.3	Estereoquímica de los compuestos formados por los elementos de los grupos principales	165
10.4	Litio y los metales alcalinos	166
10.5	El berilio y los metales alcalinotérreos	168
10.6	El boro y los elementos del grupo IIIB	172
10.7	El carbono y los elementos del grupo IVB	178
10.8	El nitrógeno y los elementos del grupo VB	186
10.9	El oxígeno y los elementos del grupo VIB	205
10.10	Flúor y los elementos del grupo VIIB	220
10.11	Compuestos de los gases nobles	234
10.12	El enlace en los compuestos de xenón	238
10.13	Bibliografía	241
Capítulo 11	Compuestos complejos	243
11.1	Introducción y nomenclatura	243
11.2	El enlace en los compuestos complejos	249
11.3	Espectros de absorción ⁹⁻¹¹	260
11.4	Susceptibilidad magnética ¹²	264
11.5	La estabilidad de los compuestos complejos ¹³	270
11.6	Complejos octaédricos distorsionados	273

11.7	Otros números de coordinación distintos de 6	278
11.8	Número de coordinación 2	279
11.9	Número de coordinación 3	284
11.10	Número de coordinación 4	286
11.11	Número de coordinación 5	297
11.12	Número de coordinación 7 ¹⁰	311
11.13	Número de coordinación 8 ⁷⁸	314
11.14	Números de coordinación 9, 10 y 12 ⁷⁴	319
11.15	Enlace metal-metal: compuestos conglomerados	320
11.16	Carbonilos	326
11.17	Complejos de ciclopentadieno	331
11.18	Complejos de alquenos y alquinos	336
11.19	Reactividad de los compuestos complejos: consideraciones sobre los orbitales ⁸	340
11.20	Estabilidad y reactividad de los complejos de coordinación cuatro; influencia "trans" y efecto "trans" ¹¹¹	346
11.21	Bibliografía	351

Capítulo 12	Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición	355
12.1	Introducción	355
12.2	Espectros electrónicos de los iones	356
12.3	Intensidad de las bandas <i>d-d</i>	359
12.4	Configuraciones de los iones libres (<i>dⁿ</i>)	360
12.5	Acoplamiento de spins electrónicos	362
12.6	Acoplamiento de momentos angulares orbitales	362
12.7	Multiplicidad de spin ($2s + 1$)	364
12.8	Relación entre términos y microestados de la configuración <i>p²</i>	366
12.9	Microestados y términos de una configuración <i>d²</i>	369
12.10	Términos de las configuraciones <i>dⁿ</i>	370
12.11	Acoplamiento de los momentos de spin y orbital	371
12.12	Iones libres: Energías de los térmicos	377
12.13	Espectros de iones complejos	379
12.14	Método del campo débil	380
12.15	Espectros de complejos <i>d²</i> octaédricos (por ejemplo [VL ₆] ³⁺): Método del campo débil	382
12.16	Diagramas de Orgel	383
12.17	Método del campo fuerte (para campos octaédricos)	385
12.18	Correlación entre los niveles de campo débil y campo fuerte	387

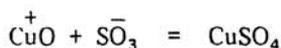
<i>Índice analítico</i>	XI
12.19 Otros diagramas de Tanabe-Sugano	393
12.20 Bibliografía	394
Capítulo 13 Moléculas con deficiencia de electrones	397
13.1 Introducción	397
13.2 La estructura y enlace del diborano	398
13.3 Las estructuras de los hidruros superiores de boro	403
13.4 La estructura de los borohidruros (tetrahidrob- ratos)	407
13.5 Alquilos metálicos	409
13.6 Bibliografía	415
Índice alfabético	417

Capítulo 1

Introducción histórica

1.1 Electricidad y enlace químico

La idea de que las fuerzas químicas son de naturaleza eléctrica se remonta a los comienzos del siglo XIX. En 1800, Nicholson y Carlisle descompusieron el agua en oxígeno e hidrógeno haciendo pasar una corriente eléctrica a través de ella, y en los cinco años siguientes se publicaron muchas más descomposiciones electrolíticas. Quizá el ejemplo más sobresaliente fue el de la separación del sodio y del potasio a partir de la sosa y potasa cáustica, respectivamente, por Sir Humphry Davy en 1807. Davy sugirió que las fuerzas que gobernaban las combinaciones químicas eran de naturaleza eléctrica, produciéndose por contacto la electrificación de las partículas que se combinan. Berzelius, en su Teoría dualística (1812), desarrolló también ideas electroquímicas. Supuso que cada átomo poseía dos polos eléctricos de signos opuestos, teniendo los átomos electropositivos el polo positivo en exceso y los electronegativos el polo negativo. La combinación de un elemento con el oxígeno podía producir un óxido básico (p. ej. CuO) con una polaridad residual positiva o un óxido ácido (p. ej. SO₃) con una polaridad residual negativa. Estos óxidos se podían combinar debido a la atracción de las cargas residuales opuestas, esto es

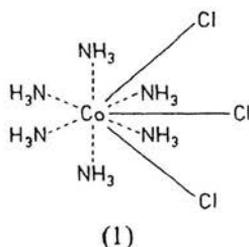


Sin embargo, cuando se aplicó esta teoría a la química orgánica, no se podía explicar el hecho de que la sustitución del cloro negativo por el hidrógeno positivo en muchas moléculas orgánicas produjese un cambio relativamente pequeño en las propiedades químicas (p. ej. en el CH₃—COOH y CCl₃—COOH), ni tampoco

explicaba las leyes de Faraday de la electrolisis.

