

LIBROS Y SOLUCIONARIOS.NET

LS

SIGUENOS EN:



LIBROS UNIVERISTARIOS Y SOLUCIONARIOS DE
MUCHOS DE ESTOS LIBROS GRATIS EN
DESCARGA DIRECTA

VISITANOS PARA DESARGALOS GRATIS.

Shriver & Atkins

Química inorgánica

Cuarta edición



Atkins • Overton • Rourke
Weller • Armstrong



1

Estructura atómica

El origen de los elementos

- 1.1 Nucleosíntesis de los elementos ligeros
- 1.2 Nucleosíntesis de los elementos pesados
- 1.3 Clasificación de los elementos

Estructura de los átomos hidrogenoides

- 1.4 Principios de la mecánica cuántica
- 1.5 Orbitales atómicos

Átomos polieletrónicos

- 1.6 Método del orbital
- 1.7 Principio de construcción
- 1.8 Formato de la tabla periódica

Parámetros atómicos

- 1.9 Radios atómicos e iónicos
- 1.10 Energía de ionización
- 1.11 Afinidad electrónica
- 1.12 Electronegatividad
- 1.13 Dureza y blandura

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

En este capítulo se describen el origen, la abundancia y la clasificación de los elementos. Se introducen también las propiedades atómicas de los elementos y se indica cómo pueden entenderse éstos en términos del comportamiento de los electrones de los átomos. Realizar esto a un nivel apropiado requiere la introducción de algunos conceptos de mecánica cuántica. Estos conceptos se introducen de forma cualitativa, poniendo más énfasis en las representaciones ilustradas que en el rigor matemático. A lo largo del capítulo encontraremos parámetros que caracterizan las propiedades de los átomos y que sirven para sistematizar las propiedades químicas de los elementos, ayudando así a organizar la química inorgánica. Algunos de estos parámetros son los tamaños atómicos e iónicos (que son útiles para determinar las formas de empaquetamiento de los átomos), las energías requeridas para separar y añadir electrones a los átomos, y uno de los parámetros que sirven para sistematizar la química inorgánica, la electronegatividad de los elementos.

El hecho de que el universo se encuentre en expansión ha conducido a la creencia de que hace unos 15 000 millones de años toda la materia visible estaba concentrada en una región puntual que hizo explosión, suceso al que se denominó **Big Bang**. Se cree que con las temperaturas iniciales que se alcanzaron inmediatamente después del Big Bang, unos 10^9 K, las partículas fundamentales originadas en la explosión tenían demasiada energía cinética para quedar unidas en la forma que conocemos actualmente. Sin embargo, con el enfriamiento producido al expansionarse el universo, la velocidad de las partículas disminuyó, y pronto comenzaron a reunirse bajo la influencia de diversas fuerzas. En particular, la **fuerza intensa**—una modalidad de fuerza atractiva poderosa, aunque de corto alcance, entre protones y neutrones—fue la responsable de integrar las partículas en núcleos. Al disminuir más la temperatura, la **fuerza electromagnética**—una modalidad de fuerza relativamente débil, pero de largo alcance, entre cargas eléctricas—determinó que los electrones se uniesen a los núcleos para formar los átomos. En la tabla 1.1 se han resumido las propiedades de las únicas partículas

TABLA 1.1 Partículas subatómicas con relevancia en química

Partícula	Símbolo	Masa / u*	Número másico	Carga/e [†]	Espín
Electrón	e ⁻	5,486 × 10 ⁻⁴	0	-1	1/2
Protón	p	1,0073	1	+1	1/2
Neutrón	n	1,0087	1	0	1/2
Fotón	γ	0	0	0	1
Neutrino	ν	c.0	0	0	1/2
Positrón	e ⁺	5,486 × 10 ⁻⁴	0	+1	1/2
Partícula α	α	[núcleo ⁴ He ²⁺]	4	+2	0
Partícula β	β	[electrón expulsado del núcleo]	0	-1	1/2
Fotón γ	γ	[radiación electromagnética del núcleo]	0	0	1

* Las masas están expresadas en unidades atómicas de masa, u, siendo 1 u = 1,6605 × 10⁻²⁷ kg.

† La carga elemental e es 1,602 × 10⁻¹⁹ C.

subatómicas que necesitamos considerar en química. Los aproximadamente 100 elementos conocidos que se pueden formar a partir de estas partículas subatómicas se distinguen por su **número atómico**, Z, que es el número de protones que hay en el núcleo del átomo del elemento. Los **isótopos** de los elementos, que son átomos con el mismo número atómico pero con masas atómicas diferentes, se distinguen por el **número másico**, A, o número de protones y neutrones del núcleo.

EL ORIGEN DE LOS ELEMENTOS

Si las teorías actuales son correctas, unas 2 h después del comienzo del universo la temperatura había descendido tanto que la mayor parte de la materia se encontraba en forma de átomos de hidrógeno (el 89%) y de helio (el 11%). En cierto sentido, pocas cosas han cambiado desde entonces, pues, como muestra la fig. 1.1, el hidrógeno y el helio continúan siendo los elementos más abundantes del universo. Sin embargo, las reacciones nucleares han originado un amplio surtido de otros elementos, enriqueciendo enormemente la variedad de materia del universo.

1.1 Nucleosíntesis de los elementos ligeros

Se cree que la formación de las primeras estrellas se debe a la condensación de nubes de átomos de hidrógeno y helio. El colapso de estas estrellas bajo la influencia de la gravedad dio lugar a un aumento de las temperaturas y densidades en su interior, comenzando así las reacciones de fusión al unirse los núcleos. Las primitivas reacciones nucleares están estrechamente relacionadas con las que se estudian actualmente en relación con el desarrollo de la fusión nuclear controlada.

Cuando los núcleos ligeros se fusionan para formar elementos de números atómicos mayores, se libera energía. Por ejemplo, la reacción nuclear en la que

un
fus
γ e

y s
ató
bol
da,
el c
ma
en
me

est
cor
ber
ger
(Er
hal

1 U
d
2 E
C
q
e:

E
n

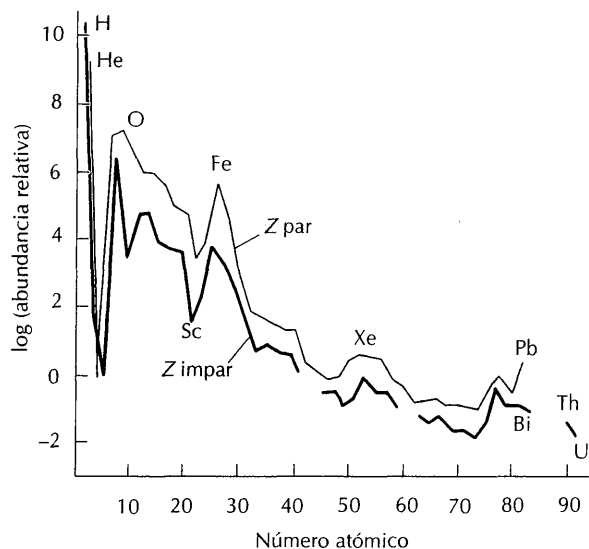
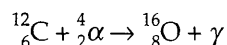


FIGURA 1.1 Abundancia de los elementos en el universo. Los elementos con Z impar son menos estables que sus vecinos con Z par. Las abundancias se refieren al número de átomos de cada elemento en relación con el Si y tomado éste como 10^6 .

una partícula α (núcleo de ${}^4_2\text{He}$, que consta de dos protones y dos neutrones) se fusiona con un núcleo de carbono-12 para dar un núcleo de oxígeno-16 y un fotón γ es

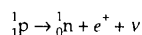


y se liberan 7,2 MeV.¹ En esta ecuación nuclear, el **núclido**, un núcleo de número atómico, Z , y masa atómica, A , específicos, es designado por ${}^A_Z\text{E}$, siendo E el símbolo químico del elemento. Debe observarse que en una ecuación nuclear ajustada, la suma de los números másicos de los reactantes tiene que ser la misma que el correspondiente valor de los productos ($12 + 4 = 16$). Del mismo modo, las sumas de los números atómicos tienen que coincidir también ($6 + 2 = 8$), teniendo en cuenta que a un electrón, cuando aparezca como partícula β , se le asignará número atómico -1 , y a un positrón,² e^+ , un número atómico $Z = +1$.

Los elementos de número atómico hasta 26 se formaron en el interior de las estrellas. Estos elementos son los productos de fusiones nucleares conocidas como "combustiones nucleares". En estas reacciones de combustión (que no deben confundirse con las de combustión química) intervinieron núcleos de hidrógeno y helio y un complicado ciclo de fusión catalizado por núcleos de carbono. (En las estrellas formadas en las primeras etapas de la evolución del universo no había núcleos de carbono, por lo que las reacciones de combustión de hidrógeno

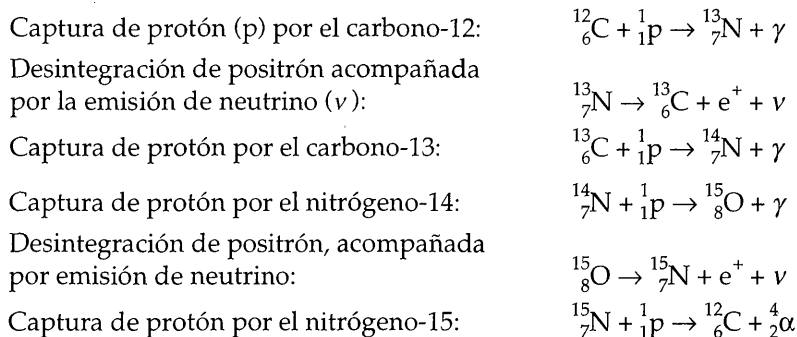
¹ Un electrón-voltio (1 eV) es la energía requerida para trasladar un electrón a través de una diferencia de potencial de 1V. Por tanto, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

² El positrón es la versión con carga positiva del electrón: su número másico es cero y posee una sola carga positiva. Cuando se emite, el número másico del núclido no varía, pero el número atómico disminuye en una unidad, porque el núcleo ha perdido una carga positiva. Su emisión es equivalente a la conversión de un protón del núcleo en un neutrón:

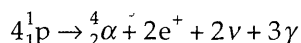


El neutrino, ν , se parece al electrón sin carga: es eléctricamente neutro y tiene una masa muy pequeña (posiblemente nula).

no fueron catalizadas.) Entre las reacciones más importantes del ciclo se encuentran las siguientes

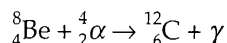


El resultado neto de esta secuencia es la conversión de cuatro protones (cuatro núcleos ^1H) en una partícula alfa α (un núcleo de ^4He):

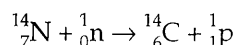


Las reacciones nucleares de la secuencia son rápidas a temperaturas de entre 5 y 10 MK (1 MK = 10^6 K).

La producción de elementos más pesados comienza a ser significativa cuando termina la combustión del hidrógeno y el colapso del núcleo interno de la estrella hace que la densidad aumente hasta 10^8 kg m^{-3} (unas 10^5 veces la densidad del agua) y la temperatura se eleve hasta 100 MK. En estas condiciones extremas empieza a ser viable la **combustión del helio**. La baja abundancia de litio, berilio y boro es compatible con las reacciones que tienen lugar en esta fase de la vida de una estrella, porque cualquier ^8_4Be que se forme por colisiones entre partículas α continúa reaccionando con nuevas partículas α :



Por ello, en la evolución estelar, la etapa de combustión del helio no se traduce en la formación de berilio como un producto final estable; y, por razones semejantes, tampoco se forman litio ni boro. El origen de estos tres elementos es todavía incierto, pero es posible que se formen en reacciones en las que los núcleos de C, N y O sufran **espalación** o **astillado**, es decir, una fragmentación por colisiones con partículas de alta energía. Se pueden producir también elementos por medio de reacciones nucleares tales como la captura de neutrón (n) acompañada por la emisión de un protón:



Esta reacción continúa produciéndose todavía en nuestra atmósfera como resultado del impacto de los rayos cósmicos y contribuye a que la concentración de carbono-14 radiactivo de la tierra sea constante.

La gran abundancia de hierro en el universo está en consonancia con el hecho de que aquél posee el núcleo más estable. Esta estabilidad puede evaluarse a partir de su **energía de enlace**, que es la diferencia entre la energía del núcleo y la energía del mismo número de protones y neutrones individuales que componen

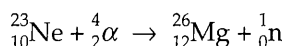
dicho núcleo. Esta energía de enlace suele expresarse en términos de la diferencia entre la masa del núcleo y la de sus protones y neutrones individuales, pues según la teoría de la relatividad de Einstein, la masa y la energía están relacionadas por la expresión $E = mc^2$, siendo c la velocidad de la luz. Por tanto, si la masa del núcleo difiere de la masa total de sus componentes en Δm , entonces su energía de enlace es

$$\Delta E = \Delta m \times c^2$$

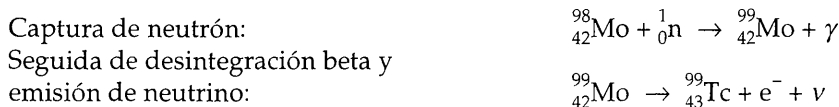
Por ejemplo, la energía de enlace del ^{56}Fe es la diferencia entre la energía del núcleo de ^{56}Fe y la de 26 protones más 30 neutrones. En la fig. 1.2 se muestran las energías de enlace (expresadas como energías por nucleón, una partícula nuclear) de todos los elementos, y se aprecia que el hierro está situado en el máximo de la curva, lo que demuestra que sus nucleones están enlazados más fuertemente que los de cualquier otro núclido.

1.2 Nucleosíntesis de los elementos pesados

Los elementos más pesados que el hierro se forman por diversos procesos en los que se consume energía. Entre ellos están la captura de neutrones libres, que no están presentes en la etapas primitivas de la evolución estelar, pero que se producen posteriormente en reacciones tales como



Bajo un intenso flujo de neutrones, como sucede en una supernova (la explosión de una estrella), un núcleo determinado puede capturar una serie de neutrones y convertirse así en un isótopo progresivamente más pesado. Sin embargo, llega un momento en el que se expulsará un electrón del núcleo en forma de partícula β (electrón de alta velocidad, e^-). Como la desintegración β deja inalterado el número másico del núclido, pero su número atómico aumenta en 1 (la carga nuclear aumenta 1 unidad cuando se expulsa un electrón), se forma un elemento nuevo. Un ejemplo de ello es el siguiente



El **núclido hijo**, producto de la reacción nuclear (en este ejemplo, el ${}^{99}_{43}\text{Tc}$, un isótopo del tecnecio), puede absorber otro neutrón, y el proceso puede continuar produciendo, gradualmente, elementos más pesados.

1.2 NUCLEOSÍNTESIS DE LOS ELEMENTOS PESADOS

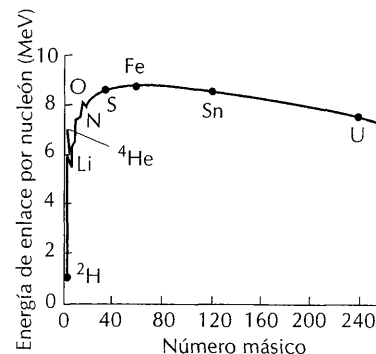


FIGURA 1.2 Energías de enlace nucleares. Cuanto mayor es la energía de enlace, más estable es el núcleo. El núclido más estable es ${}^{56}_{26}\text{Fe}$.

Ejemplo 1.1

Ajuste de las ecuaciones de reacciones nucleares

Se cree que la síntesis de elementos pesados se produce en las reacciones de captura de neutrón que tienen lugar en el interior de las frías estrellas denominadas "gigantes rojas". Un ejemplo de estas reacciones es la conversión de ${}^{68}_{30}\text{Zn}$ en ${}^{69}_{31}\text{Ga}$ por captura de neutrón para dar ${}^{69}_{30}\text{Zn}$, que sufre entonces una desintegración β . Escribir las ecuaciones ajustadas correspondientes a este proceso.

Respuesta. La captura de un neutrón aumenta en 1 el número másico de un núcleo, pero deja inalterado el número atómico (por lo que la identidad del elemento sigue siendo la misma)



La energía en exceso es eliminada como fotón. La desintegración β , o pérdida de un electrón del núcleo, no modifica el número másico, pero el número atómico aumenta en 1. Como el zinc tiene número atómico 30, el núcleo hijo tiene $Z = 31$, que corresponde al galio. Por tanto, la reacción nuclear es



(De hecho, se emite también un neutrino, pero esto no se puede deducir de los datos, ya que el neutrino no tiene masa y es eléctricamente neutro.)

Ejercicio E1.1. Escribir la ecuación nuclear ajustada correspondiente a la captura de un neutrón por el ${}_{35}^{80}\text{Br}$

1.3 Clasificación de los elementos

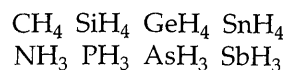
Algunas sustancias reconocidas actualmente como elementos químicos son conocidas desde la antigüedad; entre ellas se encuentran el carbono, azufre, hierro, cobre, plata, oro y mercurio. Los alquimistas y sus inmediatos sucesores, los primeros químicos, habían añadido otros 18 elementos hacia el año 1800. Por esa época, la que fue idea precursora del concepto moderno de elemento se había formulado como una sustancia que consta de un solo tipo de átomo. (Actualmente entendemos por "tipo" de átomo el que tiene un número atómico determinado.) Por entonces, se disponía de varias técnicas experimentales para descomponer los óxidos y otros compuestos en sus elementos, y dichas técnicas sufrieron un impulso considerable con la introducción de la electrólisis. La lista de elementos aumentó rápidamente en los últimos años del siglo diecinueve, lo que, en parte, fue debido al desarrollo de la espectroscopia atómica, basada en la observación de que los átomos excitados térmicamente emiten radiación electromagnética con un patrón único de frecuencias, lo que permite una identificación mucho más fácil de elementos desconocidos.

Reconocimiento de modelos

Una división amplia y útil de los elementos es la que los clasifica en **metales** y **no metales**. Entre las propiedades típicas de los elementos metálicos (como el hierro o el cobre) se encuentran las de ser sólidos lustrosos, maleables, dúctiles y conductores de la electricidad a temperatura ambiente. Los no metales suelen ser gases (oxígeno), líquidos (bromo) o sólidos que no conducen la electricidad en grado apreciable (azufre). El aspecto unificador de esta clasificación se verá más claramente. Por ejemplo, los elementos metálicos se combinan con los no metálicos para dar compuestos que son, típicamente, sólidos duros y no volátiles (por ejemplo, el cloruro de sodio). Cuando se combinan entre sí, los no metales suelen formar compuestos moleculares volátiles (como el tricloruro de fósforo). Cuando

los metales se combinan (o, simplemente, se mezclan) forman aleaciones que exhiben la mayoría de las características físicas de los metales.

Otros modelos que sirven de guía a la clasificación se basan en la observación de las fórmulas moleculares de los compuestos que forma cada elemento. Así, las siguientes fórmulas de compuestos que forma el hidrógeno con algunos elementos sugieren que éstos pertenecen a dos familias:



Otros compuestos de estos elementos muestran relaciones de familia semejantes, como se observa en las fórmulas CCl_4 y SnCl_4 . No obstante, las analogías no son perfectas (lo que es frecuente en química inorgánica), y aunque el SnCl_2 es un compuesto conocido como sólido blanco que funde a 246°C , el compuesto CCl_2 no se puede aislar. Un resultado positivo del reconocimiento de relaciones de familia es que éstas sugieren la existencia de nuevos e interesantes compuestos. Así, si reconocemos al carbono y al silicio como elementos de la misma familia, como lo sugieren las fórmulas de sus compuestos con el hidrógeno, entonces la existencia de alquenos ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$) sugiere que deberían existir también los compuestos $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$. Realmente existen, pero no fue hasta el año 1981 cuando los químicos inorgánicos lograron aislar un miembro estable de la familia.

A mitad del siglo diecinueve, se habían identificado unos 60 elementos, se conocían los aspectos rudimentarios de sus propiedades químicas y se habían discernido varias relaciones de familia. El gran trabajo sintetizador de este conocimiento se realizó en 1869, año en el que el químico ruso Dmitri Mendeleev ordenó los elementos conocidos según el orden de sus pesos atómicos crecientes (lo que actualmente denominamos masa molar), y descubrió que su ordenación conducía a que familias de elementos con propiedades químicas semejantes se situaban como vecinos en su cuadro clasificatorio. Mendeleev se centró en las propiedades químicas de los elementos, pero, aproximadamente por la misma época, el alemán Lothar Meyer se encontraba investigando sus propiedades físicas, y descubrió que valores semejantes se repetían periódicamente al aumentar el peso atómico. En la fig. 1.3 se encuentra un ejemplo clásico, donde el volumen molar del elemento (su volumen por mol) en su forma normal se ha representado frente al número atómico. El trabajo de Mendeleev y Meyer condujo al establecimiento de la **tabla periódica** de los elementos y al reconocimiento de su espectacular utilidad en la predicción de elementos desconocidos a partir de las lagunas que aparecían en la tabla. El mismo proceso de deducción basado en las variaciones periódicas es muy utilizado por los químicos inorgánicos para entender las propiedades y sugerir nuevas rutas de síntesis químicas.

La tabla periódica moderna

Suponemos que al lector le es familiar la estructura general de la tabla periódica moderna. Los elementos están ordenados según sus números atómicos (no pesos atómicos), pues el número atómico es la propiedad más fundamental. Las filas horizontales de la tabla se denominan **períodos** y las columnas verticales **grupos**. La tabla queda dividida en cuatro **bloques**, cuyos nombres aparecen especificados en la fig. 1.4. Los miembros de los bloques *s* y *p* se conocen, colectivamente, como **elementos de los grupos principales**. El sistema de numeración de los grupos es todavía objeto de controversia. En la ilustración se muestran los dos sistemas utilizados, la numeración tradicional de los grupos principales (con números

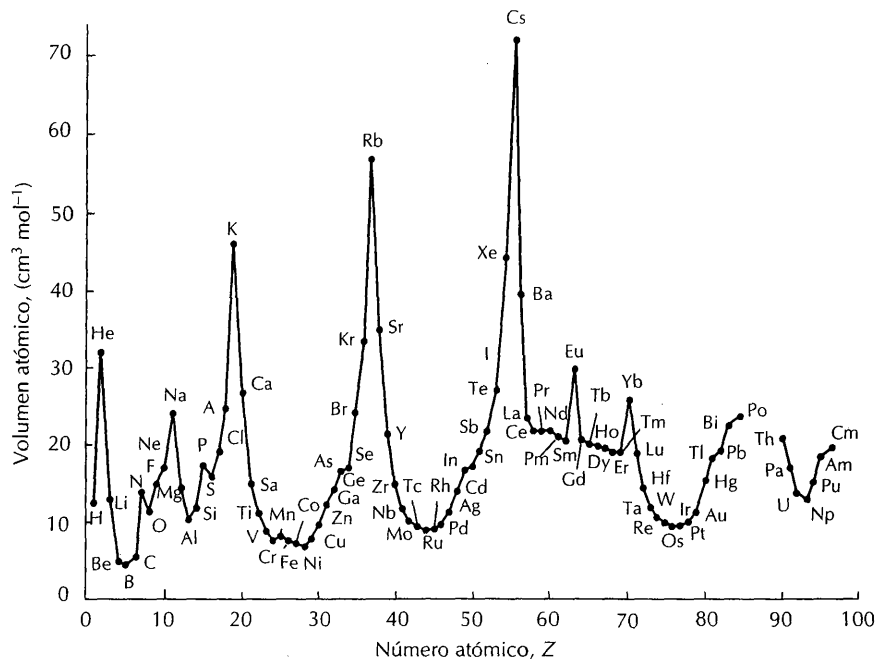


FIGURA 1.3 Periodicidad del volumen molar al aumentar el número atómico.

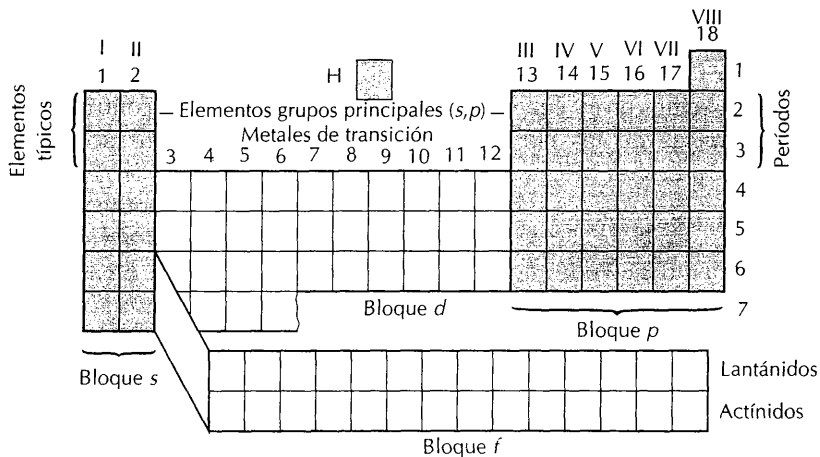


FIGURA 1.4 Estructura general de la tabla periódica. Las regiones sombreadas señalan los elementos de los grupos principales. Compare este formato con la tabla completa que se encuentra en el interior de la cubierta frontal para identificar los elementos que pertenecen a cada uno de los bloques.

romanos, desde I hasta VIII) y el recomendado actualmente por la IUPAC,¹ en el que los grupos se numeran desde 1 hasta 18.

¹ IUPAC son las siglas correspondientes a International Union of Pure and Applied Chemistry. Esta institución internacional establece comisiones que emiten acuerdos sobre nomenclatura, símbolos, unidades y convenios de signos. El conjunto de las reglas específicas de la química inorgánica se publica con el nombre de *Nomenclature of inorganic chemistry*, Blackwell, Oxford (1990), conocido coloquialmente como el "Libro Rojo".

Los fundamentos esenciales de la estructura atómica y la explicación de la periodicidad eran desconocidos en la época de Mendeleev. Un paso que fue crucial para el entendimiento de estos aspectos fue el reconocimiento de que el electrón es un componente universal de la materia. Este descubrimiento indujo a reconocer que los espectros atómicos se pueden interpretar como resultado de transiciones de los electrones entre niveles de energía atómicos definidos. El rompecabezas que representó el que los electrones ocupasen niveles de energía discretos motivó el desarrollo de la mecánica cuántica en el siglo veinte. Por ella sabemos ahora que la tabla periódica es un reflejo de la estructura electrónica de los átomos. Entender las propiedades de un elemento y de los compuestos que forma requiere conocer la distribución de los electrones en los átomos y cómo se pueden modificar esas distribuciones. El lenguaje utilizado actualmente para describir la estructura electrónica de un átomo se basa en la mecánica cuántica, pero depende tanto de la información deducida del análisis sistemático de los espectros atómicos como de los cálculos basados en los principios fundamentales. En el capítulo 14 se analizará de forma algo más cuantitativa la información obtenida de los espectros atómicos.

ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS HIDROGENOIDES

Un aspecto general de la estructura de cualquier átomo es que:

Un átomo neutro de número atómico Z posee Z electrones extranucleares, y su carga negativa total contrarresta la carga positiva del núcleo.

Los electrones son atraídos electrostáticamente por el núcleo. Sin embargo, un aspecto complejo de los **átomos polieletrónicos** (átomos con más de un electrón) es que los electrones se repelen entre sí con una fuerza comparable a la de la atracción núcleo-electrón. Por tanto, es razonable realizar la descripción de la estructura atómica en dos etapas. Inicialmente, se consideran los **átomos hidrogenoides** (del tipo del hidrógeno), que tienen un solo electrón y, en consecuencia, están libres de la complicación resultante de las repulsiones electrón-electrón. Átomos hidrogenoides son iones tales como He^+ y C^{5+} , así como el hidrógeno mismo. A continuación, se utilizan los conceptos introducidos con estos átomos para dar una descripción aproximada de los átomos polieletrónicos.

1.4 Principios de la mecánica cuántica

Un concepto fundamental de la mecánica cuántica es que *la materia tiene propiedades ondulatorias*. Como se verá posteriormente, este carácter de la materia significa que una partícula como el electrón de un átomo se puede describir mediante un **función de onda**, ψ , que es una función matemática de las coordenadas de posición, x, y, z , y del tiempo t . La función de onda describe la distribución de los electrones en los átomos, y, por ello, ocupa un lugar central en cualquier interpretación de las propiedades de los átomos y de los compuestos que forman. Es necesario concederle cierto espacio para describir sus características esenciales y comprender su significado.

La relación de De Broglie y la energía cinética

En 1924, el físico francés Louis de Broglie introdujo la sugerencia novedosa de que una partícula lleva asociada una onda—ésta resultó ser, después, la función

de onda. Afirmó que la longitud de onda, λ (distancia entre dos picos consecutivos), es inversamente proporcional al momento lineal, p , de la partícula (producto de la masa por la velocidad), y propuso la siguiente expresión, conocida como **relación de De Broglie**:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

La constante h es la **constante de Planck**, una constante fundamental cuyo valor es $6,626 \times 10^{-34}$ J s. Esta constante había sido introducida anteriormente por Max Planck en su descripción de la radiación electromagnética.

La relación de De Broglie muestra que *cuanto mayor sea el momento lineal de la partícula, menor será la longitud de onda de su función de onda* (fig. 1.5). Esta relación se ha confirmado al demostrar que los electrones de alta velocidad sufren el fenómeno de difracción, que es una propiedad típicamente ondulatoria. Los modelos producidos por la difracción de un haz de electrones están en consonancia con la longitud de onda predicha por la relación de De Broglie. Esta primera comprobación de que la materia posee propiedades ondulatorias se aplica en la técnica de **difracción de electrones**, utilizándose una diferencia de potencial de unos 40 kV para acelerar los electrones hasta una velocidad a la que tienen una longitud de onda de unos $0,05 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Del análisis del modelo de difracción resultante al pasar el haz a través de una muestra gaseosa, o reflejarse en una superficie, se obtienen longitudes y ángulos de enlace.

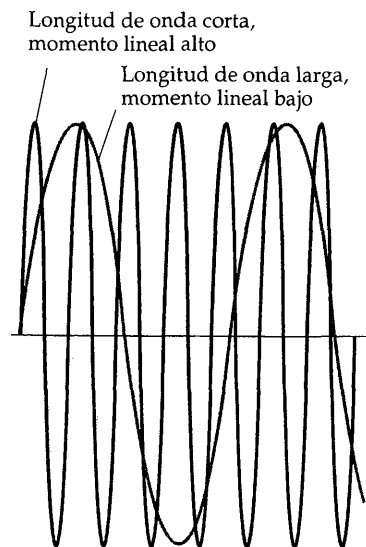


FIGURA 1.5 La función de onda de una partícula moviéndose libremente tiene una longitud de onda larga si el momento lineal de la partícula es pequeño, pero la longitud de onda es corta si el momento lineal es grande.

Principio de incertidumbre

Un consecuencia del carácter ondulatorio de la materia (es decir, de gozar ésta de propiedades ondulatorias) es la *imposibilidad de especificar, simultáneamente y con exactitud, la posición y el momento lineal de una partícula*.¹ Una consecuencia química importante del principio de incertidumbre es que rechaza la posibilidad de atribuir al electrón órbitas precisas alrededor del núcleo. Este modelo de sistema planetario lo había propuesto Ernest Rutherford, el descubridor del núcleo atómico, y fue utilizado por Niels Bohr como punto de partida para un modelo cuantitativo del átomo de hidrógeno. Para que una órbita tenga pleno significado es necesario especificar la posición y el momento lineal del electrón en cada instante. El principio de incertidumbre nos dice, sin embargo, que eso es imposible. El concepto de órbita es adecuado para objetos grandes tales como planetas, porque no intentamos determinar sus posiciones y momentos lineales con la suficiente precisión para que sea determinante el principio de incertidumbre.

Ecuación de Schrödinger

La revolucionaria (y no clara en su época) teoría de De Broglie de que una partícula posee longitud de onda condujo al físico austriaco Erwin Schrödinger a formular (en 1926) una ecuación que, cuando se resuelve, da la función de onda real. Cuando se resuelve la **ecuación de Schrödinger** aplicada a una partícula libre (como el electrón de un haz), se encuentra que la función de onda posee la longi-

¹ Esta conclusión se expresa cuantitativamente mediante el principio de incertidumbre, propuesto por Werner Heisenberg. El principio establece que si la incertidumbre de la posición de la partícula es Δx y la incertidumbre de su momento lineal es Δp , entonces el producto de ambas debe satisfacer la relación

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} h$$

La constante fundamental \hbar sustituye a $h / 2\pi = 1,052 \times 10^{-34}$ J s.

tud de onda dada por la relación de De Broglie y, además, que existen soluciones para cualquier longitud de onda. Pero cuando se resuelve la ecuación para una partícula confinada en una pequeña región del espacio o sometida a una fuerza atractiva (como ocurre en el electrón de un átomo), se encuentra que se pueden obtener soluciones aceptables solamente para ciertas energías. Es decir, la energía de la partícula está **cuantizada** o limitada a valores discretos. Veremos después que otras propiedades (como el momento angular) están también cuantizadas. Esta cuantización de un observable físico es de capital y profunda importancia en química, pues dota de estabilidad a los átomos y moléculas y determina los enlaces que éstos pueden formar.

La ecuación de Schrödinger ocupa un lugar central en el estudio de los electrones, átomos y moléculas. Aunque no será necesario hallar explícitamente sus soluciones, es conveniente ver el aspecto que tiene la ecuación. En el caso simple de una partícula de masa m que se mueve en una dirección del espacio de energía potencial V , la ecuación es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

donde $\hbar = h / 2\pi$. Aunque, probablemente, la mejor opción sea considerar esta ecuación como un postulado, se encuentra cierta justificación de su forma al observar que el primer término, el que es proporcional a $d^2\psi / dx^2$, es, esencialmente, la energía cinética de la partícula.¹ Por tanto, la ecuación expresa, simplemente y en términos de la mecánica cuántica, el hecho de que la energía total, E , es la suma de la energía cinética y la energía potencial V .

Cuantización

Una ilustración simple de cómo surge la cuantización de la energía de la ecuación de Schrödinger se obtiene al considerar el caso de una **partícula en una caja**, es decir, una partícula confinada en una región unidimensional de energía potencial constante entre dos paredes impenetrables. Una función de onda aceptable para este sistema es muy semejante a los estados aceptables para la vibración de una cuerda de violín: el desplazamiento debe ser cero en las paredes, y entre éstas hay una onda estacionaria que es un múltiplo entero de semilongitudes de onda (fig. 1.6). Para que se satisfaga la condición de ser múltiplo entero de semilongitudes de onda, se debe cumplir que $n \times \frac{1}{2} \lambda = L$, siendo n un número entero y L la longitud de la caja. Por tanto, las soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger para la partícula en una caja son ondas de longitud $\lambda = 2L / n$. Este tipo de ondas tienen la forma matemática

$$\psi = \text{sen} \frac{2\pi x}{\lambda} = \text{sen} \frac{n\pi x}{L}$$

con $n = 1, 2, \dots$. El número n es un ejemplo de **número cuántico**, un número entero que define la función de onda. Veremos enseguida que n determina también los

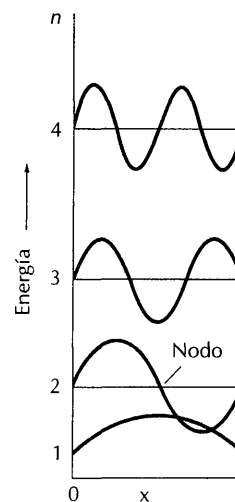
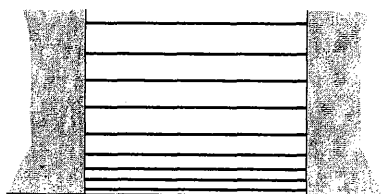
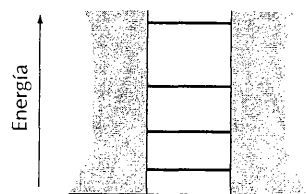


FIGURA 1.6 Energías (líneas horizontales) de los cuatro niveles inferiores de una partícula en una caja. Las funciones de onda se han superpuesto en los niveles. Las cuatro primeras funciones de onda de la partícula tienen longitudes de onda $2L, L, \frac{2}{3}L$ y $\frac{1}{2}L$. En general, solamente se adaptan entre las paredes las ondas de longitud de onda $2L/n$, siendo n entero.

¹ La identificación del primer término con la energía cinética se puede justificar recurriendo a la relación de De Broglie, y observando que $d^2\psi/dx^2$ es proporcional a la curvatura de la función de onda ψ . Por tanto, al disminuir la longitud de onda de ψ , aumenta la cantidad de movimiento de la partícula, y, consiguientemente, aumenta también la energía cinética (que es proporcional a p^2). Sin embargo, al disminuir la longitud de onda, la onda se hace más curva y aumenta el valor de $d^2\psi/dx^2$. Por ello, la energía cinética es proporcional a $d^2\psi/dx^2$.



(a)



(b)

FIGURA 1.7 Las separaciones entre los niveles de energía de una partícula en un pozo cuadrado aumentan cuando la longitud de la caja se reduce desde (a) hasta (b).

valores permitidos de ciertas propiedades del sistema. Para especificar la función de onda de este sistema unidimensional necesitamos un solo número cuántico.

La función de onda correspondiente a $n = 1$ de la fig. 1.6 vale cero en las paredes de la caja (en $x = 0$ y $x = L$) y es positiva en cualquier punto del interior de la caja. La función de onda correspondiente a $n = 2$ es positiva para $0 < x < \frac{1}{2}L$, pasa por el valor cero en el punto medio de la caja y es negativa para $\frac{1}{2}L < x < L$. Los puntos en los que la función pasa por el valor cero (lo que debe distinguirse del hecho de tender a cero) se denominan **nodos**; por tanto, la función de onda con $n = 1$ no tiene ningún nodo, pero la correspondiente a $n = 2$ tiene un nodo. La representación muestra que para $n = 3$ hay dos nodos y para $n = 4$ hay tres nodos.

Las energías permitidas para la partícula vienen dadas por la expresión

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Podemos ver ahora que, además de especificar la función de onda, el número cuántico n determina las energías permitidas del sistema.

Hay dos aspectos de la partícula en una caja que se encuentran también en los sistemas atómicos y moleculares más complejos y que consideramos brevemente:

1. Al aumentar el número de nodos, aumenta también la energía.
2. Cuanto mayor es el sistema, menor es la separación entre los niveles de energía contiguos.

Como ejemplo de ilustración del primer punto, la función de onda ψ_n de una partícula en una caja tiene $n - 1$ nodos y su energía es proporcional a n^2 . Y como ilustración del segundo punto, el tamaño de una caja se expresa por su longitud, L , y la separación de los niveles de energía con números cuánticos $n + 1$ y n es

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

Se observa que al aumentar L , disminuye la separación (fig. 1.7). Veremos después que los niveles de energía de los átomos y moléculas se comportan de forma semejante, pues la separación entre ellos es menor conforme aumentan las dimensiones del sistema. Por ejemplo, el pequeño átomo de helio tiene unos niveles de energía bastante separados y es tan insensible a su entorno que no forma compuestos. El voluminoso átomo de xenón, sin embargo, tiene unos niveles de energía poco separados y es suficientemente sensible a su entorno como para formar varios compuestos.

Transiciones

Una confirmación experimental de la cuantización de la energía es el hecho de que los átomos absorben y emiten frecuencias discretas de radiación electromagnética. Este resultado se explica si se tiene en cuenta que la radiación electromagnética de frecuencia ν está constituida por un haz de partículas denominadas **fonones**, cada uno de los cuales tiene una energía $h\nu$. Debemos tener en cuenta estos dos puntos:

1. Cuanto mayor sea la frecuencia de la luz, mayor será la energía de los fonones.
2. Cuanto mayor sea la intensidad de la luz, mayor será el número de fonones del haz.

La energía de un átomo o molécula se incrementa en la cantidad $h\nu$ cuando absorbe un fotón de frecuencia ν . De forma semejante, si un átomo o molécula emite un fotón de frecuencia ν , entonces su energía disminuye en $h\nu$. Estas observaciones quedan resumidas en la **condición de la frecuencia de Bohr**, que establece que si la variación de energía del átomo o molécula es ΔE , entonces la frecuencia de la luz absorbida o emitida debe satisfacer la expresión

$$\Delta E = h\nu$$

Como la energía de un sistema ligado, como un átomo o una molécula, está cuantizada, solamente son posibles ciertas variaciones de energía, ΔE , y, en consecuencia, en la luz emitida o absorbida estarán presentes solamente ciertos valores de ν . En las transiciones entre niveles de energía muy separados se emite (o absorbe) radiación de alta frecuencia; y en las correspondientes a niveles de energía poco separados la radiación emitida (o absorbida) es de baja frecuencia. Además, como la frecuencia ν y la longitud de onda λ de la luz están relacionadas por la expresión

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

se deduce que en las transiciones entre niveles de energía muy separados se emite (o absorbe) radiación de longitud de onda corta, mientras que en las que se dan entre niveles poco separados la radiación emitida (o absorbida) es de longitud de onda larga. Si la longitud de onda de la radiación está comprendida en el intervalo 400–800 nm, podemos percibir la radiación como luz visible. En la tabla 1.2 se encuentra la relación existente entre el color y la longitud de onda, junto con otro tipo de información.

Como las propiedades de la luz, particularmente su frecuencia, son una fuente importante de información sobre los niveles energéticos, es práctica común expresar las energías de los niveles mismos en términos de las magnitudes y unida-

TABLA 1.2 Color, frecuencia y longitud de onda de la radiación electromagnética

Color	Frecuencia $\nu / 10^{14}$ Hz	Longitud de onda λ / nm	Energía por fotón $h\nu / (10^{-19} \text{ J})$	E/eV
Rayos X y rayos γ	10^3 y superiores	3 e inferiores	660 y superiores	420 y superiores
Radiación ultravioleta	10	300	6,6	4,1
Luz visible:				
Violeta	7,1	420	4,7	2,9
Azul	6,4	470	4,2	2,6
Verde	5,7	530	3,7	2,3
Amarillo	5,2	580	3,4	2,1
Anaranjado	4,8	620	3,2	2,0
Rojo	4,3	700	2,8	1,8
Radiación infrarroja	3,0	1000	2,0	1,3
Microondas y radioondas	3×10^{-3} e inferiores	1 mm y superiores	$2,0 \times 10^{-3}$ e inferiores	$1,3 \times 10^{-3}$ e inferiores

des que normalmente se utilizan para abordar las propiedades de la radiación. De estas magnitudes, la más común es el **número de ondas**, $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Las dimensiones del número de ondas son 1/longitud y la unidad utilizada es, ordinariamente, el centímetro recíproco, cm^{-1} . El número de ondas, en cm^{-1} , se puede visualizar como el número de longitudes de onda de la radiación que hay en 1 cm, por lo que cuanto menor sea la longitud de onda (y mayor la frecuencia), mayor será el número de ondas. Los espectrómetros de infrarrojo, utilizados para el estudio de las vibraciones moleculares, cubren, típicamente, el intervalo de números de ondas comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} . Los números de ondas típicos de la luz visible son del orden de $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y los de la radiación ultravioleta están más próximos a 10^5 cm^{-1} . En función del número de ondas, la condición de la frecuencia de Bohr es

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}$$

Ejemplo 1.2

Interpretación de las energías de transiciones atómicas características

Las lámparas de sodio utilizadas para el alumbrado público de las calles dan una luz amarilla característica de longitud de onda 588 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta luz? ¿Cuál es la energía por mol (kJ mol^{-1}) de estos fotones?

Respuesta. La frecuencia es

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5,88 \times 10^{-7} \text{ m}} = 5,10 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

La energía de un fotón es

$$E = h\nu = (6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (5,10 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,38 \times 10^{-19} \text{ J}$$

La energía por mol es la de un fotón multiplicada por la constante de Avogadro, N_A (o sea, el número de fotones por mol):

$$E = (6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (3,38 \times 10^{-19} \text{ J}) = 2,03 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

o lo que es lo mismo, 203 kJ mol^{-1} .

Ejercicio E1.2. ¿Cuál es la energía por mol de los fotones de 514 nm emitidos en la transición del Ar^+ que se utiliza para producir luz láser verde?

Interpretación de Born

De Broglie no supo realmente cuál era el significado de la "onda asociada" a una partícula. La interpretación fue dada por el físico alemán Max Born, al proponer

que el cuadrado¹ de la función de onda, ψ^2 , es proporcional a la *probabilidad* de encontrar la partícula en una región infinitesimal del espacio. Según la **interpretación de Born**, hay una gran probabilidad de hallar la partícula en regiones donde ψ^2 es grande y no podrá ser hallada en aquéllas en que ψ^2 sea cero. La cantidad ψ^2 se conoce con el nombre de **densidad de probabilidad** de la partícula.

En la fig. 1.8 se ha representado la densidad de probabilidad para los dos estados de menor energía de una partícula en una caja. Se puede observar que la región de mayor probabilidad de hallar la partícula, estando ésta en el estado con $n = 1$, está en el centro de la caja, pero cuando $n = 2$, muy probablemente se encontrará a uno u otro lado del centro, y la probabilidad de encontrarla en una región infinitesimal situada en el centro mismo es cero.

La interpretación precisa de ψ se expresa en términos del elemento de volumen $d\tau$, o región infinitesimal del espacio (diminuta región de un átomo). Si se desea conocer la probabilidad de hallar el electrón en un elemento de volumen $d\tau$ de un punto determinado, se debe multiplicar la densidad de probabilidad ψ^2 en el punto por el tamaño del elemento de volumen, obteniendo así $\psi^2 d\tau$ (el procedimiento es semejante al de calcular la masa de una porción de un cuerpo multiplicando la densidad de *masa* del sólido por el volumen de la porción que nos interesa). La probabilidad de hallar el electrón en alguna parte del espacio es la suma (integral) de las probabilidades de hallarlo en todos los elementos de volumen en que podemos considerar dividido el espacio. Sin embargo, como sabemos también que la probabilidad de que se encuentre en *alguna parte* es 1 (es decir, la partícula debe encontrarse con certeza en alguna parte), la conclusión final es que la función de onda debe cumplir la relación

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

De las funciones de onda que satisfacen la relación anterior se dice que están **normalizadas**. La interpretación de Born es válida solamente para funciones de onda normalizadas.

Una conclusión muy importante de lo anterior es que la mecánica cuántica, al poner énfasis en la *probabilidad* de hallar las partículas en diversas regiones, en vez de hacer *predicciones precisas* de sus posiciones, elimina el concepto clásico de órbita.

El signo de la función de onda

Como otros tipos de ondas, las funciones de onda pueden tener regiones de amplitud positiva o negativa. Sin embargo, a diferencia de las ondas del agua, donde un desplazamiento positivo de la onda representa una cresta de agua y un desplazamiento negativo una depresión, estos signos *carecen* de significado físico directo. Es decir, la región positiva de la función de onda no significa que exista una probabilidad mayor de hallar el electrón en ella. Desde luego que, al centrarse en el *cuadrado* de ψ , la interpretación de Born significa que el signo de la función de onda no tiene ningún significado físico directo. Cuando deseemos interpretar una función de onda, deberemos centrar la atención en su magnitud, no en si es positiva o negativa. Por ejemplo, la función de onda de la partícula en una caja

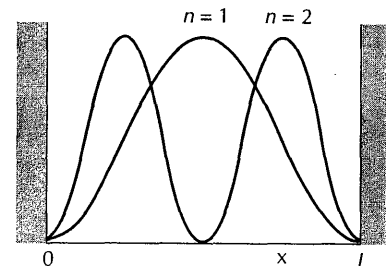


FIGURA 1.8 Densidad de probabilidad de una partícula en una caja con $n = 1$ y 2 . Obsérvese que es cero la probabilidad de encontrar la partícula en el punto medio de la caja cuando se encuentra en el estado $n = 2$; este punto corresponde a un nodo de ψ_2 , pues la función de onda pasa por cero en $x = \frac{1}{2}L$.

¹ Si la función de onda es compleja, es decir, consta de partes real e imaginaria, la probabilidad es proporcional al cuadrado de su módulo, $\psi^* \psi$, siendo ψ^* el complejo conjugado de ψ . Para simplificar, supondremos que ψ es, ordinariamente, real y todas las fórmulas se escribirán de acuerdo con dicha suposición.

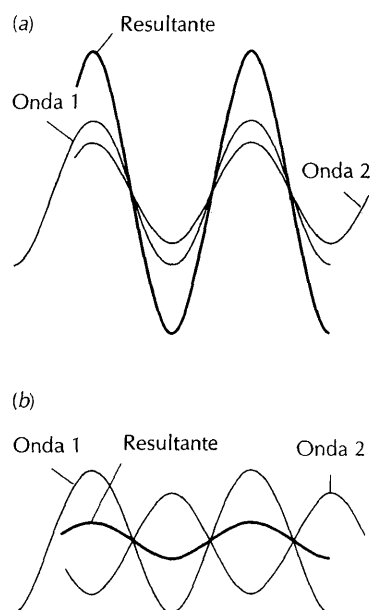


FIGURA 1.9 Las funciones de onda interfieren en las regiones del espacio comunes a ambas. (a) Si tienen el mismo signo en la región común, interfieren constructivamente y la función de onda total posee una amplitud mayor. (b) Si las funciones de onda tienen signos opuestos, entonces interfieren destructivamente, y la amplitud de la onda resultante es menor.

con $n = 2$ es positiva en la parte izquierda de la caja y negativa en la derecha, pero la densidad de probabilidad es la misma a ambos lados del punto medio. Posteriormente veremos que las funciones de onda de los electrones de los átomos tienen también regiones positivas y negativas; en cada caso, sin embargo, la probabilidad de hallar el electrón en alguna parte es independiente del signo que toma la función de onda en ella.

No obstante, no se puede ignorar el signo de la función de onda, pues es de crucial importancia a la hora de realizar cálculos, y es únicamente cuando se busca su interpretación física cuando se considera el cuadrado de la función de onda y se pierde el significado de sus signos. El signo de la función de onda es particularmente importante cuando dos funciones de onda se extienden en una misma región del espacio, pues entonces la región positiva de una de ellas puede adicionarse a la positiva de la otra, resultando una función de onda incrementada. Este incremento de la amplitud (fig. 1.9) se conoce como **interferencia constructiva**. Significa que, en la región donde se solapan las funciones de onda, puede darse un aumento significativo de la probabilidad de encontrar las partículas descritas por ambas funciones de onda. Como se verá después, este aspecto de las funciones de onda es de gran importancia en la explicación del enlace químico. Por otra parte, la región positiva de una función de onda se puede cancelar por la región negativa de la segunda función de onda. Esta **interferencia destructiva** entre funciones de onda hace disminuir la probabilidad de encontrar la partícula en la región considerada.

El grado de interferencia de dos funciones de onda ψ_1 y ψ_2 se mide por su **integral de solapamiento**, S , definida como

$$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau$$

Si dos funciones de onda se encuentran muy distantes en el espacio (por ejemplo, si describen las partículas de dos cajas diferentes), entonces $S = 0$, porque donde una función es grande la otra es pequeña, y su producto es pequeño en cualquier punto (fig. 1.10). Si las dos funciones de onda son muy semejantes, y tienen el mismo signo en las regiones del espacio compartido, entonces S puede tomar un valor próximo a 1 (que es el valor que resulta cuando dos funciones de onda idénticas son coincidentes). Si las dos funciones de onda interfieren constructivamente en una región, pero interfieren destructivamente en un grado similar en otra región, entonces el valor de S será próximo a cero. Un ejemplo de este comportamiento es la integral de solapamiento entre las funciones de onda con $n = 1$ y $n = 2$ de la partícula en una caja. De dos funciones de onda con solapamiento idénticamente igual a cero (como las dos anteriores) se dice que son **ortogonales**. Suele ser útil considerar el valor de la integral de solapamiento como una indicación de la *semejanza* de las dos funciones de onda; $S \approx 1$ indica que son muy semejantes y $S \approx 0$ indica que son muy dispares (ortogonales).

Para la mayoría de los fines de la química inorgánica, no es necesario conocer el signo absoluto de una función de onda, pero con frecuencia es importante conocer los signos relativos de dos funciones de onda o de regiones diferentes de una misma función de onda, particularmente cuando se está valorando el grado de solapamiento. Por tanto, las regiones de signo opuesto las representaremos con sombreados oscuro y claro (y, en ocasiones, blanco en lugar de sombreado claro).

1.5 Orbitales atómicos

Las funciones de onda de los electrones de los átomos se denominan **orbitales atómicos**. Los orbitales atómicos de átomos hidrogenoides tienen una importancia central en gran parte de la interpretación de la química inorgánica; por ello vamos a describir ahora sus formas y su significado.

Niveles de energía hidrogenoides

Comenzamos considerando la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide, que consta de un núcleo positivo de número atómico Z y carga nuclear Ze y un electrón (de carga $-e$) unido a él. La energía potencial del electrón a una distancia r del núcleo es

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

donde ϵ_0 es una constante fundamental, la permitividad del vacío, que tiene un valor de $8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. Esta expresión se denomina **energía potencial de Coulomb**. La ecuación de Schrödinger para este sistema tridimensional es

$$-\frac{\hbar^2}{2m_c} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi$$

donde la energía potencial, V , es la dada anteriormente. En lo que sigue, es importante recordar que las soluciones que obtengamos son para un potencial de Coulomb "centrosimétrico".

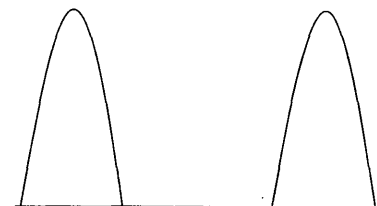
De igual forma que para la partícula en una caja, la ecuación de Schrödinger de un átomo hidrogenoide sólo tiene ciertas soluciones aceptables. Como el átomo consta de una sola partícula (el electrón) en una región tridimensional del espacio, las soluciones requieren tres números cuánticos para ser definidas completamente. Estos números cuánticos se designan con las letras n , l y m_l . En el átomo hidrogenoide las energías permitidas están determinadas únicamente por el **número cuántico principal**, n , y sus valores son

$$E = -\frac{hc\mathfrak{R}}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

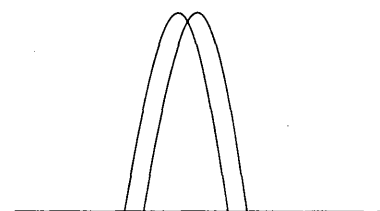
El cero de energía corresponde al electrón y el núcleo muy separados y estacionarios; la constante \mathfrak{R} representa un conjunto de constantes fundamentales y se denomina **constante de Rydberg**:

$$\mathfrak{R} = \frac{m_c e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}$$

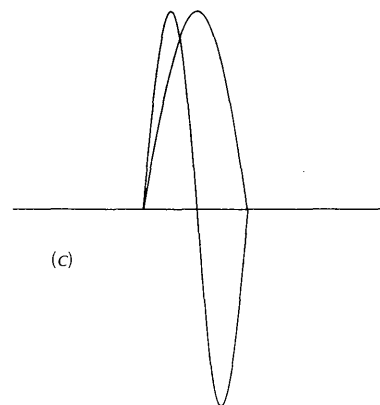
Su valor numérico es $1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a una energía de 13,6 eV. El que la energía dependa de $1/n^2$ conduce a una rápida convergencia de los niveles de energía a energías elevadas (menos negativas), como se observa en la fig. 1.11. El cero de energía, que se encuentra para $n = \infty$, corresponde a la situación en que el núcleo y el electrón están estacionarios y a una distancia infinita, es decir, a la ionización del átomo. Por encima de este cero de energía el electrón no está ligado al núcleo y se traslada con cualquier energía.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 1.10 La integral de solapamiento, S , es una medida de la semejanza de las dos funciones de onda, como se observa en esta representación de las funciones de onda de una partícula en una caja. (a) Las cajas están tan separadas que las funciones de onda ocupan regiones diferentes del espacio y $S = 0$. (b) Las cajas están tan próximas y las dos funciones de onda son muy parecidas, por lo que $S \approx 1$. (c) Las cajas son coincidentes, pero una función de onda tiene un nodo en el centro, por lo que $S = 0$. Estas dos funciones de onda son ortogonales.

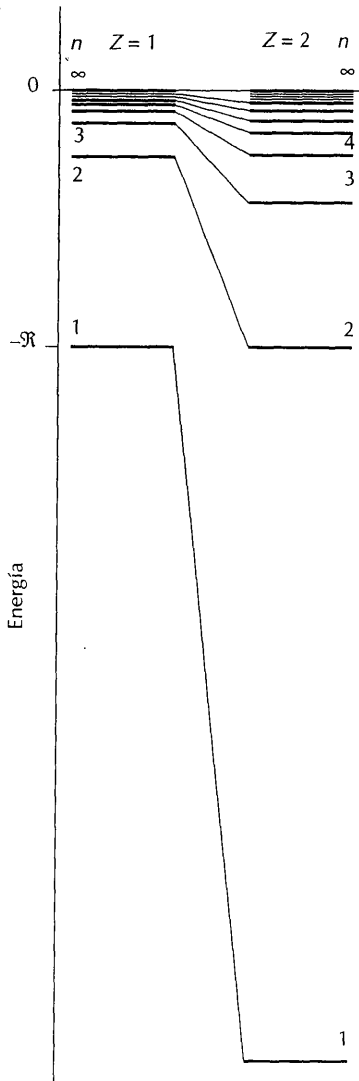


FIGURA 1.11 Niveles de energía cuantizados de un átomo H ($Z = 1$) y un ion He^+ ($Z = 2$). La separación de los niveles de energía de un átomo hidrogenoide es proporcional a Z^2 .

En un átomo hidrogenoide, los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía y, por ello, se dice que son **degenerados**. Por consiguiente, el número cuántico principal define una serie de **capas** del átomo, o conjuntos de orbitales con el mismo valor de n , y, en consecuencia, con la misma energía (en el átomo hidrogenoide).

Números cuánticos atómicos

Los orbitales pertenecientes a cada capa (es decir, todos los orbitales con un valor determinado de n) se clasifican en **subcapas**. Cada subcapa de una capa se distingue por el número cuántico l , denominado **número cuántico del momento angular de orbital**. Para un número cuántico n determinado, el número cuántico l puede tomar los valores

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

lo que significa tener, en total, n valores diferentes. Así, la capa $n = 2$ consta de dos subcapas de orbitales, una con $l = 0$ y otra con $l = 1$. Es costumbre referirse a cada subcapa mediante una letra:

$$l: \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad \dots$$

Se deduce que solamente hay una subcapa (subcapa s) en la capa $n = 1$, dos subcapas en la capa $n = 2$ (subcapas s y p), tres (subcapas s , p y d) en la capa $n = 3$, cuatro cuando $n = 4$ (subcapas s , p , d y f), y así sucesivamente. Para la mayor parte de los fines de la química sólo es necesario considerar las subcapas s , p , d y f . Una subcapa de número cuántico l consta de $2l + 1$ orbitales individuales, que se pueden distinguir por el **número cuántico magnético**, m_l ; éste puede tomar los $2l + 1$ valores siguientes:

$$m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$$

Por ejemplo, una subcapa d consta de cinco orbitales atómicos que se distinguen por los siguientes valores de m_l :

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

Las observaciones anteriores se traducen, a efectos prácticos, en la siguiente conclusión para la química: en una subcapa s hay solamente un orbital ($l = 0$), el único que corresponde a $m_l = 0$; este orbital recibe el nombre de **orbital s** . En la subcapa p hay tres orbitales ($l = 1$), con números cuánticos $m_l = +1, 0$ y -1 , y se denominan **orbitales p** . Los cinco orbitales de la subcapa d ($l = 2$) se denominan **orbitales d** , y así sucesivamente.

Momento angular de orbital

En un sistema centrosimétrico, como es un átomo hidrogenoide, el **momento angular** expresa el momento de una partícula que se traslada alrededor del núcleo central y está cuantizado. Su magnitud está limitada a los valores

$$\text{momento angular de orbital} = \sqrt{l(l + 1)} \times \hbar$$

La cuantía del

Esta expresión muestra que el electrón de un orbital s (con $l = 0$) tiene un momento angular de orbital cero. Conforme aumenta l , al pasar de una subcapa a otra siguiente, el momento angular de orbital aumenta también, y un electrón de un orbital d posee un momento angular de orbital mayor que el de un electrón situado en un orbital p . El momento angular desempeña un papel importante en la determinación de la forma de los orbitales, porque un electrón con momento angular no puede aproximarse mucho al núcleo debido al intenso efecto centrífugo del momento angular.¹ Sin embargo, un electrón s , con un momento angular de orbital nulo, no siente el efecto de ninguna fuerza centrífuga y puede acercarse mucho al núcleo. Se verá posteriormente que esta diferencia entre los orbitales es responsable, en gran parte, de la estructura de la tabla periódica.

La resolución de la ecuación de Schrödinger muestra también que el momento angular puede tomar solamente ciertos valores respecto de un eje determinado. Si se representa la magnitud del momento angular por un vector de longitud $\sqrt{l(l+1)}$ unidades, entonces las únicas componentes que puede tener dicho vector sobre un eje elegido (por ejemplo, el eje definido por un campo magnético) son unidades de m_l (fig. 1.12). La restricción de la orientación del momento angular a ciertos valores es todavía otro ejemplo de cuantización, frecuentemente denominado **cuantización espacial**.

Espín del electrón

Además de los tres números cuánticos necesarios para especificar la distribución espacial del electrón de un átomo hidrogenoide, se necesitan dos números cuánticos adicionales para definir completamente el estado de energía. Estos dos nuevos números cuánticos están relacionados con el momento angular intrínseco del electrón, su **espín**. Este sugestivo nombre (del inglés, *spin*) parece querer indicar que un electrón posee un momento angular debido a un movimiento de rotación intrínseco, parecido al de rotación de los planetas según su eje polar y que es el origen del día y la noche cuando el planeta se traslada siguiendo su órbita anual alrededor del sol. Sin embargo, el espín es una propiedad puramente mecánico-cuántica y difiere considerablemente de su adjetivación clásica.

Aunque el momento angular de espín (al igual que el correspondiente de orbital) se especifica con un número cuántico, s en este caso, y su magnitud es $\sqrt{s(s+1)} \hbar$, el valor de s para un electrón es, *invariablemente*, $\frac{1}{2}$. El espín electrónico es semejante a la carga y masa del electrón: el valor es una característica de la partícula y no se puede alterar. Como el momento angular de orbital, el espín del electrón solamente puede adoptar ciertas orientaciones relativas a un eje de referencia. Pero en el caso del espín electrónico hay solamente dos orientaciones permitidas. Se distinguen por el número cuántico m_s , que puede tomar los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ solamente. Estos dos estados de espín del electrón, que según el punto de vista clásico pueden visualizarse como una rotación del electrón sobre su eje en el sentido de las agujas del reloj o en sentido contrario, suelen representarse mediante los símbolos \uparrow ("espín arriba") y \downarrow ("espín abajo").

Como para determinar completamente el estado de energía del átomo se debe especificar el estado de espín del electrón, es corriente decir que el estado del electrón del átomo hidrogenoide se caracteriza mediante cuatro números cuánticos, a saber, n , l , m_l y m_s (el quinto número cuántico, s , es fijo y vale $\frac{1}{2}$).

¹ La fuerza centrífuga de repulsión sobre un electrón es proporcional a $l(l+1)/r^3$, mientras que la fuerza atractiva coulombiana es proporcional a $1/r^2$. Por consiguiente, si $l \neq 0$, la fuerza centrífuga será mayor que la fuerza coulombiana cuando r es suficientemente pequeño. Si $l = 0$, la fuerza centrífuga es exactamente cero para cualquier valor del radio, y el electrón experimenta únicamente la atracción coulombiana sea cual sea su distancia al núcleo.

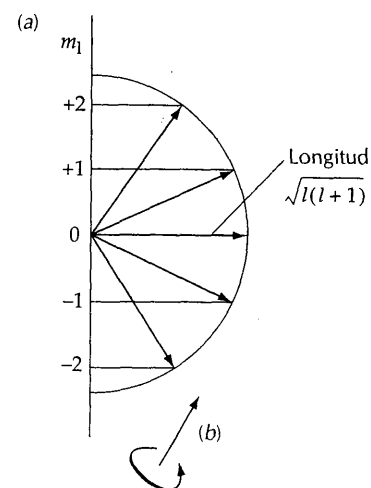


FIGURA 1.12 (a) Significado de los números cuánticos l y m_l para $l = 2$. El número cuántico l da la magnitud del momento angular de orbital, como se ha representado aquí por la longitud de un vector. El número cuántico m_l especifica las componentes del momento respecto del eje z , representadas por las $2l + 1$ orientaciones del vector. (b) Relación entre el vector (para $m_l = +2$ en este caso) y la dirección del movimiento.

Formas radiales de los orbitales hidrogenoides

En la tabla 1.3 se encuentran las expresiones matemáticas de algunos orbitales hidrogenoides. Como el potencial coulombiano del núcleo tiene simetría esférica, la mejor forma de expresar los orbitales es en términos de las coordenadas polares esféricas, r , θ y ϕ , definidas en la fig. 1.13. En estas coordenadas, los orbitales tienen la forma

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Esta fórmula (y las cabeceras de la tabla 1.3) puede parecer algo complicada, pero expresa la idea sencilla de que un orbital hidrogenoide se puede escribir como el producto de una función R del radio por otra función Y de las coordenadas angulares. La **función de onda radial**, R , determina el modo en que varía el orbital en función de la distancia al núcleo. La **función de onda angular**, Y , expresa la forma angular del orbital. Casi siempre vamos a usar las representaciones en lugar de las expresiones matemáticas.

En las figs. 1.14 y 1.15 se han representado las variaciones de las funciones de onda con el radio. El orbital 1s, o función de onda con $n = 1$, $l = 0$ y $m_l = 0$, disminuye exponencialmente con la distancia al núcleo, pero nunca pasa por cero. To-

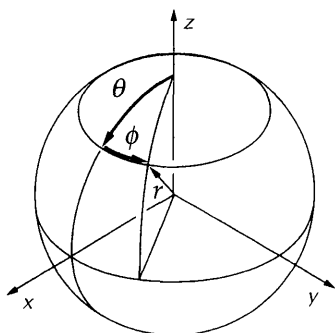


FIGURA 1.13 Coordenadas polares esféricas: r es el radio, θ la colatitud y ϕ el acimut.

FIGURA 1.14 Amplitudes de los orbitales 1s, 2s y 3s del hidrógeno en función de la distancia al núcleo. Obsérvese que el número de nodos radiales es 0, 1 y 2, respectivamente. Cada uno de los orbitales tiene amplitud distinta de cero en el núcleo ($r = 0$). Aunque no está claro en la escala de este diagrama, los nodos internos de 2s y 3s no coinciden exactamente.

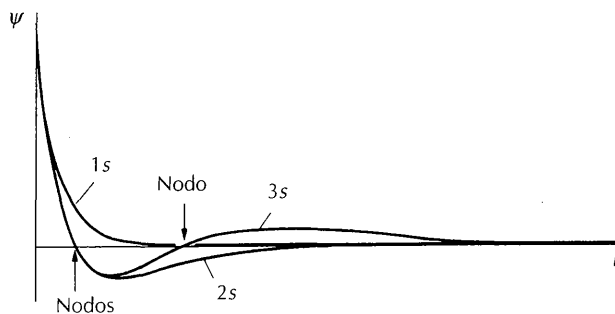
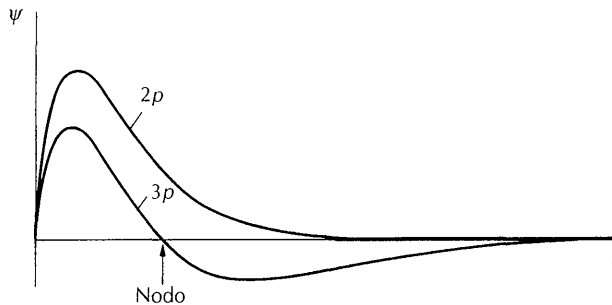


FIGURA 1.15 Amplitudes de los orbitales 2p y 3p del hidrógeno en función de la distancia al núcleo. Obsérvese que el número de nodos radiales es 0 y 1, respectivamente. Cada orbital tiene amplitud cero en el núcleo ($r = 0$).



dos los orbitales disminuyen exponencialmente a distancias suficientemente grandes del núcleo, pero algunos orbitales cruzan a uno y otro lado del eje de abscisas en regiones próximas al núcleo, y, por ello, tienen uno o más **nodos radiales** antes de comenzar su disminución exponencial final. Esta oscilación a un lado y otro del eje es evidente en el orbital 2s, el correspondiente a $n = 2, l = 0$ y $m_l = 0$, que pasa por el valor cero una vez y, por tanto, tiene un nodo radial. El orbital 3s pasa por el valor cero dos veces, por lo que tiene dos nodos radiales. El orbital 2p (uno de los tres orbitales con $n = 2$ y $l = 1$) no tiene ningún nodo radial, porque su función de onda radial no pasa por el valor cero a ninguna distancia. Sin embargo, el orbital 2p, al igual que todos los orbitales que no sean orbitales s, toma valor cero en el núcleo. Aunque el electrón de un orbital s puede encontrarse en el núcleo, si está ubicado en cualquier otro tipo de orbital no podrá encontrarse en el núcleo. Pronto se verá que este detalle, aparentemente menor, y que es una consecuencia de la ausencia de momento angular de orbital cuando $l = 0$, es uno de los conceptos clave para el entendimiento de la tabla periódica.

Una de las razones de mostrar explícitamente las expresiones matemáticas de la tabla 1.3 es dar una base más cuantitativa a los puntos que estamos tratando. Por ejemplo, como la función radial 2s ($R_{2,0}$) es proporcional al factor $2 - \rho$, donde ρ es proporcional a r , tal y como se especifica en la tabla, inmediatamente se sabe que $\psi = 0$ cuando $\rho = 2$. Es decir, hay un nodo radial en $r = 2a_0/Z$, siendo a_0 el **radio de Bohr**:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m } (0,529 \text{ \AA})$$

Del mismo modo, el orbital 3s ($n = 3$ y $l = 0$) tiene nodos radiales en las dos soluciones de la ecuación cuadrática $6 - 6\rho + \rho^2 = 0$. La tabla 1.3 ilustra también que los orbitales s no se anulan en el núcleo ($\rho = 0$), lo que es una consecuencia de su falta de momento angular de orbital, pero los demás orbitales no se anulan en ese punto. Por ejemplo, el orbital 3d ($n = 3$ y $l = 2$) es proporcional a ρ^2 , que es cero cuando $\rho = 0$.

Función de distribución radial

La fuerza que mantiene unido el electrón está centrada en el núcleo, por lo que suele ser de interés conocer la probabilidad de hallar el electrón a una distancia dada del núcleo, independientemente de su dirección. Esta información nos permite determinar la fortaleza con la que el electrón está unido al núcleo. La probabilidad total de hallar el electrón en una capa esférica de radio r y espesor dr es la integral de ψ^2 extendida a todos los ángulos. Para una función de onda esférica (y, por tanto, independiente del ángulo) dicha integral se puede calcular fácilmente:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, r^2 \, dr = 4\pi\psi^2 r^2 dr$$

El resultado suele escribirse Pdr , donde $P = 4\pi r^2 \psi^2$ es la denominada **función de distribución radial**. Si se conoce el valor de P para un valor del radio r (que se puede hallar una vez conocida ψ), entonces se puede establecer la probabilidad de encontrar el electrón en algún lugar del interior de una capa esférica de espesor dr a ese radio por simple multiplicación de P por dr .

TABLA 1.3 Orbitales hidrogenoides

(a) Funciones de onda radiales

$$R_{nl}(r) = f(r)(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

donde a_0 es el radio de Bohr (0,53 Å) y $\rho = 2Zr/na_0$

n	l	$f(r)$
1	0	2
2	0	$(\frac{1}{2} \sqrt{2})(2 - \rho)$
2	1	$(\frac{1}{2} \sqrt{6})\rho$
3	0	$(\frac{1}{9} \sqrt{3})(6 - 6\rho + \rho^2)$
3	1	$(\frac{1}{9} \sqrt{6})(4 - \rho)\rho$
3	2	$(\frac{1}{9} \sqrt{30})\rho^2$

(b) Funciones de onda angulares

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (\frac{1}{4}\pi)^{1/2} y(\theta, \phi)$$

l	m_l	$y(\theta, \phi)$
0	0	1
1	0	$3^{1/2} \cos\theta$
1	± 1	$(\frac{3}{2})^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(\frac{5}{4})^{1/2}(3 \cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$(\frac{15}{4})^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$(\frac{15}{8})^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

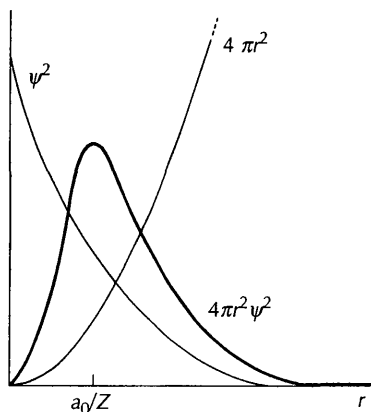


FIGURA 1.16 Función de distribución radial de un orbital 1s hidrogenoide. El producto de $4\pi r^2$ (que aumenta conforme lo hace r) por ψ^2 (que disminuye exponencialmente) pasa por un máximo en $r = a_0/Z$.

Puesto que un orbital 1s disminuye exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo, y r^2 aumenta, la función de distribución radial del orbital pasa por un máximo (como se observa en la fig. 1.16). Por consiguiente, hay una distancia a la que el electrón tiene una gran probabilidad de ser encontrado. En general, esta distancia disminuye al aumentar la carga nuclear (porque el electrón es atraído más intensamente por el núcleo). Y aumenta al aumentar n , porque cuanto mayor es la energía, mayor es la probabilidad de que el electrón se encuentre lejos del núcleo. La distancia de mayor probabilidad en el estado fundamental de un átomo hidrogenoide se encuentra en el punto donde la función de distribución radial pasa por un máximo. Este máximo se encuentra en

$$r = \frac{a_0}{Z}$$

Se observa que el radio de máxima probabilidad disminuye al aumentar el número atómico.

Ejemplo 1.3

Interpretación de las funciones de distribución radial

En la fig. 1.17 se han representado las funciones de distribución radial de las funciones de onda 2s y 2p. ¿En qué orbital es mayor la probabilidad de que el electrón esté próximo al núcleo?

Respuesta. La función de distribución radial de un orbital 2p tiende a cero en las proximidades del núcleo con mayor velocidad que la de un electrón 2s. Esta diferencia es una consecuencia del hecho de que un orbital 2p tiene amplitud cero en el núcleo, debido a su momento angular de orbital. Por ello, al electrón 2s le corresponde una mayor probabilidad de encontrarse en las proximidades del núcleo.

Ejercicio E1.3. ¿En qué orbital, 3p o 3d, tiene el electrón mayor probabilidad de encontrarse en la región próxima al núcleo?

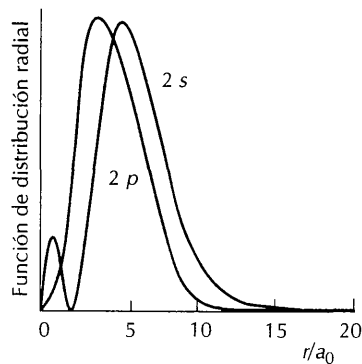


FIGURA 1.17 Funciones de distribución radial de los orbitales 2s y 2p del hidrógeno. Aunque el orbital 2p está, en promedio, más próximo al núcleo (observe donde está su máximo), un electrón de un orbital 2s tiene una probabilidad mayor de encontrarse cerca del núcleo debido a su máximo interno.

Formas angulares de los orbitales atómicos

Los orbitales s tienen la misma amplitud a una distancia dada del núcleo, independientemente de las coordenadas del punto en cuestión; es decir, los orbitales s tienen simetría esférica. Ordinariamente se representan como una esfera con su centro situado en el núcleo. Esta esfera recibe el nombre de **superficie límite** del orbital y define la región del espacio en cuyo interior hay una gran probabilidad (ordinariamente el 90 por ciento) de encontrar el electrón. Los restantes tipos de orbitales (aquellos para los que $l \neq 0$) tienen amplitudes que varían con el ángulo. Sus superficies límite son, en general, más complicadas, y son superficies de ψ^2 constante que encierran el 90 por ciento (o cualquier otro porcentaje especificado) de la probabilidad de encontrar el electrón.

En la representación gráfica más comúnmente utilizada, las superficies límite de los tres orbitales p pertenecientes a una capa determinada son idénticas (fig. 1.18), exceptuando el hecho de que están orientadas según cada uno de los tres ejes cartesianos. Esta representación es el origen de los símbolos p_x , p_y y p_z , que se utilizan como alternativa a los valores de m_l para designar los orbitales individua-

in-
vor
cia
al,
aí-
to
jos
un
ón

les. Nos referiremos a p_x , p_y y p_z como a las **formas reales** de los orbitales p (porque las funciones de onda son funciones reales). Los orbitales simbolizados por m_l son las **formas complejas** (porque las funciones de onda son complejas, en el sentido de que sus expresiones matemáticas contienen la unidad imaginaria $i = \sqrt{-1}$).¹ Las dos formas difieren en que la forma compleja de los orbitales con un valor determinado de m_l son ondas en movimiento correspondientes al electrón circulando alrededor del núcleo en un sentido definido. Las formas reales son ondas estacionarias, que no se corresponden con un sentido de circulación definido. Cuando se está estudiando el átomo libre, es necesario utilizar las formas complejas, pues los electrones tienen libertad de circulación. Pero cuando el electrón está concentrado en una región definida del espacio, como sucede en un enlace químico, es necesario utilizar las formas reales. Para la mayoría de las aplicaciones, haremos uso solamente de las formas reales de los orbitales p , representándolos por diagramas semejantes a los de la fig. 1.18. Como se observa en esta figura, las amplitudes positivas y negativas de la función de onda serán dibujadas con un sombreado diferente: la amplitud positiva con gris claro y la negativa con gris oscuro. Cada orbital real tiene un **plano nodal**, o plano en el que es nula la probabilidad de que se encuentre el electrón. Los planos nodales pasan por el núcleo y separan las regiones de signos positivo y negativo.

En las figs. 1.19 y 1.20 se han representado las formas y símbolos correspondientes a los orbitales d y f , respectivamente. Las superficies límite y fases que se muestran son las correspondientes a las versiones ondulatorias estacionarias (reales) de los orbitales, porque son las únicas que necesitamos considerar de forma explícita.

ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Como se comentó al principio del capítulo, por átomo polielectrónico se entiende aquel átomo que tiene más de un electrón; incluso el He, con dos electrones, es un átomo polielectrónico. La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un átomo con N electrones sería función de las $3N$ coordenadas de todos los electrones. No hay forma de encontrar fórmulas exactas para funciones tan complicadas, pero, conforme ha aumentado la capacidad de los ordenadores, ha sido posible realizar cálculos numéricos que dan densidades de probabilidad y energías cada vez más precisas. No obstante, a cambio de la precisión numérica se produce una pérdida de capacidad para visualizar las soluciones. Es por ello que los químicos han encontrado útil el **método del orbital**, en el cual se considera que cada electrón ocupa (es decir, tiene la distribución de) un orbital atómico que recuerda a los de los átomos hidrogenoides.

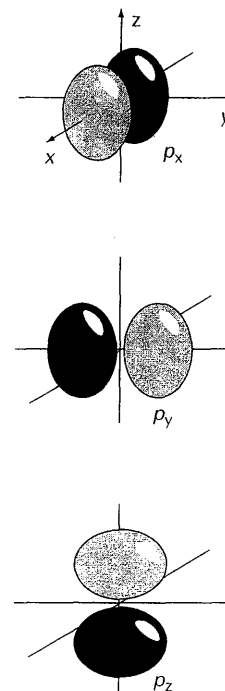


FIGURA 1.18 Superficies límite de los orbitales p . Cada orbital tiene un plano nodal que pasa por el núcleo. Por ejemplo, el plano nodal del orbital p_z es el plano xy . El lóbulo sombreado en claro tiene amplitud positiva y el sombreado en oscuro la tiene negativa.

¹ Por ejemplo, un orbital con $m_l = +1$ es proporcional a $e^{i\phi}$ y otro con $m_l = -1$ es proporcional a $e^{-i\phi}$, por lo que ambos son complejos. Las combinaciones lineales

$$\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} = \cos \phi \quad \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} = \sin \phi$$

son reales y corresponden a los orbitales p_x y p_y , respectivamente. Se ve, por tanto, que las formas complejas corresponden a orientaciones definidas del momento angular de orbital, pero las formas reales son mezclas—superposiciones— de las formas complejas. Es un aspecto importante de la teoría cuántica que las combinaciones lineales de las soluciones de la ecuación de Schrödinger con la misma energía son soluciones igualmente válidas.

te-

■

e-
es
su
el
ad
le
o.
 ψ^2
o)

te
g.
es
se
a-

1.6 Método del orbital

En términos matemáticos, este método se basa en escribir la verdadera función de onda del átomo N -electrónico como el producto de N funciones de onda unielec-trónicas:

$$\Psi = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\psi(r_N)$$

Esta expresión significa que el electrón 1 queda descrito por la función de onda $\psi(r_1)$, el electrón 2 por la función de onda $\psi(r_2)$, etc.

El método del orbital trata la repulsión entre los electrones de forma aproxi-mada, suponiendo que la carga electrónica se distribuye esféricamente alrededor del núcleo. A continuación, cada electrón se mueve en el campo de atracción re-sultante del núcleo más esta distribución de carga repulsiva promediada. Según la electrostática clásica, el campo resultante de una distribución esférica de carga es equivalente al campo creado por una carga puntual situada en el centro de la distri-bución. La magnitud de la carga puntual es igual a la carga total encerrada en una esfera de radio igual a la distancia que hay desde el punto considerado al centro de la distribución. En el método del orbital se supone que cada electrón experimen-ta su propio **campo central** característico. Este campo central es la suma del campo del núcleo y el campo medio de todos los electrones excepto el considerado. El cam-po medio (que depende del valor de l para el electrón considerado, porque los electrones de orbitales diferentes ocupan regiones diferentes del espacio) es mode-lado por una carga puntual negativa centrada en el núcleo. Dicha carga puntual ne-gativa reduce la carga nuclear desde su verdadero valor, Ze , hasta una carga nuclear efectiva, $Z_{ef}e$. Esta reducción recibe el nombre de **apantallamiento**, y la carga nu-clear real queda corregida mediante un **parámetro de apantallamiento**, σ :

$$Z_{ef} = Z - \sigma$$

Como el campo medio se hace centrosimétrico, las componentes *angulares* de la función de onda serán las mismas que las de los orbitales hidrogenoides estuda-dos anteriormente. Sin embargo, dado que la carga nuclear efectiva varía con la distancia al núcleo, las funciones de onda radiales serán acusadamente diferentes de las del átomo hidrogenoide y sus formas y energías responderán de forma compleja a la variación de la población electrónica.

Conocida la carga nuclear efectiva, se pueden escribir formas aproximadas de los orbitales atómicos para hacer estimaciones de su extensión y de otras propie-dades. El primero en realizarlo fue J. C. Slater, que ideó un conjunto de reglas para calcular el valor de Z_{ef} para un electrón de cualquier átomo, y utilizó el valor obtenido para formular un orbital atómico aproximado. Estas reglas han sido su-peradas por valores calculados de forma más exacta, que son los que se recogen en la tabla 1.4, por lo que consideraremos brevemente las consecuencias de di-chos valores. Algunas observaciones a considerar de los valores de la tabla 1.4 son que, a lo largo de cada período, la carga nuclear efectiva para los electrones de va-lencia aumenta en consonancia con el número atómico. Sin embargo, la carga nu-clear efectiva para un electrón de un orbital de valencia s es mayor que la correspondiente a un orbital p del mismo átomo. Otro aspecto a considerar es que las cargas nucleares efectivas de los electrones de valencia de los elementos del período 3 son sólo algo mayores que las correspondientes a los elementos del pe-ríodo 2, a pesar de que la propia carga nuclear es considerablemente mayor.

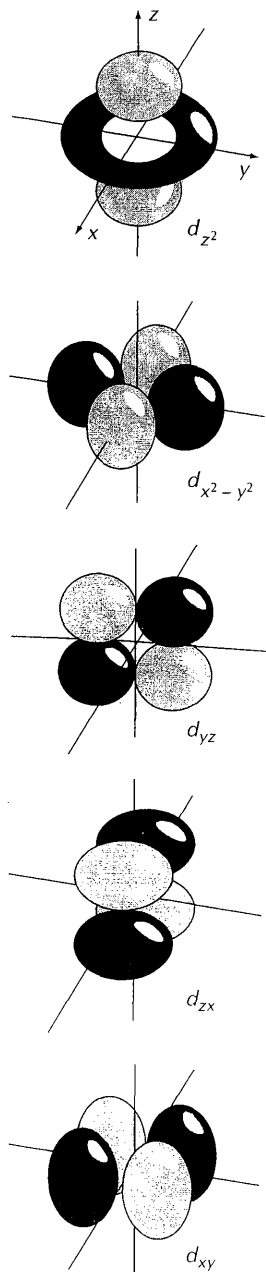


FIGURA 1.19 Representación de los orbitales d de una capa. Cuatro orbitales tienen dos planos nodales perpendiculares que se cortan en una línea recta que pasa por el núcleo. En el orbital d_{z^2} , la superficie nodal forma dos conos con un punto común en el núcleo.

Pri
Es
fu

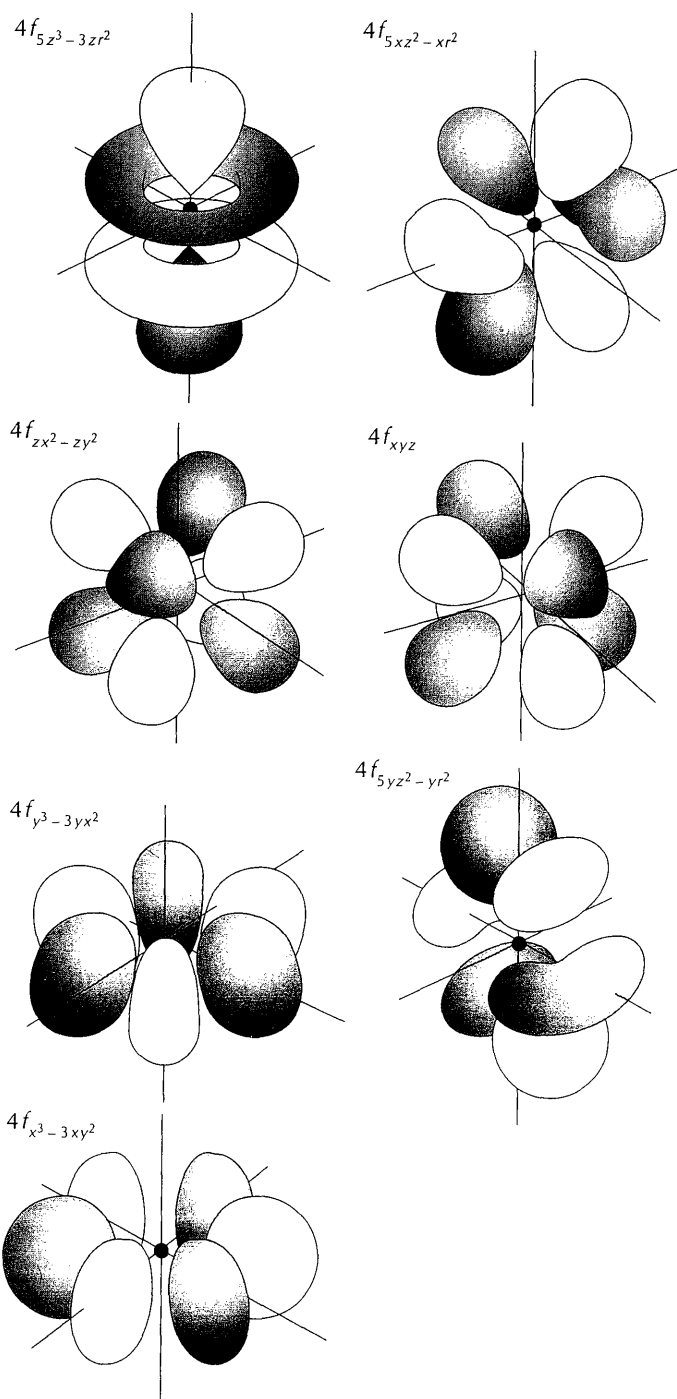


FIGURA 1.20 Representación de los siete orbitales f de una capa. En ocasiones, se dan también otras representaciones (que tienen formas diferentes).

Principio de Pauli

Es muy fácil explicar la estructura electrónica del átomo de helio en su estado fundamental, es decir, su estado de mínima energía. Según el método del orbital,

TABLA 1.4 Cargas nucleares efectivas, Z_{ef}

Z	H							He
1s	1 1,00							2 1,69
Z	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	3 2,69	4 3,68	5 4,68	6 5,67	7 6,66	8 7,66	9 8,65	10 9,64
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
Z	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	11 10,63	12 11,61	13 12,59	14 13,57	15 14,56	16 15,54	17 16,52	18 17,51
2s	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
2p	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
3s	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
3p			4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

Fuente: E. Clementi y D. L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions*, IBM Research Note NJ-27, 1963.

se supone que los dos electrones ocupan un orbital atómico con la misma forma esférica que un orbital 1s hidrogenoide, pero con una forma radial más compacta; la carga nuclear efectiva es $+1,69e$, por lo que los electrones son atraídos hacia el núcleo más que el único electrón del átomo de hidrógeno. La configuración del estado fundamental de un átomo es la expresión de los orbitales que ocupan sus electrones en su estado fundamental. En el helio, con dos electrones en el orbital 1s, la configuración del estado fundamental es $1s^2$.

Al pasar al siguiente átomo de la tabla periódica, el litio ($Z = 3$), encontramos otros aspectos importantes. La configuración del estado fundamental *no* es $1s^3$. Esta configuración está prohibida por una propiedad fundamental de la materia conocida como **principio de exclusión de Pauli**:

El número máximo de electrones por orbital es dos y, si hay dos electrones en un mismo orbital, entonces sus espines deben estar apareados.

Por "apareados" se entiende que un electrón debe tener espín \uparrow y el otro espín \downarrow ; el par se designa por $\uparrow\downarrow$. Otra forma de expresar el principio es observar que como un electrón de un átomo se describe mediante cuatro números cuánticos variables: *dos electrones no pueden tener iguales sus cuatro números cuánticos*. El principio de Pauli se introdujo originalmente para explicar la ausencia de ciertas transiciones del espectro del helio atómico.

La conclusión es que mientras que la configuración del estado fundamental del He que hemos propuesto, $1s^2$, es factible (con los dos electrones apareados), la configuración del Li no puede ser $1s^3$, pues ello requeriría que los tres electrones ocupasen el mismo orbital, y eso está prohibido. Por tanto, el tercer electrón debe ocupar un orbital de la capa siguiente en energía, la capa con $n = 2$.

El problema que surge ahora es si el tercer electrón ocupa el orbital $2s$ o uno de los tres orbitales $2p$. Para responder a esta pregunta es preciso examinar las energías de las dos subcapas, pues aunque tienen la misma energía en un átomo hidrogenoide, no es así en un átomo polielectrónico.

Penetración y apantallamiento

El paso siguiente es ver por qué un electrón $2s$ posee una energía diferente (de hecho, más baja) de la de un electrón $2p$. Para ello, es necesario establecer en qué medida la carga nuclear efectiva refleja la distribución radial de los electrones y, en particular, lo que se pueden aproximar al núcleo.

Para un electrón determinado del átomo, cuanto más pueda penetrar hacia el núcleo, mayor es el valor de Z_{ef} que experimenta (fig. 1.21). Teniendo en cuenta este resultado, consideremos un electrón $2s$ exterior a una capa interna de dos electrones $1s$, como en el átomo de Li. Si el electrón $2s$ estuviese completamente en la región exterior a los dos electrones $1s$, sufriría una carga nuclear centrosimétrica neta de $3e - 2e = +e$ (como en un átomo de hidrógeno); es decir, $Z_{ef} = 1$. Si esta descripción fuese rigurosa, entonces la energía del electrón $2s$ del Li sería exactamente la misma que la de un electrón $2s$ en el H, $-1/4hcR$, que corresponde a $-3,4$ eV. Sin embargo, la energía experimental del electrón $2s$ del átomo de Li es $-5,4$ eV. (Como se verá después, estas energías son iguales, pero de signo contrario, a la energía de ionización del átomo, y se pueden medir espectroscópicamente.) Por consiguiente, aunque el cálculo da el orden de magnitud correcto de la intensidad con la que está ligado el electrón, lo minusvalora.