Desde entonces, las teorías electroquímicas de la combinación química fueron abandonadas por mucho tiempo; los avances en la química orgánica teórica asociados a los nombres de Laurent, Gerhardt, Frankland, Williamson y Kekulé no están especialmente ligados a la naturaleza eléctrica de las fuerzas de combinación de las moléculas. Sin embargo, Helmholtz se basó en la teoría eléctrica cuando en 1881, en el discurso de la Faraday, dijo: "...las fuerzas químicas más intensas son de origen eléctrico. Los átomos están unidos a sus cargas eléctricas, y las cargas eléctricas opuestas se unen entre sí".

Arrhenius, en 1884 y 1887, publicó una teoría de la "disociación electrolítica", en la que proponía la idea de que las sales (p. ej. cloruro sódico) en solución acuosa diluida, se disociaban en iones positivos (sodio) y iones negativos (cloruro). Werner (1891) utilizó esta teoría de los átomos fácilmente disociados o "ionizables" cuando discutió la constitución de compuestos del tipo $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ como valencias "principales" y "secundarias". Estas últimas se ejercían en la coordinación de muchos átomos, moléculas o radicales con el átomo metálico central en una "esfera interna de combinación" y las principales representaban la unión de átomos ionizables de grupos en una "esfera externa de combinación". Así, Werner representaba el $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ como en la fórmula (1)



donde las líneas de puntos representan los enlaces "secundarios" y las líneas continuas la unión de los átomos ionizables. Posteriormente, la teoría de Werner fue de gran importancia en el estudio de la isomería de los compuestos inorgánicos y en otros aspectos.

La declaración de J. J. Thomson (1897) de que el electrón cargado negativamente era un constituyente de todos los átomos, y sus medidas de la relación carga a masa del electrón, dieron un nuevo empuje a las teorías electroquímicas. Él creía que las propiedades químicas de los elementos dependían en alguna manera de la disposición de sus electrones, y sugirió que los átomos electropositivos eran los que podían alcanzar un estado electrónico estable por pérdida de uno o dos electrones, mientras que los electronegativos alcanzaban un estado estable por ganancia de uno o más electrones.

Sir William Ramsay, en su discurso presidencial de la Sociedad Química de Londres, en 1908, señaló el papel del electrón en la valencia. Así, éste dijo:

“...ellos (los electrones) sirven como “lazo de unión” entre átomo y átomo”. Sugirió también que en moléculas tales como el NaCl y Cl₂, el electrón podía formar una especie de “cojín” entre los dos átomos. Ramsay y otros químicos de su época, creían que el máximo número de electrones implicado en la formación de un compuesto era de ocho; así, el nitrógeno, con cinco electrones disponibles, podía adquirir tres más, combinándose con tres átomos de hidrógeno para formar el amoníaco, NH₃, mientras que el NH₄ sólo se podía obtener por separación de un electrón y formando un ion NH₄⁺ positivamente cargado.

Abegg (1904) postuló que los elementos tenían dos tipos de valencia, una “normal” y una “contravalencia”. Estas valencias eran de polaridad opuesta, y la suma total de las dos era siempre ocho. J. Newton Friend (1908) distinguía tres tipos de valencia —positiva, negativa y residual— definiendo la valencia negativa de un átomo como el número de electrones con el que podía combinarse, y la positiva como el número de electrones que podía perder el átomo. En vista de los últimos descubrimientos, su uso del término “valencia residual” es de gran interés a la vista de los últimos avances; para él un elemento ejercía su valencia residual cuando simultáneamente recibía y compartía un electrón. La molécula de hidrógeno se representaba como H ⇌ H, y las flechas indicaban las direcciones en que los electrones eran transferidos.

Después, en 1914, J. J. Thomson hizo otra contribución importante a la teoría de la valencia. Señaló la diferencia entre moléculas polares (p. ej. NaCl) y no polares (la mayoría de las sustancias orgánicas) y observó que la valencia electropositiva de un elemento era igual al número de electrones que se podían separar fácilmente de él, mientras que la valencia negativa era la diferencia entre ocho y la valencia positiva.

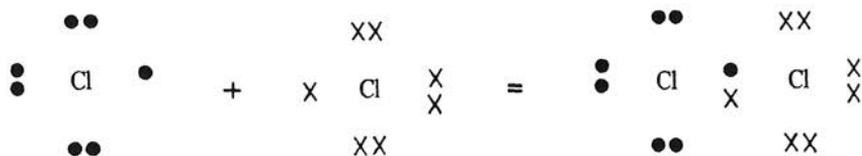
1.2 El enlace Lewis-Langmuir por pares de electrones

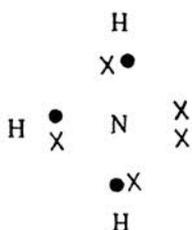
El desarrollo de la teoría del átomo nuclear de Rutherford y los estudios de Bohr sobre la estructura del átomo de hidrógeno abrieron el camino para una más amplia “teoría electrónica de la valencia”. Las bases de esta moderna teoría parten de dos publicaciones independientes: la de W. Kossel y la de G. N. Lewis, realizadas en 1916. Kossel, que estaba interesado principalmente en las moléculas polares (ionizables), señaló que en el sistema periódico un gas noble separa siempre un metal alcalino de un halógeno y que la formación de un ion negativo del átomo de halógeno y de un ion positivo del átomo del metal alcalino da a cada uno de estos átomos estructura de gas noble. Los gases nobles se suponía que tenían una configuración especialmente estable de ocho electrones en la capa más externa (dos en el caso del helio). En esa época no se conocía ningún compuesto de estos elementos; de ahí, que hasta hace muy poco tiempo se les llamaba comúnmente gases “inertes”. Actualmente se han preparado muchos compuestos de xenón y kriptón, pero parece poco probable que se puedan formar compuestos

estables de helio, neón y argón, y estos elementos aún pueden muy bien ser llamados gases inertes. En base a este punto de vista, en un compuesto tal como el NaCl, los iones son estables y se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas, formando lo que se llama un enlace o unión "electrovalente". La electrovalencia del ion se define como el número de cargas unidad que posee; así, el magnesio tiene una valencia electropositiva de dos, mientras que el cloro tiene una valencia electronegativa de uno. En el capítulo 9 discutiremos con algún detalle la formación y propiedades de los enlaces electrovalentes (actualmente conocidos corrientemente como iónicos).

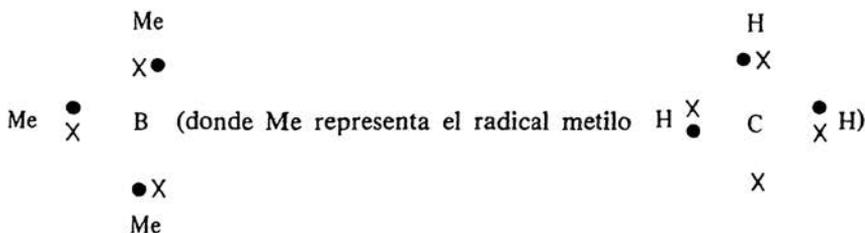
Lewis discutía la estructura atómica en base a un "corazón" cargado positivamente (es decir, el núcleo más los electrones "internos") y una capa más externa que podía contener hasta ocho electrones. Suponía que los electrones externos estaban colocados en los vértices de un cubo rodeando el corazón; así, el electrón solitario de la capa externa del sodio ocuparía un vértice del cubo, mientras que en la capa externa de un gas inerte los ocho vértices del cubo estarían ocupados por electrones. Este octeto de electrones representaba una disposición electrónica especialmente estable, y Lewis sugirió que cuando dos átomos se unían por medio de enlaces químicos, alcanzaban este octeto estable de electrones en sus capas externas. Los átomos tales como el sodio y el cloro, podían conseguir este octeto externo por transferencia de un electrón desde el sodio al cloro, formando iones Na^+ y Cl^- , respectivamente. Esencialmente, era éste el mecanismo propuesto por Kossel, pero Lewis propuso un segundo mecanismo para explicar la formación de las moléculas no polares. Aquí no había transferencia de electrones de un átomo a otro (y, por tanto, no había formación de iones), y el enlace resultaba de la compartición de un par de electrones, contribuyendo cada átomo con un electrón al par de enlace.

Estas teorías fueron muy extendidas por Langmuir (1919), aunque abandonó la idea de la disposición cúbica estacionaria de los electrones externos e introdujo el término "enlace covalente" para describir el enlace o unión por "electrones apareados" de Lewis. Podemos aplicar la teoría de Lewis-Langmuir, considerando la molécula de cloro, Cl_2 . El cloro, con la configuración electrónica $(\text{Ne})3s^23p^5$ (usando la notación moderna introducida en el capítulo 5), tiene una configuración próxima a la del gas inerte argón, $(\text{Ne})3s^23p^6$, y la formación de la molécula diatómica del cloro estable, Cl_2 , resulta de la compartición de electrones por los dos átomos de cloro. Si representamos por puntos los electrones externos de un átomo de cloro y los del otro por cruces, podemos escribir:





emparejando cada átomo de hidrógeno su electrón con un electrón del nitrógeno para formar tres enlaces por compartición de electrones; los dos electrones externos del átomo de nitrógeno que no se usan, forman lo que se llama un “par no compartido”. Sin embargo, en el trimetilboro,



como se muestra arriba, hay solamente seis electrones alrededor del átomo de boro, ya que él mismo solamente tiene tres electrones externos, que usa para formar tres enlaces por compartición de electrones con los átomos de carbono de los tres grupos metilo. Se puede formar entonces un compuesto $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$. En esta operación, el átomo de nitrógeno es el “dador” y el de boro el “aceptor”; la flecha indica la relación dador \rightarrow aceptor. Hay que señalar que la “cesión” es un caso especial de “compartición” y que no tiene lugar ninguna transferencia de electrones; sin embargo, el átomo de nitrógeno “pierde”, en efecto, un electrón (ahora comparte dos electrones que antes pertenecían completamente a él), y el de boro “gana”, por así decirlo, un electrón. La formación de este tipo de enlace implica desplazamiento de carga, produciéndose en la molécula lo que se llama un “dipolo” eléctrico. En el capítulo 11 nos referiremos de nuevo a este término. En el $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$, el nitrógeno adquiere una carga positiva “formal” y el boro una carga negativa “formal”. Fuera de este desplazamiento de cargas, una vez formado el enlace, no difiere en forma alguna del enlace covalente de la teoría de Lewis-Langmuir.