El error del modelo en que se basa el cálculo es que el electrón $2s$ del Li no permanece en la región exterior a los electrones $1s$. Hay una probabilidad no nula de que el electrón $2s$ penetre la capa $1s$ y experimente el efecto de una carga nuclear mayor que $+e$ y más próxima al valor real de $+3e$. Además, la disminución de energía originada por la penetración es mayor para un electrón $2s$ que para un electrón $2p$; como hemos visto, éste no se aproxima al núcleo tanto como un electrón $2s$. La conclusión es que un electrón $2s$ tiene una energía menor (está unido con mayor firmeza) que un electrón $2p$ y, por tanto, que la configuración electrónica del estado fundamental del Li es $1s^2 2s^1$.

Antes de seguir, introduciremos algunos aspectos de nomenclatura. Los orbitales s y p externos y ocupados de un átomo se denominan **orbitales de valencia**, y pertenecen a la **capa de valencia**. Así, el orbital de valencia del átomo de litio es el orbital $2s$ y la capa de valencia es la capa con $n = 2$. Las capas internas a la capa de valencia (capa $n = 1$ en el Li) constituyen el **core** del átomo, y los orbitales que la forman son los **orbitales del core**. En el caso del Li, el core tiene la configuración electrónica $1s^2$. Puesto que esta configuración es la misma que la del He, en ocasiones se representa por [He]. Según esto, la configuración electrónica del Li es $[He]2s^1$, que pone de relieve que éste tiene un solo electrón exterior a un core tipo helio. Cuando todos los electrones del core están apareados (como sucede ordinariamente), se dice que tenemos un **core cerrado**.

Este patrón de energías ($2s$ menor que $2p$) es una característica general de los átomos polielectrónicos. El patrón puede observarse en la tabla 1.4, que da la carga nuclear efectiva de varios orbitales atómicos de la capa de valencia de la configuración electrónica del estado fundamental de los átomos. (Recuérdese que, cuanto mayor es la carga nuclear efectiva, con mayor intensidad está ligado el electrón.) En general:

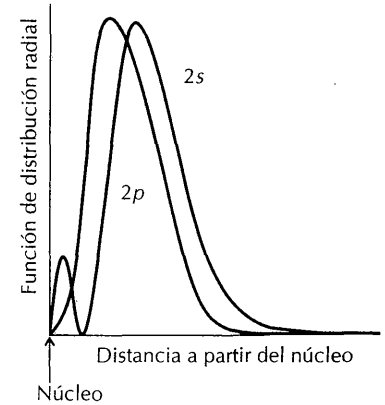


FIGURA 1.21 La penetración de un electrón $2s$ en el core interno es mayor que la de un electrón $2p$, porque éste no se puede encontrar en el núcleo. Por tanto, los electrones $2s$ están menos apantallados que los electrones $2p$.

La tendencia global de la carga atómica efectiva es aumentar a lo largo de un período, pues, en general, el aumento de la carga nuclear efectiva entre grupos sucesivos no es contrarrestada por el electrón adicional.

Por añadidura, un electrón ns de la capa de valencia suele estar menos apantallado que un electrón np . Por ejemplo, $Z_{ef} = 5,13$ para un electrón $2s$ del átomo de F, mientras que para un electrón $2p$ el valor es menor, $Z_{ef} = 5,10$. De igual modo, el valor de Z_{ef} es mayor para un electrón de un orbital np que para un electrón nd de la misma capa. Como consecuencia de los efectos de penetración y apantallamiento, el orden de energía en los átomos polieletrónicos es

$$ns < np < nd < nf$$

porque, en una capa determinada, los orbitales s son los más penetrantes y los orbitales f los menos penetrantes.

En la fig. 1.22 se ha representado el diagrama de niveles de energía de un átomo neutro, pudiéndose observar el efecto global de la penetración y el apantallamiento. Los efectos son muy sutiles, y el orden de los orbitales depende mucho del número de electrones del átomo. Por ejemplo, los efectos de penetración son muy pronunciados para los electrones $4s$ en K y Ca, resultando tener los orbitales $4s$ de estos átomos menor energía que los orbitales $3d$. Sin embargo, desde el Sc hasta el Zn, los orbitales $3d$ del átomo neutro se encuentran próximos al orbital $4s$ pero con menor energía.

En la fig. 1.23 se muestran las energías de los orbitales de los elementos de la tabla periódica. Desde el Ga ($Z = 31$) en adelante, los orbitales $3d$ se encuentran bastante por debajo de los orbitales $4s$, y los electrones periféricos son claramente los de las subcapas $4s$ y $4p$; en estos elementos, los orbitales $3d$ no se consideran ya orbitales de valencia.

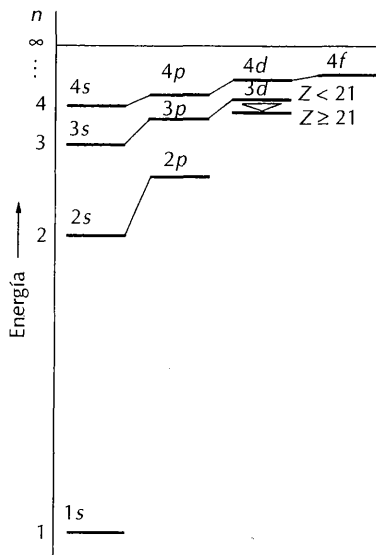


FIGURA 1.22 Diagrama de los niveles de energía de un átomo polieletrónico con $Z < 21$ (hasta el calcio). Para $Z \geq 21$ hay un cambio del orden (desde el escandio en adelante). Este es el diagrama que justifica el principio de construcción, permitiéndose hasta un máximo de dos electrones por orbital.

1.7 Principio de construcción

Las configuraciones electrónicas del estado fundamental de muchos átomos polieletrónicos son propiedades características determinadas experimentalmente y deducidas espectroscópicamente. En el apéndice 1 se encuentra el conjunto de las configuraciones experimentales del estado fundamental. Para entenderlas es necesario tener en cuenta los efectos de penetración y de apantallamiento en las energías de los orbitales y el papel desempeñado por el principio de Pauli. El **principio de construcción** (conocido también por su nombre alemán, principio de *Aufbau*, y explicado a continuación) no es infalible, pero es un excelente punto de partida para la exposición que sigue. Además, como vamos a ver, constituye un marco teórico de la tabla periódica.

Configuraciones electrónicas del estado fundamental

En el principio de construcción, los orbitales de los átomos neutros se van ocupando en el orden que determinan el número cuántico principal, por una parte, y por otra los efectos de penetración y apantallamiento:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \dots$$

Según el principio de Pauli, a cada orbital le está permitido alojar dos electrones. Así, una subcapa p puede acomodar hasta seis electrones y una subcapa d puede

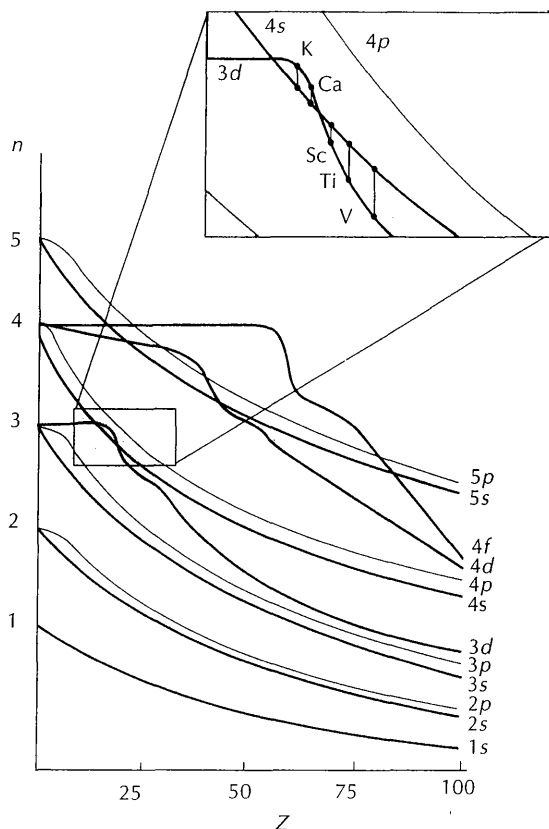


FIGURA 1.23 Representación más detallada de los niveles de energía de átomos polielectrónicos de la tabla periódica. La ampliación muestra el orden cerca de $Z = 20$, donde comienzan los elementos $3d$.

contener hasta diez. Por ejemplo, las configuraciones del estado fundamental de los cinco primeros elementos son

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$

Cuando hay más de un orbital disponible—como cuando en el B y el C comienzan a ocuparse los orbitales $2p$ —se adopta la regla siguiente:

Regla de Hund: Cuando hay más de un orbital con la misma energía, los electrones ocupan orbitales individuales y con sus espines paralelos (\uparrow, \uparrow).

Esta ocupación de orbitales individuales (por ejemplo, un orbital p_x y otro orbital p_y) se puede entender considerando que la repulsión entre electrones que ocupan regiones diferentes es más débil que la existente entre electrones que ocupan el mismo orbital y, por tanto, se encuentran en la misma región del espacio. El requisito de los espines paralelos en electrones que ocupan orbitales diferentes es una consecuencia de un efecto mecánico-cuántico denominado **correlación de espines**, o tendencia de dos electrones con sus espines paralelos a situarse alejados y, consecuentemente, a que su repulsión sea menor.

Ejemplo 1.4

Explicación de la variación de la carga nuclear efectiva

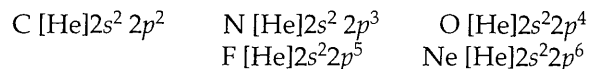
Sugerir una razón que explique por qué el aumento de Z_{ef} (tabla 1.4) para un electrón $2p$ es menor entre N y O que entre C y N, teniendo en cuenta que las configuraciones de los tres átomos son



Respuesta. Al pasar del C al N, el electrón adicional ocupa un orbital $2p$ vacío y, del N al O, el electrón adicional debe ocupar un orbital $2p$ en el que hay ya un electrón. Por consiguiente, experimenta una repulsión más intensa y el aumento de carga nuclear se contrarresta más completamente que entre el C y el N.

Ejercicio E1.4. Explicar el mayor aumento de carga nuclear para un electrón $2p$ al pasar del B al C en comparación con el correspondiente a un electrón $2s$ al pasar del Li al Be.

Se deduce del principio de construcción que la configuración del estado fundamental del C es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (el orden de ocupación de los orbitales p es arbitrario, pero es costumbre adoptar el orden p_x, p_y, p_z) o, más brevemente, $1s^2 2s^2 2p^2$. Si tenemos en cuenta que el core del helio es $1s^2$, todavía podemos abreviarla más escribiendo $[\text{He}]2s^2 2p^2$, y se puede considerar que la estructura electrónica del átomo consta de dos electrones $2s$ apareados y dos electrones $2p$ paralelos que rodean un core cerrado tipo helio. De igual modo, las configuraciones electrónicas de los restantes elementos del período son



La configuración $1s^2 2s^2 2p^6$ del Ne es un nuevo ejemplo de capa cerrada, y se designa $[\text{Ne}]$.

La configuración del estado fundamental del Na se obtiene añadiendo un electrón más al core tipo neón, y es $[\text{Ne}]3s^1$, o sea, con un solo electrón exterior a una capa cerrada. Comienza ahora una nueva secuencia, hasta que los orbitales $3s$ y $3p$ se completan en el argón, con una configuración $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$, designada $[\text{Ar}]$. Dado que los orbitales $3d$ tienen una energía mucho más alta, esta configuración es efectivamente una capa cerrada. Además, el orbital $4s$ es el siguiente en el orden de ocupación, por lo que la configuración del K es análoga a la del Na, con un solo electrón exterior a una capa cerrada; concretamente, es $[\text{Ar}]4s^1$. El siguiente electrón formará el Ca, y entra también en el orbital $4s$, resultando $[\text{Ar}]4s^2$, configuración análoga a la del Mg. Se observa, sin embargo, que el elemento siguiente, el Sc, acomoda el electrón adicional en un orbital $3d$, comenzando así el **bloque d** de la tabla periódica.

En el bloque d comienza el proceso de ocupación de los orbitales d (de acuerdo con las reglas formales del principio de construcción). Sin embargo, los niveles de energía de las figs. 1.22 y 1.23 se refieren a orbitales atómicos individuales y no tienen en cuenta completamente las repulsiones interelectrónicas. Surge una contribución particularmente importante a la energía cuando hay dos electrones en el mismo orbital d y se repelen con más intensidad que cuando están en un orbital s . En la mayor parte del bloque d , la determinación espectroscópica de los estados

fundamentales (y el cálculo detallado) muestra que es ventajoso ocupar orbitales de energía *mayor* (los orbitales 4s). Esto se explica por el hecho de que la ocupación de orbitales de energía mayor se puede traducir en una reducción de la repulsión entre los electrones que tendría lugar si se ocupasen los orbitales 3d, de menor energía. Es esencial considerar todas las contribuciones a la energía de una configuración y no meramente las energías de los orbitales unielectrónicos. Los datos espectroscópicos indican que las configuraciones del estado fundamental de los átomos del bloque *d* son de la forma $3d^n 4s^2$, con los orbitales 4s llenos, a pesar de que los orbitales 3d individuales son los de menor energía.

En algunos casos, se puede obtener una energía total menor formando una subcapa *d* semillena o llena a expensas de un electrón *s*. Por tanto, en las proximidades del centro del bloque *d* es probable que la configuración del estado fundamental sea d^5s^1 y no d^4s^2 (como ocurre en el Cr), y en las proximidades del extremo derecho del bloque es probable que la configuración sea $d^{10}s^1$ en lugar de d^9s^2 (como sucede en el Cu). Un efecto semejante se presenta en el bloque *f*, donde los orbitales *f* son los que hay que ocupar. Así, la configuración del Gd es $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$.

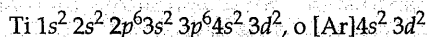
El problema de que la energía de los orbitales no es una buena guía para la energía total desaparece al final del período 4, cuando las energías de los orbitales 3d caen bastante por debajo de las de los orbitales 4s, pues entonces la competencia es menos sutil. Lo mismo es válido para los cationes de los elementos del bloque *d*, donde la eliminación de electrones reduce las complicaciones derivadas de las repulsiones electrón-electrón; todos los cationes del bloque *d* tienen configuraciones d^n . Por ejemplo, el ion Fe^{2+} tiene una configuración d^6 exterior a una capa cerrada tipo argón. Veremos en capítulos posteriores (comenzando en el capítulo 6) la gran importancia que tienen las configuraciones de los iones de los metales *d*, pues las sutiles modificaciones de sus energías son la base de propiedades importantes de sus compuestos. Para los fines de la química, las configuraciones electrónicas de los iones del bloque *d* son más importantes que las de los átomos neutros.

Ejemplo 1.5

Deducción de una configuración electrónica

Dar las configuraciones electrónicas de los estados fundamentales del átomo de Ti y del ion Ti^{3+} .

Respuesta. Para el átomo, introducimos 22 electrones en el orden dado anteriormente, sin que hayan más de dos electrones en un mismo orbital. Resulta, así, la configuración



con los dos electrones 3d en orbitales diferentes y con sus espines paralelos. Sin embargo, como los orbitales 3d están por debajo de los orbitales 4s después del Ca, es apropiado invertir el orden en el que se han escrito. La configuración es, por tanto, $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$. La configuración del catión se obtiene eliminando *primero* los electrones *s* y, a continuación, los electrones *d* necesarios. Debemos eliminar tres electrones en total, dos electrones *s* y un electrón *d*. Por tanto, la configuración del Ti^{3+} es $[\text{Ar}]3d^1$.

Ejercicio E1.5. Dar las configuraciones del estado fundamental de Ni y Ni^{2+} .

1.8 Formato de la tabla periódica

Cada período de la tabla periódica corresponde a la ocupación completa de las subcapas s y p . El número de período es el valor del número cuántico n de la capa que se está ocupando.

Los números de los grupos están estrechamente relacionados con el número de electrones de la capa de valencia, pero la relación precisa depende del número de grupo, G (y del sistema de numeración adoptado). En el sistema de numeración "1-18" recomendado por la IUPAC:

Bloque	Número de electrones de valencia
s, d	G
p	$G - 10$

(Al aplicar esta expresión, los "electrones de valencia" de los elementos del bloque d incluyen sus electrones d exteriores). Por ejemplo, el número de electrones de valencia del elemento del bloque p selenio (grupo 16) es $16 - 10 = 6$. Por otra parte, en el sistema de numeración romano el número de grupo es igual a la suma de los electrones de valencia s y p para los elementos de los bloques s y p . Así, el selenio pertenece al grupo VI; por ello, tiene seis electrones de valencia (s y p). El talio pertenece al grupo III, por lo que tiene tres electrones s y p de valencia.

PARÁMETROS ATÓMICOS

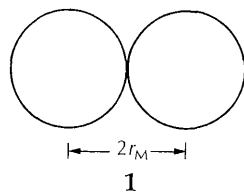
Ciertas propiedades características de los átomos, en particular los tamaños y las energías asociadas con la eliminación y adición de electrones, varían periódicamente con el número atómico. Estas propiedades atómicas son de considerable importancia para explicar las propiedades químicas de los elementos. El conocimiento de su variación le permite al químico entender las observaciones y predecir comportamientos estructurales y químicos probables sin tener que recurrir a datos tabulados de los elementos.

1.9 Radios atómicos y iónicos

Una de las propiedades atómicas más valiosas de un elemento es el tamaño de sus átomos e iones. Como se verá en capítulos posteriores, las consideraciones geométricas tienen una importancia decisiva en las estructuras de muchos sólidos y moléculas individuales, y la distancia de los electrones al núcleo atómico se relaciona bien con la energía requerida para eliminarlos en el proceso de formación de los iones.

La teoría cuántica del átomo no da unos radios atómicos o iónicos definidos, porque la función de distribución radial disminuye gradualmente al aumentar la distancia al núcleo. A pesar de esta falta de definición de un radio preciso, se puede esperar que los átomos de muchos electrones sean más grandes, en cierto sentido, que aquellos otros átomos que posean sólo unos cuantos electrones. Consideraciones de este tipo han motivado que los químicos establezcan diversas medidas del radio atómico sobre la base de consideraciones empíricas.

Se define el **radio metálico** de un elemento metálico como la mitad de la distancia experimental entre los núcleos de átomos vecinos del sólido (1, pero véase la definición mejorada de la sección 4.3). De igual modo, se define el **radio covalente** de un elemento no metálico como la mitad de la separación internuclear



entre los átomos vecinos del mismo elemento de una molécula.¹ Las variaciones periódicas de los radios se pueden observar en la tabla 1.5 y se han representado en la fig. 1.24. Nos referiremos a los radios metálicos y covalentes, conjuntamente, como **radios atómicos**. El **radio iónico** de un elemento está relacionado con la distancia entre los núcleos de cationes y aniones vecinos. Para repartir dicha distancia hay que tomar una decisión arbitraria, y en uno de los esquemas más corrientes se considera que el radio del ion O^{2-} es $1,40 \text{ \AA}$ (2; en la sección 4.6 se

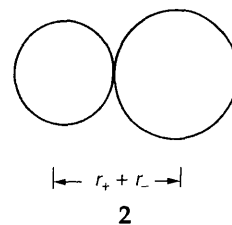


TABLA 1.5 Radios metálicos (en angstroms)*

Li 1,57	Be 1,12																		
Na 1,91	Mg 1,60																		Al 1,43
K 2,35	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,47	V 1,35	Cr 1,29	Mn 1,37	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,25	Cu 1,28	Zn 1,37	Ga 1,53							
Rb 2,50	Sr 2,15	Y 1,82	Zr 1,60	Nb 1,47	Mo 1,40	Tc 1,35	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,52	In 1,67	Sn 1,58						
Cs 2,72	Ba 2,24	Lu 1,72	Hf 1,59	Ta 1,47	W 1,41	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,36	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,55	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82					

* Los valores son para el número de coordinación 12 (sección 4.3).
Fuente: A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5ª ed., Clarendon Press, Oxford (1984).

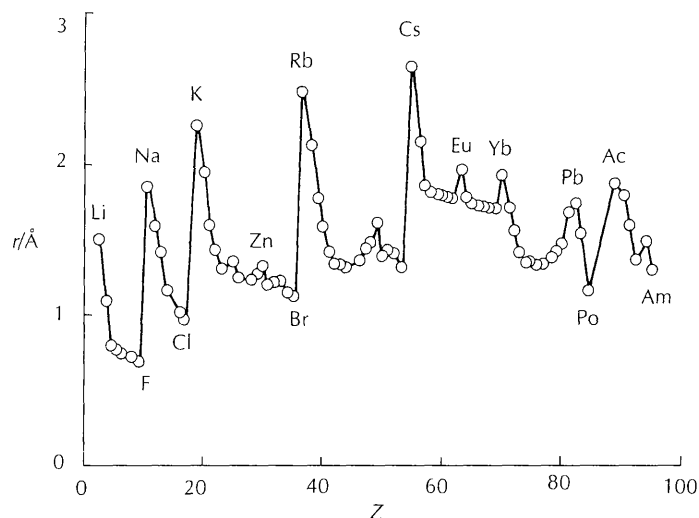


FIGURA 1.24 Variación de los radios atómicos en la tabla periódica. Obsérvese la contracción de los elementos del período 6 que siguen a los lantánidos. Para los elementos metálicos se han utilizado los radios metálicos y para los elementos no metálicos los radios covalentes.

¹ Debemos anticipar que los átomos pueden estar unidos por enlaces simples, dobles y triples, y que órdenes de enlace diferentes dan radios covalentes diferentes. Los radios covalentes de la fig. 1.24 se refieren a enlaces simples entre átomos. Los enlaces múltiples son más cortos que los simples.

encuentra una definición mejor). Por ejemplo, el radio iónico del Mg^{2+} se obtiene restando 1,40 Å a la separación internuclear entre los vecinos Mg^{2+} y O^{2-} del MgO sólido. En la tabla 1.6 se encuentran algunos radios iónicos.

Los datos de la tabla 1.5 indican que *los radios atómicos aumentan al bajar en un grupo*, y que en los elementos de los bloques *s* y *p* disminuyen al desplazarnos de izquierda a derecha en un período. Estas variaciones se interpretan fácilmente basándonos en las estructuras electrónicas de los átomos. Al descender en un grupo, los electrones de valencia se encuentran en orbitales de número cuántico principal sucesivamente mayor, y, por ello, ocupan orbitales más voluminosos. A lo largo de un período, los electrones de valencia entran en orbitales de la misma capa; sin embargo, el aumento de la carga nuclear efectiva que se produce a lo largo del período tira de los electrones hacia el interior y el resultado es que los átomos se hacen progresivamente más compactos (tabla 1.5 y fig. 1.24). No debe olvidarse este aumento general del radio al bajar en un grupo y al desplazarnos hacia la derecha en un período, puesto que se relaciona bien con las variaciones periódicas de muchas propiedades químicas.

El período 6 muestra una interesante e importante modificación de estas variaciones que, por otra parte, son generales. Se observa en la fig. 1.24 que los radios metálicos de los elementos de la tercera serie del bloque *d* son muy semejantes a los de la segunda serie, y no significativamente mayores como se podría esperar por el número considerablemente mayor de electrones que tienen. Por ejemplo, los radios del molibdeno y el wolframio son 1,40 Å y 1,41 Å, respectivamente. La reducción del radio por debajo de lo que podría sugerir la extrapolación recibe el nombre de **contracción lantánida**. Este nombre indica el origen de tal efecto. Los elementos de la tercera serie del bloque *d* (período 6) están precedidos por los elementos de la primera serie del bloque *f*, los lantánidos, en los que se ocupan los orbitales $4f$. Estos orbitales tienen una escasa capacidad de apantallamiento,¹ y las repulsiones entre los electrones que se van añadiendo al cruzar el bloque *f* no compensan bien la creciente carga nuclear efectiva, por lo que Z_{ef} aumenta de izquierda a derecha en un período. El efecto dominante del segundo es atraer todos los electrones hacia el interior, resultando un átomo más compacto. Otro factor que contribuye a la contracción es el efecto relativista del aumento de la masa de los electrones. Este efecto desempeña un papel significativo en las estructuras de los elementos de número atómico elevado, pues sus electrones internos se mueven a velocidades muy altas.

En los elementos siguientes a los del bloque *d* se encuentra una contracción semejante. Por ejemplo, aunque hay un aumento sustancial del radio atómico entre el boro y el aluminio (desde 0,88 Å para el B hasta 1,43 Å para el Al), el radio atómico del galio (1,53 Å) es sólo un poco mayor que el del aluminio. Al igual que en la contracción lantánida, este efecto puede atribuirse a la escasa capacidad apantalladora de los primeros elementos del período. Debido a que los radios atómicos desempeñan un papel importante a la hora de determinar las propiedades químicas de los elementos, estas modificaciones de los radios, aparentemente pequeñas, tienen, de hecho, consecuencias profundas. Las consecuencias derivadas de las variaciones de los radios atómicos será una de las principales claves unificadoras en lo que resta de texto.

¹ Un análisis detallado (véase D. R. Lloyd, *J. Chem. Educ.*, 53, 502 (1986)) apoya el punto de vista de que la escasa capacidad de apantallamiento de los electrones *f* se debe a su distribución radial y no, como se ha dicho en ocasiones, a sus formas altamente angulares.

Un aspecto general que se hace evidente en la tabla 1.6 es que:

Los aniones son más grandes que los átomos de los que derivan y los cationes son más pequeños (en algunos casos, las variaciones son notables).

TABLA 1.6 Radios iónicos (en angstroms)*

Li ⁺ (4) 0,59	Be ²⁺ (4) 0,27	B ³⁺ (4) 0,12	N ³⁻ 1,71	O ²⁻ (6) 1,40	F ⁻ (6) 1,33
Na ⁺ (6) 1,02	Mg ²⁺ (6) 0,72	Al ³⁺ (6) 0,53	P ³⁻ 2,12	S ²⁻ (6) 1,84	Cl ⁻ (6) 1,81
K ⁺ (6) 1,38	Ca ²⁺ (6) 1,00	Ga ³⁺ (6) 0,62	As ³⁻ 2,22	Se ²⁻ (6) 1,98	Br ⁻ (6) 1,96
Rb ⁺ (6) 1,49	Sr ²⁺ (6) 1,16	In ³⁺ (6) 0,79		Te ²⁻ (6) 2,21	I ⁻ (6) 2,20
Cs ⁺ (6) 1,70	Ba ²⁺ (6) 1,36	Tl ³⁺ (6) 0,88			

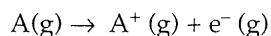
* Los números entre paréntesis son los números de coordinación de los iones. Cuando no se da el número de coordinación, los números que aparecen son valores estimados.

Fuente: R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976).

El aumento del radio atómico al formarse un anión es el resultado de las mayores repulsiones electrón-electrón que se producen en comparación con las que tienen lugar en el átomo neutro. El menor radio del catión en comparación con el del átomo del que deriva es, en parte, consecuencia de la reducción de las repulsiones electrón-electrón que sigue a la pérdida del electrón. Pero se debe también a que en la formación del catión es típico que se pierdan electrones de valencia, quedando, frecuentemente, el core de capa cerrada del átomo, que es mucho más compacto. Una vez que se han tenido en cuenta estas diferencias globales, la variación de los radios iónicos es paralela a la de los átomos.

1.10 Energía de ionización

La facilidad con la que se puede separar un electrón de un átomo se mide por su **energía de ionización**, I , que es la mínima energía requerida para separar un electrón del átomo en la fase gaseosa:



La **primera energía de ionización**, I_1 , es la energía de ionización correspondiente al electrón menos firmemente unido al átomo, la **segunda energía de ionización**,

I_2 , es la ionización del catión resultante, etc. Una forma conveniente de expresar las energías de ionización es en **electrón-voltios (eV)**, donde 1 eV es la energía que adquiere un electrón al trasladarse en una diferencia de potencial de 1 V. Como esta energía es igual a $e \times 1 \text{ V}$, es fácil deducir que $1 \text{ eV} = 96,49 \text{ kJ mol}^{-1}$. La energía de ionización del átomo de hidrógeno es 13,6 eV, y, por tanto, separar un electrón de dicho átomo es equivalente a arrastrar al electrón a través de una diferencia de potencial de 13,6 eV. Para los cálculos termodinámicos suele ser más conveniente utilizar la **entalpía de ionización**, o entalpía normal del proceso descrito antes. La entalpía molar de ionización supera en RT a la energía de ionización (porque en el proceso de ionización 2 moles de partículas gaseosas sustituyen a 1 mol). Sin embargo, como RT vale sólo $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (lo que corresponde a 0,026 eV) a temperatura ambiente, y las energías de ionización son del orden de 10^2 – 10^3 kJ mol^{-1} (de 1 a 10 eV), suele ignorarse la diferencia existente entre energía y entalpía de ionización. En este libro, las energías de ionización se expresan en electrón-voltios y las entalpías de ionización en kilojulios por mol.

La primera energía de ionización de un elemento está determinada, en gran medida, por la energía del orbital ocupado de máxima energía en el estado fundamental del átomo.¹ La variación general de los valores se puede resumir así:

Las primeras energías de ionización varían sistemáticamente en la tabla periódica (tabla 1.7 y fig. 1.25), encontrándose los mínimos valores en la parte inferior izquierda (cerca del cesio) y los máximos valores en la parte superior derecha (cerca del flúor).

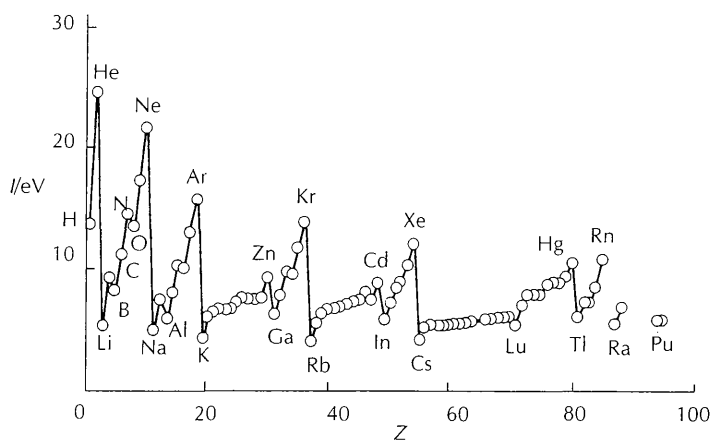


FIGURA 1.25 Variación de la primera energía de ionización en la tabla periódica.

¹ Esto es válido si los electrones que quedan después de la ionización no reorganizan sus distribuciones espaciales de forma significativa. Por ejemplo, la energía de ionización del He es la diferencia entre las energías de He y He⁺, y como el electrón del He⁺ está más firmemente unido de lo que lo está en el He, la energía de ionización no se puede atribuir únicamente a la energía del orbital unielectrónico del átomo neutro.

La
da
tra:
tró
tan
ner
Est
tró:

cilr
del
Est

TABLA 1.7 Primeras y segundas (y algunas superiores) energías de ionización de los elementos (en electrón-voltios*)

H 13,60							He 24,58 54,40
Li 5,39 75,62	Be 9,32 18,21 153,85	B 8,30 25,15 37,92 259,30	C 11,26	N 14,53	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14 47,29	Mg 7,64 15,03 80,12	Al 5,98 18,82 28,44 119,96	Si 8,15	P 10,48	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,76
K 4,34 31,81	Ca 6,11 11,87 51,21	Ga 6,00	Ge 8,13	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18 27,5	Sr 5,69 11,03	In 5,79	Sn 7,34	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,45	Xe 12,13
Cs 3,89 25,1	Ba 5,21 10,00	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 10,75	Rn 10,74
	Ra 5,28 10,15						

* Para convertir en kJ mol^{-1} hay que multiplicar por 96,485. En el apéndice 1 se encuentra una lista más extensa.

Fuente: C. E. Moore, *Atomic energy levels*, NBS Circular 467, (1949-1958).

La variación sigue la misma tendencia que la carga nuclear efectiva ya mencionada en relación con el principio de construcción, y (al igual que en Z_{ef}) se encuentran algunas modificaciones sutiles derivadas del efecto de las repulsiones electrón-electrón dentro de la misma subcapa. Las energías de ionización guardan también una estrecha relación con los radios atómicos, pues los elementos que tienen radios atómicos pequeños tienen, generalmente, energías de ionización altas. Esta correlación se explica si se tiene en cuenta que en un átomo pequeño el electrón está próximo al núcleo y experimenta una atracción coulombiana intensa.

Algunas diferencias en las energías de ionización se pueden explicar muy fácilmente. Un ejemplo lo constituye el hecho de que la primera energía de ionización del boro es menor que la del berilio, a pesar de la mayor carga nuclear del boro. Esta anomalía se explica fácilmente al observar que, al pasar al boro, el electrón

más periférico ocupa un orbital $2p$ y, por ello, está unido menos fuertemente que si hubiera entrado en un orbital $2s$. El resultado es que el valor de I_1 disminuye hasta un valor inferior. La disminución que se produce entre el nitrógeno y el oxígeno tiene una explicación algo diferente. Las configuraciones de los dos átomos son



(La colocación de los dos electrones en p_x , p_y o p_z es arbitraria.) Vemos que en el átomo de oxígeno hay dos electrones en un orbital $2p$ y, por tanto, se encuentran tan próximos que se repelen entre sí fuertemente, y este efecto de repulsión contrarresta la mayor carga nuclear.

Ejemplo 1.6

Explicación de la variación de la energía de ionización

Explicar la disminución de la energía de ionización que se produce al pasar del fósforo al azufre.

Respuesta. Las configuraciones de valencia de los dos átomos son



Como en el caso análogo del N y O, en la configuración del estado fundamental del S hay dos electrones en el orbital $3p$. Al encontrarse tan próximos, la repulsión entre ellos es grande y contrarresta la mayor carga nuclear del S en comparación con la del P.

Ejercicio E1.6. Explicar la disminución de la primera energía de ionización que se produce entre el flúor y el cloro.

En el flúor y el neón, los siguientes electrones entran en orbitales que están ya semiocupados, y continúa la tendencia observada desde el oxígeno. Los valores más elevados de las energías de ionización de estos dos elementos reflejan el elevado valor de Z_{ef} . El valor de I_1 disminuye bruscamente al pasar del neón al sodio, momento en el que el electrón más externo ocupa la capa siguiente con un aumento del número cuántico principal.

Otro aspecto de las energías de ionización de los elementos de considerable importancia en química inorgánica es que las ionizaciones sucesivas de una especie requieren energías mayores. Así, la segunda energía de ionización de un elemento (energía necesaria para eliminar un electrón del catión E^+) es mayor que su primera energía de ionización, y la tercera es todavía mayor. La explicación es que se necesita una mayor energía para separar un electrón de una especie cargada positivamente. El incremento de la energía de ionización es muy grande cuando el electrón se separa de una capa interna del átomo (como sucede con la segunda energía de ionización del litio y de cualquiera de sus congéneres), porque entonces el electrón se debe extraer de un orbital compacto en el que interactúa fuertemente con el núcleo. Por ejemplo, la primera energía de ionización del litio es 5,3 eV, pero su segunda energía de ionización es 75,6 eV, más de diez veces mayor.

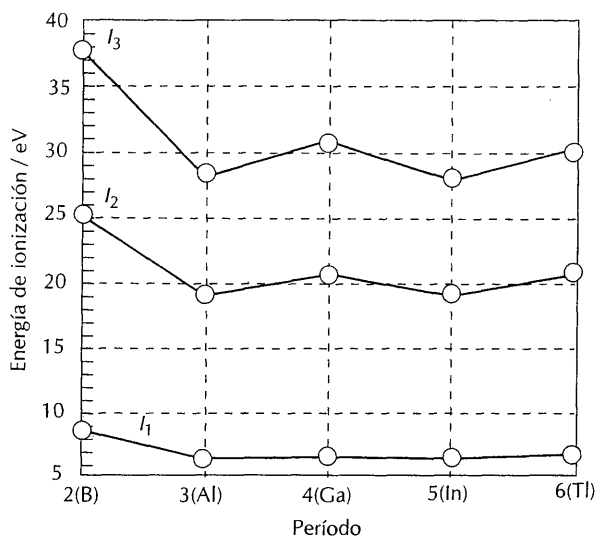


FIGURA 1.26 Primera, segunda y tercera energías de ionización de los elementos del grupo 13/III. Las energías de ionización consecutivas aumentan, pero no hay un modelo claro de variación de las energías de ionización al bajar en el grupo.

La variación de las energías de ionización sucesivas al bajar en un grupo dista mucho de ser simple. La fig. 1.26 muestra las energías de ionización primera, segunda y tercera de los elementos del grupo del boro (grupo 13/III). Aunque se encuentran en el orden esperado, $I_1 < I_2 < I_3$, la forma de las curvas no sugiere una variación simple. La conclusión es que, siempre que un argumento dependa de variaciones basadas en pequeñas diferencias en las energías de ionización, es mejor atenerse a los valores numéricos reales que suponer un resultado probable.

En la medida en que se pueda discernir un modelo de variación en los datos de la fig. 1.26, es probable que sea una consecuencia de la presencia de los elementos *d* y *f* situados antes en el período. La fig. 1.27 muestra la variación de la suma de las tres primeras energías de ionización de los miembros de los grupos

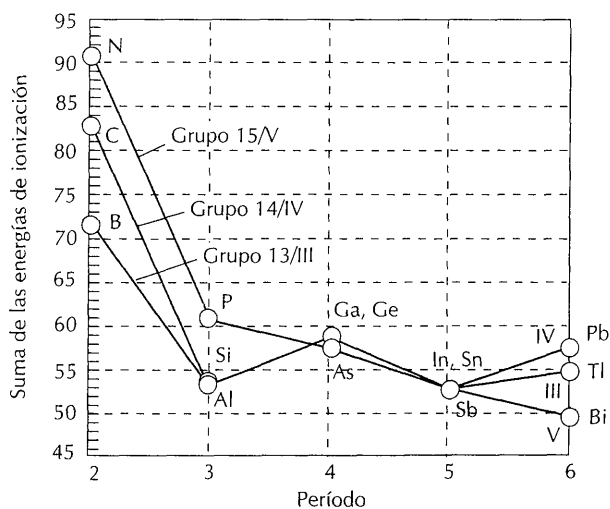


FIGURA 1.27 Suma de las tres primeras energías de ionización de los elementos de los grupos 13/III a 15/V

13/III a 15/V. El aumento del valor al pasar del período 3 al 4 en los grupos 13/III y 14/IV puede ser una expresión de la reducción del tamaño de los átomos que se produce como resultado de la presencia de la serie $3d$ en el período delante de estos elementos, y el aumento correspondiente al pasar del período 5 al 6 es, probablemente, la consecuencia de un efecto semejante debido a la serie $4f$. (Sin embargo, como se ha visto, las energías de ionización individuales no muestran una correlación tan simple, por lo que es probable que dicha correlación no tenga tampoco una explicación simple.)

Es costumbre en química inorgánica concederle importancia al hecho de la mayor energía requerida para formar los iones E^{3+} y E^{4+} del período 6 en comparación con el período 5 (especialmente la comparación de talio y plomo con indio y estaño, respectivamente), lo que se denomina **efecto del par inerte**, queriendo indicar con ello la dificultad para eliminar electrones s y su inercia a participar fácilmente en la formación de compuestos. Hay buenas pruebas experimentales de este efecto, pues se conocen muchos compuestos de Tl^+ , mientras que los de Tl^{3+} se reducen fácilmente a Tl^+ . De igual modo, los compuestos que contienen formalmente Pb^{4+} se reducen fácilmente a compuestos de Pb^{2+} . Sin embargo, la observación experimental de un modo de comportamiento no significa necesariamente que sea correcta la explicación convencional. En este caso, se debería tener en cuenta que los elementos del período 4 (galio, germanio y arsénico) tienen en realidad una energía de ionización total *mayor* que los elementos del período 6 para la formación de iones E^{3+} , aunque no muestran las características químicas que se atribuyen al efecto del par inerte. Como se verá en el capítulo 2, siempre es esencial considerar *todas* las contribuciones a la energía de formación de enlaces, y es probable que el "efecto del par inerte" no sea tanto una propiedad de los átomos individuales como una consecuencia de la influencia de sus radios en su capacidad para formar enlaces con otros átomos. Es decir, utilizando el lenguaje introducido en la sección 4.7, la verdadera explicación del efecto del par inerte quizá se encuentre en las entalpías reticulares de los compuestos que forman los elementos, y no en las características electrónicas de los átomos individuales.

1.11 Afinidad electrónica

La entalpía de ganancia electrónica, ΔH_{ge} , es la variación de entalpía cuando un átomo en fase gaseosa gana un electrón:



La ganancia del electrón puede ser exotérmica o endotérmica (tabla 1.8). Aunque la entalpía de ganancia del electrón es el término termodinámicamente apropiado, en química inorgánica suele utilizarse otra propiedad estrechamente relacionada con la misma, la **afinidad electrónica**, A_e , de un elemento, que es el valor, cambiado de signo, de la variación de energía correspondiente a la ganancia electrónica. Si la afinidad electrónica de un elemento A es mayor que la de otro elemento B, entonces la ganancia electrónica es más exotérmica para A que para B. Como en el caso de la energía de ionización, se puede distinguir entre la entalpía de ganancia electrónica y la energía de ganancia electrónica; la primera se expresa en kilojulios por mol y la segunda en electrón-voltios.

La afinidad electrónica de un elemento está determinada, en gran parte, por la energía del orbital no ocupado (o semiocupado) de mínima energía del estado fundamental. Este orbital es el segundo de los dos **orbitales frontera** de un átomo, siendo su compañero el orbital atómico lleno de máxima energía. Los orbita-

TABLA 1.8 Afinidades electrónicas de los elementos de los grupos principales (en electrón-voltios*)

H 0,754							He -0,5
Li 0,618	Be -0,5	B 0,277	C 1,263	N -0,07	O 1,461 -8,75	F 3,399	Ne -1,2
Na 0,548	Mg -0,4	Al 0,441	Si 1,385	P 0,747	S 2,077 -5,51	Cl 3,617	Ar -1,0
K 0,502	Ca -0,3	Ga 0,30	Ge 1,2	As 0,81	Se 2,021	Br 3,365	Kr -1,0
Rb 0,486	Sr -0,3	In 0,3	Sn 1,2	Sb 1,07	Te 1,971	I 3,059	Xe -0,8

* Para convertir en kJ mol^{-1} hay que multiplicar por 96,485.

Los primeros valores se refieren a la formación del ion X^- a partir del átomo neutro X ; el segundo valor a la formación de X^{2-} a partir de X^- .

Fuente: H. Hotop y W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 731 (1985).

En la frontera superior derecha son el lugar donde se producen muchos de los cambios en la distribución electrónica cuando se forman los enlaces, y conforme vayamos avanzando en el texto veremos la importancia que tienen. Un elemento tiene una afinidad electrónica alta si el electrón adicional puede entrar en una capa en la que experimente una carga nuclear efectiva intensa. Este es el caso de los elementos ubicados en la parte superior derecha de la tabla periódica, como se ha explicado antes. Por tanto, se puede esperar que los elementos próximos al flúor (concretamente, oxígeno, nitrógeno y cloro) tengan las afinidades electrónicas más altas. La segunda entalpía de ganancia electrónica, o variación de entalpía para la captación de un segundo electrón por parte de un átomo inicialmente neutro, es invariablemente positiva, porque la repulsión electrónica supera la atracción nuclear.

Ejemplo 1.7

Explicación de la variación de la afinidad electrónica

Dar una explicación de la gran disminución de la afinidad electrónica que se produce entre el litio y el berilio, a pesar del aumento de la carga nuclear.

Respuesta. Las configuraciones electrónicas de los dos átomos son $[\text{He}]2s^1$ y $[\text{He}]2s^2$. El electrón adicional entra en el orbital $2s$ del litio, pero debe entrar en el orbital $2p$ del berilio, y, por ello, estará unido menos firmemente. De hecho, la carga nuclear está tan bien apantallada en el berilio que la ganancia del electrón es endotérmica.

Ejercicio E1.7. Explicar la disminución de la afinidad electrónica entre carbono y nitrógeno.

1.12 Electronegatividad

La **electronegatividad**, χ , de un elemento es la capacidad del átomo del elemento para atraer electrones cuando forma parte de un compuesto. Si un átomo tiene una gran tendencia a adquirir electrones, se dice que es muy **electronegativo** (como los elementos próximos al flúor). Si su tendencia es la de perder electrones (como los metales alcalinos), se dice que es **electropositivo**.

La electronegatividad se ha definido de muchas maneras diferentes y su interpretación precisa es todavía objeto de controversia.¹ De igual modo, ha habido varios intentos para formular escalas cuantitativas de electronegatividades. La formulada originalmente por Pauling (a la que corresponden los valores χ_P de la tabla 1.9 y representados en la fig. 1.28) hace uso de conceptos relacionados con las energías de formación de enlaces que trataremos con más detalle en el capítulo 2. Pauling razonó que el exceso de energía Δ , de un enlace A—B sobre la energía media de los enlaces A—A y B—B se puede atribuir a la presencia de una contribución iónica al enlace covalente. Definió la diferencia de electronegatividad como

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \times \sqrt{\Delta / \text{kJ mol}^{-1}}$$

TABLA 1.9 Electronegatividades de Pauling (en cursiva) y de Mulliken

H 2,20 3,06							He
Li 0,98 1,28	Be 1,57 1,99	B 2,04 1,83	C 2,55 2,67	N 3,04 3,08	O 3,44 3,22	F 3,98 4,43	Ne 4,60
Na 0,93 1,21	Mg 1,31 1,63	Al 1,61 1,37	Si 1,90 2,03	P 2,19 2,39	S 2,58 2,65	Cl 3,16 3,54	Ar 3,36
K 0,82 1,03	Ca 1,00 1,30	Ga 1,81 1,34	Ge 2,01 1,95	As 2,18 2,26	Se 2,55 2,51	Br 2,96 3,24	Kr 3,0 2,98
Rb 0,82 0,99	Sr 0,95 1,21	In 1,78 1,30	Sn 1,96 1,83	Sb 2,05 2,06	Te 2,10 2,34	I 2,66 2,88	Xe 2,6 2,59
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02			

Fuente: Valores de Pauling: A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961); L. C. Allen y J. E. Huheey, *ibid.* **42**, 1523 (1980). Valores de Mulliken: L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003 (1989). Los valores de Mulliken se han adaptado al intervalo de los de Pauling.

¹ Los detalles de este debate se pueden consultar en: R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 1 (1990) y L. C. Allen, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 175 (1990).

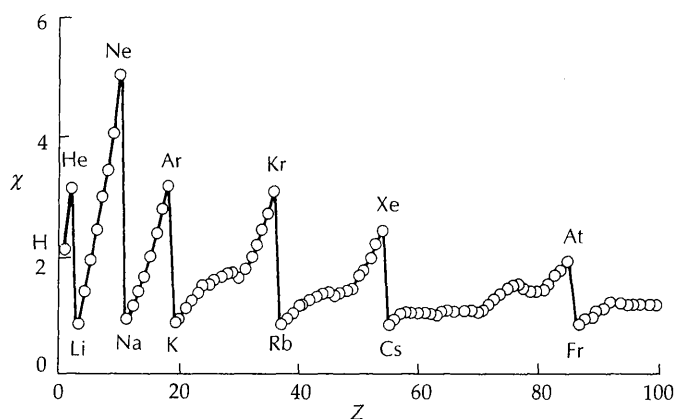


FIGURA 1.28 Variación de la electronegatividad en la tabla periódica.

donde

$$\Delta = E(A-B) - \frac{1}{2}\{E(A-A) + E(B-B)\}$$

y $E(X-Y)$ es la energía del enlace $X-Y$ (energía de la molécula relativa a la de sus productos de disociación). Así, si la energía del enlace $A-B$ difiere mucho de la media de los enlaces no polares $A-A$ y $B-B$, se supone que hay una contribución iónica sustancial a la función de onda, y, por ello, una gran diferencia de electronegatividad entre los dos átomos.

Esta definición es problemática, porque las electronegatividades de Pauling aumentan conforme lo hace el estado de oxidación del elemento. (Los valores de la tabla 1.9 se refieren al estado de oxidación máximo del elemento.) Las electronegatividades de Pauling son útiles para hacer estimaciones de entalpías de enlace entre elementos de electronegatividades diferentes y para valoraciones cualitativas de las polaridades de los enlaces.

Hay otras definiciones de la electronegatividad que se pueden entender sobre la base de propiedades intrínsecas de los átomos individuales en lugar de sobre su comportamiento en la formación de enlaces. Una escala muy utilizada es la propuesta por A. L. Allred y Eugene Rochow, y se basa en la idea de que la electronegatividad está determinada por el campo eléctrico en la superficie del átomo. Como se ha visto, el electrón de un átomo experimenta una carga nuclear efectiva Z_{ef} . El potencial coulombiano en la superficie de dicho átomo es proporcional a Z_{ef}/r , y el campo eléctrico en la misma región es proporcional a Z_{ef}/r^2 . En la **definición de Allred-Rochow** de la electronegatividad, se supone que χ_{AR} es proporcional a este campo, tomando para r el radio covalente del átomo:

$$\chi_{AR} = 0,744 + \frac{0,3590 Z_{ef}}{(r/\text{Å})^2}$$

Los parámetros se eligen de tal forma que se obtienen valores comparables a los de las electronegatividades de Pauling. Según la definición de Allred-Rochow, los elementos de electronegatividad alta son los que tienen una carga nuclear efectiva grande y un radio covalente pequeño; es decir, los próximos al flúor. Los

valores de Allred-Rochow guardan un gran paralelismo con las electronegatividades de Pauling y son útiles para abordar las distribuciones electrónicas en los compuestos.

Robert Mulliken propuso una definición de electronegatividad basada en los datos de los espectros atómicos. Observó que una representación simple de la redistribución electrónica en la formación del compuesto es aquella en la que el átomo se convierte en catión (por pérdida de electrones) o en anión (ganando electrones). Si un átomo tiene una energía de ionización alta y una afinidad electrónica alta, entonces será probable que adquiera electrones cuando forma parte de un compuesto, y, por ello, se cataloga como muy electronegativo. Recíprocamente, si tanto su energía de ionización como su afinidad electrónica son bajas, entonces el átomo tenderá a perder electrones y podrá catalogarse como electropositivo. Estas observaciones motivaron la definición de **electronegatividad de Mulliken**, χ_M , como el valor medio de la energía de ionización y la afinidad electrónica del elemento:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A_e)$$

Si I y A_e son altas, entonces la electronegatividad es alta; si ambos valores son bajos, entonces la electronegatividad es baja. Como la afinidad electrónica y la energía de ionización aumentan rápidamente para iones gradualmente más positivos, la electronegatividad de Mulliken aumenta mucho con el grado de ionización.

Existe un problema en la definición de la electronegatividad de Mulliken, porque la energía de ionización y la afinidad electrónica de la definición se refieren a un estado concreto del átomo, el denominado **estado de valencia**. Este es la configuración que se supone que ha de tener el átomo cuando forma parte de una molécula (en los términos que se introducirán en el capítulo 2, la extensión en la que se produce la hibridación de los orbitales s y p cuando se forma el enlace). Esta es la razón por la que son inevitables ciertos cálculos, porque la energía de ionización y la afinidad electrónica que hay que utilizar para calcular χ_M son mezclas de sus valores para los estados espectroscópicos contribuyentes. Aquí no es necesario que entremos en estos cálculos, pero los valores resultantes, que se dan en la tabla 1.9, se pueden comparar con los valores de Pauling. Las dos escalas están, aproximadamente, en consonancia. Una conversión razonablemente fidedigna entre ambas escalas es

$$\chi_P = 1,35\sqrt{\chi_M} - 1,37$$

Como los elementos próximos al flúor son los que tienen energías de ionización altas y afinidades electrónicas apreciables, estos elementos tienen las electronegatividades de Mulliken más altas. Puesto que χ_M depende de niveles de energía atómicos—y, en particular, de la ubicación de los orbitales frontera (fig. 1.29)—la electronegatividad de un elemento es alta si los dos orbitales frontera de sus átomos tienen una energía pequeña.

Las denominadas **electronegatividades espectroscópicas**, χ_E , han sido definidas por L. C. Allen. La definición se basa en la energía media de los electrones s y p del átomo:

$$\chi_S = \frac{N_s \epsilon_s + N_p \epsilon_p}{N_s + N_p}$$

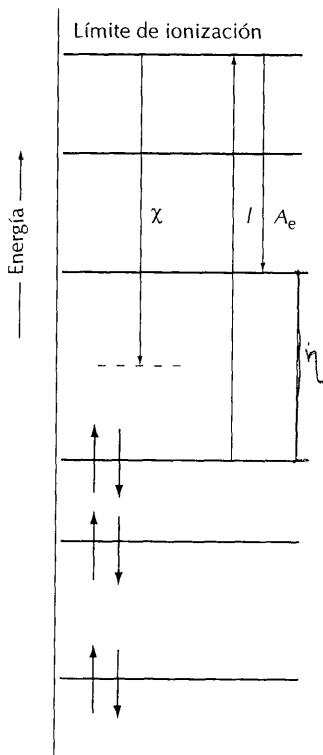


FIGURA 1.29 Interpretación de la electronegatividad y de la dureza de un elemento en términos de las energías de los orbitales frontera (el orbital atómico lleno de energía más alta y el vacío de energía más baja).

Las energías ε_s y ε_p se obtienen de datos espectroscópicos promediados. Como hay datos espectroscópicos asequibles, es posible calcular las electronegatividades de los gases nobles, para los que no hay datos termoquímicos de los que se puedan calcular las χ_p .

Las electronegatividades tienen numerosas aplicaciones, y se utilizarán en algunos apartados en este texto. Entre estas aplicaciones se encuentran la descripción de las energías de enlace, la realización de predicciones de polaridades de enlaces y de moléculas y la racionalización de los tipos de reacciones que sufren las sustancias.

1.13 Dureza y blandura

Se ha visto que la media de las energías de los orbitales frontera, la semisuma de la energía de ionización y la afinidad electrónica, es una de las definiciones de electronegatividad de un elemento. La *separación* entre los orbitales frontera, o diferencia entre la energía de ionización del átomo neutro y su anión, es una medida de la dureza química, η , del elemento:

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A_e)$$

La dureza es grande cuando los dos niveles están muy separados energéticamente. La dureza es baja (átomo "blando") cuando las energías de los orbitales frontera son parecidas.¹ El concepto de dureza fue introducido primero a partir de consideraciones químicas empíricas; en la sección 5.14 se considerará este método.

Según la definición de dureza que se acaba de dar, los átomos y iones más duros son aquellos que tienen energías de ionización altas y afinidades electrónicas bajas. Si la energía de ionización es mucho mayor que la afinidad electrónica, como sucede frecuentemente, la dureza se relaciona con la energía de ionización alta. Por ello, los átomos y iones más duros son los de pequeño tamaño situados cerca del flúor. Los átomos y iones más blandos son los que tienen energías de ionización bajas y afinidades electrónicas también bajas; estos son los átomos y iones de los elementos alcalinos más pesados y de los halógenos más pesados. Los átomos ligeros de un grupo son generalmente duros y los pesados blandos. La dureza de un átomo es, generalmente, una propiedad que complementa a la electronegatividad a la hora de determinar el resultado de las reacciones, por lo que es importante conocer cuál de ambas influencias es la dominante.

El significado general de la dureza es que indica la sensibilidad de los átomos a la presencia de los campos eléctricos, especialmente de aquellos que son originados por los átomos y iones vecinos. El concepto de dureza está muy relacionado con el de polarizabilidad, α , que es la facilidad con la que un átomo o ion puede ser distorsionado por un campo eléctrico, siendo los átomos y iones duros especies con polarizabilidades bajas. En la química, uno de los efectos polarizantes más importantes sobre un átomo es el resultante de la presencia de otro átomo de su entorno. Las variaciones de la función de onda y de las energías que resultan entonces son responsables de la adhesión de un átomo a otro dando un enlace químico, tema que se considera a continuación.

¹ Una revisión instructiva del concepto de dureza, con tablas de valores incluidas, se encuentra en R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27, 734 (1988), y un artículo de introducción en *Chem. Brit.*, 441 (1991).

LECTURAS ADICIONALES

- P. A. Cox, *The elements: their origin, abundance, and distribution*. Oxford University Press (1989). Relato conciso y de lectura fácil.
- R. J. Puddephatt y P. K. Monaghan, *The periodic table of the elements*. Oxford University Press (1986). Examen elemental de la estructura de la tabla periódica y de las variaciones de las propiedades de los elementos.
- P. W. Atkins, *Physical chemistry*. Oxford University Press y W. H. Freeman & Co., New York (1994). Los capítulos 11 y 12 ofrecen una introducción a los principios de la estructura atómica.
- P. W. Atkins, *Quanta; a handbook of concepts*. Oxford University Press (1991). Conjunto de informes no matemáticos sobre los conceptos de la química cuántica ordenados como en una enciclopedia.
- P. Pyykkö, Efectos relativistas en química estructural, *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988). Informe, a nivel accesible, del papel desempeñado por los efectos relativistas en las propiedades químicas y físicas de los elementos.
- J. Emsley, *The elements*, Oxford University Press (1991). Colección muy útil de datos e información con formato de manual.

PUNTOS CLAVE

1. Formación de hidrógeno y helio

El hidrógeno y el helio se formaron en las primeras etapas de la evolución del universo, y permanecen como los elementos más abundantes.

2. Fusión nuclear

Los elementos ligeros se sintetizaron en las estrellas. Ciclos de fusión nuclear condujeron a la formación de elementos de números atómicos hasta 26 (hierro). Los elementos más pesados no son estables con respecto a fragmentos más pequeños y fueron sintetizados por rutas más complejas.

3. La tabla periódica

La tabla periódica es el resumen más completo de las relaciones entre los elementos. Está dividida en grupos verticales y períodos horizontales. Los grupos pertenecen a cuatro bloques. Los bloques *s* y *p* constituyen los grupos principales de la tabla periódica; el bloque *d* está formado por los elementos de transición, y el bloque *f* por los lantánidos y actínidos.

4. Mecánica cuántica

Los conceptos principales de la mecánica cuántica en química son:

- (a) el carácter ondulatorio de la materia;
- (b) el principio de incertidumbre;

- (c) la cuantización de ciertas propiedades, especialmente la energía; y
- (d) el principio de Pauli.

5. Números cuánticos

Existen soluciones de la ecuación de Schrödinger para valores determinados de los números cuánticos n , l y m_l de los átomos hidrogenoides. Las funciones de onda correspondientes se denominan orbitales atómicos, y describen la distribución tridimensional del electrón alrededor del núcleo. El cuadrado de la función de onda representa la densidad de probabilidad de la distribución electrónica.

6. Espín electrónico

La determinación del estado de espín del electrón en un orbital requiere un número cuántico adicional, m_s , que puede tomar solamente los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

7. Distribuciones electrónicas

Las distribuciones electrónicas de los átomos polieletrónicos se pueden aproximar por ocupación de los orbitales atómicos. Las energías de los orbitales son afectadas por los efectos de penetración y apantallamiento, siendo típico que la energía de un orbital ns esté por debajo de la correspondiente a un orbital np .

8. Principio de construcción

Según el principio de construcción, los electrones ocupan los orbitales en el orden $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$, no pudiendo encontrarse más de dos electrones en un mismo orbital. Si hay más de un orbital disponible, se aplica la regla de Hund.

9. Variaciones de los radios

Los radios metálicos, covalentes e iónicos aumentan generalmente al bajar en un grupo y disminuyen de izquierda a derecha en un período. La contracción lantánida reduce los tamaños predichos para los átomos que siguen a continuación del bloque f .

10. Energía de ionización y afinidad electrónica

La energía de ionización y la afinidad electrónica son una medida de la energía necesaria para separar o añadir

un electrón a un átomo, respectivamente. Sus variaciones periódicas están relacionadas con la variación de los radios y la carga nuclear efectiva.

11. Electronegatividad

La electronegatividad de un elemento es la capacidad de sus átomos para atraer electrones cuando forman parte de un compuesto. En general, las electronegatividades disminuyen al bajar en un grupo y aumentan de izquierda a derecha en un período.

12. Dureza

La dureza de un elemento es una medida de la sensibilidad de un átomo o ion a un campo eléctrico, incluyendo el campo originado por el átomo vecino de un enlace químico.

EJERCICIOS

1.1 Escribir las ecuaciones ajustadas correspondientes a las siguientes reacciones nucleares (indicando la emisión del exceso de energía como un fotón de radiación electromagnética, γ): (a) $^{14}\text{N} + ^4\text{He}$ para dar ^{17}O ; (b) $^{12}\text{C} + p$ para dar ^{13}N ; (c) $^{14}\text{N} + n$ para dar ^3H y ^{12}C . (La última reacción origina una concentración estacionaria de ^3H radiactivo en la capa superior de la atmósfera.)

1.2 Una posible fuente de neutrones para los procesos de captura de neutrón mencionados en el texto es la reacción del ^{22}Ne con partículas α para dar ^{25}Mg y neutrones. Escribir la ecuación ajustada de dicha reacción nuclear.

1.3 Sin consultar ningún texto, dibujar la forma de la tabla periódica con los números de los grupos y períodos e identificar los bloques s, p y d . Identificar todos los elementos que se pueda. (Conforme se vaya progresando en el estudio de la química inorgánica, hay que aprender las posiciones de todos los elementos de los bloques s, p y d , asociando sus posiciones en la tabla periódica con sus propiedades químicas.)

1.4 ¿Cuál es la relación entre las energías de los estados fundamentales de los iones He^+ y Be^{3+} .

1.5 La energía de ionización del H es 13,6 eV. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 6$?

1.6 ¿Qué relación existe entre los valores posibles del número cuántico del momento angular y el número cuántico principal?

1.7 ¿Cuántos orbitales hay en una capa de número cuántico principal n ? (Observación: comenzar con $n = 1, 2$ y 3 , y comprobar si se puede reconocer el modelo existente.)

1.8 Utilizando esquemas de los orbitales $2s$ y $2p$, distinguir entre (a) la función de onda radial, (b) la función de distribución radial, y (c) la función de onda angular.

1.9 Comparar la primera energía de ionización del calcio con la del cinc. Explicar la diferencia encontrada comparando el apantallamiento originado al aumentar el número de electrones d con el efecto resultante del aumento de la carga nuclear.

1.10 Comparar las primeras energías de ionización de estroncio, bario y radio. Relacionar las irregularidades encontradas con la contracción de los lantánidos.

1.11 Las segundas energías de ionización de algunos elementos del período 4 son

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64 eV

Identificar el orbital desde el que se produce la ionización y explicar la variación de los valores.

1.12 Escribir las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) C, (b) F, (c) Ca, (d) Ga³⁺, (e) Bi, (f) Pb²⁺.

1.13 Escribir las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) Sc, (b) V³⁺, (c) Mn²⁺, (d) Cr²⁺, (e) Co³⁺, (f) Cr⁶⁺, (g) Cu, (h) Gd³⁺.

1.14 Escribir las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) W, (b) Rh³⁺, (c) Eu³⁺, (d) Eu²⁺, (e) V⁵⁺, (f) Mo⁴⁺.

1.15 Explicar las variaciones observadas, elemento a elemento, a lo largo del período 3 en (a) la energía de ionización,

(b) la afinidad electrónica y (c) la electronegatividad.

1.16 Explicar el hecho de que los dos elementos del grupo 5 niobio (período 5) y tántalo (período 6) tienen los mismos radios metálicos.

1.17 Exponer la variación de las electronegatividades en el período 2, desde el litio hasta el flúor.

1.18 Identificar los orbitales frontera del átomo de Be.

1.19 Comparar las variaciones observadas de la energía de ionización, el radio atómico y la electronegatividad. Explicar las analogías observadas.

PROBLEMAS

1.1 Demostrar que un átomo con la configuración ns^2np^6 tiene simetría esférica. ¿Sigue siendo lo mismo válido para un átomo de configuración ns^2np^3 ?

1.2 Según la interpretación de Born, la probabilidad de hallar el electrón en un elemento de volumen $d\tau$ es proporcional a $\psi^*\psi d\tau$. (a) ¿Cuál es el lugar de máxima probabilidad de localización de un electrón del átomo de H en su estado fundamental? (b) ¿Cuál es la distancia al núcleo de máxima probabilidad, y por qué es diferente? (c) ¿Cuál es la distancia de máxima probabilidad para un electrón 2s?

1.3 Las energías de ionización del rubidio y la plata son 4,18 eV y 7,57 eV, respectivamente. Calcular las energías de ionización de un átomo de hidrógeno con su electrón en los mismos orbitales que en los dos átomos anteriores y explicar las diferencias encontradas en los valores.

1.4 Cuando la radiación de 58,4 nm procedente de una lámpara de descarga de helio se dirige sobre una muestra de criptón, se separan electrones a una velocidad de $1,59 \times 10^6$ m s⁻¹. La misma radiación arranca electrones de átomos de rubidio a una velocidad de $2,45 \times 10^6$ m s⁻¹. ¿Cuáles son las energías de ionización de los dos elementos?

1.5 Examinar los puntos de vista antiguos y modernos sobre la construcción de la tabla periódica. Se deben considerar los intentos de ordenar los elementos en hélices y conos, así como en superficies bidimensionales, más prácticas. ¿Cuáles son, a su juicio, las ventajas y desventajas de las diversas ordenaciones?

1.6 La decisión sobre qué elementos deben identificarse como pertenecientes al bloque *f* ha sido controvertida. Uno de los puntos de vista es el de W. B. Jensen (*J. Chem. Educ.*, 59, 635 (1982)). Hacer un resumen de la controversia y los argumentos de Jensen.

Enlace

2.1.1

2.2.1

Orbitales

diatónicos

2.3.

2.4.

2.5.

2.6.

Orbitales

poliatómicos

2.7

2.8

Teoría

sólida

2.9

2.10

2.11

Lecturas

Puntos

Ejercicios

Problemas

2

Estructura molecular

Enlaces por par electrónico

- 2.1 Estructuras de Lewis: revisión
- 2.2 Propiedades de los enlaces

Orbitales moleculares de moléculas diatómicas

- 2.3 Introducción a la teoría
- 2.4 Moléculas diatómicas homonucleares
- 2.5 Moléculas diatómicas heteronucleares
- 2.6 Propiedades de los enlaces

Orbitales moleculares de moléculas poliatómicas

- 2.7 Construcción de orbitales moleculares
- 2.8 Moléculas poliatómicas en general

Teoría de orbitales moleculares en los sólidos

- 2.9 Bandas de orbitales moleculares
- 2.10 Semiconductividad
- 2.11 Superconductividad

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

Muchas interpretaciones de la química inorgánica se basan en los modelos de enlace y de estructuras moleculares. Esta forma de interpretación se enriquece al observar la correlación existente entre las formas moleculares, las variaciones de las fuerzas de enlace, las propiedades espectroscópicas y magnéticas de las moléculas y los modelos de reactividad química. Las representaciones gráficas de los enlaces son muy usadas y útiles, y en este capítulo se describirán los tipos principales de modelos utilizados. Sin embargo, los modelos gráficos no pasan de aquí, y su fiabilidad se debe establecer por referencia a las observaciones experimentales y, en la medida que sea posible, a cálculos refinados. En este capítulo, y a lo largo del texto, veremos cómo se relacionan modelos cualitativos, experimentos y cálculos.

En química inorgánica es posible relacionar diversas observaciones experimentales con conceptos cualitativos que se apoyan en teorías aproximadas, pudiendo, de esta forma, racionalizar la rica diversidad de hechos tan característica de esta disciplina. Las fórmulas estructurales que muestran la organización de los enlaces químicos desempeñan todavía un papel central en dicha aproximación, por lo que será útil establecer los conceptos que intervienen. Las aplicaciones más sencillas de la teoría del enlace se encuentran en las estructuras de las moléculas formadas por los elementos del bloque *p*, por lo que inicialmente se centrará la atención en estas especies.

ENLACES POR PAR ELECTRÓNICO

El primer modelo satisfactorio de enlace químico basado en los electrones fue propuesto por G. N. Lewis en las primeras décadas de este siglo. Su método dio

una explicación muy directa del enlace haciendo uso de los electrones, y en los tratamientos modernos resulta todavía muy útil utilizar el modelo de Lewis. Por el año 1916, Lewis definió el enlace químico de una molécula como un par electrónico compartido, pero no tenía idea de por qué un *par* y no algún otro número de electrones era responsable de la formación del enlace.¹ En la sección 2.1 se hace una revisión de la teoría elemental (pero poderosa) de Lewis del enlace por par electrónico, cuyos aspectos principales suponemos que son familiares para el lector. Esta revisión irá seguida por un repaso de ciertos aspectos de las propiedades químicas de las moléculas que se pueden explicar basándose en la existencia de determinados enlaces por pares electrónicos que se pueden transferir de una especie molecular a otra. En la sección 2.3 se examina una versión mecánico-cuántica sencilla de la teoría del enlace y se explican algunos de los conceptos adoptados por Lewis.

2.1 Estructuras de Lewis: revisión

Lewis supuso que cada par electrónico que interviene en el enlace queda situado entre dos átomos vecinos y es compartido por ellos. Este **enlace covalente**, o par electrónico compartido, se designa A—B. Los enlaces dobles (A=B) y triples (A≡B) constan de dos o tres pares de electrones compartidos, respectivamente. Los pares de electrones de valencia no compartidos se denominan **pares solitarios**. Aunque los pares solitarios no contribuyen directamente al enlace, ejercen una influencia en la forma de la molécula y en sus propiedades químicas.

Regla del octeto

Lewis observó que podía explicar la existencia de una amplia gama de moléculas mediante la proposición de la **regla del octeto**: *cada átomo comparte electrones hasta que su capa de valencia logra tener ocho electrones*. Como se ha visto, una configuración de capa cerrada (capa de gas noble) se obtiene cuando ocho electrones ocupan las subcapas *s* y *p* de la capa de valencia. El átomo de hidrógeno completa un "doblete", que es la configuración $1s^2$ de su vecino helio.

La regla del octeto proporciona una forma simple de construir **estructuras de Lewis**, que son diagramas que muestran el modelo de enlaces de una molécula. En la mayoría de los casos se pueden construir estructuras de Lewis en tres etapas:

1. Decidir qué número de electrones se han de incluir en la estructura, sumando todos los electrones de valencia aportados por los átomos.

Cada átomo aporta sus electrones de valencia (así, el H da un electrón y el O, con la configuración $[\text{He}]2s^22p^4$, aporta seis). Cada carga negativa sobre el ion corresponde a un electrón adicional; y cada carga positiva a un electrón menos.

2. Escribir los símbolos químicos de los átomos del conjunto, indicando los que están enlazados entre sí.

En la mayoría de los casos se conoce la ordenación del conjunto o se puede hacer una elección bien fundada. El elemento menos electronegativo suele ser el átomo central de la molécula, como en CO_2 , SO_4^{2-} y PCl_5 .

¹ La base mecánico-cuántica completa del enlace por par electrónico, incluido el papel desempeñado por los pares solitarios y de las propiedades características de los enlaces que se pueden transferir de una molécula a otra, sólo se está clarificando ahora que se están usando resultados de las mejores soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger para moléculas. Véase R. F. W. Bader, *Atoms in molecules*. Oxford University Press (1990).

3. Distribuir los electrones en pares, de tal forma que haya un par de electrones entre cada dos átomos enlazados y poner, a continuación, pares electrónicos (para formar pares solitarios o enlaces múltiples) hasta que cada átomo esté rodeado por un octeto.

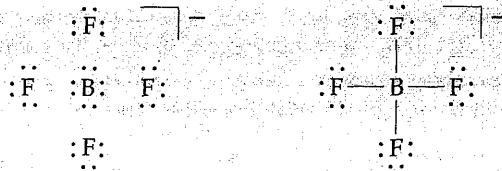
Todos los pares enlazantes se representan entonces por una raya simple. Si se está tratando con un ion poliatómico, se supone que la carga neta la posee el ion entero y no un átomo individual particular.

Ejemplo 2.1

Escritura de una estructura de Lewis

Escribir la estructura de Lewis del ion BF_4^- .

Respuesta. Los átomos aportan $3 + (4 \times 7) = 31$ electrones de valencia, y la carga negativa indica la presencia de un electrón adicional. Por tanto, deben acomodarse 32 electrones, es decir, 16 pares alrededor de 5 átomos. Una solución es:



La carga negativa se asigna al ion completo, no a un átomo en particular.

Ejercicio E2.1. Escribir una estructura de octeto de Lewis para la molécula PCl_3 .

En la tabla 2.1 se encuentran ejemplos de estructuras de Lewis de algunas moléculas y iones moleculares ordinarios. Es importante recordar que las estructuras de Lewis no expresan, en general, la forma de la molécula, sino únicamente el patrón y el número de enlaces. El ion BF_4^- , por ejemplo, es un tetraedro regular, no la estructura plana dibujada en el ejemplo 2.1. Sin embargo, en casos sencillos (especialmente si se trata de moléculas planas), suele intentarse el establecimiento de las posiciones relativas de los átomos; por ejemplo, las estructuras de Lewis de la molécula lineal CO_2 y de la angular O_3 se suelen escribir así



Carga formal y número de oxidación

Aunque la carga total de una especie la posee la especie globalmente considerada, para ciertas aplicaciones es conveniente asignar una **carga formal** (C. F.) a cada uno de los átomos usando la definición

$$\begin{aligned} \text{C. F.} &= \text{Número de electrones de valencia del átomo original} \\ &\quad - \text{Número de pares solitarios} \\ &\quad - \frac{1}{2} \times \text{Número de electrones compartidos} \end{aligned}$$

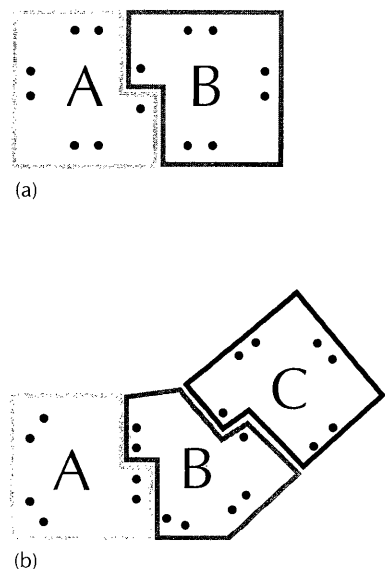


FIGURA 2.1 Representación gráfica del cálculo de la carga formal. Las líneas muestran cómo se redistribuyen los electrones enlazantes y de los pares solitarios de cada átomo (a) en una molécula diatómica con estructura de Lewis A—B, y (b) en una molécula triatómica con estructura de Lewis A=B—C. La carga formal de cada átomo es la diferencia entre el número de electrones obtenido por este método y el número de electrones del átomo neutro, libre.

TABLA 2.1 Estructuras de Lewis de algunas moléculas corrientes

Molécula	Estructuras de Lewis*
H ₂	H—H
N ₂ , CO	:N≡N: :C≡O:
O ₃ , SO ₂ , NO ₂ ⁻	
NH ₃ , SO ₃ ²⁻	
PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ ClO ₄ ⁻	

* Se dan solamente las estructuras resonantes representativas. Se indican únicamente las formas de las moléculas diatómicas y triatómicas. La expansión del octeto se trata en la pág. 58.

La carga formal es la diferencia entre el número de electrones de valencia del átomo libre y el número de los que tiene el átomo en la molécula, suponiendo que le pertenece un electrón de cada par compartido y los dos de cualquier par solitario (fig. 2.1). La carga formal representa (en sentido ideal) el número de electrones que gana o pierde un átomo cuando se implica en enlaces covalentes perfectos con otros átomos.

La carga formal es útil para elegir entre varias estructuras de Lewis posibles, pues tiene validez general el que *la estructura de mínima energía es aquella que tiene las cargas formales menores sobre los átomos (y que, ordinariamente, están entre -1 y +1)*. Por ejemplo, de las dos estructuras



se elige la primera y se rechaza la segunda. Como en estos dos diagramas, se asignan cargas formales a los átomos individuales y su suma extendida a todos los átomos de la especie es igual a la carga global. La estructura de mínima energía suele ser aquella en la que al elemento más electronegativo se le asigna una carga formal negativa y al elemento menos electronegativo una carga formal positiva. Así, podemos sospechar que de las dos estructuras del BF₃



se debería adoptar la primera como la mejor aproximación, en principio, a su estructura real, pues, aunque el átomo de B tiene un octeto completo, en la segunda estructura los átomos de F, electronegativos, tienen una carga formal positiva.

La carga formal es un parámetro que se basa en una "covalencia pura" del enlace, es decir, con los pares electrónicos compartidos por igual por los átomos vecinos. Otro tipo de modelo "ideal" de enlace es aquél en el que el desplazamiento parcial de los electrones compartidos hacia el más electronegativo de los dos átomos enlazados se exagera hasta el punto de que se considera que el segundo posee los *dos* electrones del par. Por ejemplo, en el ion NO_3^- representado en la página anterior, a cada átomo de O se le asigna un octeto completo, lo que hace que su carga iónica efectiva sea -2 (cualquiera que sea la multiplicidad de los enlaces que lo unen al átomo central de N de la estructura de Lewis); el átomo de N queda sin electrones de valencia, o sea, se le asigna una carga formal de $+5$.

La carga iónica efectiva que se obtiene al exagerar los desplazamientos electrónicos recibe el nombre de **número de oxidación (N.O.)** del elemento; así, el número de oxidación del oxígeno del NO_3^- es -2 , mientras que el del nitrógeno es $+5$. Los números de oxidación positivos suelen expresarse con un numeral romano, como N(V) en el ion nitrato. Se dice que el elemento mismo se encuentra en un **estado de oxidación** determinado cuando tiene un número de oxidación específico.

En la práctica, los números de oxidación se asignan aplicando un conjunto de reglas (tabla 2.2) basadas en los efectos de la electronegatividad, pero que formalizan el procedimiento en un esquema sencillo. El nombre "número de oxida-

TABLA 2.2 Determinación del número de oxidación*

	Número de oxidación
1 La suma de los números de oxidación de todos los átomos de la especie es igual a su carga total	
2 Para átomos en su forma elemental	0
3 Para átomos del grupo 1	+1
Para átomos del grupo 2	+2
Para átomos del grupo 13/III (excepto el B)	+3 (EX_3), +1 (EX)
Para átomos del grupo 14/IV (excepto C y Si)	+4 (EX_4), +2 (EX_2)
4 Para el hidrógeno	+1 en combinación con no metales -1 en combinación con metales
5 Para el flúor	-1 en todos sus compuestos
6 Para el oxígeno	-2 excepto combinado con el F -1 en los peróxidos (O_2^{2-}) $-\frac{1}{2}$ en los superóxidos (O_2^-) $-\frac{1}{3}$ en ozonuros (O_3^-)
7 Halógenos	-1 en la mayoría de sus compuestos, a no ser que el otro elemento sea el oxígeno o un halógeno más electronegativo

* Para determinar un número de oxidación, operar con las reglas siguientes en el orden dado, y detenerse en el momento en que se haya asignado el número de oxidación. Estas reglas no son exhaustivas, pero son aplicables a un amplio número de compuestos ordinarios.

ción" se inspira en el hecho de que en todos sus compuestos, excepto en los que forma con el flúor o consigo mismo, al átomo de O se le asigna un número de oxidación -2 , por lo que la adición de oxígeno a un compuesto (como en la oxidación de NO_2^- a NO_3^-) se traduce en un aumento del número de oxidación del elemento (de -3 a $+5$ en el caso citado). Es decir, la oxidación (tanto en el sentido clásico de la adición de oxígeno como en el sentido moderno de pérdida de electrones; véase el capítulo 7) corresponde a un aumento del número de oxidación. La reducción, proceso contrario a la oxidación (ganancia de electrones; capítulo 7), corresponde a una disminución del número de oxidación de un elemento.

El número de oxidación sirve de guía para clasificar el tipo de reacción que puede sufrir una sustancia, porque un elemento en su estado de oxidación más alto puede solamente reducirse, mientras que si se encuentra en un estado de oxidación intermedio puede oxidarse o reducirse. Para iones monoatómicos como Na^+ o Cl^- , el número de oxidación es igual al número de electrones que pierde o gana el elemento. La moderna definición de número de oxidación se basa en conceptos relacionados con la oxidación y la reducción, como se explica en el capítulo 7.

Ejemplo 2.2

Determinación del número de oxidación de un elemento

¿Cuál es el número de oxidación de (a) el nitrógeno del ion acida, N_3^- , y (b) el manganeso del ion permanganato, MnO_4^- ?

Respuesta. Se aplican los pasos establecidos en la tabla 2.2, en el orden dado. (a) La carga de la especie es -1 ; los tres átomos son del mismo elemento y, por tanto, sus números de oxidación son iguales, cumpliéndose que $3 \times \text{N.O.}(\text{N}) = -1$. Por consiguiente, $\text{N.O.}(\text{N}) = -1/3$. (b) La suma de los números de oxidación es igual a -1 , por lo que $\text{N.O.}(\text{Mn}) + 4 \times \text{N.O.}(\text{O}) = -1$. Como al oxígeno se le asigna un número de oxidación de -2 , se deduce que $\text{N.O.}(\text{Mn}) = -1 - 4 \times (-2) = +7$. Es decir, el MnO_4^- es un compuesto de manganeso (VII).

Ejercicio E2.2. ¿Cuál es el número de oxidación de (a) el oxígeno en O_2^+ , y (b) el fósforo en PO_4^{3-} ?

Resonancia

En muchos casos, una sola estructura de Lewis no da una descripción adecuada de la molécula. Por ejemplo, la estructura de Lewis del O_3 dada anteriormente sugiere que un enlace OO es diferente del otro, pero en realidad ambos tienen la misma longitud ($1,28 \text{ \AA}$), que es intermedia entre la de un enlace simple $\text{O}-\text{O}$ y un enlace doble $\text{O}=\text{O}$ ($1,48 \text{ \AA}$ y $1,21 \text{ \AA}$, respectivamente). Puede evitarse esta insuficiencia introduciendo el concepto de **resonancia**, según el cual se considera que la estructura de la molécula es una mezcla de todas las estructuras de Lewis posibles para una disposición atómica determinada.

La resonancia se indica con una flecha de dos puntas:



La re
terna
elect
funci
indiv

Así, l
tribu
rech
igual
D

1. l
2. l
t

Por e
quier
tante
suces
truct
Si
híbr
truct
BF₃ e

y de
ción
guier
pose
las es

las d
antes
consi

La resonancia debe imaginarse como una *mezcla* de estructuras y no como la alternación rápida entre ellas. En términos de la mecánica cuántica, la distribución electrónica de cada estructura se representa por una función de onda, siendo la función de onda real ψ de la molécula la superposición de las funciones de onda individuales de cada una de las estructuras:

$$\psi = \psi \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right) + \psi \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)$$

Así, la primera de las dos funciones de onda contribuyentes representa una distribución electrónica del O_3 con un enlace doble entre los dos oxígenos de la derecha. La función de onda es el resultado de la combinación, con contribuciones iguales, de cada una de las estructuras, porque ambas tienen energías idénticas.

De la resonancia se derivan dos efectos principales:

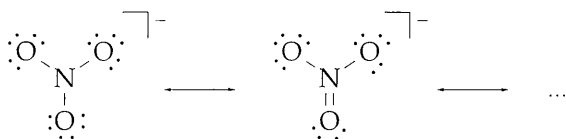
1. La resonancia promedia las características de todos los enlaces de la molécula.
2. La resonancia reduce la energía de la molécula hasta un valor inferior al de cualquier estructura contribuyente.

Por ejemplo, la energía del híbrido de resonancia del O_3 es menor que la de cualquiera de las estructuras individuales por separado. La resonancia es más importante cuando hay varias estructuras contribuyentes con energías idénticas, como sucede en el O_3 . En tales casos, todas las estructuras contribuyen por igual a la estructura global por tener la misma energía.

Si las estructuras tienen energías diferentes, también pueden contribuir a un híbrido de resonancia, pero, generalmente, cuanto mayor es la energía de una estructura de Lewis menor es su contribución al híbrido. Por ejemplo, la molécula BF_3 es un híbrido de resonancia de las estructuras



y de otras varias, pero la primera estructura es la predominante (véase la exposición que sobre las cargas formales se ha realizado anteriormente). Por consiguiente, se considera que el BF_3 tiene, *principalmente*, enlaces B—F simples que poseen una pequeña dosis de carácter de enlace doble. A diferencia del BF_3 , de las estructuras análogas del ion NO_3^-



las dominantes son las tres estructuras que poseen un enlace doble (como se vio antes, tienen cargas formales menores que la primera estructura), por lo que se considera que el ion tiene un carácter parcial de doble enlace.

Ejemplo 2.3

Formulación de estructuras de resonancia

Escribir estructuras de resonancia para la molécula NO_2F e identificar las estructuras dominantes.

Respuesta. Cuatro estructuras de Lewis con sus cargas formales son



Es muy improbable que se consiga una energía baja con una carga positiva sobre un átomo de F o con una carga positiva en el átomo de N, por lo que lo más probable es que las dos estructuras con enlaces dobles $\text{N}=\text{O}$ sean las dominantes en el híbrido de resonancia.

Ejercicio E2.3. Escribir estructuras de resonancia para el ion NO_2^- .

Hipervalencia

Aunque los elementos del período 2 obedecen bien a la regla de octeto, los del período 3 y siguientes muestran desviaciones de ella. Por ejemplo, la existencia del PCl_5 solamente se puede expresar en términos de Lewis si el átomo de P tiene diez electrones en su capa de valencia, un par por cada enlace $\text{P}-\text{Cl}$. De forma semejante, el SF_6 , una molécula muy estable, debe tener doce electrones alrededor del átomo de S si cada átomo de F está enlazado al átomo central de S por un par electrónico. Esta clase de compuestos, para los que las estructuras de Lewis exigen la presencia de más electrones que los de un octeto alrededor de al menos uno de los átomos, reciben el nombre de **compuestos hipervalentes**.

La presencia de la hipervalencia es corriente en los elementos de los períodos 3 a 6; por ejemplo, está presente en las estructuras de las especies SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y ClO_4^- de la tabla 2.1. En la explicación tradicional de la hipervalencia se hace uso de orbitales d vacíos de baja energía, que pueden alojar los electrones adicionales. Según esta explicación, un átomo de fósforo puede acomodar más de ocho electrones si utiliza sus orbitales $3d$ vacíos. Por ejemplo, en el PCl_5 se debe utilizar al menos un orbital $3d$. Según esto, la rareza de la hipervalencia en el período 2 se atribuye a la ausencia de orbitales $2d$ en estos elementos.¹ Sin embargo, un argumento más convincente de la rareza de la hipervalencia en el período 2 puede ser la dificultad geométrica de acomodar más de cuatro átomos alrededor de un átomo central pequeño y no la disponibilidad de orbitales d . Los cálculos más recientes (del tipo que se describen posteriormente) sugieren que la explicación tradicional de los compuestos hipervalentes da demasiada importancia a los orbitales d (por ejemplo, en el SF_6). Se verá en la sección 2.8 que se pueden explicar los compuestos hipervalentes sin necesidad de recurrir a los orbitales d .

¹ Se encuentran B y C penta y hexacoordinados en los carboranos y en los carburos metálicos (capítulo 11), en los clusters metálicos (capítulo 16) y en otras moléculas.

2.2 Propiedades de los enlaces

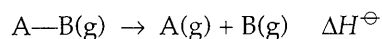
La **longitud de enlace** de una molécula es la separación internuclear de equilibrio de los dos átomos enlazados. Las longitudes de enlace se pueden medir espectroscópicamente (por ejemplo, a partir de la estructura rotacional de los espectros en fase gaseosa) o por difracción de rayos X en sólidos y difracción de electrones en gases. En la tabla 2.3 se muestran algunas longitudes de enlace típicas (del orden de 1 a 2 Å).

En una primera aproximación razonable, las longitudes de enlace se pueden dividir en contribuciones propias de cada uno de los átomos enlazados. Cada una de estas contribuciones al enlace covalente recibe el nombre de **radio covalente (1)** del elemento; en la tabla 2.4 se encuentran algunos valores. A partir de estos datos se puede predecir, por ejemplo, que la longitud de un enlace P—N es $1,10 \text{ Å} + 0,74 \text{ Å} = 1,84 \text{ Å}$ (experimentalmente se encuentra en varios compuestos próxima a $1,8 \text{ Å}$). Los radios covalentes varían en la tabla periódica de forma muy parecida a la de los radios metálicos y iónicos (sección 1.9), por las mismas razones que éstos, encontrándose los valores más pequeños en la región de la tabla periódica donde está el flúor.

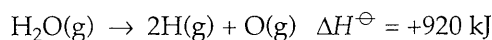
Los radios covalentes son aproximadamente iguales a la separación de los núcleos cuando los cores de los dos átomos están en contacto; los electrones de valencia hacen que los átomos se aproximen hasta que la repulsión entre los cores comienza a ser dominante (fig. 2.2). El radio covalente indica la menor distancia de aproximación de los átomos *enlazados*; para los átomos *no enlazados* de moléculas vecinas en contacto, esta distancia viene dada por el **radio de van der Waals** del elemento, que es la separación internuclear cuando las capas de *valencia* de los dos átomos no enlazados están en contacto.

Fuerza de enlace

La medida termodinámica apropiada de la fuerza de un enlace es la **entalpía de disociación de enlace**, que es la variación de entalpía correspondiente a la disociación



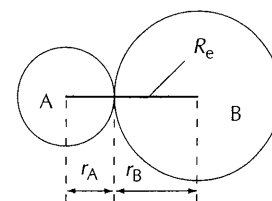
La entalpía de disociación de enlaces de una molécula poliatómica se obtiene de la atomización completa de la molécula:



y la **entalpía media de enlace**, E , es esta cantidad dividida por el número de enlaces que se disocian. En el ejemplo anterior, la entalpía media del enlace O—H es la mitad de la entalpía de atomización, 460 kJ mol^{-1} , porque se disocian dos enlaces O—H.

Se pueden utilizar las entalpías medias de enlace para hacer estimaciones de las entalpías de reacción. Sin embargo, siempre que se disponga de ellos, se deben utilizar los datos de las especies reales, con preferencia a las entalpías medias de enlace, porque éstas, aun tratándose de los mismos elementos, muestran una variación tan grande que su valor medio puede conducir a interpretaciones erróneas. Por ejemplo, la entalpía del enlace Si—Si varía desde 226 kJ mol^{-1} en Si_2H_6 hasta 322 kJ mol^{-1} en $Si_2(CH_3)_6$. Los valores de la tabla 2.5 son, en gran medida, datos a los que se debe recurrir en última instancia; en el mejor de los casos, se pueden utilizar para hacer estimaciones aproximadas de las entalpías de reacción cuando no se disponga de las entalpías de formación.

2.2 PROPIEDADES DE LOS ENLACES



1 Radios covalentes

TABLA 2.3 Longitudes de enlace

	$R_e/\text{Å}$
H_2^+	1,06
H_2	0,74
HF	0,92
HCl	1,27
HBr	1,41
HI	1,60
N_2	1,09
O_2	1,21
F_2	1,44
Cl_2	1,99
I_2	2,67

* Fuente: G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand, Princeton (1950).

TABLA 2.4 Radios covalentes* ($r_{cov}/\text{Å}$)

H			
0,37			
C	N	O	F
0,71 (1)	0,74 (1)	0,66 (1)	0,64
0,67 (2)	0,65 (2)	0,57 (2)	
0,60 (3)			
	P	S	Cl
	1,10	1,04 (1)	0,99
		0,95 (2)	
	As	Se	Br
	1,21	1,04	1,14
	Sb	Te	I
	1,41	1,37	1,33

* Los valores se refieren a enlaces simples, excepto allí donde se indique otra cosa (entre paréntesis).

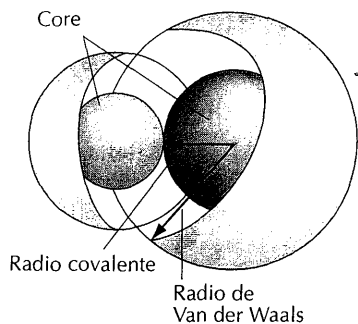


FIGURA 2.2 El radio covalente se puede interpretar como el radio del core de un átomo, el cual, en un enlace covalente, está en contacto (en sentido amplio) con el core del átomo contiguo. El radio de van der Waals representa el tamaño total del átomo incluyendo sus capas de valencia.