El enlace covalente o por compartición de electrones de Lewis-Langmuir se conoce usualmente por enlace homopolar, mientras que la transferencia completa de electrones que se produce en la formación de un ion (p. ej. Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) da lugar por la atracción de cargas opuestas al enlace electrovalente, iónico o hetero-

polar. El enlace formado por el mecanismo de Perkins se llamaba originalmente enlace "coordinado", pero también se han usado los términos de enlace "dador" o "dativo". La formación de cargas formales sobre los átomos unidos de esta forma queda destacada con el término enlace "semipolar", que implica que el enlace tiene algo de carácter de unión polar (es decir, iónico); un término introducido por Palmer (1944) —el enlace coiónico— indica también que el enlace tiene las características del enlace covalente y el iónico. El enlace covalente se puede representar por dos puntos, Cl:Cl, o más corrientemente por una raya, Cl—Cl, y el coordinado, como vimos en el ejemplo $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BMe}_3$, por una flecha sencilla, que indica la dirección del desplazamiento de la carga electrónica.

Un método intermedio es escribir $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}} \rightarrow \overset{-}{\text{B}}\text{Me}_3$, donde los signos + y — se usan para indicar las cargas formales. Los distintos nombres que hemos dado antes, se prestan a veces a confusión entre los principiantes; por eso, para mayor claridad, vamos a reunirlos como sigue:

Polar = Heteropolar = Iónico = Electrovalente

No polar = Homopolar = Covalente

Semipolar = Coordinado = Dativo = Coiónico = Dador-aceptor

1.3 Teoría cuántica del enlace químico

La teoría moderna del enlace covalente con la que estamos primordialmente interesados en este libro, se inició a principios de siglo, al reconocerse que las leyes de la física clásica no se aplicaban a la radiación. La teoría cuántica de la radiación fue desarrollada por M. Planck (1900) para explicar la forma en que la radiación de un "cuerpo negro" variaba con la longitud de onda (véase página 11). Su concepto de corpúsculos o "cuantos" de energía radiante fue aplicado por A. Einstein (1905) para explicar el efecto fotoeléctrico (pág. 14) y por N. Bohr (1913) para explicar el espectro del átomo de hidrógeno (pág. 15).

L. de Broglie (1924), estableció la relación entre la radiación descrita en términos clásicos por la teoría ondulatoria y los cuantos de energía; relacionó la longitud de onda (λ), característica de una teoría ondulatoria, con el momento ($p = m \cdot v$), característico de una teoría corpuscular. La relación de de Broglie:

$$\lambda = h/p = h/mv$$

tuvo su comprobación experimental con el descubrimiento de la difracción de electrones en 1927. Veremos que la constante fundamental h , constante de Planck, está implicada en la teoría de fenómenos tan diferentes como la radiación del cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico, el espectro del átomo de hidrógeno y la relación de L. de Broglie.

Las implicaciones de una teoría ondulatoria de los electrones fueron investigadas independientemente por W. Heisenberg (1925), E. Schrödinger (1926) y P. Dirac (1928). Ellos desarrollaron las teorías de la mecánica cuántica para el comportamiento del electrón en los átomos y H. Heitler y F. London aplicaron sus métodos a los electrones en las moléculas, calculando aproximadamente, por primera vez, la fuerza del enlace de un par de electrones en la molécula de hidrógeno. Su método, llamado método enlace-valencia, fue desarrollado por L. Pauling y J. C. Slater, mientras que al mismo tiempo (1927) Ø. Burrau, R. S. Mulliken y J. E. Lennard-Jones estaban desarrollando el método complementario para tratar problemas de valencia que se conoce como método "orbital-molecular".

El descubrimiento de la difracción de rayos X por los cristales (M. von Laue, W. Friedrich y P. Knipping, 1912) y el subsiguiente desarrollo de la determinación de estructuras cristalinas, por W. H. y W. L. Bragg, condujo a una teoría muy satisfactoria del enlace en compuestos electrovalentes (iónicos), en base a interacciones electrostáticas entre iones cargados.

En realidad, el "enlace químico" es raramente covalente puro o iónico puro. Por eso, la teoría mecánica-cuántica detallada del enlace covalente, toma en cuenta el "carácter iónico" parcial del enlace, y el tratamiento electrostático más simple del enlace iónico falla, cuando el enlace tiene "carácter covalente". La teoría cuántica de los electrones en las moléculas nos da un método para calcular la distribución de carga en cualquier sistema, las energías de los electrones y las longitudes, ángulos y energías de disociación de los enlaces. Los cálculos que hay que realizar, incluso para una molécula diatómica tan sencilla como el H_2 , son de una gran complejidad y sólo en los últimos años, con el desarrollo de las grandes computadoras, se han podido realizar los cálculos para moléculas más complicadas.

1.4 Bibliografía

1. Newton Friend, J., *The Theory of Valency*, Longmans, London (1909).
2. Partington, J. R., *A Short History of Chemistry*. Macmillan, London (1939).
3. Berry, A. J., *Modern Chemistry — Some Sketches of its Historical Development*, Cambridge University Press. London (1946)

Capítulo 2

Base experimental de la teoría cuántica

2.1 Unidades de energía

El sistema internacional de unidades (SI) expresa magnitudes físicas fundamentales tales como la masa, tiempo, temperatura termodinámica y cantidad de sustancia, en base a las unidades metro (m), kilogramo (kg), segundo (s), grado kelvin (K) y mol (mol), respectivamente.