TABLA 2.5 Entalpías medias de enlace* ($E/kJ mol^{-1}$)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1) 612 (2) 518 (a)									
N	388	305 (1) 613 (2) 890 (3)	163 (1) 409 (2) 946 (3)								
O	463	360 (1) 743 (2)	157	146 (1) 497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318			466							226

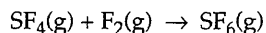
* Los valores se refieren a enlaces simples, excepto allí donde se indique otra cosa (entre paréntesis); (a) denota aromático.

Ejemplo 2.4

Realización de estimaciones mediante entalpías de enlace

Hacer una estimación de la entalpía de la reacción de formación del $SF_6(g)$ a partir del $SF_4(g)$, sabiendo que las entalpías medias de enlace de F_2 , SF_4 y SF_6 son $+155$, $+343$ y $+327 kJ mol^{-1}$, respectivamente, a $25^\circ C$.

Respuesta. La reacción es



Hay que disociar un mol de enlaces F—F y 4 moles de enlaces S—F (en el SF_4), correspondientes a una variación de entalpía de $155 + (4 \times 343) = +1527 kJ$. Por otra parte, se deben formar 6 moles de enlaces S—F (en el SF_6), lo que representa una variación de entalpía de $6 \times (-327) = -1962 kJ$. Por tanto, resulta una variación neta de entalpía de

$$\Delta H = +1527 kJ - 1962 kJ = -429 kJ$$

Por lo que la reacción es muy exotérmica. El valor experimental para la reacción es $-434 kJ mol$.

Ejercicio E2.4 Hacer una estimación de la entalpía de formación del H_2S a partir de S_8 (una molécula cíclica) y H_2 .

Variación de la entalpía de enlace en el bloque p

Las entalpías de enlace de los elementos del bloque p varían de la forma siguiente:

Para un elemento E que no tenga pares solitarios, la entalpía del enlace $E-X$ disminuye al bajar en un grupo.

Por ejemplo:

	C—C	Si—C	Ge—C
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	347	301	242

Otra variación general es la siguiente:

Para un elemento que posea pares solitarios, la entalpía de enlace disminuye al bajar en un grupo, pero el valor correspondiente al elemento cabeza de grupo es típicamente anómalo y es menor que la entalpía de enlace de un elemento del período 3.

Dos ejemplos de ello son los siguientes:

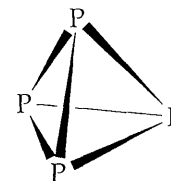
	N—O	<	P—O	>	As—O		
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	157		368		330		
	C—Cl	<	Si—Cl	>	Ge—Cl	>	Sn—Cl
$E / \text{kJ mol}^{-1}$	338		401		339		314

La relativa debilidad de los enlaces simples entre elementos del período 2 con pares solitarios suele atribuirse a la proximidad de los pares solitarios sobre átomos contiguos, con la consiguiente repulsión entre ellos. Otra forma de explicarlo se basa en la importancia de las interacciones antienlazantes (concepto que se explica posteriormente) entre orbitales compactos que se encuentran tan próximos que se solapan en un grado apreciable.

Se pueden interpretar (y recordar) algunos aspectos de los elementos del bloque p con la ayuda de argumentos basados en las entalpías de enlace. Por ejemplo, la entalpía de disociación de enlace del BO gaseoso es 788 kJ mol^{-1} , mientras que la entalpía del enlace simple B—O es 523 kJ mol^{-1} . Se deduce que, aunque no se pueda satisfacer la regla del octeto, el enlace boro-oxígeno del BO debe ser al menos un enlace doble, o quizá un enlace triple.

El proceso de **catenación**, o formación de cadenas de átomos del mismo elemento, es corriente en el grupo 14/IV; la existencia de alcanos ($\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$) es una de las manifestaciones más notorias de la catenación. Aunque los alcanos acíclicos con menos de cuatro átomos de C son termodinámicamente estables con respecto a la descomposición en sus elementos, los análogos de silicio, los silanos ($\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$), son inestables respecto a Si(s) y $\text{H}_2(\text{g})$. Esta diferencia es una consecuencia de la debilidad de los enlaces Si—H en comparación con el enlace H—H. Como el enlace Cl—Cl de Cl_2 es más débil que el enlace H—H de H_2 , y el enlace Si—Cl es más fuerte que el Si—H, se puede esperar la existencia de compuestos de fórmula $\text{Si}_n \text{Cl}_{2n+2}$, que, desde luego, existen para valores de n de hasta 10.

La tendencia mostrada por las fuerzas de enlace de átomos con pares solitarios queda ilustrada por la fuerza del enlace P—P, para el que $E = 201 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que el valor correspondiente al enlace N—N es $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$. Como es usual, el elemento del período 2 forma enlaces múltiples más fuertes que sus homólogos más pesados. Puede explicarse esta diferencia por las distintas formas en las que los elementos suelen presentarse, P_4 (2) y N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$). Además, la gran diferencia entre las entalpías de un enlace simple y un enlace triple puede explicar lo infrecuente que es la catenación en compuestos de nitrógeno; así, la hidra-

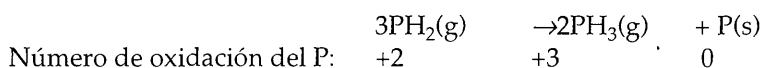


2 P_4

cina, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, es muy endoergónica (su energía libre de formación estándar es $+149 \text{ kJ mol}^{-1}$) y no se conocen los análogos de los alcanos superiores.

Las entalpías de enlace de O_2 y S_2 son 498 kJ mol^{-1} y 431 kJ mol^{-1} , respectivamente. Como sugiere la presencia de los pares solitarios, la entalpía del enlace simple $\text{S}-\text{S}$ (263 kJ mol^{-1}) es mayor que la del enlace simple $\text{O}-\text{O}$ (142 kJ mol^{-1}). Por ello, el azufre elemental forma anillos o cadenas con enlaces simples $\text{S}-\text{S}$, mientras que el oxígeno existe, principalmente, como $\text{O}=\text{O}$. De igual modo, la tendencia a la catenación del azufre hace que existan polisulfuros de fórmula $[\text{S}-\text{S}-\text{S}]^{2-}$ y $[\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}]^{2-}$, pero la capacidad del oxígeno para la catenación se agota en el O_4F_2 .

Una aplicación instructiva de los argumentos basados en la entalpía de enlace es la que se refiere a los **compuestos subvalentes**, o moléculas en las que se forman menos enlaces de los permitidos por las reglas de la valencia, como el PH_2 . Este compuesto subvalente es termodinámicamente estable con respecto a la disociación en sus átomos constituyentes. Su inestabilidad se debe a la tendencia que presenta a sufrir **desproporción**, es decir, a formar compuestos en los que el número de oxidación del elemento aumenta y disminuye en una sola reacción:



El origen de la naturaleza exotérmica de esta reacción es la fortaleza de los enlaces $\text{P}-\text{P}$ del fósforo sólido (P_4). Hay el mismo número de enlaces $\text{P}-\text{H}$ (seis) en los reactantes que en los productos, pero en los primeros no hay enlaces $\text{P}-\text{P}$.

ORBITALES MOLECULARES DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

El siguiente paso lógico es generalizar la descripción de los orbitales *atómicos* a **orbitales moleculares**. Estos orbitales describen cómo se distribuyen los electrones sobre los átomos de una molécula y los mantienen unidos. Siguiendo la línea de desarrollo de este capítulo, continuaremos tratando cualitativamente los conceptos e indicando cómo el químico inorgánico aborda las estructuras electrónicas de las moléculas.

2.3 Introducción a la teoría

Comenzamos considerando las **moléculas diatómicas homonucleares**, o moléculas que constan de dos átomos idénticos, tales como N_2 , O_2 y F_2 . A los iones diatómicos, como el ion superóxido (O_2^-) o el ion mercurio(I) (Hg_2^{2+}), se les aplican las mismas ideas. Los conceptos que se introducen con estas moléculas se aplican fácilmente a las **moléculas diatómicas heteronucleares**, o moléculas constituidas por dos átomos diferentes. Y los mismos conceptos se aplican fácilmente, también, a moléculas poliatómicas y sólidos compuestos por un número grande de átomos e iones, como se verá posteriormente. En algunas partes de esta sección se incluirán fragmentos moleculares en la exposición, como el grupo diatómico SF de la molécula SF_6 o el grupo diatómico OO del H_2O_2 , pues a ellos se les aplican también conceptos semejantes.

Aproximaciones de la teoría

Al igual que en la descripción de las estructuras electrónicas de los átomos, comenzamos haciendo uso del **método del orbital**. Para ello, se supone que una primera y razonable aproximación es que la función de onda Ψ de los N electrones

ndar de la molécula se puede escribir como el producto de N funciones de onda, ψ , unielectrónicas:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\psi(r_N)$$

La interpretación de esta expresión es que el electrón 1 se describe por la función de onda $\psi(r_1)$, el electrón 2 por $\psi(r_2)$, y así sucesivamente. Estas funciones de onda unielectrónicas son los **orbitales moleculares** teóricos. Como en los átomos, el cuadrado de la función de onda unielectrónica da la distribución de probabilidad del electrón en la molécula entera; es probable que el electrón de un orbital molecular se encuentre en la región donde el orbital tiene una amplitud grande y la probabilidad será nula en cualquiera de sus nodos.

La segunda aproximación se basa en la observación de que cuando un electrón está cerca del núcleo de un átomo, su función de onda se parece mucho a un orbital atómico de dicho átomo. Por ejemplo, cuando un electrón está cerca del núcleo de un átomo de hidrógeno de una molécula, su función de onda es como un orbital $1s$ de ese átomo (representaremos dicho orbital por $H1s$). Por consiguiente, parece razonable que se pueda obtener una primera aproximación al orbital molecular mediante la superposición—a efectos prácticos, adición—de los orbitales atómicos aportados por cada uno de los átomos. Este modelo de orbital molecular basado en los orbitales atómicos contribuyentes recibe el nombre de método de la **combinación lineal de orbitales atómicos** (CLOA). Una “combinación lineal” es una suma con diversos coeficientes de mezcla.

En la forma elemental de la teoría de orbitales moleculares, únicamente se utilizan los orbitales atómicos de la capa de valencia para formar orbitales moleculares. Así, se obtiene una aproximación a los orbitales moleculares del H_2 sumando dos orbitales $1s$ del hidrógeno, uno de cada átomo:

$$\psi = c_A\phi_{1s}(A) + c_B\phi_{1s}(B)$$

En este caso, el **conjunto base**, o conjunto de orbitales atómicos ϕ a partir de los cuales se construye el orbital molecular, consta de dos orbitales $1s$ de los hidrógenos, uno del átomo A y el otro del átomo B. Los coeficientes c de la combinación lineal indican el grado de contribución de cada orbital atómico al orbital molecular; cuanto mayor sea el valor de c^2 , mayor será la contribución del orbital al orbital molecular.

La combinación lineal que proporciona la solución exacta, de mínima energía, de la ecuación de Schrödinger en el caso de la molécula H_2 tiene contribuciones iguales de cada uno de los orbitales $1s$, es decir, $c_A^2 = c_B^2$. El resultado es que los electrones de este orbital tienen la misma probabilidad de encontrarse cerca de cada núcleo. Más concretamente, los coeficientes son $c_A = c_B = 1$, y se cumple que

$$\psi_+ = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B)$$

(En este capítulo no se considera la condición de normalización.¹) La combinación que proporciona el siguiente orbital de energía más alta tiene también con-

¹ La función de onda ψ_+ (como cualquier función de onda) debe cumplir la condición

$$\int \psi_+^2 d\tau = 1$$

que resulta al aplicar la interpretación de Born. Esto se consigue multiplicando ψ_+ por una constante N denominada “constante de normalización”. Para que resulte clara la presentación no matemática que hemos adoptado, se omite N , porque así es mucho más fácil ver la forma de los orbitales.

tribuciones iguales de cada uno de los orbitales 1s ($c_A^2 = c_B^2$), pero los coeficientes tienen signos opuestos ($c_A = +1$, $c_B = -1$):

$$\psi_- = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B)$$

Los signos relativos de los coeficientes de los orbitales moleculares desempeñan un papel muy importante en la determinación de las energías de los orbitales. Como se explicará, los signos relativos determinan si los orbitales atómicos interfieren constructiva o destructivamente en regiones diferentes de la molécula, resultando, por tanto, en la acumulación o reducción de la densidad electrónica en aquellas regiones.

Debemos conceder atención a otros dos puntos preliminares. En la exposición anterior se ha visto que, a partir de *dos* orbitales atómicos, se pueden construir *dos* orbitales moleculares. En su momento se verá la importancia de la siguiente propiedad general:

Si se parte de un conjunto base de N orbitales atómicos, se pueden construir N orbitales moleculares.

Por ejemplo, si en la molécula de O_2 se utilizan los cuatro orbitales de valencia de cada átomo de O, es decir, un total de ocho orbitales atómicos, se pueden construir ocho orbitales moleculares. En segundo lugar, como en los átomos, el principio de exclusión de Pauli determina que cada orbital molecular puede ser ocupado por dos electrones con sus espines apareados. Por consiguiente, una molécula diatómica formada por dos átomos del período 2 tendrá ocho orbitales moleculares, que podrán alojar un máximo de 16 electrones.

Orbitales enlazantes y antienlazantes

El patrón general al que se adaptan las energías de los orbitales moleculares es el siguiente:

Uno de los orbitales moleculares queda por debajo de los niveles de energía atómicos de los que deriva, otro queda con una energía más alta que dichos orbitales atómicos y los demás se distribuyen entre estos dos extremos.

Una indicación de la discontinuidad energética entre los dos orbitales moleculares del H_2 que venimos considerando la proporciona la observación de una absorción espectroscópica del H_2 a 11,4 eV (a 109 nm, en la región ultravioleta), que se puede atribuir a la transición de un electrón desde el orbital de menor energía al orbital de mayor energía. Se verá en esta sección que la teoría de orbitales moleculares puede explicar la diferencia de energía existente entre los dos orbitales. En la sección siguiente se verá que conceptos semejantes explican los espectros de moléculas más complejas.

El orbital ψ_+ es un **orbital enlazante**. Recibe este nombre porque disminuye la energía de la molécula si es ocupado por electrones. En los tratamientos elementales del enlace químico, el carácter enlazante de ψ_+ se atribuye a la interferencia constructiva de los dos orbitales atómicos, con el consiguiente aumento de la amplitud que se origina entre los dos núcleos (fig. 2.3(a)). Un electrón que ocupe ψ_+ tiene una probabilidad mayor de encontrarse en la región internuclear, pudiendo interactuar fuertemente con ambos núcleos. Por ello, se considera que el **solapamiento de orbitales**, o penetración de un orbital en la región ocupada por el

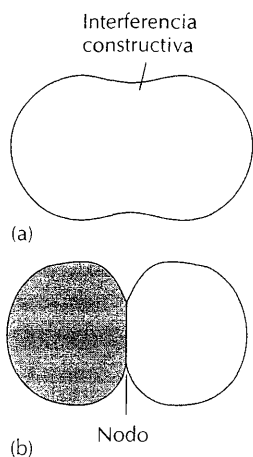


FIGURA 2.3 (a) Aumento de la densidad electrónica en la región internuclear como resultado de la interferencia constructiva de los orbitales atómicos de átomos vecinos. (b) La interferencia destructiva conduce a la formación de un nodo cuando los orbitales que se solapan tienen fases opuestas.

otro, con el aumento consiguiente de la probabilidad de que los electrones se hallen en la región internuclear, es el origen de la fuerza de los enlaces.¹

El orbital ψ_- es un **orbital antienlazante**. Se le da este nombre porque, si es ocupado por electrones, la energía de la molécula es mayor que la de los átomos separados. La mayor energía de un electrón en este orbital se debe a la interferencia destructiva entre los dos orbitales atómicos, que hace que se cancelen sus amplitudes y resulte un plano nodal entre los dos núcleos (fig. 2.3(b)). Los electrones que ocupan ψ_- evitan, en gran parte, la región internuclear y se ven forzados a ocupar regiones menos favorables. La siguiente afirmación tiene validez general:

La energía de un orbital molecular de una molécula poliatómica es mayor cuantos más nodos internucleares tiene.

El aumento de energía refleja un exclusión cada vez más completa de las regiones internucleares. En la fig. 2.4 se han representado las energías de los dos orbitales moleculares; esta representación es un ejemplo de **diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares**.

El principio de exclusión de Pauli limita a dos el número de electrones que pueden ocupar cualquier orbital molecular, imponiendo, además, que ambos electrones estén apareados ($\uparrow\downarrow$). El principio de exclusión es el origen de la importancia del par electrónico en la formación de enlaces, porque dos es el número máximo de electrones que pueden ocupar un orbital que contribuye a la estabilidad de la molécula. Por ejemplo, la molécula H_2 tiene una energía más baja que la de los átomos separados, porque dos electrones pueden ocupar el orbital ψ_+ , contribuyendo ambos a la disminución de su energía (como se muestra en la fig. 2.4). Un electrón es menos efectivo, pero, no obstante, se conoce el ion H_2^+ como una especie transitoria en fase gaseosa. Tres electrones son, asimismo, menos efectivos que dos electrones, porque el tercer electrón ocupa el orbital antienlazante ψ_- y desestabiliza la molécula. Con cuatro electrones, dos pueden ocupar el orbital ψ_+ y los otros dos el orbital ψ_- , y entonces el efecto antienlazante de los electrones de ψ_- supera completamente el efecto enlazante del par situado en ψ_+ . El resultado neto es que no hay enlace. Esta es la razón por la que no se debe esperar que una molécula de cuatro electrones, con orbitales 1s solamente, tal como He_2 , sea estable a la disociación en sus átomos.

Puede apreciarse ahora que la transición de 11,4 eV del H_2 corresponde a la separación de un electrón de la región enlazante y su redistribución en la región exterior a la región internuclear, es decir, en el orbital antienlazante.

2.4 Moléculas diatómicas homonucleares

Aunque los espectros de absorción ultravioleta han demostrado ser muy útiles en el análisis de la estructura electrónica de las moléculas diatómicas más complejas que la molécula H_2 , puede, generalmente, lograrse una imagen más directa de los niveles de energía de los orbitales moleculares mediante la **espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (PES-UV)**², basada en la expulsión de los electrones de los orbitales que ocupan en la moléculas. En esta técnica, se irradia una muestra con radiación ultravioleta "dura" (de alta frecuencia; es típica la radiación de

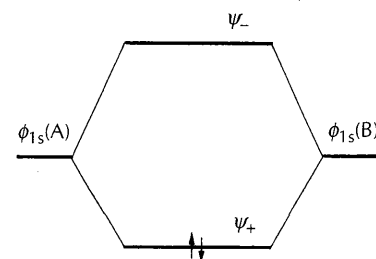


FIGURA 2.4 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de H_2 y moléculas análogas.

¹ Una exposición sencilla y de lectura a fácil de la idea convencional sobre el origen de las fuerzas de enlace según la teoría de orbitales moleculares se encuentra en R. L. DeKock y H. B. Gray, *Chemical structure and bonding*, Benjamin/Cummings, Menlo Park (1980).

² N. del T.: Se han conservado las siglas correspondientes a las palabras inglesas "photoelectron spectroscopy".

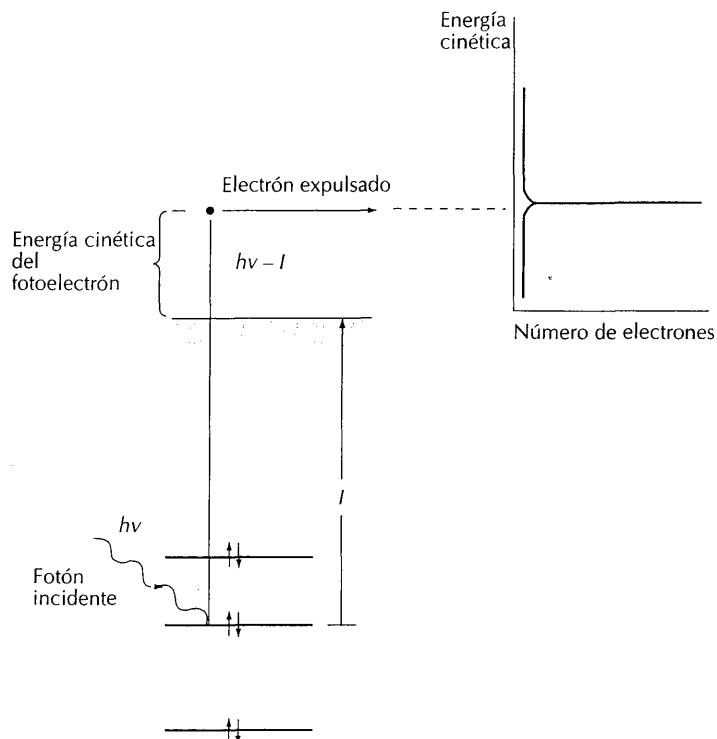


FIGURA 2.5 Experimento fotoelectrónico. El fotón incidente tiene energía $h\nu$; cuando arranca un electrón de un orbital de energía de ionización I , el electrón adquiere una energía cinética $h\nu - I$. El espectrómetro detecta el número de fotoelectrones con energías cinéticas diferentes.

21,2 eV procedente de átomos de He excitados) y se miden las energías cinéticas de los **fotoclectrones**—los electrones expulsados. Como un fotón de frecuencia ν tiene energía $h\nu$, si se arranca un electrón de energía de ionización I , la energía cinética, E_c , del fotoclectrón será:

$$E_c = h\nu - I$$

Cuanto menor es la energía inicial del electrón (es decir, cuanto más firmemente está unido a la molécula), mayor es su energía de ionización y, por tanto, menor es su energía cinética tras su expulsión (fig. 2.5). Como los picos de un espectro fotoelectrónico corresponden a las distintas energías cinéticas de los fotoclectrones expulsados de niveles de energías diferentes de la molécula, el espectro da una imagen gráfica de los niveles de energía de la molécula.

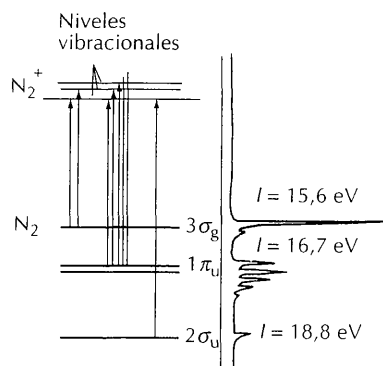


FIGURA 2.6 Espectro fotoelectrónico UV de N_2 . La estructura fina del espectro se debe a la excitación de vibraciones del catión formado por fotoclectrón.

En la fig. 2.6 se muestra el espectro de PES-UV del N_2 . Se observa que los fotoclectrones tienen una serie de energías de ionización discretas próximas a 15,6 eV, 16,7 eV y 18,8 eV. Este patrón de energías sugiere que la ordenación de los electrones de la molécula sigue una estructura de capas. Todos los valores están próximos a la energía de ionización del átomo (14,5 eV). Como la energía de ionización corresponde a la separación de un electrón de valencia, la estructura de capas sugiere que, cuando se forma la molécula, los electrones de valencia se reorganizan en capas análogas a las capas atómicas. Los electrones de estas capas se diferencian sólo ligeramente en la fuerza con la que están unidos a la molécula. Las líneas correspondientes a la mínima energía de ionización del N_2 (próximas a 15,6 eV) son los fotoclectrones expulsados del orbital molecular ocupado de mayor energía (es decir, el orbital en el que un electrón está unido más débilmente).

Las de elec ción bién pue foto

trón pue exc: en e sult sult sepa para estr que un e es n de f

I lare: técn espe de la les a las 1 por tanc orbi cóm vale lizar elect

Orb.

Las diag mitic al eje bolo (y, cu orbit en la les s ponc orbit ener; cir la 1σ. 2

Las energías de ionización mayores, 16,7 eV y 18,8 eV, deben indicar la presencia de orbitales moleculares con energías sucesivamente más bajas (en los que los electrones están unidos más fuertemente), e indican la existencia de una ordenación escalonada de las energías de los orbitales de la molécula. Puede haber también orbitales situados por debajo, pero los fotones ultravioleta de 21,2 eV no pueden arrancar electrones de ellos, por lo que no se observan en este espectro fotoelectrónico.

La estructura fina de cada uno de los grupos de líneas de un espectro fotoelectrónico resulta del estado vibracional excitado en el que queda la molécula después de su ionización. Parte de la energía del fotón incidente se utiliza para excitar la vibración, por lo que se dispone de menos energía para transformarla en energía cinética del electrón expulsado. Cada cuanto de vibración excitado resulta en la correspondiente reducción de energía cinética del fotoelectrón. El resultado es que los fotoelectrones aparecen con una serie de energías cinéticas separadas por la energía de las excitaciones vibracionales que se han producido.

La estructura vibracional de un espectro fotoelectrónico puede ser muy útil para asignar el origen de una línea espectral. Por ejemplo, se produce una amplia estructura vibracional cuando el electrón expulsado procede de un orbital en el que ejerce una intensa fuerza sobre el núcleo, pues la pérdida del electrón tiene un efecto pronunciado en las fuerzas experimentadas por los núcleos. Si el orbital es neutro en este sentido, la fotoexpulsión deja, en gran parte, inalterado el campo de fuerzas y la estructura vibracional será escasa.

El objetivo siguiente es ver cómo puede explicar la teoría de orbitales moleculares los aspectos puestos de manifiesto por la espectroscopia electrónica (y otras técnicas utilizadas en el estudio de las moléculas diatómicas, principalmente la espectroscopia de absorción). Al igual que con la molécula H_2 , el punto de partida de la exposición teórica es el **conjunto base mínimo**, o menor conjunto de orbitales atómicos a partir de los cuales se pueden construir orbitales moleculares. En las moléculas diatómicas del período 2, el conjunto base mínimo está formado por un orbital de valencia s y tres orbitales de valencia p por cada átomo, resultando en total ocho orbitales atómicos. Como se advirtió antes, se pueden usar N orbitales atómicos para construir N orbitales moleculares. Mostraremos ahora cómo se utiliza el conjunto base mínimo de ocho orbitales atómicos de la capa de valencia (cuatro por átomo) en la construcción de ocho orbitales moleculares. Utilizaremos, a continuación, el principio de Pauli para predecir las configuraciones electrónicas del estado fundamental de las moléculas.

Orbitales

Las energías de los orbitales atómicos se han representado a ambos lados del diagrama de orbitales moleculares de la fig. 2.7. Se pueden formar orbitales σ permitiendo el solapamiento entre orbitales atómicos de simetría cilíndrica respecto al eje internuclear, que, por convenio es el eje z . La notación σ es análoga al símbolo s para los orbitales atómicos y significa que el orbital tiene simetría cilíndrica (y, cuando se mira en la dirección del eje internuclear, su forma recuerda a la del orbital s). Los dos orbitales de la fig. 2.3 son orbitales σ . Como se ha representado en la fig. 2.8, los orbitales atómicos que pueden formar orbitales σ son los orbitales s y $2p_z$. A partir de estos cuatro orbitales (los $2s$ y $2p_z$ del átomo A y los correspondientes del átomo B) con simetría cilíndrica, se pueden construir cuatro orbitales moleculares σ . Dos serán enlazantes y los otros dos antienlazantes. Sus energías se parecerán a la de los representados en la fig. 2.7, pero es difícil predecir la situación precisa de los dos orbitales centrales; los orbitales se denominan 1σ , 2σ , ..., empezando por el orbital de mínima energía.

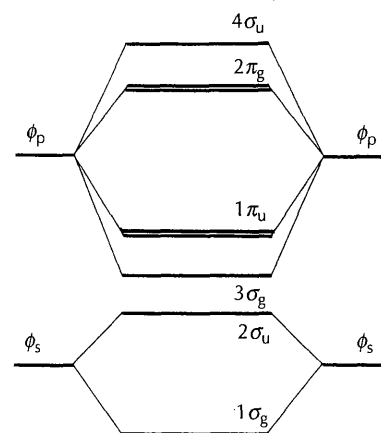


FIGURA 2.7 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del final del período 2. Este diagrama se debe utilizar para las moléculas O_2 y F_2 .

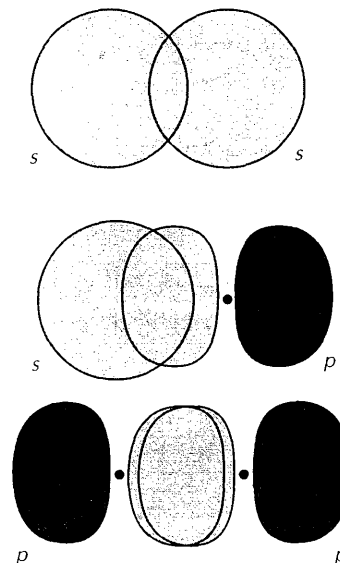


FIGURA 2.8 Los orbitales s se pueden formar de varias formas: (a) solapamiento s, s , (b) solapamiento s, p y (c) solapamiento p, p , con los orbitales p dirigidos según el eje internuclear en cada caso.

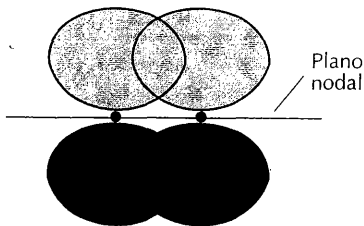


FIGURA 2.9 Dos orbitales p pueden solaparse para formar un orbital π . Este orbital tiene un plano nodal que pasa por el eje internuclear; la representación muestra el plano nodal desde una perspectiva lateral.

Los dos orbitales $2p$ restantes de cada átomo, que poseen un plano nodal que contiene el eje z , se solapan para dar orbitales π (fig. 2.9). Estos orbitales moleculares se llaman así porque, mirados según el eje internuclear de la molécula, guardan parecido con los orbitales p ; más precisamente, tienen un solo plano nodal que contiene el eje internuclear (en la representación, este plano nodal se ve desde su borde). Se pueden formar orbitales π enlazantes y antienlazantes por el mutuo solapamiento de dos orbitales $2p_x$, y también por solapamiento de dos orbitales $2p_y$. Esta forma de solapamiento origina los dos pares de niveles de energía doblemente degenerados que se han representado en la fig. 2.7.

El procedimiento que se ha adoptado para la descripción de orbitales moleculares de las moléculas diatómicas se puede resumir así:

1. A partir de un conjunto base de N orbitales atómicos, se construyen N orbitales moleculares. En el período 2, $N = 8$.
2. Los ocho orbitales se pueden clasificar por su simetría en dos conjuntos: cuatro orbitales σ y cuatro orbitales π .
3. Los cuatro orbitales π forman un par doblemente degenerado de orbitales enlazantes y otro par, doblemente degenerado de orbitales antienlazantes.
4. Los cuatro orbitales σ abarcan un intervalo de energías, uno es fuertemente enlazante y otro fuertemente antienlazante, y los dos orbitales σ restantes se encuentran entre dos extremos.
5. Para establecer la ubicación real de los niveles de energía, es necesario recurrir a la espectroscopia de absorción electrónica, la espectroscopia fotoelectrónica o a cálculos refinados.

La espectroscopia fotoelectrónica y el cálculo (la solución numérica de la ecuación de Schrödinger para moléculas) permiten construir los esquemas de niveles de energía representados en la fig. 2.10. En ella se observa que desde el B_2 hasta el N_2

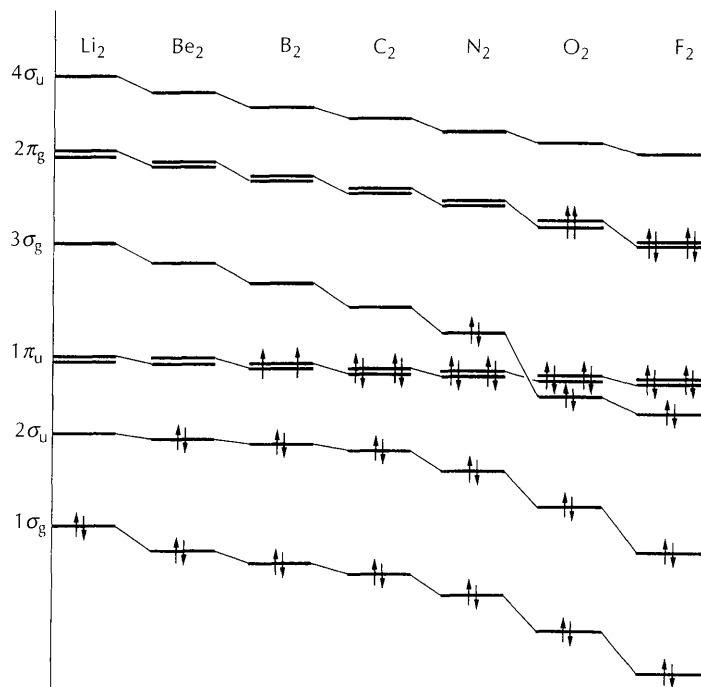


FIGURA 2.10 Variación de las energías de los orbitales para las moléculas diatómicas homonucleares del período 2, hasta F_2 .

la or
y F_2
I
tales
cipio
máx
las e
puro
tien
S
com
enla
inte
orbi
se m
part
los c
estu
misi
 δ en
pen
en la
átom
nos
E
en e
lares
de la
de la
de la
miti
par)
sign
bital
y 2.1
Apli
El pi
gía, :
los o
figs.
más
el ca
te. E
(↑↓),
C
estac
conf:

la ordenación de los orbitales es la mostrada en la fig. 2.11, mientras que para O_2 y F_2 el orden de los orbitales 2σ y 1π se invierte y la disposición es la de la fig. 2.7.

La inversión del orden se puede atribuir a la creciente separación de los orbitales $2s$ y $2p$ conforme nos desplazamos a la derecha en el período 2. Es un principio general de la mecánica cuántica que la mezcla de funciones de onda es máxima si sus energías son semejantes. Por tanto, al aumentar la separación entre las energías de s y p , los orbitales moleculares se hacen más parecidos a los s y p puros. Cuando la separación de energía s, p es pequeña, cada orbital molecular tiene una mezcla mayor de los caracteres s y p de cada átomo.

Si se consideran especies en las que los dos átomos vecinos son del bloque d , como en $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$, hay que admitir también la posibilidad de formación de enlaces a partir de orbitales d . El orbital d_{z^2} tiene simetría cilíndrica respecto al eje internuclear (z), y por ello puede contribuir a los orbitales σ formados a partir de orbitales s y p_z . Los orbitales d_{xz} y d_{yz} tienen el aspecto de los orbitales p cuando se miran según el eje, y pueden, por tanto, contribuir a los orbitales π formados a partir de p_x y p_y . El nuevo aspecto que surge ahora es el papel desempeñado por los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} , que no tienen sus homólogos en los orbitales que hemos estudiado hasta ahora. Estos dos orbitales pueden solaparse con orbitales de su mismo tipo del otro átomo para dar pares doblemente degenerados de orbitales δ enlazantes y antienlazantes (fig. 2.12). Un orbital δ tiene dos planos nodales perpendiculares que se cortan según el eje internuclear de la molécula. Como se verá en la sección 8.9, los orbitales δ son importantes en el estudio de los enlaces entre átomos metálicos, y en ellos se basa la descripción de algunas especies en términos de enlaces cuádruple, como en $[Cl_4Re \equiv ReCl_4]^{2-}$.

En las moléculas diatómicas homonucleares es conveniente (particularmente en exposiciones espectroscópicas) expresar la simetría de los orbitales moleculares con respecto a su comportamiento frente a la inversión respecto al centro de la molécula. La operación inversión consiste en partir de un punto arbitrario de la molécula, desplazarlo en la dirección de la línea recta que pasa por el centro de la molécula y llevarlo al otro lado del centro hasta una distancia igual a la primitiva del centro. El orbital se designa g (inicial de la palabra *gerade*, que significa par) si es idéntico al aplicarle la inversión, y u (de *ungerade*, impar) si cambia su signo en la inversión. Resulta, por tanto, que un orbital enlazante σ es g y un orbital antienlazante σ es u (3). Estos símbolos se han incluido en las figs. 2.7, 2.10 y 2.11.

Aplicación del principio de construcción a moléculas

El principio de construcción, en conjunción con el diagrama de niveles de energía, se aplica de la misma forma que para los átomos. El orden de ocupación de los orbitales es el orden de energía creciente tal y como se ha representado en las figs. 2.7 ó 2.11. Cada orbital puede alojar hasta dos electrones apareados. Si hay más de un orbital disponible (porque tengan energías idénticas, como sucede en el caso de los pares de orbitales π), entonces los orbitales se ocupan separadamente. En tal caso, los electrones de orbitales semillenos adoptan espines paralelos ($\uparrow\uparrow$), como lo exige la regla de Hund para átomos.

Con muy pocas excepciones, estas reglas conducen a la configuración real del estado fundamental de las moléculas diatómicas del período 2. Por ejemplo, la configuración electrónica del N_2 , con 10 electrones de valencia, es

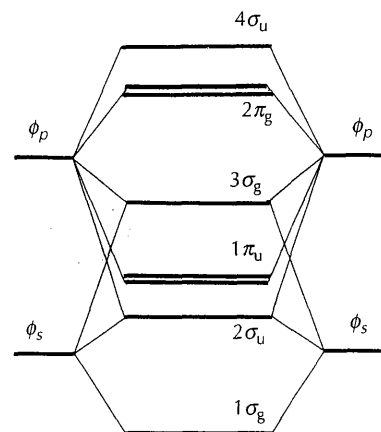
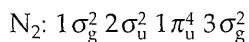
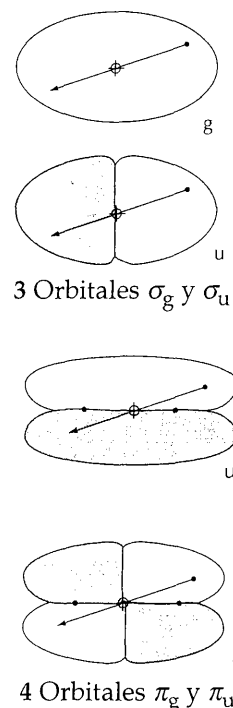


FIGURA 2.11 Forma alternativa de ordenar las energías de los orbitales encontradas en moléculas diatómicas homonucleares, desde Li_2 hasta N_2 .



3 Orbitales σ_g y σ_u

4 Orbitales π_g y π_u

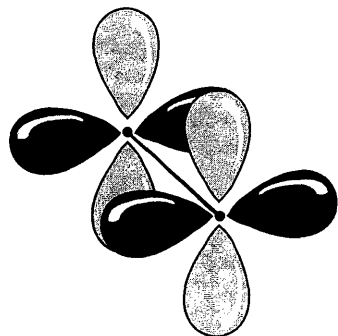


FIGURA 2.12 Formación de orbitales δ por solapamiento de orbitales d . El orbital tiene dos planos nodales perpendiculares que se cortan según el eje internuclear.

Las configuraciones de orbitales moleculares se escriben de igual forma que las de los átomos; los orbitales se escriben en el orden de energía creciente y el número de electrones que hay en cada uno de ellos se indica por un superíndice.

Ejemplo 2.5

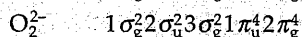
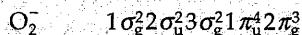
Configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas

Escribir la configuración del estado fundamental de la molécula de oxígeno, O_2 , el ion superóxido, O_2^- , y el ion peróxido, O_2^{2-} .

Respuesta. La molécula O_2 tiene doce electrones de valencia. Los diez primeros electrones reproducen la configuración del N_2 excepto en la inversión del orden de los orbitales $1\pi_u$ y $3\sigma_g$ (fig. 2.10). Los siguientes orbitales disponibles son los orbitales degenerados $2\pi_g$. Los dos últimos electrones entran en éstos orbitales separadamente y con sus espines paralelos. Por tanto, la configuración es



La molécula O_2 es interesante, porque la configuración de mínima energía tiene dos electrones desapareados en orbitales π diferentes. Por esta razón, el O_2 es paramagnético (presenta tendencia a moverse en un campo magnético). Los dos electrones siguientes se pueden situar en los orbitales $2\pi_g$, resultando



(Se ha supuesto que el orden de los orbitales no cambia, pero podría no ser así.)

Ejercicio E2.5. Escribir la configuración electrónica de valencia de S_2^{2-} y Cl_2^- .

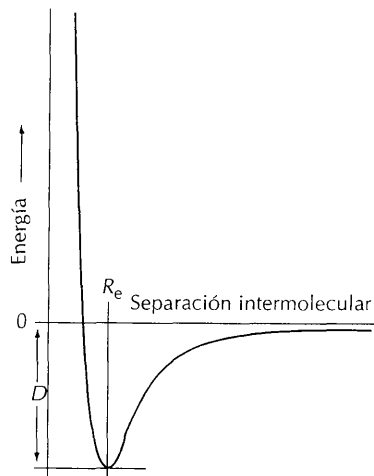


FIGURA 2.13 Curva de energía potencial molecular que muestra cómo varía la energía total de una molécula con la separación internuclear.

El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) es el orbital que, según el principio de construcción, se ocupa en último lugar. El orbital molecular vacío de mínima energía (LUMO)¹ es el orbital molecular que le sigue en orden de energía. En la fig. 2.10, el HOMO del F_2 es $2\pi_g$ y su LUMO es $4\sigma_u$; para el N_2 el HOMO es $3\sigma_g$ y el LUMO es $2\pi_g$. Veremos después que estos orbitales frontera desempeñan un papel especial en los estudios estructurales y cinéticos.

Finalmente, un aspecto fundamental de la estructura molecular es la curva de energía potencial molecular, o representación gráfica de la energía de la molécula en función de la separación internuclear (fig. 2.13). La curva que se muestra en la ilustración es la típica del estado fundamental de una molécula diatómica. La energía de la molécula—efecto resultante de todos los electrones de la molécula—disminuye al aproximarse los dos átomos, momento en el que empiezan a formarse los enlaces. Sin embargo, por debajo de una cierta separación, la energía comienza a aumentar de nuevo, conforme los electrones enlazantes no se pueden acumular suficientemente en la región internuclear para contrarrestar la repulsión internuclear. El mínimo de la curva se encuentra en la longitud de enlace de

¹ *N del T.* : Las siglas HOMO y LUMO son las ordinariamente utilizadas por el químico inorgánico; por ello, se ha preferido no modificarlas. Corresponden a los términos anglosajones "highest occupied molecular orbital" y "lowest unoccupied molecular orbital", respectivamente.

equilibrio, R_e , de la molécula (a la que, anteriormente, hemos denominado, simplemente, "longitud de enlace"). La profundidad del mínimo se designa por D_e . Cuanto más profundo sea el mínimo, mayor será la fuerza del enlace entre los átomos y cuanto más escarpado sea el pozo mayor será la rapidez con la que aumenta la energía de la molécula cuando el enlace se estira o se comprime. Es decir, la escarpadura del mínimo gobierna la constante de fuerza del enlace y (junto con las masas de los átomos) la frecuencia vibracional de la molécula. Cuanto más estrecho sea el pozo de potencial, mayor será la constante de fuerza y (para unas masas determinadas) mayor será también la frecuencia vibracional.

2.5 Moléculas diatómicas heteronucleares

Los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas heteronucleares se diferencian de los correspondientes a las homonucleares en que las contribuciones de cada orbital atómico no son iguales. Cada orbital molecular tiene la forma

$$\psi = c_A \phi(A) + c_B \phi(B) + \dots$$

como en las moléculas homonucleares. Los puntos suspensivos incluyen a todos los restantes orbitales de simetría correcta para formar enlaces σ o π , pero que, ordinariamente, contribuyen mucho menos que los dos orbitales de la capa de valencia que estamos considerando. A diferencia de los orbitales de especies homonucleares, los coeficientes c_A y c_B no tienen por qué tener el mismo valor. Si c_A^2 es mayor que c_B^2 , entonces el orbital se compone principalmente de $\phi(A)$ y un electrón que ocupe este orbital molecular tiene mayor probabilidad de encontrarse más próximo al átomo A que al átomo B. Y viceversa si c_B^2 es mayor que c_A^2 .

Orbitales moleculares formados a partir de átomos de elementos diferentes

En general, se cumple que

La mayor contribución a un orbital molecular enlazante procede del átomo más electronegativo.

La razón de este comportamiento es que así es probable que los electrones enlazantes se encuentren próximos a dicho átomo y, por ello, en una región energéticamente favorable. El caso extremo de un **enlace covalente polar**, es decir, de un enlace covalente formado por un par electrónico que no es compartido por igual por los dos átomos, es un **enlace iónico**, en el que un átomo adquiere el control completo sobre el par electrónico.

La contribución de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares antienlazantes es diferente:

El átomo menos electronegativo contribuye más a un orbital antienlazante (fig. 2.14).

Es decir, es más probable encontrar los electrones antienlazantes en una región energéticamente desfavorable, esto es, en un orbital próximo al átomo menos electronegativo.

Otra diferencia con las moléculas diatómicas homonucleares se debe a las diferentes energías de los dos conjuntos de orbitales de los dos átomos diferentes. Ya se ha advertido que dos funciones de onda interaccionan menos si sus ener-

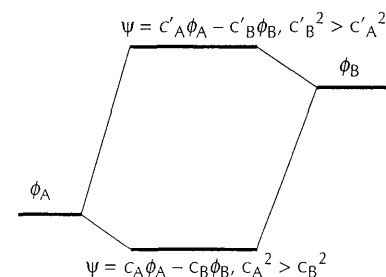


FIGURA 2.14 Cuando se solapan dos orbitales atómicos de energías diferentes, el orbital molecular de menor energía se compone, principalmente, del orbital atómico de menor energía, y viceversa. Además, el desplazamiento de las energías de los dos niveles es menor que si los niveles atómicos hubiesen tenido la misma energía.

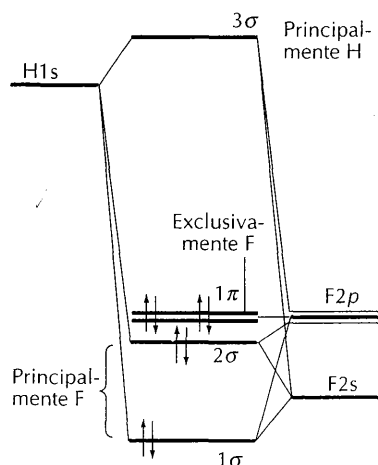


FIGURA 2.15 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de HF. Las posiciones relativas de los orbitales atómicos reflejan las energías de ionización de los átomos.

gías son dispares. Esta dependencia de la separación de energías se traduce en el siguiente principio general:

En una molécula heteronuclear, la disminución de energía resultante del solapamiento de orbitales atómicos de átomos diferentes es menos pronunciada que en una molécula homonuclear, donde los orbitales tienen la misma energía.

Sin embargo, no se debe llegar necesariamente a la conclusión de que los enlaces AB son más débiles que los enlaces AA, porque también son importantes otros factores (entre los que se encuentran el tamaño de los orbitales y el grado de aproximación). Por ejemplo, la molécula de CO, que es isoelectrónica con N₂, tiene una entalpía de enlace (1070 kJ mol⁻¹), que es incluso mayor que la de N₂ (946 kJ mol⁻¹).

Fluoruro de hidrógeno

Como ilustración de los puntos anteriores, consideremos la molécula HF, una molécula diatómica heteronuclear sencilla. Los orbitales de valencias disponibles para la formación de orbitales moleculares son el orbital 1s del H y los orbitales 2s y 2p del F; y hay que alojar 1 + 7 = 8 electrones de valencia en los orbitales moleculares.

Se pueden construir los orbitales σ del HF permitiendo que el orbital H1s se solape con los orbitales 2s y 2p_z del F (siendo z el eje internuclear). Estos tres orbitales atómicos se combinan para dar orbitales moleculares σ de la forma

$$\psi = c_1\phi_{1s}(\text{H}) + c_2\phi_{2s}(\text{F}) + c_3\phi_{2p_z}(\text{F})$$

Este procedimiento deja inalterados los orbitales F2p_x y F2p_y, puesto que tienen simetría π y no hay orbitales de valencia del H con dicha simetría. Por tanto, los orbitales π son **orbitales no enlazantes**, es decir, orbitales que no tienen carácter enlazante ni antienlazante y que quedan confinados a un átomo solo (pero de la molécula diatómica).

En la fig. 2.15 se ha representado el diagrama de niveles de energía que resulta. El orbital enlazante 1σ tiene, predominantemente, carácter de orbital F2s (lo que es congruente con la elevada electronegatividad del flúor), porque ese orbital tiene una energía tan baja, y representa la principal contribución a los orbitales enlazantes que forma. El orbital 2σ es, en gran parte, no enlazante y está confinado principalmente al átomo de F. La parte principal de su densidad está ubicada en el lado del átomo de F opuesto al del átomo H, por lo que apenas participa en el enlace. El orbital 3σ es antienlazante y, principalmente, de carácter H1s; el orbital 1s tiene una energía relativamente alta (en comparación con los orbitales del flúor) y, por ello, contribuye de forma predominante al orbital molecular antienlazante de energía alta.

Dos de los ocho electrones entran en el orbital 1σ, formando un enlace entre los dos átomos. Seis más entran en los orbitales 2σ y 1π; estos dos conjuntos de orbitales son en gran parte no enlazantes y pertenecen, principalmente, al átomo de F. El paso siguiente es acomodar los electrones para dar la configuración de la molécula, 1σ²2σ²1π⁴. Obsérvese el hecho importante de que los electrones ocupan orbitales que son predominantemente del átomo de F. Se puede esperar, pues, que la molécula de HF sea polar, con una carga negativa parcial sobre el átomo de F, lo que coincide con el resultado experimental observado. El momen-

to di
mole
mon
diar
culto

Mon

El di
carb
que
de lo
ener

El H
do e
anti
orbi
una
la q
del j
que

exp
ño.
mo
par
clus
O, é
par
la e
laza

El
re
ui

U
ca
pi

en el

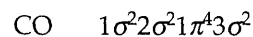
to dipolar experimental es 1,91 D.¹ Desafortunadamente, la teoría de orbitales moleculares simple no da muy buenos resultados cuando se utiliza para calcular momentos dipolares moleculares, e incluso su utilización cualitativa para estudiar las contribuciones a los momentos dipolares moleculares está llena de dificultades.

ita-
nde

Monóxido de carbono

aces
tros
de
N₂,
N₂

El diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del monóxido de carbono (y del ion isoelectrónico CN⁻) es algo más complicado que el del HF, porque los dos átomos tienen orbitales 2s y 2p que pueden participar en la formación de los orbitales σ y π. En la fig. 2.16 se ha representado el diagrama de niveles de energía. La configuración del estado fundamental es



una
bles
ales
mo-
s se
or-

El HOMO del CO es 3σ y es el par solitario, en gran parte, no enlazante localizado en el átomo de C. El LUMO es el par doblemente degenerado de orbitales π antienlazantes, cuyo carácter es principalmente el de C2p. Esta combinación de orbitales frontera es muy significativa, y veremos después (capítulo 16) que es una de las razones por las que los carbonilos metálicos son tan característicos en la química de los elementos d. Como se verá en el capítulo 16, el orbital HOMO del par solitario del CO participa en la formación de un enlace σ y el orbital LUMO, que es π antienlazante, participa en la formación de enlaces π con el metal.

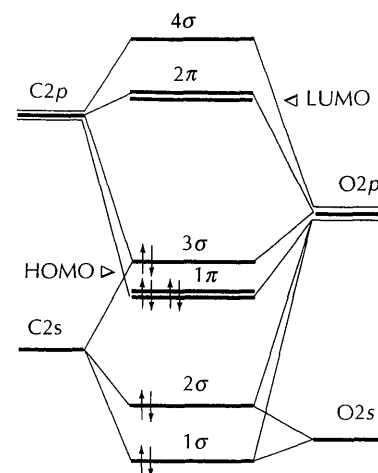


FIGURA 2.16 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del CO.

Aunque la diferencia de electronegatividad entre el C y el O es grande, el valor experimental del momento dipolar eléctrico de la molécula CO (0,1 D) es pequeño. Además, el extremo negativo del dipolo es el átomo de C, a pesar de ser el átomo menos electronegativo. Esta situación singular se debe al hecho de que los pares solitarios y enlazantes tienen una distribución compleja. Es errónea la conclusión de que al pertenecer los electrones enlazantes principalmente al átomo de O, éste es el extremo negativo del dipolo, pues ello ignora el efecto nivelador del par solitario localizado en el átomo de C. Las conclusiones deducidas a partir de la electronegatividad no son particularmente fiables cuando los orbitales antienlazantes están ocupados.

nen
los
cter
e la

sul-
(lo
ital
les
na-
ada
en
or-
del
en-

Ejemplo 2.6

Estructura de una molécula diatómica heteronuclear

Los halógenos forman compuestos entre sí. Uno de estos compuestos "interhalógenos" es el monocloruro de yodo, ICl. ¿Cuál es la configuración electrónica del estado fundamental?

¹ El momento dipolar es el producto de la carga por la distancia y su unidad SI es C m (culombio × metro). Pero resulta más conveniente adoptar la unidad llamada Debye (D), que no es unidad SI, definida originalmente en unidades electrostáticas. El factor de conversión es

$$1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Un dipolo basado en cargas e y -e separadas por 1 Å tiene un momento dipolar de 4,8 D. En la mayoría de los casos, los momentos dipolares son algo menores, puesto que son originados por cargas parciales; los valores típicos están próximos a 1 D.

tre
de
mo
de
cu-
ar,
el
en-

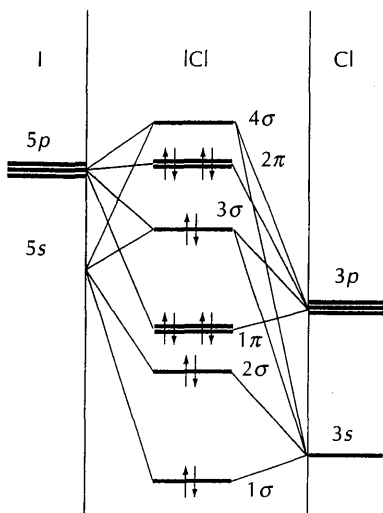


FIGURA 2.17 Diagrama esquemático de niveles de energía de los orbitales moleculares de la molécula interhalogenada ICl.

Respuesta. En primer lugar, hay que identificar los orbitales atómicos que hay que utilizar para la formación de los orbitales moleculares, son los orbitales 3s y 3p de la capa de valencia del Cl y los correspondientes 5s y 5p del I. Como en los elementos del periodo 2, se puede construir una secuencia de orbitales σ y π como la representada en la fig. 2.17. Los orbitales enlazantes tienen carácter predominante del Cl (por ser éste el elemento más electronegativo) y los orbitales antienlazantes tienen carácter predominante del I. Hay que acomodar $7 + 7 = 14$ electrones de valencia, resultando así la configuración electrónica del estado fundamental



Ejercicio E2.6. Describir la estructura de orbitales moleculares del ion hipoclorito, ClO.

2.6 Propiedades de los enlaces

Volvamos ahora al punto de partida y demostremos que, aunque aparentemente muy diferentes, la teoría de orbitales moleculares aclara realmente muchos aspectos de la descripción de Lewis de las moléculas. Ya se ha visto el origen de la importancia del par electrónico: dos es el número máximo de electrones que pueden ocupar un orbital enlazante y, por tanto, que contribuyen a un enlace químico. Ampliamos ahora este concepto introduciendo el concepto de "orden de enlace".

Orden de enlace

Con el **orden de enlace** (O.E.) se intenta decidir cuál es el número de enlaces entre pares de átomos de una molécula, sobre la base de la teoría de orbitales moleculares, y establecer un nexo de unión con la descripción de Lewis. En efecto, el orden de enlace identifica un par electrónico compartido con un "enlace" y un par electrónico de un orbital antienlazante con un "antienlace" entre dos átomos. Dicho con mayor concreción, el orden de enlace se define como

$$\text{O.E.} = \frac{1}{2} \times (\text{Número de electrones en orbitales enlazantes} - \text{Número de electrones en orbitales antienlazantes})$$

Por ejemplo, para el N_2 , $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$, como los orbitales σ_g y π_u son enlazantes y los σ_u son antienlazantes,

$$\text{O.E.} = \frac{1}{2} \times (2 + 4 + 2 - 2) = 3$$

El orden de enlace 3 corresponde a una molécula con enlace triple, lo que está en consonancia con la estructura de Lewis $:\text{N}\equiv\text{N}:$. Un orden de enlace tan elevado se refleja en la gran variación de entalpía que acompaña a la disociación de la molécula, $+946 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es uno de los valores más altos de moléculas diatómicas. El orden de enlace de la molécula isoelectrónica CO es también 3, lo que de nuevo está en consonancia con su estructura de Lewis, $:\text{C}\equiv\text{O}:$. La pérdida de un electrón del N_2 conduce a la formación del catión molecular N_2^+ , en el que el orden de enlace se reduce de 3 a 2,5. Esta reducción del orden de enlace va acompañada por la correspondiente disminución de la fuerza de enlace (hasta

855 kJ mol⁻¹ en la molécula N_2^+ . La ocupación de los orbitales antienlazantes reduce el orden de enlace.

Corrección: Entre y, a sí

Para (fig. 2.17) La lo

El gra relación C=C en las es que (aunq los en múlti

La se, sir kJ mol⁻¹ es la r respec tenga para e mol⁻¹ establ ples. I simpl ma de Ar

Para c lace (f

Esta c tabilic fácilm

855 kJ mol⁻¹) y el aumento de la longitud de enlace, desde 1,09 Å en N₂ hasta 1,12 Å en N₂⁺. El orden de enlace del F₂ es 1, lo que está en consonancia con la estructura de Lewis F—F y la descripción de la molécula con un enlace simple.

La definición de orden de enlace permite la posibilidad de que un orbital esté ocupado solamente por un electrón. Por ejemplo, el orden de enlace de O₂⁻ es 1,5, porque tres electrones ocupan los orbitales antienlazantes 2π_g. Las moléculas y iones isoelectrónicos tienen el mismo orden de enlace; así, F₂ y O₂²⁻ tienen un orden de enlace 1, y N₂, CO y NO⁺ tienen un orden de enlace 3.

Correlaciones de enlace

Entre las fuerzas y las longitudes de enlace existe una correlación bastante buena, y, a su vez, entre ellas y el orden de enlace:

Para dos átomos determinados, la entalpía de enlace aumenta conforme lo hace el orden de enlace (fig. 2.18).
La longitud de enlace disminuye al aumentar el orden de enlace (fig. 2.19).

El grado de relación depende de la identidad de los elementos. En el período 2, la relación es relativamente débil en los enlaces CC, resultando que un enlace doble C=C es menos fuerte que el doble de la fuerza del enlace simple C—C. Esta diferencia tiene importantes consecuencias en la química orgánica, particularmente en las reacciones de los compuestos insaturados. Por ejemplo, una consecuencia es que la polimerización del etileno y del acetileno es energéticamente favorable (aunque es cinéticamente lenta en ausencia de un catalizador); en este proceso, los enlaces simples C—C se forman a expensas del número apropiado de enlaces múltiples.

Las propiedades del carbono que nos son tan familiares no deben extrapolarse, sin precaución, a los enlaces entre otros elementos. Un enlace doble N=N (409 kJ mol⁻¹) es más de dos veces más fuerte que un enlace simple N—N (163 kJ mol⁻¹) y un enlace triple N≡N (946 kJ mol⁻¹) es más de cinco veces más fuerte. Esta es la razón por la que los compuestos con enlaces múltiples NN son estables con respecto a la formación de polímeros o de compuestos tridimensionales que contengan solamente enlaces simples. Pero lo mismo no es válido para el fósforo, para el que las entalpías de los enlaces P—P, P=P y P≡P son 200 kJ mol⁻¹, 310 kJ mol⁻¹ y 490 kJ mol⁻¹, respectivamente. Para este elemento, los enlaces simples son estables respecto a la formación del número correspondiente de enlaces múltiples. Por ello, el fósforo se presenta en una variedad de formas sólidas con enlaces simples P—P, incluida la molécula tetraédrica P₄ del fósforo blanco, y no en forma de moléculas con enlaces P≡P.

Ambas correlaciones con el orden de enlace significan que:

Para dos elementos determinados, la entalpía de enlace aumenta al disminuir la longitud de enlace (fig. 2.20).

Esta correlación es un aspecto útil a tener en cuenta cuando se consideran las estabildades de las moléculas, porque las longitudes de enlace se pueden obtener fácilmente de fuentes independientes.

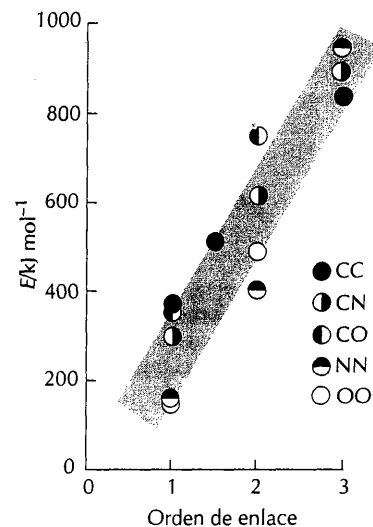


FIGURA 2.18 Correlación orden de enlace/fuerza de enlace.

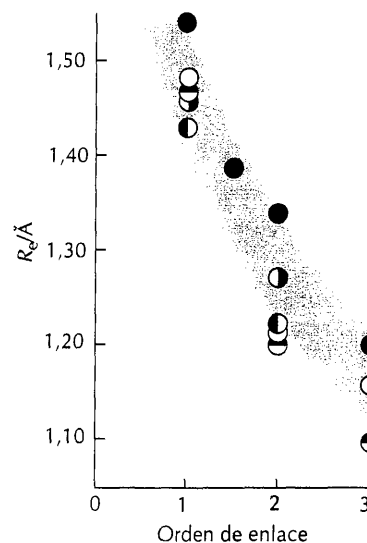
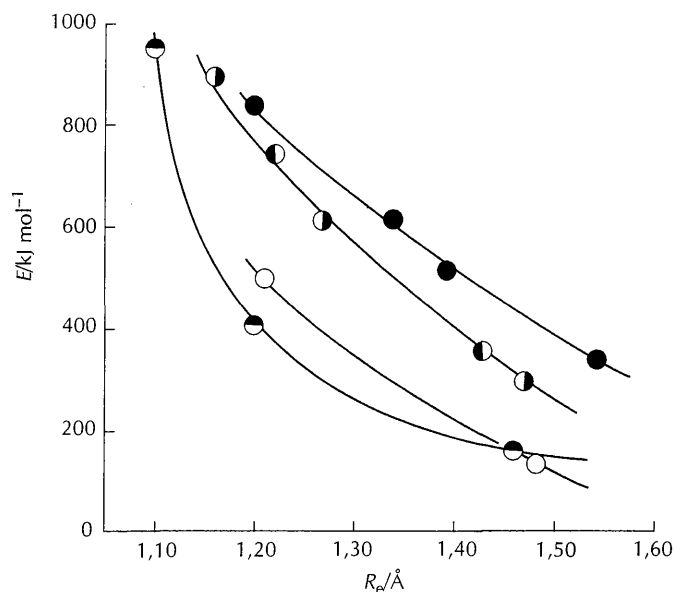


FIGURA 2.19 Correlación orden de enlace/longitud de enlace. El significado de los puntos es el mismo que en la fig. 2.18.

FIGURA 2.20 Correlación fuerza de enlace/longitud de enlace. El significado de los puntos es el mismo que en la fig. 2.18.



ORBITALES MOLECULARES DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

Se puede utilizar la teoría de orbitales moleculares para estudiar, de forma semejante, las estructuras electrónicas de moléculas triatómicas, grupos finitos de átomos y sólidos. En cada caso, los orbitales moleculares son parecidos a los de las moléculas diatómicas, siendo la única diferencia importante que los orbitales se construyen a partir de un conjunto base mayor de orbitales atómicos. Como se advirtió anteriormente, un punto clave a tener en cuenta es que a partir de N orbitales atómicos es posible formar N orbitales moleculares.

Vimos en la sección 2.4 que se puede obtener la estructura general de los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares agrupando los orbitales en conjuntos diferentes, orbitales σ y π , según sus formas. En la exposición de los orbitales moleculares de moléculas poliatómicas se utiliza el mismo procedimiento. Sin embargo, como sus formas son más complejas que las de las moléculas diatómicas, se necesita un método más potente. Por ello, el estudio de las moléculas poliatómicas se desarrollará en dos etapas. En este capítulo utilizaremos ideas intuitivas de la forma molecular para construir orbitales moleculares y en el capítulo siguiente se estudiarán las formas de las moléculas y la utilización de sus propiedades de simetría para la formación de orbitales moleculares (y para el estudio de otras propiedades) de forma sistemática. En ese capítulo se explicarán algunos de los procedimientos presentados aquí.

2.7 Construcción de orbitales moleculares

Utilizaremos las especies moleculares más sencillas H_3^+ y H_3 para introducir algunos aspectos importantes que son comunes a todas las moléculas poliatómicas. Aunque pueda parecer que H_3^+ y H_3 no son especies inorgánicas reales, los orbi-

tales que se van a obtener son muy frecuentes, como en NH_3 y, aunque de forma menos explícita, en otras moléculas, como BF_3 . El ion molecular H_3^+ es una especie transitoria detectada espectroscópicamente en fase gaseosa, y experimentos con trazadores han demostrado que el H_3^+ se puede encontrar también como intermedio de reacción en disolución. Por ejemplo, el D_2 gaseoso sufre una reacción de cambio con mezclas de HF y SbF_5 (mezcla que es un ejemplo de lo que después denominaremos "superácidos"), probablemente a través del intermedio triangular D_2H^+ , que puede desdoblarse para dar HD o D_2 :



Una cuestión importante en relación con las moléculas poliatómicas es conocer la causa que controla sus formas. Por ello, comenzaremos considerando dos posibilidades para H_3 y H_3^+ , las formas lineal y triangular, y examinaremos las razones que determinan cuál de ambas formas tiene menor energía.

La molécula lineal H_3

El conjunto base que se utilizará para estudiar la molécula H_3 está formado por los tres orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno, a los que designaremos $1s$ (A), $1s$ (B) y $1s$ (C). Como en ocasiones anteriores, se pueden formar N orbitales moleculares a partir de N orbitales atómicos, siendo en este caso $N = 3$. Los tres orbitales moleculares de la molécula lineal H_3 son combinaciones de los tres orbitales atómicos y se han representado en la fig. 2.21. Se puede esperar una combinación fuertemente enlazante, una segunda fuertemente antienlazante y una tercera situada entre estos dos extremos. Continuaremos omitiendo las constantes de normalización, porque así es mucho más clara la expresión de los orbitales, pero en aquellos casos en los que sea apropiado se darán las formas normalizadas en notas a pie de página.

El cálculo aplicado a este caso específico (que no describimos aquí detalladamente) muestra que la más fuertemente enlazante de las tres combinaciones es

$$1\sigma = \phi_{1s}(A) + \sqrt{2}\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

Este orbital tiene una energía baja porque es enlazante entre H_A y H_B y entre H_B y H_C . (Es también enlazante entre H_A y H_C , pero, como estos dos átomos se encuentran tan separados, esta contribución es menos importante.) El orbital 1σ se designa σ porque su simetría es cilíndrica respecto del eje molecular. El siguiente orbital en orden de energía es también un orbital σ :

$$2\sigma = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(C)$$

Este orbital molecular no tiene ninguna contribución del átomo central, y como los dos orbitales exteriores se encuentran tan distantes la interacción entre ellos es despreciable. Por ello, se denomina **orbital no enlazante**, y cuando está ocupado no disminuye ni aumenta la energía de la molécula. El tercer orbital molecular que se puede formar a partir del conjunto base es otro orbital σ :

$$3\sigma = \phi_{1s}(A) - \sqrt{2}\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

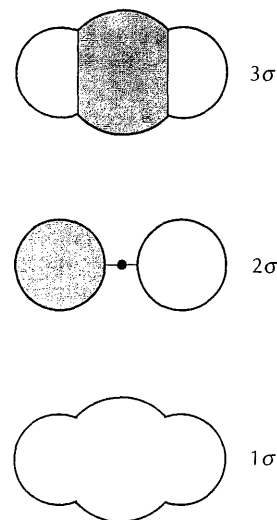


FIGURA 2.21 Los tres orbitales moleculares de la molécula lineal H_3 formados por solapamiento de los orbitales $1s$. En este capítulo, las tonalidades blanca y gris indican signos opuestos de la función de onda.

que es antienlazante entre los dos pares de átomos vecinos y, por tanto, posee la energía más alta de los tres orbitales σ .¹

Los tres orbitales σ introducen un aspecto que se debe tener en cuenta:

Las energías de los orbitales moleculares aumentan, generalmente, al aumentar el número de nodos entre los átomos vecinos.

La razón física de esa variación es que los electrones van evitando, progresivamente, las regiones internucleares al aumentar el número de nodos.

La molécula triangular H_3

Supongamos ahora que la forma de la molécula H_3 es un triángulo equilátero. Sus tres orbitales moleculares tienen la misma forma que en la molécula lineal, pero los orbitales que antes se han denominado 2σ y 3σ tienen ahora la misma energía. No es obvio, al menos de manera inmediata, que 2σ y 3σ sean degenerados, pero los conceptos de simetría que se introducirán en el capítulo 3 se pueden utilizar para demostrar que tienen, de hecho, la misma energía. Que sus energías son iguales se puede ver, al menos de forma plausible, mediante el argumento siguiente. En la molécula triangular, A y C se encuentran próximos (fig. 2.22), por lo que 2σ es antienlazante entre ellos y, por tanto, de energía mayor que en la molécula lineal. Por otra parte, el orbital 3σ es enlazante entre A y C (pero todavía antienlazante entre A y B y entre C y B), por lo que su energía es más baja que antes. Por tanto, las energías de los dos orbitales convergen al convertirse la molécula lineal en triangular, y cuando las tres distancias H—H son iguales las energías se hacen también iguales.

Ya no es estrictamente apropiado utilizar el símbolo σ en la molécula triangular, porque ese símbolo se aplica a moléculas lineales. Sin embargo, suele ser conveniente continuar utilizando la notación σ (y también la notación π en otras moléculas) cuando se considera la forma *local* de un orbital, es decir, su forma con respecto al eje internuclear de dos átomos contiguos.

En el capítulo 3 se describe el procedimiento correcto para asignar símbolos a los orbitales de las moléculas poliatómicas según su simetría. Para el fin propuesto aquí, sólo necesitamos saber lo siguiente:

*a y b denotan un orbital no degenerado
e designa un orbital doblemente degenerado
t indica un orbital triplemente degenerado*

En ocasiones, se añaden subíndices y superíndices a estas letras, como a_1 , b'' , e_g y t_2 , porque es necesario distinguir entre orbitales a , b , e y t diferentes, de acuerdo con un análisis más detallado de sus simetrías.

¹ Las formas normalizadas de estos tres orbitales, ignorando el solapamiento, son

$$1\sigma = \frac{1}{2}(\phi_A + \sqrt{2}\phi_B + \phi_C)$$

$$2\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A - \phi_C)$$

$$3\sigma = \frac{1}{2}(\phi_A + \sqrt{2}\phi_B - \phi_C)$$

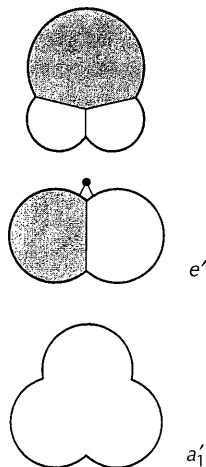


FIGURA 2.22 Los tres orbitales moleculares de la molécula triangular equilátera H_3 formados por solapamiento de los orbitales $H1s$.

ort
Por

Es j
180
se v
diag
teri
ente
cas.

Con

Ahc
sus
dos

I

resu
zanc

ja. S

que

más

caso

una

C

extie

en la

tero.

en el

rios

reali

lace

enlac

(5). P

la for

Orbi

Es m

cade

posic

nand

pode

los or

a con

Et

mar a

El orbital que se ha denominado 1σ es no degenerado y se designa a' . Los dos orbitales 2σ y 3σ son doblemente degenerados, por lo que deben designarse e' . Por tanto, los orbitales son

$$a' = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$$

$$e' = \begin{cases} \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(C) \\ \phi_{1s}(A) - 2\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C) \end{cases}$$

Es posible calcular las energías de estos tres orbitales al variar el ángulo desde 180° (lineal) hasta 60° (triángulo equilátero) y los orbitales σ de la molécula lineal se van convirtiendo en los orbitales a y e de la molécula triangular equilátera. El diagrama resultante (fig. 2.23) recibe el nombre de **diagrama de correlación**. Posteriormente se verá que tales diagramas desempeñan un papel importante en el entendimiento de las formas, espectros y reacciones de las moléculas poliatómicas.

Configuraciones electrónicas de H_3^+

Ahora que tenemos ya las expresiones de los orbitales moleculares y conocemos sus energías, es posible deducir la configuración electrónica del ion molecular de dos electrones H_3^+ para cualquier ángulo de enlace.

Los dos electrones ocupan el orbital de mínima energía. La configuración que resulta para el H_3^+ lineal será $1\sigma^2$; para el H_3^+ triangular es a^2 . Solamente realizando cálculos refinados se puede decidir qué geometría tiene la energía más baja. Sin embargo, el hecho de que a sea enlazante entre los tres átomos, mientras que 1σ es enlazante solamente entre A y B y entre B y C sugiere que la energía más baja se obtiene para la disposición triangular equilátera. De hecho, éste es el caso, y los datos espectroscópicos y los cálculos numéricos indican que el H_3^+ es una especie triangular equilátera con la configuración a^2 .

Como se puede ver en la fig. 2.22, el punto importantes es que el orbital a se extiende por igual entre los tres átomos. Los mismo es válido para el orbital 1σ en la molécula lineal. Por tanto, en cada caso *los dos electrones enlazan el cluster entero*. Dicho de otra forma, los orbitales moleculares son **orbitales deslocalizados**, en el sentido de que su influencia enlazante o antienlazante se extiende sobre varios átomos y no queda localizada entre dos átomos. El ion molecular H_3^+ es, en realidad, el ejemplo más sencillo de **enlace de tres centros y dos electrones** (enlace 3c,2e), o sea, tres núcleos están unidos por sólo dos electrones. Este tipo de enlace se representa por el modelo de tres radios que se muestra en la estructura (5). No hay nada de particular en el enlace 3c,2e, pues es el resultado natural de la formación de orbitales moleculares deslocalizados.

Orbitales moleculares para cadenas y anillos de átomos

Es muy fácil extender estas ideas a la construcción de orbitales moleculares para cadenas y anillos con más de tres átomos. Para que sea lo más útil posible a la exposición posterior, se considerarán los orbitales σ que se pueden formar combinando los orbitales s de los átomos de la cadena. Posteriormente se verá que podemos tratar algunas moléculas grandes como formadas por combinación de los orbitales de un átomo metálico central con orbitales parecidos a los que vamos a construir, como veremos en el compuesto bis(benceno)cromo.

En la fig. 2.24 se han representado los orbitales moleculares que se pueden formar a partir de tres, cuatro y cinco orbitales s . (El caso triatómico es idéntico al

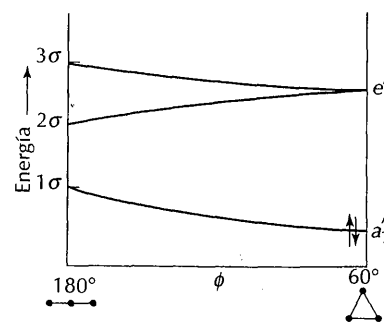
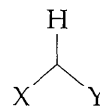


FIGURA 2.23 El diagrama de correlación de orbitales de la molécula H_3 muestra cómo varían las energías de los orbitales cuando la molécula lineal se convierte en la molécula triangular equilátera.



5 Un enlace 3c,2e

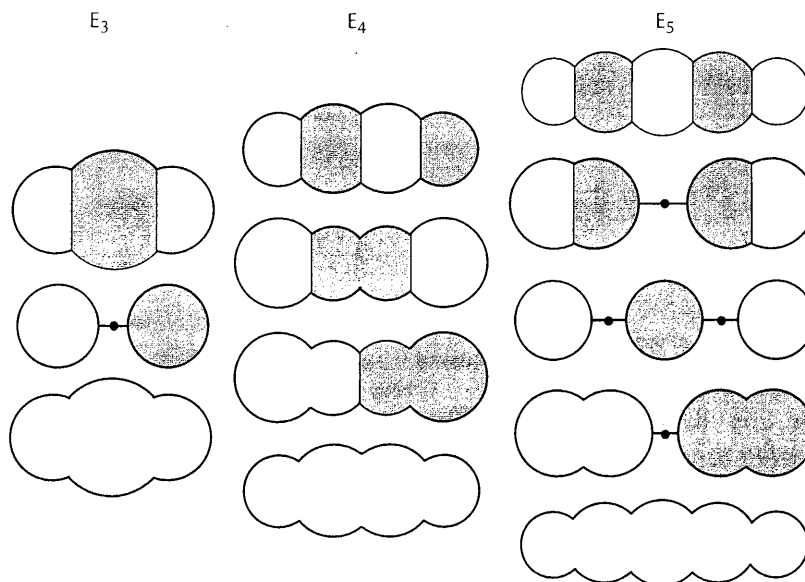


FIGURA 2.24 Propiedades nodales de los orbitales de cadenas lineales de átomos. Los signos opuestos de los orbitales se han representado por el distinto sombreado y los tamaños de los orbitales atómicos indican los valores relativos de los coeficientes. El círculo blanco representa un signo positivo y el círculo sombreado indica que el signo es negativo. El diagrama se aplica a orbitales s a lo largo del eje de la molécula o a la vista superior de orbitales p perpendiculares al plano de la página.

sistema H_3 que se ha tratado ya.) Los signos relativos de los orbitales atómicos en las combinaciones lineales se representan mediante coloraciones diferentes. Los tamaños de los círculos indican los tamaños aproximados de los coeficientes del orbital molecular; por ejemplo, un círculo pequeño indica un orbital atómico que aporta sólo una pequeña contribución al orbital molecular. Los orbitales moleculares se ordenan en el orden de energía creciente, con el orbital de mínima energía en la parte baja. Debe observarse el modelo regular de planos nodales, pues es una característica común a todas las cadenas lineales que los orbitales moleculares recuerdan los armónicos de la vibración de una cuerda. Ya se ha visto que es también un aspecto común de los orbitales moleculares que la energía aumenta conforme aumenta el número de nodos. El orbital de mínima energía no tiene ningún nodo entre átomos vecinos y el orbital más antienlazante tiene un nodo entre cada par de átomos contiguos.

Ejemplo 2.7

Construcción de orbitales moleculares en moléculas poliatómicas

Dibujar las combinaciones lineales de orbitales s que forman los orbitales moleculares de una cadena lineal de seis átomos.

Respuesta. Un método simple consiste en observar el parecido existente entre los orbitales moleculares y las ondas de la vibración de una cuerda. Por tanto, se dibujan las ondas sinusoidales que representan las seis primeras vibraciones de una cuerda (fig. 2.25(a)), y se reemplazan entonces las curvas por un círculo situado en cada uno de los átomos (fig. 2.25(b)). El tamaño de cada círculo es proporcional a la amplitud de la curva en el átomo en cuestión y el signo es el de la onda.

Se
lares
los or
la fig.
utiliza
zigzag
ment
CH₂-
ma de
La
sidera
tales p
es que
te deg
genera

Ejercicio E2.7. Construir los orbitales moleculares σ formados de un anillo E_3 . Veremos después que los orbitales moleculares π se pueden tratar de forma semejante, representando los círculos la parte alta de los orbitales p contribuyentes; con esta interpretación, este ejercicio es pertinente para la estructura del uranoceno.

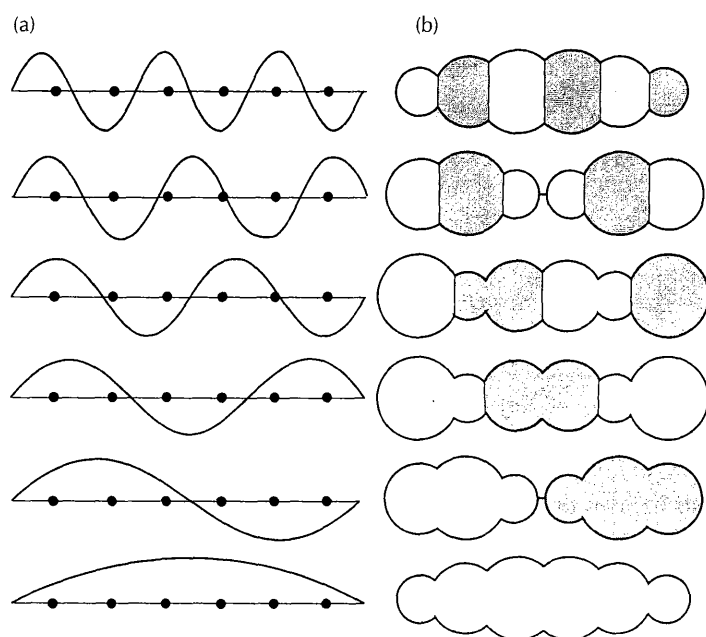


FIGURA 2.25 (a) Los seis primeros armónicos de la vibración de una cuerda tensa y (b) los orbitales moleculares basados en ellos.

s en
Los
del
que
ecu-
rgía
s es
ecu-
que
enta
ene
odo

Se puede empezar a apreciar lo poderosa que es la teoría de orbitales moleculares observando que los orbitales π que se pueden formar por solapamiento de los orbitales p tienen esencialmente la misma forma que los representados en la fig. 2.24, con un plano nodal coincidente con el plano de la página. Se pueden utilizar también diagramas muy semejantes para estudiar cadenas de átomos en zigzag. Así, se puede utilizar el diagrama correspondiente a E_3 (E es un elemento) para describir los orbitales π del grupo alilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) y del ion nitrito ($\text{O}-\text{N}=\text{O}^- \longleftrightarrow \text{O}=\text{N}-\text{O}^-$), ambos con forma de V.

La fig. 2.26 muestra los diagramas análogos para sistemas cíclicos; puede considerarse que los círculos representan orbitales s o la parte superior de los orbitales p , resultando sistemas de orbitales σ y π , respectivamente. Un aspecto nuevo es que algunos de los orbitales moleculares de los sistemas cíclicos son doblemente degenerados (como en el H_3 triangular, el sistema cíclico más sencillo). La degeneración de los orbitales en el sistema cíclico E_4 es probablemente más fácil de

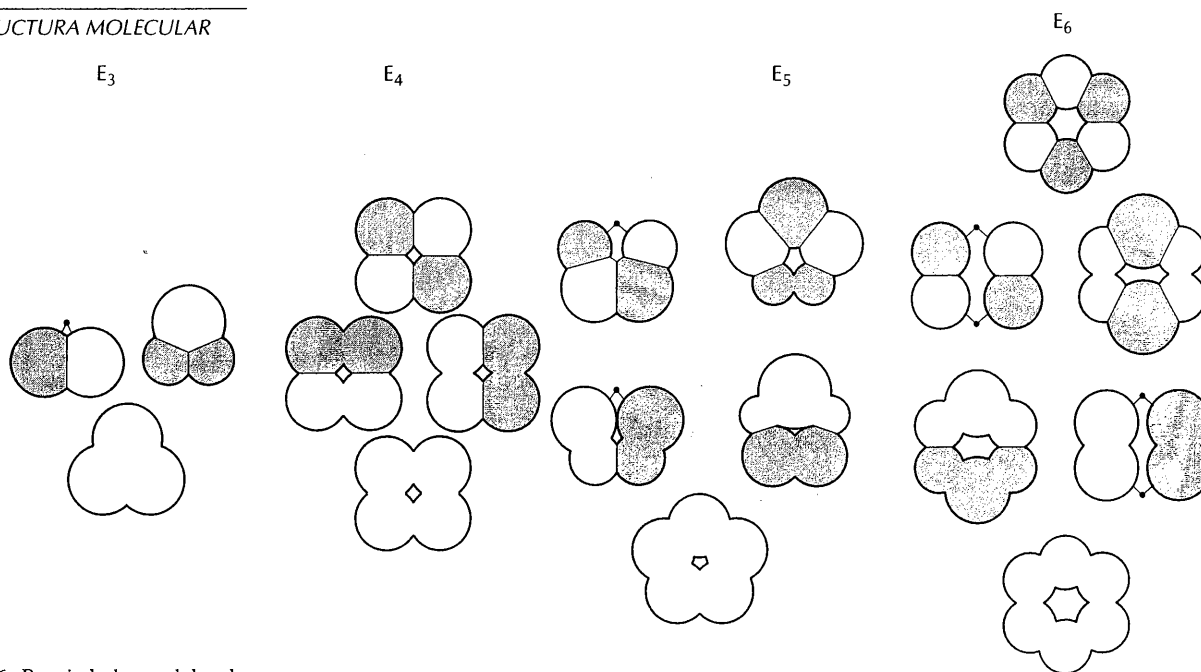


FIGURA 2.26 Propiedades nodales de los orbitales π de moléculas cíclicas. Se han utilizado los mismos convenios que en la fig. 2.24.

aceptar que en el E_3 , porque los dos orbitales degenerados pueden interconvertirse mediante un giro simple de 90° de la molécula. Como en los sistemas de cadena, cuanto mayor es el número de nodos, mayor es el carácter antienlazante y, por tanto, mayor la energía del orbital.

2.8 Moléculas poliatómicas en general

Introducimos ahora los orbitales moleculares de algunas moléculas poliatómicas, generalizando el tratamiento para incluir sistemas tridimensionales. En primer lugar, se describirá el resultado de un análisis de orbitales moleculares de tres casos importantes. El objetivo es ver lo que tiene que decir la teoría acerca de la estructura electrónica de las moléculas, y, en particular, acerca del origen del enlace en ellas.

El espectro fotoelectrónico del NH_3 (fig. 2.27) muestra algunos de los aspectos que debe dilucidar una teoría de la estructura de moléculas poliatómicas. El espectro muestra dos bandas. La de energía de ionización inferior (en la región de los 11 eV) tiene una estructura vibracional considerable. Esta estructura indica que el orbital del que es arrancado el electrón juega un papel considerable en la determinación de la forma de la molécula. La banda ancha en la región de los 16 eV se debe a los electrones que están unidos con mayor firmeza.

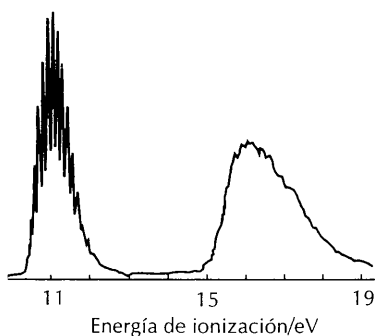


FIGURA 2.27 Espectro fotoelectrónico UV del NH_3 utilizando radiación de 21 eV del helio.

Formación de orbitales moleculares

Los aspectos que se han introducido en relación con el H_3 están presentes en todas las moléculas que se van a considerar de aquí en adelante. En cada caso, se puede escribir el orbital molecular de una simetría determinada (como los orbi-

tales σ de una molécula lineal) como suma de *todos* los orbitales que pueden solaparse para formar orbitales de dicha simetría:

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

En esta combinación lineal, los sumandos ϕ_i son orbitales atómicos y el subíndice i indica que la suma ha de extenderse a todos los orbitales de todos los átomos de la molécula que tengan la simetría apropiada. A partir de N orbitales atómicos pueden construirse N orbitales moleculares. Entonces:

1. *Cuanto mayor sea el número de nodos de un orbital molecular, mayor será el carácter anti-enlazante y mayor la energía del mismo.*
2. *Las interacciones entre átomos no contiguos son débilmente enlazantes (disminuye ligeramente la energía) si los lóbulos de los orbitales de estos átomos tienen el mismo signo (e interfieren constructivamente). Y serán débilmente anti-enlazantes si los signos son opuestos (e interfieren destructivamente).*
3. *Los orbitales contruidos a partir de orbitales atómicos de energía menor quedan con energía más baja.*

Por ello, los orbitales s forman orbitales moleculares de energía más baja que los orbitales atómicos p de la misma capa.

Por ejemplo, para explicar los aspectos del espectro fotoelectrónico del NH_3 necesitamos construir orbitales moleculares en los que se puedan acomodar los ocho electrones de valencia de la molécula. Cada orbital molecular es la combinación de siete orbitales atómicos: los tres orbitales $1s$, el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$. Es posible construir siete orbitales moleculares a partir de estos siete orbitales atómicos. En la fig. 2.28 se han representado dichos orbitales.

En el capítulo 3 se describe la construcción de los orbitales, pero es posible comprender su origen imaginando la perspectiva de la molécula NH_3 según su eje ternario (el eje z). Los orbitales $2p_z$ y $2s$ tienen simetría cilíndrica respecto de dicho eje. Si se superponen los tres orbitales $1s$ con el mismo signo (es decir, de tal forma que tengan la misma tonalidad en el diagrama), entonces se corresponden con la simetría cilíndrica. Se deduce que podemos formar orbitales moleculares de la forma

$$\psi = c_1 \phi(2s) + c_2 \phi(2p_z) + c_3 \{ \phi(1s_A) + \phi(1s_B) + \phi(1s_C) \}$$

A partir de estos *tres* orbitales (la combinación específica de los orbitales $1s$ cuenta como un solo orbital) es posible construir tres orbitales moleculares (con valores diferentes de los coeficientes c). En la fig. 2.28 se han representado las formas de estos tres orbitales. El orbital sin nodos entre los átomos de N y H es el de mínima energía, el que tiene un nodo entre los vecinos NH es el de energía máxima y el tercer orbital se encuentra entre ellos. Los tres orbitales son no degenerados y se designan $1a_1$, $2a_1$ y $3a_1$ en el orden de energía creciente.

Los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ tienen simetría π con respecto al eje z , y se pueden utilizar para formar orbitales con combinaciones de los orbitales $1s$ que posean la simetría adecuada. Por ejemplo, una de tales superposiciones tendrá la forma

$$\psi = c_1 \phi(2p_x) + c_2 \{ \phi(1s_A) - \phi(1s_B) \}$$

FIGURA 2.28 Composición de los orbitales moleculares del NH_3 . En los tres orbitales a se han mostrado los signos de forma explícita, indicando el sombreado tenue la región de la amplitud de orbital que resulta de la interferencia entre los orbitales s y p del átomo de nitrógeno. Obsérvese que la fase de esta amplitud en $1a$ es opuesta a la de $3a$. En los orbitales e , los signos se han representado mediante sombreados distintos.

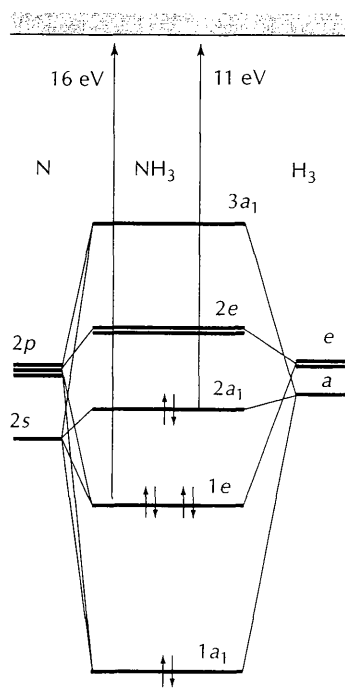
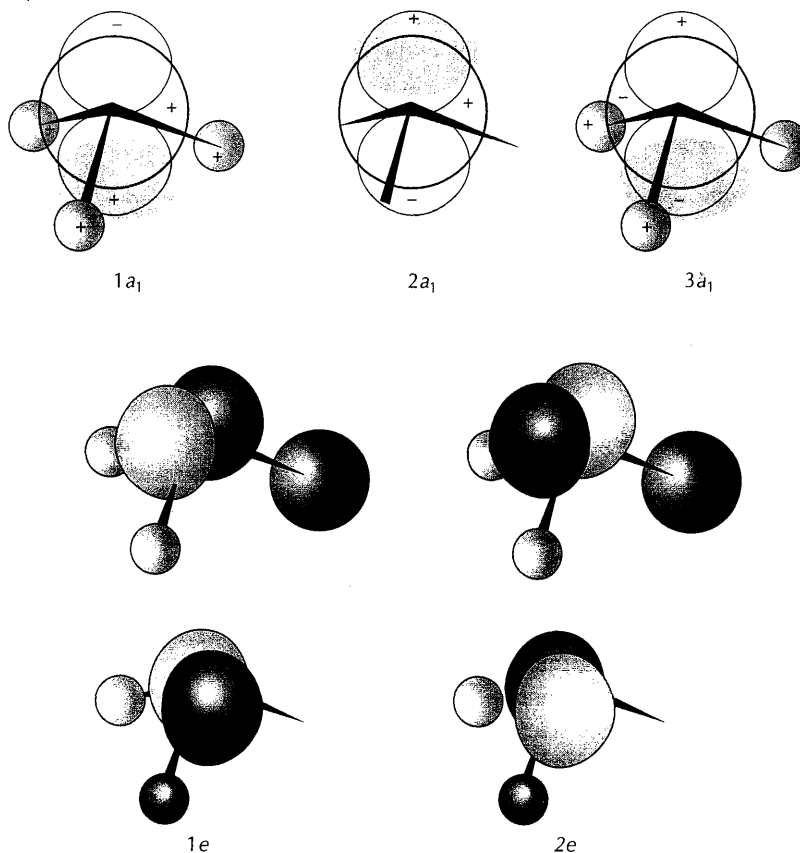


FIGURA 2.29 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del NH_3 cuando la molécula tiene sus longitudes y ángulos de enlace (107°) experimentales.