La energía se expresa en joules (J). Muchos químicos se han educado en el sistema C.G.S. y se han acostumbrado a expresar la energía en calorías o kilocalorías, que no son unidades SI. En muchos libros de referencia se tabulan también las energías en calorías. El factor de conversión apropiado es:

$$1 \text{ caloría "termoquímica"} = 4,184 \text{ J}$$

Las energías de los electrones en los átomos se pueden expresar muy convenientemente en electrovolts (eV); siendo 1 eV, la energía que adquiere un electrón cuando se acelera con una diferencia de potencial de un volt:

$$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$$

En la teoría de la radiación, la longitud de onda λ y la frecuencia ν están relacionadas por

$$\nu = c/\lambda$$

donde c es la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío ($c = 2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$); la unidad de frecuencia, ν , se llama hertz (Hz). En espectroscopía se usa frecuentemente el número de ondas, $\bar{\nu}$, que está relacionado con la longitud de onda por, $\nu = 1/\lambda$, y su unidad es el inverso del metro, m^{-1} ; los químicos, encuentran más conveniente en la práctica, usar el inverso del centímetro, cm^{-1} . El número de ondas, $\bar{\nu}$, está relacionado con la frecuencia, ν , por:

$$c \text{ (m s}^{-1}\text{)} \times \bar{\nu} \text{ (m}^{-1}\text{)} = \nu \text{ (Hz)}$$

Podemos usar ahora la expresión de Planck para el cuanto de energía (véase página 13), $E = h\nu = hc\bar{\nu}$ y expresar la energía en unidades de número de ondas, aplicando $h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$ y $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ en esta expresión, con lo que tenemos:

$$E \text{ (J)} = 19,863 \times 10^{-26} \bar{\nu} \text{ (m}^{-1}\text{)}$$

Estos valores se refieren a los átomos sencillos, pero corrientemente los químicos se refieren a los cambios de energía por mol de sustancia, siendo 1 mol la cantidad de sustancia que contiene tantas partículas elementales (electrones, átomos, moléculas, etc.) como átomos hay en 0,012 kg de carbono-12. Este número es el número de Avogadro, N

$$N = 6,0225 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}$$

La relación entre energía y número de ondas se hace ahora:

$$E \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 19,863 \times 10^{-26} \times 6,0225 \times 10^{23} \bar{\nu} \text{ (m}^{-1}\text{)} = 0,1196 \bar{\nu}$$

y

$$E \text{ (eV)} = 1,6021 \times 10^{-19} \times 6,0225 \times 10^{23} = 9,649 \times 10^4 E \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

Como ejemplo de estas interconversiones terminaremos este capítulo con los valores numéricos de las energías correspondientes a las radiaciones de las regiones infrarroja, visible y ultravioleta del espectro electromagnético. [Las longitudes de onda de estas regiones se citan convenientemente en unidades ångstrom (\AA), donde $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, o en nanómetros (nm) donde $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.]

Longitud de onda en Å	Número de ondas cm ⁻¹	Energía kJ mol ⁻¹	Energía eV átomo ⁻¹
10 000 (infrarrojo)	10 ⁴	119,63	1,2398
5 000 (visible)	2 × 10 ⁴	239,26	2,4796
2 000 (ultravioleta)	5 × 10 ⁴	598,14	6,1990

Las longitudes de enlace de las moléculas, se citan ahora en picómetros (pm), siendo 1 pm = 10⁻¹² m. Una longitud de enlace de, por ejemplo, 1,54 Å de la literatura anterior, se citará ahora como 154 pm.

2.2 Radiación del cuerpo negro

La velocidad de emisión de energía por una superficie caliente depende de la temperatura, la naturaleza y el área; una superficie rugosa radia más energía por segundo que una superficie pulida de la misma área y temperatura. Cuanto más negra es la superficie, mayor es la radiación, de tal manera que la radiación máxima a una temperatura dada es la que procede de una superficie "perfectamente negra". Por eso sólo se podrá estudiar la dependencia entre la energía radiante y la temperatura si se dispone de tal superficie radiante. La radiación se llama entonces "radiación del cuerpo negro" y aunque es imposible tener una superficie "perfectamente negra", se puede obtener experimentalmente una radiación con características muy próximas a las que se podría esperar de tal superficie a partir de una pequeña abertura en la pared de un horno que se mantiene a temperatura constante. Si la radiación de tal fuente se dispersa con un sistema de prismas y se hace llegar a un detector de energía muy sensible, tal como un par termoelectrónico, se puede estudiar la distribución de energía entre las diferentes longitudes de onda. Las experiencias clásicas en este campo fueron las realizadas por Lummer y Pringsheim a fines del siglo XIX. En la figura 2.1 tenemos un resultado típico; en ella E_λ es la energía radiante emitida por unidad de longitud de onda, por unidad de área y segundo y, por tanto, $E_\lambda d\lambda$ medirá la energía radiada, entre las longitudes de onda λ y $\lambda + d\lambda$. Como veremos, para longitudes de onda muy altas o muy bajas, solamente se radia una pequeña cantidad de la energía total y la curva presenta un máximo.

Se han hecho dos intentos importantes para explicar estos resultados. Usando los métodos de la termodinámica clásica, Wien deduce la expresión siguiente:

$$E_\lambda d\lambda = c_1 \lambda^{-5} \exp\{-c_2/\lambda T\} d\lambda \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda, T la temperatura absoluta y c_1 y c_2 son constantes. Al aumentar λ , E pasa por un valor máximo, y con unos valores adecua-

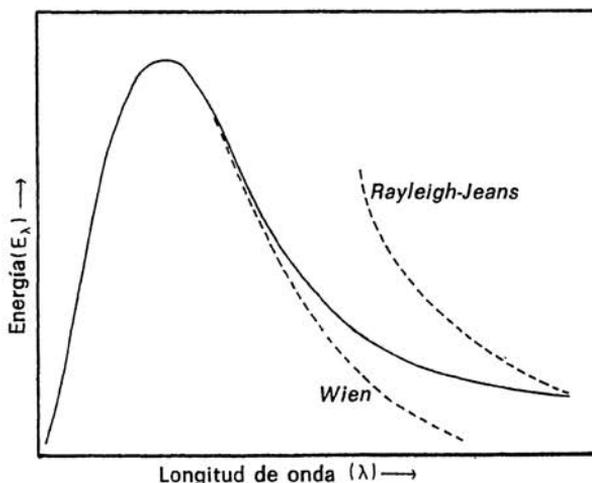


FIG. 2.1 Curvas de distribución de la radiación del cuerpo negro.

dos para las constantes c_1 y c_2 los resultados obtenidos a partir de esta fórmula están de acuerdo con los experimentales para valores pequeños de λT . Sin embargo, para longitudes de onda elevadas, en la región infrarroja del espectro, la concordancia no es satisfactoria. En la figura 2.1 podemos comparar los resultados calculados por Wien, curva de puntos, con los experimentales, representados por la línea continua.

Rayleigh y Jeans trataron el problema desde un punto de vista diferente. Estudiaron el número de "modos de vibración" de las ondas electromagnéticas en un recinto y supusieron que la energía total se repartía por igual entre estos modos. Esto dio la relación

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{T}{\lambda^4} d\lambda \quad (2.2)$$

Se obtienen resultados concordantes con los experimentales para longitudes de onda largas donde la ecuación de Wien da resultados bajos, pero no da buenos resultados para las longitudes de onda cortas. De la ecuación (2.2) se deduce que E_{λ} aumenta cuando λ disminuye; por tanto, la mayor parte de la energía radiante será emitida a longitudes de onda cortas. Ahora bien, estos métodos usan correctamente los procedimientos y técnicas de la termodinámica y mecánica clásica hace tiempo aceptados; entonces, si los resultados obtenidos no están de acuerdo con las observaciones experimentales, la suposición fundamental debe ser falsa. El gran éxito de Max Planck fue la formulación de nuevas hipótesis.

Comenzó el estudio de este problema deduciendo una ecuación puramente empírica que se ajustara a los resultados experimentales. Esta ecuación fue:

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1} d\lambda \quad (2.3)$$

Se puede observar que la ecuación (2.3) se transforma en la ecuación de Wien (ecuación 2.1) para valores pequeños del producto λT y en la de Rayleigh-Jeans (ecuación 2.2) para valores grandes de λT . Para valores pequeños de λT la función exponencial $e(c_2/\lambda T)$ es mucho mayor que uno; el denominador de la ecuación (2.3) se reduce entonces a $e(c_2/\lambda T)$, y tenemos así la ecuación (2.1). Además, desarrollando la función exponencial

$$\exp(c_2/\lambda T) = 1 + \frac{c_2}{\lambda T} + \frac{1}{2} \left(\frac{c_2}{\lambda T} \right)^2 + \dots$$

para valores grandes de λT , solamente los dos primeros términos son apreciables y la ecuación (2.3) se reduce a la (2.2). Planck demostró que cualquier teoría que conduzca a la ecuación (2.3) tendrá que relacionar la energía E con la frecuencia ν de la radiación por la ecuación $E = h\nu$, donde h es una constante. (En general, nosotros nos referiremos más a las frecuencias que a las longitudes de onda; ambas están relacionadas por $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de propagación.)

Esta relación marca una completa ruptura con la teoría clásica. El método de Rayleigh-Jeans supone que los osciladores eléctricos asociados con la radiación electromagnética pueden tener cualquier valor de energía entre cero e infinito. La hipótesis de Planck establece que la energía de estos osciladores no puede variar de una manera continua; ellos pueden tener cantidades definidas de energía, los llamados "cuantos": $0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$, donde ν es la frecuencia, n un número entero y h una constante universal conocida como constante de Planck. Las variaciones de energía en el sistema oscilante sólo pueden tener lugar en cantidades discretas, uno o más cuantos. Si se hace esta suposición, las constantes c_1 y c_2 en la ecuación empírica (2.3) se pueden expresar en función de constantes fundamentales, y la ecuación se transforma en:

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} d\lambda \quad (2.4)$$

donde c es la velocidad de la luz y k la constante de Boltzmann ($k = R/N$, siendo R la constante de los gases y N el número de Avogadro). Con los resultados

de las medidas de la energía radiante y la ecuación (2.4), Planck encontró un valor de $h = 6,61 \times 10^{-34}$ Js. El valor moderno es $h = 6,62554 \times 10^{-34}$ Js.