Como puede observarse en la ilustración, los signos de la combinación de orbitales $\text{H}1s$ se corresponden con el del orbital $\text{N}2p_x$. El orbital $\text{N}2s$ no puede contribuir a esta superposición, por lo que sólo se pueden formar *dos* combinaciones, una sin nodos entre los orbitales de N y H y la otra con un nodo. Los dos orbitales tienen energías diferentes, siendo la del primero menor. Se puede formar una combinación semejante con el orbital $\text{N}2p_y$, resultando (por los argumentos de simetría que se utilizan en el capítulo 3) que los dos orbitales son degenerados con los dos que se acaban de describir. Las combinaciones son ejemplos de orbitales e , y se les asignan los símbolos $1e$ y $2e$, en el orden de energía creciente.

En la fig. 2.29 se ha representado la forma general del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares. La situación real de los orbitales (en particular, las posiciones relativas de los conjuntos a_1 y e_1 solamente se pueden averiguar mediante el cálculo o identificando los orbitales responsables en el espectro fotoelectrónico). Ya se ha indicado la asignación probable de los picos que aparecen a 11 eV y 16 eV, que fijan las posiciones de los dos orbitales ocupados. El tercer orbital ocupado se encuentra fuera del intervalo de la radiación de 21 eV utilizada para obtener el espectro.

I
elec
el or
nien
tron
lo ll
 $1e$, ll
tran
conf
ning
la de
lécu.
es $2e$
al er
solit.
las n
fotoe
elect
zada
la foi

Hipe

Un e
porta
el asj
lenci
los o.
 $\text{F}2s$ p
de es
cálcu
los d
de lo

Hay o
siguie
result
Por c
orbita
enlac

1 Un a
hold,
2 Para
a cad

El espectro fotoelectrónico es compatible con la necesidad de acomodar ocho electrones en los orbitales. Los electrones entran en los orbitales moleculares en el orden de energía creciente, empezando por el orbital de energía más baja y teniendo en cuenta el requisito del principio de exclusión de que más de dos electrones no pueden ocupar un orbital. Los dos primeros electrones entran en $1a_1$ y lo llenan. Los cuatro siguientes entran en los orbitales doblemente degenerados $1e$, llenándolos. Los dos últimos entran en el orbital $2a_1$, del que los cálculos muestran que es casi no enlazante y está localizado sobre el átomo de N. Por tanto, la configuración electrónica del estado fundamental es $1a_1^2 1e^4 2a_1^2$. No se ocupa ningún orbital antienlazante, por lo que la molécula tiene una energía inferior a la de los átomos separados. La descripción convencional del NH_3 como una molécula con un par solitario queda también reflejada en la configuración: el HOMO es $2a_1$, que está confinado, en gran parte, al átomo de N y contribuye muy poco al enlace. En el capítulo 3 se verá con más detalle que los electrones de los pares solitarios desempeñan un papel importante en la determinación de las formas de las moléculas. La amplia estructura vibracional de la banda de 11 eV del espectro fotoelectrónico es compatible con esta observación, pues la fotoexpulsión de un electrón $2a_1$ elimina la efectividad del par solitario y la forma de la molécula ionizada es considerablemente diferente de la de la propia molécula NH_3 . Por tanto, la fotoionización trae consigo una amplia estructura vibracional del espectro.

Hipervalencia

Un ejemplo algo más complicado, pero que está relacionado con un aspecto importante, es la molécula octaédrica SF_6 . El conjunto base adecuado para ilustrar el aspecto que deseamos considerar consta de los orbitales s y p de la capa de valencia del átomo de azufre y un orbital p de cada uno de los seis átomos de flúor, los orientados hacia el átomo de azufre. Se utilizan los orbitales $F2p$ en vez de los $F2s$ porque sus energías están más próximas a las de los orbitales del S. A partir de estos 10 orbitales atómicos es posible construir diez orbitales moleculares. Los cálculos¹ indican que cuatro orbitales son enlazantes y cuatro son antienlazantes; los dos orbitales restantes son no enlazantes (fig. 2.30). Los símbolos (abreviados) de los orbitales² son

Antienlazantes:	$2t$	(triplemente degenerado)
	$2a$	(no degenerado)
No enlazantes:	e	(doblemente degenerado)
Enlazantes:	$1t$	(triplemente degenerado)
	$1a$	(no degenerado)

Hay que acomodar 12 electrones: los dos primeros pueden entrar en $1a$ y los seis siguientes en $1t$. Los cuatro restantes completan el par no enlazante de orbitales, resultando $1a^2 1t^6 e^4$. Resulta, pues, que no se ocupa ningún orbital antienlazante. Por consiguiente, la teoría da una explicación de la formación del SF_6 : con cuatro orbitales enlazantes y dos orbitales no enlazantes ocupados, el orden medio de enlace S—F es $\frac{2}{3}$.

¹ Un análisis detallado de la estructura electrónica del hexafluoruro de azufre se encuentra en A. E. Reed y F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3586 (1986).

² Para una idea amplia de sus formas, consúltese el apéndice 4 y véanse los modelos de orbitales correspondientes a cada tipo de simetría.

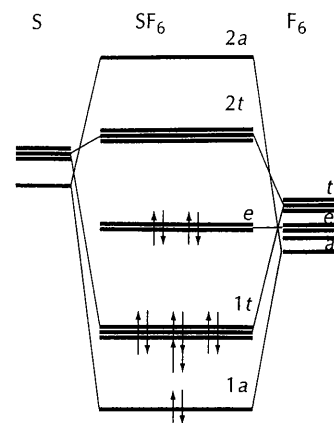


FIGURA 2.30 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del SF_6 .

ta-
tri-
es,
les
na
si-
on
les
de
ur-
tar
to-
en
er
da

Es importante observar que el enlace de la molécula hipervalente SF_6 puede explicarse sin utilizar los orbitales d del azufre para ampliar el octeto. Esto no significa que los orbitales d no puedan participar en el enlace, pero queda demostrado que no son *necesarios* para enlazar seis átomos de F a un átomo central de S. Al haber orbitales no antienlazantes suficientes, la teoría de orbitales moleculares explica sin esfuerzo la hipervalencia. Por tanto, el que la hipervalencia pueda existir parece depender de factores distintos de la existencia de orbitales d .

Deficiencia electrónica

La formación de orbitales moleculares por combinación de varios orbitales atómicos explica sin esfuerzo la existencia de **compuestos con deficiencia electrónica**, o compuestos en los que no hay electrones suficientes para escribir una estructura de Lewis. Este aspecto puede ilustrarse muy fácilmente con el diborano (B_2H_6). En esta molécula, los seis átomos contribuyen con 14 orbitales de valencia a la formación de 14 orbitales moleculares (cuatro de cada átomo de B, es decir, ocho, y uno de cada uno de los seis átomos de H). Aproximadamente la mitad de estos orbitales moleculares serán enlazantes o no enlazantes, más que suficientes para acomodar los 12 electrones de valencia aportados por los átomos. Por tanto no hay nada de extraño en la formación de esta molécula.

Se consigue un punto de vista algo diferente si nos centramos en los dos fragmentos BHB y los tres orbitales moleculares que se pueden formar por combinación de los orbitales atómicos aportados por los tres átomos (fig. 2.31).¹ El orbital enlazante que se extiende a los tres átomos puede alojar dos electrones y mantener unidos los átomos de la molécula, exactamente como en el H_3^+ . Como el enlace puente se forma con dos electrones situados en un orbital molecular construido a partir de orbitales de tres átomos, recibe el nombre de **enlace de 3 centros-2 electrones** y se designa (3c,2e). Que dos electrones puedan enlazar dos pares de átomos (BH y HB) de esta forma no es algo particularmente notable, pero para el método de Lewis es una dificultad insuperable. La deficiencia electrónica se presenta no sólo en el boro (donde se reconoció claramente por vez primera), sino también en carbocationes y en otras diversas clases de compuestos que encontraremos posteriormente en este texto. La estructura electrónica de los metales puede considerarse como un ejemplo extremo de deficiencia electrónica.

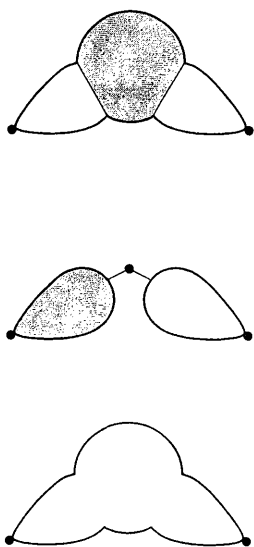


FIGURA 2.31 Orbitales moleculares formados por dos orbitales del B y un orbital del H situado entre los anteriores, como en B_2H_6 . La combinación enlazante la ocupan dos electrones que mantienen unidos los tres átomos.

Localización

Un aspecto llamativo de la aproximación de Lewis al enlace químico es su concordancia con el sentido químico, pues identifica algo que se puede llamar "un enlace A—B". Por ejemplo, los dos enlaces O—H del H_2O se tratan como estructuras equivalentes y localizadas, porque cada uno consta de un par electrónico compartido entre el O y el H. Este aspecto parece estar ausente en la teoría de orbitales moleculares, pues los orbitales moleculares son deslocalizados, es decir, los electrones que los ocupan enlazan todos los átomos y no un par determinado de átomos vecinos. El concepto de enlace A—B como entidad independiente de los demás enlaces de la molécula y del hecho de ser transferible de una molécula a otra, parece haberse perdido. No obstante, mostraremos ahora que la descripción de orbitales moleculares es, matemáticamente, casi equivalente a la otra descripción basada en la localización de la distribución electrónica global.

¹ Este es el primero de varios ejemplos en los que se construyen orbitales moleculares a partir de los orbitales de fragmentos moleculares. Este método está a mitad de camino entre los orbitales atómicos y los orbitales moleculares finales, y es muy útil para establecer analogías entre moléculas.

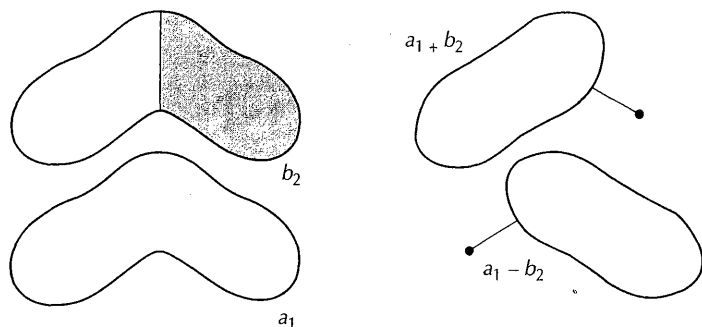


FIGURA 2.32 Los dos orbitales $1a_1$ y $1b_2$ ocupados de la molécula de H_2O , y su suma $1a_1 + 1b_2$ y diferencia $1a_1 - 1b_2$. En cada caso se forma un orbital localizado entre un par de átomos.

La demostración se apoya en el hecho de que la teoría cuántica muestra que se pueden tomar combinaciones lineales de orbitales y llegar todavía a la misma distribución de densidad electrónica global y a la misma energía de la molécula. Lo mismo vale para orbitales moleculares; se pueden formar combinaciones de orbitales moleculares ocupados que den la misma distribución electrónica *global*, pero los orbitales individuales son claramente diferentes.

Consideremos la molécula de H_2O . Los dos orbitales enlazantes ocupados de la descripción deslocalizada, a_1 y b_2 , se han representado en la fig. 2.32. Si formamos la suma $a_1 + b_2$, la mitad negativa de b_2 cancela la mitad del orbital a_1 , resultando un orbital localizado entre el O y el otro H. Del mismo modo, cuando se forma la diferencia $a_1 - b_2$, se cancela la otra mitad del orbital a_1 , quedando así un orbital localizado entre el otro par de átomos. Es decir, tomando sumas y diferencias de orbitales deslocalizados, se crean orbitales localizados (y viceversa). Como son dos formas equivalentes de describir la misma distribución electrónica total, no se puede decir que una forma es mejor que la otra. Por ello, está razonablemente justificado el uso de orbitales localizados cuando las pruebas químicas sugieren que es apropiado.

La tabla 2.6 indica cuándo es apropiado elegir la descripción de orbitales deslocalizados o localizados. En general:

TABLA 2.6 Indicación general de las propiedades para las que son apropiadas las descripciones de orbitales localizados y deslocalizados

Orbitales localizados	Orbitales deslocalizados
Fuerzas de enlace	Espectros electrónicos
Constantes de fuerza	Fotoionización
Longitudes de enlace	Unión de electrones
Acidez de Brønsted*	Magnetismo
Descripción de VSEPR de la geometría molecular†	Descripción de Walsh de la geometría molecular
	Potenciales normales‡

* Capítulo 5. † Capítulo 3. ‡ Capítulo 7.

La descripción de orbitales deslocalizados es necesaria para el tratamiento de propiedades globales de la molécula entera.

Entre estas propiedades se encuentran los espectros electrónicos (transiciones en el ultravioleta y visible), espectros de fotoionización, energías de ionización y de captación electrónica y potenciales de reducción. Por el contrario,

La descripción de orbitales localizados es más apropiada en el tratamiento de propiedades de un fragmento molecular.

Tales propiedades incluyen la fuerza de enlace, la longitud de enlace, la constante de fuerza de enlace y ciertos aspectos de las reacciones (como las neutralizaciones ácido-base). La descripción de orbitales localizados es más apropiada porque

centra la atención en la distribución de los electrones en un enlace determinado y en su entorno inmediato.

Enlaces localizados e hibridación

La descripción del enlace por el método de orbitales moleculares localizados puede ampliarse introduciendo el concepto de **hibridación**, o formación de mezclas de orbitales atómicos del mismo átomo. Estrictamente, la hibridación pertenece a la "teoría del enlace de valencia" del enlace químico, pero es costumbre recurrir a ella en las descripciones cualitativas elementales de orbitales moleculares.

Se ha visto que, en general, un orbital molecular se construye a partir de orbitales atómicos de simetría apropiada. Sin embargo, en vez de imaginar un orbital como una combinación lineal de todos los orbitales atómicos posibles, en ocasiones es conveniente formar una mezcla de orbitales de un átomo (por ejemplo, del átomo de O del H₂O), y utilizar entonces estos **orbitales híbridos** para construir orbitales moleculares localizados. Por ejemplo, cada enlace O—H del H₂O puede considerarse formado por el solapamiento de un orbital H1s y un orbital híbrido compuesto de orbitales O2s y O2p (fig. 2.33).

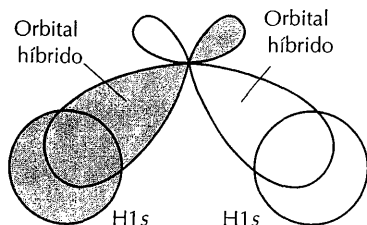


FIGURA 2.33 Formación de enlaces localizados O—H en el H₂O por solapamiento de los orbitales híbridos del átomo de oxígeno con orbitales H1s. Los orbitales híbridos son, aproximadamente, los híbridos sp³ representados en la fig. 2.34.

La mezcla de orbitales s y p de un átomo dado da orbitales híbridos que tienen una orientación definida en el espacio. Esta direccionalidad es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva entre los contribuyentes. Por ejemplo, como resultado de dicha interferencia, los cuatro **orbitales híbridos sp³** equivalentes

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned}$$

están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular (fig. 2.34).

Una vez que se han elegido los orbitales híbridos, se puede construir una descripción de orbitales moleculares localizados. Por ejemplo, pueden formarse cuatro enlaces en el CF₄ construyendo orbitales localizados enlazantes y antienlazantes por solapamiento de cada uno de los híbridos con un orbital F2p orientado hacia ellos.

Los orbitales híbridos pueden utilizarse para cualquier geometría molecular. Como los orbitales no se pueden "perder", N orbitales atómicos se combinan para dar N orbitales híbridos. Para formar una disposición plana triangular de orbitales, como en el BF₃, se construyen tres **orbitales híbridos sp²** a partir de un orbital s y dos orbitales p del plano. Por tanto, si se pretende describir la distribución electrónica del BF₃, se podría considerar que cada orbital σ B—F está formado por el solapamiento de un híbrido sp² con un orbital F2p.

Para adaptar las disposiciones de los enlaces de las moléculas con formas más complicadas es necesario utilizar orbitales d, además de los s y p. Para formar cinco orbitales localizados hay que usar un orbital d además de los cuatro orbitales s y p. Como muestra la tabla 2.7, la hibridación sp³d conduce a cinco híbridos que apuntan a los vértices de una bipirámide trigonal. Así, la molécula PCl₅ habría que imaginarla con cinco enlaces σ P—Cl formados por solapamiento de cada uno de los híbridos bipiramidales trigonales sp³d con un orbital 2p de un átomo de Cl. De forma semejante, si quisiéramos formar seis orbitales localizados en una disposición octaédrica regular, necesitaríamos dos orbitales d; los seis híbridos sp³d² resultantes están orientados en las direcciones requeridas.

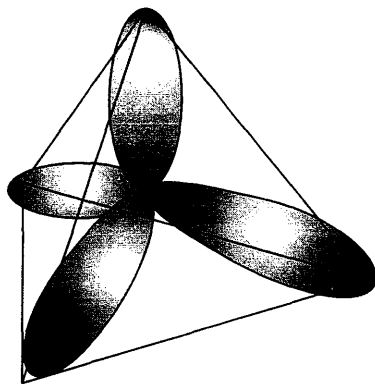


FIGURA 2.34 Los cuatro orbitales híbridos sp³ tetraédricos, equivalentes. Cada uno está orientado hacia el vértice de un tetraedro regular.

TABLA 2.7 Tipos de hibridación

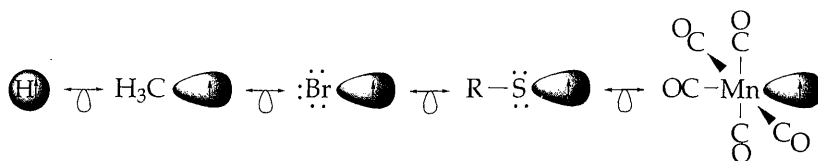
Número de coordinación	Disposición geométrica	Composición
2	Lineal	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Plana trigonal	sp^2, p^2d
	Plana asimétrica	spd
	Piramidal trigonal	pd^2
4	Tetraédrica	sp^3, sd^3
	Tetraédrica irregular	spd^2, p^3d, pd^3
	Plana cuadrada	p^2d^2, sp^2d
5	Bipiramidal trigonal	sp^3d, spd^3
	Piramidal tetragonal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Plana pentagonal	p^2d^3
6	Octaédrica	sp^3d^2
	Prismática trigonal	spd^4, pd^6
	Antiprismática trigonal	p^3d^3

Fuente: H. Eyring, J. Walter y G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York (1944).

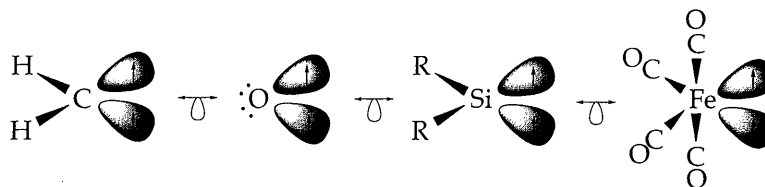
Analogías isolobulares

La sustitución de un fragmento molecular por otro es muy frecuente en química. Por ejemplo, podemos considerar la molécula $N(CH_3)_3$ como derivada del NH_3 sustituyendo cada átomo H por un fragmento CH_3 . En la terminología actual se dice que los fragmentos estructuralmente análogos son **isolobulares**, y la relación se expresa mediante el símbolo \cap . Dos fragmentos son isolobulares si sus orbitales de mayor energía tienen la misma simetría (como la simetría σ de un orbital $H1s$ y un orbital Csp^3), energías semejantes y la misma ocupación electrónica (en $H1s$ y Csp^3 un electrón en cada caso). El origen del nombre es la forma de lóbulo de un orbital de un fragmento molecular. Como se aclarará, este concepto de isolobularidad es raramente fiable para hacer predicciones, pero es un instrumento útil para lograr entender ciertas observaciones.

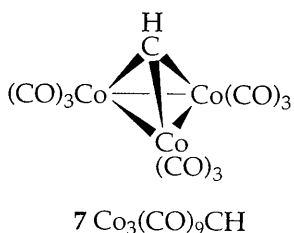
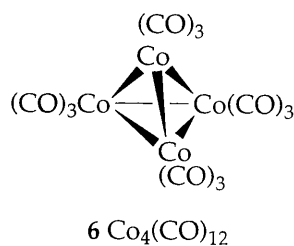
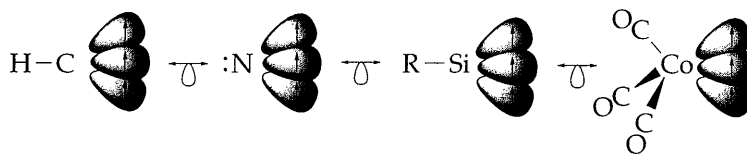
En muchas aplicaciones del concepto de isolobularidad se puede adoptar el simple punto de vista de los orbitales localizados, que nos permite identificar familias de fragmentos isolobulares, tales como



donde, en este caso, la flecha representa un solo electrón (otros fragmentos isolobulares pueden tener dos electrones apareados en los orbitales correspondientes). El reconocimiento de esta familia nos permite anticipar, por analogía con H—H, que se pueden formar moléculas tales como H₃C—Br y (OC)₅Mn—CH₃. El mismo método de orbitales deslocalizados se puede aplicar también para identificar algunos fragmentos isolobulares con dos orbitales semicupados:



O para identificar fragmentos isolobulares de tres orbitales:



La existencia de estas familias sugiere que se debería esperar encontrar moléculas tales como *ciclo*-C₄H₈, O(CH₃)₂ y N(CH₃)₃, puesto que todas ellas pueden construirse a partir de estos fragmentos y otros semejantes. Todas estas especies son conocidas. Los dos complejos Co₄(CO)₁₂ (6) y Co₃(CO)₉CH (7) son dos ejemplos más. Sin embargo, las analogías isolobulares deben usarse con cuidado, pues también pueden tentarnos a postular la existencia de (OC)₅Mn—O—Mn(CO)₅ y (OC)₄Fe=Fe(CO)₄, pero las dos son desconocidas. Las analogías isolobulares —como los orbitales moleculares mismos— sirven para establecer correlaciones útiles e indicaciones para la síntesis de moléculas nuevas, pero no sustituyen a los hechos experimentales.

TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES EN LOS SÓLIDOS

La teoría de orbitales moleculares de moléculas pequeñas puede ampliarse para explicar las propiedades de los sólidos, que son agregaciones de un número virtualmente infinito de átomos. Es llamativo el éxito de esta teoría en la descripción de los metales, pues puede utilizarse para explicar su brillo característico, su buena conductividad eléctrica y térmica y su maleabilidad. Estas propiedades se deben a la capacidad de los átomos para aportar electrones a un mar electrónico común. El origen del brillo y la conductividad eléctrica es la movilidad de estos electrones, como respuesta bien sea al campo eléctrico oscilante de un rayo de luz incidente bien sea a una diferencia de potencial. La alta conductividad térmica es también una consecuencia de la movilidad electrónica, porque el electrón puede chocar con un átomo en vibración, captar su energía y transferirla a otro átomo que se encuentre en otra parte del sólido. La facilidad con la que los metales se pueden deformar mecánicamente es otro aspecto de la movilidad electrónica, porque el mar de electrones puede reajustarse rápidamente a una deformación del sólido y continuar enlazando los átomos.

J
noc
mic
(fig.

Un
tem.

Un
per

En g
altas
para
muy
que
fines
todc
son

2.

La ic
los s
por t
simf
dera
esta
basa
(con
prop
ben l
se pu
con t

Form

El so
mole
abarc
cuen
band
Li
mos

La r
mide
con c

donc
de la

La conductividad electrónica es también una característica de los sólidos conocidos como **semiconductores**. El criterio para distinguir entre un metal y un semiconductor es la dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica (fig. 2.35):¹

Un conductor metálico es una sustancia cuya conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura.

Un semiconductor es una sustancia cuya conductividad eléctrica aumenta al aumentar la temperatura.

En general, las conductividades de los metales, a temperatura ordinaria, son más altas que las de los semiconductores (pero esto no puede utilizarse como criterio para distinguirlos). Un **aislador** es una sustancia con una conductividad eléctrica muy baja. No obstante, cuando se puede medir esa conductividad, se comprueba que aumenta con la temperatura, como sucede en un semiconductor. Para ciertos fines, por tanto, es posible ignorar los aisladores de esta clasificación y considerar todos los sólidos como metales o como semiconductores. Los **superconductores** son una clase especial de materiales que tienen resistencia eléctrica nula.

2.9 Bandas de orbitales moleculares

La idea central en la que se sustenta la descripción de la estructura electrónica de los sólidos es que los electrones de valencia cedidos por los átomos se extienden por toda la estructura. Este concepto se expresa más formalmente realizando una simple extensión de la teoría de orbitales moleculares en la que el sólido se considera como una molécula indefinidamente grande (en la física del estado sólido, esta aproximación se denomina "aproximación de enlace fuerte"). La descripción basada en electrones deslocalizados es válida también para sólidos no metálicos (como los sólidos iónicos), pero es virtualmente esencial para la descripción de las propiedades de los metales. Por tanto, comenzaremos mostrando cómo se describen los metales mediante orbitales moleculares. A continuación, se mostrará que se pueden aplicar los mismos principios a los sólidos iónicos y moleculares, pero con un resultado diferente.

Formación de bandas por solapamientos de orbitales

El solapamiento de un número grande de orbitales atómicos conduce a orbitales moleculares de energías poco separadas, formándose así una **banda** continua que abarca un intervalo de energías (fig. 2.36). En un diagrama de energías, es frecuente encontrar que las bandas están separadas por unas **discontinuidades de bandas**, que son los valores de energía para los que no hay orbitales.

La formación de bandas puede entenderse si se considera una cadena de átomos y suponiendo que cada átomo tiene un orbital *s* que se solapa con los orbi-

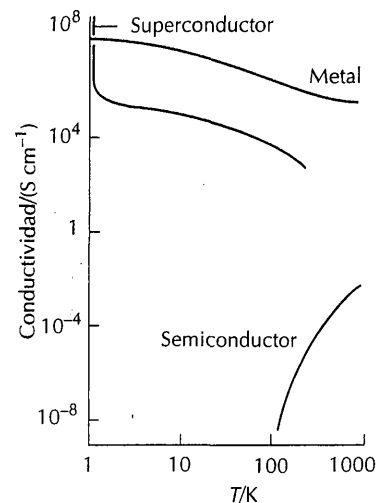


FIGURA 2.35 La variación de la conductividad eléctrica de una sustancia con la temperatura se utiliza como base para clasificarla como conductora metálica, semiconductor o superconductor.

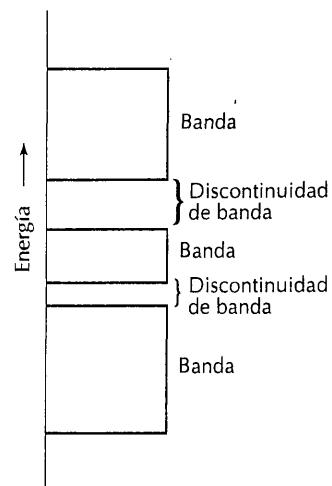


FIGURA 2.36 La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por una serie de bandas de orbitales, separadas por discontinuidades de energía en las que no hay orbitales.

¹ La resistencia, *R*, de una sustancia se mide en ohmios, Ω. La conductancia, *G*, es la inversa de la resistencia y se mide en siemens, S, siendo 1 S = 1 Ω⁻¹. La resistencia de una sustancia aumenta con su longitud, *l*, y disminuye con el área de su sección transversal, *A*; es decir,

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

donde ρ es la resistividad de la sustancia. La unidad de resistividad es el Ω m. La conductividad, σ , es la inversa de la resistividad y su unidad es el S m⁻¹ (o S cm⁻¹).

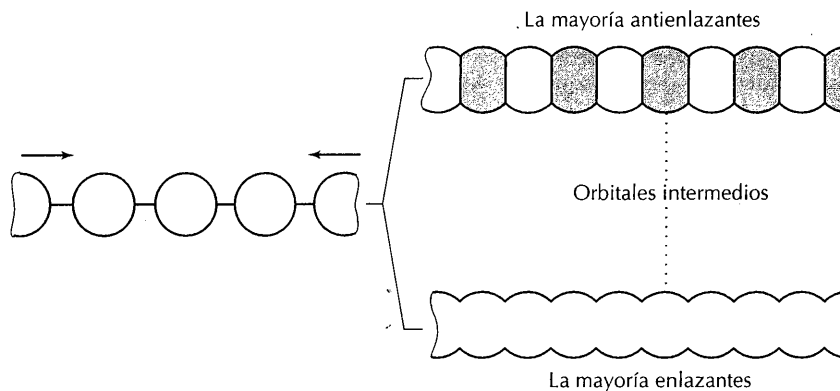


FIGURA 2.37 Se puede considerar que se forma una banda cuando los átomos se ordenan sucesivamente formando una línea. N orbitales atómicos originan N orbitales moleculares.

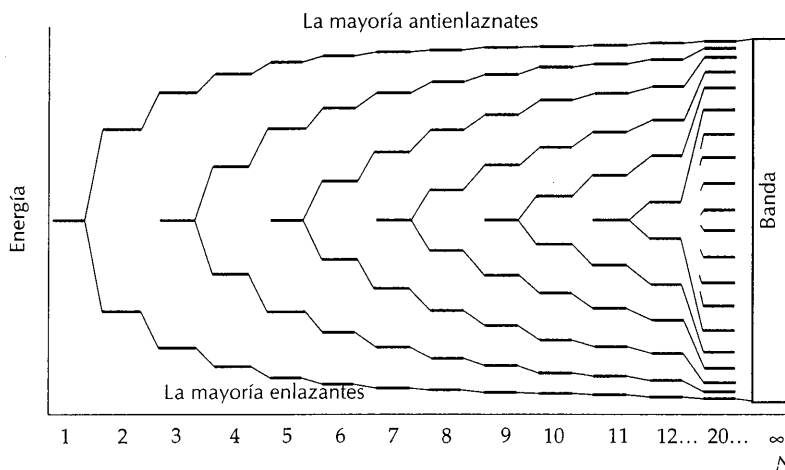


FIGURA 2.38 Energías de los orbitales que se forman cuando se disponen N átomos en línea recta.

tales s de sus vecinos inmediatos (figs. 2.37 y 2.38). Cuando hay solamente dos átomos, se forma un orbital enlazante y otro antienlazante. Cuando se une un tercer átomo a los anteriores, se forman tres orbitales, siendo el orbital central no enlazante y los dos exteriores tienen una energía más baja y más alta, respectivamente. Conforme se van añadiendo más átomos, cada uno aporta un orbital atómico y, consecuentemente, se forma un orbital molecular más. Cuando en la cadena hay N átomos, se formarán N orbitales moleculares. El de mínima energía carece de nodos entre los átomos contiguos y el de energía máxima tiene un nodo entre cada par de átomos contiguos. Los orbitales restantes tienen, sucesivamente, 1, 2, ... nodos internucleares y una gama correspondiente de energías entre los dos extremos anteriores.

La anchura total de la banda, que es finita incluso cuando N tiende a infinito (como se ha representado en la fig. 2.38), depende del grado de interacción entre los átomos contiguos. Cuanto mayor es la interacción (en sentido amplio, cuanto mayor es el grado de solapamiento entre los vecinos), mayor es la separación de

energ
mero
utiliz
senta
orbita
caso
cir:

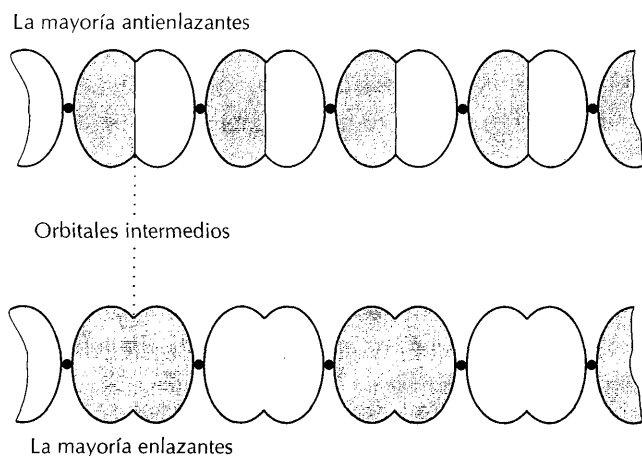
Una i

La ba:
cibe e
banda
orbita
es frec
2.40).
y las e
entonc
diante

Nivel

A $T =$
das de
 s , ento:
pado a
banda

A te
tos es i
La pob
que es



energía entre el orbital que no tiene ningún nodo y el orbital con el máximo número de nodos. Sin embargo, cualquiera que sea el número de orbitales atómicos utilizados, la anchura de las energías de los orbitales es finita (como se ha representado en la fig. 2.38). Se deduce, por tanto, que la separación de energía entre orbitales vecinos debe aproximarse a cero cuando N tiende a infinito, pues en caso contrario el intervalo de energías de los orbitales podría no ser finito. Es decir:

Una banda consta de un número finito, pero casi continuo, de niveles energéticos.

La banda que se ha descrito se ha construido a partir de orbitales s y, por ello, recibe el nombre de **banda s** . Si hay orbitales p disponibles, puede construirse una **banda p** por solapamiento de aquellos, como se muestra en la fig. 2.39. Como los orbitales p tienen mayor energía que los orbitales s de la misma capa de valencia, es frecuente observar una discontinuidad de energía entre las bandas s y p (fig. 2.40). Sin embargo, si las bandas se extienden en un intervalo amplio de energías y las energías de los orbitales s y p son semejantes (lo cual es un caso frecuente), entonces las dos bandas se solapan. La **banda d** se construye de igual modo mediante solapamiento de orbitales d .

Nivel de Fermi

A $T = 0$, los electrones ocupan los orbitales moleculares individuales de las bandas de acuerdo con el principio de construcción. Si cada átomo aporta un electrón s , entonces a $T = 0$ se ocupan los $\frac{1}{2}N$ orbitales más bajos. El orbital más alto ocupado a $T = 0$ se denomina **nivel de Fermi**, y se encuentra cerca del centro de la banda (fig. 2.41).

A temperaturas por encima del cero absoluto, la población de niveles más altos es importante, porque están muy próximos a los niveles de energía ocupados. La población, P , de los orbitales viene dada por la **distribución de Fermi-Dirac**, que es una versión de distribución de Boltzmann que tiene en cuenta el efecto de

FIGURA 2.39 Ejemplo de banda p en un sólido unidimensional

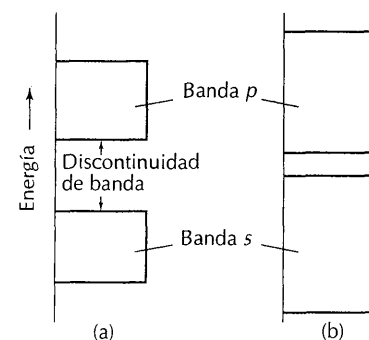


FIGURA 2.40 (a) Bandas s y p de un sólido y discontinuidad entre ellas. El que exista o no una discontinuidad depende de la separación de los orbitales s y p de los átomos y del grado de interacción entre ellos. (b) Si la interacción es fuerte, las bandas son anchas y pueden solaparse.

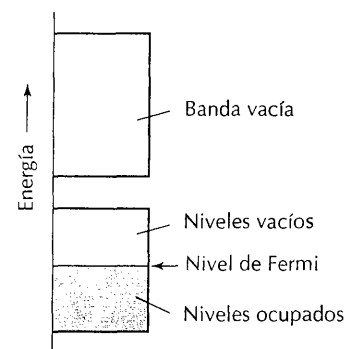


FIGURA 2.41 Si cada uno de los N átomos aporta un electrón s , entonces, a $T = 0$ los $\frac{1}{2}N$ niveles de mínima energía están ocupados, y la superficie de Fermi está cerca del centro de la banda.

la excitación térmica y el requisito de que más de dos electrones no pueden ocupar un nivel. Esta distribución tiene la forma

$$P = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1}$$

donde E_F es la **energía de Fermi**, o energía del nivel para el que $P = \frac{1}{2}$. La energía de Fermi depende de la temperatura, y a $T = 0$ es igual a la energía del nivel de Fermi. Al aumentar la temperatura, la energía de Fermi se eleva por encima del nivel de Fermi, porque los electrones empiezan a ocupar estados más altos y el nivel en el que $P = \frac{1}{2}$ llega a tener una energía superior. En la fig. 2.42 se ha representado la forma de la distribución de Fermi-Dirac.

Para energías muy por encima de la energía de Fermi, se puede despreciar el 1 que aparece en el denominador de la distribución de Fermi-Dirac, por lo que las poblaciones para $T > 0$ se parecen a una distribución de Boltzmann en tanto que disminuyen exponencialmente al aumentar la temperatura:

$$P \approx e^{-(E - E_F)/kT}$$

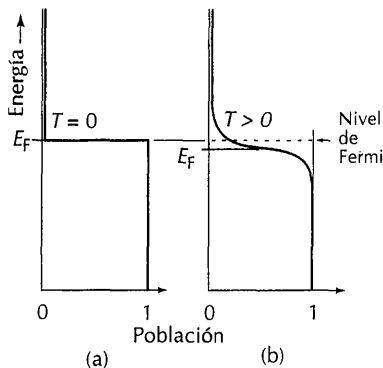


FIGURA 2.42 Forma de la distribución de Fermi (a) a $T = 0$ y (b) a $T > 0$. La ocupación disminuye exponencialmente a energías muy por encima del nivel de Fermi.

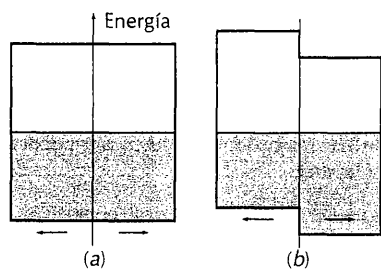


FIGURA 2.43 Las bandas se pueden representar también dibujando separadamente los orbitales correspondientes a los movimientos de los electrones hacia la derecha y la izquierda. Si no se aplica una diferencia de potencial al metal (a), los orbitales correspondientes son degenerados. Sin embargo, cuando se aplica un campo (b) una "semibanda" tiene menos energía que la otra. Estará más densamente poblada y el resultado neto es un flujo de electrones.

Cuando la banda no está completamente llena, los electrones próximos a la superficie de Fermi pueden promocionarse fácilmente a niveles vacíos próximos. La consecuencia es que dichos electrones gozan de movilidad y pueden moverse libremente por el sólido. La sustancia es, pues, un conductor electrónico. Una forma de visualizar esto es considerar que los orbitales individuales de una banda son ondas estacionarias. Como se vio en la exposición de las representaciones reales y complejas de los orbitales atómicos p (sección 1.5), se puede considerar que las ondas estacionarias son superposiciones de ondas que se desplazan en direcciones opuestas. En ausencia de una diferencia de potencial, las dos direcciones de desplazamiento son degeneradas y están igualmente pobladas hasta el nivel de Fermi (fig. 2.43(a)). Sin embargo, cuando se aplica una diferencia de potencial, los electrones que se desplazan en una dirección tienen una energía diferente de los que se desplazan en sentido contrario, por lo que los dos niveles ya no están ocupados por igual (fig. 2.43(b)). En consecuencia, hay ahora más electrones desplazándose en un sentido que en el contrario, lo que se traduce en un flujo de corriente eléctrica a través del sólido.

Se ha visto que el criterio de la conductividad metálica es la disminución de la conductividad al aumentar la temperatura. Este comportamiento es el opuesto del que se podría esperar si la conductividad estuviese gobernada por una distribución de Boltzmann de los electrones. El efecto competitivo puede identificarse una vez que se ha reconocido que la capacidad de un electrón para desplazarse suavemente por el sólido a través de una banda de conducción depende de la uniformidad de la ordenación de los átomos. Un átomo que vibre fuertemente en una posición es equivalente a una impureza que interrumpe el buen orden de los orbitales. Esta disminución de la uniformidad reduce la capacidad del electrón para desplazarse entre los dos extremos del sólido, por lo que la conductividad del sólido es menor que a $T = 0$. Si se considera al electrón como una onda que se propaga a través del sólido, diríamos entonces que es "dispersado" por la impureza—la vibración atómica. Esta **dispersión de transporte** aumenta con la temperatura creciente, porque aumentan las vibraciones reticulares, y dicho aumento explica la dependencia inversa experimental entre la conductividad de los metales y la temperatura.

Dens.

El número de bandas de conducción de una dlativa dime en la la banda puede variar de una sola rrior). mos) band.

La esa zudrían sidad esta e cuantí carac grafit carbocuida cuantí tal y

Análí

Se puede su análisis discpond apare zació

Se das c boml rayos 2.46). pado inter hay r

Los pue tron men

Densidades de estados

El número de niveles de energía por unidad de incremento de energía recibe el nombre de **densidad de estados**, ρ . Esta densidad no es uniforme a través de una banda, porque los niveles de energía no están empaquetados con el mismo grado de compacidad a unas energías que a otras. Esta variación es aparente incluso en una dimensión, pues, en comparación con sus bordes, el centro de la banda es relativamente poco denso en orbitales (como se puede ver en la fig. 2.38). En tres dimensiones, la variación de la densidad de estados es parecida a la representada en la fig. 2.44, encontrándose la máxima densidad de estados cerca del centro de la banda y la mínima densidad en los bordes. La razón de este comportamiento puede achacarse al número de formas de obtener una combinación lineal particular de orbitales atómicos. Hay solamente una manera de formar un orbital molecular completamente enlazante (el extremo inferior de la banda) y también una sola manera de formar un orbital completamente antienlazante (el extremo superior). Sin embargo, hay muchas formas (en una disposición tridimensional de átomos) de construir un orbital molecular cuya energía se halle en el interior de la banda.

La densidad de estados es cero en la discontinuidad de la banda, porque en esa zona no hay niveles de energía. En ciertos casos especiales, sin embargo, podrían tener la misma energía una banda llena y una banda vacía,¹ pero con densidad cero de estados en la zona de conjunción (fig. 2.45). Los sólidos que tienen esta estructura de bandas se denominan **semimetales**. Como tienen sólo unos cuantos electrones que puedan actuar como transportadores, los semimetales se caracterizan por una conductividad metálica baja. Un ejemplo importante es el grafito, que es semimetálico en direcciones paralelas a las láminas de átomos de carbono. La utilización del término semimetal en este contexto debe distinguirse, cuidadosamente, de otro uso que no guarda relación con el aquí considerado, cuando se utiliza para indicar un carácter químico intermedio entre el de un metal y un no metal; en este caso utilizamos el término **metaloide**.

Análisis fotoelectrónico y de rayos X de las bandas

Se pueden obtener pruebas experimentales de la existencia de las bandas y mapas de sus densidades de estados mediante la espectroscopia electrónica, de forma análoga a la de las moléculas discretas. Las densidades de estados de moléculas discretas constan de una serie de picos estrechos separados ampliamente, correspondiendo cada pico a la energía de un orbital molecular discreto. Estos picos aparecen en el espectro fotoelectrónico como fotoelectrones con energías de ionización discretas.

Se puede obtener una información análoga de los sólidos a partir de las **bandas de emisión de rayos X**. En esta técnica, los electrones son expulsados (por bombardeo electrónico) de las capas cerradas internas de los átomos, emitiéndose rayos X conforme los electrones de valencia caen a los huecos resultantes (fig. 2.46). Como un electrón de valencia puede tener su origen en cualquier nivel ocupado de la banda, la emisión de rayos X que acompaña a su transición cubre un intervalo de frecuencias. Las máximas intensidades de emisión se obtiene cuando hay muchos estados con energías semejantes en la banda de valencia, y las inten-

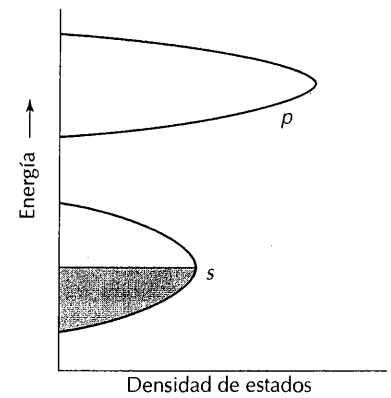


FIGURA 2.44 Densidad de estados típica de un metal.

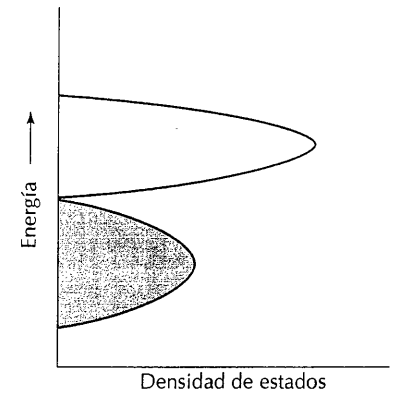


FIGURA 2.45 Densidad de estados típica de un semimetal.

¹ Los orbitales coincidentes en las partes superior e inferior de las dos bandas no son funciones de onda idénticas, puesto que tienen longitudes onda diferentes, aspecto que no se ha mostrado en la ilustración. Es decir, los electrones que ocupan orbitales de las partes superior e inferior de las bandas tienen la misma energía pero sus momentos lineales son diferentes.

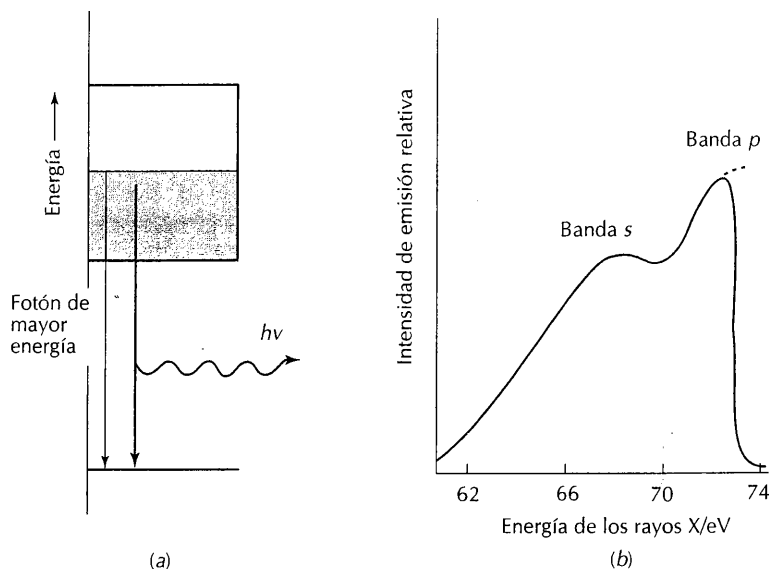


FIGURA 2.46 (a) Formación de una banda de emisión de rayos X; (b) un ejemplo típico (aluminio).

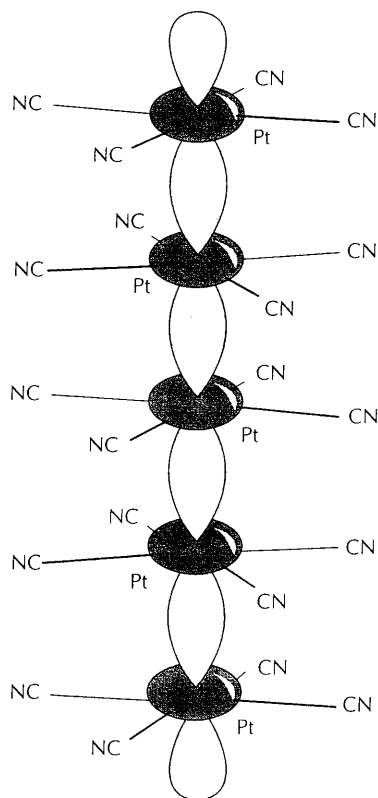


FIGURA 2.47 Representación de la estructura de cadena infinita del KCP, $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$.

sidades mínimas se obtienen cuando hay sólo unos pocos estados con una energía particular. Por ello, la forma de la banda de emisión de rayos X es una señal de la variación de la densidad de estados a través de la banda. Sin embargo, el perfil de la intensidad no se corresponde exactamente con el perfil de la banda, porque hay que comprender que la facilidad con la que un fotoelectrón incidente puede expulsar un electrón depende del tipo de orbital (más específicamente, las probabilidades de las transiciones son diferentes).

Las bandas de emisión de rayos X nos dan información sobre las densidades de estados de las partes ocupadas de las bandas. Una información análoga de las partes no ocupadas de las bandas nos la dan los datos de absorción de rayos X.

Aspectos especiales de los sólidos unidimensionales

En los últimos años, se ha investigado un conjunto de sólidos que poseen una banda parcialmente llena formada por una cadena lineal de átomos metálicos. Un ejemplo es el compuesto $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$, comúnmente denominado "KCP" (fig. 2.47). Estos sólidos unidimensionales no son tan sencillos como se ha dado a entender en la exposición anterior, pues un teorema debido a Rudolph Peierls establece que, a $T = 0$, ningún sólido unidimensional puede ser un metal.

El origen del teorema de Peierls se encuentra en una suposición no explícita en la exposición anterior: se ha supuesto que los átomos se disponen en una cadena lineal a intervalos regulares. Sin embargo, la separación real en un sólido unidimensional (y en cualquier sólido) está determinada por la distribución de los electrones, y no al contrario, por lo que no está garantizado que el estado de mínima energía sea un sólido con espaciados reticulares regulares. De hecho, en un sólido unidimensional a $T = 0$, siempre hay distorsión, la denominada **distorsión de Peierls**, que conduce a una energía inferior a la del sólido perfectamente regular.

Se puede obtener una idea del origen y efecto de la distorsión de Peierls considerando un sólido unidimensional con N átomos y N electrones de valencia (fig. 2.48). La cadena lineal de átomos se distorsiona resultando otra con enlaces alternativamente largos y cortos. Aunque los enlaces más largos son energéticamente desfavorables, la fuerza de los enlaces cortos compensa con creces la debilidad de los largos, por lo que el efecto neto es una disminución de la energía por debajo de la del sólido regular. En esta situación, en vez de tener los electrones cercanos a la superficie de Fermi libertad de movimiento por todo el sólido, quedan atrapados entre los átomos que forman los enlaces largos (estos electrones tienen carácter antienlazante entre átomos enlazados fuertemente, por lo que se encontrarán fuera de la región internuclear). La distorsión de Peierls introduce una discontinuidad energética en el centro de la banda de conducción original, separándose los orbitales llenos de los orbitales vacíos. Por ello, la distorsión da por resultado un semiconductor o un aislador, pero no un conductor metálico.

La banda de conducción del KCP es una banda d formada principalmente por solapamiento de los orbitales $5d_z^2$ del platino. La pequeña proporción de bromo, presente en el compuesto como Br^- , elimina un número pequeño de electrones de esta banda d (que, de no ser así, estaría llena), convirtiéndose en una banda de conducción. De hecho, a temperatura ambiente, el KCP dopado tiene color brillante de bronce y su máxima conductividad se encuentra a lo largo de la cadena de átomos de Pt. Sin embargo, por debajo de 150 K, la conductividad desciende bruscamente debido a que comienza a actuar la distorsión de Peierls. A temperaturas más altas, el movimiento de los átomos hace que, en promedio, la distorsión sea cero, la separación se hace regular (en promedio), la discontinuidad desaparece y el sólido se convierte en metálico.

Aisladores

Un sólido es aislador si hay suficientes electrones para llenar una banda completamente y hay una discontinuidad considerable de energía entre dicha banda y la siguiente vacía (fig. 2.49). Por ejemplo, en un cristal de cloruro de sodio, los N iones Cl^- están casi en contacto y sus orbitales de valencia $3s$ y $3p$ se solapan para formar una banda estrecha de $4N$ niveles. Los iones Na^+ están también casi en contacto y forman otra banda. La electronegatividad del cloro supera tanto a la del sodio que la banda del cloro queda muy por debajo de la del sodio, siendo la discontinuidad de energía de unos 7 eV. Hay que introducir $8N$ electrones en total, siete del átomo de cloro y uno por cada átomo de sodio. Estos $8N$ electrones entran en la banda inferior, la del cloro, y la llenan, quedando vacía la banda del sodio. Como kT es equivalente a 0,03 eV a temperatura ambiente, son muy pocos los electrones que ocupan los orbitales de la banda del sodio.

Normalmente se considera que un sólido iónico o molecular consta de iones o moléculas discretas. Pero según el modelo que se acaba de describir, parece que se debería considerar que tienen una estructura de bandas. Los dos modelos pueden reconciliarse, porque es posible mostrar que una banda *llena* es equivalente a un conjunto de iones Cl^- discretos. Como sucede con las moléculas, hay que recurrir al modelo de bandas deslocalizadas para describir los espectros en procesos en los que un determinado momento interviene un electrón, como es el caso de los espectros fotoelectrónicos y de rayos X.

2.10 Semiconductividad

La propiedad física que caracteriza a un semiconductor es que su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura. A temperatura ambiente, las conductivida-

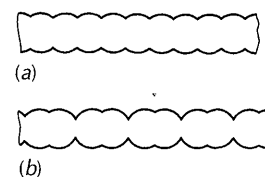


FIGURA 2.48 Formación de una distorsión de Peierls: la energía de la línea de átomos con longitudes de enlaces alternativamente largas y cortas es menor que la que tienen los átomos espaciados uniformemente.

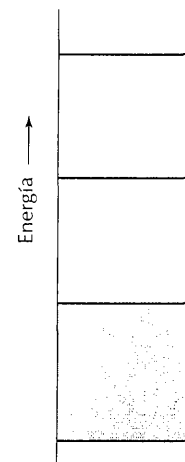


FIGURA 2.49 Estructura de un aislador típico: entre las bandas llena y vacía hay una discontinuidad significativa.

TABLA 2.8 Discontinuidades de banda típicas a 25 °C

Sustancia	E/eV
Carbono (diamante)	5,47
Carburo de silicio	3,00
Silicio	1,12
Germanio	0,66
Arseniuro de galio	1,42
Arseniuro de indio	0,36

Fuente: S. A. Schwartz, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Wiley-Interscience, New York (1982). Vol 20, p. 601.

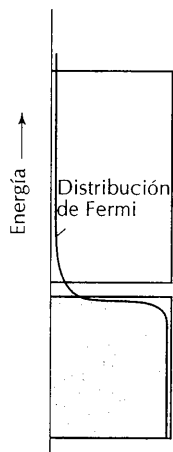


FIGURA 2.50 En un semiconductor intrínseco, la discontinuidad entre las bandas es tan pequeña que la distribución de Fermi hace que algunos electrones ocupen la banda superior vacía.

des de los semiconductores son típicamente intermedias entre las de los metales y los aisladores (en la región de los 10^3 S cm^{-1}). La línea divisoria entre aisladores y semiconductores es cuestión del tamaño de la zona de discontinuidad energética (tabla 2.8); la conductividad misma no es un criterio fiable, porque, al aumentar la temperatura, una sustancia determinada puede tener una conductividad baja, intermedia o alta. Los valores de la discontinuidad de energía y de conductividad que se toman como indicadores de la condición de semiconductor en vez de aislador dependen de la aplicación que se considere.

Semiconductores intrínsecos

En un **semiconductor intrínseco**, la discontinuidad de energía es tan pequeña que la distribución de Fermi-Dirac hace que la banda superior vacía tenga cierta población electrónica (fig. 2.50). Esta ocupación de la banda de conducción introduce portadores negativos en el nivel superior y huecos positivos en el inferior, resultando un sólido conductor. Un semiconductor a temperatura ambiente tiene, en general, una conductividad mucho más baja que un conductor metálico, porque sólo pueden actuar como portadores de cargas unos pocos electrones y huecos. La fuerte dependencia de la temperatura creciente de la conductividad es consecuencia de la dependencia que tiene la población electrónica de la banda superior con la temperatura, que es exponencial tipo Boltzmann.

De la forma exponencial de la ocupación de la banda de conducción se deduce que la conductividad de un semiconductor debería exhibir una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$$

La relación de la energía de activación, E_a , con la zona de discontinuidad energética se establece decidiendo de qué modo $E - E_F$, que aparece en la forma de alta temperatura de la distribución de Fermi-Dirac (p. 91), depende de E_g .

En el modelo simple de la estructura de bandas, la energía de Fermi (energía a la que $P = \frac{1}{2}$) está aproximadamente a mitad de camino entre las bandas superior e inferior (fig. 2.51), y la energía del nivel más bajo de la banda superior, E_- , está relacionada con E_F y E_g mediante la expresión

$$E_- - E_F \approx \frac{1}{2} E_g$$

Se deduce que la conductividad debe cumplir la expresión

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}$$

Es decir, se puede esperar que la conductividad de un semiconductor siga una ley tipo Arrhenius con una energía de activación igual a la mitad de la discontinuidad de la banda, $E_a \approx \frac{1}{2} E_g$. En la práctica ello se cumple.

Ejemplo 2.8

Determinación de la discontinuidad de una banda mediante la dependencia de la conductividad con la temperatura

La conductancia, G , de una muestra de germanio varía con la temperatura en la forma que se indica a continuación. Calcular el valor de E_g .

Res
al q
ca.
bir

Tor

Por
de j
8,61

Ejer

Semico

Puede
con má
do. Se
mente
lograr,

Si se
electró
pado e
el lugar
muy se
estrech
gía ma
del dop
nos ele
Dicho c
trón de
vecino
formad
tipo n,

Otra
de un e
caso de
do. En t
estrecha
 $T = 0$, l
electror
cia del

T / K	312	354	420
G / S	0,0847	0,429	2,86

Respuesta. Partiendo de la ecuación que nos da σ , se ve que el análisis es semejante al que se ha utilizado para obtener la energía de activación de una reacción química. Como la conductancia, G , es proporcional a la conductividad, σ , se puede escribir

$$G = G_0 e^{-E_g/2kT}$$

Tomando logaritmos, se obtiene

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_g}{2kT}$$

Por tanto, la representación gráfica de $\ln G$ frente a $1/T$ debe dar una línea recta de pendiente $-E_g/2k$. Los datos dan un pendiente de $-4,26 \times 10^{-3}$, y como $k = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$, se obtiene $E_g = 0,73 \text{ eV}$.

Ejercicio E2.8. ¿Cuál es la conductancia de la muestra anterior a 370 K?

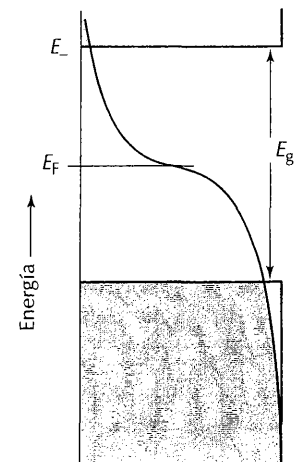


FIGURA 2.51 Relación entre la distribución de Fermi y la discontinuidad entre bandas.

Semiconductores extrínsecos

Puede aumentarse el número de portadores electrónicos si se introducen átomos con más electrones que el elemento base mediante el proceso denominado **dopado**. Se necesitan niveles de concentración de dopante notablemente bajos—solamente 1 átomo por 10^9 del anfitrión, aproximadamente—, por lo que es esencial lograr, inicialmente, una pureza elevadísima del elemento base.

Si se introducen átomos de arsénico en un cristal de silicio, entonces habrá un electrón adicional por cada átomo introducido del dopante. Obsérvese que el dopado es un proceso de *sustitución*, en el sentido que el átomo del dopante ocupa el lugar del átomo de silicio. Si los átomos dadores, los de arsénico, se encuentran muy separados, sus electrones estarán localizados y la **banda dadora** será muy estrecha (fig. 2.52(a)). Además, los niveles del átomos extraño tendrán una energía mayor que los electrones de valencia de la red del anfitrión. La banda llena del dopante suele encontrarse cerca de la banda vacía de la red. Para $T > 0$, algunos electrones se promocionarán, térmicamente, a la banda de conducción vacía. Dicho de otra forma, la excitación térmica conducirá a la transferencia de un electrón desde un átomo de arsénico a los orbitales vacíos de un átomo de silicio vecino y, desde aquí, podrá moverse por toda la red en los orbitales moleculares formados por el solapamiento Si—Si. Este proceso origina la **semiconductividad tipo n**, indicando la n que los portadores de carga son electrones negativos.

Otra forma de conseguir la sustitución consiste en dopar el silicio con átomos de un elemento que tenga menos electrones de valencia por átomo, como es el caso del galio. Un átomo dopante de esta clase introduce huecos reales en el sólido. En términos más formales, los átomos dopantes forman una **banda aceptora**, estrecha y vacía, situada por encima de la banda del silicio llena (fig. 2.52(b)). A $T = 0$, la banda aceptora está vacía, pero a temperaturas más altas puede aceptar electrones excitados térmicamente, retirándolos, por tanto, de la banda de valencia del Si. Al producirse esto, se introducen huecos en la segunda banda, permiti-

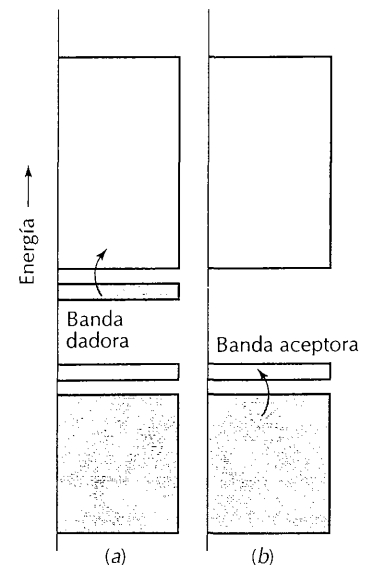


FIGURA 2.52 Estructura de bandas de (a) un semiconductor tipo n y (b) un semiconductor tipo p.

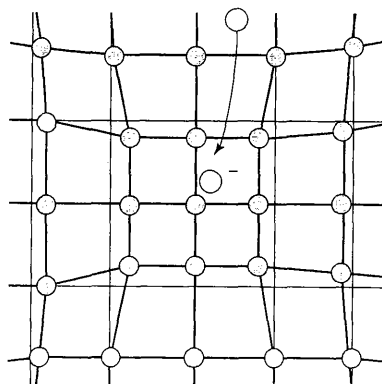


FIGURA 2.53 Formación de un par de Cooper. Un electrón distorsiona el retículo cristalino y el segundo electrón tiene una energía menor si va a esa región. El resultado es que los dos electrones quedan efectivamente unidos en un par.

tiendo la movilidad de los electrones restantes de la banda. Como los portadores de las cargas son ahora, de forma efectiva, huecos positivos de la banda inferior, este tipo de semiconductividad recibe el nombre de **semiconductividad tipo p**.

Varios óxidos de metales *d*, entre los que se encuentran el ZnO y el Fe₂O₃, son semiconductores tipo n. En este caso, la propiedad se debe a que son no estequiométricos por existir un pequeño déficit de átomos de oxígeno. Los electrones que deberían ocupar los orbitales atómicos localizados del oxígeno (dando una banda de óxido muy estrecha, localizada esencialmente en iones O²⁻ individuales), ocupan una banda de conducción previamente vacía formada por orbitales del metal. La conductividad disminuye cuando el sólido se calienta en oxígeno, porque desaparece el déficit de oxígeno y, conforme se van añadiendo átomos, los electrones van retirándose de la banda de conducción.

La semiconductividad tipo p se observa en algunos calcogenuros y haluros de metales *d* con números de oxidación bajos, entre los que se encuentran Cu₂O, FeO, FeS y CuI. En estos compuestos no estequiométricos, la pérdida de electrones es equivalente a la oxidación de algunos de los átomos metálicos, lo que se traduce en la aparición de huecos en la banda del ion metálico. La conductividad aumenta cuando estos compuestos se calientan en oxígeno, porque se forman más huecos en la banda del ion metálico al progresar la oxidación.

2.11 Superconductividad

Un superconductor es una sustancia que conduce la electricidad sin resistencia. Hasta 1987, los únicos superconductores conocidos eran metales y algunos óxidos y haluros, y era necesario enfriarlos por debajo de unos 20 K para que se convirtieran en superconductores. Sin embargo, en 1987 se descubrieron los primeros **superconductores a alta temperatura** (SCAT); su superconductividad está bien establecida a 120 K y han aparecido citas bibliográficas intermitentes sobre superconductores a temperaturas aún más altas. No consideraremos ahora estos materiales a alta temperatura (se tratan en el capítulo 18), pero haremos un esbozo de las ideas que sustentan el mecanismo de la superconductividad a baja temperatura.

El concepto central de superconductividad a baja temperatura es la existencia de un **par de Cooper**, o par de electrones que existe gracias a la interacción indirecta entre ellos por medio de su interacción con los núcleos de los átomos de la red. Así, si un electrón está en una región particular de un sólido, los núcleos de dicha región se mueven hacia él resultando una estructura local distorsionada (fig. 2.53). Como la distorsión local es rica en carga positiva, se favorece el que un segundo electrón se una al primero. Por ello, se produce una atracción virtual entre los dos electrones y éstos se mueven como un par. La distorsión local se puede romper fácilmente por el movimiento térmico de los iones, por lo que la atracción virtual se da a temperaturas muy bajas.

Un par de Cooper sufre menos dispersión que un electrón individual cuando se desplaza por el sólido, porque la distorsión causada por un electrón puede atraer hacia sí al otro electrón si éste se desvía de su trayectoria en una colisión. Esto se asemeja a la diferencia entre el movimiento de un rebaño de ganado, en el que los miembros del rebaño son desviados de su trayectoria por las piedras que se encuentran en el camino, y una pareja unida por un yugo, que caminará hacia delante sin importarle los obstáculos. Como el par de Cooper es estable a la dispersión, puede transportar carga libremente por el sólido, dando lugar así a la superconductividad.

LECT

Enlac

Los tr
teoría

R. L.
Me

T. A.
Wil
bul

J. N. I
(197

En los
B. We

B. M.
(197

R. Mc
Una in

culare

R. E. E
J. H. E

Sólido

Los tr
troduc

P. A. C

M. F.
(197

M. H. I
New

1. Estru

La pri
valente
tido. L
ticame:
dan un
cula.

2. Carg

La carg
da una
nes del
dación

LECTURAS ADICIONALES

Enlace

Los tres libros siguientes son introducciones al estudio de moléculas mediante la teoría de orbitales moleculares:

R. L. DeKock y H. B. Gray, *Chemical structure and bonding*. Benjamin/Cummings, Menlo Park (1980).

T. A. Albright, J. K. Burdett y M.-H. Wangbo, *Orbital interactions in chemistry*. Wiley, New York (1985). Este texto ofrece una exposición completa de la isolaridad.

J. N. Murrell, S. F. A. Kettle y J. M. Tedder, *The chemical bond*, Wiley, New York (1978).

En los siguientes libros se trata el tema con mayor profundidad:

B. Webster, *Chemical bonding theory*. Blackwell Scientific, Oxford (1990).

B. M. Gimarc, *Molecular spectroscopy and bonding*. Academic Press, New York (1979).

R. McWeeney, *Coulson's valence*. Oxford University Press (1979).

Una introducción a la espectroscopia fotoelectrónica y sus consecuencias moleculares se encuentra en:

R. E. Ballard, *Photoelectron spectroscopy*, Wiley, New York (1978).

J. H. D. Eland, *Photoelectron spectra*. Open University Press, Milton Keynes (1983).

Sólidos

Los tres textos siguientes dan más detalles de los conceptos del estado sólido introducidos en este texto, aproximadamente al mismo nivel:

P. A. Cox, *Solid state chemistry*. Oxford University Press (1987).

M. F. C. Ladd, *Structure and bonding in solid state chemistry*. Wiley, New York (1979).

M. H. B. Stiddard, *The elementary language in solid state chemistry*. Academic Press, New York (1975).

PUNTOS CLAVE

1. Estructuras de Lewis

La primera descripción de la formación de un enlace covalente es que consiste en un par de electrones compartido. Las estructuras de Lewis representan esquemáticamente cómo se comparten los pares electrónicos y dan una imagen topológica de los enlaces de una molécula.

2. Carga formal y número de oxidación

La carga formal de un átomo en una estructura de Lewis da una indicación de la carga que llevaría si los electrones del par se compartiesen por igual. El número de oxidación de un elemento, que es independiente de la

estructura de Lewis propuesta para la especie, es una indicación de la extensión con la que se transfieren los electrones a o desde un átomo de una molécula.

3. Parámetros de enlace

Ciertas propiedades de los enlaces, especialmente sus longitudes y su fuerza, son aproximadamente constantes entre especies diferentes.

4. Orbitales moleculares

La principal descripción teórica del enlace químico es en términos de orbitales moleculares, que son funciones de onda que se extienden a dos o más átomos. Las expresiones aproximadas de los orbitales moleculares suelen ob-

tenerse por combinaciones lineales de orbitales atómicos.

5. Orbitales enlazantes y antienlazantes

Los orbitales moleculares se forman superponiendo todos los orbitales atómicos de simetría apropiada. A partir de N orbitales atómicos, se pueden construir N orbitales moleculares. De ellos, aproximadamente la mitad son enlazantes, la otra mitad son antienlazantes y los restantes no enlazantes. Los máximos efectos enlazante y antienlazante se obtienen por solapamiento de orbitales de energías semejantes.

6. Clasificación de la simetría local de los orbitales

Los orbitales moleculares se clasifican en orbitales σ , π y δ , dependiendo del tipo de simetría que tienen respecto a la rotación según el eje internuclear.

7. Configuraciones electrónicas

Las configuraciones electrónicas del estado fundamental de las moléculas se predicen aplicando el principio de construcción a los orbitales moleculares formados por solapamiento de orbitales atómicos.

8. Distribuciones electrónicas

En las moléculas diatómicas heteronucleares, la mayor contribución a los orbitales enlazantes se debe al átomo más electronegativo; el átomo menos electronegativo contribuye más a los orbitales antienlazantes.

9. Correlaciones de enlace

Ciertas propiedades, especialmente las longitudes y las fuerzas de los enlaces, se correlacionan con el orden de enlace (y también entre sí).

10. Deslocalización electrónica

Los orbitales moleculares de las moléculas poliatómicas están deslocalizados, y sus efectos enlazante y antienlazante son compartidos por todos los átomos de la molécula. Por ello, un par de electrones puede enlazar más de un par de átomos.

11. Descripciones localizadas

Aunque los orbitales moleculares están deslocalizados, es posible formar combinaciones matemáticamente equivalentes a las descripciones localizadas. Una de las formas de construir estos orbitales localizados es a partir del solapamiento de orbitales híbridos de cada uno de los átomos. Tales orbitales híbridos tienen disposiciones geométricas definidas que dependen de su composición.

12. Isolobularidad

Los conceptos de enlaces localizados e hibridación conducen al concepto de isolobularidad, que permite predecir ciertas analogías entre los enlaces.

13. Teoría de bandas

La formación de orbitales moleculares se puede aplicar también a un número realmente infinito de átomos de un sólido, donde el solapamiento de orbitales conduce a la formación de bandas de orbitales separadas por discontinuidades de energía.

14. Conductividad electrónica

La ocupación de bandas y la existencia de discontinuidades entre las bandas explica la clasificación de los sólidos en conductores metálicos y semiconductores.

EJERCICIOS

2.1 Escribir estructuras electrónicas de puntos de Lewis para (a) GeCl_3^- , (b) FCO_2^- , (c) CO_3^{2-} , (d) AlCl_4^- , (e) NOF . En los casos en que haya más de una estructura resonante importante, dar ejemplos de las estructuras resonantes principales.

2.2 Construir estructuras de Lewis de las contribuciones de resonancia típicas de (a) ONC^- y (b) NCO^- , y asignar cargas formales a cada átomo. ¿Qué estructura resonante es probable que sea la contribución dominante en cada caso?

2.3 (a) Escribir las estructuras de Lewis de las formas resonantes principales de NO_2^- . (b) Asignar cargas formales. (c) Asignarles números de oxidación a los átomos. (d) Decir si son los números de oxidación o las cargas formales los términos apropiados para las aplicaciones siguientes: (i) determinar la estructura resonante de puntos de Lewis predominante de varias formas resonantes, (ii) determinar si el nitrógeno puede oxidarse o reducirse, (iii) determinar la carga física del átomo de nitrógeno.

2.4
(c)E

2.5
cula
SiC
rént
han

2.6
mos
enla
silici
traec
creta

2.7 I
y P_4
ferer
y mé

2.8 U
talpía
El va
existe

2.9 P
(a) S
(b) C
hacie
Supo
con es

2.10
termin
 O_2^- , (l

2.11 U
electro
un esc

2.12 C
OM, d
racion
con los
structur
 O_2^- .)

2.4 Escribir estructuras de Lewis para : (a) XeF₄, (b) PF₅, (c) BrF₃, (d) TeCl₄, (e) ICl₂⁻.

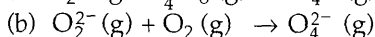
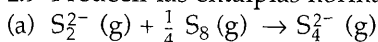
2.5 Utilizar los radios covalentes de la tabla 2.4 para calcular las longitudes de enlace de (a) CCl₄ (1,77 Å), (b) SiCl₄ (2,01 Å), (c) GeCl₄ (2,10 Å). (Los valores entre paréntesis son las longitudes de enlace experimentales, y se han incluido para poder establecer comparaciones.)

2.6 Teniendo en cuenta que $E(\text{Si}=\text{O})$ es 640 kJ mol⁻¹, demostrar que consideraciones basadas en las entalpías de enlace predicen que es probable que los compuestos de silicio-oxígeno contengan redes tridimensionales de tetraedros con enlaces simples Si—O y no moléculas discretas con enlaces dobles Si=O.

2.7 Las formas comunes de nitrógeno y fósforo son N₂(g) y P₄(s), respectivamente. Dar una explicación de esta diferencia en términos de las entalpías de enlaces simples y múltiples.

2.8 Utilizar los datos de la tabla 2.5 para calcular la entalpía normal de la reacción 2H₂(g) + O₂(g) → 2H₂O(g). El valor experimental es -484 kJ. Explicar la diferencia existente entre el valor experimental y el estimado.

2.9 Predecir las entalpías normales de las reacciones



haciendo uso de los datos de entalpías medias de enlace. Suponer que la especie desconocida O₄²⁻ es una cadena con enlaces simples análoga a la de S₄²⁻.

2.10 Mediante diagramas de orbitales moleculares, determinar el número de electrones desapareados de (a) O₂⁻, (b) O₂⁺, (c) BN y (d) NO⁻.

2.11 Utilizar la fig. 2.10 para escribir las configuraciones electrónicas de (a) Be₂, (b) B₂, (c) C₂⁻ y (d) F₂⁺, y dibujar un esquema del HOMO en cada uno de los casos.

2.12 Determinar los órdenes de enlace, según la teoría de OM, de (a) S₂, (b) Cl₂ y (c) [NO]⁻ a partir de sus configuraciones de orbitales moleculares y comparar los valores con los órdenes de enlace determinados mediante las estructuras de Lewis (los orbitales de NO son como los del O₂.)

2.13 ¿Cuáles son las variaciones que cabe esperar para los órdenes de enlace y las distancias de enlace correspondientes a los procesos de ionización siguientes? (a) O₂ → O₂⁺ + e⁻, (b) N₂ + e⁻ → N₂⁻, (c) NO → NO⁺ + e⁻.

2.14 (a) ¿Cuántas combinaciones lineales independientes son posibles para cuatro orbitales 1s? (b) Dibujar esquemas de las combinaciones lineales de orbitales H1s de una hipotética molécula lineal H₄. (c) Considerando el número de interacciones no enlazantes y antienlazantes, ordenar estos orbitales moleculares en el orden de energía creciente.

2.15 (a) Construir las expresiones de cada uno de los orbitales moleculares del ion lineal [HHeH]²⁺ utilizando como base los orbitales atómicos 1s de cada uno de los átomos y tomando en consideración las sucesivas superficies nodales. (b) Ordenar los OM según su energía creciente. (c) Indicar la población electrónica de los OM. (d) ¿Cabe esperar que el [HHeH]²⁺ sea estable para poder ser aislado o en disolución? Explicar el razonamiento seguido.

2.16 Basándose en la exposición de OM del NH₃ realizada en el texto, hallar el orden medio de enlace NH en el NH₃ calculando el número neto de enlaces y dividiéndolo por el número de grupos NH.

2.17 A partir de las energías relativas de los orbitales atómicos y moleculares representados en la fig. 2.30, describir el carácter como predominantemente del F o del S para los orbitales frontera *e* (HOMO) y *2t* (LUMO) del SF₆. Explicar la línea de razonamiento seguida.

2.18 Clasificar las especies hipotéticas (a) H₄²⁺ cuadrada y (b) O₃⁻ como deficitarias en electrones o con los electrones precisos. Explicar la respuesta y decidir si es probable la existencia de alguna de las dos.

2.19 Identificar (a) la molécula o el fragmento molecular de hidrógeno-nitrógeno isolobular con CH₃⁻, (b) la molécula o fragmento molecular de hidrógeno-boro isolobular con un átomo de oxígeno y (c) una especie que contenga nitrógeno y que sea isolobular con [Mn(CO)₅]⁻.

2.20 (a) Dibujar un modelo de bandas sencillo para distinguir un conductor metálico de un semiconductor. (b) Explicar cómo se puede utilizar la dependencia de la

conductividad eléctrica con la temperatura para distinguir un conductor metálico de un semiconductor. (c) ¿Puede utilizarse la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura para distinguir un aislador de un semiconductor?

2.21 Decidir si es probable que los siguientes sistemas sean semiconductores tipo n o tipo p: (a) germanio dopado con arsénico, (b) germanio dopado con galio y (c) germanio dopado con silicio.

2.22 La promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción en el óxido de titanio(IV) por la absorción de luz requiere una longitud de onda inferior a 350 nm. Calcular, en electrón-voltios, la discontinuidad de energía existente entre las bandas de valencia y de conducción.

2.23 Cuando se calienta óxido de titanio(IV) en hidrógeno, se origina una coloración azul, lo que indica que se ha producido una absorción en la región del color rojo. Esta

reducción de Ti(IV) a Ti(III), ¿corresponde a un dopado tipo n o tipo p?

2.24 El arseniuro de galio es un semiconductor muy utilizado en la construcción de anuncios emisores de luz roja y se está desarrollando su aplicación en los chips de procesadores centrales avanzados de los superordenadores. Si el arseniuro de galio (GaAs) se dopa con selenio (en las posiciones del As), ¿cómo es el dopado, tipo n o tipo p?

2.25 El sulfuro de cadmio, CdS, se utiliza como fotoconductor en los medidores de luz. Su zona de discontinuidad de energía es de unos 2,4 eV. ¿Cuál es la máxima longitud de onda luminosa capaz de promocionar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción en el sulfuro de cadmio?

2.26 La discontinuidad entre las bandas del silicio, determinada mediante los espectros de absorción óptica, es, aproximadamente, 1,12 eV. Calcular la relación de sus conductividades a 373 y 273 K.

PROBLEMAS

2.1 Empleando los conceptos del capítulo 1, y en particular los efectos de penetración y apantallamiento de las funciones de onda radiales, explicar la variación de los radios covalentes de los enlaces simples con su posición en la tabla periódica.

2.2 Desarrollar un argumento basado en las entalpías de enlace que ponga de manifiesto la importancia de los enlaces SiO en los materiales que componen la corteza terrestre con preferencia a los enlaces SiSi o SiH. ¿Cómo y por qué difieren el comportamiento del silicio y el del carbono?

2.3 Cuando un átomo de helio absorbe un fotón para dar la configuración excitada $1s^1 2s^1$ (que representamos como He*), se forma un enlace débil con otro átomo de helio para dar la molécula diatómica HeHe*. Describir, mediante la teoría de orbitales moleculares, el enlace de esta especie.

2.4 Construir un diagrama aproximado de los niveles de energía de los orbitales moleculares de una hipotética

forma plana del NH_3 . Se puede hacer uso del apéndice 4 para determinar la forma de los orbitales apropiados del átomo central de nitrógeno y del triángulo de átomos H_3 . Considerando los niveles de energía atómicos, colocar los orbitales de N y H_3 a cada lado de un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares. Considerar, a continuación, el efecto de las interacciones enlazantes y antienlazantes y las energías de los orbitales generadores para construir los niveles de energía de los orbitales moleculares en la parte central del diagrama y trazar líneas que indiquen las contribuciones de los orbitales atómicos a cada orbital molecular. Utilizar los siguientes datos de energías de los orbitales atómicos: $\text{H}1s = -13,6$ eV, $\text{N}2s = -26,0$ eV, $\text{N}2p = -13,4$ eV.

2.5 (a) Utilizar un programa de orbitales moleculares de Hückel¹ o los datos de entrada y salida de uno de tales programas suministrado por el profesor para construir

¹ Programas adecuados son QCMP001, de QCPE, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN; CACAO, de C. Meali y D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, 67, 3399 (1990); PLOT3D, de J. A. Bertrand y M. R. Johnson, School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.

un d
lares
tos d
ocup
2.10)
de en
los d.
tales
los O.
del ta

2.6 I
utiliza
2.4 y
1,02 Å
realiza
datos
2.4. A
mente
con su
con lo:
aprop:
la desc

2.7 As
CO re
espect

2.8 El
óxido
2.46. R
la caída
posición
capa co
ción co
un elec

gado
uti-
luz
de
ena-
enio
no

un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares que permita relacionar las energías de los OM (datos de salida) y de los OA (datos de entrada) e indicar la ocupación de los OM (de la forma realizada en la fig. 2.10) para una de las siguientes moléculas: HF (longitud de enlace 0,92 Å), HCl (1,27 Å) o CS (1,53 Å); (b) Utilizar los datos de salida para representar la forma de los orbitales ocupados, mostrando los signos de los lóbulos de los OA mediante sombreado y sus amplitudes por medio del tamaño del orbital.

con-
inu-
cima
r un
con-

2.6 Realizar un cálculo de OM de Hückel sobre el H₃, utilizando la energía del hidrógeno dada en el problema 2.4 y las distancias H—H en el NH₃ (longitud de N—H 1,02 Å, ángulo de enlace HNH 107°) y, a continuación, realizar el mismo tipo de cálculo para el NH₃. Usar los datos de energía de los orbitales N2s y N2p del problema 2.4. A partir de los datos obtenidos, representar gráficamente los niveles de energía de los orbitales moleculares con sus símbolos de simetría apropiados y relacionarlos con los orbitales del átomo N y del grupo H₃ de simetrías apropiadas. Comparar los resultados de este cálculo con la descripción cualitativa del problema 2.4.

eter-
es,
sus

2.7 Asignar las líneas del espectro fotoelectrónico UV del CO representado en la fig. 2.54 y predecir el aspecto del espectro fotoelectrónico UV de la molécula SO.

ce 4
del
H₃.
ocar
ni-
ur, a
es y
res
mo-
reas
icos
de
eV,

2.8 El espectro de emisión de rayos X de la capa K del óxido de aluminio es el que aparece ilustrado en la fig. 2.46. Recibe ese nombre porque la emisión se origina en la caída de los electrones de la banda de valencia a una posición vacante de la capa K (otra forma de nombrar la capa con n = 1) producida por el bombardeo. La absorción correspondiente es originada por la promoción de un electrón desde la capa K a la banda de conducción.

de
ales
uir

In-
io, l.
son,

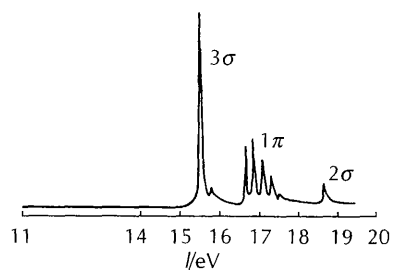


FIGURA 2.54 Espectro fotoelectrónico ultravioleta del CO utilizando radiación de 21 eV.

¿Cuál es la energía de la discontinuidad de las bandas en el Al₂O₃? ¿Es la alúmina un aislador o un semiconductor? ¿Son densos los niveles de energía próximos a los extremos de las bandas o a los centros de la bandas? ¿Qué pico da información de la distribución de los niveles derivados principalmente de los orbitales del oxígeno?

2.9 La conductividad eléctrica del bismuto es $9,1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ a 273 K, $6,4 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ a 373 K y $7,8 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ a 573 K. ¿Qué tipo de material es el bismuto? El bismuto funde a 271 °C.

2.10 La conductividad del VO aumenta claramente al aumentar la temperatura hasta 125 K, alcanzando el valor $1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. A unos 125 K, la conductividad da un salto brusco hasta llegar a valer $1 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ y, a continuación, disminuye paulatinamente hasta unos $5 \times 10^1 \text{ S m}^{-1}$ cerca de los 400 K. ¿Cómo deben clasificarse las formas del VO a baja temperatura (a) y a alta temperatura (b)?

3

Forma y simetría de las moléculas

Origen de la forma molecular

- 3.1 El modelo VSEPR
- 3.2 Determinación de la forma molecular
- 3.3 Deducción de la forma molecular por el método de los orbitales moleculares

Simetría molecular

- 3.4 Introducción al estudio de la simetría
- 3.5 Aplicaciones de la simetría
- 3.6 Simetrías de los orbitales

Simetría de las vibraciones moleculares

- 3.7 Vibraciones de las moléculas: modos de vibración
- 3.8 Consideraciones sobre la simetría

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

El concepto de forma molecular es de la máxima importancia en química inorgánica, pues afecta no sólo a las propiedades físicas de la molécula, sino que puede dar también indicios sobre cómo se pueden producir algunas reacciones. En este capítulo se examinan algunas consecuencias de la forma molecular y se refina este concepto incluyéndolo en el más poderoso de la simetría molecular y el lenguaje de la teoría de grupos. Veremos que ciertas consideraciones basadas en la simetría nos permiten hacer predicciones sobre las propiedades físicas y espectroscópicas de las moléculas. Además, la simetría se puede utilizar también para construir orbitales moleculares, abordar las estructuras electrónicas y simplificar la exposición de las vibraciones moleculares.

En los casos simples, la forma de una molécula se puede describir diciendo que es lineal, tetraédrica, etc. (tabla 3.1), y dando sus longitudes de enlace. Los ángulos de enlace individuales se dan para aquellas moléculas en las que no quedan especificados por la forma misma. Por ejemplo, la molécula SF_6 (1) es octaédrica y todos sus ángulos de enlace son necesariamente de 90° . La molécula NH_3 es piramidal trigonal, y aunque su simetría requiere que los tres ángulos HNH sean iguales, es preciso especificar que los ángulos son verdaderamente de 107° , pues las moléculas piramidales pueden tener ángulos de enlace diferentes.

Incluso cuando la forma de una molécula no corresponde a una de las figuras geométricas simétricas, una de estas formas puede ser un buen punto de partida para la descripción de la molécula. La forma de "columpio" de la molécula SF_4 (2), por ejemplo, está estrechamente relacionada con la bipirámide trigonal. Si una molécula es menos simétrica que alguna de las formas mostradas en la tabla

TABLA 3.1 Descripción de las formas moleculares

Descripción	Forma	Ejemplos
Lineal		HCN, CO ₂
Angular		H ₂ O, O ₃ , NO ₂ ⁻
Plana trigonal		BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Piramidal trigonal		NH ₃ , SO ₃ ⁻
Tetraédrica		CH ₄ , SO ₄ ²⁻ , NSF ₃
Plana cuadrada		XeF ₄
Piramidal cuadrada		Pb(Ph) ₅
Bipiramidal trigonal		PCl ₅ (g), SOF ₄ ⁺
Octaédrica		SF ₆ , PCl ₆ ⁻ , IO(OH) ₅ ⁺

* Forma aproximada.

3.1, o si es más compleja, entonces para especificar su forma es necesario dar las coordenadas individuales de sus átomos. Es preciso recordar que el *nombre* de la forma de una molécula (por ejemplo, lineal o tetraédrica) está determinado por la disposición geométrica de los átomos, sin tener en cuenta la situación de cualquier par solitario. Por ejemplo, la molécula NH₃ es piramidal, no tetraédrica; el ion NH₄⁺ es tetraédrico.

Va
sa
me
cia
El
par
les

El
VS
tier
tón
Pov
Ron

For

La l
trón
sep
áto
raci
vért
gon
SF₆
preu
pare
hecl
barg
elec

que
por
tribu
posi
entr
sició

L
gobi
bre c
pare
disp

¹ N. d
sion
² Una
gitt.
sup
form
W. I

Vamos a explicar las formas de las moléculas mediante dos métodos, ambos basados en las estructuras electrónicas de las moléculas. El primero examina en qué medida la repulsión entre los pares electrónicos localizados de las capas de valencia de los átomos individuales determina la geometría adoptada por la molécula. El segundo expresa la forma molecular en unos términos que son más apropiados para el espíritu de la teoría de orbitales moleculares, con los electrones en orbitales deslocalizados en la molécula entera.

3.1 El modelo VSEPR

El modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (modelo VSEPR)¹ de la forma molecular es una simple extensión de las ideas de Lewis y tiene un éxito sorprendente en la predicción de las formas de las moléculas poliatómicas. La teoría se basa en la sugerencia hecha por Nevil Sidgwick y Herbert Powell en 1940 y ampliada y expuesta en un contexto más moderno después por Ronal Gillespie y Ronald Nyholm.²

Formas básicas

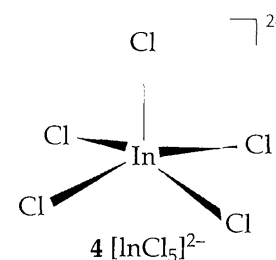
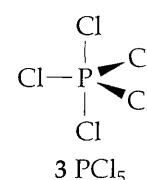
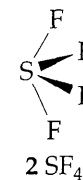
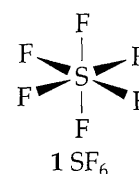
La hipótesis fundamental en la que se basa el modelo VSEPR es que los pares electrónicos se repelen y adoptan aquellas posiciones en las que se encuentran lo más separados que les sea posible. Según este modelo, tres pares electrónicos de un átomo se encontrarán en los vértices de un triángulo equilátero, pues así su separación será máxima. De igual modo, cuatro pares de electrones se situarán en los vértices de un tetraedro regular, cinco pares en los vértices de una bipirámide trigonal, y así sucesivamente (tabla 3.2). Considerando el ejemplo de la molécula SF₆, que tiene seis pares electrónicos alrededor del átomo central de azufre, se predice (y así es en la realidad) que es octaédrica (1), y la molécula PCl₅, con cinco pares electrónicos, se predice (y así es) que es bipiramidal trigonal (3). Aparte del hecho de que el modelo VSEPR tiene un alto grado de aciertos, no hay, sin embargo, pruebas firmes de las suposiciones sobre la distribución de la densidad electrónica en las que se basa.

Algunas formas básicas tienen energías de repulsión de los pares electrónicos que no son mucho menores que las de otras disposiciones geométricas posibles, por lo que una molécula puede adoptar esas otras disposiciones si hay otras contribuciones a la energía que den una energía global inferior. Por ejemplo, una disposición piramidal cuadrada de pares electrónicos tiene una energía de repulsión entre electrones que es sólo ligeramente mayor que la correspondiente a la disposición bipiramidal trigonal, por lo que hay varios ejemplos de la primera (4).

La disposición geométrica de los pares electrónicos—enlazantes y solitarios—gobierna la forma de la molécula. Sin embargo, como se ha advertido ya, el nombre de la forma está determinado por la disposición de los átomos, no por la de los pares electrónicos. Por ejemplo, la molécula NH₃ posee cuatro pares electrónicos dispuestos tetraédricamente, pero, como uno de ellos es un par solitario, la molé-

TABLA 3.2 Disposición geométrica básica de los pares electrónicos según el modelo VSEPR

Número de pares electrónicos	Disposición geométrica
2	Lineal
3	Plana trigonal
4	Tetraédrica
5	Bipiramidal trigonal
6	Octaédrica



¹ N. del T.: Estas siglas corresponden a las iniciales de las palabras anglosajonas "valence shell electron pair repulsion".

² Una excelente introducción a las posturas modernas sobre la teoría VSEPR se encuentra en R. J. Gillespie e I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry*, Allyn and Bacon, Needham Heights (1991). Una exposición a nivel superior del papel de las distribuciones de densidad electrónica en las moléculas y en la determinación de sus formas es la dada por R. F. W. Bader, *Atoms and molecules*, Clarendon Press, Oxford (1990). Véase también R. F. W. Bader, R. J. Gillespie y P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7329 (1988).

las
la
la
al-
el

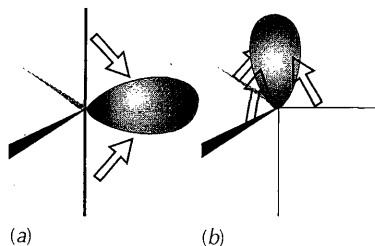


FIGURA 3.1 En el modelo VSEPR de las formas moleculares, un par solitario ecuatorial (a) de la geometría bipiramidal trigonal interactúa fuertemente con dos pares enlazantes, pero en la posición axial (b) interactúa fuertemente con tres pares enlazantes. En general, la primera disposición geométrica tiene menor energía.

cula misma se clasifica como piramidal trigonal. La cúspide de la pirámide está ocupada por el par solitario. De igual modo, los pares electrónicos de la molécula H_2O tienen una disposición tetraédrica, pero, como dos de los pares son solitarios, se considera que la molécula es angular.

Según el modelo VSEPR, un enlace múltiple se considera un par electrónico simple, pero sus dos o tres pares electrónicos se consideran un "superpar" solo. Por ejemplo, para el $O=C=O$ se predice una estructura lineal sobre la base de que el átomo de carbono tiene efectivamente dos superpares que adoptan la disposición lineal. Esta regla se despreocupa del hecho de que se pueda considerar una u otra estructura resonante. Así, con la estructura de Lewis del SO_4^{2-} en la que el átomo de azufre tiene un octeto y todos los enlaces SO son simples, se llega a la misma predicción que con otra estructura de octeto ampliado en la que dos enlaces SO son dobles y los otros dos enlaces SO son simples; en ambos casos, se deduce que la forma es tetraédrica.

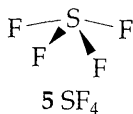
Las formas básicas para siete pares electrónicos se predicen con menor facilidad que las anteriores, debido, en parte, a que disposiciones geométricas diferentes corresponden a energías semejantes. Los pares solitarios están menos influenciados estereoquímicamente cuando pertenecen a los elementos pesados del bloque p . Por ejemplo, los iones $[SeF_6]^{2-}$ y $[TeCl_6]^{2-}$ son octaédricos, a pesar de la presencia de un par solitario en los átomos de selenio y telurio. Los pares solitarios que no ejercen ninguna influencia en la geometría molecular se denominan **estereoquímicamente inertes**.

Modificaciones de la forma básica

Una vez que el número de pares electrónicos se ha utilizado para identificar la forma básica de una molécula, se hacen ajustes menores teniendo en cuenta las diferencias de repulsión electrostática entre los pares enlazantes y los pares solitarios. En general, se supone que estas repulsiones se ordenan así:

- repulsiones par solitario-par solitario*
- más intensas que*
- repulsiones par solitario-par enlazante*
- más intensas que*
- repulsiones par enlazante-par enlazante*

El mayor efecto de repulsión de un par solitario suele explicarse, en términos elementales, suponiendo que el par solitario está, en promedio, más cerca del núcleo que un par enlazante y, por tanto, repele a otros pares electrónicos con mayor intensidad. Sin embargo, no está claro el verdadero origen de esta diferencia. Otro detalle adicional sobre el orden de repulsión dado anteriormente es que entre las posibilidades de ocupar una posición axial o ecuatorial de una bipirámide trigonal el par solitario ocupa la posición ecuatorial porque así es menos repelido por los pares enlazantes (fig. 3.1).



Ejemplo 3.1

Utilización de la teoría VSEPR en la predicción de las formas

Predicir la forma de la molécula SF_4 .

Respuesta. En primer lugar, se escribe la estructura de Lewis de SF₄:



Esta estructura tiene cinco pares electrónicos alrededor del átomo central, por lo que adopta una disposición bipiramidal trigonal (tabla 3.2). La repulsión de un par solitario se hace mínima si ocupa una posición ecuatorial, pues entonces interacciona menos fuertemente con los dos pares enlazantes axiales; en la posición axial interaccionaría mucho con tres pares enlazantes ecuatoriales. Por tanto, los enlaces S—F se inclinan separándose del par solitario, resultando una forma molecular que recuerda a la de un columpio, con los enlaces axiales formando la "tabla" del columpio y los enlaces ecuatoriales el "pivote" (5).

Ejercicio E3.1. Predecir la forma de la molécula XeF₂.

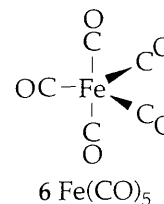
El ángulo formado por los enlaces O—H del H₂O disminuye ligeramente desde el valor tetraédrico (109,5°) al separarse los dos pares solitarios. Esta disminución está en consonancia con el ángulo de enlace HOH observado experimentalmente (104,5°). Un efecto semejante explica que el ángulo de enlace HNH del NH₃ sea 107°. También está en consonancia con la forma tetraédrica regular del ion NH₄⁺, en el que los cuatro enlaces son equivalentes.

3.2 Determinación de la forma molecular

Las formas de las moléculas, incluyendo los detalles de las longitudes y los ángulos de enlace, se pueden determinar experimentalmente mediante estudios de difracción de rayos X sobre un monocristal (cuadro 3.1) o difracción de electrones y espectroscopia de microondas sobre moléculas pequeñas en fase gaseosa. En muchas situaciones, la espectroscopia infrarroja y Raman dan información sobre la simetría de la molécula, pero no sobre los detalles de su estructura.

En ocasiones, técnicas diferentes conducen a conclusiones aparentemente contradictorias. Por ejemplo, los espectros infrarrojo y Raman del pentacarbonilhierro (Fe(CO)₅; 6) son compatibles con una estructura bipiramidal trigonal con grupos CO axiales y ecuatoriales distintos. Sin embargo, cuando se estudia por RMN-¹³C (consúltese la *Información adicional 2*) se observa una única línea de resonancia, que indica que los cinco grupos CO son idénticos.

Este conflicto se resuelve si se tiene en cuenta que una molécula puede ser **fluxional**, o sea, capaz de cambiar de una conformación a otra, y que cada técnica observa la molécula con una escala de tiempo característica. En los experimentos de infrarrojo y Raman la interacción del fotón incidente con la molécula es casi instantánea y los resultados son una instantánea fotográfica de su estructura. La escala de tiempo de un experimento de RMN es mucho más larga (enseguida veremos, con más precisión, qué significado tiene esto), por lo que la absorción se produce en una situación resultante de promediar las conformaciones de la molécula. Esta es la razón por la que en el experimento de RMN los grupos CO axiales y ecuatoriales parecen idénticos.



Cuadro 3.1.

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el método más utilizado y menos ambiguo para la determinación precisa de las posiciones de los átomos en las moléculas y en los sólidos. Las determinaciones estructurales con rayos X desempeñan un papel más predominante en química inorgánica que en química orgánica, porque las moléculas y los sólidos inorgánicos presentan una mayor diversidad estructural. Así, las conclusiones deducidas de los datos espectroscópicos suelen ser suficientes para las moléculas orgánicas, pero los métodos espectroscópicos suelen tener menos éxito en la caracterización sin ambigüedad de nuevos compuestos inorgánicos. Por añadidura, los enlaces de las moléculas inorgánicas son más variados que los de las moléculas orgánicas, por lo que los químicos inorgánicos tienen que recurrir a la información de las distancias y ángulos de enlace para poder dilucidar la naturaleza de los enlaces.

Un difractor de rayos X típico (fig. C3.1) consta de una fuente de rayos X de longitud de onda fija, una montura para el monocristal del compuesto a investigar y un detector de rayos X. Las posiciones del detector y del cristal, que suele tener un tamaño de 2 cm de lado, se controlan mediante un ordenador. Para ciertas orientaciones del cristal relativas al haz de rayos X, el cristal difracta los rayos X a un ángulo determinado y se mide la intensidad cuando el detector se coloca en la dirección de este haz difractado. Controlado por el ordenador, el detector explora cada reflexión mientras que las intensidades se van registrando y archivando. Es corriente recoger una colección de datos de intensidades y posiciones de más de 1000 reflexiones, y obtener más de 10 reflexiones observadas para cada uno de los parámetros estructurales que hay que determinar (posiciones de los átomos y una

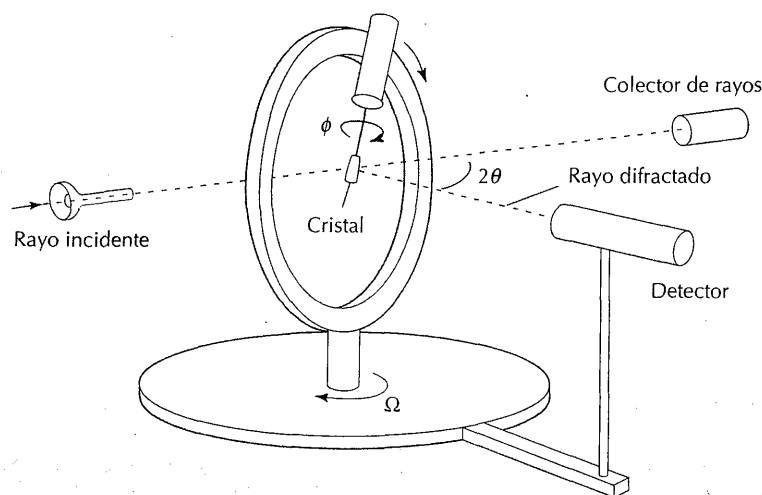


FIGURA C3.1 Diagrama esquemático de un difractor de rayos X.

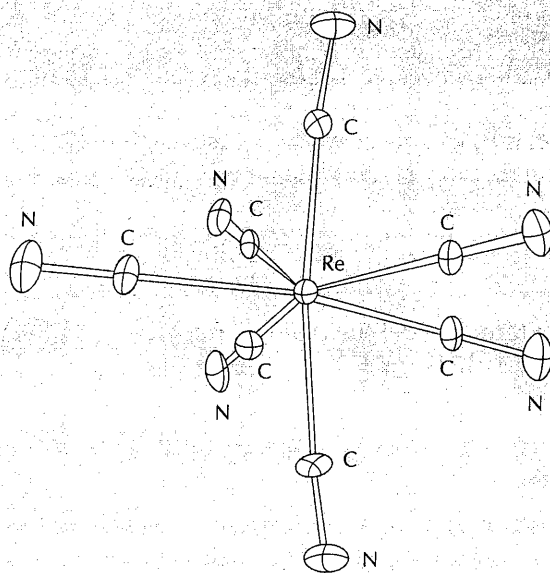


FIGURA C3.2 Diagrama ORTEP del $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{4-}$ en $\text{K}_4[\text{Re}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

gama de situaciones asociadas a su movimiento térmico). Se elige una estructura de prueba, bien sea por medio de un programa de "método directo" o por los indicios obtenidos de los datos de difracción en conjunción con el conocimiento de disposiciones atómicas físicamente razonables. Este modelo estructural se refina por desplazamientos sistemáticos de las posiciones de los átomos hasta obtener una concordancia satisfactoria entre las intensidades de difracción de rayos X calculadas y observadas.

La presentación gráfica de una estructura de rayos X suele tener el aspecto de la fig. C3.2. Este tipo de dibujo, generado con un ordenador, recibe el nombre de **diagrama ORTEP** (acrónimo de Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program). El diagrama ORTEP representa las distancias y ángulos de enlace. Además, los átomos quedan representados como elipsoides que indican la amplitud de su movimiento térmico. Como la fuerza restauradora de las deformaciones de los ángulos de enlace son generalmente menores que las correspondientes a las de tensión de los enlaces, los elipsoides son, generalmente, alargados en las direcciones perpendiculares a los enlaces, como se observa claramente en los átomos de nitrógeno de los ligandos CN^- de la fig. C3.2.

[Referencias: A. K. Cheetham, capítulo 2 de *Solid state chemistry techniques* (ed. A. K. Cheetham y P. Day), Oxford University Press (1987); M. F. C. Ladd y R. A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum, New York (1985); J. P. Glusker y K. N. Trueblood, *Crystal structure analysis: a primer*, Oxford University Press (1985).]

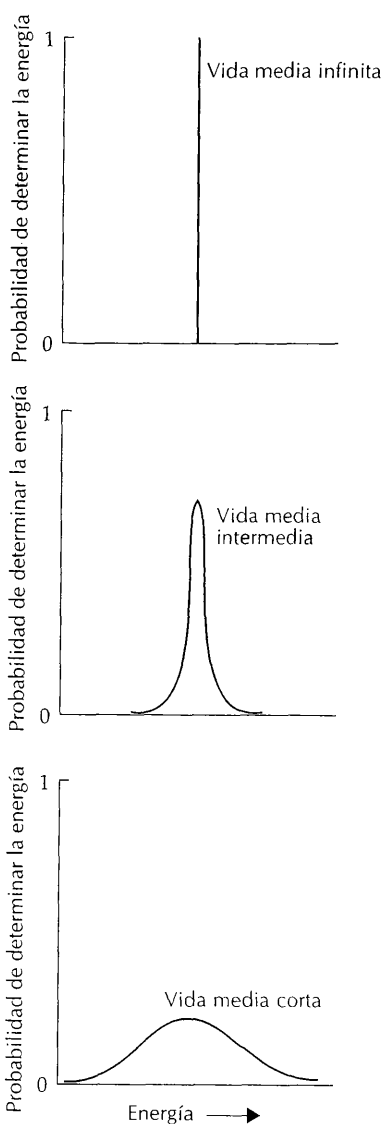


FIGURA 3.2 Relación entre la vida media de un estado y su energía. Un estado de vida infinita posee una energía determinada exactamente; un estado de vida media muy corta posee una energía que puede encontrarse en cualquier parte de un cierto intervalo.

La escala de tiempo de una técnica espectroscópica se identifica considerando el efecto mecánico-cuántico denominado **ensanchamiento de vida media**. Según la mecánica cuántica, la energía de un estado está peor definida a medida que la vida media del estado disminuye. Un estado posee una energía exactamente determinada sólo si su persistencia es indefinida, y cuanto menor sea su vida media más amplio será el intervalo de energías del estado (fig. 3.2). La relación entre la vida media τ de un estado y el intervalo de energías ΔE es

$$\tau \Delta E \approx \frac{h}{2\pi}$$

Que expresada en términos del intervalo de frecuencias equivalente (utilizando la expresión $\Delta E = h \Delta \nu$), da

$$\tau \Delta \nu \approx \frac{1}{2\pi} \quad (1)$$

Así, si un estado pervive sólo 1ps, entonces su frecuencia puede tomar cualquier valor del intervalo de anchura 160 GHz (1 GHz = 10^9 Hz).¹

Supongamos que una molécula estática dispone de dos posiciones equivalentes para un átomo (como las posiciones axiales y ecuatoriales de los átomos de carbono en el $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Estos átomos dan dos señales de RMN distintas a frecuencias ν_1 y ν_2 que son características de las dos posiciones. Sin embargo, si la molécula puede reorganizarse de tal forma que las dos posiciones puedan intercambiarse, cada frecuencia de resonancia se separará en un intervalo $\Delta \nu$ dado por la ecuación (1), siendo τ el tiempo que un átomo reside en una de las posiciones. Se pierde así la distinción entre ambas posiciones y, en consecuencia, la molécula aparenta tener una simetría mayor, cuando la anchura de la absorción, $\Delta \nu$, es aproximadamente igual a $\nu_2 - \nu_1$, porque las frecuencias de las dos transiciones se hacen entonces indistinguibles. Combinando esta condición con la ecuación (1), se observa que las posiciones son indistinguibles cuando

$$\tau \approx \frac{1}{2\pi(\nu_2 - \nu_1)} \quad (2)$$

El efecto queda ilustrado en la fig. 3.3. Si las posiciones perviven un tiempo menor que el valor de τ dado por la ecuación (2), entonces no se pueden distinguir las dos absorciones y el experimento da la media de las dos. Se pueden distinguir las dos absorciones si el intercambio es tan lento que cada posición pervive más tiempo que el valor de τ de la ecuación (2). La vida media de una conformación determinada de una molécula suele disminuir con la temperatura, porque la interconversión de las posiciones es un proceso activado (es decir, hay que superar un barrera de energía). Por ello, las líneas de absorción discretas de algunas moléculas pueden confundirse a temperaturas altas, al aumentar la velocidad del intercambio fluxional.

Sucede, en general, que cuanto mayor es la frecuencia de la técnica, mayor es la precisión de las coordenadas moleculares que se pueden utilizar. Una técnica

¹ El efecto de ensanchamiento de vida media y las ecuaciones que lo describen recuerdan el principio de indeterminación para la posición y el momento lineal (sección 1.4). Sin embargo, sus deducciones son diferentes y es mejor considerarlos no relacionados. Consultar P.W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (1983), p. 96.

lo
in
la
e-
ia
la

o

)

r

-

2

-

-

-

1

:

TABLA 3.3 Escalas de tiempo aproximadas de las técnicas estructurales ordinarias*

Técnica	Escala de tiempo/s
Espectroscopia ultravioleta	10^{-15}
Espectroscopia visible	10^{-14}
Espectroscopia infrarroja	10^{-13}
Espectroscopia vibracional Raman	10^{-13}
Espectroscopia Mössbauer	10^{-7}
Espectroscopia electrónica de espín	10^{-4} a 10^{-8}
Resonancia magnética nuclear	10^{-1} a 10^{-9}
Separación química de isómeros	10^2 y mayores

* En la difracción (de rayos X, electrones y neutrones), la imagen obtenida es la envoltura de todas las situaciones atómicas y las escalas de tiempo no son particularmente relevantes.

de alta frecuencia (como la espectroscopia infrarroja) va generalmente acompañada por grandes diferencias de frecuencias entre los diferentes grupos, por lo que las vidas medias fluxionales tienen que ser muy cortas para estropear la resolución del experimento. En la tabla 3.3 se han resumido las escalas de tiempo típicas de las técnicas que se utilizan comúnmente en química inorgánica. Si la diferencia entre las frecuencias de resonancia de las posiciones en un experimento de RMN es 100 Hz, entonces únicamente aquellas vidas medias que sean mayores que 2 ms permitirán distinguir las conformaciones. En contraste con esto, la diferencia entre las frecuencias vibracionales podría ser 10^{12} Hz (que corresponde a una diferencia entre números de onda de 30 cm^{-1}), por lo que se pueden distinguir las conformaciones incluso perviviendo un poco más de 0,2 ps. Por ello, la espectroscopia vibracional muestra una conformación casi instantánea de una molécula fluxional.

Ejemplo 3.2

Consideración de la escala de tiempo de una técnica

En una molécula fluxional, dos grupos intercambiables mediante una conversión tienen absorciones vibracionales a 1650 cm^{-1} y 1655 cm^{-1} . Calcular la vida mínima de los estados para que se puedan distinguir absorciones separadas.

Respuesta. Las absorciones son indistinguibles si las vidas medias son menores que $1/2\pi \Delta\nu$, o, si se expresan en términos del número de ondas, menores que

$$\tau = \frac{1}{2\pi \times c \Delta\tilde{\nu}} = \frac{1}{2\pi \times (2,998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \times (5 \text{ cm}^{-1})}$$

$$= 1 \times 10^{-12} \text{ s, o } 1 \text{ ps}$$

Una vida media de 1 ps es el tiempo en el que la molécula sufre solamente unas 10 oscilaciones en cada conformación.

Ejercicio E3.2. Dos grupos de una molécula dieron absorciones en el RMN cuyos desplazamientos estaban separados por 550 Hz. ¿Cuál debe ser la vida media mínima para poder distinguirlos?

3.2 DETERMINACIÓN DE LA FORMA MOLECULAR

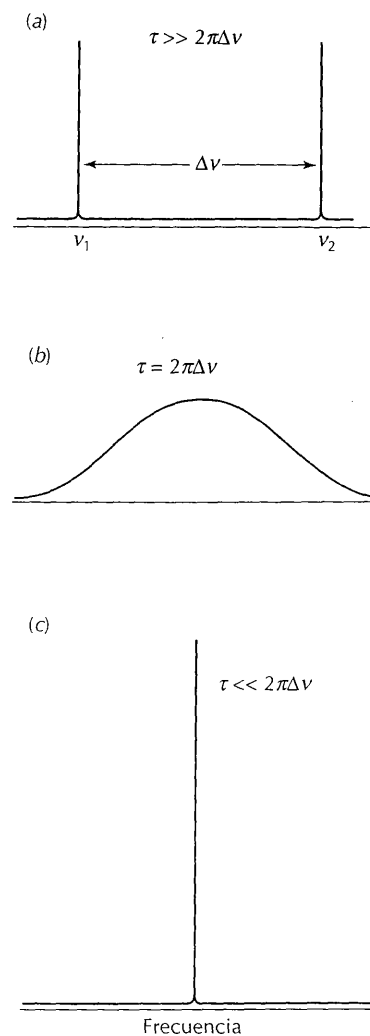


FIGURA 3.3 (a) Cuando la vida media, τ , de una conformación molecular es infinita, el espectro muestra absorciones discretas. (b) Al acortarse la vida media, las absorciones se ensanchan y se confunden. (c) Cuando la vida es muy corta, se obtiene una sola y neta absorción a una frecuencia que es la media de las dos frecuencias anteriores.

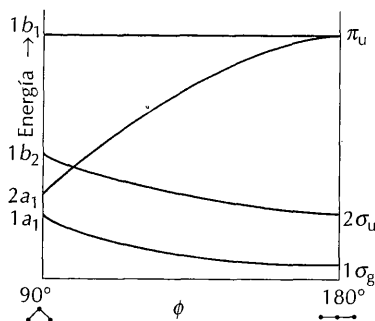


FIGURA 3.4 Diagrama de Walsh para moléculas H₂X. Sólo se han representado los orbitales enlazantes y no enlazantes.

3.3 Deducción de la forma molecular por el método de los orbitales moleculares

Se recordará del capítulo 2 que en la teoría de orbitales moleculares los electrones responsables de los enlaces están deslocalizados en la molécula entera. En una serie de artículos clásicos publicados en 1953, A. D. Walsh ideó un método simple y gráfico para analizar las formas de las moléculas a la luz de los orbitales moleculares deslocalizados. El método de Walsh relaciona la forma molecular con la ocupación de los orbitales moleculares y no considera explícitamente las repulsiones de los pares electrónicos. Como en el modelo VSEPR, Walsh intentó identificar una causa que determinase la forma molecular; el éxito de ambos métodos indica que es posible hacerlo de varias formas. No hay ninguna teoría simple de la forma molecular que pueda tener en cuenta, simultáneamente, todos los factores que intervienen en ella.

En la fig. 3.4 se ha ilustrado el método de Walsh aplicado a la forma de una molécula triatómica H₂X (como BeH₂ o H₂O). La ilustración muestra un ejemplo de **diagrama de Walsh**, que es una representación gráfica de la dependencia de la energía de los orbitales con la geometría de la molécula. El diagrama de Walsh de una molécula H₂X se construye considerando cómo cambia la composición y energía de cada uno de los orbitales moleculares conforme el ángulo de enlace varía de 90° a 180°. El diagrama es, en realidad, una versión más elaborada del diagrama de correlación que se dio en la sección 2.7 para la especie H₃⁺.

Los orbitales moleculares que hay que considerar en la molécula angular son

$$\begin{aligned} \psi_{a_1} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_{2p_z} + c_3\phi_+ \\ \psi_{b_1} &= \phi_{2p_x} \\ \psi_{b_2} &= c_4\phi_{2p_y} + c_5\phi_- \end{aligned}$$

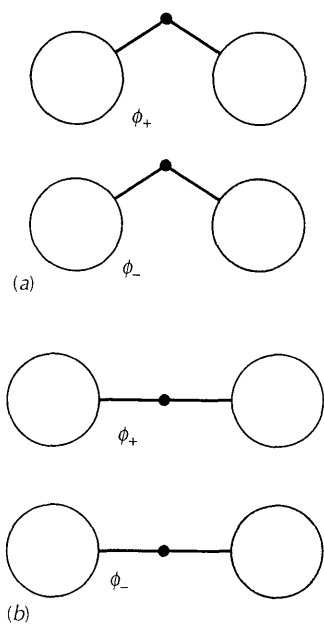


FIGURA 3.5 Combinaciones de los orbitales H1s que se utilizan para construir los orbitales moleculares de las moléculas H₂X angulares (a) y lineales (b).

(Continuamos usando las letras *a* y *b* como símbolos de orbitales no degenerados; posteriormente, en este capítulo, se explicará su significado completo.) En la fig. 3.5 se han ilustrado las combinaciones lineales ϕ_+ y ϕ_- . Hay tres orbitales *a*₁ y dos orbitales *b*₂; los orbitales de mínima energía de cada tipo (el único que está ocupado en el H₂O) son los que se muestran en la parte izquierda de la fig. 3.6. Los orbitales moleculares de la molécula lineal son

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_g} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_+ \\ \psi_{\pi_u} &= \phi_{2p_x} \text{ y } \phi_{2p_z} \\ \psi_{\sigma_u} &= c_3\phi_{2p_y} + c_4\phi_- \end{aligned}$$

El orbital molecular de mínima energía en la molécula H₂X de 90° es el que tiene por símbolo 1*a*₁, construido por solapamiento del orbital X2*p*_z (el orbital 2*p*_z del átomo X) con la combinación ϕ_+ de orbitales H1s. Conforme el ángulo de enlace va cambiando hacia los 180°, los dos orbitales H1s se solapan menos, pero aumenta la contribución del orbital X2s. En la molécula de 180°, X2s es la única contribución del átomo X al orbital 1*a*₁ (fig. 3.6). La sustitución de X2*p*_z por X2s rebaja la energía del orbital. La energía del orbital 1*b*₂ también se hace menor, porque disminuye el solapamiento adverso H—H y los orbitales H1s se mueven a una posición mejor para solaparse con el orbital H2*p*_y. La variación mayor es para el orbital 2*a*₁; tiene considerable carácter de X2s en la molécula de 90°, pero en la molécula de 180° está relacionado con un orbital X2*p*_z puro. Por ello, muestra un brusco aumento de energía al aumentar el ángulo de enlace. El orbital 1*b*₁ es un orbital X2*p* no enlazante perpendicular al plano molecular en la molécula de 90°

y F
ca

bit
X2:
enc
qu
orb

tra
lím
los
con
bab
más
serv
dere
cula
figu
orbi
ener
E
lenci

Mien
vame
cione
pued
dos c
sible
deter
una d

Pre
cul.

Res
del
figu
hay
line

Ejer
del j

3.3 DEDUCCIÓN DE LA FORMA MOLECULAR POR EL MÉTODO DE LOS ORBITALES MOLECULARES

y permanece no enlazante en la molécula lineal. Esta es la razón por la que apenas cambia su energía con el ángulo.

El principal aspecto que determina si la molécula es o no angular es que el orbital $2a_1$ esté o no ocupado. Este es el orbital que tiene considerable carácter de $X2s$ en la molécula angular, pero no en la lineal. Por consiguiente, se logra una energía menor si, estando ocupado, la molécula es angular. Por tanto, la forma que adopta una molécula H_2X depende del número de electrones que ocupan los orbitales.

La molécula H_2X más simple del período 2 es la molécula BeH_2 , de existencia transitoria en la fase gaseosa (el BeH_2 es, en condiciones ordinarias, un sólido polímero), que tiene cuatro electrones de valencia. Estos cuatro electrones ocupan los dos orbitales moleculares de menor energía. Si se consigue la mínima energía con la molécula angular, entonces ésa será su forma. Se puede decidir si es probable que la molécula sea angular colocando los electrones en los dos orbitales más bajos correspondientes a un ángulo de enlace arbitrario de la fig. 3.4. Se observa, entonces, que disminuye la energía del HOMO al desplazarnos hacia la derecha del diagrama y que se obtiene una energía total mínima cuando la molécula es lineal. Por consiguiente, se predice que la molécula BeH_2 es lineal y su configuración es $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2$. En el CH_2 , que tiene dos electrones más que el BeH_2 , tres orbitales moleculares deben estar ocupados. En este caso, se consigue la mínima energía si la molécula es angular y tiene la configuración $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$.

En general, se predice que cualquier molécula XH_2 con 5-8 electrones de valencia es angular. Los ángulos de enlace experimentales son

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180	131	136	103	105

Mientras que el modelo VSEPR y el método de Walsh pueden explicar cualitativamente estos resultados, ninguno de los dos es fiable a la hora de hacer estimaciones cuantitativas de los ángulos de enlace. Aunque estos métodos simples no pueden ofrecer datos cuantitativos, la química cuántica está obteniendo resultados cada vez más satisfactorios mediante cálculos con ordenadores. Ahora es posible realizar cálculos de orbitales moleculares con precisión suficiente para determinar longitudes y ángulos de enlace fiables en moléculas pequeñas (hasta una docena de átomos).

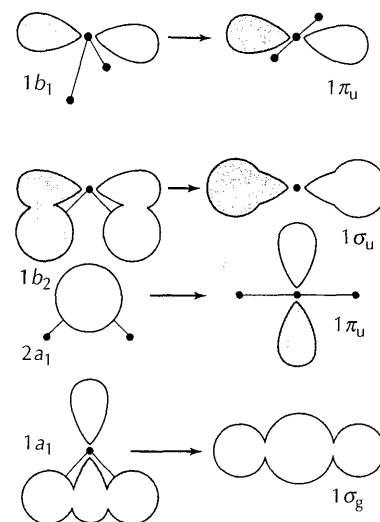


FIGURA 3.6 Composición de los orbitales moleculares de una molécula H_2X en los dos límites extremos del diagrama de correlación de la fig. 3.4.

Ejemplo 3.3

Utilización del diagrama de Walsh para predecir la forma de una molécula

Predecir la forma de la molécula H_2O mediante el diagrama de Walsh para moléculas H_2X .

Respuesta. Elegimos un ángulo de enlace intermedio a lo largo del eje horizontal del diagrama para moléculas H_2X de la fig. 3.4 y colocamos ocho electrones. La configuración resultante es $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. El orbital $2a_1$ está ocupado, por lo que hay que esperar que la molécula no lineal tenga una energía menor que la molécula lineal.

Ejercicio E3.3. ¿Se puede esperar que cualquier molécula XH_2 , siendo X un átomo del período 3, sea lineal? En caso afirmativo, ¿cuál?

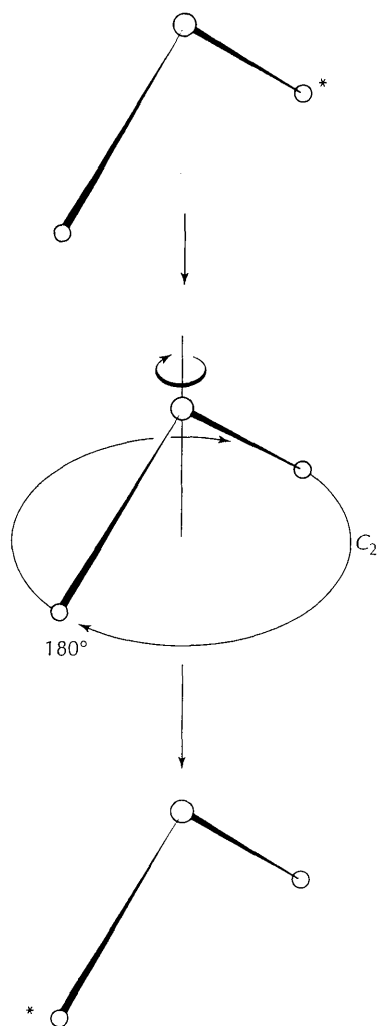


FIGURA 3.7 La molécula H_2O puede girar cualquier ángulo respecto de la bisectriz del ángulo de enlace HOH, pero solamente la rotación de 180° , C_2 , la deja aparentemente inalterada.

Walsh aplicó su método a moléculas distintas de los compuestos de hidrógeno, pero el diagrama se complica mucho enseguida. Su método es un complemento valioso del modelo VSEPR, porque indica la influencia ejercida en la forma de las moléculas por la ocupación de los orbitales deslocalizados y concede menos atención a las repulsiones locales entre los pares electrónicos. Diagramas de correlación como los introducidos por Walsh suelen utilizarse frecuentemente en las exposiciones actuales de las formas de moléculas complejas; en los últimos capítulos se verán varios ejemplos de ello. Sirven para ilustrar cómo el químico inorgánico puede, en ocasiones, identificar y determinar el peso de varios efectos competitivos, considerando dos casos extremos (como las moléculas H_2X lineales y de 90° que se acaban de estudiar) y entendiéndose entonces el hecho de que el estado de una molécula es el resultado de una situación intermedia entre los dos casos extremos.

SIMETRÍA MOLECULAR

Un aspecto de la forma de una molécula es su "simetría" (enseguida damos la definición formal de este término). El tratamiento sistemático de la simetría se realiza con la **teoría de grupos**. La teoría de grupos es una herramienta valiosa y poderosa, pero de momento nos limitaremos a utilizarla para clasificar las moléculas y obtener algunas conclusiones generales de sus propiedades.

3.4 Introducción al estudio de la simetría

El objetivo inicial es definir la simetría particular de una molécula de una forma más precisa que la dada anteriormente, y proveernos de un esquema que nos sirva para especificar y denominar su simetría. En los capítulos posteriores se verá claramente que el estudio de la simetría es una de las técnicas más omnipresentes en química inorgánica.

Operaciones de simetría y elementos de simetría

Un concepto fundamental de la teoría de grupos es el **operación de simetría**, que es una transformación (por ejemplo, una rotación) que deja la molécula aparentemente inalterada. Un ejemplo de ello es una rotación de 180° de la molécula H_2O (pero no un ángulo inferior) respecto de la bisectriz del ángulo HOH. Asociada a cada operación de simetría hay un **elemento de simetría**, que es un punto, recta o plano respecto del cual se puede efectuar una operación de simetría. En la tabla 3.4 se han recogido las operaciones de simetría más importantes y sus elementos de simetría correspondientes. Todas estas operaciones dejan, al menos, un punto de la molécula inalterado, de la misma forma que la rotación de una esfera deja inalterado su centro, y, por esta razón, se las denomina operaciones de **simetría de grupos puntuales**.

La **operación identidad**, E , deja inalterada la molécula entera. La rotación de 180° de la molécula H_2O respecto de la línea bisectriz del ángulo HOH es una operación de simetría, y se dice que la molécula H_2O posee un eje de rotación "binario", C_2 (fig. 3.7). En general, una rotación n -aria es una operación de simetría si la molécula aparece inalterada tras una rotación de $360^\circ/n$. El elemento de simetría correspondiente es una recta, o **eje de rotación n -ario**, C_n , respecto del que se efectúa la rotación. La molécula NH_3 , piramidal trigonal, posee un eje de rotación ternario, C_3 , pero hay dos operaciones asociadas a él: una es la rotación de

TABLA 3.4 Operaciones y elementos de simetría importantes

Elemento de simetría	Operaciones de simetría	Símbolo
	Identidad*	E
Eje de simetría n -ario	Rotación de $2\pi/n$	C_n
Plano especular	Reflexión	σ
Centro de inversión	Inversión	i
Eje n -ario de rotación impropia†	Rotación de $2\pi/n$ seguida por una reflexión perpendicular al eje de rotación	S_n

* Se puede considerar que el elemento de simetría es la molécula global.

† Obsérvense las equivalencias $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

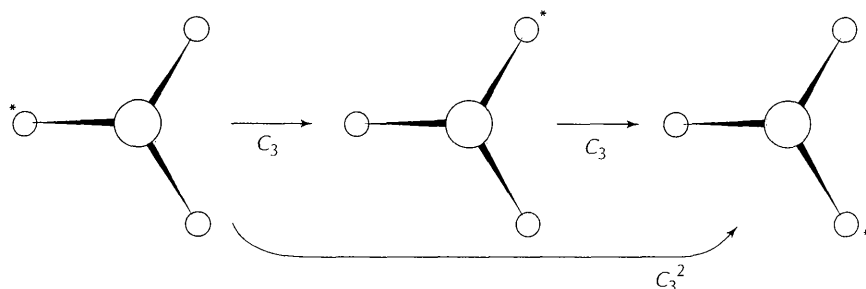


FIGURA 3.8 Rotación ternaria y su correspondiente eje C_3 en NH_3 . Hay dos rotaciones asociadas a este eje, una de 120° (C_3) y otra de 240° (C_3^2).

120° y la otra es la rotación de dos veces este ángulo (fig. 3.8); las dos operaciones se designan por C_3 y C_3^2 , respectivamente. No es necesario considerar la operación C_3^3 , o rotación de $3 \times 120^\circ = 360^\circ$, porque es equivalente a la identidad, E .

La **reflexión** de la molécula H_2O en uno de los dos planos representados en la fig. 3.9 es una operación de simetría; el elemento de simetría correspondiente es el **plano especular**, σ . La molécula H_2O posee dos planos especulares que se cortan en la bisectriz del ángulo HOH. Como estos planos son verticales (en el sentido de que son paralelos al eje de rotación de la molécula), se les asignan los símbolos σ_v y σ_v' . La molécula C_6H_6 tiene un plano especular σ_h coincidente con el plano molecular. El subíndice h significa que dicho plano es "horizontal", en el sentido de que el eje principal de rotación de la molécula es perpendicular a él. Esta molécula tiene además dos conjuntos de tres planos especulares que cortan el eje senario (fig. 3.10). En tales casos, los miembros de un conjunto se denominan "verticales" y los del otro conjunto se llaman "diedros"; los elementos de simetría (y operaciones asociadas) se designan σ_v y σ_d , respectivamente. Los planos σ_v pasan por los átomos de carbono del anillo, mientras que los σ_d pasan por las bisectrices de los ángulos diedros determinados por aquéllos.

Para entender la operación **inversión** es necesario imaginar que cada átomo se proyecta en una línea recta a través de un punto aislado y, entonces, nos mo-

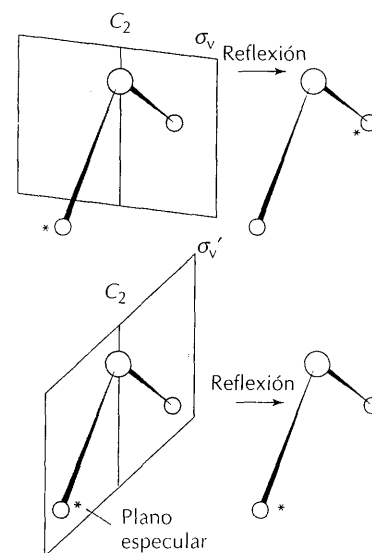


FIGURA 3.9 Los dos planos especulares verticales, σ_v y σ_v' , de la molécula H_2O y sus operaciones correspondientes. Los dos planos se cortan en el eje C_2 .

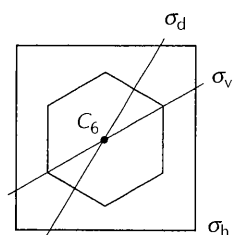


FIGURA 3.10 Algunos de los elementos de simetría del anillo bencénico. Hay un plano horizontal de reflexión (σ_h) y dos conjuntos de planos verticales de reflexión (σ_v y σ_d); se ha representado un ejemplo de cada tipo.

vemos hacia el otro lado una distancia equivalente (fig. 3.11). Por ejemplo, si consideramos la molécula CO_2 , con el punto en el centro de la molécula (en el átomo de carbono), entonces la operación intercambia los dos átomos de oxígeno. En una molécula octaédrica como SF_6 , con el punto en el centro de la molécula, se intercambian los pares de átomos diametralmente opuestos, situados en los vértices del octaedro. El elemento de simetría, o punto a través del cual se hacen las proyecciones, se denomina **centro de inversión**, i . El centro de inversión del CO_2 está en el núcleo del átomo de carbono y el de la molécula SF_6 en el núcleo del átomo de azufre. No es preciso que haya un átomo en el centro de inversión; así, la molécula N_2 tiene su centro de inversión en el punto medio entre los dos núcleos de los nitrógenos. La molécula H_2O no tiene centro de inversión. Ninguna molécula tetraédrica tiene centro de inversión; por ejemplo, el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ no tiene centro de inversión. Como muestra la fig. 3.12, aunque la inversión y la rotación binaria pueden, en ocasiones, conseguir el mismo efecto, no es ese el caso general, y las dos operaciones se deben distinguir claramente.

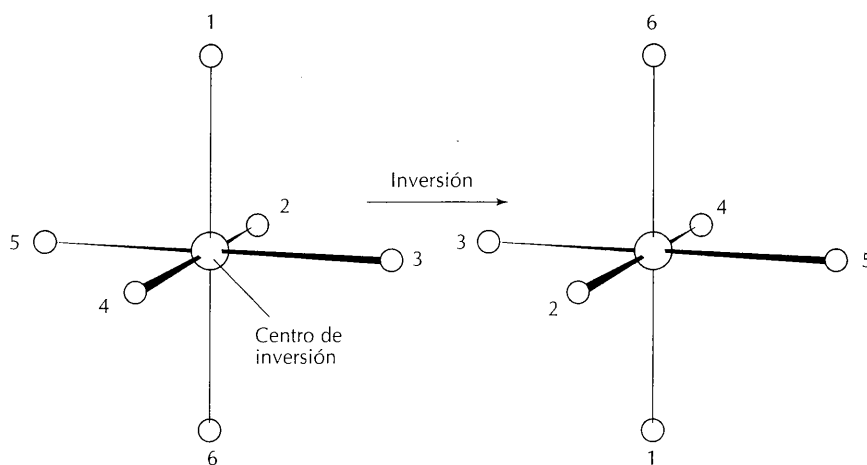


FIGURA 3.11 Operación inversión y centro de inversión, i , en la molécula SF_6 .

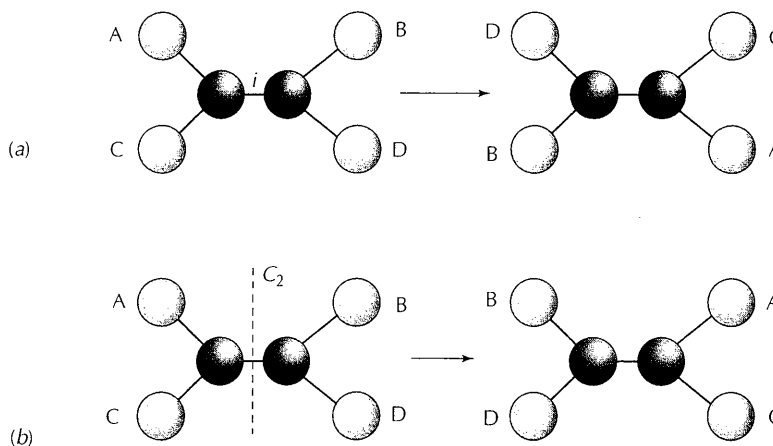


FIGURA 3.12 Se debe tener cuidado en no confundir la operación inversión (a) con la rotación binaria (b). Aunque, en ocasiones, las dos operaciones parecen producir el mismo efecto, no es éste el caso general.

(a)

(2) Re

U
de id
de u:
3.13)
molé
respe
vés c
 σ_h so
que l
cione
decir
rotac
rotac
eje r
U
es equ
práct
rotac
a una

no
En
se
ér-
las
O₂
lel
sí,
ú-
na
ne
ón
al,

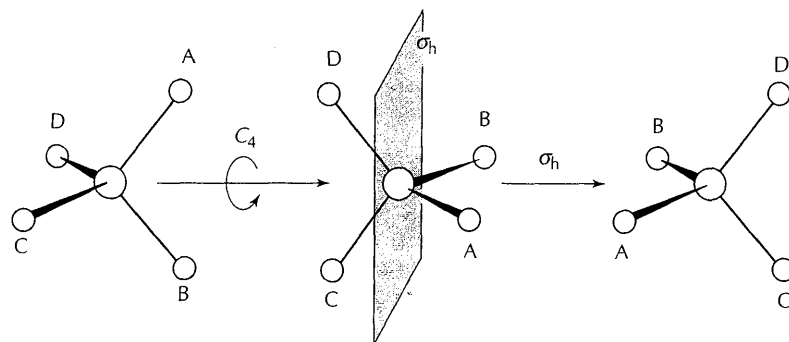


FIGURA 3.13 Eje cuaternario de la rotación impropia S_4 en la molécula CH_4 .

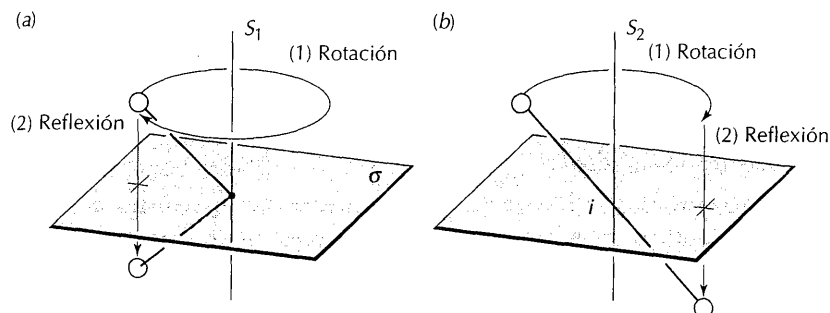


FIGURA 3.14 (a) Un eje S_1 es equivalente a un plano especular; (b) un eje S_2 es equivalente a un centro de inversión.

Una **rotación impropia** es una operación compuesta (y una de las más difíciles de identificar en las moléculas). Consta de una rotación de la molécula respecto de un eje, seguida por una reflexión en el plano perpendicular a dicho eje (fig. 3.13). La representación gráfica muestra una rotación impropia cuaternaria de la molécula tetraédrica CH_4 . En este caso, la operación consta de una rotación de 90° respecto del eje bisectriz de los dos ángulos HCH, seguida por una reflexión a través del plano perpendicular al eje de rotación. Ni la operación C_4 ni la reflexión σ_h son, por sí solas, operaciones de simetría para CH_4 . En cada caso, se puede ver que la molécula se ha movido después de haber aplicado una u otra de las operaciones, pero el efecto global sí es una operación de simetría, ya que no podemos decir que la molécula se ha movido si la reflexión se aplica tras la rotación. Esta rotación cuaternaria impropia se designa S_4 . El elemento de simetría es el **eje de rotación impropio**, S_n (S_4 en el ejemplo), que corresponde a la combinación de un eje rotacional n -ario y un plano especular perpendicular.

Un eje S_1 , o rotación de 360° seguida por una reflexión en el plano horizontal, es equivalente a una reflexión horizontal sola, por lo que S_1 y σ_h son lo mismo; es práctica común utilizar el símbolo σ_h en lugar de S_1 . De igual modo, un eje S_2 , o rotación de 180° seguida por una reflexión en el plano horizontal, es equivalente a una inversión, i (fig. 3.14), y es el símbolo i el que se utiliza en lugar de S_2 .

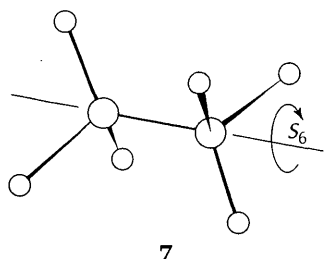
Ejemplo 3.4

Identificación de un elemento de simetría

¿En qué conformación la molécula CH_3CH_3 tiene un eje S_6 ?

Respuesta. Es preciso hallar una conformación que deje la molécula inalterada tras una rotación de 60° , seguida por una reflexión en el plano perpendicular al eje. En (7) se han representado la conformación y el eje; esta conformación "escalonada" de la molécula es también la conformación de mínima energía.

Ejercicio E3.4. Identificar un eje C_3 en el ion NH_4^+ . ¿Cuántos ejes de este tipo hay en el ion?

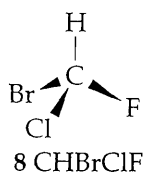


Grupos puntuales de las moléculas

Los elementos de simetría de una molécula determinan el **grupo puntual** al que ésta pertenece. El punto de partida general para el análisis de la simetría de una molécula es el siguiente:

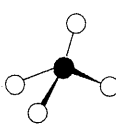
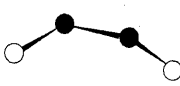
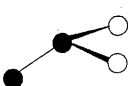
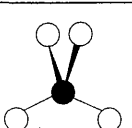
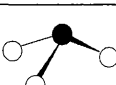

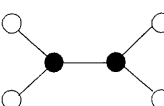
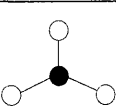
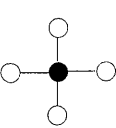

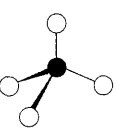
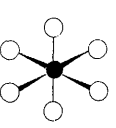
Para asignar una molécula a un grupo puntual determinado, hay que confeccionar una lista de los elementos de simetría que posee y compararla con la lista característica de cada grupo puntual.

Por ejemplo, si una molécula tiene solamente el elemento identidad (CHBrClF es un ejemplo de ello; 8), entonces la lista de sus elementos consta sólo de E y, a continuación, buscamos el grupo que tiene *solamente* este elemento. Como el grupo C_1 tiene como único elemento de simetría E , la molécula CHBrClF pertenece a dicho grupo. La molécula CH_2BrCl pertenece a un grupo de simetría algo mayor; tiene los elementos E (todos los grupos tienen este elemento) y un plano especular. Este grupo de elementos (E, σ) tiene el símbolo C_s , por lo que la molécula CH_2BrCl pertenece a él. Se puede continuar este procedimiento y seguir asignando moléculas al grupo cuyos elementos de simetría coincidan con los de la molécula. En la tabla 3.5 se han tabulado los grupos más comunes con sus nombres. La asignación de una molécula a su grupo depende del listado de sus elementos de simetría y de la comparación establecida con los de la tabla; las formas moleculares de la tabla dan una clave muy buena de la identidad del grupo al que pertenece la molécula, al menos en los casos más sencillos. En la fig. 3.15 se encuentra un cuadro que se aconseja utilizar para la asignación sistemática de los grupos puntuales, respondiendo a las preguntas formuladas en el diagrama de árbol. (Obsérvese que hay que tener cuidado en no confundir los nombres de los grupos, C_2 , etc., con los símbolos de los elementos de simetría, como C_2 , etc., y con las operaciones de simetría correspondientes, también C_2 .)



TA
Gru
C_1
C_2
C_s
C_{2v}
C_{3v}
$C_{\infty v}$
D_{2h}
D_{3h}
D_{4h}
$D_{\infty h}$
T_d
O_h
* No se han res no sear

TABLA 3.5 Composición de algunos grupos corrientes*

Grupo puntual	Elementos de simetría	Forma	Ejemplos
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v$		H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		$NH_3, PCl_3, POCl_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, C_{\infty}, \dots, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, C_2(x, y, z), \sigma(xy, yz, zx), i$		N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3$		BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C_2', C_2'', i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		$XeF_4, trans-MA_4B_2$
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \dots, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \dots, \infty C_2$		H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_4$		$CH_4, SiCl_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 3\sigma_v$		SF_6

* No se han tabulado todos los elementos de simetría de cada grupo, pero sí los suficientes para que las asignaciones no sean ambiguas.

que una

de in-

F es on- upo i di- yor; ecu- cula an- olé- res. ntos ole- per- ntra ipos bol. gru- con

Ejemplo 3.5

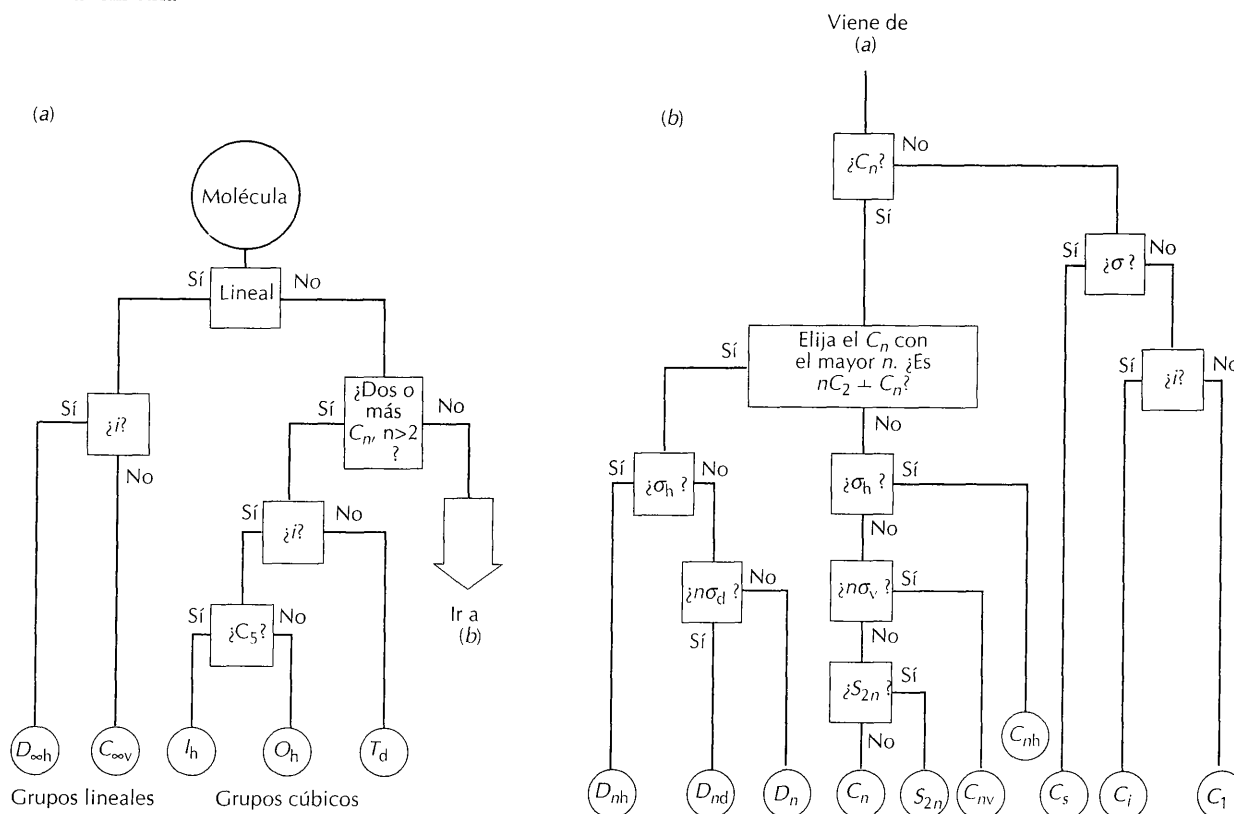
Identificación del grupo puntual de una molécula

¿A qué grupos puntuales pertenecen las moléculas H₂O y NH₃?

Respuesta. Utilizar la fig. 3.15. Los elementos de simetría se han representado en la fig. 3.16. (a) La molécula H₂O posee la identidad (E), un eje de rotación binario (C₂) y dos planos especulares verticales (σ_v y σ_v'). Este conjunto de elementos (E, C₂, σ_v y σ_v') corresponde al grupo C_{2v}. (b) La molécula NH₃ posee la identidad (E), un eje ternario con el que se asocian dos rotaciones ternarias (C₃) y tres planos especulares verticales (3σ_v). Este conjunto de elementos (E, C₃, 3σ_v) se identifica con los del grupo C_{3v}.

Ejercicio E3.5. Identificar los grupos puntuales de (a) BF₃, molécula plana trigonal, y (b) el ion tetraédrico SO₄²⁻.

FIGURA 3.15 Diagrama para identificar los grupos puntuales moleculares. Después de haber aplicado la parte (a), si es necesario se pasa a aplicar la parte (b). Los símbolos que aparecen en los cuadros se refieren a elementos de simetría, no a operaciones de simetría.



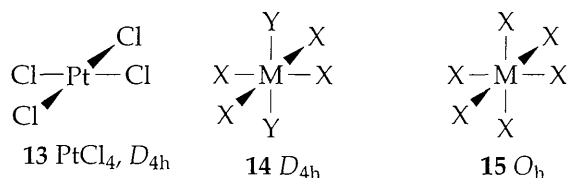
Es
las co
9) pe
(HCl,
(T_d) y
simet
les, u
icosae
(fig. 3
para l
lares e
La
gular.
C_s, los
octaéd
grupo
lécula:
las pla
en pos
muest
que la
ejempl
que ter
cerá al
(15).

3.5
En este
minació
ciones s
ahora, a
utilizaci
casos no
poder d
darán la
obvio. L
bracione
desempe

Molécula
Una mol
nente. H
en las mc
cula. En p

Es muy útil saber reconocer inmediatamente los grupos puntuales de moléculas corrientes. Las moléculas lineales con centro de simetría (H_2 , CO_2 , $HC \equiv CH$; **9**) pertenecen al grupo puntual $D_{\infty h}$. Una molécula lineal sin centro de simetría (HCl , OCS , NNO ; **10**) pertenece al grupo puntual $C_{\infty v}$. Las moléculas tetraédricas (T_d) y octaédricas (O_h) (fig. 3.17) tienen más de un eje principal, no colineales, de simetría; por ejemplo, la molécula tetraédrica CH_4 tiene cuatro ejes C_3 no colineales, uno según cada enlace $C-H$. Un grupo estrechamente relacionado, el grupo icosaédrico, I_h , característico del icosaedro, tiene ejes de orden cinco no colineales (fig. 3.17(c)). El grupo icosaédrico es importante para los compuestos de boro y para la molécula de fullereno, C_{60} . El tetraedro regular tiene cuatro caras triangulares equiláteras, el octaedro tiene ocho y el icosaedro 20.

La distribución de las moléculas en los distintos grupos puntuales es muy irregular. Algunos de los grupos más comunes son los grupos de baja simetría C_1 y C_s , los grupos C_{2v} y C_{3v} de algunas moléculas polares y los grupos tetraédrico y octaédrico, de alta simetría. Hay muchas moléculas lineales, pertenecientes a los grupos $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$, y varias moléculas planas trigonales, D_{3h} (como el BF_3 ; **11**), moléculas bipiramidales trigonales (como PCl_5 ; **12**), que también son D_{3h} , y moléculas planas cuadradas, D_{4h} (**13**). Las moléculas "octaédricas" con dos sustituyentes en posiciones opuestas, como en (**14**), son también D_{4h} . Este último ejemplo muestra que la clasificación de las moléculas en grupos puntuales es más precisa que la utilización despreocupada del término "octaédrico" o "tetraédrico". Por ejemplo, una molécula puede ser denominada, imprecisamente, octaédrica aunque tenga seis grupos diferentes unidos al átomo central. Sin embargo, pertenecerá al grupo puntual octaédrico, O_h , solamente si los seis grupos son idénticos (**15**).



3.5 Aplicaciones de la simetría

En este texto se hará un uso importante de la simetría en la construcción y denominación de orbitales moleculares (sección 3.6). Sin embargo, hay algunas aplicaciones sencillas de la clasificación de las moléculas en grupos que se van a tratar ahora, antes de entrar en la materia esencial de este capítulo. Una de ellas es su utilización para decidir si un compuesto es polar o quiral. De hecho, en muchos casos no es necesario recurrir a la potente herramienta de la teoría de grupos para poder decidir si una molécula tiene esas características, pero estos ejemplos nos darán la pauta del método que se deberá adoptar cuando el resultado no sea tan obvio. Los argumentos de simetría se pueden aplicar también al estudio de las vibraciones de las moléculas poliatómicas, por lo que se ilustrará también el papel desempeñado por la teoría de grupos en la espectroscopia vibracional.

Moléculas polares

Una molécula polar es aquella que posee un momento dipolar eléctrico permanente. Hay ciertos elementos de simetría que descartan la presencia de un dipolo en las moléculas, o que prohíben su existencia para ciertas orientaciones de la molécula. En primer lugar, una molécula no puede ser polar si tiene centro de inversión,

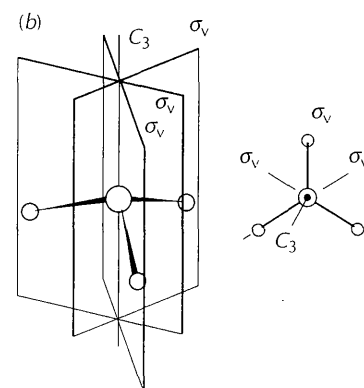
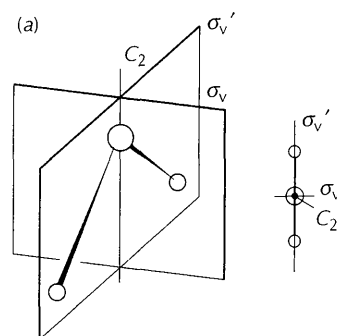
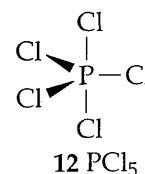
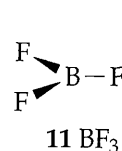
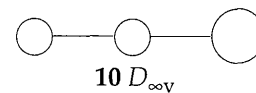
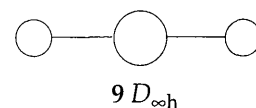


FIGURA 3.16 Elementos de simetría de (a) H_2O y (b) NH_3 . Los diagramas de la parte derecha son perspectiva de las moléculas tal y como se ven desde arriba y resumen los diagramas de la parte izquierda.

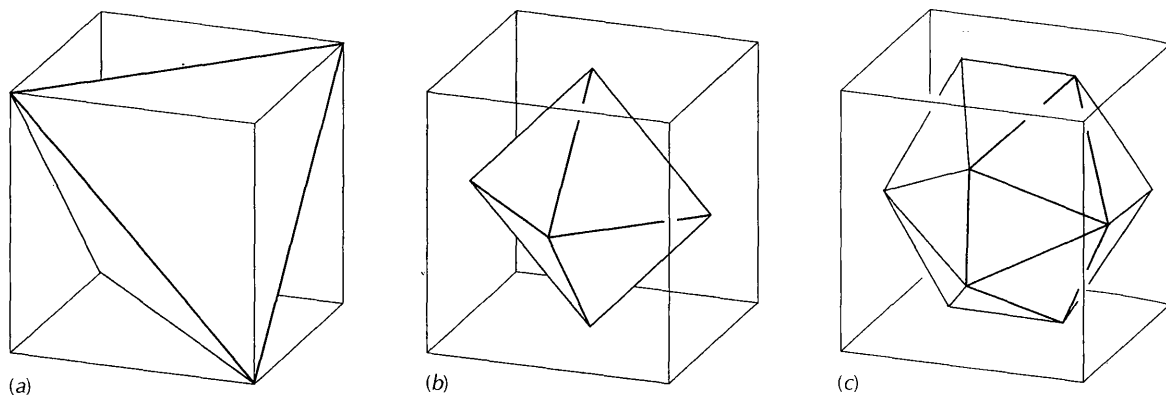


FIGURA 3.17 Formas y simetrías de los grupos (a) T_d , tetraedro, (b) O_h , octaedro y (c) I_h , icosaedro. Los tres están íntimamente relacionados con la simetría del cubo.

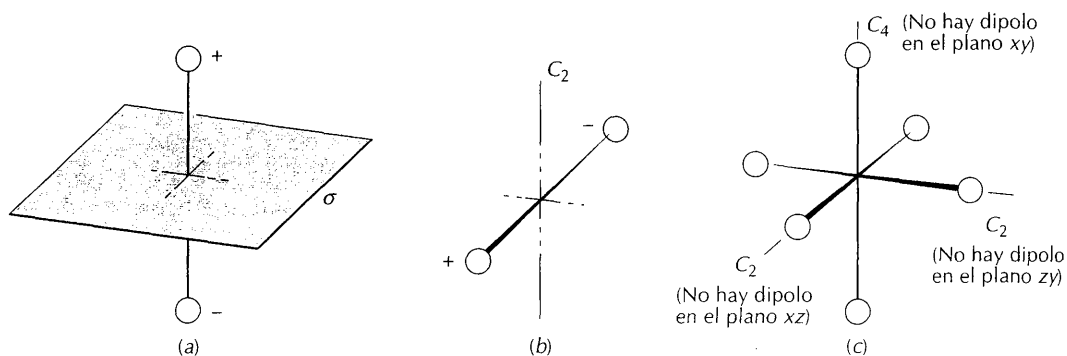


FIGURA 3.18 (a) La presencia de un plano especular descarta la existencia de un dipolo en la dirección representada. (b) La presencia de un eje de simetría descarta cualquier dipolo en el plano perpendicular. (c) Si hay un eje de simetría C_n junto con un eje C_2 perpendicular al primero, debe descartarse la existencia de dipolo en cualquier dirección.

pues la inversión implica que la molécula ha de poseer distribuciones de carga correspondientes en *todos* los puntos diametralmente opuestos situados alrededor del centro. Aunque una molécula sin centro de inversión puede tener un momento dipolar no nulo, éste no puede quedar perpendicular a cualquier plano especular o eje de rotación que la molécula pueda poseer. Por ejemplo, un dipolo perpendicular a un plano especular necesitaría tener cargas iguales y opuestas en ambos lados del plano (fig. 3.18(a)), en cuyo caso el plano no sería un elemento de simetría. De igual modo, una molécula con momento dipolar perpendicular a un eje de simetría implica la presencia de cargas opuestas en ambos lados del eje, lo que es incompatible con que el eje sea un elemento de simetría (fig. 3.18(b)). En resumen:

1. Una molécula no puede ser polar si posee centro de inversión.
2. Una molécula no puede tener un momento dipolar eléctrico perpendicular a cualquier plano especular.
3. Una molécula no puede tener un momento dipolar eléctrico perpendicular a cualquier eje de rotación.

mer
en c
met
ejen
lar a
en n
pun
apo
lécu
rios
tres
son
quie

- 1.
- 2.
- 3.

I
i
E
c
c
I
E
r
F

Mol

Una
pue
de q
pue
mol
plan
min.
enai
sión
E
es q
no e
cúbi

Algunas moléculas poseen un eje de simetría que descarta la existencia de momento dipolar en un plano y otro eje de simetría o plano especular que lo descarta en otra dirección. Considerados conjuntamente, estos dos o más elementos de simetría prohíben la presencia de un momento dipolar en *cualquier* dirección. Por ejemplo, cualquier molécula que tenga un eje C_n junto con un eje C_2 perpendicular a C_n o un plano σ_h perpendicular al mismo, no puede tener momento dipolar en *ninguna* dirección (fig. 3.18(c)). Cualquier molécula perteneciente a un grupo puntual D es de esta clase, por lo que las moléculas de esta simetría deben ser apolares; por tanto, la molécula BF_3 (D_{3h}) es apolar. Por la misma razón, las moléculas pertenecientes a los grupos tetraédrico, octaédrico e icosaédrico tienen varios ejes de rotación perpendiculares que descartan la presencia de dipolos en las tres direcciones y son, por tanto, apolares; así, las moléculas SF_6 (O_h) y CCl_4 (T_d) son apolares. En resumen, una molécula no puede ser polar si pertenece a cualquiera de los grupos puntuales siguientes:

1. Cualquier grupo que incluya un centro de inversión.
2. Cualquiera de los grupos D (D_n , D_{nh} y D_{nd}).
3. Los grupos cúbicos (T , O), el grupo icosaédrico (I) y sus modificaciones.

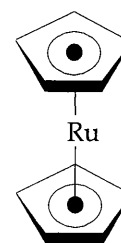
Ejemplo 3.6

Examen de la polaridad de una molécula

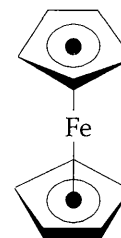
La molécula de rutenoceno (16) es un prisma pentagonal con el átomo de rutenio intercalado entre dos anillos C_5H_5 . ¿Es polar?

Respuesta. Debemos decidir si el grupo puntual es D o cúbico, porque en ningún caso puede tener momento dipolar eléctrico. Consultando la fig. 3.15, se observa que el prisma pentagonal pertenece al grupo puntual D_{5h} . Por consiguiente, la molécula debe ser apolar.

Ejercicio E3.6. Una conformación de la molécula de ferroceno que tiene 4 kJ mol^{-1} más que la configuración de mínima energía es un antiprisma pentagonal (17). ¿Es polar?



16 Rutenoceno

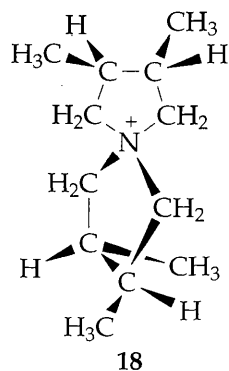


17 Ferroceno (excitado)

Moléculas quirales

Una **molécula quiral** (del término griego que significa mano) es aquella que no puede superponerse con su imagen especular. Una mano es quiral en el sentido de que la imagen especular de la mano izquierda es la mano derecha, y ambas no pueden superponerse. En tanto que tengan una vida suficientemente larga, las moléculas quirales son **ópticamente activas**, lo que significa que pueden girar el plano de la luz polarizada. Una molécula quiral y su imagen especular se denominan **enantiómeros** (de la palabra griega que significa "ambos"). Los pares de enantiómeros de una molécula giran el plano de polarización en la misma extensión, pero en sentidos opuestos.

El criterio de la teoría de grupos para dilucidar si una molécula es o no quiral es que no debe poseer un eje de rotación impropio, S_n . Si posee tal eje, la molécula no es quiral. Los grupos con ejes S_n son D_{nh} (el cual incluye S_n), D_{nd} y los grupos cúbicos. Por tanto, las moléculas tetraédricas, que pertenecen al grupo T_d , no son

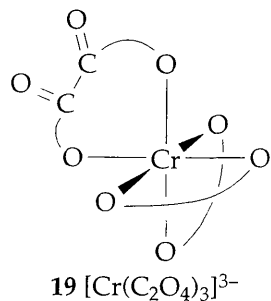


quirales. El hecho de que un átomo de carbono “tetraédrico” implique la presencia de actividad óptica (como en CHClFBr) debe servirnos para recordar, de nuevo, que la teoría de grupos es mucho más estricta en su terminología que la utilizada en el lenguaje ordinario despreocupado, porque una molécula como CHClFBr pertenece al grupo C_1 , no al grupo T_d —la molécula es tetraédrica en sentido laxo, pero no lo es según la teoría de grupos.

Es importante observar que los ejes de rotación impropios pueden estar enmascarados. Así, se ha visto que un plano especular solo es equivalente a un eje S_1 y que un centro de inversión es equivalente a un eje S_2 . Por consiguiente, las moléculas que poseen un plano especular o un centro de inversión tienen ejes de rotación impropios y no pueden ser quirales. En resumen, una molécula no es quiral si

1. Posee un eje de rotación impropio.
2. Pertenecer a los grupos D_{nh} o D_{nd} (pero puede ser quiral si pertenece a los grupos D_n).
3. Pertenecer a un grupo cúbico (T, O y sus modificaciones).

Las moléculas sin centro de inversión ni plano especular (y, en consecuencia, sin ejes S_1 y S_2) suelen ser quirales, pero es importante verificar que no hay un eje de rotación impropio de orden superior. Por ejemplo, el ion amonio cuaternario (18) no tiene plano especular (S_1) ni centro de inversión (S_2), pero sí tiene un eje S_4 (de hecho, pertenece al grupo S_4), por lo que no es quiral.



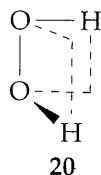
Ejemplo 3.7

Examen de la quiralidad de una molécula

El ion complejo $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, donde ox es la abreviatura del ion oxalato, $[\text{O}_2\text{CCO}_2]^{2-}$, tiene la estructura representada en (19). ¿Es quiral?

Respuesta. Se comienza identificando el grupo puntual. Mediante el diagrama de la fig. 3.15, se llega a la conclusión de que el ion pertenece al grupo puntual D_3 . Este grupo consta de los elementos ($E, C_3, 3C_2$), y no contiene, por tanto, un eje de rotación impropio (ni explícita ni implícitamente). El ion complejo es quiral y, si tiene una configuración que perviva suficientemente, es ópticamente activo.

Ejercicio E3.7. ¿Es quiral la forma sesgada (20) del H_2O_2 ?



3.6 Simetrías de los orbitales

Vamos a examinar ahora con más detalle el significado de los símbolos utilizados para los orbitales y obtener un conocimiento más profundo de la construcción de orbitales moleculares. El estudio seguirá siendo informal e intuitivo, pues lo que nos proponemos es formarnos una idea de la teoría de grupos, sin entrar en los detalles de cálculos específicos. El objetivo es enseñar cómo se identifica el símbolo de simetría de un orbital a partir de una representación como las del apéndice 4 y, recíprocamente, apreciar el significado de los símbolos de simetría. Muchos de los argumentos utilizados posteriormente en este libro se basan, simplemente, en la “lectura” cualitativa de los diagramas de orbitales moleculares. Si

inte
part
tonc

Tab.
Los
neal
de s
prin
de u
ra, u
bolc
lizar
refle
U
asig
linea
 σ . P
a co
lació
mos
atón
bital
misr
un o
ción

Sola
tribi

U
símb

interesan los detalles de los cálculos en los que se basan las ilustraciones, y, en particular, la construcción de combinaciones de una simetría determinada, entonces resultará útil la consulta de la información adicional 4.

Tablas de caracteres y símbolos de simetría

Los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas (y de las poliatómicas lineales) se denominan σ , π , y así sucesivamente. Estos símbolos se refieren al tipo de simetría de los orbitales respecto de rotaciones alrededor del eje de simetría principal de la molécula (o, cuando está claro en el contexto, con respecto al eje de un enlace local). Así, un orbital σ no cambia de signo en una rotación cualquiera, un orbital π cambia de signo en una rotación de 180° , etc (fig. 3.19). Estos símbolos de orbitales según su comportamiento frente a rotaciones pueden generalizarse y ampliarse a moléculas poliatómicas no lineales, en las que puede haber reflexiones e inversiones, además de rotaciones.

Un aspecto relacionado con lo anterior se basa en el hecho de que se pueden asignar los símbolos σ y π a los orbitales atómicos individuales de una molécula lineal. Por ejemplo, se suele decir con frecuencia que un orbital p_z tiene simetría σ . Por ello, en una molécula poliatómica es posible asignar símbolos de simetría a combinaciones de orbitales atómicos individuales de átomos con simetrías relacionadas (como algunas combinaciones de los tres orbitales $1s$ de los tres átomos de hidrógeno del NH_3). Esta posibilidad de clasificación de los orbitales atómicos individuales es importante, porque, como se vio en el capítulo 2, los orbitales atómicos que tienen tipos de simetría diferentes no pueden contribuir al mismo orbital molecular. Por ejemplo, un orbital s de simetría σ de un átomo y un orbital p_x de simetría π del átomo contiguo no pueden contribuir a la formación del mismo orbital molecular. Resumiendo:

Solamente orbitales atómicos, o combinaciones de ellos, del mismo tipo de simetría pueden contribuir a un orbital molecular de un tipo de simetría determinado.

Una consecuencia de la afirmación anterior es que se pueden asignar también símbolos de simetría a combinaciones lineales de orbitales atómicos de átomos

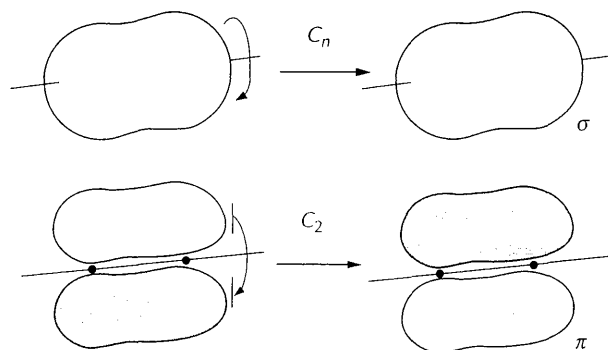


FIGURA 3.19 La clasificación de los orbitales en σ y π se basa en la simetría que tienen con respecto a una rotación axial. El orbital σ no se modifica en cualquier rotación; el orbital π cambia de signo cuando se gira 180° .

relacionados por la simetría. Así, se puede asignar un símbolo de simetría a la combinación $\phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C)$ en el NH_3 , de tal forma que solamente los orbitales del átomo de nitrógeno que tengan el mismo tipo de simetría tendrán un solapamiento neto no nulo con esta combinación. El aspecto general que debemos recordar es que

Mediante el análisis de la simetría de los orbitales y grupos de orbitales, se puede hallar la expresión general de los orbitales moleculares como combinaciones de unidades asociadas con fragmentos de la molécula.

Las combinaciones de orbitales atómicos a partir de las cuales se construyen los orbitales moleculares se denominan **combinaciones lineales adaptadas a la simetría**.

Los símbolos a, a_1, e, e_g , etc., reflejan el comportamiento de los orbitales a todas las operaciones de simetría del grupo puntual molecular pertinente. La asignación del símbolo se efectúa por referencia a la **tabla de caracteres** del grupo, que es una tabla que caracteriza los diferentes tipos de simetría que son posibles en un grupo puntual. Así, cuando se asignan los símbolos σ y π , utilizamos

	C_2	(rotación de 180°)
σ	+1	(no cambia el signo)
π	-1	(cambia el signo)

Esta tabla es una porción de una tabla de caracteres. La entrada +1 indica que un orbital permanece inalterado y la entrada -1 significa que cambia el signo en la operación C_2 .

Las entradas de una tabla de caracteres completa se obtienen usando métodos formales de la teoría de grupos y se denominan **caracteres**, χ . Estos números caracterizan los aspectos esenciales de cada uno de los tipos de simetría de la forma que se ilustra después.¹ Examinamos estos aspectos esenciales en la tabla de caracteres del grupo C_{3v} (tabla 3.6). En el apéndice 3 se encuentran las tablas de caracteres de otros grupos.

TABLA 3.6 *Tabla de caracteres del grupo C_{3v}* ^{*}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1			R_z
E	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, 2xy), (zx, yz)$	(R_x, R_y)

^{*} (a, b) designa un par degenerado de orbitales; los caracteres de la tabla se refieren a la simetría del par globalmente considerado. El símbolo R_q indica una rotación alrededor del eje q .

¹ La explicación del modo de obtención y utilización de las tablas de caracteres sin demasiado aparato matemático se encuentra en P. W. Atkins, *Physical chemistry*, Oxford University Press and W. H. Freeman and Co., New York (1994).

La
las op
(estric
ejemp
un so

Las
verá, c
análog
ducibl
los tip
que pe
letras
se desi
orbital
llevar
la colu

La i
con las
Estas l
bital d_x
expres
aplicar
esenci
incluye

Los
degene
quier o
tener c
siderar
sabe ta
tendrá
mente
cabeza
encabe
triple

Las columnas de una tabla de caracteres van encabezadas por los símbolos de las operaciones de simetría del grupo. Si hay varias operaciones del mismo tipo (estrictamente, de la misma clase), entonces se agrupan en una sola columna. Por ejemplo, en la tabla de caracteres de C_{3v} hay dos rotaciones ternarias respecto de un solo eje, como indica el encabezamiento $2C_3$.

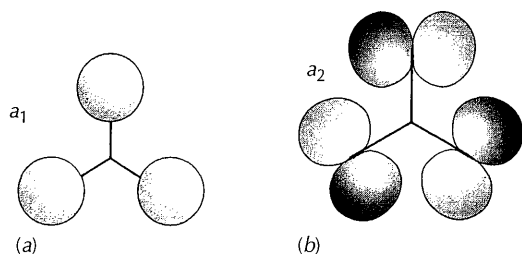


FIGURA 3.20 (a) Combinaciones de orbitales $1s$ utilizadas en la construcción de los orbitales a_1 del NH_3 . Un orbital molecular a_1 se forma por solapamiento de la combinación representada con los orbitales $N2s$ y $N2p_z$. Ninguno de los orbitales de valencia del nitrógeno tiene la simetría apropiada para formar un orbital a_2 . En el NH_3 no hay ninguna combinación del tipo A_2 , pero esta combinación de los orbitales $F2p$ del NF_3 contribuye a los orbitales a_2 .

Las filas, que resumen las simetrías características de los orbitales (y, como se verá, de otras entidades también) tienen los símbolos de los **tipos de simetría** (los análogos de σ y π). Estos tipos de simetría simbolizan las "representaciones irreducibles" del grupo, que (en un sentido formal que no vamos a considerar) son los tipos primitivos de simetría que pueden encontrarse en cualquier molécula que pertenezca al grupo dado. Por convenio, a los tipos de simetría se les asignan letras romanas mayúsculas (como A_1 y E), pero los orbitales a los que se aplican se designan con las correspondientes letras cursivas minúsculas (por ejemplo, un orbital cuyo tipo de simetría es A_1 se denomina orbital a_1). Obsérvese que hay que llevar cuidado en distinguir la operación identidad, E (en cursiva y encabezando la columna), del símbolo de simetría E (en redondo, símbolo de fila).

La identidad de los orbitales a los que se refiere una fila de caracteres se indica con las letras que se encuentran en la parte derecha de la tabla (por ejemplo, xy). Estas letras indican la variación angular de los orbitales. Así, xy representa el orbital d_{xy} . Un orbital s aparece de forma algo disfrazada, como $x^2 + y^2$ o alguna otra expresión semejante. La razón de esta notación es que las especies de simetría se aplican a otras entidades distintas de los orbitales, y las letras representan la forma esencial de todas las entidades de una simetría determinada. Los paréntesis que incluyen pares de funciones indican que se deben tratar juntas, como una pareja.

Los números de la columna encabezada por la operación identidad, E , dan la degeneración de los orbitales. Por ejemplo, en una molécula del grupo C_{3v} , cualquier orbital con símbolo de simetría a_1 o a_2 (fig. 3.20) debe ser no degenerado y tener carácter 1 en la columna encabezada por E . Recíprocamente, si se está considerando un orbital no degenerado de una molécula del grupo C_{3v} , entonces se sabe también que su tipo de simetría tiene que ser A_1 o A_2 , por lo que el orbital tendrá por símbolo a_1 o a_2 . De forma semejante, cualquier par de orbitales doblemente degenerados de C_{3v} debe tener por símbolo e y carácter 2 en la columna encabezada por E (fig. 3.21). Como no hay caracteres con el valor 3 en la columna encabezada por E , se sabe, por simple observación, que no puede haber orbitales triplemente degenerados en una molécula de simetría C_{3v} .

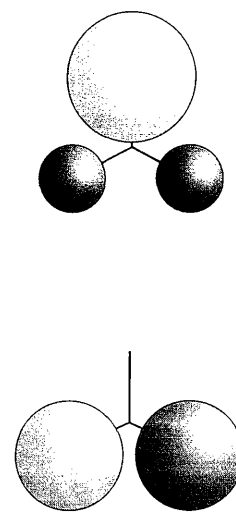


FIGURA 3.21 Combinaciones de orbitales $1s$ utilizadas en la formación de orbitales e del NH_3 . Se solapan con los orbitales p_x y p_y del átomo de nitrógeno.

Ejemplo 3.8

Utilización de la tabla de caracteres para conocer el orden de degeneración

¿Puede tener orbitales triplemente degenerados una molécula plana trigonal tal como BF₃?

Respuesta. Las moléculas planas trigonales pertenecen al grupo puntual D_{3h}. La tabla de caracteres de este grupo (apéndice 3) muestra que la degeneración máxima es 2, porque ningún carácter de la columna encabezada por E es mayor que 2. Por consiguiente, los orbitales no pueden ser triplemente degenerados.

Ejercicio E3.8. La molécula SF₆ es octaédrica. ¿Cuál es el máximo grado de degeneración posible de sus orbitales?

Un aspecto general relativo a la interpretación de las tablas de caracteres es el siguiente:

Los números que figuran en las tablas de caracteres en las filas denominadas A y B y en las columnas correspondientes a operaciones de simetría distintas de la identidad, E, indican el comportamiento de un orbital, o conjunto de orbitales, frente a las operaciones correspondientes.

La interpretación concreta es así:

Carácter	Significado
+1	el orbital queda inalterado
-1	el orbital cambia de signo
0	el orbital sufre un cambio más complicado

En consecuencia, se puede identificar el símbolo de simetría del orbital comparando las modificaciones que sufre al someterlo a las operaciones de simetría y comparando, entonces, los números +1 o -1 resultantes con los números de las de la tabla de caracteres del grupo puntual considerado.

Los caracteres de las filas de símbolos E o T (que se refieren a conjuntos de orbitales doble y triplemente degenerados, respectivamente) son la suma de los caracteres que representan el comportamiento de los orbitales individuales. Por ejemplo, si uno de los miembros del par doblemente degenerado E permanece inalterado en una operación de simetría, pero el otro cambia de signo, entonces el carácter de la tabla es $\chi = +1 - 1 = 0$. Vemos ahora por qué la primera columna nos da la degeneración; es la suma de tantas veces 1 como orbitales hay en el conjunto degenerado (porque cada uno de los orbitales permanece inalterado en la operación identidad), por lo que un orbital no degenerado da $\chi = +1$, un orbital doblemente degenerado da $\chi = +1 + 1 = +2$, y así sucesivamente.

Consideremos, como ejemplo, el orbital 2p_x del átomo de oxígeno de la molécula H₂O. Como esta molécula pertenece al grupo puntual C_{2v}, se sabe, por inspección de la tabla de caracteres correspondiente (apéndice 3), que los símbolos de los orbitales pueden ser A₁, A₂, B₁ y B₂. Se puede decidir qué símbolo le corresponde al orbital 2p_x observando que en la rotación de 180° (C₂) el orbital cambia de signo (fig. 3.22), por lo que deber ser B₁ o B₂, puesto que solamente estos tipos de simetría tienen carácter -1 en la operación C₂. El orbital 2p_x cambia también de

signo que cu mismo a la op Un ción φ po C_{3v} una ro teres s

Compa tipo de En el a identif con los

Iden

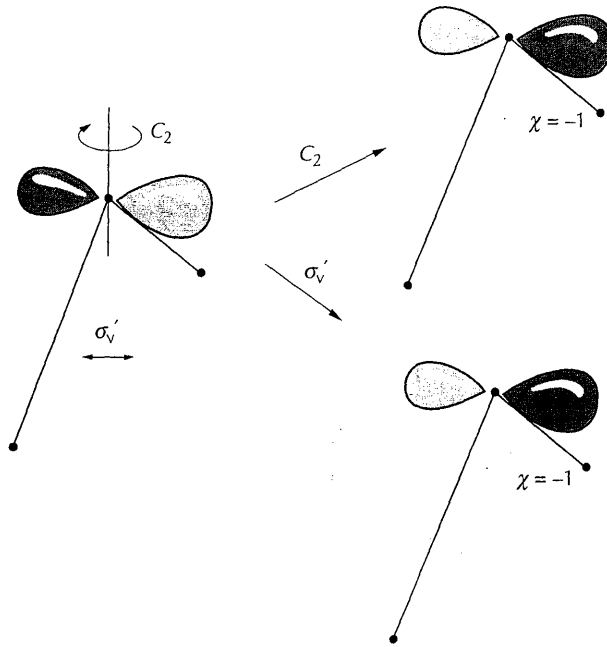


FIGURA 3.22 En una molécula C_{2v} tal como H_2O , el orbital $2p_x$ del átomo central cambia de signo en una rotación C_2 , lo que significa que es un orbital del tipo b . El que también cambie de signo en la reflexión σ_v' lo identifica como b_1 .

signo al ser sometido a la operación σ_v' , por lo que se identifica como B_1 . Veremos que cualquier orbital molecular formado a partir de este orbital atómico será, asimismo, un orbital b_1 . De forma semejante, el signo de $2p_y$ cambia al ser sometido a la operación C_2 , pero no a la operación σ_v' , por lo que contribuye a orbitales b_2 .

Un ejemplo algo más complicado es la clasificación de simetría de la combinación $\phi_1 = \phi(A) + \phi(B) + \phi(C)$ de los tres orbitales $1s$ de la molécula NH_3 del grupo C_{3v} (fig. 3.23). Como ϕ_1 es no degenerado, ha de ser A_1 o A_2 . No se modifica en una rotación C_3 ni en cualquiera de las reflexiones verticales, por lo que sus caracteres son

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

Comparando con la tabla de caracteres de C_{3v} (tabla 3.6), se observa que ϕ_1 es del tipo de simetría A_1 y, por tanto, contribuye a los orbitales moleculares a_1 de NH_3 . En el apéndice 4 se encuentra una extensa lista de orbitales, por lo que es sencillo identificar el tipo de simetría de una combinación de orbitales con sólo comparar con los diagramas dados allí.

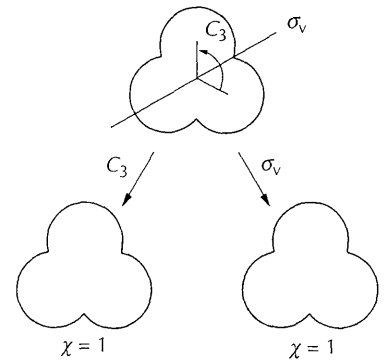


FIGURA 3.23 La combinación $\phi_1 = \phi(A) + \phi(B) + \phi(C)$ de los tres orbitales $1s$ de la molécula NH_3 (C_{3v}) no se modifica en la rotación C_3 ni en cualquiera de las reflexiones verticales.

Ejemplo 3.9

Identificación del tipo de simetría de los orbitales

Identificar el tipo de simetría del orbital

$$\psi = \phi + \phi'$$

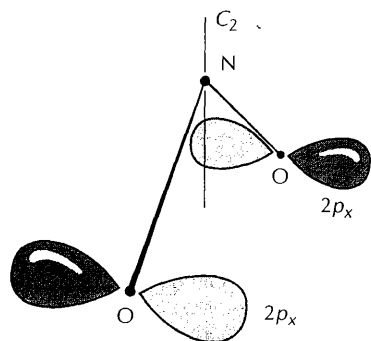


FIGURA 3.24 Combinación de los orbitales $O2p_x$ correspondiente al ejemplo 3.9.

de la molécula NO_2 , de simetría C_{2v} , donde ϕ es un orbital $2p_x$ de un átomo de oxígeno y ϕ' es un orbital $2p_x$ del otro átomo.

Respuesta. La combinación se ha representado en la fig. 3.24. En la rotación C_2 , ψ se transforma en sí misma, lo que significa que su carácter es +1. En la reflexión σ_v , cambian los signos de ambos orbitales, es decir, $\psi \rightarrow -\psi$, por lo que el carácter es -1. La operación σ_v cambia también el signo de ψ' , y el carácter es también -1. Por tanto, los caracteres son

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	-1	-1

Estos valores corresponden a los caracteres del tipo de simetría A_2 , así que ψ puede contribuir a un orbital a_2 .

Ejercicio E3.9. Identificar el tipo de simetría de la combinación $\phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(C) - \phi_{1s}(D)$ en una disposición plana cuadrada de átomos H.

Construcción de orbitales moleculares a partir de orbitales adaptados a la simetría

Ya se ha visto una ilustración de la importante conclusión deducida de la teoría de grupos:

Los orbitales moleculares se construyen a partir de combinaciones lineales adaptadas a la simetría de orbitales atómicos del mismo tipo de simetría.

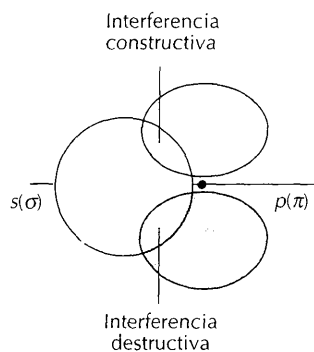


FIGURA 3.25 Un orbital s (de simetría σ) tiene solapamiento neto nulo con un orbital p (de simetría π), porque la interferencia constructiva entre las partes que tienen el mismo signo es equivalente, exactamente, a la interferencia destructiva.

Así, en una molécula lineal con el eje z como eje internuclear, los orbitales s y un orbital p_z tienen simetría σ , por lo que se pueden combinar para formar orbitales moleculares. Por otra parte, el orbital s y los orbitales p_x tienen simetrías diferentes (σ y π , respectivamente) y, por ello, no pueden contribuir al mismo orbital molecular (fig. 3.25). Se observa en la ilustración que la contribución de la región de interferencia constructiva queda cancelada por la contribución de la región de interferencia destructiva.

Se puede ilustrar un razonamiento análogo para una molécula lineal considerando de nuevo la molécula NH_3 . Acabamos de ver que en el NH_3 la combinación ϕ_1 tiene simetría A_1 (apéndice 4). Los orbitales $N2s$ y $N2p_z$ tienen también los mismos caracteres, como lo indica explícitamente la parte derecha de la tabla de caracteres de C_{3v} , por lo que estos orbitales atómicos poseen también simetría A_1 . Al tener la misma simetría que la combinación ϕ_1 adaptada a la simetría, pueden contribuir a los orbitales moleculares a_1 . Los tres orbitales moleculares resultantes tienen la forma

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{2s}(N) + c_2\phi_{2p_z}(N) + c_3\{\phi(A) + \phi(B) + \phi(C)\}$$

Sólo son posibles tres de esas combinaciones lineales (porque la combinación de los átomos H $\phi(A) + \phi(B) + \phi(C)$ cuenta como un solo orbital), y se las designa con los símbolos $1a_1$, $2a_1$ y $3a_1$, en orden de energía creciente (en el orden en el que aumentan los nodos internucleares).