2.3 El efecto fotoeléctrico

Cuando la luz incide sobre una superficie metálica se puede producir una emisión de electrones. En algunos casos (por ejemplo, en los metales alcalinos) la luz de la región visible del espectro puede producir la emisión de los llamados "fotoelectrones", pero en la mayoría de los metales hay que utilizar la luz ultravioleta para producir este efecto; para cada metal hay una frecuencia crítica ν_0 , por debajo de la cual no se produce la emisión de fotoelectrones. Experimentalmente se comprueba que:

- la energía de los fotoelectrones es independiente de la intensidad, pero proporcional a la frecuencia de la radiación incidente, y
- el número de fotoelectrones emitidos por segundo es proporcional a la intensidad de la radiación incidente.

La figura 2.2 muestra cómo varía la energía máxima de los fotoelectrones con la frecuencia de la radiación incidente. Los resultados se pueden expresar por la ecuación

$$\text{energía máxima} = \frac{1}{2}mv^2 = \text{constante} (\nu - \nu_0) \quad (2.5)$$

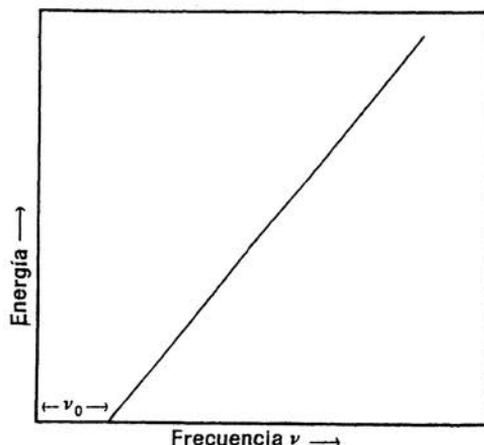


FIG. 2.2 Variación de la energía máxima de los fotoelectrones con la frecuencia de la radiación incidente.

donde m es la masa del electrón y v su velocidad. Sin embargo, esta relación no se puede deducir de la teoría electromagnética clásica, pues, según ésta, la energía de los fotoelectrones variará con la intensidad, pero será independiente de la frecuencia. Por tanto, aquí tenemos otro ejemplo en que falla la teoría clásica de la radiación.

Einstein, en 1905, demostró que se podían resolver estas dificultades si se aplicaban los postulados de la teoría cuántica de Planck al efecto fotoeléctrico. En vez de considerar la luz incidente como una radiación de frecuencia ν , él la consideró como una corriente de corpúsculos, ahora llamados fotones, cada uno de los cuales posee una energía $h\nu$, siendo h la constante de Planck. Cada uno de estos fotones cede su energía a el electrón del metal y parte de la energía se utiliza precisamente en arrancar un electrón de la superficie del metal. La energía restante aparece como energía cinética del fotoelectrón. Así:

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.6)$$

W es la llamada "función de trabajo"; representa la energía necesaria para arrancar el electrón de la superficie del metal. Comparando la ecuación (2.6) con la (2.5), que representa los resultados experimentales, podemos escribir:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h(\nu - \nu_0) \quad (2.7)$$

El valor de h obtenido a partir de las experiencias de Millikan (1917) sobre el efecto fotoeléctrico, $6,56 \times 10^{-34}$ J s, está de acuerdo con el obtenido a partir de medidas de radiación.

2.4 La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno

La teoría cuántica fue completamente aceptada cuando Niels Bohr desarrolló su teoría para explicar algunas relaciones empíricas bien conocidas entre las frecuencias de las líneas del espectro de hidrógeno. Cuando se hace pasar una descarga eléctrica a través de un tubo con hidrógeno enrarecido, hay emisión de luz y se ha observado que su espectro consiste en líneas bien marcadas. Se pueden ver cuatro a simple vista y muchas más pueden registrarse fotográficamente. La figura 2.3 representa las líneas que aparecen cuando se mira por el ocular del espectroscopio. (Obsérvese que la escala horizontal de frecuencias no es lineal; la dispersión del aparato aumenta al crecer la frecuencia.) Balmer, en 1885, observó que las longitudes de onda de muchas de estas líneas venían dadas por una fórmula empírica sencilla:

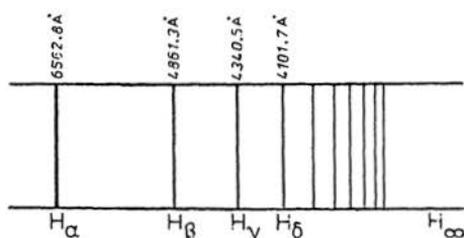


FIG. 2.3 Espectro del átomo de hidrógeno en la región visible.

$$\lambda = \frac{bn^2}{n^2 - 4} \quad (2.8)$$

donde b es una constante numérica y n un número entero, por ejemplo, 3, 4, 5, ... etcétera. Teniendo en cuenta la relación $\nu = c/\lambda$ se puede transformar esta ecuación en la siguiente:

$$\nu = \frac{c(n^2 - 4)}{bn^2} = Rc \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right\}$$

en la que c es la velocidad de la luz y R es la llamada constante de Rydberg, igual a $4/b$. Trabajos posteriores mostraron que las frecuencias de todas las líneas del espectro del hidrógeno podían expresarse por una ecuación general.

$$\nu = Rc \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\} \quad (2.9)$$

Cuando $n_1 = 2$ y $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ se obtienen las líneas de la serie de Balmer; se pueden obtener otras series dando a n_1 otros valores fijos, tales como 1, 3 ó 4, y a n_2 los valores $(n_1 + 1)$, $(n_1 + 2)$, $(n_1 + 3)$, ... etc.