Se ha visto (y se puede corroborar consultando el apéndice 4) que las combinaciones adaptadas a la simetría ϕ_2 y ϕ_3 tienen simetría E en C_{3v} . La tabla de ca-

ract
se p
mei
con
zan

El p

I
a
c
r
h
t
d
c

E
h

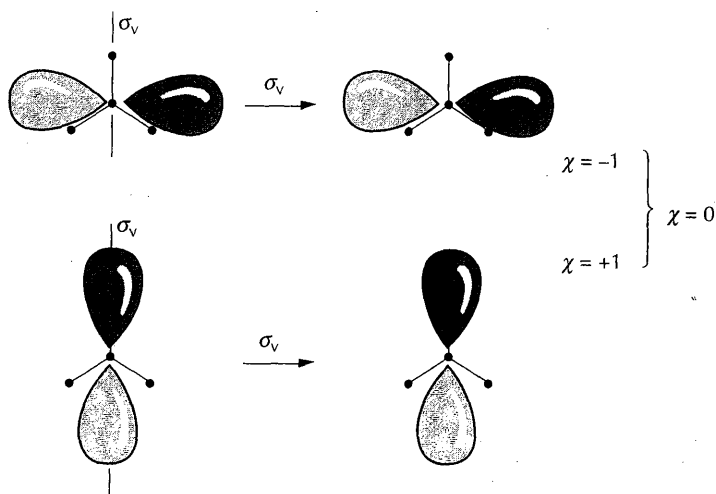


FIGURA 3.26 El orbital $N2p_x$ del NH_3 cambia de signo en la reflexión σ_v , pero el orbital $N2p_y$ no se modifica. Por ello, este par degenerado tiene carácter 0 en esta operación. El plano del papel es el plano xy .

racteres muestra que se cumple lo mismo para los orbitales $N2p_x$ y $N2p_y$, lo que se puede confirmar observando que los dos orbitales $2p$ se comportan, conjuntamente, exactamente igual que ϕ_1 y ϕ_2 (fig. 3.26). Se deduce que ϕ_2 y ϕ_3 pueden combinarse con estos dos orbitales $2p$ para formar orbitales moleculares e enlazantes y antienlazantes, doblemente degenerados. Estos orbitales tienen la forma

$$\psi_e = \{c_1\phi_{2p_z}(N) + c_2\phi_2, c_3\phi_{2p_x}(N) + c_4\phi_3\}$$

El par enlazante es $1e$ y el par antienlazante tiene por símbolo $2e$.

Ejemplo 3.10

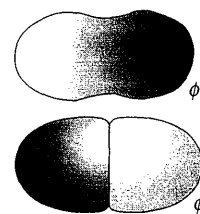
Identificación de combinaciones lineales adaptadas a la simetría

Los orbitales H1s del H_2O (grupo puntual C_{2v}) forman dos combinaciones lineales adaptadas a la simetría, $\phi_+ = \phi(1) + \phi(2)$ y $\phi_- = \phi(1) - \phi(2)$ (21). ¿Qué símbolos de simetría les corresponden? ¿Con qué orbitales del oxígeno se solaparán para formar orbitales moleculares?

Respuesta. En la operación C_2 , ϕ_+ no cambia de signo pero sí cambia ϕ_- ; sus caracteres son +1 y -1, respectivamente. En las reflexiones no cambia el signo de ϕ_+ , y el de ϕ_- cambia en σ_v , por lo que su carácter es -1 en esta operación. Por tanto, los caracteres son

	E	C_2	σ_v	σ'_v
ϕ_+	1	1	1	1
ϕ_-	1	-1	-1	1

Esta tabla indica que los tipos de simetría son A_1 y B_2 , respectivamente. Se podía haber obtenido la misma conclusión, de forma más directa, comparando con el



21

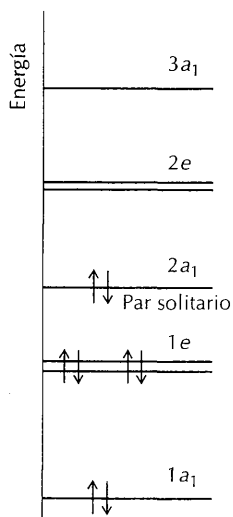


FIGURA 3.27 Diagrama esquemático de niveles de energía de los orbitales moleculares del NH₃, con indicación de la configuración electrónica del estado fundamental.

apéndice 4. En consonancia con la parte derecha de la tabla de caracteres, los orbitales O_{2s} y O_{2p_z} tienen también simetría A₁ y O_{2p_y} tiene simetría B₂. Por tanto, las combinaciones lineales que se pueden formar son

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{2s}(\text{O}) + c_2\phi_{2p_z}(\text{O}) + c_3\phi_+$$

$$\psi_{b_2} = c_4\phi_{2p_y}(\text{O}) + c_5\phi_-$$

Los orbitales a₁ pueden ser de carácter enlazante, intermedio y antienlazante, dependiendo de los signos relativos de los tres coeficientes. De forma semejante, dependiendo de los signos relativos de los dos coeficientes, uno de los orbitales b₂ es enlazante y el otro antienlazante.

Ejercicio E3.10. ¿Cuál es el símbolo de la combinación lineal adaptada a la simetría $\phi = \phi(A) + \phi(B) + \phi(C) + \phi(D)$ en CH₄, donde $\phi(J)$ es un orbital 1s de átomo de hidrógeno J?

El análisis de la simetría no puede decir nada acerca de las energías de los orbitales, excepción hecha de la identificación de sus degeneraciones. Para calcular las energías es necesario recurrir a la mecánica cuántica y para valorarlas experimentalmente hay que utilizar técnicas tales como la espectroscopia fotoelectrónica. En casos simples, sin embargo, se pueden utilizar las reglas generales establecidas en las secciones 2.7 y 3.3 para tener una idea de las energías relativas de los orbitales. Por ejemplo, en el NH₃, el orbital 1a₁, que está compuesto del orbital N2s de baja energía, quedará con la energía más baja, y su pareja antienlazante 3a₁ quedará, probablemente, con la energía más alta. El orbital enlazante e es el siguiente al 1a₁, y le seguirá el orbital 2a₁, que es, en gran medida, no enlazante. Este análisis conduce al esquema de niveles de energía que se ha representado en la fig. 3.27.

El procedimiento general de construcción de esquemas cualitativos de orbitales moleculares de una molécula razonablemente sencilla puede resumirse de la forma siguiente:

1. Asignar un grupo puntual a la molécula.
2. Buscar las formas de las combinaciones lineales adaptadas a la simetría (CLAS) en el apéndice 4).
3. Ordenar las CLAS de cada uno de los fragmentos moleculares según su energía creciente, observando primero si derivan de orbitales s, p o d (colocándolos en el orden $s < p < d$), y después el número de nodos internucleares.
4. Combinar CLAS del mismo tipo de simetría de los dos fragmentos, y a partir de N CLAS formar N orbitales moleculares.
5. Hacer una estimación de las energías relativas de los orbitales moleculares basándose en consideraciones de los solapamientos y energías relativas de los orbitales originales, y representar los niveles en un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares (y si se desea, indicar el origen de los orbitales).

SIMETRÍAS DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES

Las vibraciones moleculares son pequeñas distorsiones periódicas de las geometrías de equilibrio de las moléculas. Su excitación por la radiación infrarroja es la

base de las espectroscopia infrarroja (IR) y Raman. La interpretación de los espectros IR y Raman se simplifica mucho teniendo en cuenta la simetría de las moléculas, por lo que en esta sección vamos a considerar algunos de los argumentos que suelen utilizarse.

3.7 Vibraciones de las moléculas: modos de vibración

Haremos, en primer lugar, una revisión de los principios generales de las vibraciones moleculares desde la óptica de la teoría cuántica.

Niveles de energía vibracionales

La energía de una vibración molecular está cuantizada, por lo que una molécula en vibración puede tener solamente ciertas energías. Se puede comparar un enlace de una molécula con un muelle; el alargamiento del muelle una longitud x origina una fuerza recuperadora. Para pequeños desplazamientos de la posición de equilibrio, la fuerza recuperadora del muelle, F , es proporcional al desplazamiento, pudiéndose escribir

$$F = -kx$$

La constante de proporcionalidad, k , se denomina **constante de fuerza** del enlace: cuanto más rígido sea el enlace, mayor será la constante de fuerza. Una partícula que experimente este tipo de fuerza recuperadora recibe el nombre de **oscilador armónico**. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico de masa m indican que las energías permitidas son

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

En la fig. 3.28 se han ilustrado estos niveles de energía. La cantidad ω es

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

y tiene las dimensiones de una frecuencia. Obsérvese que la frecuencia ω es grande cuando lo es también la constante de fuerza (enlace rígido) y la masa del oscilador es pequeña (solamente si en la vibración molecular se desplazan átomos ligeros). La masa m que debería utilizarse en la expresión de ω es la **masa efectiva** de la molécula que vibra; en una molécula diatómica constituida por átomos de masas m_A y m_B , dicha masa es

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Esta expresión es admisible, pues si un átomo es muy pesado (en el sentido de que $m_A \gg m_B$, por lo que $m \approx m_B$), entonces es solamente el otro átomo el que se mueve apreciablemente durante la vibración, y los niveles de energía vibracionales quedan determinados, en gran parte, por la masa del átomo más ligero.

Hay que hacer notar dos aspectos importantes de los niveles de energía de un oscilador armónico. Uno es que hay una energía de punto cero, o energía del nivel con $v = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

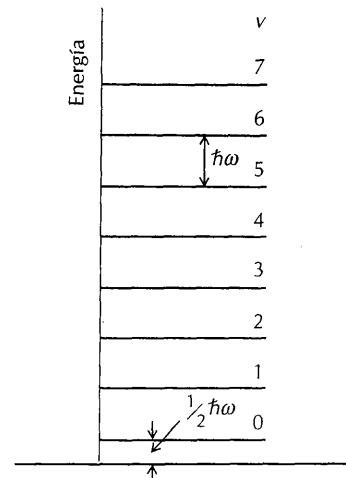


FIGURA 3.28 Niveles de energía de un oscilador armónico. Obsérvese que todos los niveles están igualmente espaciados, y que la energía del punto cero es la mitad de la distancia entre niveles consecutivos. El espaciado aumenta al aumentar la constante de fuerza (rigidez) del enlace y disminuir la masa efectiva de la molécula.

Esta energía mínima, inamovible, es grande si el enlace es rígido (k grande) y las masas de los átomos que vibran son pequeñas (m pequeña). El segundo aspecto es que la separación de dos niveles contiguos (por ejemplo, la separación de los niveles con $v = 0$ y $v = 1$) es

$$\Delta E = \hbar \omega$$

Como en la energía del punto cero, esta separación es grande si el enlace es rígido y las masas de los átomos que vibran son pequeñas. Las energías de las transiciones vibracionales suelen expresarse en números de ondas, $\tilde{\nu}$, teniendo en cuenta que $\Delta E = hc \tilde{\nu}$; se deduce entonces de la ecuación anterior que

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

Los valores típicos de $\tilde{\nu}$ se encuentra en el intervalo 200–3500 cm^{-1} y las transiciones correspondientes caen en la región infrarroja del espectro electromagnético. La tabla 3.7 muestra algunos valores típicos de números de ondas de moléculas diatómicas y las constantes de fuerza deducidas de ellos.

TABLA 3.7 Números de ondas vibracionales y constantes de fuerza de moléculas diatómicas

Molécula	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$k/(\text{N m}^{-1})$
HCl	2885	$4,8 \times 10^2$
Cl ₂	557	$3,2 \times 10^2$
Br ₂	321	$2,4 \times 10^2$
CO	2143	$1,9 \times 10^4$
NO	1876	$1,6 \times 10^4$

Modos normales de vibración

Las vibraciones de las moléculas poliatómicas presentan un problema mucho más complejo que las de las moléculas diatómicas. Una molécula diatómica puede vibrar solamente de una forma (su modo de tensión), mientras que una molécula poliatómica puede vibrar de muchas formas.

El número de modos vibracionales independientes de una molécula poliatómica de N átomos se calcula reconociendo que el movimiento de cada uno de los átomos se puede describir en función de sus desplazamientos según tres direcciones perpendiculares del espacio. Se deduce que el movimiento complejo de los N átomos de una molécula poliatómica se puede expresar en términos de $3N$ desplazamientos. Tres combinaciones de estos desplazamientos producen un movimiento de la molécula entera en el espacio y corresponden a traslaciones de su centro de masas (fig. 3.29). Si la molécula no es lineal, se necesitan otras tres combinaciones de los desplazamientos para determinar la rotación de la molécula entera respecto a su centro de masas. Por tanto, quedan $3N - 6$ combinaciones de desplazamientos que dejan inalterados el centro de masas y la orientación de la molécula: son las distorsiones de la molécula. Las moléculas lineales son un caso especial, porque no hay ninguna rotación respecto al eje de la molécula; solamente dos combinaciones de desplazamientos corresponden a un cambio de la orientación de la molécula, por lo que hay $3N - 5$ modos de vibración. En resumen:

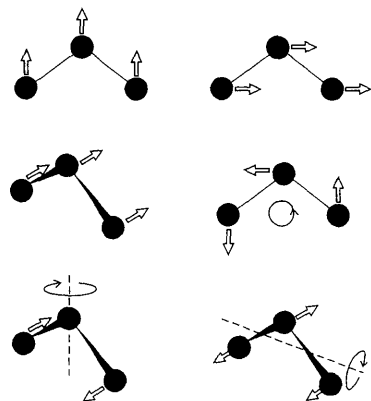


FIGURA 3.29 Ilustración del procedimiento de recuento de los desplazamientos de los átomos de una molécula no lineal. Hay, en total, nueve desplazamientos atómicos. Como se observa en la representación, tres combinaciones de los desplazamientos corresponden a la traslación de la molécula en el espacio y otras tres corresponden a rotaciones. Por tanto, tres combinaciones (las representadas en la fig. 3.30) corresponden a vibraciones de la molécula que dejan inalterados su centro de masas y orientación.

Una molécula no lineal que consta de N átomos posee $3N - 6$ modos de vibración; si es lineal, los modos vibracionales son $3N - 5$.

Así, la molécula triatómica lineal CO₂ tiene cuatro modos de vibración ($3 \times 3 - 5 = 4$), la molécula triatómica angular H₂O tiene tres modos ($3 \times 3 - 6 = 3$) y la molécula octaédrica SF₆ tiene quince ($3 \times 7 - 6 = 15$).

Los $3N - 6$ modos de vibración de una molécula no lineal (y los $3N - 5$ modos de una molécula lineal) pueden describirse de varias formas. Una de las descripciones más útiles consiste en identificar los **modos normales** de la molécula combinando argumentos de simetría con cálculos basados en las constantes de fuerza de los enlaces. Los modos normales de una molécula son movimientos colectivos

determinados de los átomos que son independientes entre sí (siempre que el movimiento sea armónico), en el sentido de que si se excita alguno de ellos, no se estimula el movimiento de otro modo normal. En la fig. 3.30 se han representado los tres modos vibracionales independientes de la molécula triatómica angular H_2O . Cada diagrama de la ilustración representa el extremo límite de la vibración (en términos clásicos, el punto de retorno). En esta clase de diagramas, se muestran solamente las direcciones relativas de los desplazamientos en una fase de la vibración, pero no los desplazamientos correspondientes cuando los átomos regresan a sus posiciones originales. Cada modo tiene su frecuencia característica propia, como se muestra en la ilustración mediante los correspondientes números de ondas para la molécula H_2O .

Aunque los modos normales son movimientos *colectivos* de todos los átomos de la molécula, en muchos casos es posible identificar la vibración como fundamentalmente de tensión de enlaces o fundamentalmente de deformación de enlaces. Por ejemplo, dos de las vibraciones representadas en la fig. 3.30 (ν_1 y ν_3) tienen números de onda semejantes, porque los dos modos son principalmente de tensión de los enlace O—H. Siempre que se pueda identificar que una vibración es fundamentalmente de un tipo de desplazamiento (de tensión o deformación), resulta útil referirse a ella como a un tipo particular de vibración. Por ejemplo, se puede hablar de la región de tensión O—H del espectro, de la región de tensión CO o de la región de deformación H—O—H.

La tabla 3.8 muestra algunos números de ondas característicos de absorciones IR de las moléculas inorgánicas. Estos números de ondas característicos se denominan **números de ondas de grupo** (o más coloquialmente, "frecuencias de grupo"). Su observación en un espectro es de gran ayuda para el reconocimiento de la presencia de grupos de átomos en una molécula y para su identificación completa.

3.8 Consideraciones sobre la simetría

Veamos ahora cómo la simetría de una molécula puede ayudarnos a analizar los espectros IR y Raman. Es conveniente considerar dos aspectos de la simetría. Uno es la información que se puede obtener del (o acerca del) grupo puntual al que pertenece la molécula. El otro es la información adicional que procede del conocimiento de la simetría de los modos normales.

Los principios generales de las espectroscopias IR y Raman se exponen en el cuadro 3.2. Para los fines que nos hemos propuesto aquí, es preciso advertir que la absorción de radiación infrarroja puede producirse cuando una vibración lleva consigo un cambio del momento dipolar eléctrico de la molécula. De forma semejante, se puede producir una transición Raman cuando la polarizabilidad de la molécula cambia durante la vibración. Las vibraciones que pueden contribuir a los espectros IR y Raman se denominan **activas en el infrarrojo** o **activas en Raman**, respectivamente. Aquellas vibraciones que no pueden contribuir a un espectro se catalogan como **inactivas**.

Cuadro 3.2.

Espectroscopias infrarroja y Raman

Las espectroscopias infrarroja (IR) y Raman se utilizan fundamentalmente para determinar las energías de las transiciones entre los niveles energéticos vibracionales

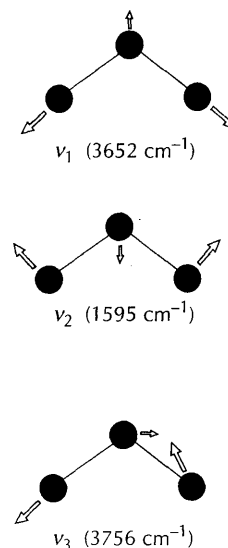


FIGURA 3.30 Los tres modos normales del H_2O y sus números de ondas.

TABLA 3.8 Números de ondas de grupos atómicos importantes que se suelen encontrar en las moléculas inorgánicas

Grupo	Número de ondas/cm ⁻¹
CN terminal	2200-2000
CO terminal	2150-1850
CO puente	1850-1700
MH terminal de hidruros de elementos <i>d</i>	1950-1750
Superoxo, OO	1200-1100
Peroxo, OO	920-750
MX en haluros metálicos de elementos <i>d</i> (X=Cl, Br, I)	450-150
Enlaces metal-metal	250-150*

* Las vibraciones metal-metal se pueden encontrar a números de ondas mucho menores si los átomos metálicos son pesados y los enlaces son débiles.

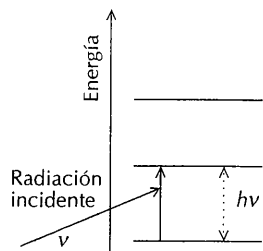


FIGURA C3.3

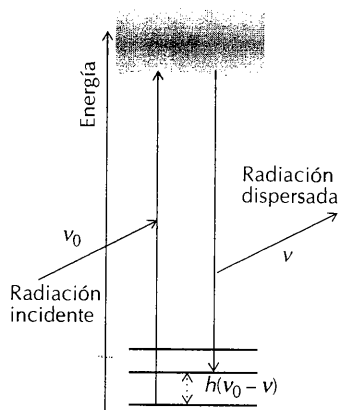


FIGURA C3.4

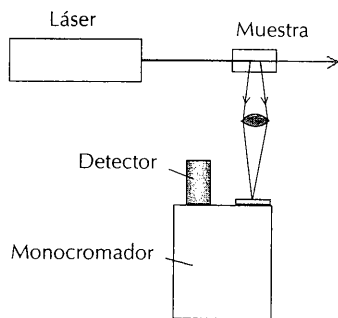


FIGURA C3.5

de las moléculas y sólidos. Aunque ambas determinan las frecuencias vibracionales de los átomos en las moléculas y sólidos, los principios en los que se basan la detección IR y Raman son muy diferentes.

En un proceso de absorción IR (fig. C3.3), se absorbe completamente un fotón de radiación infrarroja y la molécula o sólido se promociona a un estado energético vibracional más alto. Para que se produzca la absorción, la energía del fotón debe ser igual a la separación energética de los estados vibracionales de la molécula o del sólido. Sin embargo, un espectrómetro Raman utiliza generalmente luz visible. La energía de un fotón de luz visible es mucho mayor que las transiciones vibracionales fundamentales de las moléculas o sólidos, por lo que no se absorben fotones visibles. En su lugar, sufren un proceso de dispersión en el que el fotón cede algo de su energía. La pérdida de energía del fotón corresponde a la energía de una transición vibracional de la molécula. Como resultado de la pérdida parcial de su energía, el fotón visible disperso se desplaza a frecuencia inferior (fig. C3.4).

Los espectrómetros de infrarrojo de transformada de Fourier (IRTF) son muy utilizados actualmente, debido a su alta sensibilidad y a su capacidad para el manejo de datos digitales. Tales espectrómetros hacen uso de los efectos de interferencia entre dos rayos procedentes de una fuente de banda ancha, y detectan un interferograma, que es una señal recogida en el detector que oscila con el tiempo. La técnica matemática de la transformación de Fourier convierte el interferograma en una función de frecuencia. Para la determinación espectroscópica, se hace pasar radiación infrarroja por una muestra líquida, gaseosa o sólida. Las muestras sólidas suelen prepararse en forma de suspensiones finamente divididas en un aceite o en pastillas de bromuro potásico prensado. El espectro producido por un espectrómetro infrarrojo se suele registrar como la representación del tanto por ciento de transmitancia frente al número de ondas.

En un espectrómetro Raman, se hace pasar por la muestra una radiación láser monocromática de frecuencia ν_0 (fig. C3.5). La luz dispersada de frecuencia ν se recoge desde una dirección perpendicular al haz láser incidente y se dirige al monocromador. Este realiza un barrido de frecuencias, desde las próximas a la frecuencia del láser incidente hasta frecuencias inferiores. La diferencia entre las frecuencias de la luz dispersada e incidente es igual a la frecuencia de una transición vibracional de la muestra.

El efecto Raman es tan débil que sólo un fotón de cada 10^{12} fotones incidentes es dispersado con un desplazamiento Raman. Sin embargo, la existencia de poderosos láseres visibles y detectores fotomultiplicadores de luz visible muy eficientes hacen que la técnica sea bastante práctica.

La técnica Raman es generalmente más pesada y costosa que la espectroscopia IR, pero el químico se toma la molestia de recoger datos de Raman por muchas razones, entre ellas las siguientes:

1. La combinación de datos de IR y Raman es más concluyente en la identificación de las simetrías de moléculas simples que los de cada técnica por separado.
2. La luz Raman desplazada está polarizada, siendo esta información adicional valiosa para identificar la simetría de las vibraciones moleculares.
3. La espectroscopia Raman aplicada a disoluciones acuosas y a monocristales da resultados más valiosos que la espectroscopia IR.

[Referencias: E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin y S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry*, Blackwell, Oxford (1991), capítulo 5; K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York (1986).]

Infor

Es fá
un ca
son a
lisis
duce
activ
si un
exclu

Si ur
neam

(Por s
centro
Pa
cula t
fig. 3.
vimie
de tei
queda
man (c
carbo
oxíge
vibra
CO₂ t
no pu
viació
Se dec
bién i

El r
en c

Res
sión
tan

Ejer
bién

Inform

Hasta
modo
tanto,

Información deducida del grupo puntual: la regla de exclusión

Es fácil ver, intuitivamente, que los tres desplazamientos de la fig. 3.30 producen un cambio del momento dipolar molecular del H₂O, y, por tanto, los tres modos son activos en IR. Es más difícil ver si un modo es activo en Raman, pero el análisis de la simetría indica si una distorsión determinada de una molécula se traduce en un cambio de la polarizabilidad. De hecho, los tres modos del H₂O son activos en Raman y en IR. Las dificultades que pueden surgir a la hora de decidir si un modo es o no activo pueden ser superadas, en parte, mediante la **regla de exclusión**, que, en ocasiones, es muy útil:

Si una molécula posee centro de inversión, entonces ninguno de sus modos puede ser simultáneamente activo en IR y en Raman.

(Por supuesto que un modo puede ser inactivo en ambos). La molécula H₂O no tiene centro de inversión, por lo que los tres modos pueden ser activos en IR y en Raman.

Para ilustrar la utilidad de la regla de exclusión, consideremos el CO₂, molécula triatómica lineal, cuyo átomo de carbono está en el centro de inversión. En la fig. 3.31 se han representado sus cuatro modos normales. Uno de ellos es un movimiento de tensión simétrica de los dos átomos de oxígeno, que recibe el nombre de **tensión simétrica**. En este modo de vibración, el momento dipolar eléctrico queda inalterado y es nulo, por lo que es inactivo en IR y puede ser activo en Raman (y, de hecho, lo es). En otro modo, el de **tensión antisimétrica**, el átomo de carbono se mueve en sentido opuesto a los desplazamientos de los dos átomos de oxígeno. En consecuencia, el momento dipolar eléctrico cambia en el curso de la vibración desde su valor nulo inicial, y el modo es activo en IR. Como la molécula CO₂ tiene centro de inversión, de la regla de exclusión se deduce que este modo no puede ser activo en Raman. Los dos **modos de deformación** originan una desviación del momento dipolar, inicialmente nulo, y, por tanto, son activos en IR. Se deduce de la regla de exclusión que los dos modos de deformación son también inactivos en Raman.

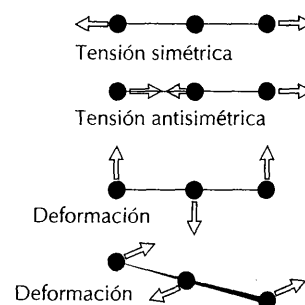


FIGURA 3.31 Los cuatro modos normales del CO₂. Los dos modos de deformación tienen la misma frecuencia. La tensión simétrica no modifica el momento dipolar eléctrico (es cero), pero la tensión antisimétrica y los modos de deformación sí lo modifican.

Ejemplo 3.11

Utilización de la regla de exclusión

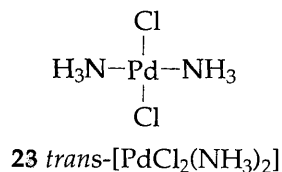
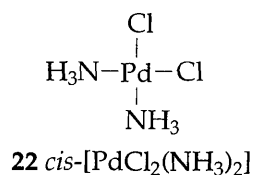
El modo de "respiración" simétrico del SF₆ es activo en Raman. ¿Se puede detectar en el espectro IR?

Respuesta. La molécula pertenece al grupo puntual O_h y tiene un centro de inversión (en el átomo de azufre). Por tanto, se puede aplicar la regla de exclusión, resultando que el modo de "respiración" activo en Raman no puede ser activo en IR.

Ejercicio E3.11. El modo de deformación del N₂O es activo en IR. ¿Puede ser también activo en Raman?

Información deducida de las simetrías de los modos normales

Hasta ahora, se ha comentado que, con frecuencia, es intuitivamente obvio si un modo vibracional origina una variación del momento dipolar eléctrico y es, por tanto, activo en IR. Cuando la intuición no resulta fiable (quizás porque la molé-



cula es compleja o es difícil visualizar el modo de vibración), se puede realizar, en su lugar, un análisis de la simetría. Ilustraremos el procedimiento considerando las dos especies plano-cuadradas (22) y (23).¹ El isómero *cis* tiene simetría C_{2v} , mientras que el isómero *trans* es D_{2h} . Ambas especies dan bandas en la región de tensión Pd—Cl de entre 200 y 400 cm^{-1} . Por la regla de exclusión se sabe inmediatamente que los dos modos del isómero *trans* no pueden ser ambos activos en IR y Raman. Sin embargo, para decidir qué modos son activos en IR y cuáles lo son en Raman, se pueden considerar los caracteres de los modos mismos.

Las tensiones simétrica y antisimétrica del grupo Pd—Cl se han representado en la fig. 3.23, donde el grupo NH_3 se ha tratado como una masa individual. Para poder tomar una decisión sobre la actividad de los modos es necesario clasificarlos de acuerdo con sus tipos de simetría en los grupos puntuales a los que pertenecen. El procedimiento es semejante al análisis de la simetría de los orbitales moleculares por el método de las CLAS.²

El grupo C_{2v} tiene las operaciones E , C_2 , σ_v y σ_v' . Consideremos la tensión simétrica del isómero *cis* de símbolo A_1 en la fig. 3.32. El aspecto a tener en cuenta es que el resultado de aplicar cada operación de simetría del grupo deja aparentemente inalterados los vectores desplazamiento representantes de la vibración. Por ejemplo, la rotación binaria intercambia dos vectores desplazamiento equivalentes. Se deduce que el carácter de cada operación es +1:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	1	1	1	1

Comparando con la tabla de caracteres de C_{2v} , se obtiene que la especie de simetría de este modo es A_1 . Consideremos, a continuación, el modo antisimétrico. La identidad, E , deja inalterados los vectores desplazamiento, y lo mismo es válido para σ_v' , que se encuentra en el plano que contiene los dos átomos de cloro. Sin embargo, C_2 y σ_v intercambian los dos vectores desplazamiento de sentidos opuestos, de tal forma que el desplazamiento global es -1 vez él mismo:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	1	-1	-1	1

Al comparar este conjunto de caracteres con los de la tabla de C_{2v} , se identifica el tipo de simetría de este modo como B_2 . Realizando un análisis semejante con el isómero *trans*, pero utilizando el grupo D_{2h} , se obtiene como resultado que a los modos de tensión simétrica y antisimétrica Pt—Cl les corresponden los símbolos A_g y B_{2u} , respectivamente.

Ejemplo 3.12

Identificación de la simetría de los desplazamientos vibracionales

El isómero *trans* de la fig. 3.32 tiene simetría D_{2h} . Comprobar que la tensión antisimétrica tiene simetría del tipo B_{2u} .

¹ Los análogos de platino de estas especies (y la distinción entre ellos) tienen un considerable significado social y práctico, porque el isómero *cis* de Pt se utiliza como agente quimioterapéutico frente a ciertos tipos de cáncer, mientras que el isómero *trans* de Pt es terapéuticamente inactivo.

² Un tratamiento valioso de las analogías entre orbitales moleculares y modos normales adaptados a la simetría se encuentra en J. G. Verkade, *J. Chem. Educ.*, 64, 411 (1987).

Re. (zx) mi tid. Cor tría Eje Ag.

Para lécula ha

Un modo del vector

Para usa tienen la recha de nes A_1 y respectivo ser activa

Para s

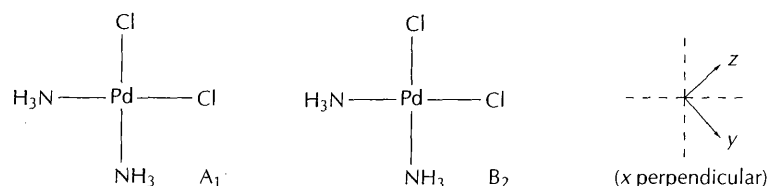
Un modo nentes de

Respuesta. Las operaciones de D_{2h} son $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), i, \sigma(xy), \sigma(yz)$ y $\sigma(zx)$. De éstas, $E, C_2(y), \sigma(xy)$ y $\sigma(yz)$ dejan inalterados los vectores desplazamiento, por lo que sus caracteres son +1. Las restantes operaciones cambian los sentidos de los vectores, dando así caracteres -1:

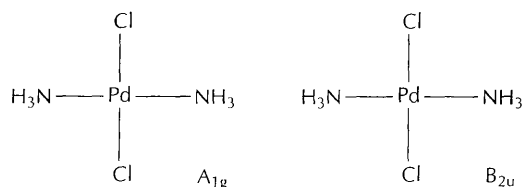
χ	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(zx)$
	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1

Comparando estos caracteres con los de la tabla de D_{2h} , resulta que el tipo de simetría es B_{2u} .

Ejercicio E3.12. Confirmar que el modo simétrico del isómero *trans* es de simetría A_g .



(a) *cis*



(b) *trans*

FIGURA 3.32 Algunos de los modos de tensión Pd—Cl del complejo plano-cuadrado $[PdCl_2(NH_3)_2]$. No se ha representado el movimiento del átomo de Pd (que conserva el centro de masas de la molécula).

Para saber si una vibración produce un cambio del momento dipolar de la molécula hay que considerar la simetría del vector dipolo:

Un modo vibracional es activo en IR si tiene la misma simetría que alguna de las componentes del vector dipolo eléctrico.

Para usar esta regla es necesario conocer que las componentes del vector dipolo tienen la misma simetría que las coordenadas x, y y z que aparecen en la parte derecha de la tabla de caracteres. Por ejemplo, en C_{2v} , z es A_1 e y es B_2 . Las vibraciones A_1 y B_2 de C_{2v} son, por tanto, activas en IR. En D_{2h} , x, y y z son B_{3u}, B_{2u} y B_{1u} , respectivamente, por lo que solamente la vibración B_{2u} del isómero *trans* puede ser activa en IR.

Para saber si un modo es activo en Raman, se utiliza una regla semejante:

Un modo vibracional es activo en Raman si tiene la misma simetría que alguna de las componentes de la polarizabilidad molecular.

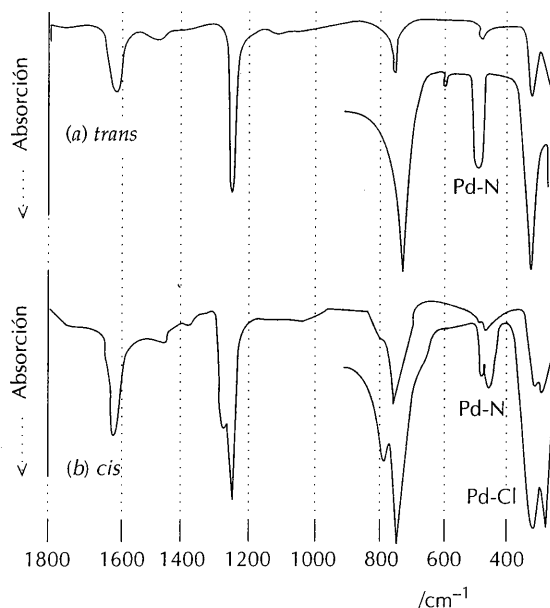


FIGURA 3.33 Espectros IR de *cis*- y *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂]. (R. Layton, D. W. Sink y J. R. Durig. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1965 (1966).)

La utilización de esta regla requiere conocer que las componentes de la polarizabilidad tienen la misma simetría que las funciones x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz . Las especies de simetría de estos productos se pueden encontrar también observando la parte derecha de la tabla de caracteres del grupo. Se deduce que en el grupo C_{2v} los modos de simetría A_1 , A_2 , B_1 y B_2 son activos en Raman. Por otra parte, en D_{2h} solamente A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} son activos en Raman. La distinción experimental entre los isómeros *cis* y *trans* se hace ahora evidente. En la región de tensión Pd—Cl, el isómero *cis* (C_{2v}) tendrá dos bandas en los espectros IR y Raman. Por el contrario, el isómero *trans* (D_{2h}) tendrá una banda a una frecuencia diferente en cada espectro. En la fig. 3.33 se han representado los espectros IR de los dos isómeros.

Asignación de la simetría molecular a partir de los espectros vibracionales

Una aplicación importante de los espectros vibracionales es la identificación de la simetría molecular y, por tanto, de la geometría molecular. Un ejemplo particularmente importante es el de los carbonilos metálicos, compuestos en los que moléculas CO están enlazadas a un átomo metálico. Los espectros vibracionales son especialmente útiles porque la tensión de CO es responsable de las intensas absorciones características que aparecen en la región 1850–2100 cm^{-1} .

El primer carbonilo metálico que se caracterizó fue el $Ni(CO)_4$. En la fig. 3.34 se ha representado esta molécula tetraédrica (T_d) con los vectores que representan las vibraciones de tensión de los cuatro grupos CO. Como hay cuatro grupos CO, los modos vibracionales de la molécula originados por los movimientos de tensión de los grupos CO serán cuatro combinaciones de los cuatro vectores desplazamiento.

Como se ha sugerido antes, el problema de reconocer las combinaciones lineales apropiadas es semejante al problema de hallar las CLAS de orbitales atómicos en la construcción de orbitales moleculares. El apéndice 4 muestra que cuatro or-

bitales
análog
3.34.

Co
del tip
e inact
man c
secuer
Rama

Cor
cior
el g

Resj
de c
aná
fase
resu

Ejer
moc

¹ En la ta

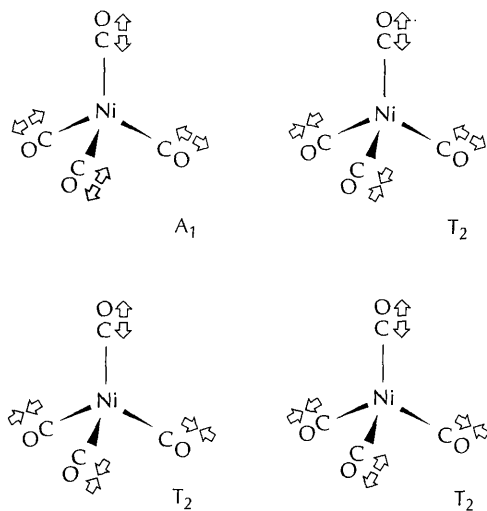


FIGURA 3.34 Modos de tensión de los enlaces CO del $\text{Ni}(\text{CO})_4$. El modo A_1 es no degenerado; los modos T_2 son triplemente degenerados. (Compárense las fases relativas de los desplazamientos con las fases relativas de las CLAS de la misma simetría que se encuentran en el apéndice 4.)

bitales atómicos s dan una CLAS A_1 y tres CLAS T_2 . Las combinaciones lineales análogas de los desplazamientos de los grupos CO se han representado en la fig. 3.34.

Consultando ahora la tabla de caracteres de T_d , se observa que la combinación del tipo A_1 se transforma como $x^2 + y^2 + z^2$, lo que indica que será activa en Raman e inactiva en IR. Por el contrario, x , y y z y los productos xy , xz e yz se transforman como T_2 , de modo que los modos T_2 son activos en Raman y en IR. En consecuencia, un carbonilo tetraédrico se reconoce por una banda IR y dos bandas Raman en la región de tensión CO.¹

Ejemplo 3.13

Predicción de las bandas IR de una molécula octaédrica

Consideremos una molécula AB_6 , tal como SF_6 . Dibujar la forma de las combinaciones lineales de las vibraciones A—B que tienen los tipos de simetría A_1 y T_{1u} en el grupo O_h .

Respuesta. Comenzamos identificando las CLAS que se pueden construir a partir de orbitales s en una disposición octaédrica (apéndice 4). Estos orbitales son los análogos de los desplazamientos de los enlaces A—B y los signos representan sus fases relativas. En la fig. 3.35 se han representado las combinaciones lineales que resultan.

Ejercicio E3.13. La única banda de absorción IR del SF_6 , ¿se debe al modo A_1 o al modo T_{1u} ?

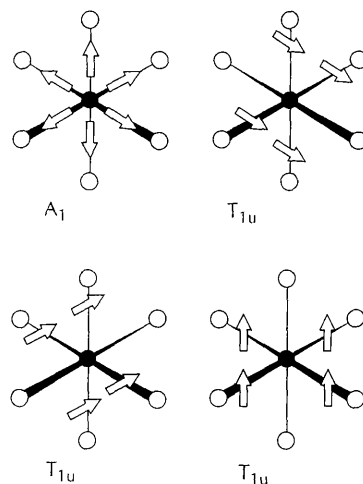


FIGURA 3.35 Modos de tensión A—B de simetrías A_1 y T_{1u} de una molécula AB_6 octaédrica. No se ha representado el movimiento del átomo A, que conserva el centro de masas de la molécula (en el modo A_1 es estacionario).

¹ En la tabla 16.5 se dan las bandas IR predichas para diversas geometrías de los carbonilos metálicos.

LECTURAS ADICIONALES

R. J. Gillespie, *Molecular geometry*. Van Nostrand-Reinhold, New York (1972). En este libro se describe la teoría VSEPR con cierto detalle.

R. J. Gillespie e I. Hargittai. *The VSEPR model of molecular geometry*. Allyn and Bacon, Needham Heights (1991). Es un texto de introducción que incluye la base mecánico-cuántica del modelo.

B. M. Gimarc, *Molecular structure and bonding*. Academic Press, New York (1979).

J. K. Burdett, *Molecular shapes: Theoretical models of inorganic stereochemistry*. Wiley, New York (1980).

Técnicas estructurales

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin y S. Craddock, *Structural methods in inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1991). Es un libro de carácter general que cubre los fundamentos de técnicas espectroscópicas tales como RMN y la espectroscopia vibracional, así como la difracción de rayos X.

K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectroscopy of inorganic and coordination compounds*. Wiley, New York (1986). Se trata de un texto más especializado, que ofrece una introducción a la espectroscopia vibracional y una colección muy valiosa de datos.

R. S. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992). Un buen libro de consulta general.

Grupos puntuales

Cuatro tratados razonablemente elementales sobre la utilización de los grupos puntuales y las tablas de caracteres en química son los siguientes:

S. F. A. Kettle, *Symmetry and structure*. Wiley, New York (1985).

B. E. Douglas y C. A. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and spectra*. Academic Press, New York (1985).

D. C. Harris y M. D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy*. Oxford University Press (1978).

F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory*. Wiley, New York (1990).

PUNTOS CLAVE

1. El modelo VSEPR

En el modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR) para la determinación de las formas de las moléculas, se supone que los pares electrónicos se repelen entre sí y adoptan aquellas orientaciones en las que quedan lo más alejados que les sea posible. Las formas básicas predichas por la teoría se modifican debido a las mayores repulsiones de los pares solitarios.

2. Fluxionalidad

Cuando técnicas experimentales diferentes sugieren que una molécula posee formas diferentes, la molécula puede

de ser fluxional a la escala de tiempo del experimento. La resolución de las técnicas experimentales está determinada por las vidas medias de las conformaciones.

3. Orbitales moleculares y forma molecular

La explicación de la forma molecular por el método de Walsh es un intento de identificación del origen de la forma en el contexto de los orbitales moleculares deslocalizados. En este método, se construyen diagramas de correlación de los orbitales, y la forma que tiene la energía mínima se deduce de la variación de la energía con el ángulo de enlace.

4. A:

La a
reali
y uti

5. P:

Cier
pola
dad
dade
mod
análi

6. C:

Se ut
nació
metr

3.1 ¿
cies (

3.2 E
comp
por e
sente

3.3 C
creci
pia f
nal i
electr

3.4 U
amb
que c
medi
dan r

3.5 U
de pr
veloc

3.6 C
simet

4. Asignación de grupos puntuales

La asignación de una molécula a un grupo puntual se realiza identificando los elementos de simetría que posee y utilizando la fig. 3.15.

5. Polaridad y quiralidad

Ciertas propiedades de las moléculas, especialmente su polaridad y quiralidad, se pueden deducir de la identidad del grupo puntual al que pertenecen. Otras propiedades (en particular, las composiciones de orbitales y modos normales y las reglas de selección) precisan de un análisis más detallado basado en las tablas de caracteres.

6. Combinaciones lineales adaptadas a la simetría

Se utilizan las tablas de caracteres para construir combinaciones lineales de orbitales atómicos adaptadas a la simetría como paso inicial en la construcción de orbitales

moleculares; únicamente las CLAS del mismo tipo de simetría tienen un solapamiento no nulo. El apéndice 4 es una representación gráfica resumida de varias CLAS.

7. Modos vibracionales

Una forma apropiada de expresar las vibraciones moleculares es en términos de los modos normales. Una molécula no lineal que consta de N átomos tiene $3N - 6$ modos de vibración; si es lineal, los modos vibracionales son $3N - 5$.

8. Actividad en el infrarrojo y en el Raman

Un modo normal es activo en el infrarrojo si corresponde a una variación del momento dipolar eléctrico de la molécula; y es activo en Raman si cambia la polarizabilidad durante la vibración. Si la molécula tiene centro de inversión, el modo no puede ser simultáneamente activo en infrarrojo y en Raman.

EJERCICIOS

3.1 ¿Qué formas se puede esperar que tengan las especies (a) SO_3 , (b) SO_3^{2-} , (c) IF_5 ?

3.2 El pentacloruro de fósforo sólido es un sólido iónico compuesto de cationes PCl_4^+ y aniones PCl_6^- , pero su vapor es molecular. ¿Cuáles son las formas de los iones presentes en el sólido?

3.3 Ordenar las técnicas siguientes según su sensibilidad creciente al ensanchamiento de vida media: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia vibracional infrarroja, espectroscopia de RMN y espectroscopia electrónica visible y UV.

3.4 Una molécula cambia de una conformación a otra, y ambas conformaciones tienen absorciones infrarrojas que difieren en (a) 10 cm^{-1} , (b) 250 Hz. ¿Cuál es la vida media mínima de las conformaciones para que se puedan resolver las dos absorciones en cada caso?

3.5 Una molécula fluxional muestra dos señales de RMN de protón separadas por $\Delta\delta = 2,00$ a 90 MHz. ¿Cuál es la velocidad máxima de interconversión?

3.6 Dibujar esquemas que identifiquen los elementos de simetría siguientes: (a) un eje C_3 y un plano σ_v en la mo-

lécua NH_3 ; (b) Un eje C_4 y un plano σ_h en el ion plano cuadrado $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

3.7 ¿Cuáles de las siguientes moléculas y iones tiene (1) un centro de inversión, (2) un eje S_4 : (a) CO_2 , (b) C_2H_2 , (c) BF_3 , (d) SO_4^{2-} ?

3.8 Determinar los elementos de simetría y asignar el grupo puntual de (a) NH_2Cl , (b) CO_3^{2-} , (c) SiF_4 , (d) HCN , (e) SiFCIBrI , (f) BF_4^- .

3.9 Determinar los elementos de simetría de (a) un orbital s , (b) un orbital p , (c) un orbital d_{xy} , y (d) un orbital d_{z^2} .

3.10 (a) Establecer los elementos de simetría que implican que una molécula es apolar. (b) Mediante criterios basados en la simetría, determinar si las especies del ejercicio 3.8 son o no polares.

3.11 (a) Dar los criterios de simetría para la quiralidad. (b) Determinar si alguna de las especies del ejercicio 3.8 puede ser ópticamente activa.

3.12 (a) Determinar el grupo de simetría apropiado del ion SO_3^{2-} . (b) ¿Cuál es la máxima degeneración de un orbital molecular de este ion? (c) Si los orbitales del azufre

son $2s$ y $2p$, ¿cuál de ellos puede contribuir a los orbitales moleculares de dicha degeneración máxima?

3.13 (a) Determinar el grupo puntual de la molécula PF_5 (si es necesario, utilizar el método VSEPR para la asignación de la geometría). (b) ¿Cuál es la degeneración máxima de sus orbitales moleculares? (c) ¿Qué orbitales $3p$ del fósforo contribuyen a un orbital molecular que tenga esa degeneración?

3.14 En un complejo metálico $[\text{MH}_4\text{L}_2]$ (donde L es un ligando), cuatro átomos H forman una disposición plana cuadrada alrededor del átomo central. (a) Dibujar las combinaciones adaptadas a la simetría de los orbitales $1s$ (el apéndice 4 puede ayudar a resolver el problema). (b) De-

terminar el grupo puntual del complejo y asignar los símbolos de simetría de cada uno de estos orbitales adaptados a la simetría. (c) ¿Qué orbitales d del metal tiene la simetría correcta para formar orbitales moleculares con estas combinaciones lineales de los orbitales de los átomos H?

3.15 (a) Cuántos modos vibracionales tiene la molécula SO_3 en el plano de los núcleos? (b) ¿Cuántos modos vibracionales tiene perpendiculares al plano molecular?

3.16 ¿Cuáles son las simetrías de las vibraciones de (a) SF_6 , (b) BF_3 activas simultáneamente en IR y en Raman?

3.17 ¿Cuáles son las simetrías de los modos vibracionales de una molécula C_{6v} que no son activos en IR ni en Raman?

PROBLEMAS

3.1 Considérese la molécula IF_3O_2 (el átomo central es el I). ¿Cuántos isómeros son posibles? ¿Cuál es, probablemente, el más estable? Asignarle a cada isómero las designaciones del grupo puntual.

3.2 Los químicos utilizan con frecuencia la teoría de grupos como ayuda para la interpretación de los espectros infrarrojos. Para el NH_4^+ son posibles cuatro modos de tensión. Existe la posibilidad de que varios modos vibracionales sean degenerados. Una rápida observación de la tabla de caracteres nos dirá si es posible la degeneración. (a) ¿Es necesario considerar la posibilidad de degeneración en el caso del ion tetraédrico NH_4^+ ? (b) ¿Es posible la degeneración en alguna de las frecuencias vibracionales de NH_2D_2^+ ?

3.3 La fig. 3.36 muestra los niveles de energía del CH_3^+ . ¿Qué grupo puntual se ha utilizado para esta ilustración? ¿Qué combinación lineal de los orbitales $1s$ participa en a_1' ? ¿Qué orbitales del átomo de carbono contribuyen a a_1' ? ¿Qué combinaciones lineales de orbitales de los átomos de hidrógeno participan en el par enlazante e' ? ¿Qué orbitales del carbono son e' ? ¿Qué orbitales del carbono son a_2'' ? ¿Es a_2'' alguna combinación lineal de los H? Añadir ahora dos orbitales $1s$ en el eje z (por encima y por debajo del plano), modificar las combinaciones lineales de cada tipo de simetría, según proceda, y construir un nueva combinación lineal a_2'' . ¿Hay orbitales enlazantes y no enlazantes (o sólo débil-

mente antienlazantes) que puedan acomodar 10 electrones, permitiéndole al carbono ser hipervalente? (Observación: se aconseja hacer uso de los apéndices 3 y 4).

3.4 Construir un diagrama de Walsh que relacione los orbitales de una molécula plana cuadrada H_4 (D_{4h}) con los de una molécula lineal H_4 ($D_{\infty h}$).

3.5 Construir un diagrama de Walsh que relacione los orbitales de una molécula plana trigonal XH_3 (D_{3h}) con los de una piramidal trigonal XH_3 (C_{3v}).

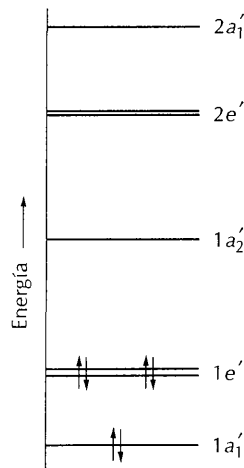


FIGURA 3.36 Diagrama esquemático de niveles de energía de los orbitales moleculares del ion plano CH_3^+ .

Estru

4.1

4.2

Meta

4.3

4.4

Sólia

4.5

4.6

4.7

4.8

Lectu

Puntu

Ejerc

Probi

4

Estructuras de los sólidos

Estructura cristalina

- 4.1 Redes cristalinas
- 4.2 Empaquetamiento de esferas

Metales

- 4.3 Elementos metálicos
- 4.4 Aleaciones

Sólidos iónicos

- 4.5 Estructuras características de los sólidos iónicos
- 4.6 Racionalización de las estructuras
- 4.7 Entalpías reticulares
- 4.8 Consecuencias de las entalpías reticulares

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

En este capítulo se revisan los modelos que adoptan los átomos y iones en los sólidos simples y se examinan las razones por las que hay ordenaciones geométricas preferidas. Comenzamos viendo que el modelo más simple, aquel en el que los átomos se representan por esferas y la estructura es el resultado de empaquetar densamente dichas esferas, es una buena descripción de muchos metales y un punto de partida muy útil para el estudio de las aleaciones y los sólidos iónicos. Se muestra, a continuación, que las estructuras de muchos sólidos iónicos se pueden describir sobre la base de unas cuantas estructuras frecuentes y que, en varios casos, están también relacionadas con el empaquetamiento de esferas. Se verá que algunas de estas estructuras son más probables cuando el enlace del sólido tiene un carácter parcialmente covalente.

La parte final del capítulo trata de los parámetros atómicos que ayudan a entender por qué se forma una estructura con preferencia a otra. Uno de estos parámetros es el radio iónico, que se basa en los conceptos introducidos en el capítulo 1. A continuación, y por consideración de la energía de formación de los cristales, es posible identificar otro parámetro, el parámetro electrostático, que es el apropiado cuando las interacciones iónicas son dominantes. Veremos en capítulos posteriores que este parámetro desempeña un papel fundamental siempre que sean importantes las interacciones carga-carga. En las secciones finales de este capítulo se verá que los parámetros introducidos—los radios iónicos y el parámetro electrostático—son propiedades que tienen sus implicaciones en los procesos de formación y descomposición de los sólidos.

Los modelos de empaquetamiento de la máxima estabilidad termodinámica que adoptan los átomos y iones en los sólidos son las disposiciones geométricas que corresponden a la mínima energía libre de Gibbs en las condiciones de temperatura y presión que se especifiquen. En general, es difícil calcular la energía libre de Gibbs, pero en los sólidos iónicos es posible analizar las contribuciones a ella en términos de las interacciones coulombianas entre los iones. La dificultad del es-

tudio se debe, en parte, al hecho de que entre las fuerzas que favorecen una u otra estructura existe un equilibrio delicado. El resultado es que muchos sólidos cristalinos son **polimorfos**, es decir, existen en formas cristalinas diferentes. Tales compuestos sufren transiciones de fases entre estructuras diferentes al cambiar la temperatura y la presión. El polimorfismo es una propiedad de todos los sólidos, no sólo de los compuestos iónicos. Ejemplos de polimorfismo son las fases negra y blanca del fósforo elemental y las fases calcita y aragonito del carbonato de calcio.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Vamos a considerar, en primer lugar, los conceptos necesarios para la descripción de las estructuras cristalinas. Es preciso considerar también los métodos utilizados para crear modelos simples de empaquetamientos de esferas.

4.1 Redes cristalinas

La mejor forma de describir las estructuras de los sólidos cristalinos es en términos de la **celda elemental**. Se define ésta como una porción del cristal que, por repetición, reproduce el cristal entero (fig. 4.1); en el empaquetamiento de estas celdas elementales, todas ellas están relacionadas mediante traslaciones puras. Es decir, todas las celdas del cristal se relacionan entre sí por desplazamientos, sin intervención de rotaciones, reflexiones ni inversiones. La elección de la celda elemental se puede realizar de diversas formas, como muestra el ejemplo bidimensional de la representación de la fig. 4.1, pero suele preferirse aquella celda que muestre la simetría completa de las disposiciones de los átomos. Por ejemplo, la celda elemental de la fig. 4.1(a), que muestra el eje de rotación cuaternario de la celda elemental y sus planos especulares, es preferible a la mostrada en la fig. 4.1(b), que posee solamente un plano especular.

El modelo de átomos, iones o moléculas de un cristal se representa mediante una disposición de puntos denominada **red**. Los puntos de la red no se encuentran necesariamente en los centros de los átomos, pero representan cierta posición común de una **unidad asimétrica**, el átomo, ion, molécula o grupo de iones o de moléculas que integran el cristal real. Cada punto de la red representada en la fig. 4.2 indica la situación de un par de iones M^+X^- (la unidad asimétrica). Sin

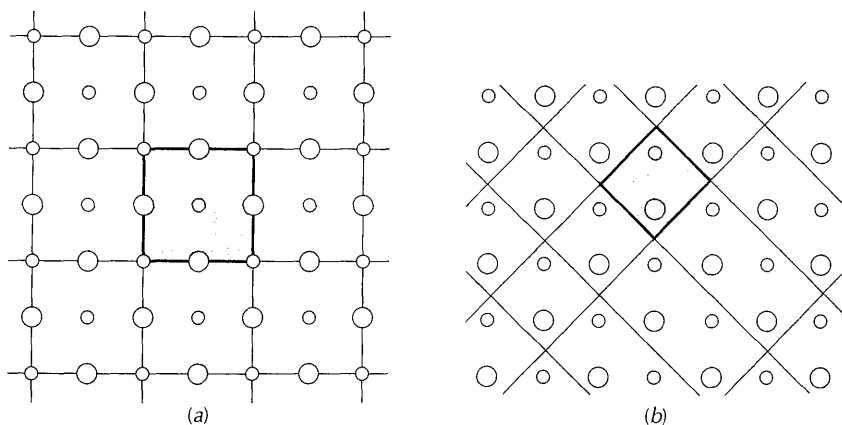


FIGURA 4.1 Dos posibilidades de celda elemental para un sólido bidimensional. Se reproduce el cristal completo mediante desplazamientos traslacionales de una u otra celda elemental, pero (a) es la generalmente preferida, porque exhibe la simetría máxima de la estructura, hecho que no se da en (b).

emba
arbitr
trica e
La
lo que
la celc
emba

4.2

Las es
to de l
son pa
hierro
por es
tarse t
compa
rezcan
estruct
mínim
la geom
punto
van a c

El r
tiene d
metales
a 8) y b
se refle
las sust
compa
mostrad
do se s
disposic

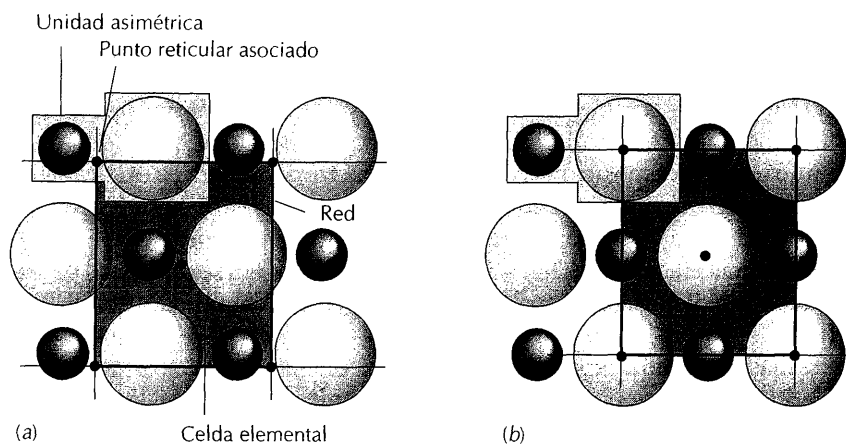


FIGURA 4.2 Cada punto reticular representa la posición de una unidad asimétrica, que en este caso es la unidad de fórmula Na^+Cl^- . La relación del punto con la unidad asimétrica es arbitraria (pero una vez establecida, se mantiene fija en todo el cristal). (a) El punto reticular se ha elegido para que esté entre los iones Na^+ y Cl^- . (b) Otra elección igualmente válida sitúa el punto reticular sobre un ion Cl^- .

embargo, el punto puede estar localizado en el catión, en el anión o en un punto arbitrario relativo a cada uno de ellos. La relación del punto con la unidad asimétrica es arbitraria, pero una vez elegida se mantiene constante en todo el cristal.

La celda elemental se forma uniendo los puntos reticulares con líneas rectas, lo que se puede hacer también de forma arbitraria, siempre que la repetición de la celda elemental, mediante traslaciones puras, reconstruya la red completa. Sin embargo, en la práctica, se han adoptado convenios que sistematizan su elección.

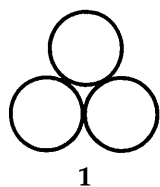
4.2 Empaquetamiento de esferas

Las estructuras de muchos sólidos se pueden describir como un empaquetamiento de las esferas que representan los átomos o iones. En este aspecto, los metales son particularmente simples, porque (en metales elementales como el sodio o el hierro) todos los átomos son idénticos y el sólido puede considerarse constituido por esferas de idéntico tamaño. En muchos casos, tienen libertad para empaquetarse tan íntimamente como les permita la geometría; este empaquetamiento compacto es el que se produce si no hay fuerzas de enlace específicas que favorezcan ordenaciones locales particulares. Es decir, los metales suelen presentar **estructuras de empaquetamiento compacto**, en las que el espacio no utilizado es mínimo y donde cada esfera tiene el máximo número de vecinos permitido por la geometría. Las estructuras de empaquetamiento compacto son también un punto de partida útil para la descripción de sustancias no metálicas, por lo que se van a considerar con carácter general.

El **número de coordinación** (N.C.) es el número de vecinos inmediatos que tiene dicho átomo en la red. El número de coordinación suele ser grande para los metales (son típicos los valores 8 ó 12), intermedios para los sólidos iónicos (de 4 a 8) y bajos para los sólidos moleculares (ordinariamente, de 1 a 6). Esta variación se refleja, en cierta medida, en las densidades de las tres clases de sólidos, siendo las sustancias más densas (los metales) las que tienen un empaquetamiento más compacto y números de coordinación altos. Se cree (pero todavía no se ha demostrado experimentalmente) que todos los elementos se hacen metálicos cuando se someten a presiones tan altas que sus átomos son forzados a adoptar disposiciones de empaquetamiento compacto.

Empaquetamiento compacto de esferas

Las estructuras de empaquetamiento compacto de esferas idénticas suelen representarse como capas compactas dispuestas unas sobre otras. Se empieza colocando una esfera en el vacío que queda entre dos esferas que están en contacto, resultando así una disposición triangular (1). Se forma entonces una capa continuando el proceso de ir llenando con esferas los espacios vacíos que quedan entre las ya colocadas. La capa completa de empaquetamiento compacto está constituida por esferas en contacto (fig. 4.3), teniendo cada esfera seis vecinos próximos en el plano. Esta disposición geométrica es la representada por las esferas blancas de la fig. 4.3.



Se forma la segunda capa colocando esferas en las depresiones de la primera capa. La tercera capa se puede formar de dos maneras, lo que puede originar dos **politipos**, o estructuras que son iguales en dos dimensiones (en este caso, en los planos), pero diferentes en la tercera dimensión. El número de coordinación es 12

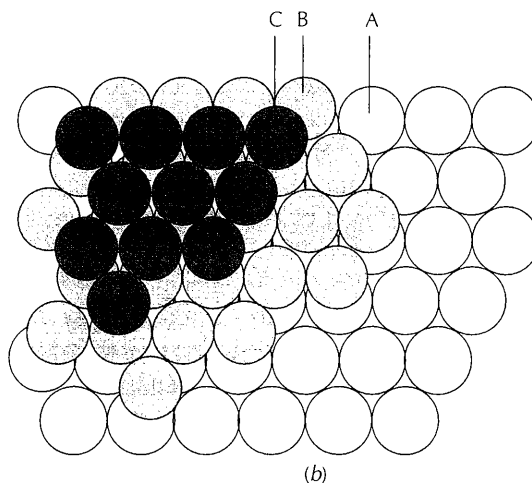
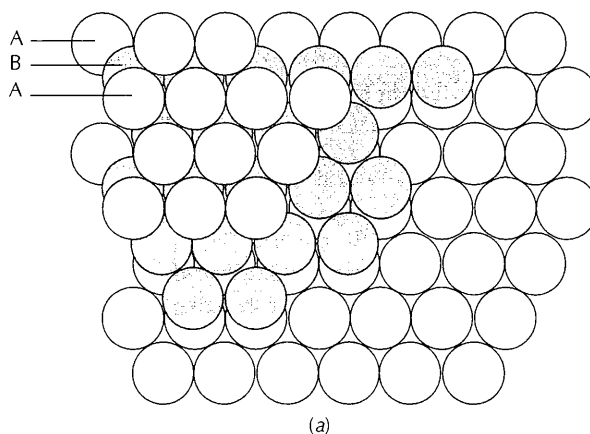


FIGURA 4.3 Formación de dos politipos de empaquetamiento compacto. (a) La capa tercera reproduce la primera, dando una estructura ABA. (b) La capa tercera se sitúa encima de los huecos de la capa primera, resultando una estructura ABC. Los diferentes sombreados indican capas diferentes de esferas idénticas.

en ca
dife
En
mente
origin
queta
de la c
segun
se enc
enc
en las
cúbic
poster

Huecc
Un asp
feras r
espaci
densic
feras r
mucha
nicos,
compa
Un
huecos
de esf

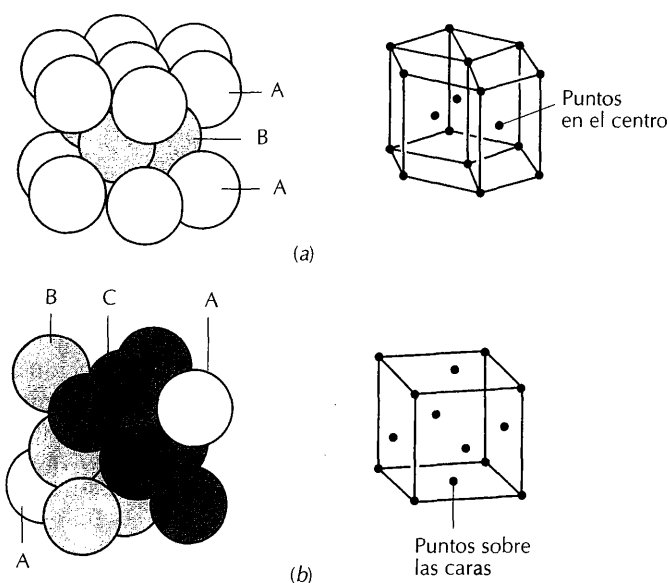


FIGURA 4.4 (a) La unidad hexagonal (ehc) de un sólido de empaquetamiento compacto ABAB ... y (b) la unidad cúbica (ecc) del politipo ABCABC ... Los distintos sombreados de las esferas corresponden a las capas representadas en la fig. 4.3.

en cada politipo. (Posteriormente se verá que se pueden formar muchos politipos diferentes; los descritos aquí son dos casos especiales muy importantes.)

En uno de los politipos, las esferas de la capa tercera se encuentran directamente encima de las esferas de la capa primera. Esta secuencia ABAB ... de capas origina una red de celda elemental hexagonal, por lo que se dice que es de **empaquetamiento hexagonal compacto** (ehc, fig. 4.4(a)). En el otro politipo, las esferas de la capa tercera se sitúan encima de los vacíos de la capa primera. Por tanto, la segunda capa cubre la mitad de los huecos de la capa primera, y la capa tercera se encuentra encima de los restantes huecos. Esta disposición geométrica da la secuencia ABCABC ... y corresponde a una red de celda elemental cúbica centrada en las caras (fig. 4.4(b)). Por ello, la estructura cristalina es de **empaquetamiento cúbico compacto** (ecc) o, más específicamente, **cúbica centrada en las caras** (ccc; posteriormente se hará evidente el origen de este nombre).

Huecos de las estructuras de empaquetamiento compacto

Un aspecto característico de las estructuras de empaquetamiento compacto de esferas rígidas es la existencia de dos tipos de **huecos** o espacios no ocupados. (El espacio representado por los huecos no está vacío en un sólido real, porque la densidad electrónica no termina tan bruscamente como sugiere el modelo de esferas rígidas.) Los tipos y distribuciones de los huecos son importantes, porque muchas estructuras, incluidas las de ciertas aleaciones y muchos compuestos iónicos, se pueden considerar formadas por disposiciones de empaquetamiento compacto en las que átomos o iones adicionales ocupan algunos de los huecos.

Un tipo de hueco es el **hueco octaédrico** (sombreado en la fig. 4.5(a)). Estos huecos se encuentran entre dos triángulos planos, con orientaciones contrarias, de esferas pertenecientes a capas contiguas. Si hay N átomos en el cristal, enton-

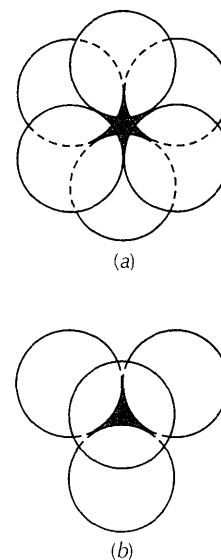
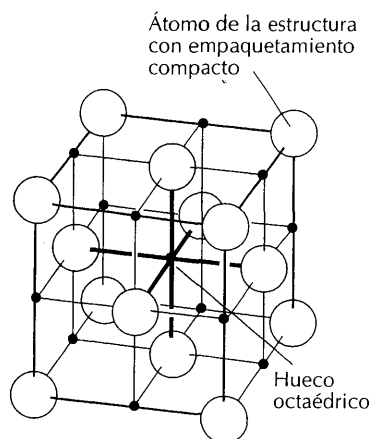
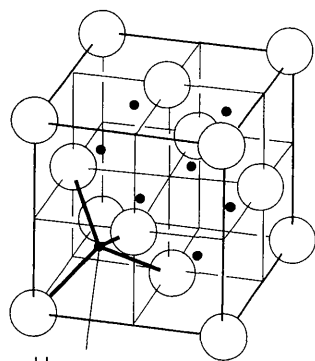


FIGURA 4.5 (a) Hueco octaédrico en el espacio vacío que queda entre seis esferas. (b) Hueco tetraédrico entre cuatro esferas de una red compacta.



(a)



(b)

FIGURA 4.6 Posiciones de los huecos octaédricos (a) y tetraédricos (b) relativas a los átomos de una estructura ccc. Los nombres de los huecos se refieren a la disposición de los puntos reticulares que los rodean.

ces el número de huecos octaédricos es N . En una red ccc, estos huecos se distribuyen de la forma representada en la fig. 4.6(a), donde se muestra también que el hueco posee simetría octaédrica local (en el sentido de que está rodeado por seis puntos reticulares vecinos dispuestos octaédricamente). Si cada esfera rígida tiene radio r , entonces el hueco octaédrico puede alojar otra esfera rígida de radio no mayor que $0,414r$ (es decir, $\sqrt{2} - 1$ veces r).

Un **hueco tetraédrico** (T, sombreado en la fig. 4.5(b)) es el formado por un triángulo plano de esferas en contacto que está apicado por una sola esfera situada en la cavidad que queda entre ellas. El vértice del tetraedro puede estar orientado hacia arriba (T) o hacia abajo (T') en el cristal. Hay N huecos tetraédricos de cada tipo (resultando $2N$ huecos tetraédricos en total). En un modelo en el que los átomos se consideran como esferas rígidas, estos huecos pueden alojar otro átomo de radio no mayor que $0,225r$. La fig. 4.6(b) muestra la ubicación de los huecos tetraédricos en una red ccc; se puede observar en la ilustración que cada hueco tiene cuatro puntos reticulares vecinos dispuestos tetraédricamente. Si se produce un relajamiento del empaquetamiento compacto de la estructura básica, se pueden alojar esferas mayores en los huecos.

METALES

Los estudios de difracción de rayos X (cuadro 3.1) revelan que muchos metales tienen estructuras de empaquetamiento compacto. Se puede entender esta observación si se supone que los metales poseen solamente una débil tendencia hacia la covalencia dirigida. El resultado de este débil carácter direccional es que los metales tienden a empaquetarse eficientemente para lograr números de coordinación elevados. Una consecuencia de este empaquetamiento compacto es que los metales suelen tener densidades elevadas, y, de hecho, los elementos de transición de la región del iridio y osmio son los sólidos más densos que se conocen en condiciones normales de temperatura y presión. La baja direccionalidad de los enlaces que forman los átomos metálicos explica también que sea tan frecuente el polimorfismo en diversas condiciones de presión y temperatura. Por ejemplo, el hierro presenta varias transiciones de fase sólido-sólido cuando se calienta, adoptando los átomos nuevas disposiciones de empaquetamiento, cumpliéndose, en general (pero no siempre), que la fase de empaquetamiento más compacto es la estable a temperaturas bajas y las de menor compacidad son las estables a temperaturas altas. Enseguida se considerará este aspecto.

4.3 Elementos metálicos

Es relativamente sencillo describir las estructuras de los metales, porque todos los átomos de un elemento dado se pueden representar por esferas del mismo tamaño. No obstante, los elementos metálicos tienen características estructurales propias, pues se pueden formar varios politipos con estructuras de empaquetamiento compacto, y, por otra parte, no todos los metales poseen estructuras compactas (tabla 4.1).

Metales de empaquetamiento compacto

El politipo de empaquetamiento compacto ordinario—ehc o ccc—que adopta un metal (si es que adopta uno de los dos) depende de la identidad del elemento, de la interacción de los átomos con sus vecinos y de los efectos residuales de carácter direccional de sus orbitales atómicos. No es necesario que una estructura de empaquetamiento compacto tenga que ser uno de los politipos regulares ABAB ... o

ABC
otras
nos p
E
balto
resul
mien
mo n
de ca
lencia
en es
el mc

Estru
No te
empa
so los
ción c
átomo
U1
tiene
4.7).
Aunq
turas
muy g
por ci
cio, a c
La
4.8), e
cubo.
forma
esta es
una es
el cubo
Los
den cc
ples. P
planos
tancia

TABLA 4.1 Estructuras cristalinas de los elementos metálicos a 25°C y 1 bar

Estructura cristalina	Elemento
Empaquetamiento hexagonal compacto (ehc)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Empaquetamiento cúbico compacto (ecc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Cúbica centrada (cc)	Ba, Cr, Fe, W, metales alcalinos
Cúbica primitiva (cúbica-P)	Po

ABCABC ..., pues estos dos politipos comunes son sólo dos posibilidades entre otras muchas. De hecho, puede haber una gama infinita de politipos, pues los planos pueden apilarse de forma más compleja.

El cobalto es un ejemplo de politipismo complejo. Por encima de 500 °C, el cobalto es ccc, pero al enfriarse sufre una transición. La estructura metaestable que resulta es un apilamiento al azar (ABACBABABC ...) de capas de empaquetamiento compacto. En algunas muestras de cobalto (y también de SiC), el politipismo no es al azar, pues la secuencia de planos se repite después de varios cientos de capas. Es difícil explicar este comportamiento en términos de las fuerzas de valencia. La repetición de largo alcance puede ser consecuencia de un crecimiento en espiral del cristal que requiere varios centenares de vueltas antes de repetirse el modelo de apilamiento.

Estructuras que no son de empaquetamiento compacto

No todos los metales tienen empaquetamientos compactos; algunos modelos de empaquetamiento distintos utilizan el espacio casi con la misma eficiencia. Incluso los metales de empaquetamiento compacto sufren con frecuencia una transición de fase a una estructura de menor compacidad cuando se calientan y sus átomos sufren vibraciones de amplitudes grandes.

Una estructura común es la **cúbica centrada en el cuerpo** (cúbica-I o cc), que tiene un punto reticular en el centro de un cubo además de en los vértices (fig. 4.7). Los metales que adoptan esta estructura tienen número de coordinación 8. Aunque la estructura cc tiene un empaquetamiento menos compacto que las estructuras ehc y ecc (para las que el número de coordinación es 12), la diferencia no es muy grande, porque el átomo central tiene seis segundos vecinos solamente un 15 por ciento más distantes. Esta disposición deja sin ocupar el 32 por ciento del espacio, a diferencia del 26 por ciento en las estructuras de empaquetamiento compacto.

La estructura metálica menos común es la **cúbica primitiva** (cúbica P) (fig. 4.8), en la que los átomos ocupan puntos reticulares situados en los vértices del cubo. El número de coordinación de una estructura cúbica P es solamente 6. Una forma del polonio (Po- α) es el único ejemplo conocido de elemento que adopta esta estructura en condiciones normales. El mercurio sólido tiene, sin embargo, una estructura muy parecida, derivada de la estructura cúbica simple alargando el cubo según una de sus diagonales.

Los metales con estructuras más complejas que las descritas hasta ahora pueden considerarse como versiones distorsionadas de las estructuras cúbicas simples. Por ejemplo, el cinc y el cadmio tienen estructuras que son casi ehc, pero los planos de átomos en empaquetamiento compacto están separados por una distancia ligeramente mayor que en el ehc perfecto. Esta diferencia sugiere que hay

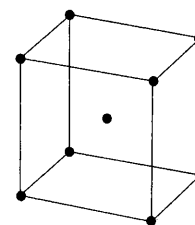
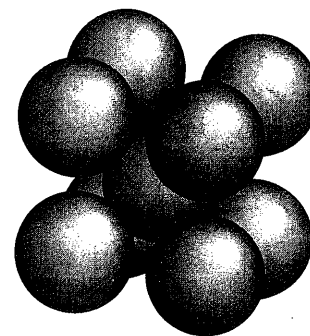


FIGURA 4.7 La celda elemental cúbica centrada y la representación de sus puntos reticulares.

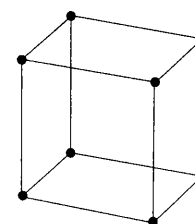
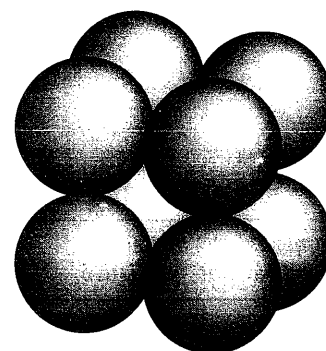


FIGURA 4.8 Celda elemental cúbica primitiva junto con la representación de sus puntos reticulares.

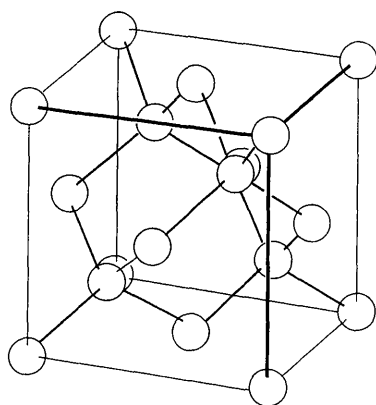


FIGURA 4.9 Estructura del estaño α . Obsérvese su relación con la celda elemental ccc de la fig. 4.6(b), con un átomo Sn adicional en la mitad de los huecos tetraédricos. Esta estructura es también la del diamante, silicio y germanio.

enlaces más fuertes entre los átomos del plano, y, por ello, son éstos los que están unidos más fuertemente, quedando más separados de los de capas adyacentes.

Polimorfismo de los metales

Los polimorfos de los metales suelen designarse α , β , γ , ... en el orden de temperatura creciente (aunque no siempre de forma sistemática). Algunos metales vuelven a adoptar la forma de baja temperatura a temperaturas altas. El hierro, por ejemplo, es polimorfo; el Fe- α es bcc y estable hasta 906°C, el Fe- γ , que es ccc, es estable hasta 1401°C, y adopta de nuevo la estructura cc del Fe- α hasta su punto de fusión, que es de 1530°C. El Fe- β , que es ehc, se forma a presiones altas.

El polimorfo a temperatura ambiente del estaño es el estaño blanco (Sn- β), y sufre una transición a estaño gris (Sn- α) por debajo de 14,2°C, pero la conversión se produce a una velocidad apreciable solamente tras exposición prolongada a una temperatura mucho más baja. El estaño gris tiene una estructura tipo diamante (fig. 4.9). La estructura del estaño blanco es inusual en que cada átomo tiene cuatro vecinos inmediatos a una distancia mayor que en el estaño gris, como se puede esperar de la forma de alta temperatura. Sin embargo, el estaño blanco es el polimorfo con densidad claramente mayor (7,31 g cm⁻³ en comparación con 5,75 g cm⁻³). La explicación es que en el estaño blanco los segundos vecinos están más próximos que en el estaño gris, por lo que el sólido es, globalmente, más compacto. Otro punto interesante, que muestra que una estructura cristalina puede influir en las propiedades químicas, es que cuando el estaño se disuelve en ácido clorhídrico concentrado, el estaño blanco forma cloruro de estaño(II), mientras que el estaño gris forma cloruro de estaño(IV).

La estructura ccc es corriente a temperaturas altas para los metales que son de empaquetamiento compacto a temperaturas bajas, porque el aumento de la amplitud de las vibraciones atómicas demandan una estructura menos compacta. Para muchos metales (entre ellos el calcio, el titanio y el manganeso), la temperatura de transición se encuentra por encima de la ambiente. Para otros (entre ellos el litio y el sodio), la temperatura de transición es inferior a la temperatura ambiente. La observación de que la estructura cc está favorecida por un número pequeño de electrones de valencia por orbital sugiere que se necesita un mar denso de electrones para mantener unidos los cationes en la disposición de empaquetamiento compacto, y que los metales alcalinos no tienen suficientes electrones de valencia para conseguirla a temperatura ambiente.

Radios atómicos de los metales

Una definición informal del radio atómico de un elemento metálico es considerarlo como la mitad de la distancia internuclear existente entre los átomos vecinos del sólido a temperatura y presión ordinarias. Sin embargo, resulta que dicha distancia aumenta generalmente con el número de coordinación de la red. Por ejemplo, el mismo átomo en redes con números de coordinación diferentes puede presentarse con radios diferentes, resultando que un átomo con coordinación doce es aparentemente mayor que con coordinación ocho. En un estudio amplio de las separaciones internucleares de una gran variedad de aleaciones y elementos polimorfos, V. Goldschmidt encontró que los radios relativos medios son los que aparecen en el margen.

Cuando se vayan a establecer comparaciones entre las variaciones de sus características distintivas —es decir, cuando se comparen propiedades intrínsecas de los átomos en vez de propiedades derivadas de sus entornos— es deseable considerar los valores de los radios referidos a escalas equivalentes. Por tanto, es corriente ajustar las separaciones internucleares empíricas al valor que habría que

Número de coordinación	Radio relativo
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

esp
(cor
valc
tipli
Na ε
L
en la
co (s
en ct

En g
En g

Com
contr
de lo
suger
hizo
mient
se pro

4.4

Una a
tes fu
nes só
entre l
estruc
lucion
son di
de las
nes só
to ocu
(fig. 4.
porque
(fig. 4.1
otra re
estruct
Ejempl
bre), el
bronce
acero ir

Aleacio

Se obse
cumple

1. Los
2. Las
3. El ca

esperar si el elemento se encontrase, de hecho, en empaquetamiento compacto (con N.C. = 12). Por ejemplo, el radio atómico empírico del Na es 1,85 Å, pero este valor se refiere a una estructura en la que el N.C. es 8; por tanto, ese valor se multiplica por $1/0,97 = 1,03$, y se obtiene 1,91 Å como radio que tendría el átomo de Na si estuviese en empaquetamiento compacto.

Los radios de Goldschmidt "corregidos" son, de hecho, los que se presentaron en la tabla 1.5 y se utilizaron en el tratamiento de la periodicidad del radio atómico (sección 1.9). Los aspectos esenciales de aquella exposición que hay que tener en cuenta ahora son los siguientes:

*En general, los radios atómicos aumentan al bajar en un grupo.
En general, los radios atómicos disminuyen de izquierda a derecha en un período.*

Como se advirtió en la sección 1.9, los radios atómicos revelan la presencia de la contracción de los lantánidos en el período 6, resultando que los radios atómicos de los elementos que siguen a los lantánidos son más pequeños de lo que podría sugerir la simple extrapolación de lo observado en períodos anteriores. Como se hizo notar allí, esta contracción puede atribuirse al pobre efecto de apantallamiento de los electrones *f*. A lo largo de cada período de elementos del bloque *d* se produce una contracción semejante.

4.4 Aleaciones

Una **aleación** es una mezcla de metales que se prepara mezclando los componentes fundidos y enfriando entonces la mezcla. Las aleaciones pueden ser disoluciones sólidas homogéneas, en las que los átomos de un metal se distribuyen al azar entre los átomos del otro metal, o pueden ser compuestos con una composición y estructura interna definidas. Las disoluciones sólidas se suelen clasificar en disoluciones de sustitución o intersticiales. Las **disoluciones sólidas de sustitución** son disoluciones sólidas en las que los átomos del metal soluto ocupan algunas de las posiciones de los átomos del metal disolvente (fig. 4.10(a)). Las **disoluciones sólidas intersticiales** son disoluciones sólidas en las que los átomos del soluto ocupan los lugares vacíos (intersticios) que hay entre los átomos del disolvente (fig. 4.10(b)). Sin embargo, esta distinción no es particularmente fundamental, porque los átomos intersticiales se sitúan, con frecuencia, en un retículo definido (fig. 4.10(c)), y, por ello, se pueden considerar como una versión de sustitución de otra red. Un criterio mejor es considerar que una disolución sólida es una nueva estructura, y que su relación con la red original puede ser, en gran parte, fortuita. Ejemplos clásicos de aleaciones son el latón (hasta un 40 por ciento de cinc en cobre), el bronce (un metal distinto del cinc o del níquel en cobre; por ejemplo, el bronce de fundición tiene 10 por ciento de estaño y 5 por ciento de plomo) y el acero inoxidable (por encima del 12 por ciento de cromo en hierro).

Aleaciones de sustitución

Se observa, en general, que las disoluciones sólidas de sustitución se forman si se cumplen estas tres condiciones:

1. Los radios atómicos de los elementos no se diferencian en más de un 15 por ciento.
2. Las estructuras cristalinas de los dos metales puros son las mismas, pues ello es señal de que las fuerzas direccionales entre las dos clases de átomos son compatibles.
3. El carácter electropositivo de los dos componentes es semejante, pues, de otro modo, sería más probable la formación de un compuesto.

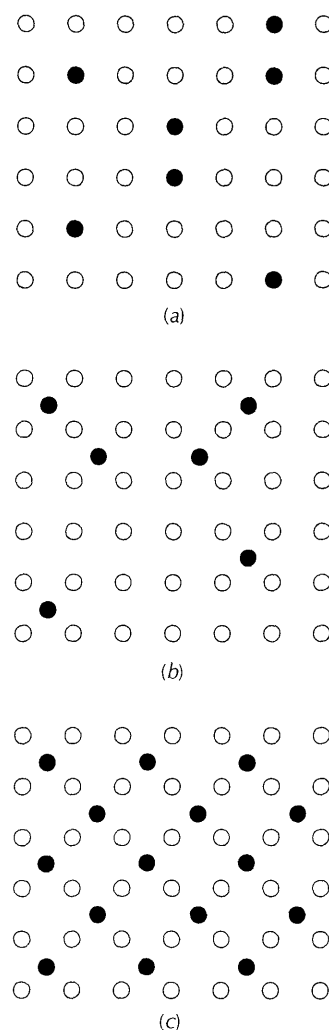


FIGURA 4.10 Aleaciones de sustitución (a) e intersticiales (b). (c) En algunos casos se puede considerar que una aleación intersticial es una aleación de sustitución derivada de otra red.

Así, aunque el sodio y el potasio son químicamente semejantes, el radio atómico del sodio (1,91 Å) es un 19 por ciento menor que el del potasio (2,35 Å), por lo que los dos metales no forman una disolución sólida. Por otra parte, el cobre y el níquel, dos vecinos de la parte final del bloque *d*, tienen un carácter electropositivo semejante, estructuras cristalinas semejantes (ambos son ccc) y radios atómicos también semejantes (Ni 1,25 Å, Cu 1,28 Å, es decir, sólo un 2,3 por ciento diferentes); por consiguiente, forman una serie continua de disoluciones sólidas, variando desde el níquel puro hasta el cobre puro. El cinc, otro vecino del cobre en el período 4, tiene un radio atómico semejante (1,37 Å; 7 por ciento mayor), pero no es ccc, sino ehc. En este caso, el cinc y el cobre son parcialmente miscibles y forman disoluciones sólidas solamente en un rango de composiciones limitado.

Disoluciones sólidas intersticiales de no metales

Las disoluciones sólidas intersticiales las forman solutos no metálicos (como el boro y el carbono) de tamaño suficientemente pequeño para alojarse en los intersticios de la estructura del disolvente. Los átomos pequeños entran en la red del sólido anfitrión conservándose la estructura cristalina del metal original, bien sea con una relación entera de átomos del metal y del no metal (como en Fe₃C), bien sea con los átomos pequeños distribuidos aleatoriamente en los huecos disponibles del retículo metálico. En el primer caso, las sustancias que resultan son verdaderos compuestos, mientras que en el segundo caso son disoluciones sólidas.

Las consideraciones basadas en el tamaño pueden ayudar a decidir si resulta probable la formación de una disolución sólida. Así, el átomo de soluto mayor que puede entrar en un sólido de empaquetamiento compacto, sin distorsionar apreciablemente su estructura, es aquél que se acomoda justamente en un hueco octaédrico, que, como se ha visto, tiene un radio de $0,414r$ (si se considera que la estructura sigue el modelo de esferas rígidas). Por ello, sobre una base geométrica, y sin que se produzca una reorganización de la estructura cristalina, el alojamiento de átomos de H, B, C o N como esferas rígidas requiere que el radio atómico del metal anfitrión no sea inferior a 0,90, 1,95, 1,88 ó 1,80 Å, respectivamente. La observación de que los metales del período 4 próximos al níquel (que tiene radios atómicos cercanos a 1,3 Å) forman una amplia serie de disoluciones sólidas intersticiales con el boro, carbono y nitrógeno es señal de que deben existir enlaces específicos entre los átomos del anfitrión y del huésped intersticial. Por esta razón, y como se debería esperar de la electronegatividad, es mejor considerar estas sustancias como ejemplos de compuestos de los no metales, y como tales se tratan en los capítulos 11 y 12.

Compuestos intermetálicos

En contraste con las disoluciones sólidas intersticiales de metales y no metales, donde las consideraciones de tipo geométrico son compatibles con la intuición, hay una clase de disoluciones sólidas formadas por dos metales que es mejor considerar también como compuestos reales, a pesar de la semejanza entre las electronegatividades de los metales. Por ejemplo, cuando se enfrían algunas mezclas líquidas de metales, se forman fases con estructuras definidas que, con frecuencia, no guardan relación con la estructura de los metales componentes. Estas fases se denominan **compuestos intermetálicos**. Entre ellas se encuentran el latón- β (CuZn) y los compuestos de composición MgZn₂, Cu₃Au y Na₅Zn₂₁. Fórmulas químicas tales como éstas muestran las composiciones límite en las fronteras de la fase y no son necesariamente aplicables a una muestra específica del compuesto.

sol
siti
siti
Eje
que
ren
elec
leno
(
reco
mili
fere
es is
áto
form
lido
C
serv.
nes.
una
sí se
tipo
metá
se pr
Zn fo
dose

Estud
consi
que si
su fra
solven
nesio,
agua.
peratu
MgO
dame
Un
númer
es com
tes. Sir
lace m
sólidos
en el di
dame
sus pro
el sólido

Las **fases de Zintl** (llamadas así por ser E. Zintl el primero que las caracterizó) son compuestos intermetálicos formados por un elemento fuertemente electropositivo (los metales alcalinos y alcalinotérreos) y otro metal algo menos electropositivo (típicamente, de la parte final del bloque *d* o de los primeros del bloque *p*). Ejemplos de fases de Zintl son NaTl, Mg₂Sn, CaZn₂ y LiZn. Se puede considerar que sus estructuras electrónicas se deben (en primera aproximación) a la transferencia de los electrones de valencia desde el metal más electropositivo al menos electropositivo. El resultado es que en algunos casos la composición refleja las valencias convencionales de los metales (como sucede en Mg₂Sn, pero no en CaZn₂).

Se puede obtener una perspectiva útil de las estructuras de estos compuestos reconociendo que algunos son isoelectrónicos con sustancias que nos son más familiares. Consideremos, a modo de ilustración, el taliuro de sodio, NaTl. La transferencia de un electrón desde el sodio al talio conduce a la formación de Tl⁻, que es isoelectrónico (en su capa de valencia) con el átomo de carbono. De hecho, los átomos de Tl se encuentran en un retículo tipo diamante. Además, de la misma forma que el diamante posee bandas llenas, también las tiene el NaTl, y es un sólido no metálico incoloro.

Como es corriente, las analogías isoelectrónicas ayudan a entender ciertas observaciones, pero hay que utilizarlas con precaución a la hora de hacer predicciones. Así, la transferencia de un electrón al cinc en el cincuro de litio, LiZn, no da una configuración del tipo de la del carbono, pero, no obstante, los átomos de Zn sí se encuentran en una red tipo diamante. Al contrario que en el NaTl, las bandas tipo diamante del cinc no están llenas y el compuesto es coloreado y conductor metálico. Una transferencia mayor de electrones desde el Ca a las bandas del Zn se produce también en el cincuro de calcio, CaZn₂, y en este caso los átomos de Zn forman una estructura de capas hexagonales como las del grafito, encontrándose los iones Ca²⁺ entre ellas.

SÓLIDOS IÓNICOS

Estudiamos ahora los **sólidos iónicos**, que, en primera aproximación, se pueden considerar como constituidos por cationes y aniones. Los sólidos iónicos, de los que son ejemplos el cloruro sódico y el nitrato amónico, suelen reconocerse por su fragilidad, sus puntos de fusión moderadamente altos y su solubilidad en disolventes polares. Sin embargo, hay excepciones; por ejemplo, el óxido de magnesio, MgO, es un sólido iónico de alto punto de fusión, pero es muy insoluble en agua. Sin embargo, el nitrato amónico, NH₄NO₃, es iónico, pero funde a la temperatura, relativamente baja, de 170 °C. La existencia de anomalías como las del MgO o el NH₄NO₃ indica que es necesario disponer de una definición más fundamental de "sólido iónico".

Una prueba de que un sólido es iónico la da la difracción de rayos X, pues el número de coordinación de un retículo iónico es generalmente bajo; este bajo valor es compatible con las bajas densidades de los sólidos iónicos, como se advirtió antes. Sin embargo, aunque los números de coordinación ayudan a distinguir el enlace metálico del iónico, no distinguen entre el enlace iónico y el covalente; los sólidos covalentes tienen también números de coordinación bajos (por ejemplo, en el diamante el N.C. es 4), por lo que es necesario recurrir a un criterio más fundamental. La clasificación de un sólido como iónico se basa en la comparación de sus propiedades con las de un modelo. El **modelo iónico** de enlace considera que el sólido es un agrupamiento de esferas con cargas opuestas que interaccionan

principalmente mediante fuerzas coulombianas (además de las repulsiones que se producen entre las capas completas de los iones que están en contacto). Si las propiedades termodinámicas del sólido calculadas mediante este modelo concuerdan con las experimentales, entonces el sólido puede ser iónico. Sin embargo, debe advertirse que se conocen muchos ejemplos en los que hay una concordancia fortuita con el modelo iónico, por lo que la existencia de una concordancia numérica puede conducir a una interpretación errónea.

Como en el caso de los metales, comenzamos describiendo algunas estructuras iónicas corrientes en términos del empaquetamiento de esferas, pero en este caso las esferas son de tamaños diferentes y tienen cargas opuestas. Veremos, a continuación, cómo se pueden entender las estructuras en términos de los aspectos energéticos de la formación del cristal. Las estructuras que se van a describir se conocieron usando la técnica de difracción de rayos X y se cuentan entre los primeros sólidos inorgánicos que se examinaron por este método.

4.5 Estructuras características de los sólidos iónicos

Las estructuras iónicas descritas en esta sección son prototipos de un conjunto amplio de sólidos. Por ejemplo, aunque la estructura de la sal gema toma el nombre de una forma mineral del NaCl, es característica de numerosos sólidos (tabla 4.2). Muchas de las estructuras que se describen se pueden considerar derivadas de disposiciones geométricas en las que los aniones (y, a veces, los cationes) se empaquetan siguiendo los modelos ccc y ehc y los iones contrarios (los de carga opuesta) ocupan los huecos octaédricos y tetraédricos de la red. A lo largo de la exposición que sigue, será útil volver a considerar la fig. 4.6 para ver cómo la estructura descrita está relacionada con el modelo de huecos que se mostró allí. Las capas de empaquetamiento compacto necesitan, generalmente, expandirse con el fin de acomodar los iones contrarios, pero esta expansión suele ser una perturbación menor de la disposición de los aniones. Por ello, la estructura de empaquetamiento compacto es, con frecuencia, un buen punto de partida para el estudio de las estructuras iónicas.

TABLA 4.2 Compuestos con estructuras cristalinas específicas

Estructura cristalina	Ejemplo*
Antifluorita	$K_2O, K_2S, Li_2O, Na_2O, Na_2Se, Na_2S$
Cloruro de cesio	$CsCl, CaS, TlSb, CsCN, CuZn$
Fluorita	$CaF_2, UO_2, BaCl_2, HgF_2, PbO_2$
Arseniuro de níquel	$NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS$
Perovskita	$CaTiO_3, BaTiO_3, SrTiO_3$
Sal gema	$NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN$
Rutilo	$TiO_2, MnO_2, SnO_2, WO_2, MgF_2, NiF_2$
Esfalerita (blenda de cinc)	$ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs$
Wurtzita	$ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, \dagger AlN, SiC, NH_4F$

* La sustancia en negrita es la que da nombre a la estructura.

† El yoduro de plata se encuentra también con estructura de esfalerita, que es metaestable.

Estru

La e
Cl,
otro
los f
diag
cont
una
ros e
merc
P,
que c
tada
un o
del ic
cuent
las ar
ocho
carga
Pa
tal, se
en el :

1. Ir
2. C
- er
3. A
- co
4. V.
- pc

En
Por ell

Estruc

Mucho
rudo d
puesto
encuen
elemen
el cati
ordina
es posi
con nu
la red
término
la celda
da y en
ocho ve

Estructura de la sal gema

La estructura de la sal gema (fig. 4.11) se basa en una disposición ccc de aniones Cl^- , voluminosos, en la que los cationes ocupan todos los huecos octaédricos. De otro modo, se puede ver como una estructura en la que los aniones ocupan todos los huecos octaédricos de una disposición ccc de iones Na^+ . Se puede ver en el diagrama que cada uno de los iones está rodeado por un octaedro de seis iones contrarios. Por tanto, el número de coordinación de cada ion es 6, y se dice que es una estructura de "coordinación (6,6)". En esta notación, el primero de los números entre paréntesis es el número de coordinación del catión y el segundo es el número de coordinación del anión.

Para visualizar el entorno local de un ion en la estructura de la sal gema hay que observar que los seis vecinos inmediatos del ion central de la celda representada en la fig. 4.11 se encuentran en los centros de las caras de la celda y forman un octaedro alrededor del ion central. Los seis vecinos tienen carga opuesta a la del ion central. Los doce vecinos siguientes del ion central, es decir, los que se encuentran inmediatamente más separados, se encuentran en los puntos medios de las aristas de la celda, y todos ellos tienen la misma carga que el ion central. Los ocho vecinos siguientes están situados en los vértices de la celda elemental y sus cargas son opuestas a las del ion central.

Para establecer el número de iones que hay de cada tipo en una celda elemental, se debe tener en cuenta que cualquier ion que no se encuentre completamente en el interior de la celda es compartido por las celdas contiguas:

1. Interior. Un ion del interior de la celda pertenece completamente a ella y cuenta como 1.
2. Caras. Un ion situado en una cara es compartido por dos celdas y contribuye con $\frac{1}{2}$ a la celda en cuestión.
3. Aristas. Un ion situado en una arista es compartido por cuatro celdas y, por tanto, contribuye con $\frac{1}{4}$.
4. Vértices. Un ion de un vértice es compartido por las ocho celdas que tienen ese vértice común, por lo que contribuye con $\frac{1}{8}$.

En la celda elemental de la fig. 4.11, hay cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^- . Por ello, cada celda elemental tiene cuatro unidades de fórmula NaCl .

Estructura del cloruro de cesio

Mucho menos corriente que la estructura de la sal gema es la estructura del cloruro de cesio, que es la encontrada en CsCl , CsBr y CsI , así como en algunos compuestos formados por iones de radios semejantes a éstos, entre los que se encuentra el NH_4Cl (tabla 4.2). La estructura del CsCl (fig. 4.12) tiene una celda elemental cúbica en la que cada punto reticular está ocupado por un ion haluro y el catión metálico se sitúa en el centro de la celda (o viceversa). El número de coordinación de ambos tipos de iones es 8, pues sus radios son tan semejantes que es posible esta forma de empaquetamiento (8,8), muy favorable energéticamente, con numerosos iones contrarios adyacentes a un ion determinado. Obsérvese que la red del cloruro de cesio no es cúbica centrada, porque una red se define en términos de las posiciones de la unidad asimétrica fundamental, mientras que en la celda elemental del cloruro de cesio hay átomos diferentes en el centro de la celda y en sus vértices. La unidad asimétrica fundamental es el ion Cs^+ junto con sus ocho vecinos Cl^- .

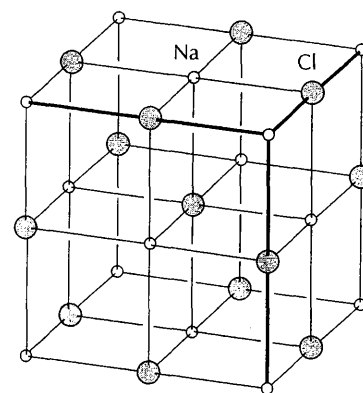


FIGURA 4.11 Estructura de la sal gema. Obsérvese su relación con la estructura ccc de la fig. 4.6(a), con un anión en cada uno de los huecos octaédricos. Se puede considerar también que la red está constituida por aniones, en cuyo caso los cationes ocupan los huecos octaédricos.

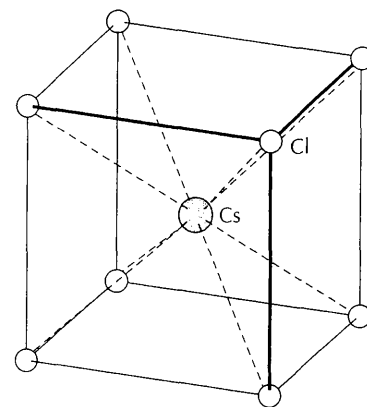


FIGURA 4.12 Estructura del cloruro de cesio. Obsérvese que los iones de los vértices, que son comunes a ocho celdas, están rodeados por ocho átomos vecinos de los centros de las celdas contiguas.

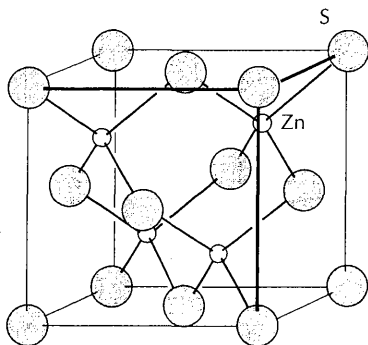


FIGURA 4.13 Estructura de la esfalerita (blenda de cinc). Obsérvese su relación con la estructura ccc de la fig. 4.6(b), con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por iones Zn^{2+} .

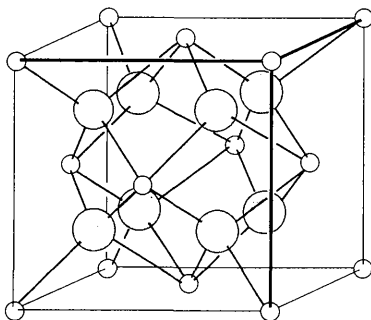


FIGURA 4.14 La estructura de la fluorita tiene una disposición ccc de iones Ca^{2+} (círculos blancos) y todos los huecos tetraédricos contienen iones F^- (círculos sombreados).

Estructura de la esfalerita

La estructura de la esfalerita (ZnS), conocida también como **estructura de la blenda de cinc** (fig. 4.13), se basa en una red ccc expandida de aniones, pero ahora los cationes ocupan uno de los huecos tetraédricos. Cada ion está rodeado por cuatro vecinos, de forma que la estructura tiene coordinación (4,4).

Ejemplo 4.1

Recuento del número de iones en una celda elemental

¿Cuántos iones hay en la celda elemental de la esfalerita representada en la fig. 4.13?

Respuesta. Un ion del interior de la celda pertenece por completo a ella y cuenta como 1. Un ion de la cara es compartido por dos celdas elementales adyacentes y cuenta $\frac{1}{2}$. Un ion de una arista es compartido por cuatro celdas y cuenta $\frac{1}{4}$. Un ion de un vértice es compartido por ocho celdas y cuenta $\frac{1}{8}$. Por tanto, en la estructura de la esfalerita el recuento es el siguiente:

Posición (compartición)	Número de iones	Contribución
Interior (1)	4	4
Caras ($\frac{1}{2}$)	6	3
Aristas ($\frac{1}{4}$)	0	0
Vértices ($\frac{1}{8}$)	8	1
		Total 8

Obsérvese que hay cuatro cationes y cuatro aniones en la celda elemental. Esta relación es compatible con la fórmula química ZnS .

Ejercicio E4.1. Realizar el recuento de los iones de la celda elemental del cloruro de cesio representada en la fig. 4.12.

Estructuras de la fluorita y antifluorita

La última de las tres estructuras simples que se basan en la red ccc expandida de aniones es la **estructura de la fluorita** (fig. 4.14), correspondiente al fluoruro de calcio, CaF_2 . En ella, los aniones (de los que hay doble número que de cationes) ocupan los dos tipos de huecos octaédricos (recuérdese que si hay N átomos, entonces el número de huecos tetraédricos es $2N$). La fluorita (p.f. $1423^\circ C$) se denomina así porque funde y fluye al ser calentada en una cerbatana de mineralogista, distinguiéndose así de las piedras preciosas. La **estructura de antifluorita**, que es la adoptada por el K_2O , es la inversa de la estructura de la fluorita en el sentido de que se han invertido las posiciones de los cationes y aniones. En ella, los iones

O^{2-} f
de lu
E:
cuatr
cúbic
ción
que e
es de

Estru

La es
polin
sición
las ca
drico:
 ZnO ,
comp
cation
difier

Estruc

La es
dispo
quel c
tro de
 FeS y
cation
de níq
ningú
sición
de enl

Estruc

La est
rutilo,
de red
cos oc
que re
taédric
partido
seis át
ta, por
terita
fluoru:

Estruct

El min
chos se

4.5 ESTRUCTURAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SÓLIDOS IÓNICOS

O^{2-} forman una disposición ccc expandida y los cationes K^+ ocupan los dos tipos de huecos tetraédricos.

En la estructura de la fluorita, los aniones en sus huecos tetraédricos tienen cuatro vecinos inmediatos. El sitio del catión está rodeado por una disposición cúbica de ocho aniones, por lo que la red tiene coordinación (8,4). Esta coordinación está en consonancia con el hecho de que el número de aniones sea el doble que el de cationes. En la estructura de antifluorita, la coordinación es la opuesta, es decir, (4,8).

Estructura de la wurtzita

La estructura de la wurtzita, representada en la fig. 4.15, toma su nombre de otro polimorfo del sulfuro de cinc. Difiere de la esfalerita en que deriva de una disposición ehc expandida de aniones en lugar de una disposición cúbica centrada en las caras, pero, como en la esfalerita, los cationes ocupan un tipo de huecos tetraédricos. La estructura de wurtzita, que tiene coordinación (4,4), es la adoptada por ZnO, AgI y un polimorfo del SiC, así como por otros compuestos (tabla 4.2). Al comparar la wurtzita con la esfalerita, obsérvese que las simetrías locales de los cationes y de los aniones son idénticas respecto a sus vecinos más próximos, pero difieren en los vecinos siguientes.

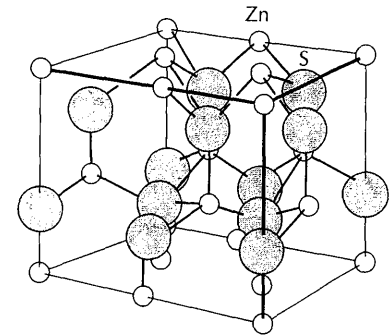


FIGURA 4.15 Estructura de la wurtzita, que deriva de la estructura de ehc de la fig. 4.4(a).

Estructura del arseniuro de níquel

La estructura del arseniuro de níquel (NiAs, fig. 4.16) se basa también en una disposición ehc, expandida y distorsionada, de aniones, pero los átomos de níquel ocupan ahora los huecos octaédricos y cada átomo de arsénico está en el centro de un prisma trigonal de átomos de níquel. Es también la estructura del NiS, FeS y de otros sulfuros. Esta estructura es típica de compuestos MX que contienen cationes blandos y aniones blandos, lo que sugiere que la estructura de arseniuro de níquel está favorecida por la covalencia. Debe observarse, sin embargo, que en ningún compuesto con esta estructura los aniones forman realmente una disposición ehc regular, porque las capas se acercan como consecuencia de la presencia de enlaces metal-metal (o para permitirlos).

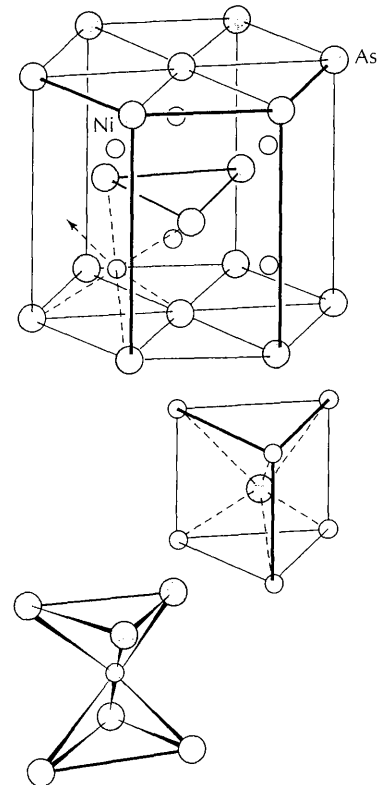


FIGURA 4.16 Estructura del arseniuro de níquel, otra estructura derivada del ehc de la fig. 4.49a). Obsérvese las simetrías locales prismática y antiprismática trigonales de los átomos de As y Ni, respectivamente.

Estructura del rutilo

La estructura del rutilo, que es la representada en la fig. 4.17, toma su nombre del rutilo, una forma mineral del óxido de titanio(IV), TiO_2 . Es también un ejemplo de red de aniones en ehc, pero ahora los cationes ocupan sólo la mitad de los huecos octaédricos. Esta disposición determina que la estructura sea tetragonal, lo que refleja la fuerte tendencia del átomo de titanio a adquirir la coordinación octaédrica. La estructura consta de octaedros TiO_6 , con los átomos de oxígeno compartidos por átomos de titanio vecinos. Cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno, y cada átomo de oxígeno lo está por tres de titanio; resulta, por tanto, que la coordinación es (6,3). La mena principal del estaño es la casiterita (SnO_2) y tiene la estructura del rutilo, como también la tienen varios fluoruros (tabla 4.2).

Estructura de la perovskita

El mineral perovskita, $CaTiO_3$, posee una estructura que es el prototipo de muchos sólidos ABX_3 (tabla 4.2), particularmente óxidos. En su forma ideal (fig.

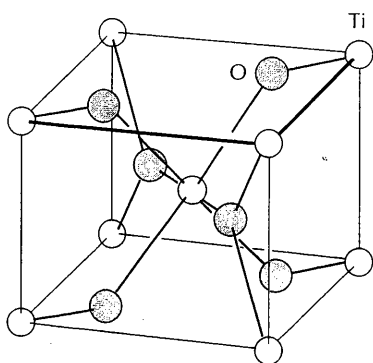


FIGURA 4.17 Estructura del rutilo. El rutilo mismo es un polimorfo del TiO_2 .

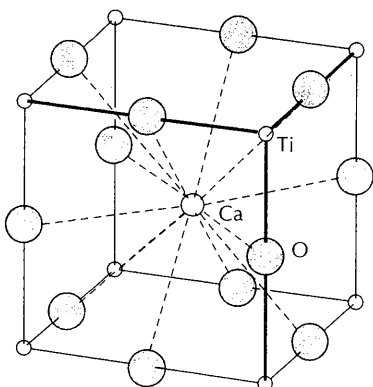


FIGURA 4.18 Estructura de la perovskita, que es CaTiO_3 . En general, en un sólido ABX_3 el Ca es A y el Ti es B.

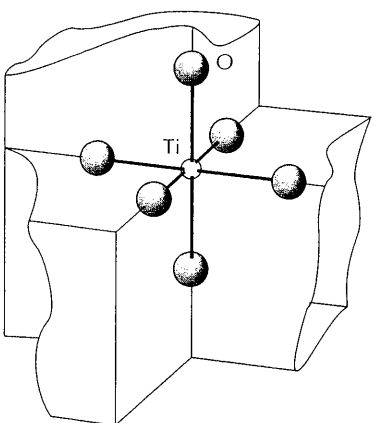


FIGURA 4.19 Entorno de coordinación local del átomo de Ti de la perovskita.

4.18), la estructura de la perovskita es cúbica con los átomos A rodeados por 12 átomos de oxígeno y los átomos B por 6 átomos de oxígeno. La suma de las cargas de los iones A y B debe ser 6, pero eso se puede lograr de varias formas ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$ y $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ entre ellas), incluida la posibilidad de óxidos mixtos de fórmula $\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3$, como en $\text{La}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ir}_{0,5})\text{O}_3$. La estructura de perovskita está estrechamente relacionada con materiales que exhiben interesantes propiedades eléctricas, como la piezoelectricidad, ferroelectricidad y superconductividad a alta temperatura (capítulo 18).

Ejemplo 4.2

Interpretación de una estructura prototipo

¿Cuál es el número de coordinación del titanio en la perovskita?

Respuesta. Hay que imaginar reunidas ocho celdas elementales como la de la fig. 4.18, con un átomo de titanio compartido por todas ellas. En la fig. 4.19 se ha representado un fragmento local de la estructura; se aprecia enseguida que hay seis átomos de oxígeno alrededor del átomo central de titanio, por lo que el número de coordinación del titanio en la perovskita es 6.

Ejercicio E4.2. ¿Cuál es el número de coordinación del átomo de calcio en la perovskita?

4.6 Racionalización de las estructuras

En el capítulo 2 se hizo la observación de que las estructuras electrónicas de todos los sólidos se pueden expresar en términos de orbitales deslocalizados que forman bandas casi continuas. Sin embargo, como se advirtió en la sección 2.9, cuando esas bandas están llenas, la descripción basada en orbitales enlazantes localizados es equivalente y puede ser más adecuada. En el caso de los sólidos iónicos, suele considerarse que la banda llena (la formada, en su mayor parte, por orbitales de los aniones; recuérdese el estudio de la estructura de bandas del NaCl de la sección 2.9) está ocupada por electrones de los orbitales de los aniones. La banda vacía (compuesta, en gran medida, por orbitales de los cationes) representa las vacantes de los orbitales de los cationes. Es decir, según la imagen convencional de orbitales localizados, se considera que los electrones de valencia se han transferido desde los átomos más electropositivos a los más electronegativos, para formar cationes y aniones, respectivamente.

Las propiedades termodinámicas de los compuestos iónicos se pueden tratar de forma muy simple en términos del modelo iónico. Sin embargo, es probable que un modelo de sólido basado en esferas cargadas entre las que hay interacciones coulombianas sea bastante tosco, por lo que es de esperar que se produzcan desviaciones significativas de las predicciones basadas en este modelo, porque muchos sólidos son más covalentes que iónicos. Incluso los haluros alcalinos que,

conv
coval
todo,

Radic

Una c
no ra
inter
entre
resolv
enton
sí mis
do co
no po
cación
se bas
radio:
Pauli
sacros
1,32 Å
pero u

El

como
nes er
san er
arriesg
mo con

Un

radios
tambi
cos, se
respec

Los:

aunqu
es aho
su mir
como :

es muy
tales y
de la q
iones c
dios in
listas c
de ray
de los

Una v
R. D. S

convencionalmente, se consideran "buenos" sólidos iónicos, poseen un carácter covalente apreciable. No obstante, el modelo iónico representa un atractivo método, capaz de relacionar, de forma simple y efectiva, muchas propiedades.

Radios iónicos

Una dificultad con la que nos enfrentamos al principio es el significado del término **radio iónico**. Como se advirtió en la sección 1.9, es preciso repartir la distancia internuclear de los átomos adyacentes entre dos especies diferentes (por ejemplo, entre un ion Na^+ y un ion Cl^- que están en contacto).¹ La forma más directa de resolver el problema es hacer una suposición sobre el radio de un ion, y utilizar entonces el valor asignado para recopilar un conjunto de valores congruentes en sí mismos de los demás iones. El ion O^{2-} tiene la ventaja de encontrarse combinado con una gama amplia de elementos. Es también razonablemente duro (o sea, no polarizable), por lo que su tamaño no varía mucho al cambiar la identidad del catión compañero. Esta es la razón por la que en varias recopilaciones los valores se basan en $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$. Este valor no sólo genera un conjunto compatible de radios sino que satisface también varios criterios teóricos propuestos por Linus Pauling. Sin embargo, de ningún modo debe considerarse que se trata de un valor sacrosanto; Goldschmidt estableció un conjunto de valores basados en $r(\text{O}^{2-}) = 1,32 \text{ \AA}$ y J. C. Slater incluso publicó radios que eran congruentes en sí mismos, pero utilizó el valor $r(\text{O}^{2-}) = 0,60 \text{ \AA}$.

El punto importante a tener en cuenta ahora es que para ciertos fines (tales como predecir los tamaños de las celdas elementales y las sustituciones entre iones en mineralogía) los radios iónicos son valiosos, pero son fiables sólo si se basan en la misma elección fundamental (como el valor de $1,40 \text{ \AA}$ para O^{2-}). *Es muy arriesgado mezclar valores de fuentes diferentes sin verificar que están basados en el mismo convenio.*

Una complicación adicional, observada primero por Goldschmidt, es que los radios iónicos aumentan con el número de coordinación (fig. 4.20), hecho que también se da con los radios atómicos. Por ello, cuando se comparan radios iónicos, se deben establecer comparaciones entre semejantes, utilizando valores correspondientes a un solo número de coordinación (que, típicamente, es el 6).

Los problemas encontrados por los primeros investigadores se han resuelto, aunque sólo parcialmente, mediante el desarrollo de la difracción de rayos X. Así, es ahora posible medir la densidad electrónica entre dos iones vecinos, localizar su mínimo e identificarlo con la frontera divisoria de los dos iones. Sin embargo, como se observa en la fig. 4.21, la densidad electrónica pasa por un mínimo que es muy ancho, y su ubicación exacta puede ser muy sensible a errores experimentales y a las identidades de los dos vecinos. Siendo esto así, y en el espíritu general de la química inorgánica, probablemente es más útil expresar los tamaños de los iones de un modo congruente en sí mismos que buscar valores calculados de radios individuales en ciertas combinaciones. Disponemos actualmente de extensas listas de valores congruentes en sí mismos recopiladas mediante análisis de datos de rayos X de millares de compuestos, en particular óxidos y fluoruros, algunos de los cuales se dan en la tabla 4.3.

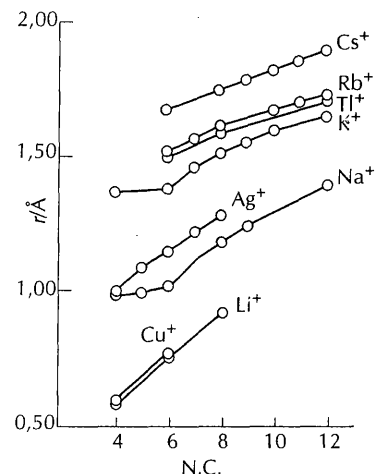


FIGURA 4.20 Variación del radio iónico con el número de coordinación.

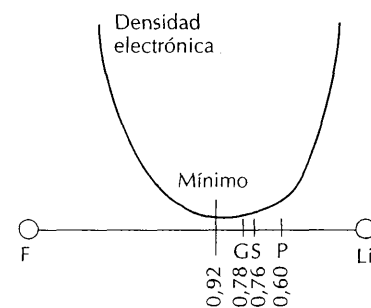


FIGURA 4.21 Variación de la densidad electrónica según el eje Li—F en el LiF. El punto P indica los radios iónicos de Pauling, G los radios originales de Goldschmidt (1927) y S los radios de Shannon.

¹ Una valiosa revisión histórica del problema de la definición y determinación de los radios iónicos es la dada por R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B25, 925 (1969).

Las variaciones generales de los radios iónicos son las mismas que las de los radios atómicos. Así,

1. Los radios iónicos aumentan al bajar en un grupo:



(La contracción de los lantánidos (sección 1.9) restringe este aumento entre los iones más pesados de los iones metálicos 5d.)

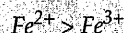
2. Los radios de iones de la misma carga disminuyen a lo largo de un período:



3. Cuando un ion puede encontrarse en entornos con números de coordinación diferentes, su radio aumenta conforme lo hace el número de coordinación:



4. Si un elemento puede existir en varios estados de oxidación diferentes, entonces para un número de coordinación determinado su radio iónico disminuye al aumentar el número de oxidación:



5. Como una carga positiva indica una reducción del número de electrones y, por tanto, una atracción nuclear mayor, los cationes son, ordinariamente, más pequeños que los aniones.

TABLA 4.3 Radios iónicos (en Å)*

Li⁺ 0,59(4) 0,76(6)	Be²⁺ 0,27(4)	B³⁺ 0,12(4)		O²⁻ 1,35(2) 1,38(4) 1,40(6) 1,42(8)	F⁻ 1,28(2) 1,31(4) 1,33(6) Cl⁻ 1,67(6)
Na⁺ 0,99(4) 1,02(6) 1,16(8)	Mg²⁺ 0,49(4) 0,72(6) 0,89(8)	Al³⁺ 0,39(4) 0,53(6)			
K⁺ 1,38(6) 1,51(8) 1,59(10) 1,60(12)	Ca²⁺ 1,00(6) 1,12(8) 1,28(10) 1,35(12)	Ga²⁺ 0,62(6)			
Rb⁺ 1,49(6) 1,60(8) 1,73(12)	Sr²⁺ 1,16(6) 1,25(8) 1,44(12)	In³⁺ 0,79(6) 0,92(8)	Sn²⁺ 1,22(8)	Sn⁴⁺ 0,69(6)	
Cs⁺ 1,67(6) 1,74(8) 1,88(12)	Ba²⁺ 1,49(6) 1,56(8) 1,75(12)				

* Los números entre paréntesis son el número de coordinación del ion.
Fuente: R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976). El radio del ion NH₄⁺ hexacoordinado es aproximadamente 1,46 Å.

Relaci
Un par
textos
es el co

En la r
mínim
cula co
ferente





Se pue
tonces
cargas
ción n
se hac
puede
CsCl, c
Se l
gunos
mero c
relació
luros c
dad m
(muy
miento
grand

Relación de radios

Un parámetro muy utilizado en la bibliografía inorgánica, especialmente en los textos elementales, es la **relación de radios**, ρ , de los iones. La relación de radios es el cociente entre los radios del ion más pequeño ($r_{<}$) y del ion más grande ($r_{>}$):

$$\rho = \frac{r_{<}}{r_{>}}$$

En la mayoría de los casos, $r_{<}$ es el radio del catión y $r_{>}$ el del anión. La relación mínima de radios tolerable por un número de coordinación determinado se calcula considerando el problema geométrico de empaquetar esferas de tamaños diferentes. Los resultados son los dados a continuación

Número de coordinación	Relación de radios	Diagrama
8	$> 0,7$	 2
6	$0,4 - 0,7$	 3
4	$0,2 - 0,4$	 4
3	$0,1 - 0,2$	 5

Se puede razonar que si la relación de radios cae por debajo del mínimo dado, entonces los iones de cargas opuestas no se encontrarán en contacto y los iones de cargas iguales se tocarán. Según la electrostática simple, el número de coordinación menor, en el que se restablece el contacto entre los iones de cargas opuestas, se hace entonces más favorable. Conforme aumenta el radio iónico del ion M^+ , se pueden empaquetar más aniones a su alrededor, como se ha visto al comparar el CsCl, con coordinación (8,8), con el NaCl, con coordinación (6,6).

Se ha utilizado la relación de radios para predecir la estructura probable de algunos compuestos, pero los radios iónicos son tan arbitrarios (y varían con el número de coordinación) que el éxito del método es probablemente fortuito. Las relaciones son menos fiables para las estructuras más simples, como las de los haluros de metales alcalinos y los óxidos de los metales alcalinotérreos. Su fiabilidad máxima es para fluoruros y óxidos complejos y para las sales de oxoaniones (muy iónicas). Las reglas de la relación de radios son, probablemente, un refinamiento cuantitativo demasiado detallado de la observación de que los cationes grandes tienen, generalmente, números de coordinación grandes.

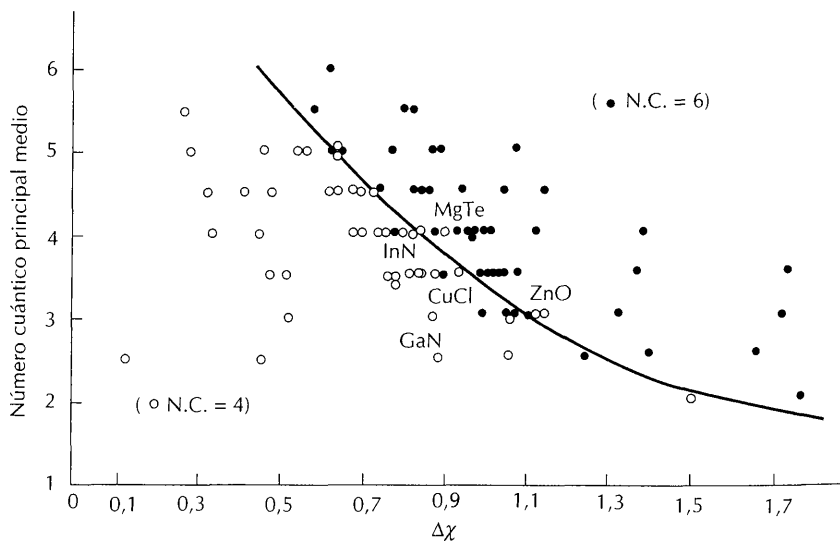
Mapas estructurales

Una vez que se ha reconocido que es aventurada la utilización de las relaciones de radios, es aún posible avanzar en el conocimiento de las estructuras recogiendo suficiente información empírica y examinando si existe algún modelo de comportamiento. Esta forma de abordar el problema ha motivado la recopilación de **mapas de estructuras**. Un mapa de estructuras es una recopilación empírica que representa la dependencia de la estructura cristalina respecto a la diferencia de electronegatividad, $\Delta\chi$, de los elementos implicados y el número cuántico principal medio de las capas de valencia de los dos átomos.¹ Como el carácter iónico de un enlace aumenta con $\Delta\chi$, el desplazamiento de izquierda a derecha según el eje horizontal corresponde a un aumento del carácter iónico del enlace. Además, como el número cuántico principal da una indicación del radio del ion, el desplazamiento hacia arriba según el eje vertical corresponde a un aumento del radio medio de los iones. Como los niveles de energía atómicos se distancian también menos al aumentar el tamaño del átomo, la blandura del átomo aumenta también (veáse la exposición de la sección 1.13). En consecuencia, el eje vertical de un mapa de estructuras corresponde a un aumento del tamaño y la blandura de los átomos enlazados. En resumen:

Un mapa de estructuras es una representación de la variación de la estructura cristalina con el carácter del enlace, representándose en el eje horizontal la diferencia de electronegatividades y en el eje vertical el grado de blandura medio.

La fig. 4.22 es un ejemplo de mapa de estructuras de compuestos MX y la fig. 4.23 lo es de compuestos MX₂. Se observa en la fig. 4.22 que las estructuras que hemos estudiado quedan situadas en regiones completamente distintas del mapa. Los elementos con $\Delta\chi$ grande tienen coordinación (6,6), como la encontrada

FIGURA 4.22 Mapa estructural para compuestos de fórmula MX. Un punto queda definido por la diferencia de electronegatividades del anión y del catión, $\Delta\chi$, y el número cuántico principal medio, n . Su posición en el mapa indica el número de coordinación esperado para esas dos propiedades. De E. Mooser y W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 12, 1015 (1959).



¹ E. Mooser y W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 12, 1015 (1959).

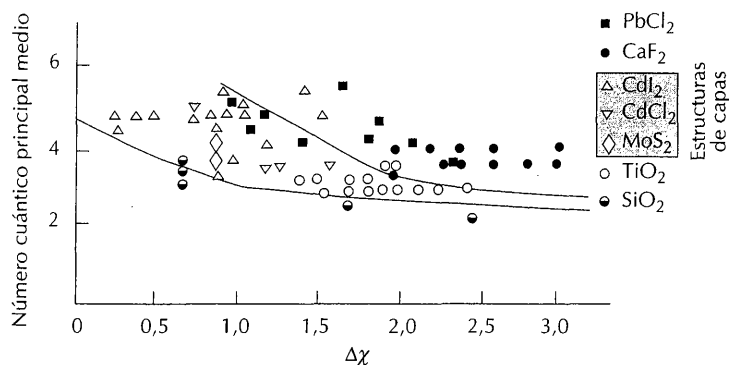


FIGURA 4.23 Mapa estructural para compuestos de fórmula MX_2 . De E. Mosser y W. P. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 12, 1015 (1959).

en las estructuras de la sal gema y el rutilo; los elementos con $\Delta\chi$ pequeña (y, por tanto, donde se debe esperar la presencia de covalencia) tiene un número de coordinación menor. En términos de los mapas de estructuras, el GaN está en una región más covalente de la fig. 4.22 que el ZnO, porque $\Delta\chi$ es apreciablemente menor.

Ejemplo 4.3

Utilización de un mapa de estructuras

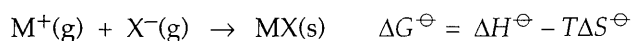
¿Qué tipo de estructura cristalina se debe esperar para el sulfuro de magnesio, MgS?

Respuesta. Las electronegatividades del magnesio y del azufre son 1,3 y 2,6, respectivamente, por lo que $\Delta\chi = 1,3$. El número cuántico principal medio es 3 (los dos elementos son del período 3). El punto $\Delta\chi = 1,3$ está justo en la región de N.C. = 6 en el mapa de estructuras. Esta situación es compatible con la estructura observada para el MgS.

Ejercicio E4.3. Predecir el entorno de coordinación del cloruro de rubidio, RbCl.

4.7 Entalpías reticulares

El criterio en el que se basa la estabilidad de una red cristalina en condiciones de temperatura y presión constantes y, por tanto, el criterio termodinámico que determina si se adopta una u otra estructura, es la energía libre de Gibbs de formación de la red:



Si ΔG^\ominus es más negativa para la formación de una estructura A que para la B, entonces la transición de B a A es espontánea en las condiciones dadas, pudiéndose esperar que el sólido adopte la estructura A.

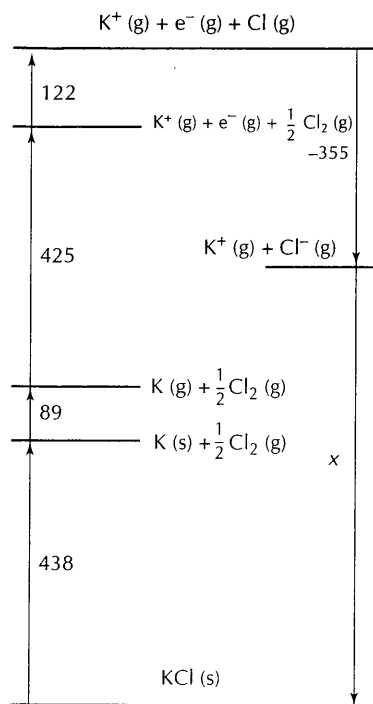
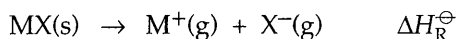


FIGURA 4.24 Ciclo de Born-Haber para el KCl. La entalpía de red es $-x$.

El proceso de formación de la red a partir de los iones gaseosos es tan exotérmico que a temperaturas próximas a la ambiente se puede despreciar la contribución de la entropía (esto es rigurosamente cierto a $T = 0$). Por ello, el estudio de las propiedades termodinámicas de las redes cristalinas se centra, normalmente, en la entalpía reticular, al menos en principio. Siendo éste el caso, se examina la estructura de formación más exotérmica y se identifica como la forma termodinámicamente más estable.

Entalpía reticular

La **entalpía reticular**, ΔH_R^\ominus , es la variación de entalpía normal correspondiente a la formación de iones gaseosos a partir del sólido:



Como la destrucción de la red es siempre endotérmica, las entalpías reticulares son siempre positivas. Si se desprecia la variación de entropía, la estructura cristalina más estable del compuesto es aquella a la que corresponde la mayor energía reticular en las condiciones dadas.

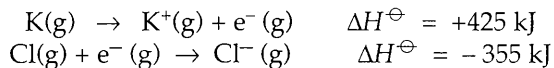
Las entalpías reticulares se determinan a partir de datos de entalpías mediante un **ciclo de Born-Haber** como el representado en la fig. 4.24. En este caso especial de ciclo termodinámico, se forma un ciclo (cerrado) de pasos que incluye la formación de la red en una de las etapas. La entalpía normal de descomposición de un compuesto en sus elementos es la opuesta de su entalpía normal de formación, ΔH_f^\ominus y la entalpía normal de formación de la red es la opuesta de la entalpía reticular. Para un elemento sólido, la entalpía normal de atomización, ΔH^\ominus (atomización) es la entalpía normal de sublimación, como en el proceso



Para un elemento gaseoso, la entalpía normal de atomización es la entalpía normal de disociación, como en



La entalpía normal de ionización es la entalpía de ionización (para la formación de cationes y la entalpía de ganancia de electrones (para los aniones), como en los ejemplos siguientes



El valor de la energía reticular —el único desconocido en un ciclo bien elegido— se halla teniendo en cuenta que la suma de las variaciones de entalpía correspondientes a un ciclo completo es cero (porque la entalpía es una propiedad de estado):

$$\Delta H^\ominus (\text{atomización}) + \Delta H^\ominus (\text{ionización}) + (-\Delta H_R^\ominus) + (-\Delta H_f^\ominus) = 0$$

Por consiguiente,

$$\Delta H_R^\ominus = \Delta H^\ominus (\text{atomización}) + \Delta H^\ominus (\text{ionización}) - \Delta H_f^\ominus$$

Ejemplo 4.4

Utilización del ciclo de Born-Haber para determinar la energía reticular

Calcular la energía reticular del KCl(s) mediante un ciclo de Born-Haber y la información siguiente:

	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Sublimación del K(s)	+89
Ionización del K(g)	+425
Disociación del Cl ₂ (g)	+244
Unión del electrón al Cl(g)	-355
Formación del KCl(s)	-438

Respuesta. El ciclo que se necesita es el representado en la fig. 4.24. El primer paso es la sublimación del potasio sólido:



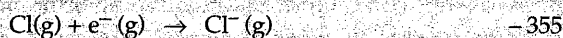
seguido por su ionización



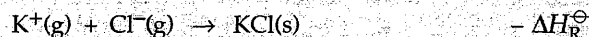
Los iones Cl⁻ se forman por disociación del Cl₂:



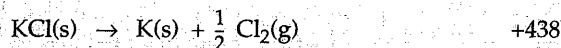
seguida por la ganancia del electrón:



Se forma ahora el sólido:



y el ciclo se completa descomponiendo el KCl(s) en sus elementos:



(que es la reacción inversa de su formación). La suma de las entalpías es $-\Delta H_{\text{R}}^\ominus = +719 \text{ kJ mol}^{-1}$; sin embargo, la suma tiene que ser igual a cero, por lo que $\Delta H_{\text{R}}^\ominus = 719 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ejercicio E4.4. Calcular la entalpía reticular del bromuro de magnesio a partir de los datos siguientes:

	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Sublimación del Mg(s)	+148
Ionización del Mg(g) a Mg ²⁺ (g)	+2187
Vaporización del Br ₂ (l)	+31
Disociación del Br ₂ (g)	+193
Unión del electrón al Br(g)	-331
Formación del MgBr ₂ (s)	-524

Conocida la energía reticular, se puede utilizar para juzgar el carácter del enlace del sólido. Si el valor calculado sobre la suposición de que la red consta de iones entre los que hay interacciones culombianas concuerda bien con el valor experimental, entonces es apropiado adoptar el modelo iónico para el compuesto.

Si discrepan, es señal de que hay cierto grado de covalencia. Como se advirtió antes, la coincidencia numérica puede conducir a interpretaciones erróneas, por lo que el carácter del enlace de un sólido no se prueba por el valor de la energía reticular.

Contribuciones coulombianas a las entalpías reticulares

Para calcular la energía reticular de un sólido supuestamente iónico es necesario tener en cuenta varias contribuciones a su energía, incluidas las atracciones y repulsiones entre los iones. Se puede despreciar la energía cinética de las vibraciones atómicas (aparte de su contribución a la energía del punto cero del cristal) si se supone que el sólido está a la temperatura del cero absoluto.

La energía potencial coulombiana total de un cristal es la suma de los términos individuales correspondientes, que tienen la forma

$$V_{AB} = \frac{(z_A e) \times (z_B e)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$$

para iones con cargas z_A y z_B (las de los cationes son positivas y las de los aniones negativas) separados por una distancia r_{AB} (ϵ_0 es la permitividad del vacío, $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$; en cálculos precisos se debe utilizar la verdadera permitividad del medio). En cualquier estructura cristalina se puede realizar la suma extendida a todos los pares de iones del sólido, aunque en la práctica converge muy lentamente, porque los vecinos inmediatos contribuyen con un gran término negativo, los segundos vecinos con un término positivo ligeramente menor, y así sucesivamente. El resultado global es que la atracción entre los cationes y los aniones es predominante y da una contribución favorable (negativa) a la energía del sólido.

Por ejemplo, en una disposición unidimensional de cationes con carga $z_A = +z$ y aniones con carga $z_B = -z$ espaciados uniformemente, la interacción de un ion con los restantes es proporcional a

$$\begin{aligned} -\frac{2z^2}{d} + \frac{2z^2}{2d} - \frac{2z^2}{3d} + \frac{2z^2}{4d} - \dots &= -\frac{2z^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right) \\ &= -\frac{2z^2}{d} \ln 2 \end{aligned}$$

(El factor 2 se debe al hecho de que los mismos iones se encuentran a ambos lados del ion central.) Como en este caso, resulta que, aparte de la aparición explícita de las cargas de los iones, el valor de la suma depende solamente del tipo de red y de un solo parámetro de distancia, que se puede tomar como la separación de los centros de los vecinos más próximos, d . Se puede escribir

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{z^2}{d} \times 2 \ln 2$$

El primer factor es un conjunto de constantes fundamentales. El segundo es específico de las identidades de los iones y del parámetro de la red. El tercer término, $2 \ln 2 = 1,386$, caracteriza la simetría de la red (en este caso una línea recta de iones) y es el ejemplo más simple de **constante de Madelung**, A . En los sólidos simples, la constante de Madelung es específica del tipo de cristal e independiente de las distancias interiónicas.

E
tract

donc
mula
posit
gía p
rados
const
valor
de qu
cinos
lores
de ce
nació
en la
de la
nes su
el peq
meno

Ot
Waals
sables
minar
de Lo
(y, en
que in
las mc
instan
nal a l
tal cor

La con
contrib
se desp

Repuls
Cuand
energía
nes ele
nenciai
vas dep
a la enc

En general, la energía potencial total por mol de unidades fórmula de una estructura cristalina arbitraria es

$$V = N_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \times A$$

donde N_A es la constante de Avogadro (en este caso, el número de unidades fórmula por mol) y z_A y z_B son las cargas de los iones; como la carga del catión es positiva y la del anión negativa, V es negativo, y significa que disminuye la energía potencial relativa a la de los iones en estado gaseoso, o sea, a los iones separados por grandes distancias. En la tabla 4.4 se dan algunos valores calculados de constantes de Madelung de varias redes. La tendencia general observada es que los valores aumentan con el número de coordinación. Esta variación refleja el hecho de que una contribución importante se debe a los vecinos inmediatos, y tales vecinos son más numerosos cuando el número de coordinación es grande. Los valores correspondientes a la estructura de la sal gema (N.C. = 6) y a la del cloruro de cesio (N.C. = 8) ilustran dicha tendencia. Sin embargo, un número de coordinación alto no significa, necesariamente, que las interacciones son más intensas en la estructura del cloruro de cesio, pues la energía potencial depende también de la distancia internuclear de la red. Así, d puede ser tan grande en redes con iones suficientemente voluminosos para adoptar la coordinación ocho que supere el pequeño aumento de la constante de Madelung y resulte una energía potencial menos favorable.

Otra contribución a la entalpía reticular surge de las **atracciones de van der Waals** entre iones y moléculas; son interacciones intermoleculares débiles responsables de que las especies neutras formen fases condensadas. La contribución dominante de ese tipo suele denominarse **interacción de dispersión** ("interacción de London"), y se debe a las fluctuaciones transitorias de la densidad electrónica (y, en consecuencia, del momento dipolar eléctrico instantáneo) de una molécula que inducen fluctuaciones de la densidad electrónica (y del momento dipolar) en las moléculas vecinas, surgiendo así una atracción entre los dos dipolos eléctricos instantáneos. La energía potencial de esta interacción es inversamente proporcional a la sexta potencia de la separación, por lo que se puede esperar que en el cristal completo varíe según la sexta potencia de la distancia internuclear de la red:

$$V = - \frac{N_A C}{d^6}$$

La constante C depende de la sustancia. Para iones de baja polarizabilidad, esta contribución representa solamente un 1 por ciento de la contribución coulombiana y se desprecia en cálculos elementales de la entalpía reticular de los sólidos iónicos.

Repulsiones originadas por el solapamiento

Cuando dos iones de capas cerradas están en contacto, otra contribución a la energía potencial total es la repulsión debida al solapamiento de sus distribuciones electrónicas. Como la densidad electrónica de los orbitales disminuye exponencialmente a cero a distancias grandes del núcleo, y las interacciones repulsivas dependen del solapamiento de los orbitales, es verosímil que su contribución a la energía potencial tenga la forma

$$V = +N_A C' e^{-d/d^*}$$

TABLA 4.4 Constantes de Madelung*

Tipo estructural	A
Cloruro de cesio	1,763
Fluorita	2,519
Sal gema	1,748
Rutilo	2,408
Esfalerita	1,638
Wurtzita	1,641

* Los valores dados son para el factor geométrico A descrito en el texto (sección 4.7). Algunas fuentes citan valores que incluyen los números de carga de los iones (por ejemplo, el valor citado para el CaF_2 es 5,039), por lo que es necesario comprobar la definición antes de utilizarlos.

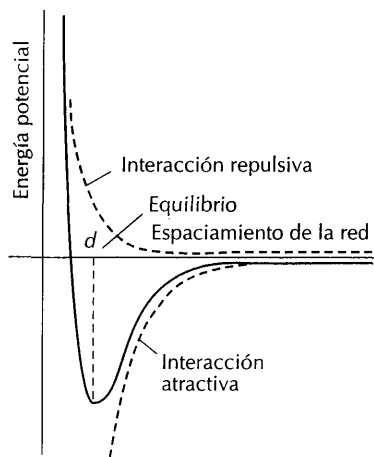


FIGURA 4.25 Contribuciones a la energía potencial de los iones de un cristal. La interacción atractiva varía como $1/d$, siendo d las dimensiones de la red. La interacción repulsiva es de rango más corto, pero se intensifica muy rápidamente una vez que los iones entran en contacto. La energía potencial total, que es la suma de ambas contribuciones, pasa por un mínimo que corresponde a la dimensión de equilibrio de la red.

donde C' y d^* son constantes. Se verá enseguida que C' se simplifica y no es necesario conocer su valor. La constante d^* se puede calcular mediante medidas de la compresibilidad, que reflejan el aumento de energía potencial que se produce cuando los iones son forzados a juntarse. Aunque los valores de d^* medidos de esta forma varían dentro de un intervalo, con frecuencia resulta que con el valor $d^* = 0,345 \text{ \AA}$ se obtiene una concordancia razonable con el valor experimental.

Ecuación de Born-Mayer

La contribución de las componentes de atracción y repulsión a la energía potencial total de un sólido se ha representado mediante la curva de la fig. 4.25. La energía potencial total pasa por un mínimo a la distancia de equilibrio de la red, que se puede encontrar hallando el mínimo de la expresión

$$V = N_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \times A + N_A C' e^{-d/d^*}$$

Se obtiene la energía potencial mínima para el valor que cumpla $dV/dd = 0$, lo que sucede cuando

$$N_A C' e^{-d/d^*} = -N_A \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \times \frac{A d^*}{d^2}$$

Sustituyendo esta relación en la expresión anterior, se obtiene la **ecuación de Born-Mayer**:

$$V = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A$$

Se puede utilizar ahora para d la distancia experimental de la red. A $T = 0$, donde no hay contribución de la energía cinética y el mínimo de energía potencial puede, por tanto, identificarse con la energía interna molar del cristal relativa a la energía de los iones separados por una gran distancia. Se deduce que el valor opuesto de V puede identificarse con la entalpía reticular (estrictamente, su valor a $T = 0$, pero despreciando la energía vibracional del punto cero de la red).

Como se advirtió previamente, la concordancia entre la entalpía reticular experimental y la calculada mediante el modelo iónico del sólido (en la práctica, mediante la ecuación de Born-Mayer) se usa como una medida del grado de carácter iónico del sólido. En la tabla 4.5 se encuentran algunos valores de energías reticulares experimentales y calculadas.

Como regla de carácter general, el modelo iónico es válido si $\Delta\chi$ para los átomos neutros es, aproximadamente, mayor que 2, y se considera que el enlace es predominantemente covalente si $\Delta\chi$ es, aproximadamente, menor que 1. Sin embargo, debe recordarse que el criterio de la electronegatividad ignora el papel desempeñado por la dureza de los iones resultantes de la transferencia de electrones entre los átomos. Así, los haluros de los metales alcalinos ofrecen una concordancia bastante buena con el modelo iónico, siendo los que mejor se adaptan a dicho modelo los formados por los iones haluro duros (F^-), derivados del átomo de flúor, muy electronegativo, y los que peor se adaptan los formados por los iones haluro blandos (I^-), del átomo de yodo, menos electronegativo. No está claro si es la electronegatividad del átomo o la dureza del ion resultante la que se

7
C
Li
Li
Li
Li
C
C
C
C
A
A
A
E
Fu
Le
a l

deber:
cuenti
son su
entre
queña
tivida

Ecuac
El quí
Madé:
n, se c
más, c
coord:
mero c
estruc
propo
equiv:
se pue
radios
cibe el

En est
unida:
La
los "ra

TABLA 4.5 Entalpías reticulares medidas y calculadas

Compuesto*	$\Delta H_R / (\text{kJ mol}^{-1})$		Calc./exp. (porcentaje)
	(calc.)	(exp.)	
LiF ^a	1033	1037	99,6
LiCl ^a	845	852	99,2
LiBr ^a	798	815	97,9
LiI ^a	740	761	97,2
CsF ^a	748	750	99,7
CsCl ^b	652	676	96,4
CsBr ^b	632	654	96,6
CsI ^b	601	620	96,9
AgF ^a	920	969	94,9
AgCl ^a	833	912	91,3
AgBr ^a	816	900	90,7

^a Estructura de sal gema; ^b estructura de cloruro de cesio.

Fuente: D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, 31, 1646 (1951).

Los valores calculados utilizan un modelo iónico más completo, que incluye otros términos adicionales a la ecuación de Born-Mayer.

debería utilizar como criterio. La peor concordancia con el modelo iónico se encuentra en las combinaciones catión blando-anión blando, que, probablemente, son sustancialmente covalentes. Sin embargo, de nuevo en este caso la diferencia entre las electronegatividades de los elementos generadores de los iones es pequeña y no está claro si se debe utilizar como mejor criterio el de la electronegatividad o el de la dureza.

Ecuación de Kapustinskii

El químico ruso A. F. Kapustinskii observó que si se dividen las constantes de Madelung de varias estructuras por el número de iones por unidad de fórmula, n , se obtiene entonces, aproximadamente, el mismo valor para todas ellas. Además, observó asimismo que los valores así obtenidos aumentan con el número de coordinación. Por consiguiente, como el radio iónico aumenta también con el número de coordinación, se puede esperar que la variación de A/nd al pasar de una estructura a otra sea muy pequeña. Esta observación condujo a Kapustinskii a proponer que hay una hipotética estructura de sal gema que es energéticamente equivalente a la verdadera estructura de cualquier sólido iónico. Admitido esto, se puede calcular la energía reticular utilizando la constante de Madelung y los radios iónicos apropiados para la coordinación (6,6). La expresión resultante recibe el nombre de **ecuación de Kapustinskii**:

$$\Delta H_R = -\frac{n z_A z_B}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) K$$

En esta ecuación, $d = r_A + r_B$, $K = 1,21 \text{ MJ } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y n es el número de iones por unidad de fórmula.

La ecuación de Kapustinskii puede ser utilizada para asignar un significado a los "radios" de iones moleculares no esféricos, pues sus valores se pueden ajustar

TABLA 4.6 Radios termoquímicos de iones, $r / \text{Å}$

Elementos de los grupos principales

BeF_4^{2-} 2,45	BF_4^- 2,28	CO_3^{2-} 1,85	NO_3^- 1,89	OH^- 1,40				
		CN^- 1,82	NO_2^- 1,55	O_2^{2-} 1,80				
			PO_4^{3-} 2,38	SO_4^{2-} 2,30	ClO_4^- 2,36	CrO_4^{2-} 2,30	MnO_4^- 2,40	
			AsO_4^{3-} 2,48	SeO_4^{2-} 2,43		MoO_4^{2-} 2,54		
			SbO_4^{3-} 2,60	TeO_4^{2-} 2,54	IO_4^- 2,49			
					IO_3^- 1,82			

Iones complejos

$[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 2,48	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 2,54	$[\text{SiF}_6]^{2-}$ 1,94	$[\text{GeCl}_6]^{2-}$ 2,43
$[\text{TlBr}_6]^{2-}$ 2,61	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 2,59	$[\text{GeF}_6]^{2-}$ 2,01	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 2,47
$[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ 2,47			$[\text{PbCl}_6]^{2-}$ 2,48

Fuente: A. F. Kapustinskii, Q. Rev. Chem. Soc., 20, 203 (1956).

hasta que el valor calculado de la entalpía reticular se adapte al obtenido experimentalmente del ciclo de Born-Haber. El conjunto congruente en sí mismos de parámetros obtenidos por este método se denomina **radios termoquímicos** (tabla 4.6). Se pueden utilizar para hacer estimaciones de entalpías reticulares y, por tanto, de las entalpías de formación de una amplia familia de compuestos.

Ejemplo 4.5

Utilización de la ecuación de Kapustinskii

Calcular la entalpía reticular del nitrato de potasio, KNO_3 .

Respuesta. Para utilizar la ecuación de Kapustinskii necesitamos el número de iones por unidad de fórmula ($n = 2$), las cargas $z(\text{K}^+) = +1$ y $z(\text{NO}_3^-) = -1$ y la suma de los radios termoquímicos ($1,38 \text{ Å} + 1,89 \text{ Å} = 3,27 \text{ Å}$). Para especies monoatómicas, utilizamos los radios de la tabla 4.3. Entonces, con $d^* = 0,345 \text{ Å}$

$$\Delta H_R = \frac{2(+1)(-1)}{3,27 \text{ Å}} \times \left(1 - \frac{0,345 \text{ Å}}{3,27 \text{ Å}}\right) \times 1,21 \text{ Å MJ mol}^{-1}$$

$$= 662 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ejercicio E4.5. Calcular la entalpía reticular del sulfato de calcio, CaSO_4 .

La un de dis rán

y z mic cap rela

Esta

El a cesa el ca que enci

Los tem gra

E zant riaci temp den unos ment tanci en las ducto de re neral tabili Co los ca

La ob con el

La co una p una p cualq

4.8 Consecuencias derivadas de las entalpías reticulares

La ecuación de Born-Mayer muestra que, para un tipo de red determinada (con un valor dado de A), la entalpía reticular aumenta conforme lo hacen las cargas de los iones (de acuerdo con $|z_A z_B|$). La entalpía reticular aumenta también al disminuir el parámetro d de la red. Las energías que varían de acuerdo con el parámetro electrostático ξ , siendo

$$\xi = \frac{z^2}{d}$$

y z la carga de un ion y d la longitud de una distancia, se utilizan mucho en química inorgánica como indicativas de que el modelo iónico es apropiado.¹ En este capítulo se consideran tres consecuencias derivadas de la entalpía reticular y su relación con el parámetro electrostático.

Estabilidades térmicas de los sólidos iónicos

El aspecto particular que consideramos aquí es la diferencia de temperaturas necesaria para producir la descomposición térmica de los carbonatos. Por ejemplo, el carbonato de magnesio descompone cuando se calienta a unos 300 °C, mientras que el carbonato de calcio descompone solamente si la temperatura se eleva por encima de los 800 °C. En general,

Los cationes voluminosos estabilizan a los aniones voluminosos (y viceversa); en particular, las temperaturas de descomposición de compuestos térmicamente inestables (que contienen aniones grandes, como en los carbonatos) aumentan con el radio del catión.

El objetivo de la exposición siguiente es demostrar que la influencia estabilizante de un catión en un anión inestable se puede explicar sobre la base de las variaciones de las entalpías reticulares. En primer lugar, es preciso observar que las temperaturas de descomposición de los compuestos inorgánicos sólidos se pueden abordar en términos de sus energías libres de Gibbs de descomposición en unos productos determinados. En muchos casos es suficiente considerar solamente la entalpía de la reacción, pues la entropía es casi constante para las sustancias que se comparan. Además, como se verá después, los cálculos se centran en las diferencias de entalpías reticulares existentes entre reactantes sólidos y productos de reacción sólidos, pues son estas diferencias las que dominan la entalpía de reacción. Y, a su vez, estas diferencias se pueden tratar, al menos de forma general, haciendo uso de la ecuación de Kapustinskii. Por ello, la variación de la estabilidad se puede relacionar con la variación del parámetro electrostático ξ .

Como ilustración de lo anterior, consideremos la descomposición térmica de los carbonatos:



La observación experimental de que la temperatura de descomposición aumenta con el radio del catión se puede expresar en términos de la energía libre de la re-

¹ La correlación de propiedades con ξ es una guía muy útil para muchas propiedades, pero no debe tomarse como una prueba de que las interacciones carga-carga son el factor dominante. Es frecuente encontrar una relación de una propiedad con parámetros tales como z^2/r^2 o z/r ; en realidad, es frecuente encontrar una correlación con casi cualquier expresión que tenga la carga iónica en el numerador y el radio en el denominador.

acción; la temperatura a la que ΔG^\ominus se hace negativa y la reacción es favorable aumenta conforme lo hace el radio del catión.

De la relación termodinámica

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$$

se deduce que se alcanza la temperatura de descomposición cuando

$$T = \Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus$$

La entropía de descomposición es casi constante para todos los carbonatos, porque en todos los casos está dominada por la formación de dióxido de carbono gaseoso. Por consiguiente,

Cuanto mayor sea la entalpía de reacción, más alta será la temperatura de descomposición.

Se puede comprobar esta variación observando los datos experimentales de la tabla 4.7.

La entalpía de descomposición depende, en parte, de la diferencia entre la entalpía reticular del producto de descomposición, MO, que se forma y la del carbonato que descompone, MCO_3 . La entalpía de la reacción global es positiva (descomposición endotérmica), pero es menos positiva si la entalpía reticular del óxido es marcadamente mayor que la del carbonato. Por ello, la temperatura de descomposición será baja para los óxidos que posean energías reticulares relativamente altas en comparación con las de los carbonatos de los que proceden. Los compuestos para los que se cumple esto están constituidos por cationes pequeños y de carga elevada, como el Mg^{2+} .

La explicación visual de por qué un catión pequeño hace que aumente la entalpía reticular de un óxido más que la de un carbonato aparece ilustrada en la fig. 4.26. La representación muestra que la variación relativa de la distancia de red

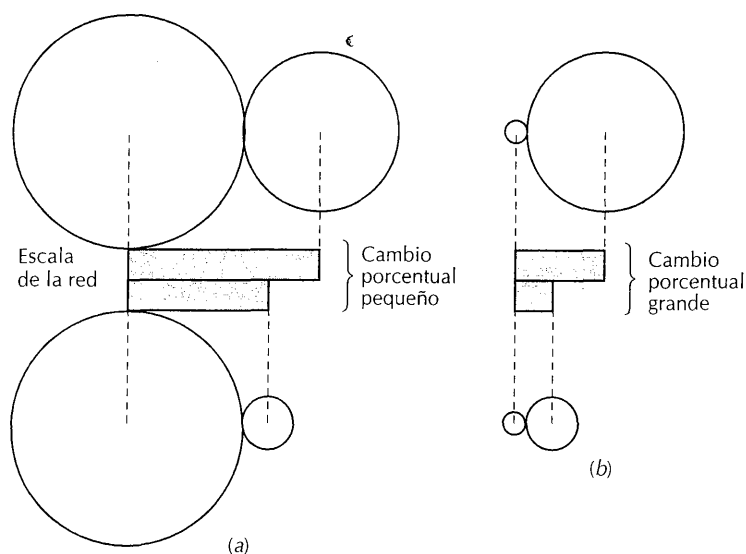


FIGURA 4.26 Representación muy exagerada de la variación del parámetro de red para cationes de tamaños diferentes. (a) Cuando el anión cambia de tamaño (por ejemplo, cuando el CO_3^{2-} descompone dando O^{2-} y CO_2) y el catión es grande, la escala de la red cambia en una cantidad relativamente pequeña. (b) Si el catión es pequeño, la variación relativa de la escala de red es grande y la descomposición es termodinámicamente más favorable.

es gran
anión;
cuando
tra, de
ción de
diferen
el cati
La c
la carg
carbon
elevad
alcalin
dientes

Dar
form
Resp
favo
term
Ejerc
fatos

Númer
Se puec
general

Los cati

En part
halóger
únicos l
plo de l
con nún
nen a te
para ha
ser pequ
Para

donde Δ
espontá
demostr

es grande cuando es un óxido el compuesto formado por un catión pequeño y un anión grande. La variación de la distancia internuclear es relativamente pequeña cuando el compuesto original tiene, inicialmente, un catión grande. Como muestra, de forma exagerada, la ilustración, cuando el catión es muy grande, la variación de tamaño del anión apenas afecta a la distancia de red. Por consiguiente, la diferencia de entalpías reticulares es más favorable a la descomposición cuando el catión es pequeño que cuando es grande.

La diferencia entre las entalpías reticulares de MO y MCO₃ aumenta cuando la carga del catión es grande. El resultado es que la descomposición térmica de un carbonato se producirá a temperaturas más bajas si contiene un catión de carga elevada. Una consecuencia de esta dependencia de la carga es que los carbonatos alcalinotérreos (M²⁺) descomponen a temperaturas más bajas que los correspondientes carbonatos alcalinos (M⁺).

Ejemplo 4.6

Valoración de la dependencia entre la estabilidad y el radio iónico

Dar un argumento que explique el hecho de que, cuando arden en oxígeno, el litio forma el óxido Li₂O, pero el sodio forma el peróxido Na₂O₂.

Respuesta. Como el pequeño ion Li⁺ da Li₂O, que tiene una energía reticular más favorable que la de Na₂O, la reacción de descomposición M₂O₂ → M₂O + $\frac{1}{2}$ O₂ es termodinámicamente más favorable para el Li₂O₂ que para el Na₂O₂.

Ejercicio E4.6. Predecir el orden de las temperaturas de descomposición de los sulfatos alcalinotérreos en la reacción MSO₄ (s) → MO(s) + SO₃(g).

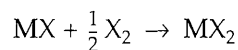
Números de oxidación altos y aniones pequeños

Se pueden utilizar argumentos semejantes para explicar la siguiente observación general:

Los cationes con números de oxidación altos son estabilizados por aniones pequeños

En particular, el flúor tiene una capacidad mayor, en comparación con los otros halógenos, para estabilizar los estados de oxidación altos de los metales. Así, los únicos haluros conocidos de Ag(II), Co(III) y Mn(IV) son los fluoruros. Otro ejemplo de la disminución de estabilidad de los haluros más pesados de los metales con números de oxidación altos es que los ioduros de Cu(II) y Fe(III) descomponen a temperatura ambiente. El átomo de oxígeno es una especie muy efectiva para hacer que los átomos exhiban estados de oxidación altos, porque, además de ser pequeño, puede aceptar hasta dos electrones.

Para explicar estas observaciones, consideramos la reacción redox



donde X es un halógeno. El objetivo es demostrar por qué esta reacción es muy espontánea para X = F. Si se ignoran las contribuciones de la entropía, debemos demostrar que la reacción es más exotérmica para el flúor.

Una contribución a la entalpía de la reacción es la conversión de $\frac{1}{2}X_2$ en X^- . A pesar de que el flúor posee una afinidad electrónica más baja que el cloro, este paso es más exotérmico para $X = F$ que para $X = Cl$, debido a la menor entalpía de enlace del F_2 en comparación con la de Cl_2 . Sin embargo, son las entalpías reticulares las que desempeñan el papel principal. En la conversión de MX en MX_2 , la carga del catión aumenta de +1 a +2, por lo que aumenta la entalpía reticular. Sin embargo, al aumentar el radio del anión, esta diferencia de entalpías reticulares disminuye, y la contribución exotérmica a la reacción global disminuye también. Por ello, tanto la energía reticular como la entalpía de formación de X^- conducen a una reacción menos exotérmica cuando el halógeno varía desde F a I. En tanto cuanto los factores entrópicos sean semejantes, hay que esperar un aumento de la estabilidad termodinámica de MX en relación con MX_2 al pasar de $X = F$ a $X = I$, o sea, al descender en el grupo 17/VII.

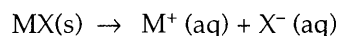
Solubilidad

Las entalpías reticulares intervienen en las solubilidades, pero su influencia es mucho más difícil de analizar que en el caso de las reacciones. Una regla general que suele cumplirse es la siguiente:

Los compuestos que contienen iones de radios muy diferentes son generalmente solubles en agua. Recíprocamente, las sales menos solubles en agua son las de iones de radios semejantes.

Es decir, en general, la diferencia de tamaños favorece la solubilidad en agua. Dos series de compuestos que nos son familiares ilustran este comportamiento. En análisis gravimétrico, se utiliza Ba^{2+} para precipitar SO_4^{2-} , y las solubilidades de los sulfatos alcalinotérreos disminuyen desde el $MgSO_4$ al $BaSO_4$. En contraste con esto, la solubilidad de los hidróxidos alcalinos aumenta al bajar en el grupo; el $Mg(OH)_2$, o "leche de magnesia", es escasamente soluble en agua, pero el $Ba(OH)_2$ se utiliza como hidróxido soluble para la preparación de disoluciones de OH^- . El primer caso muestra que un anión voluminoso precisa de un catión también voluminoso para precipitar. El segundo caso muestra que un anión pequeño necesita un catión pequeño para precipitar. Se constata empíricamente que un compuesto iónico MX tiende a ser más soluble cuando el radio de M^+ es menor que el de X^- en unos 0,8 Å.

Antes de intentar comprender estas observaciones, debemos observar que la solubilidad de un compuesto iónico depende de la energía libre de Gibbs correspondiente al proceso



En este proceso, las interacciones responsables de la entalpía reticular de MX son reemplazadas por la hidratación de los iones (en general, por la solvatación). Sin embargo, el balance exacto de los efectos de entalpía y entropía es delicado y difícil de establecer, especialmente porque la variación de entropía depende también del grado de orden de las moléculas del disolvente introducido por la presencia del soluto disuelto. Los datos de la fig. 4.27 sugieren que el factor entalpía es importante en algunos casos al menos, pues la gráfica muestra que existe una correlación entre la entalpía de disolución de una sal y la diferencia entre las entalpías de hidratación de los dos iones. Si el catión posee una entalpía de hidra-

tació
vicer
de d
L
talpi

mier
indi

Si el
de e
ion]
sión
perc
los t
si ar
de h

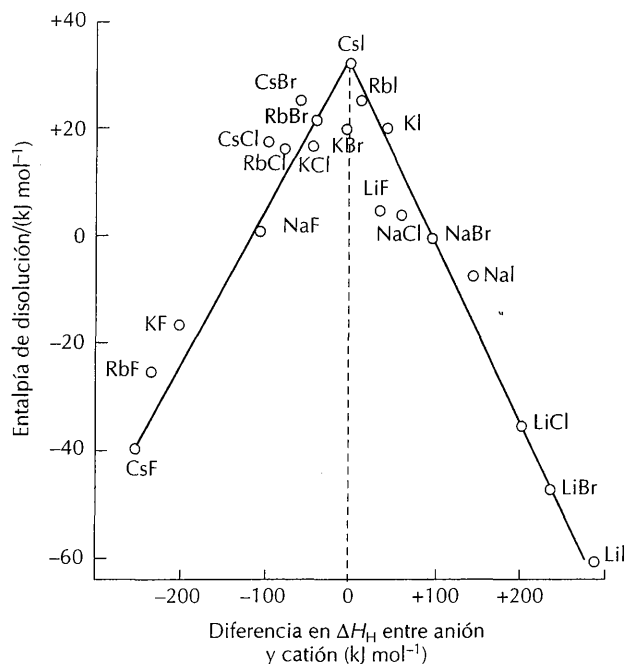


FIGURA 4.27 Correlación entre las entalpías de disolución de haluros y las diferencias entre las entalpías de hidratación de los iones. La disolución es más exotérmica cuando la diferencia es grande.

tación mayor que la del anión compañero (reflejo de sus diferentes tamaños), o viceversa, entonces la disolución de la sal es exotérmica (señal de que el equilibrio de disolución está favorecido).

La variación de entalpía se puede explicar utilizando el modelo iónico. La entalpía reticular es inversamente proporcional a la distancia entre los iones:

$$\Delta H_R^\ominus \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

mientras que la entalpía de hidratación es la suma de las contribuciones iónicas individuales:

$$\Delta H_H^\ominus \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$

Si el radio de un ion es pequeño, entonces el término de la entalpía de hidratación de ese ion será grande. Sin embargo, en la expresión de la entalpía reticular, un ion pequeño no puede hacer pequeño, por sí mismo, el denominador de la expresión. Por ello, un ion pequeño puede dar una entalpía de hidratación grande, pero no necesariamente una entalpía reticular alta, de forma que la asimetría de los tamaños iónicos puede hacer que la disolución sea exotérmica. Sin embargo, si ambos iones son pequeños, entonces tanto la entalpía reticular como la entalpía de hidratación pueden ser grandes y la disolución podría ser muy exotérmica.

Ejemplo 4.7

Variación de la solubilidad de compuestos del bloque s

¿Cómo varían las solubilidades de los carbonatos de los metales alcalinotérreos?

Respuesta. El anión CO_3^{2-} tiene un radio grande y posee la misma carga (2) que los cationes M^{2+} de los elementos del grupo 2. Se predice que el carbonato menos soluble del grupo es el del ion más voluminoso, Ra^{2+} , y el más soluble debe ser el carbonato del catión más pequeño, Mg^{2+} . Aunque el carbonato de magnesio es más soluble que el carbonato de radio, todavía es apenas soluble; su constante de solubilidad (constante del producto de solubilidad) es solamente 3×10^{-8} .

Ejercicio E4.7. ¿De cuál de los dos compuestos se puede esperar que sea más soluble en agua, NaClO_4 o KClO_4 ?

LECTURAS ADICIONALES

Los siguientes textos son una introducción a la química del estado sólido, aproximadamente al mismo nivel que el de este texto:

M. F. C. Ladd, *Structure and bonding in solid state chemistry*. Wiley, New York (1979).

D. M. Adams, *Inorganic solids*. Wiley, New York (1974).

M. H. B. Stiddard, *The elementary language of solid state physics*. Academic Press, New York (1975).

A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. Wiley, New York (1984).

P. A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press (1987).

El patrón de referencia, que examina las estructuras de un número enorme de elementos y compuestos, es el libro

A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1985). (Traducido al español por Editorial Reverté, S. A., Barcelona.)

Dos libros muy útiles y clarividentes, a nivel de introducción, sobre la aplicación de los argumentos de tipo termodinámico a la química inorgánica son:

W. E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

PUNTOS CLAVE

1. Celdas elementales y redes cristalinas

Las estructuras de los sólidos cristalinos se tratan en términos de la celda elemental, que es la unidad fundamental sobre la que se puede considerar que está construido el cristal, y el modelo de átomos de un cristal se representa en términos de la red cristalina.

2. Modelo de esferas rígidas

Las estructuras de los sólidos simples se pueden expresar en términos de un modelo en el que los iones se representan por esferas rígidas empaquetadas.

3. Estructuras de empaquetamiento compacto

Muchos metales tienen estructuras de empaquetamiento compacto, en las que las esferas se empaquetan de tal forma que la pérdida de espacio es mínima. Otras muchas sustancias poseen estructuras basadas en estructuras menos compactas o en la ocupación de los huecos tetraédricos y octaédricos de una estructura compacta.

4. Aleaciones

Las aleaciones pueden ser de sustitución o intersticiales. Los no metales pueden formar también disoluciones sólidas intersticiales en los metales.

5. Fases intermetálicas

Ciertos pares de metales forman compuestos intermetálicos que poseen estructuras definidas no relacionadas con los compuestos de los que proceden. Las fases de Zintl son un caso particular en el que un metal muy electropositivo se combina con otro metal menos electropositivo.

6. Estructuras cristalinas típicas

Varios sólidos iónicos tienen estructuras características como las de sal gema, cloruro de cesio, esfalerita, fluorita y antifluorita, wurtzita, arseniuro de níquel, rutilo y perovskita.

7. Radios iónicos

Se han utilizado varios convenios para definir los radios iónicos, por lo que se debe tener cuidado en no mezclar valores de fuentes diferentes. Los radios iónicos grandes tienden a favorecer los números de coordinación altos.

8. Mapas de estructuras

Una forma de expresar en términos racionales empíricos las estructuras es mediante los mapas de estructuras; en

ellos, los ejes designan diferencias de electronegatividad y tamaños de los iones.

9. Entalpía reticular

La entalpía reticular es una medida de la fuerza de enlace de los sólidos y se determina mediante el ciclo de Born-Haber y otros datos termodinámicos. Si la entalpía reticular observada concuerda con la calculada a partir de las interacciones coulombianas de los iones, entonces se puede admitir que el enlace es iónico (pero ello no está garantizado).

10. Variaciones de las entalpías reticulares

Se puede utilizar la ecuación de Born-Mayer para expresar en términos racionales las variaciones de las entalpías reticulares sobre la base de la carga y el radio de los iones; cargas elevadas y radios pequeños dan entalpías reticulares altas.

11. Correlaciones estabilidad térmica-tamaño

Los cationes grandes estabilizan los aniones poliatómicos grandes (y viceversa); en particular, las temperaturas de descomposición de los compuestos térmicamente inestables (como los carbonatos) aumentan con el radio del catión.

12. Correlaciones número de oxidación-tamaño

Las especies con números de oxidación altos son estabilizadas por los aniones pequeños. En particular, la capacidad del flúor para estabilizar los estados de oxidación altos de los metales es mayor que la de los demás halógenos. El oxígeno ayuda a estabilizar las especies en estados de oxidación altos.

13. Correlaciones solubilidad-tamaño

Los compuestos que contienen iones de radios muy diferentes son generalmente solubles en agua; recíprocamente, las sales menos solubles en agua son las de iones que tienen radios semejantes.

EJERCICIOS

4.1 ¿Cuáles de los siguientes esquemas de repetición de planos de empaquetamiento compacto no originan redes de empaquetamiento compacto?

- (a) ABCABC ... (c) ABBA ... (e) ABABC ...
- (b) ABAC ... (d) ABCBC ... (f) ABCCB ...

4.2 Dibujar una capa de esferas en empaquetamiento compacto. Marcar sobre esta capa las posiciones de los centros de los átomos de la capa B utilizando el símbolo \otimes y, con el símbolo \circ marcar las posiciones de los centros de los átomos de la capa C de una red ccc.

4.3 Demostrar que la esfera más grande que se pueden alojar en un hueco octaédrico de una red compacta tiene un radio igual a $\sqrt{2} - 1 = 0,414$ veces el de las esferas que componen la red. (Sugerencia: considerar los cuatro círculos obtenidos al cortar con un plano el hueco y la disposición plana cuadrada de las esferas que lo rodean.)

4.4 (a) Distinguir los términos polimorfo y politipo. (b) Dar un ejemplo de cada uno de ellos.

4.5 La aleación intersticial carburo de wolframio, WC, tiene la estructura de la sal gema. Describirla en términos de los huecos de una estructura compacta.

4.6 Dependiendo de la temperatura, el RbCl puede existir con estructura de sal gema o de cloruro de cesio. (a) ¿Cuál es el número de coordinación del anión y del catión en cada una de estas estructuras? (b) ¿En cuál de ellas tendrá el Rb un radio aparente mayor?

4.7 La estructura del ReO_3 es cúbica con el Re en cada uno de los vértices de la celda elemental y un átomo de oxígeno en cada una de las aristas de la celda elemental y situado en el punto medio entre los átomos Re. Dibujar la celda elemental y determinar (a) el número de coordinación del catión y del anión, y (b) la identidad del tipo de estructura que se generaría al insertar un catión en el centro de la estructura del ReO_3 .

4.8 Dibujar un esquema con los bloques *s* y *p* de la tabla periódica y marcar los cuadros de los elementos que forman cationes y aniones monoatómicos para dar sólidos que se describen bien mediante el modelo iónico. Identificar los elementos.

4.9 Considérese la estructura de sal gema. (a) ¿Cuáles son los números de coordinación del catión y del anión? (b) ¿Cuántos iones Na^+ hay en la segunda capa de vecinos de un ion Na^+ ? (c) Señalar el plano de empaquetamiento compacto de iones Cl^- (Sugerencia: este plano hexagonal es perpendicular a un eje ternario.)

4.10 Considérese la estructura de cloruro de cesio. (a) ¿Cuál es el número de coordinación del catión y del anión? (b) ¿Cuántos iones Cs^+ hay en la segunda capa de vecinos de un ion Cs^+ ?

4.11 (a) ¿Cuántos iones Cs^+ y cuántos iones Cl^- hay en la celda elemental del CsCl? (b) ¿Cuántos iones Zn^{2+} y

cuántos iones S^{2-} hay en la celda elemental de la esfalerita?

4.12 Confirmar que en el rutilo (TiO_2 , fig. 4.17) la estequiometría es compatible con la estructura.

4.13 La fig. 4.18 muestra la estructura de la perovskita, CaTiO_3 . Confirmar que la estequiometría es compatible con la estructura.

4.14 Imaginar la construcción de una estructura MX_2 a partir de la estructura cc del CsCl, eliminando la mitad de los iones Cs^+ para que quede una coordinación tetraédrica alrededor de cada Cl^- . ¿Qué estructura MX_2 resulta?

4.15 Dados los siguientes datos de longitud del lado de la celda elemental de compuestos que cristalizan con la estructura de sal gema, determinar los radios de los cationes: MgSe (5,45 Å), CaSe (5,91 Å), SrSe (6,23 Å), BaSe (6,62 Å). (Para determinar el radio del Se^{2-} , suponer que los iones Se^{2-} están en contacto en el MgSe.)

4.16 Utilizar el mapa de estructuras de la fig. 4.22 para predecir los números de coordinación de los cationes y aniones de (a) LiF, (b) RbBr, (c) SrS y (d) BeO. Los números de coordinación observados son (6,6) para el LiF, RbBr y SrS, y (4, 4) para BeO. Proponer una posible razón de estas discrepancias.

4.17 (a) Calcular la entalpía de formación del hipotético compuesto KF_2 , suponiendo que tiene una estructura de CaF_2 . Utilizar la ecuación de Born-Mayer para obtener la entalpía reticular y hacer una estimación del radio de K^{2+} por extrapolación de las variaciones de la tabla 4.3. Las entalpías de ionización y de ganancia de electrones se encuentran en las tablas 1.7 y 1.8. (b) ¿Qué factores impiden la formación de este compuesto a pesar de ser favorable la entalpía reticular?

4.18 La atracción culombiana entre los cationes y aniones vecinos inmediatos explica la entalpía reticular de un compuesto iónico. Teniendo en cuenta este hecho, estimar el orden de entalpía reticular creciente para los siguientes sólidos, todos ellos con la estructura de sal gema: (a) MgO, (b) NaCl, (c) LiF. Razonar la contestación.

4.19 ¿Qué compuesto de los siguientes pares de compuestos isoestructurales es probable que sufra descomposición térmica a temperatura más baja? Razonar la contestación. (a) MgCO_3 y CaCO_3 (los productos de descomposición son $\text{MO} + \text{CO}_2$). (b) CsI_3 y $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}_3$ (ambos compuestos contienen I_3^- ; los productos de descom-

posición son $\text{MI} + \text{I}_2$; el radio de $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ es mucho mayor que el de Cs^+).

4.20 ¿Qué miembro de cada uno de los siguientes pares es probable que sea más soluble en agua: (a) SrSO_4 o MgSO_4 , (b) NaF o NaBF_4 ?

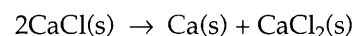
PROBLEMAS

4.1 En la estructura del MoS_2 , los átomos de azufre están ordenados en capas de empaquetamiento compacto que se repiten según la secuencia AAA ... Los átomos de molibdeno ocupan huecos con N.C. = 6. Mostrar que cada átomo de molibdeno está rodeado por un prisma trigonal de átomos de azufre.

4.2 Mostrar que la máxima fracción de volumen disponible ocupado por esferas rígidas en las estructuras siguientes es (a) cúbica simple : 0,52, (b) cc: 0,68, (c) ccc: 0,74.

4.3 Los experimentos de difracción de rayos X indican que el NH_4NO_3 tiene la estructura del CsCl a 150°C . Un ion NO_3^- puede reemplazar a un ion Cl^- conservándose la simetría de la red solamente si tiene, al menos, la simetría del sitio del ion Cl^- o se comporta como si la tuviese. (a) Cuál es el grupo puntual local del sitio que ocupa? (b) ¿Cuál es la simetría del grupo puntual del NO_3^- ? (c) ¿Cómo se podrían explicar los resultados de alta temperatura?

4.4 El número de oxidación normal de los metales alcalinotérreos es +2. Con la ayuda de la ecuación de Born-Mayer para la entalpía reticular y un ciclo de Born-Haber, mostrar que el CaCl es un compuesto exotérmico. Utilizar una analogía adecuada para calcular el radio iónico del Ca^+ . La entalpía de sublimación del $\text{Ca}(\text{s})$ es 176 kJ mol^{-1} . Mostrar que una explicación de la inexistencia del CaCl se puede encontrar en la variación de la entalpía correspondiente a la reacción



4.5 En diversas épocas, se han avanzado las dos propuestas siguientes para incluir como elementos del grupo 3 a: (a) Sc, Y, La, Ac; (b) Sc, Y, Lu, Lr. Como los radios iónicos ejercen una gran influencia en las propiedades químicas de los elementos metálicos, se podría opinar que los radios iónicos se pueden utilizar como criterio para la ordenación periódica de los elementos. Utilizar este criterio para elegir la secuencia preferida.

5

Ácidos y bases

Acidez de Brönsted

- 5.1 El protón en agua
- 5.2 Equilibrios ácidos en agua
- 5.3 Nivelación por el disolvente

Variaciones periódicas de la acidez de Brönsted

- 5.4 Variaciones periódicas de la fuerza de los acua-ácidos
- 5.5 Oxoácidos simples
- 5.6 Óxidos anhidros
- 5.7 Polimerización de acua-iones a polimerizaciones
- 5.8 Polioxoaniones

Definiciones de ácidos y bases de Lewis

- 5.9 Ejemplos de ácidos y bases de Lewis
- 5.10 Ácidos de los grupos de boro y el carbono
- 5.11 Ácidos de los grupos del nitrógeno y el oxígeno
- 5.12 Ácidos de los halógenos

Reacciones de los ácidos y bases de Lewis

- 5.13 Tipos fundamentales de reacciones
- 5.14 Ácidos y bases duros y blandos
- 5.15 Disolventes como ácidos y bases

Reacciones ácido-base heterogéneas

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

El objetivo central de este capítulo es el estudio de especies que se clasifican como ácidos y bases. La primera parte del capítulo trata de una clase particular de ácidos y bases: aquellos que participan en reacciones de transferencia de protones. La transferencia de protones puede explicar un conjunto amplio de reacciones químicas y se puede estudiar cuantitativamente basándose en la constante de acidez de las especies, que es una medida de la fuerza con la que una sustancia da un protón. En la segunda parte del capítulo se amplía la definición de ácidos y bases para incluir reacciones en las que hay compartición de un par electrónico entre un dador y un aceptor. Debido a la mayor diversidad de estas especies, resulta más difícil idear una escala cuantitativa de la fuerza ácida. Sin embargo, se introducen los dos métodos que se han adoptado. Uno se basa en la clasificación de los ácidos y bases en "duros" y "blandos". El otro se basa en el establecimiento de una concordancia entre datos termodinámicos y un conjunto de parámetros característicos de cada especie.

El ácido sulfúrico ocupa el primer lugar (en toneladas/año) entre los productos químicos manufacturados; las bases amoníaco y cal (CaO) ocuparon, en 1992, los lugares quinto y sexto de la producción anual. Estas cifras ponen de relieve la importancia de los ácidos y las bases en la industria química. Los ácidos y las bases son también importantes en los laboratorios químicos, donde muchas reacciones analíticas y de síntesis utilizadas de forma rutinaria y en el desarrollo de nuevos materiales emplean neutralizaciones ácido-base de algún tipo. Estas sustancias tienen también un impacto ecológico importante; por ejemplo, es diferente la flora que crece en suelos que difieren en sus características ácidas o básicas.

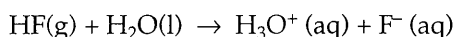
El primer reconocimiento de la existencia de los compuestos que actualmente identificamos como ácidos y bases se fundamentó, aventuradamente, en criterios basados en los sentidos del sabor y el tacto; los ácidos eran agrios y las bases tenían un tacto jabonoso. Un conocimiento químico más profundo de la distinción de las dos clases de sustancias surgió de la idea de Lieb del hidrógeno reactivo

y de la concepción de Arrhenius de que un ácido es un compuesto que produce iones hidrógeno en agua. Las definiciones modernas, las únicas que consideramos en este capítulo, se basan en ideas generales que comprenden una amplia gama de observaciones experimentales.

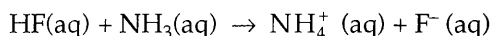
ACIDEZ DE BRÖNSTED

Johannes Brönsted, en Dinamarca, y Thomas Lowry, en Inglaterra, propusieron (en 1923) que la característica esencial de una reacción ácido-base es la transferencia de un protón de una especie a otra. En el contexto de las definiciones de Brönsted-Lowry, un protón es un ion hidrógeno, H^+ . Sugirieron que cualquier sustancia que actúa como dadora de protones debe clasificarse como **ácido**, y cualquier sustancia que actúa como aceptora de protones debe clasificarse como **base**. Actualmente, las sustancias que se comportan así reciben el nombre de **ácidos y bases de Brönsted**, respectivamente. Las definiciones no hacen referencia al entorno en el que se produce la transferencia de los protones, por lo que se aplican en fase gaseosa y en cualquier disolvente.

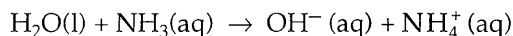
Un ejemplo de ácido de Brönsted es el HF, que puede dar un protón a otra molécula como el H_2O , cuando se disuelve en agua:



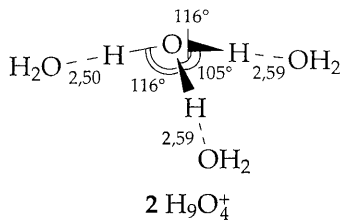
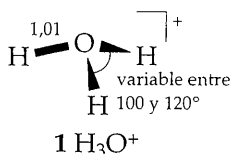
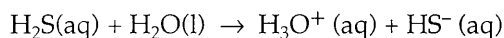
Un ejemplo de base de Brönsted es el NH_3 , que puede aceptar un protón de un ácido:



El agua es un ejemplo de sustancia **anfótera** y puede actuar como ácido y como base de Brönsted. Así, actúa como ácido frente al NH_3 :



y como base frente al H_2S :



5.1 El protón en agua

Como el entorno más importante para las reacciones ácido-base es la disolución acuosa, conviene estudiar, en primer lugar, el comportamiento del protón en agua.

El ion hidronio

Cuando un átomo cede un protón a una molécula de agua, el producto que resulta es el **ion hidronio**, H_3O^+ . Las dimensiones del ion hidronio (1) se han tomado de la estructura cristalina de $H_3O^+ClO_4^-$, donde se encuentra como catión. Sin embargo, la estructura del H_3O^+ es, casi con toda certeza, una descripción muy simplificada del ion en agua, pues participa, ampliamente, en enlaces de hidrógeno. Manfred Eigen y sus colegas de Göttingen sugirieron que la mejor forma de representar el ion hidronio en agua es como $H_9O_4^+$ (2), si es que es preciso dar una fórmula simple. Resultados recientes de estudios en fase gaseosa de clústers de

TA
Rea
H3C
H3C
H3C
OH
*k_→
ción

agua:
pue
trica
H⁺(
prot
Mov
Nin
en a
agua
del p
(det
la d
tthu
ion a
prot
no (l
tone
dim
trav
:
enla
ante
truc
áton
las c

5.
Con
los e

1. A.

TABLA 5.1 Constantes de velocidad* de reacciones de transferencia de protón a 25 °C

Reacción	$k_{\rightarrow}/(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\leftarrow}/(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^{11}$	$2,5 \times 10^{-5}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	1×10^{11}	7×10^7
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \times 10^{10}$	$8,4 \times 10^5$
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	$3,4 \times 10^{10}$	6×10^5

* k_{\rightarrow} es la constante de velocidad para la reacción directa y k_{\leftarrow} la constante de velocidad de la reacción inversa.

agua mediante espectrometría de masas sugieren que alrededor de un ion H_3O^+ puede condensar una jaula de 20 moléculas de agua con una disposición geométrica dodecaédrica pentagonal, siendo el resultado la formación de la especie $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$.¹ Como indican estas estructuras, la descripción más apropiada del protón en agua depende del entorno y del experimento considerado.

Movilidad de los iones hidrógeno en agua

Ninguna fórmula simple expresa satisfactoriamente la estructura del ion hidronio en agua, porque se puede transferir rápidamente un protón de una molécula de agua a otra. La primera prueba experimental de esta capacidad de transferencia del protón la proporcionó la observación de que la movilidad del protón en agua (determinada a partir de su conductividad eléctrica) es unas tres veces mayor que la de los iones típicos. Esto se puede explicar mediante el **mecanismo de Grotthus**, según el cual la migración del protón no es, de hecho, un movimiento real del ion a través del disolvente, sino una reordenación cooperativa de los átomos; el protón salta de un átomo de oxígeno a otro próximo según un enlace de hidrógeno (fig. 5.1), convirtiéndose la molécula receptora en un catión, y uno de sus protones puede emigrar, a continuación, a otra molécula vecina por el mismo procedimiento. La migración es, por tanto, un proceso cooperativo que tiene lugar a través de un entramado de varias moléculas H_2O unidas por enlaces de hidrógeno.

El trabajo de Eigen muestra que un protón permanece en un extremo de un enlace de hidrógeno $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ con una vida media de 1 a 4 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) antes de saltar y formar $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$. El enlace $\text{O}-\text{H}$ no es el único ejemplo de estructura muy lábil (de vida corta); la transferencia rápida de un protón desde un átomo electronegativo (como O, N y Cl) a otro es corriente. La tabla 5.1 muestra las constantes de velocidad de algunos procesos de transferencia de protón.

5.2 Equilibrios ácidos en agua

Como las reacciones de transferencia de protón son rápidas en ambos sentidos, los equilibrios dinámicos



¹ A. W. Castleman, S. Wei y Z. Shi, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3268 (1991).

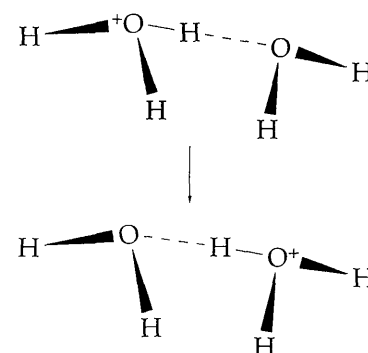


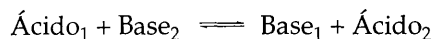
FIGURA 5.1 Mecanismo de Grotthus para la migración efectiva del H^+ en agua mediante reorganización de los enlaces covalentes y de hidrógeno.

dan una descripción más completa del comportamiento del ácido HF y de la base NH_3 en agua que la reacción directa solamente. La química de los ácidos y bases de Brønsted es, principalmente, un problema de equilibrios de transferencia de protón que se establecen rápidamente; ésta es la razón por la que centramos la atención en este aspecto.

Ácidos y bases conjugados

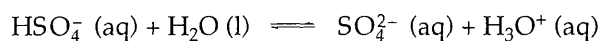
En el primero de los dos equilibrios anteriores, el H_3O^+ es un ácido de Brønsted en la reacción inversa, porque cede un protón al F^- . Este anión acepta un protón, luego es una base de Brønsted. De igual modo, en la reacción inversa del segundo equilibrio, el NH_4^+ es un ácido de Brønsted, porque cede un protón al OH^- . El hecho de que el OH^- acepte un protón lo identifica como una base de Brønsted.

La simetría de las reacciones directa e inversa, que dependen de la transferencia de un protón desde un ácido a una base, se expresa escribiendo el **equilibrio de Brønsted general**



La especie Base_1 se llama **base conjugada** del Ácido_1 y el Ácido_2 es el **ácido conjugado** de la Base_2 . Así, el H_3O^+ es el ácido conjugado de H_2O y F^- es la base conjugada de HF. Del mismo modo, OH^- es la base conjugada del H_2O , ClO^- es la base conjugada de HClO y NH_4^+ lo es de NH_3 . Por "ácido" y "base" entendemos, ordinariamente, los reactantes de la ecuación química tal y como aparece escrita; los productos son sus conjugados. Sin embargo, no existe una distinción fundamental entre ácido y ácido conjugado o entre base y base conjugada; un ácido conjugado es otro ácido y una base conjugada es también otra base. Así, el HF es el ácido conjugado de la base F^- y el NH_3 es la base conjugada del ácido NH_4^+ .

La clasificación de una especie como ácido o base puede depender de la reacción en la que participa; una especie que se clasifica como base en una reacción puede actuar como ácido en otra (y viceversa). Un ejemplo de tales **especies anfipróticas** es el HSO_4^- , la base conjugada del ácido H_2SO_4 . Es un ácido porque puede ceder el protón que le queda:



Así, la base conjugada del HSO_4^- es el ion sulfato, SO_4^{2-} . De forma semejante, aunque el OH^- es la base conjugada del H_2O , en disoluciones no acuosas puede ceder el protón que le queda y actuar como un ácido. La base conjugada del ácido OH^- es el ion óxido, O^{2-} .

Ejemplo 5.1

Identificación de ácidos y bases

Identificar el ácido de Brønsted y su base conjugada en

- (a) $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
 (c) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons [\text{HFe}(\text{CO})_4]^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+$

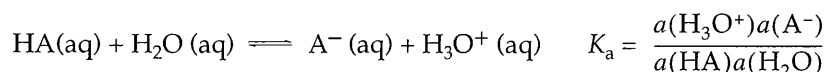
Respuesta. En (a), el ion hidrogenosulfato (HSO_4^-) transfiere un protón al hidróxido, es, por tanto, el ácido, y el ion SO_4^{2-} resultante es su base conjugada. En (b), el H_2O transfiere un protón al ion fosfato, actuando como una base; por tanto, el H_2O es el ácido y el ion OH^- es su base conjugada. En (c), $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ es el ácido que transfiere un protón al metanol; su base conjugada es $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$.

Ejercicio E5.1. Identificar el ácido, la base y el ácido y base conjugados en



Fuerza de los ácidos de Brønsted

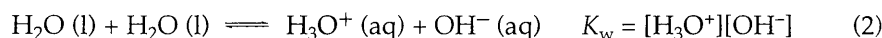
La fuerza de un ácido de Brønsted, HA, en disolución acuosa se expresa por su **constante de acidez** (o **constante de ionización ácida**, K_a), que es la constante de equilibrio de transferencia de protón entre el ácido y el agua:



En esta expresión, $a(X)$ es la actividad de X, su concentración termodinámica efectiva, en la disolución en equilibrio. Como la actividad del agua pura es 1 (como para cualquier líquido puro a 1 bar), y es próxima a 1 para disoluciones diluidas, normalmente se hace la aproximación $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$. Cuando no es necesaria una precisión termodinámica (como sucede en el trabajo descriptivo aproximado), o cuando las concentraciones totales de los iones son muy bajas (menores que unos $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), las actividades de los solutos se suelen reemplazar por las concentraciones molares, $[X]$. En este texto se hacen las dos aproximaciones y se utiliza la expresión

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

La transferencia de protón del agua actuando como ácido de Brønsted se describe mediante la **constante de autoprotólisis** K_w :



Como las concentraciones molares y las constantes de acidez abarcan muchos órdenes de magnitud, es conveniente expresarlas mediante sus logaritmos (en base 10) utilizando las expresiones

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{p}K_w = -\log K_w$$

A 25 °C, $\text{p}K_w = 14,00$.

En la tabla 5.2 se dan las constantes de acidez de algunos ácidos corrientes. Las sustancias con $\text{p}K_a < 0$ (correspondientes a $K_a > 1$ y ordinariamente a $K_a \gg 1$) se clasifican como **ácidos fuertes**, en el sentido de que el equilibrio de transferencia de protón está muy desplazado hacia la donación al agua. Las sustancias con $\text{p}K_a > 0$ (correspondientes a $K_a < 1$) se clasifican como **ácidos débiles**; para ellas,

TABLA 5.2 Constantes de acidez de especies en disolución acuosa a 25 °C

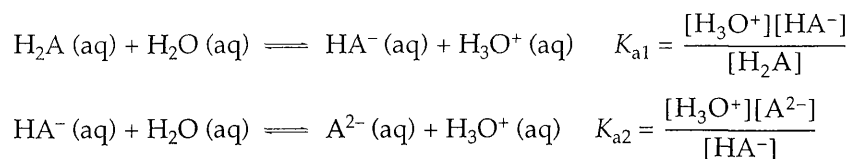
Ácido	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Iodhídrico	HI	I ⁻	10 ¹¹	-11
Perclórico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
Bromhídrico	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9
Clorhídrico	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2
Ion hidronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0,0
Sulfuroso	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,5 × 10 ⁻²	1,81
Ion hidrogenosulfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2 × 10 ⁻²	1,92
Fosfórico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,5 × 10 ⁻³	2,12
Fluorhídrico	HF	F ⁻	3,5 × 10 ⁻⁴	3,45
Ion piridinio	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5,6 × 10 ⁻⁶	5,25
Carbónico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3 × 10 ⁻⁷	6,37
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	HS ⁻	9,1 × 10 ⁻⁸	7,04
Ácido bórico*	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	7,2 × 10 ⁻¹⁰	9,14
Ion amonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6 × 10 ⁻¹⁰	9,25
Cianhídrico	HCN	CN ⁻	4,9 × 10 ⁻¹⁰	9,31
Ion hidrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4,8 × 10 ⁻¹¹	10,32
Ion hidrogenoarseniato	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3,0 × 10 ⁻¹²	11,53
Ion hidrogenosulfuro	HS ⁻	S ²⁻	1,1 × 10 ⁻¹²	11,96
Ion hidrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2,2 × 10 ⁻¹³	12,67

* El equilibrio de transferencia de protón es B(OH)₃(aq) + 2H₂O ⇌ H₃O⁺(aq) + B(OH)₄⁻(aq).

el equilibrio de transferencia de protón opera a favor de la especie no ionizada, HA. Las bases conjugadas de los ácidos fuertes son **bases débiles**, porque para ellas es termodinámicamente desfavorable aceptar un protón de H₃O⁺. Un aspecto general a tener en cuenta, por tanto, es que *cuanto más débil sea un ácido, más fuerte será su base conjugada*.

Ácidos polipróticos

Las constantes de acidez sucesivas de los **ácidos polipróticos**, que son especies que pueden ceder más de un protón, se definen de forma análoga. Para un ácido diprótico, H₂A, como el H₂S, por ejemplo, hay dos cesiones sucesivas de protón y dos constantes de acidez:



La segunda constante de acidez, K_{a2}, es casi siempre menor que K_{a1} (y, en consecuencia, pK_{a2} es generalmente mayor que pK_{a1}). En oxoácidos en los que dos grupos OH están unidos al mismo átomo, pK_{a2} es, típicamente, unas 5 unidades

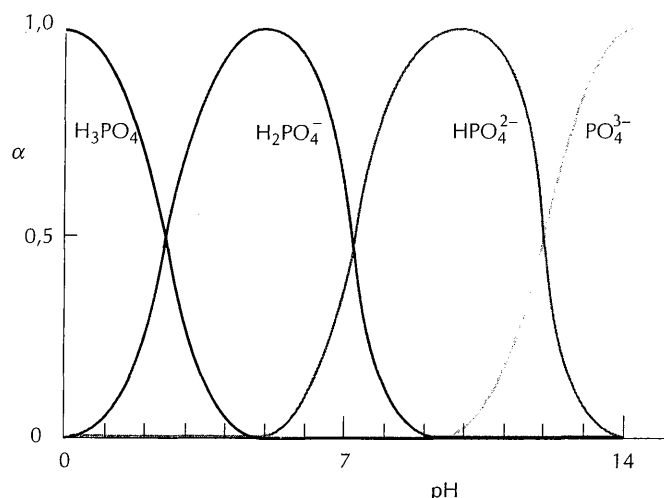


FIGURA 5.2 Diagrama de distribución de las diversas formas del ácido fosfórico (un ácido triprótico) en función del pH.

mayor que pK_{a1} , correspondiendo a una disminución de la constante de equilibrio en un factor de 10^{-5} , aproximadamente (esta disminución es, en gran parte, independiente de la identidad del átomo central). Esta gran disminución, no específica, es compatible con un modelo electrostático de ácido en el que, en la segunda ionización, se debe separar un protón de un centro que tiene una unidad de carga negativa más que en la primera ionización. Como se debe realizar más trabajo electrostático para separar el protón positivo, la ionización es menos favorable.

La representación más clara de las concentraciones de las especies que se forman en los equilibrios ácido-base sucesivos de los ácidos polipróticos es el **diagrama de distribución**. Considérese el caso específico del ácido triprótico H_3PO_4 , que libera tres protones sucesivamente para dar $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . El diagrama de la fig. 5.2 muestra la fracción, $\alpha(X)$, de una especie X en función del pH; por ejemplo, para la fracción de moléculas H_3PO_4

$$\alpha(H_3PO_4) = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]}$$

La variación de α con el pH revela la importancia relativa de cada ácido y su base conjugada a cada valor del pH. Recíprocamente, el diagrama indica el pH de la disolución que contiene una concentración de equilibrio particular de las especies. Se puede observar que si $pH < pK_{a1}$, entonces la especie dominante es la molécula completamente protonada, H_3PO_4 , y si $pH > pK_{a3}$, entonces la especie dominante es el ion completamente desprotonado, PO_4^{3-} . Las especies intermedias son importantes a valores del pH comprendidos entre los valores pertinentes de pK_a .

5.3 Nivelación por el disolvente

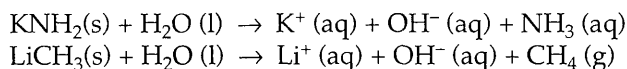
Como los disolventes pueden ser ácidos o bases, el intervalo de acidez que se puede estudiar en un disolvente determinado tiene un límite. Por ejemplo, los

ácidos que son débiles en agua puede ser fuertes en un disolvente básico, hasta el punto de que puede ser imposible ordenarlos según su fuerza ácida porque todos ellos se encontrarán completamente desprotonados. De forma semejante, las bases que son débiles en agua pueden aparecer como fuertes en un disolvente ácido, por lo que tampoco se podrán ordenar según su fuerza básica, ya que todas ellas estarán completa y efectivamente protonadas. Veamos ahora que la constante de autoprotólisis del disolvente juega un papel crucial en la determinación de los intervalos de acidez o basicidad que se pueden distinguir para especies disueltas en dicho disolvente.

Discriminación en agua

Cualquier ácido más fuerte que el H_3O^+ en agua cede un protón al H_2O y forma H_3O^+ . En consecuencia, ningún ácido que sea significativamente más fuerte que H_3O^+ puede sobrevivir en agua. Ningún experimento llevado a cabo en agua puede decirnos cuál de los dos ácidos, HBr o HI, es más fuerte, porque los dos transfieren sus protones por completo para dar H_3O^+ . Se dice que el agua ejerce un efecto nivelador que rebaja la acidez de los ácidos fuertes hasta la del H_3O^+ . En agua, HBr y HI tienen fuerzas ácidas indistinguibles. Sin embargo, en un disolvente menos básico que el agua (por ejemplo, ácido acético), HBr y HI se comportan como ácidos débiles y se pueden distinguir sus fuerzas. De esta forma se constata que el HI es más fuerte que HBr.

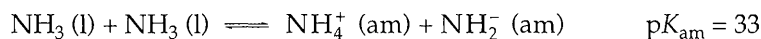
Para las bases en agua se encuentra un límite análogo. Cualquier base, B, que sufra protonación completa por el agua, quedando en disolución iones OH^- en lugar de las moléculas B añadidas inicialmente, sufrirá el efecto de nivelación. El ion OH^- es la base más fuerte que puede existir en agua, porque cualquier otra más fuerte forma inmediatamente iones OH^- por reacción con el agua. Por esta razón, no se pueden estudiar NH_2^- ni CH_3^- en agua disolviendo las amidas y metanuros alcalinos, porque ambos aniones generan iones OH^- cuantitativamente y se protonan completamente para dar NH_3 y CH_4 :



Cualquier valor negativo del pK_a ($K_a > 1$ significa que el equilibrio de cesión de protón está desplazado a favor del H_3O^+ y de la base conjugada del ácido) indica que el ácido se ha nivelado en agua. De forma semejante, la base conjugada de cualquier ácido con $pK_a \geq 14$ es una base fuerte y se nivela en agua. El intervalo de fuerzas de acidez en el que no hay nivelación en agua va desde $pK_a = 0$ hasta $pK_a = 14$. Obsérvese que la amplitud de este intervalo corresponde a pK_w .

Discriminación en disolventes no acuosos

El intervalo en el que se pueden discriminar las fuerzas ácidas y básicas en un disolvente dado está relacionado con la constante de autoprotólisis del disolvente. Para el agua, como se ha visto, $pK_w = 14$ y el intervalo de discriminación abarca 14 unidades. Para el amoníaco líquido



y el intervalo de discriminación es considerablemente más amplio. (Aquí *am* significa disolución en amoníaco líquido.) La constante de autoprotólisis de un disolvente da la amplitud del intervalo. Caracteriza la reacción del ácido más fuerte

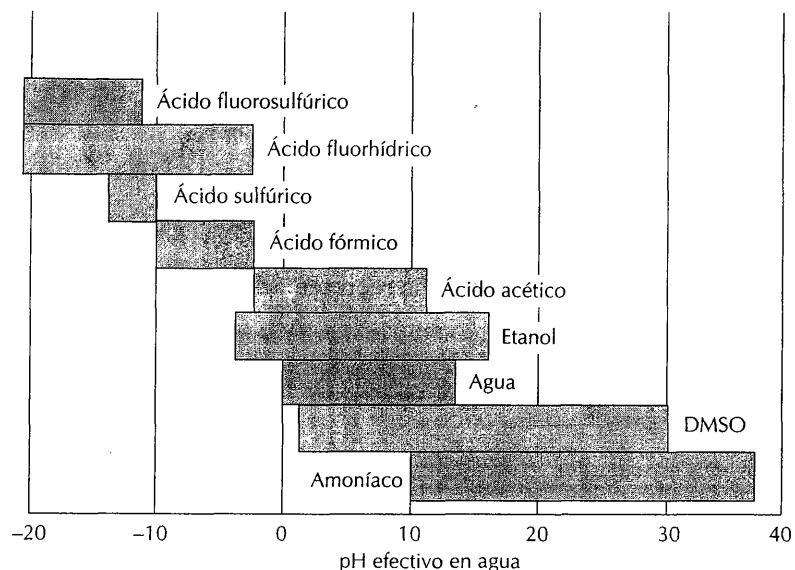
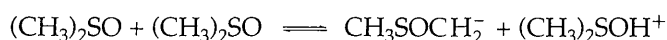


FIGURA 5.3 Intervalos de discriminación ácido-base de varios disolventes. En cada caso, la anchura del intervalo es igual a la constante pK de autoprotólisis del disolvente.

posible, el ácido conjugado del disolvente, con la base más fuerte posible, la base conjugada del disolvente.

Para determinar las constantes de acidez de ácidos fuertes, tales como el HCl, es necesario obtener datos a partir de disolventes ácidos, como el ácido acético, y para estudiar las bases fuertes, como NH_2^- , hay que obtener los datos de disolventes básicos, como el amoníaco líquido. En la fig. 5.3 se muestran los intervalos de discriminación de varios disolventes. Para el dimetilsulfóxido (DMSO, $(CH_3)_2SO$) es amplio, porque el pK de la reacción



es muy grande ($pK = 37$). En consecuencia, el DMSO se puede utilizar para estudiar un gama amplia de ácidos (desde el H_2SO_4 hasta el PH_3). Obsérvese que el agua tiene un intervalo estrecho en comparación con algunos de los otros disolventes de la fig. 5.3. Una razón es la alta permitividad relativa (constante dieléctrica) del agua; su autoprotólisis crea dos iones y una permitividad alta favorece la reacción.

VARIACIONES PERIÓDICAS DE LA ACIDEZ DE BRÖNSTED

Ahora que se han visto los principios de la acidez de Brönsted, se puede explorar cómo se manifiesta en compuestos formados por los elementos de las diversas regiones de la tabla periódica. El estudio se limitará al caso de las disoluciones acuosas. La clase más amplia de ácidos en agua es la de los que ceden protones de un grupo $-OH$ unido a un átomo central. Un protón de esta clase, susceptible de ser cedido, se llama **protón ácido** para distinguirlo de otros protones que pueden estar presentes en la molécula.

Hay que considerar tres clases de ácidos con grupos hidroxilos:

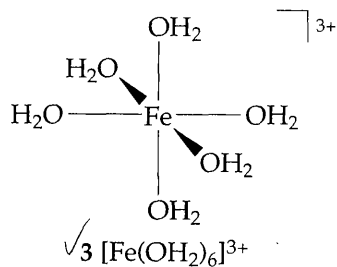
✓1. **Acua-ácidos**, en los que el protón ácido está en una molécula de agua coordinada a un ion metálico central:



Un ejemplo es el siguiente

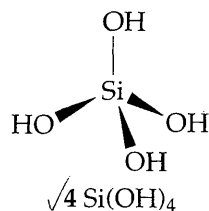


El acua-ácido, ion hexaacuahierro(III), se ha representado en la estructura (3).

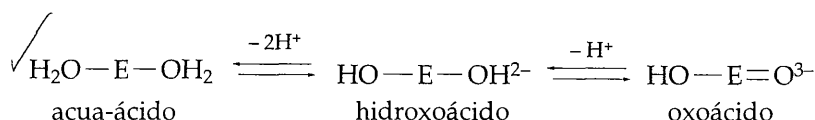


✓2. **Hidroxoácidos**, en los que el protón ácido está en un grupo hidroxilo (sin que haya un grupo oxo (=O) vecino). Un ejemplo es el $Si(OH)_4$ (4) que es importante en la formación de minerales.

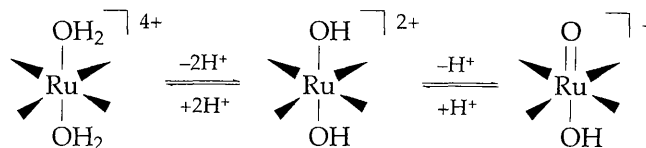
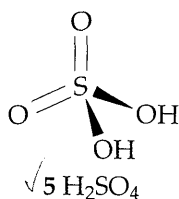
✓3. **Oxoácidos**, en los que el protón ácido está en un grupo hidroxilo con un grupo oxo unido al mismo átomo. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 ($O_2S(OH)_2$) (5) es un ejemplo de oxoácido.



✓Se puede considerar que las tres clases de ácidos son etapas sucesivas de la desprotonación de un acua-ácido



✓Un ejemplo de estas etapas consecutivas lo proporciona un metal del bloque *d* en un estado de oxidación intermedio, como es el caso del Ru(IV):



Los acua-ácidos son característicos de átomos centrales con números de oxidación bajos, de los metales *s* y *p* y de los metales de la parte izquierda del bloque *p*. Los oxoácidos se encuentran cuando el átomo central tiene un número de oxidación alto. Además, un elemento de la parte derecha del bloque *p* en uno de sus estados de oxidación intermedios puede producir también un oxoácido ($HClO_2$ es un ejemplo de ello).

5.4 Variaciones periódicas de la fuerza de los acua-ácidos

La tendencia típica es que la fuerza de los acua-ácidos aumente al aumentar la carga positiva del ion metálico central y disminuir el radio iónico.

La variación de la fuerza de los acua-ácidos en la tabla periódica se puede entender, al menos en parte, sobre la base de un modelo iónico en el que el catión metálico se representa por una esfera con *z* unidades de carga positiva. El pK_a en fase gaseosa es proporcional¹ al trabajo necesario para separar un electrón hasta el infinito desde una distancia igual a la suma del radio iónico, *r*, y el diámetro de

¹ Esto es así porque $pK_a \propto \Delta G^\ominus$ y ΔG se identifica con un trabajo eléctrico; por tanto, $pK_a \propto w_{\text{eléctrico}}$.

una molécula de agua, *d*. Como los protones se separan más fácilmente al tener por vecinos cationes de carga alta y radio pequeño, el modelo predice que la acidez debe ser mayor al aumentar la carga y disminuir el radio, es decir, aproximadamente en consonancia con el parámetro electrostático $\xi = z^2/(r + d)$. Las variaciones predichas por este modelo en fase gaseosa se aplican también en disolución si los efectos de solvatación son razonablemente constantes.

Se puede juzgar la validez de este modelo iónico observando la fig. 5.4. Los acua-iones de los elementos que forman sólidos iónicos (principalmente los del bloque *s*) tienen valores del pK_a que se describen muy bien por el modelo iónico. Varios iones del bloque *d* (como el Fe^{2+} y el Cr^{3+}) se encuentran razonablemente cerca de la misma línea recta, pero muchos iones (particularmente los que tienen valores bajos del pK_a , correspondientes a una fuerza ácida grande) se desvían marcadamente de ella. Esta desviación indica que los iones metálicos repelen al protón saliente más fuertemente que lo que predice el modelo iónico. Se puede entender esta mayor repulsión si se supone que la carga positiva del catión no está completamente localizada en el ion central, sino que está deslocalizada en los ligandos y, por ello, está más próxima al protón saliente. La deslocalización es equivalente a atribuir carácter covalente al enlace E—O. De hecho, la correlación es peor para iones que son susceptibles a la formación de enlaces covalentes.

Para los metales del bloque *p* y los situados al final del bloque *d* (como el Sn^{2+} y el Cu^{2+}), la fuerza ácida de los acua-iones supera con mucho a la predicha por el modelo iónico. Para estas especies, el enlace covalente es muy importante y el modelo iónico no es realista. El grado de solapamiento entre los orbitales del metal y los orbitales de un ligando oxígeno aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un período. Aumenta también al bajar en un grupo, por lo que los acua-iones de los metales *d* más pesados tienden a ser ácidos más fuertes.

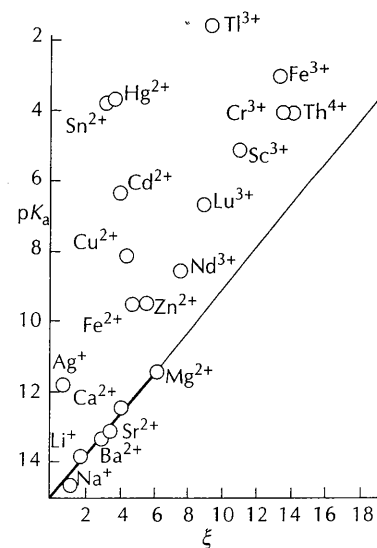
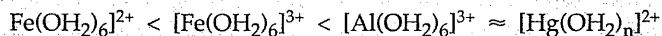


FIGURA 5.4 Correlación entre la constante de acidez y el parámetro electrostático ξ de los acua-iones. Obsérvese que solamente los iones duros de carga baja siguen la correlación; los demás son más ácidos de lo que sugiere la correlación.

Ejemplo 5.2

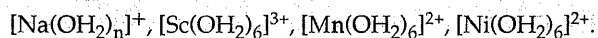
Explicación de la variación de la fuerza de los acua-ácidos

Dar una explicación del siguiente orden de variación de la acidez



Respuesta. El ácido más débil es el complejo de Fe^{2+} debido a su radio relativamente grande y baja carga. El aumento de la carga hasta el valor +3 aumenta la fuerza ácida. La mayor acidez del Al^{3+} se puede explicar por su menor radio. El ion anómalo de la serie es el complejo de Hg^{2+} . Este hecho refleja el fracaso del modelo iónico, pues en este complejo hay una gran transferencia de carga positiva al oxígeno como resultado del enlace covalente.

Ejercicio E5.2. Ordenar los siguientes iones según su acidez creciente:



5.5 Oxoácidos simples

Los oxoácidos más simples son los **ácidos mononucleares**, que contienen un solo átomo central. Entre ellos están el H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 y H_2SO_4 . Estos oxoácidos los forman los elementos electronegativos de la parte superior derecha de la

TABLA 5.3 Estructuras y constantes de acidez de oxoácidos*

$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$
$\text{HO}-\text{Cl}$ 7,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 3,6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{N}-\text{OH} \end{array}$ -1,4	
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 2,1, 7,4, 12,7	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{HO}-\text{O} \end{array}$ 2,0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ -2,0, 1,9
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{Te}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 7,8, 11,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{I}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 1,6, 7,0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 1,8, 6,6	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$ -1,0
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 9,1 ⁺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 2,3, 6,9, 11,5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{Se}-\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 2,6, 8,0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{P} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{P} \end{array}$

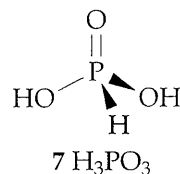
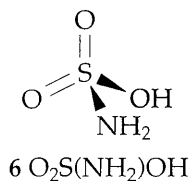
* p es el número de átomos de oxígeno no protonados.
 † Véase tabla 5.2.

tabla periódica y otros elementos con números de oxidación altos. En la tabla 5.3 se han resumido sus estructuras. Un aspecto interesante de esta tabla es la existencia de las moléculas planas $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 y HNO_3 , pero no de sus análogos de los períodos siguientes. Como se vio en la sección 2.2, el enlace π es más importante entre los elementos del período 2, por lo que es más probable que sus átomos estén obligados a situarse en un plano.

Oxoácidos sustituidos

Se puede reemplazar uno o más grupos hidroxilos de un oxoácido por otros grupos para dar una serie de oxoácidos sustituidos, entre los que se encuentran los ácidos fluorosulfúrico, $\text{O}_2\text{SF}(\text{OH})$, y aminosulfúrico, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ (6). Como el flúor es muy electronegativo, atrae electrones del átomo central de azufre y le confiere una carga positiva efectiva mayor, lo que hace que el ácido sea más fuerte que el H_2SO_4 . Por el contrario, el grupo NH_2 , cuyo átomo de nitrógeno es menos electronegativo que el F, puede ceder densidad electrónica al azufre mediante enlace π . Esta transferencia de carga reduce la carga positiva del átomo central y hace que el ácido sea más débil. Otro sustituyente dador de electrones es el CH_3 , como en el ácido metilsulfúrico, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, pero su efecto es más pequeño, porque el CH_3 no posee ningún par solitario.

Sin embargo, los criterios expuestos se deben manejar con cautela para no llegar a conclusiones erróneas, pues no todos los oxoácidos siguen el modelo es-



estructural corriente basado en un átomo central rodeado por grupos OH y O. En ocasiones, un átomo de hidrógeno puede estar unido directamente al átomo central, como sucede en el ácido fosforoso, H_3PO_3 . Este ácido es, de hecho, un ácido diprótico, pues en la sustitución se forma un enlace P—H (7) y, en consecuencia, hay un protón no ácido. Esta estructura es compatible con los espectros de RMN y Raman, por lo que la mejor forma de escribir su fórmula es $\text{OPH}(\text{OH})_2$. La sustitución de un grupo oxo (distinto de un grupo hidroxilo) es otro ejemplo de cambio estructural que se puede producir. Un ejemplo importante es el ion tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (8), donde un átomo S reemplaza a un átomo O tipo oxo de un ion sulfato.

✓ Reglas de Pauling

Las fuerzas ácidas observadas para los oxoácidos mononucleares se pueden sistematizar utilizando dos reglas empíricas ideadas por Linus Pauling:

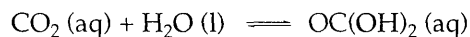
- ✓1. Para un oxoácido de fórmula $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$, $\text{p}K_a \approx 8 - 5p$.
- ✓2. En los ácidos polipróticos ($q > 1$), los valores sucesivos de $\text{p}K_a$ aumentan en 5 unidades por cada protón transferido.

✓ Los hidroxioácidos neutros con $p = 0$ tienen $\text{p}K_a \approx 8$, los ácidos con un grupo oxo tienen $\text{p}K_a \approx 3$ y los que tienen dos grupo oxo el $\text{p}K_a \approx -2$. Por ejemplo, el ácido sulfúrico, $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, tiene $p = 2$ y $q = 2$, por lo que $\text{p}K_{a1} \approx -2$ (es decir, es un ácido fuerte). De forma semejante, se predice que el $\text{p}K_{a2}$ es +3, valor que está razonablemente próximo al valor experimental de 1,9.

Se puede juzgar el éxito de estas reglas simples inspeccionando la tabla 5.3, en la que los ácidos se han agrupado por su valor de p , el número de grupos oxo. Es sorprendente que las estimaciones sean tan buenas, con un grado de aproximación de ± 1 . La variación de la fuerza ácida al bajar en un grupo no es grande, y los efectos complejos, y quizás canceladores, de las variaciones estructurales hacen que las reglas funcionen moderadamente bien. La variación más importante de izquierda a derecha de la tabla periódica y el efecto de la variación del número de oxidación quedan incluidos en el número de grupos oxo característicos de los ácidos neutros. En el grupo 15/V, el número de oxidación +5 requiere un grupo oxo (como en $\text{OP}(\text{OH})_3$), mientras que en el grupo 16/VI el número de oxidación +6 exige dos (como en $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$).

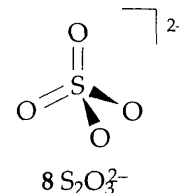
Anomalías estructurales

Una aplicación interesante de las reglas de Pauling es la detección de anomalías estructurales. Por ejemplo, para el ácido carbónico, $\text{OC}(\text{OH})_2$, suele darse un valor de $\text{p}K_{a1} = 6,4$, pero las reglas predicen un $\text{p}K_{a1} = 3$. Esta disminución de la acidez es el resultado de tratar la concentración del CO_2 disuelto como si todo él fuese H_2CO_3 . Sin embargo, en el equilibrio

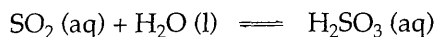


solamente un 1 por ciento del CO_2 está presente como $\text{OC}(\text{OH})_2$, por lo que la concentración real del ácido es mucho menor que la concentración de CO_2 disuelto. Cuando se tiene en cuenta esta diferencia, el valor verdadero del $\text{p}K_{a1}$ del H_2CO_3 es, aproximadamente, 3,6, como predicen las reglas de Pauling.

El valor de $\text{p}K_a = 1,8$ citado para el ácido sulfuroso, H_2SO_3 , sugiere la presencia de otra anomalía, aunque en esta ocasión actúa en dirección opuesta. De hecho,



los estudios espectroscópicos no han logrado detectar la molécula OS(OH)_2 en disolución, y la constante de equilibrio para



es menor que 10^{-9} . Los equilibrios del SO_2 disuelto son complejos, por lo que es inapropiado hacer un análisis simple. Entre los iones detectados se encuentran HSO_3^- y $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, y hay pruebas de la presencia de un enlace S—H en las sales sólidas del ion hidrogenosulfito.¹ Los valores del pK_a de CO_2 y SO_2 acuosos llaman la atención sobre el punto importante de que no todos los óxidos metálicos reaccionan completamente con el agua para formar ácidos. El monóxido de carbono es otro ejemplo; aunque es formalmente el anhídrido del ácido fórmico, HCOOH , no reacciona, de hecho, con el agua a temperatura ambiente para dar el ácido. Se cumple lo mismo en algunos óxidos metálicos; por ejemplo, el OsO_4 está presente en disolución en su forma molecular.

Ejemplo 5.3

Utilización de las reglas de Pauling

Identificar las fórmulas que son compatibles con los siguientes valores del pK_a : H_3PO_4 , 2,12; H_3PO_3 , 1,80; H_3PO_2 , 2,0.

Respuesta. Los tres valores están en el intervalo que la primera regla de Pauling asocia a un grupo oxo. Esta observación sugiere las fórmulas $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$, $(\text{HO})_2\text{HP}=\text{O}$ y $(\text{HO})\text{H}_2\text{P}=\text{O}$. La segunda y tercera fórmulas se deducen de la primera sustituyendo —OH por —H unido a P (como en la estructura 7).

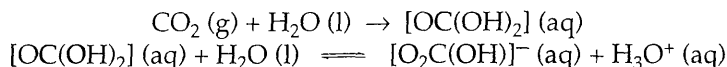
Ejercicio E5.3. Predecir valores del pK_a de (a) H_3PO_4 , (b) H_2PO_4^- , (c) HPO_4^{2-} . Los valores experimentales se encuentran en la tabla 5.3.

5.6 Óxidos anhidros

Se han tratado los oxoácidos como derivados de la desprotonación de acua-ácidos. Es también útil adoptar el punto de vista opuesto y considerar que los acua-ácidos y oxoácidos se obtienen por hidratación de los óxidos del elemento central. Este método pone de relieve las propiedades ácidas y básicas de los óxidos y su relación con la posición del elemento en la tabla periódica.

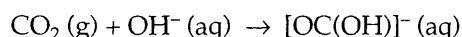
Óxidos ácidos y básicos

Un **óxido ácido** es el que, en disolución acuosa, se une a una molécula de agua y libera un protón que pasa al medio disolvente:

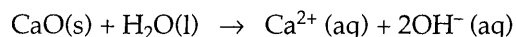


¹ Estudios espectroscópicos en disolución del problema del sulfito han sido realizados por R. E. Connick y sus colaboradores. Consultar *Inorg. Chem.*, 21, 103 (1982) y 25, 2414 (1986).

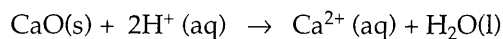
Una interpretación equivalente es que un óxido ácido es aquel que reacciona con una base acuosa (un álcali):



Un **óxido básico** es aquel al que se transfiere un protón cuando se disuelve en agua:



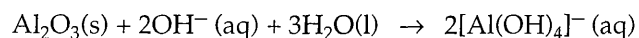
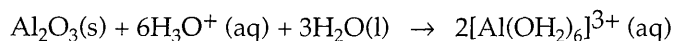
La interpretación equivalente en este caso es que un óxido básico es un óxido que reacciona con un ácido:



Como el carácter de óxido ácido y básico suele estar relacionado con otras propiedades químicas, se pueden predecir, de hecho, una gama amplia de propiedades a partir del conocimiento del carácter de los óxidos. En varios casos, las correlaciones se deducen del hecho de que los óxidos básicos son, en gran parte, iónicos y los óxidos ácidos son, en gran medida, covalentes.

Anfoterismo

Un **óxido anfótero** (de la palabra griega que significa "ambos") es un óxido que reacciona con los ácidos y con las bases. Por ejemplo, el óxido de aluminio reacciona con los ácidos y con los álcalis:



Se observa el anfoterismo para los elementos más ligeros de los grupos 2 y 13/III, como en BeO, Al₂O₃ y Ga₂O₃. También se observa para algunos de los elementos del bloque *d*, como TiO₂ y V₂O₅, y algunos de los más pesados de los grupos 14/IV y 15/V, como SnO₂ y Sb₂O₅. En la fig. 5.5 se muestra la posición en la tabla periódica de los elementos que en sus estados de oxidación del grupo característicos dan óxidos anfóteros. Se encuentran en la frontera entre los óxidos ácidos y básicos, y, por ello, se pueden utilizar como guía importante para conocer el carácter del elemento.

Una cuestión importante en el bloque *d* es el número de oxidación necesario para el anfoterismo. La fig. 5.6 muestra el número de oxidación para el que un elemento de la primera serie de transición tiene un óxido anfótero. Se observa que a la izquierda de la serie, desde el titanio al manganeso y quizás el hierro, el estado de oxidación +4 es anfótero (los valores más altos están en la frontera de los óxidos ácidos y los más bajos en la frontera de los óxidos básicos). A la derecha de la serie, el anfoterismo se presenta en los números de oxidación más bajos; los estados de oxidación +3 de cobalto y níquel y +2 de cobre y cinc son completamente anfóteros. No hay ningún método simple para predecir la aparición del anfoterismo, pero, presumiblemente, éste refleja la capacidad del catión metálico para polarizar los iones óxido que lo rodean, y esta capacidad varía con el estado de oxidación del metal.

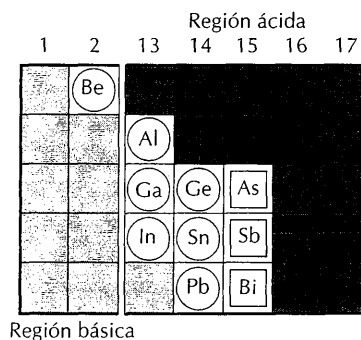
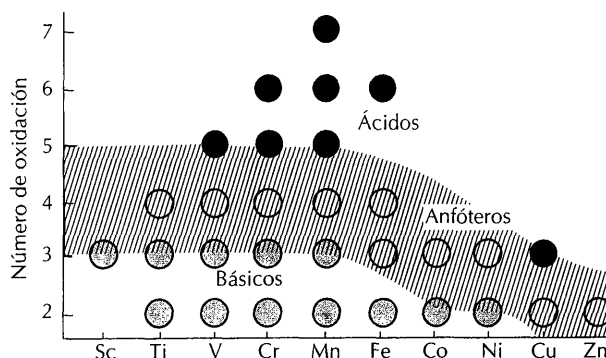


FIGURA 5.5 Los elementos encerrados en un círculo forman óxidos anfóteros incluso en sus estados de oxidación más altos. Los elementos encerrados en un cuadro forman óxidos ácidos en sus estados de oxidación máximos y óxidos anfóteros con números de oxidación inferiores.

FIGURA 5.6 Influencia del número de oxidación en el carácter ácido-básico de los óxidos de los elementos de la primera serie del bloque *d*. Los estados de oxidación que son principalmente ácidos se han representado en negro y los que son principalmente básicos se han sombreado. Los números de oxidación de la región sombreada son anfóteros, y el centro de la zona de anfoterismo se ha indicado con círculos no sombreados.



Ejemplo 5.4

Utilización de la acidez de los óxidos en análisis cualitativo

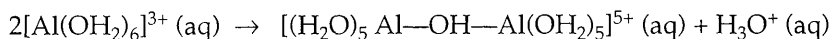
En el esquema tradicional del análisis cualitativo, se oxida una disolución de iones metálicos y entonces se añade amoníaco acuoso para elevar el pH. Los iones Fe^{3+} , Ce^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y V^{3+} precipitan como óxidos hidratados. La adición de H_2O_2 y NaOH redissuelve los óxidos de aluminio, cromo y vanadio. Abordar estos pasos en términos de la acidez de los óxidos.

Respuesta. Cuando el número de oxidación es +3, todos los óxidos metálicos son suficientemente básicos para ser insolubles en una disolución a $\text{pH} \approx 10$. El Al(III) es anfótero y se redissuelve en una base fuerte para dar iones aluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. El V(III) y el Cr(III) son oxidados por el H_2O_2 dando iones vanadato, $[\text{VO}_4]^{3-}$, y iones cromato, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, que son los aniones derivados de los óxidos ácidos V_2O_5 y CrO_3 , respectivamente.

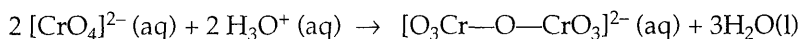
Ejercicio E5.4. Si en la muestra anterior hubiese iones titanio(IV), ¿cómo se comportarían?

Formación de polioxocompuestos

Uno de los aspectos más importantes de la reactividad de los ácidos con grupos $-\text{OH}$ es la formación de polímeros de condensación. La formación de policationes a partir de acua-cationes simples se produce con pérdida de iones H_3O^+ :



La formación de polianiones a partir de oxoaniones se produce por protonación de un átomo de oxígeno y su salida como H_2O :



Se puede juzgar la importancia de los polioxoaniones por el hecho de que explican la mayor parte de la masa de oxígeno de la corteza terrestre, pues incluyen

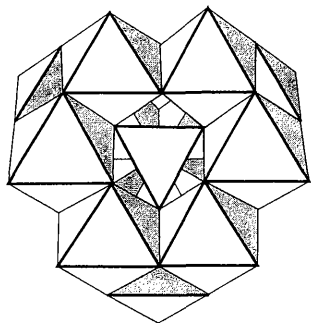


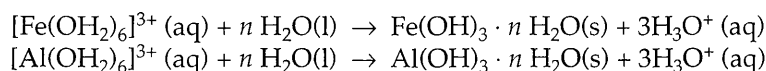
FIGURA 5.7 Estructura del ion $\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$; los grupos AlO_6 se han representado por octaedros alrededor del tetraedro central, que representa la unidad AlO_4 .

casi a todos los silicatos minerales. También comprenden los fosfatos polímeros (como el ATP) usados por la células vivas para el almacenamiento de energía. Los silicatos son tan importantes que se estudian por separado (capítulo 11).

5.7 Polimerización de acua-iones a policiones

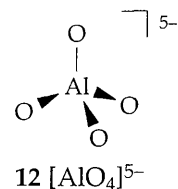
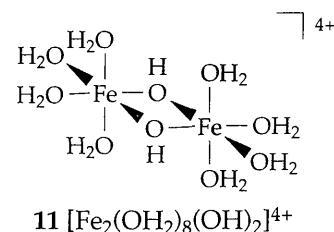
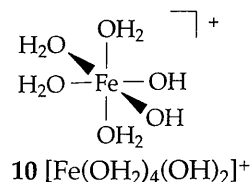
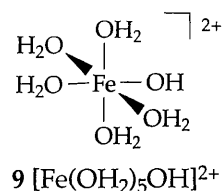
Cuando aumenta el pH de una disolución, los acua-iones de los metales cuyos óxidos son básicos o anfóteros sufren, generalmente, polimerización y precipitación. Una aplicación es en la separación de iones metálicos, porque la precipitación es cuantitativa a un pH diferente y característico de cada metal.

Sólo los metales más básicos (de los grupos 1 y 2) no presentan en disolución especies distintas del acua-ion. Sin embargo, en la región de la tabla periódica donde se presenta el anfoterismo, la química en disolución es muy variada. Los dos ejemplos más corrientes son los polímeros formados por el Fe(III) y el Al(III), elementos que son muy abundantes en la corteza terrestre. En disoluciones ácidas, los dos forman hexaacuaiones octaédricos, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. En disoluciones a $\text{pH} > 4$, los dos precipitan como óxidos hidratados de aspecto gelatinoso:



Los polímeros precipitados, que con frecuencia tienen dimensiones coloidales, cristalizan lentamente dando formas minerales estables.

El aluminio y el hierro se comportan de forma diferente a un pH intermedio, en la región que va de la existencia de los acua-iones a la precipitación. Se han caracterizado relativamente pocas especies de hierro, pero entre las caracterizadas figuran dos monómeros (9, 10), un dímero (11) y un polímero que contiene unos 90 átomos de hierro. En contraste con esto, el Al(III) forma una serie de cationes polímeros discretos en los que la unidad monómera consta de un ion Al^{3+} central rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno (12). Un catión polímero "simple" de esta clase es $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$, con una carga de +0,54 por átomo de aluminio. En la fig. 5.7 se da una representación de la estructura, en la que las unidades AlO_6 se representan como bloques octaédricos empaquetados alrededor del tetraedro central; el ion Fe^{3+} , de mayor tamaño, no se adapta tan bien a esa estructura. Se ha demostrado que este polication particular de Al^{3+} , con 13 átomos de aluminio, inhibe el crecimiento de las plantas y es extremada-



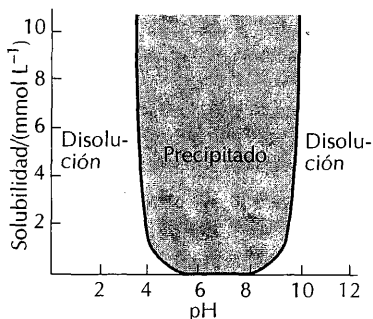


FIGURA 5.8 Variación de la solubilidad del Al₂O₃ con el pH expresado como concentración total de Al. En la región ácida extrema el aluminio está presente como [Al(OH₂)₆]³⁺ y en la básica extrema como [Al(OH)₄]⁻.

mente tóxico para las pequeñas truchas de los arroyos. Se cree actualmente que los policationes pueden ser las especies tóxicas más importantes que, por la acción de la lluvia ácida, se lixivian en los lagos y suelos. Estudios basados en la técnica de RMN-²⁷Al demuestran que el polication de 13 átomos de aluminio es una especie importante en los suelos orgánicos ácidos.¹ El extenso entramado de la estructura de los polímeros del aluminio, que se empaquetan de forma proporcionada en las tres dimensiones, contrasta con los polímeros lineales de los análogos de hierro. Los policationes de aluminio y iones semejantes se utilizan constructivamente en el tratamiento del agua para precipitar aniones (como el F⁻) que se encuentran como contaminantes en los efluentes de las plantas de refino del aluminio.² Al aumentar el pH, los iones H⁺ se van eliminando de estos policationes y se reduce su carga. El pH al que la carga es nula se conoce como **punto de carga cero**. Como el Fe(III) y el Al(III) forman óxidos anfóteros, un aumento del pH hasta un valor suficientemente alto puede conducir a la redisolución de sus óxidos como aniones (fig. 5.8).

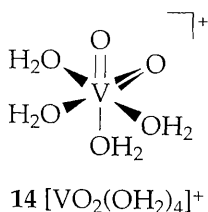
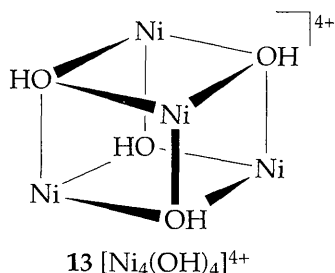
No se conocen bien los análogos de los acua-iones en los que el H₂O es sustituido por H₂S. Sin embargo, de la misma forma que sulfuros tales como Fe₂S₃ se pueden considerar como los análogos de los óxidos, hay una familia importante de policationes basados en el azufre que se pueden considerar como derivados del sulfuro de hidrógeno análogos a los acua-iones. Por ejemplo, una estructura extremadamente importante que interviene en el transporte de electrones en las células vivas (sección 19.8) se basa en el polisulfo-ion [Fe₄S₄]²⁺. Esta especie es análoga al ion [Ni₄(OH)₄]⁴⁺, en el que los iones Ni²⁺ y OH⁻ ocupan alternativamente los ocho vértices de un cubo distorsionado (13).

5.8 Polioxoaniones

Los polioxoaniones se forman a partir de los oxoácidos de los primeros elementos del bloque d en estados de oxidación altos. Estos procesos de polimerización son importantes para V(V), Mo(VI), W(VI) y (en menor extensión) Nb(V), Ta(V) y Cr(VI) (sección 8.7).

La disolución que se forma al disolver el óxido anfótero V₂O₅ en una disolución fuertemente básica es incolora, y la especie dominante es el ion tetraédrico [VO₄]³⁻ (el análogo del ion incoloro PO₄³⁻). Al disminuir el pH, la disolución pasa por una serie de colores más intensos, desde anaranjada a roja. Esta secuencia de colores indica la presencia de una serie complicada de condensaciones e hidrólisis en las que se forman iones tales como (en el orden desde disolución básica a ácida) [V₂O₇]⁴⁻, [V₃O₉]³⁻, [V₄O₁₂]⁴⁻, [HV₁₀O₂₈]⁵⁻ y [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ (sección 8.7). Obsérvese la disminución progresiva que se produce de la carga aniónica por átomo de vanadio conforme aumenta el tamaño del polianión. La disolución fuertemente ácida es de color amarillo pálido y contiene el ion [VO₂]⁺ hidratado (14).

La polimerización de los oxoaniones de los no metales es diferente de la de sus análogos de los metales d. Las especies ordinarias en disolución son anillos y cadenas. Como se ha advertido, los silicatos son ejemplos muy importantes de oxoaniones polímeros, y se estudian con detalle en el capítulo 11. Un ejemplo de polisilicato mineral es el MgSiO₃, que contiene un anión de cadena infinita de



¹ D. Hunter y D. S. Ross, *Science*, 251, 1056 (1991).
² Algunos de los factores que intervienen han sido abordados por N. Parthasathy, J. Buffle y W. Haerdi en *Canad. J. Chem.*, 64, 24 (1986). Describen cómo la coprecipitación por los óxidos hidratados depende de las diferentes estructuras de los policationes que se forman en diversas condiciones de adición de sulfato de aluminio (alumbre) al efluente y al cambio del pH del efluente inicial.

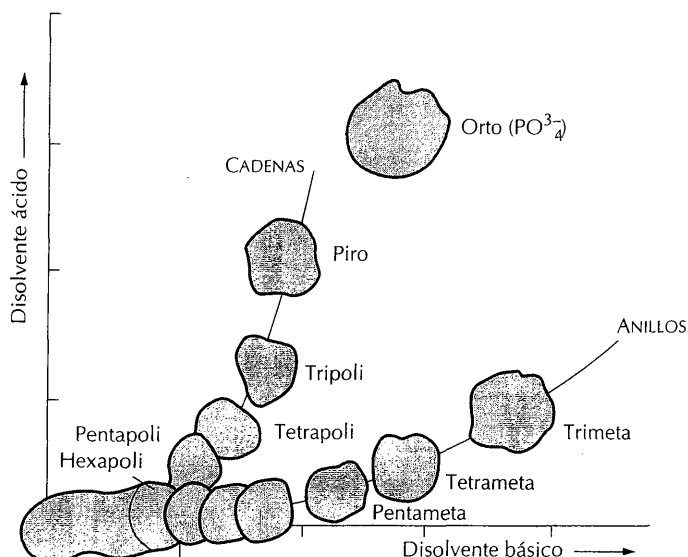
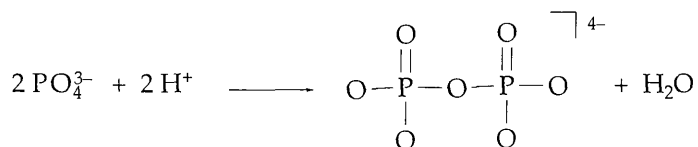


FIGURA 5.9 Cromatograma bidimensional de papel de una mezcla compleja de fosfatos formados por condensación. La mancha de la muestra se colocó en la parte inferior de la izquierda, se utilizó primero una separación con disolvente básico y, a continuación, un disolvente ácido perpendicular a la primera elución. Este segundo tratamiento separa los fosfatos de cadena abierta de los cíclicos.

unidades SiO_3^{2-} . En esta sección se ilustran algunos aspectos de polioxoaniones tomando como ejemplos los fosfatos.

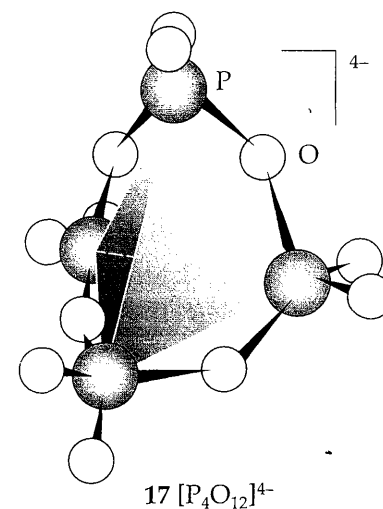
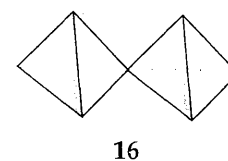
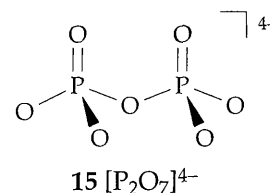
La reacción de polimerización más simple, partiendo del **ion ortofosfato**, PO_4^{3-} , es



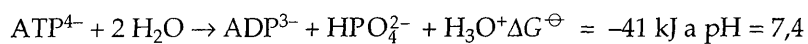
La eliminación de agua consume protones y reduce a -2 la carga media de cada átomo de fósforo. El ion disfosfato, $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ (15), se puede dibujar como en (16) si cada grupo fosfato se representa como un tetraedro con los átomos de oxígeno situados en los vértices.

El ácido fosfórico se puede preparar por hidrólisis del óxido de fósforo(V), P_4O_{10} . En la etapa inicial, usando una cantidad limitada de agua, se forma el ion metafosfato (17), de fórmula $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$. Esta reacción es solamente la más simple entre otras muchas, y la separación de los productos de hidrólisis del óxido de fósforo(V) por cromatografía revela la presencia de cadenas que contienen desde 1 hasta 9 átomos de fósforo. Se encuentran también polímeros superiores, que se pueden separar de la columna únicamente por hidrólisis. En la fig. 5.9 se muestra una representación esquemática de un cromatograma de papel bidimensional. La secuencia de manchas de la parte superior corresponde a polímeros lineales y la secuencia inferior a anillos. Se pueden aislar polímeros de cadena P_n , variando n desde 10 hasta 50, como una mezcla de vidrios amorfos análogos a los formados por los silicatos y los boratos.

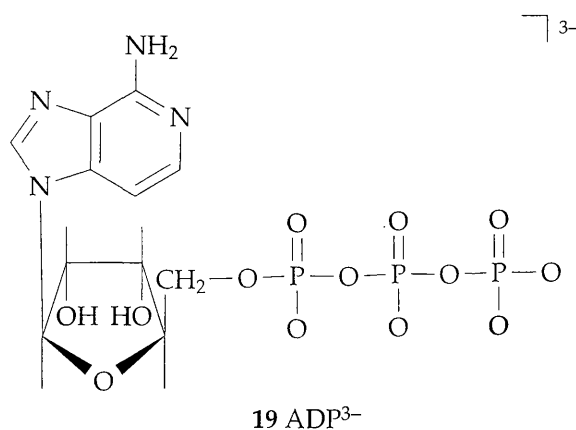
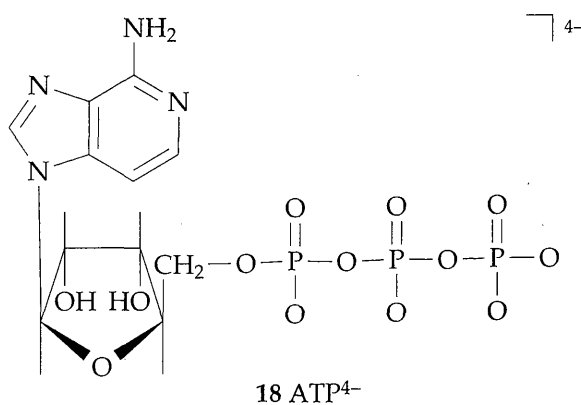
La importancia biológica de los polifosfatos se mencionó al principio. A valores fisiológicos del pH (próximos a 7,4), el enlace $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ es inestable a la hidrólisis. En consecuencia, su hidrólisis puede servir de mecanismo para la cesión de



energía libre. De forma semejante, la formación del enlace P—O—P es un medio de almacenar energía libre. La clave del intercambio de energía en el metabolismo es la hidrólisis del ATP (18) a ADP (19):



El almacenamiento de energía en el metabolismo depende de la construcción sutil de mecanismos para formar ATP a partir de ADP. Se utiliza energía metabólicamente por medio de mecanismos que se han desarrollado para explotar la fuerza liberada en la hidrólisis del ATP.



DEFINICIONES DE LEWIS DE ÁCIDOS Y BASES

El concepto de ácidos y bases de Brønsted-Lowry se centra en la transferencia de protones entre especies. Aunque el método es más general que cualquiera de los que le precedieron, fracasa todavía en la explicación de reacciones entre sustancias que muestran aspectos semejantes, pero en las que no hay transferencia de protones. Esta deficiencia fue remediada por un concepto más general de la acidez introducido por G. N. Lewis en el mismo año que los conceptos de Brønsted (1923), pero el método se hizo influyente sólo en los años siguientes a 1930.

Un **ácido de Lewis** es una sustancia que actúa como aceptora de un par electrónico y una **base de Lewis** es una sustancia dadora de un par electrónico. Designamos aquí un ácido de Lewis con A y una base de Lewis con :B, omitiendo, con frecuencia, cualesquiera otros pares solitarios que pudieran haber. La reacción fundamental de los ácidos y bases de Lewis es la formación de un **complejo**, A—B, enlazándose A y :B por compartición del par electrónico aportado por la base. Debe observarse que los términos acidez y basicidad de Lewis se utilizan en explicaciones sobre las propiedades de equilibrio de las reacciones.¹

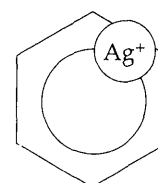
5.9 Ejemplos de ácidos y bases de Lewis

El protón es un ácido de Lewis, porque puede unirse a un par electrónico. Se deduce que cualquier ácido de Brönsted, dado que cede un protón, exhibe también acidez de Lewis.² Todas las bases de Brönsted son bases de Lewis, porque un aceptor de protón es también un dador de par electrónico. Por tanto, se puede considerar que toda la materia presentada en las secciones anteriores de este capítulo es un caso especial de ácidos y bases de Lewis. Sin embargo, como el protón no forma parte de la definición, se pueden clasificar como ácidos y bases de Lewis un conjunto más amplio de sustancias que las definidas según el concepto de Brönsted.

Posteriormente encontraremos muchos ejemplos de ácidos de Lewis, pero debemos percatarnos de las siguientes posibilidades:

1. En un compuesto de coordinación, un catión metálico puede enlazarse a un par electrónico aportado por la base.

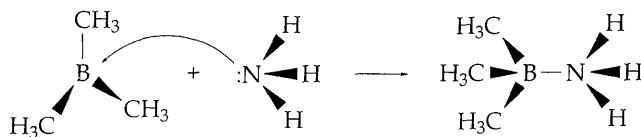
Este aspecto de los ácidos y bases será tratado ampliamente en el capítulo 6. Un ejemplo es la hidratación del Co^{2+} , donde los pares solitarios del átomo de oxígeno del H_2O (que actúa como base de Lewis) son cedidos al catión central para dar $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. El catión es, por tanto, el ácido de Lewis. Es preciso que observemos la posibilidad de formación de complejos en los que el catión (el ácido) interacciona con los electrones π de una base, como sucede en la formación del complejo de Ag^+ con el benceno (20).



20 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}]^+$

2. Una molécula que tenga un octeto incompleto puede completarlo aceptando un par electrónico.

Un ejemplo fundamental es el $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, que puede aceptar el par solitario del NH_3 y otros dadores:



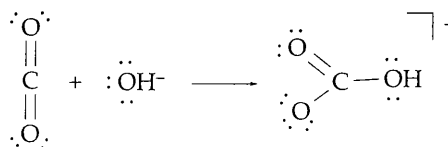
Por consiguiente, el $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ es un ácido de Lewis.

¹ En el contexto de las velocidades de reacción (sección 6.8), un dador de par electrónico se denomina nucleófilo y un aceptor de par electrónico es un electrófilo.

² El ácido de Brönsted HA es el complejo formado por el ácido de Lewis H^+ y la base de Lewis A^- . Esta es la razón por la que decimos que un ácido de Brönsted "exhibe" acidez de Lewis en vez de decir que un ácido de Brönsted es un ácido de Lewis.

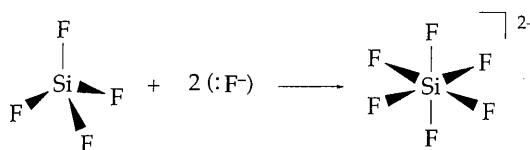
3. Una molécula o ion con un octeto completo puede reorganizar sus electrones de valencia y aceptar un par electrónico adicional.

Por ejemplo, el CO_2 actúa como ácido de Lewis cuando forma HCO_3^- aceptando un par electrónico de un átomo de oxígeno de un ion OH^- :



4. Una molécula o ion pueden expandir su octeto para aceptar otro par electrónico.

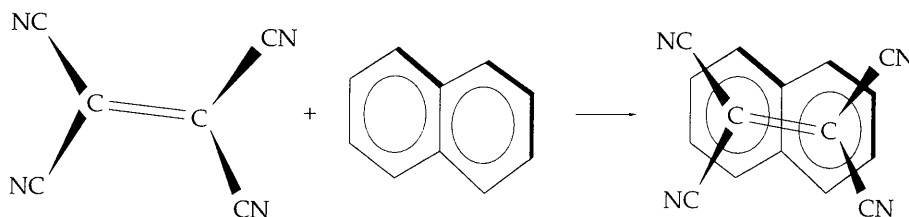
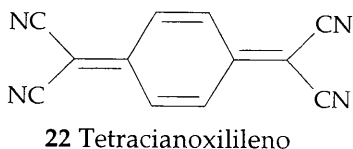
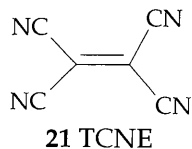
Un ejemplo es la formación del complejo $[\text{SiF}_6]^{2-}$ cuando se enlazan dos iones F^- (bases de Lewis) al SiF_4 (el ácido).



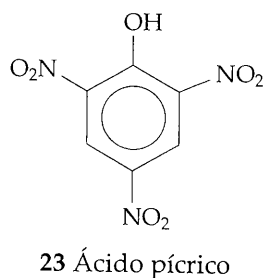
Este tipo de acidez de Lewis es corriente en los haluros de los elementos más pesados del bloque p , como SiX_4 , AsX_3 y PX_5 (siendo X un halógeno).

5. Una molécula de capa cerrada puede utilizar uno de sus orbitales moleculares antienlazantes para alojar un par electrónico que le sea cedido desde el exterior.

Un ejemplo de este comportamiento es el tetracianoetileno (TCNE, 21), que tiene capacidad para aceptar un par solitario en su orbital antienlazante π^* , actuando así como un ácido:



Dos ejemplos más de ácidos π son el tetracianoxilileno (22) y el ácido pícrico (23).



Ejemplo 5.5

Identificación de ácidos y bases de Lewis

Identificar los ácidos y bases de Lewis en las reacciones: (a) $\text{BrF}_3 + \text{F}^- \rightarrow [\text{BrF}_4]^-$, (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{I}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{I}_2$, (c) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$.

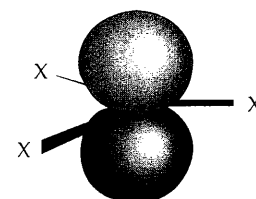
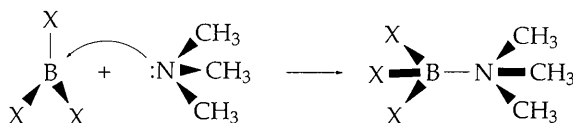
Respuesta. (a) El ácido BrF_3 adiciona la base $:\text{F}^-$. (b) La acetona (propanona) actúa como base y cede un par solitario de electrones del átomo de oxígeno a un orbital antienlazante vacío de la molécula I_2 , que actúa, por tanto, como ácido. (c) El hidruro iónico KH proporciona la base H^- para desplazar el ácido H^+ del agua y dar H_2 junto con KOH , en el que la base OH^- se combina con el ácido muy débil K^+ .

Ejercicio E5.5. Identificar los ácidos y base en las reacciones: (a) $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{FeCl}_4]^-$, (b) $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$, (c) $[\text{SnCl}_3]^- + (\text{CO})_5\text{MnCl} \rightarrow (\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3 + \text{Cl}^-$.

Todas las bases de Brønsted son también bases de Lewis; los iones metálicos de los compuestos de coordinación del capítulo 6 son ácidos de Lewis y los ligandos son bases de Lewis. En dicho capítulo se encontrarán muchos ejemplos y se mencionarán algunas variaciones periódicas. El resto de esta sección se dedicará a los ácidos de Lewis de los elementos del bloque *p*.

5.10 Ácidos de los grupos del boro y del carbono

Los haluros de boro y aluminio se encuentran entre los ácidos de Lewis más frecuentes. Las moléculas planas BX_3 y AlX_3 poseen octetos incompletos, pudiendo aceptar el orbital *p* vacante perpendicular al plano (24) un par solitario de una base de Lewis:



24 AlX_3 y BX_3

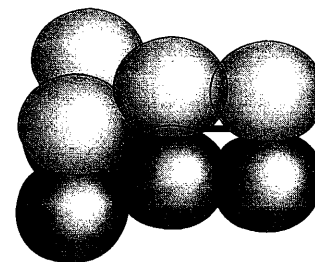
La molécula del ácido se hace piramidal al formarse el complejo.

Haluros de boro

El orden de estabilidad de los complejos formados por BX_3 es

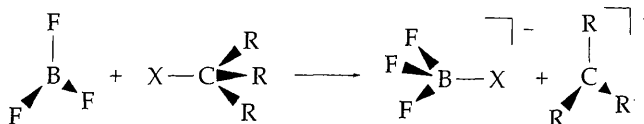


Este orden es contrario al esperado sobre la base de las electronegatividades relativas de los halógenos. El razonar sobre la base de las electronegatividades nos llevaría a la conclusión de que el flúor, que es el halógeno más electronegativo, debería dejar el átomo de boro del BF_2 con la mayor deficiencia electrónica y, por tanto, debería ser el más ácido. Esta paradoja se resuelve al observar que los átomos de halógeno de las moléculas BX_3 pueden formar enlaces π con el orbital $\text{B}2p$ vacío (25), y que estos orbitales π deben romperse para hacer que el orbital aceptor quede disponible para la formación de complejo. En cierto sentido, la formación de un complejo es un tipo sutil de reacciones de desplazamiento (sección 5.13) en las que la base entrante, la amina, debe desplazar a los iones haluro que están actuando como bases π -dadoras. El pequeño átomo de flúor es el mejor formador de enlaces π con el orbital $\text{B}2p$. (Es una regla general que el enlace π *p-p* es más fuerte con los elementos del período 2, debido, en gran parte, a los pequeños radios atómicos de estos elementos y al solapamiento significativo de sus orbitales $2p$ compactos.) Así, la molécula BF_3 posee el enlace π más fuerte que hay que romper cuando se produce el ataque de la amina y se forma el complejo.

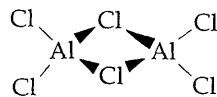


25

El trifluoruro de boro es muy utilizado como catalizador industrial. Su misión es extraer bases unidas al carbono y, en consecuencia, generar carbocationes:



El trifluoruro de boro es gaseoso, pero se disuelve en éter etílico dando una disolución de fácil utilización. Incluso esta disolución es una manifestación de su carácter ácido de Lewis, pues forma un complejo con el átomo básico de oxígeno de una molécula del disolvente.

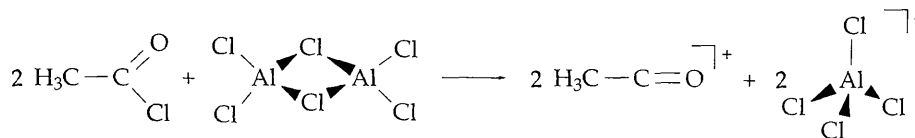


26 Al_2Cl_6

Haluros de aluminio

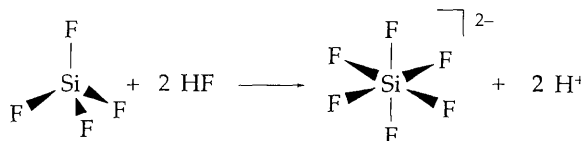
En contraste con los haluros de boro, los haluros de aluminio son dímeros en la fase gaseosa; por ejemplo, el cloruro de aluminio tiene la fórmula molecular Al_2Cl_6 en estado vapor (26). La existencia de dímeros ilustra la tendencia reducida de los orbitales *p* a participar en enlaces π en el período 3 en comparación con el período 2. La molécula es un complejo "auto-ácido-base", porque cada átomo de aluminio actúa como ácido frente a un átomo de cloro perteneciente, inicialmente, a otro átomo de aluminio.

El cloruro de aluminio es muy utilizado como catalizador ácido de Lewis de reacciones orgánicas. Los ejemplos clásicos son la alquilación de Friedel-Crafts (unión de R— a un anillo aromático) y la acilación (unión de R—CO—):

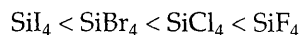


Complejos de silicio y estaño

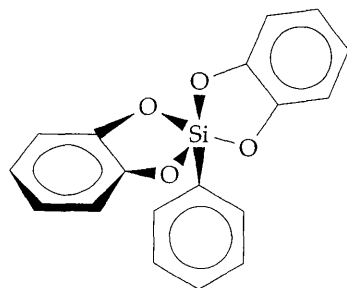
Al contrario que el carbono, el átomo de silicio puede expandir su octeto haciéndose hipervalente:



Como la base de Lewis F^- , con la ayuda de un protón, puede desplazar O^{2-} del silicio, el ácido fluorhídrico es corrosivo para el vidrio (SiO_2). La variación de la acidez de las moléculas SiX_4 , que sigue el orden



es la inversa de la exhibida por las moléculas BX_3 . Este comportamiento guarda relación con el aumento de la capacidad para atraer electrones del halógeno, desde el I hasta el F. El número de coordinación 6, como en $[\text{SiF}_6]^{2-}$, no es el único estado de coordinación del silicio mayor que 4. El $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$, por ejemplo, es una bipirámide trigonal con coordinación 5 (27).



27 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$

El cloruro de estaño(II) es ácido y base de Lewis. Como ácido forma $[\text{SnCl}_3]^-$ con un ion Cl^- (28). El complejo retiene un par solitario, por lo que a veces es mejor representarlo como $:\text{SnCl}_3^-$. Actúa como base formando enlaces metal-metal, como en el complejo $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3$ (29). Compuestos como éste son, actualmente, objeto de gran atención en química inorgánica, como se verá posteriormente (capítulo 8).

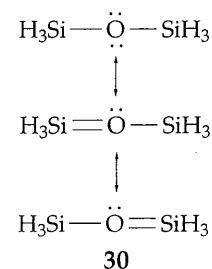
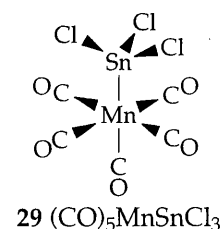
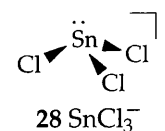
Ejemplo 5.6

Predicción de la basicidad relativa de compuestos

Predecir la basicidad relativa de Lewis de (a) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ y $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$; (b) $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ y $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$.

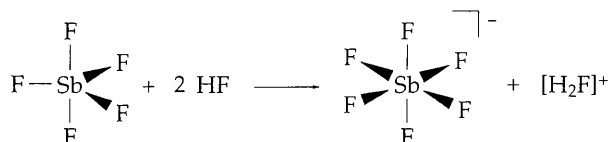
Respuesta. Si se produce la deslocalización de los pares solitarios de O o N como se muestra en (30), el éter silílico y la sililamina deben ser la base de Lewis más débil de cada pareja. Esta predicción queda confirmada por la observación de que mientras que los complejos de $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ con el éter dimetilico y la trimetilamina se forman fácilmente, los análogos de silicio no forman complejos estables.

Ejercicio E5.6. Si es importante el enlace π entre el Si y el par solitario del N, ¿qué diferencia estructural se puede esperar que exista entre $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ y $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$?

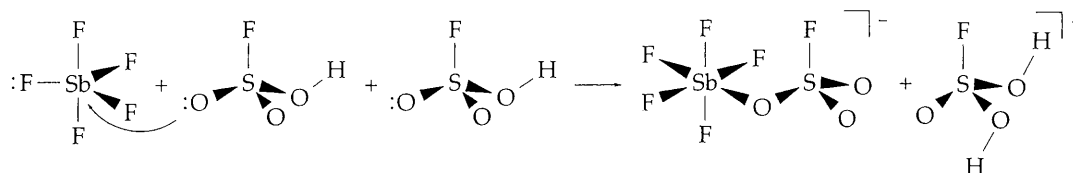


5.11 Ácidos de los grupos del nitrógeno y el oxígeno

Los elementos más pesados del grupo del nitrógeno (grupo 15/V) forman algunos de los ácidos de Lewis más importantes, siendo el SbF_5 una de las especies más estudiadas. Este ácido de Lewis puede ser utilizado para producir algunos de los ácidos más fuertes de Lewis, como en la reacción

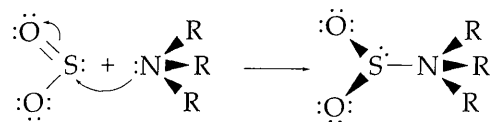


Un **superácido** es una mezcla que puede protonar a casi todos los compuestos orgánicos. Uno de ellos se puede obtener disolviendo SbF_5 en una mezcla de HSO_3F y SO_3 . De las muchas reacciones que se producen, la más simple es

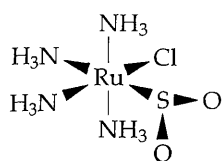


donde el ácido fluorosulfúrico protonado actúa como un energético ácido de Brönsted.

El dióxido de azufre es ácido y base de Lewis. Su acidez es débil y ordinaria:

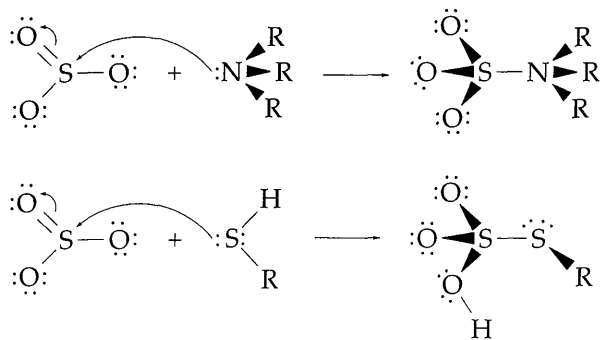


La molécula SO₂ actúa como base ambidentada, porque puede ser dadora de los pares solitarios del azufre o de los oxígenos frente a un ácido apropiado. Cuando el ácido es SbF₅, el átomo de oxígeno del SO₂ actúa como dador del par electrónico, pero cuando el ácido es Ru(II), es el átomo de azufre el que actúa como dador (31).

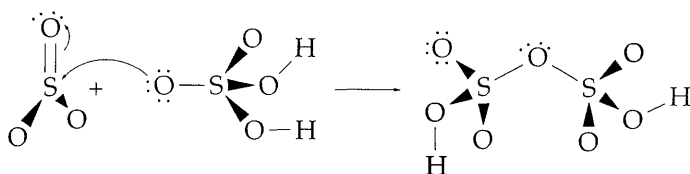


31 [RuCl(NH₃)₄(SO₂)]⁺

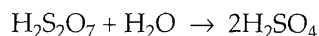
El trióxido de azufre es un ácido de Lewis fuerte y una base de Lewis débil (átomo dador el oxígeno). Su acidez queda ilustrada por las reacciones



Un aspecto clásico de la acidez del SO₂ es su reacción muy exotérmica con el agua para formar ácido sulfúrico. El problema que resulta de tener que eliminar grandes cantidades de calor del reactor utilizado para la producción comercial del ácido se resuelve haciendo uso de otro aspecto de la acidez de Lewis del trióxido. Antes de la dilución, el trióxido de azufre se disuelve en ácido sulfúrico para formar la mezcla conocida como oleum. Esta reacción es, de hecho, un ejemplo de formación de complejo



Esta reacción va seguida por la de hidrólisis del complejo:



5.12 Ácidos de los halógenos

La acidez de Lewis se manifiesta de una forma interesante y sutil en las moléculas de los dihalógenos, especialmente en I₂ y Br₂. El yodo es violeta en las fases sólida y gaseosa y en disolventes no dadores como el triclorometano; en agua, acetona o etanol, que son bases de Lewis, es pardo. La espectroscopia visible, UV e IR del yodo disuelto en triclorometano al que se han añadido moléculas dadoras como

(C)
col
pa
en

tra
po
me
áci
el
sal
jo.
el
tra

1 L
P
L

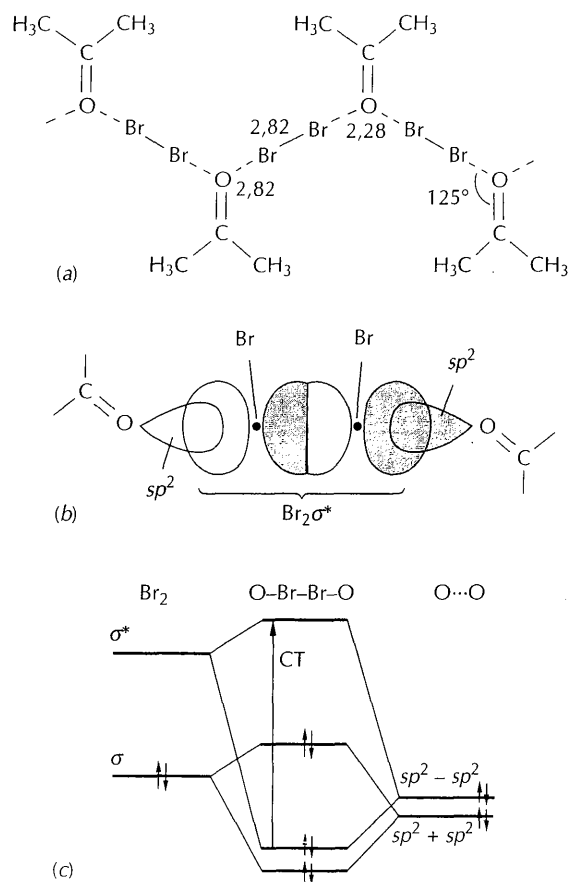


FIGURA 5.10 (a) Estructura del $(\text{CH}_3)_2\text{COBr}_2$ obtenida por difracción de rayos X. (b) Solapamiento de orbitales responsable de la formación del complejo. (c) Diagrama parcial de los niveles de energía de los orbitales moleculares correspondientes a la interacción de los orbitales σ y σ^* del Br_2 con las combinaciones adaptadas a la simetría de orbitales sp^2 de los dos átomos de oxígeno. La banda de transferencia de carga dador-aceptor en el UV próximo se designa TC.

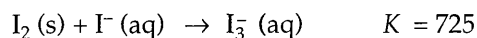
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, aporta pruebas convincentes de la formación de un complejo 1:1. El color cambia porque el complejo disolvente-soluto (que se forma a partir de un par solitario del átomo de oxígeno de la molécula dadora y un orbital σ^* de baja energía del dihalógeno) da una intensa absorción óptica.

Los espectros de las intensas absorciones visibles de Br_2 e I_2 son originadas por transiciones desde orbitales llenos a orbitales vacíos de baja energía; constituyen, por tanto, una señal de que los orbitales vacíos pueden ser de energía suficientemente baja para servir como orbitales aceptores en la formación de un complejo ácido-base de Lewis.¹ En la fig. 5.10 se ha representado la interacción del Br_2 con el grupo carbonilo de la acetona. La figura muestra también la transición responsable de la nueva banda de absorción que se observa cuando se forma el complejo. El orbital desde el que el electrón origina la transición es predominantemente el orbital del par solitario de la base (la cetona). El orbital al que se produce la transición es predominantemente el LUMO del ácido (el dihalógeno). Por tanto,

¹ Los términos "complejo dador-aceptor" y "complejo de transferencia de carga" no se utilizaron originalmente para designar estos complejos. Sin embargo, la distinción entre éstos y los más usuales complejos ácido-base de Lewis es arbitraria, y en la bibliografía actual ambos términos se usan indistintamente.

en una primera aproximación, la transición transfiere un electrón desde la base al ácido y, por ello, recibe el nombre de **transición de transferencia de carga**.

El ion triioduro (I_3^-) es un ejemplo de complejo entre un ácido halógeno (I_2) y una base haluro (I^-). Una de las aplicaciones de su formación es hacer que el yodo molecular sea soluble en agua, pudiéndose utilizar como reactivo en valoraciones:



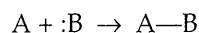
El ion triioduro es un ejemplo de la extensa familia de iones polihaluro (sección 13.5).

REACCIONES DE LOS ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

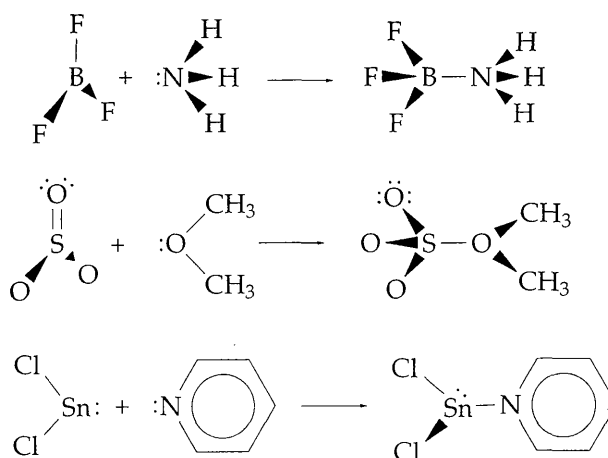
En esta sección se establecen los aspectos sistemáticos de las reacciones ácido-base de Lewis, identificando primero los tipos de reacciones que se pueden dar entre los ácidos y las bases, y, a continuación, valorando la fuerza determinante de las reacciones en términos de la intensidad de la interacción entre el ácido y la base. Mientras que las reacciones de transferencia de protón presentan una diversidad algo limitada (pero de enorme importancia), las reacciones ácido-base de Lewis, como corresponde a una teoría más general, muestran una diversidad mucho mayor y es preciso estudiarlas por clases de reacciones.

5.13 Tipos fundamentales de reacciones

La reacción ácido-base de Lewis más sencilla en fase gaseosa es la de formación de complejo (o, en ocasiones, de "aductos"):



Tres ejemplos son los siguientes:

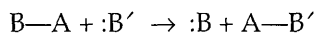


En las tres reacciones intervienen ácidos y bases de Lewis que son independientemente estables en la fase gaseosa o en disolventes que no forman complejos con ellos. En consecuencia, es fácil estudiar experimentalmente las especies individuales (así como los complejos). La fig. 5.11 muestra la interacción de los orbitales

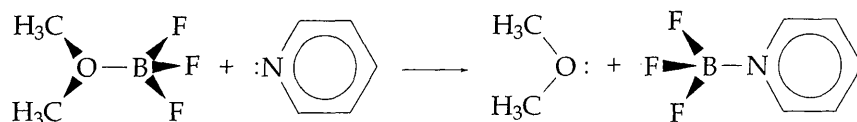
responsables del enlace en los complejos de Lewis. El carácter exotérmico de la formación del complejo se debe al hecho de que el orbital enlazante que se forma de nuevo está ocupado por los dos electrones suministrados por la base y el orbital antienlazante formado queda sin ocupar.

Reacciones de desplazamiento

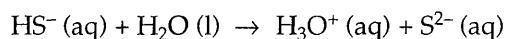
El **desplazamiento** de una base de Lewis por otra es una reacción de la forma



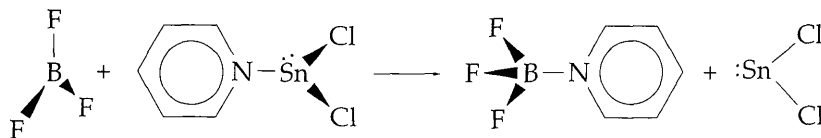
Un ejemplo es



Todas las reacciones de transferencia de protón de Brönsted son de este tipo, como en



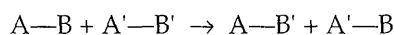
En esta reacción, la base de Lewis H_2O desplaza a la base de Lewis S^{2-} de su complejo con el ácido H^+ . También es posible el desplazamiento de un ácido por otro, como en la reacción



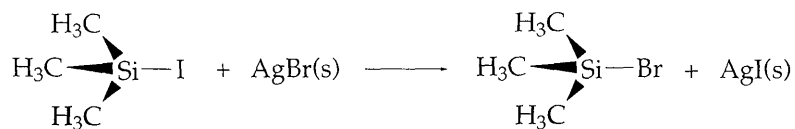
En el contexto de los complejos de los metales *d*, una reacción de desplazamiento (en la que un ligando es expulsado del complejo y reemplazado por otro) suele recibir el nombre de **reacción de sustitución**.

Reacciones de doble desplazamiento

Una **reacción de doble desplazamiento** es un intercambio entre parejas:



El desplazamiento de la base $:B$ por $:B'$ está asistido por la extracción de $:B$ por el ácido A' . Un ejemplo es la reacción



En esta reacción, la base Br^- desplaza a la base I^- , siendo extraída ésta de su complejo con Me_3Si^+ por el ácido Ag^+ .

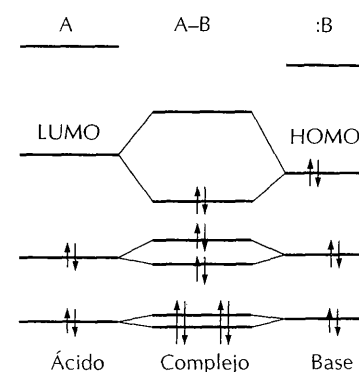


FIGURA 5.11 Representación de orbitales moleculares localizados de la interacción entre los orbitales frontera en la formación de un complejo entre un ácido de Lewis A y una base de Lewis $:B$.

5.14 Ácidos y bases duros y blandos

El protón (H^+) es el aceptor de par electrónico fundamental en el tratamiento de la fuerza de los ácidos y bases de Brönsted. En la teoría de Lewis, hay una diversidad mayor de aceptores y, por tanto, también una variedad mayor de factores que influyen en la fuerza. Cuando se consideran ácidos más generales, se encuentra en muchos casos (entre ellos el Al^{3+} , Cr^{3+} y BF_3) que hay unas correlaciones excelentes entre el orden de afinidad hacia las bases obtenidas con ellos y el orden obtenido cuando se utiliza el H^+ como ácido. Sin embargo, para ácidos tales como el Hg^{2+} se observa un orden diferente.

Clasificación de los ácidos y bases

Para tratar de las interacciones de los ácidos y bases que contienen elementos de toda la tabla periódica, es necesario considerar, al menos, dos clases principales de sustancias. Son los **ácidos y bases duros y blandos**. Esta clasificación fue introducida por R. G. Pearson y es una generalización—y una forma más sugestiva de nombrarlos—de la distinción entre los dos tipos de comportamiento que originalmente fueron denominados, simplemente, "clase a" y "clase b", respectivamente, por Arland, Chatt y Davies. Las dos clases se identifican empíricamente por el orden contrario de fuerzas (medidas por la constante del equilibrio, K_f , de formación del complejo) con las que forman complejos con los iones haluro como bases:

La clase a enlaza en el orden $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
 La clase b enlaza en el orden $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

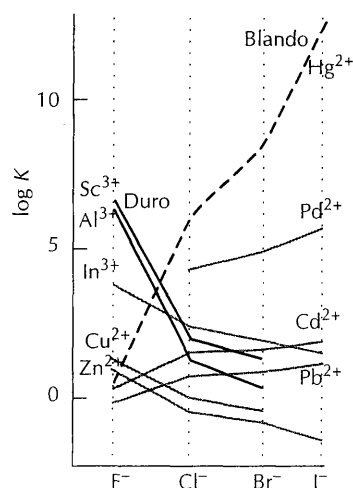


FIGURA 5.12 Variaciones de las constantes de velocidad y clasificación de los cationes como duros, intermedios y blandos. Los iones intermedios se indican con líneas grises y pueden ser intermedios blandos o intermedios duros. Este diagrama, que se ha adaptado de J. Burgess, *Metal ions in solution*, Ellis Horwood, Chichester (1988), pone de relieve que hay tres grados de dureza y blandura.

La fig. 5.12 muestra la variación de K_f en la formación de complejos con diversos iones haluro como bases. Las constantes de equilibrio aumentan bruscamente desde el F^- hasta el I^- cuando el ácido es Hg^{2+} , lo que indica que el Hg^{2+} pertenece a la clase b y es, por ello, un ácido blando. En el caso del Pb^{2+} la variación es menos brusca pero sigue el mismo sentido, indicando ello que este ion es un ácido blando intermedio. La variación es contraria para el Zn^{2+} , por lo que este ion pertenece a la clase a y se cataloga como un ácido duro intermedio. La brusca pendiente hacia abajo del Al^{3+} indica que se trata de un ácido duro.

Para el Al^{3+} , la fuerza de enlace aumenta cuando aumenta el parámetro electrostático, $\xi = z^2/r$, del anión, lo que es compatible con el modelo iónico del enlace. Para el Hg^{2+} , la fuerza de enlace aumenta con la polarizabilidad (el parámetro responsable de la perturbación de la distribución electrónica). Estas dos correlaciones sugieren que los cationes ácidos duros forman complejos en los que dominan las interacciones coulombianas simples, y que los cationes ácidos blandos forman más complejos en los que el enlace covalente es importante.

Se puede aplicar una clasificación semejante a los ácidos y bases mononucleares neutros. Por ejemplo, el ácido de Lewis fenol forma un complejo más estable por enlace de hidrógeno con $(C_2H_5)_2O$: que con $(C_2H_5)_2S$. Este comportamiento es análogo a la preferencia del Al^{3+