Ahora bien, al aplicar la teoría electromagnética clásica al problema de la estructura del átomo de hidrógeno, tropezamos con una dificultad fundamental. La teoría de la estructura atómica de Rutherford había postulado un pequeño núcleo cargado positivamente, que contenía la mayor parte de la masa del átomo, rodeado por electrones. Un modelo mecánico simple de este sistema es el de los electrones que se mueven en órbitas alrededor del núcleo, como los planetas giran alrededor del Sol en el sistema solar. Los electrones cargados negativamente están sujetos a sus órbitas por la atracción electrostática del núcleo cargado positivamente. Esta atracción varía inversamente al cuadrado de la distancia de la

misma manera que la fuerza de la gravedad varía en el caso del sistema solar; por eso se aplicó al movimiento del electrón en el átomo la teoría matemática desarrollada por Kepler y Newton para el movimiento de los cuerpos celestes.

Sin embargo, surge la dificultad siguiente. La teoría electromagnética clásica establece que una carga eléctrica acelerada debe radiar energía; por tanto, un electrón que se mueve en una órbita alrededor del núcleo debe también radiar energía, y describir una espiral de radio decreciente hasta que finalmente desaparezca en el núcleo. Esta dificultad queda salvada por la teoría cuántica de la radiación.

La teoría cuántica de Planck introdujo dos importantes ideas:

- a) que los osciladores eléctricos pueden poseer solamente cantidades discretas de energía, y
- b) que solamente se emite radiación cuando el oscilador pasa de un estado cuantizado a otro de menor energía.

Bohr (1913) aplicó estas ideas al átomo de hidrógeno y postuló que el movimiento del electrón estaba restringido a un número discreto de órbitas circulares con el núcleo en el centro. Cuando un electrón se mueve en una de estas órbitas tiene una energía constante y solamente emite radiación cuando pasa a una órbita de menor energía. Bohr también aplicó la expresión de Planck que relaciona la frecuencia y la energía, para establecer que la frecuencia de la radiación emitida viene dada por:

$$\nu = (E_2 - E_1)/h$$

donde E_2 y E_1 son las energías del electrón en dos órbitas diferentes y h es la constante de Planck. El tamaño de las órbitas se determinó suponiendo arbitrariamente que el momento cinético del electrón alrededor del núcleo es un múltiplo entero de $h/2\pi$. J. W. Nicholson (1912) había enunciado una condición de cuantización semejante, y Bohr fue capaz de aplicarla junto con los postulados ya mencionados, para hallar la ley empírica de Balmer en la forma de la ecuación (2.9). La forma de esta ecuación es el resultado de la naturaleza de las suposiciones hechas en la teoría y la constante de Rydberg, R , viene dada por:

$$R = me^4/8\epsilon ch^3$$

El éxito de la teoría de Bohr se pone de manifiesto en el hecho de que al aplicar en esta ecuación los valores conocidos de las constantes físicas, se obtiene un valor de la constante de Rydberg, que está de acuerdo con el experimental.

No nos detendremos a describir con detalle la teoría de Bohr, ya que fue

reemplazada en 1926 por la nueva teoría cuántica de Heisenberg y Schrödinger. La teoría de Bohr expresa las posibles energías E_n del electrón en el átomo de hidrógeno en la forma:

$$E_n = - \frac{me^4}{8\epsilon^2 h^2 n^2} \text{ J} \quad (2.10)$$

(m = masa del electrón, e = carga del electrón, h = constante de Planck, ϵ = constante dieléctrica de un vacío (formalmente llamada permitividad) y n el número cuántico principal ($n = 1, 2, \dots \infty$) que es, no obstante, exactamente la misma que la que se deduce de la nueva teoría cuántica.

Una forma adecuada de expresar la energía de los electrones en los átomos es en electrovolts (eV). La sustitución por los valores adecuados de las constantes en la ecuación 2.10, da para el hidrógeno:

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (2.11)$$

El signo negativo de la expresión surge de la forma arbitraria en que se define el cero de energía. La energía potencial sólo se puede definir en relación a un cero arbitrario que para los átomos se toma cuando el electrón está a una distancia infinita del núcleo. El electrón cargado negativamente, es atraído por el núcleo cargado positivamente, de manera que hay que suministrar energía para llevar el electrón desde su posición de equilibrio en el átomo, hasta el infinito. Así el electrón con energía E_n , tiene una energía negativa y al aumentar n , ésta se hace menos negativa, hasta que para $n = \infty$ $E_\infty = 0$.

2.5 Diagramas de niveles de energía

Estas ideas se pueden representar convenientemente en los diagramas de niveles de energía, donde la energía se representa en una escala vertical, y las posibles energías se muestran como líneas horizontales (niveles). La figura 2.4 muestra un diagrama de este tipo para el electrón en el átomo de hidrógeno. El estado para el cual $n = 1$ ($E_1 = -13,6$ eV) se llama *estado fundamental*, y los estados para los cuales $n > 1$ se llaman *estados excitados*. En un conjunto de átomos de hidrógeno, los electrones estarán corrientemente en el estado fundamental, pero si se suministra energía al conjunto (esto es, por calentamiento o mediante una descarga eléctrica) aumenta el número de átomos que tienen un electrón en uno u otro de los estados excitados. No obstante, más tarde o más temprano, estos electrones "excitados" volverán al estado fundamental, que es más estable, y emitirán una radiación de frecuencia ν , que viene dada por la relación de Bohr: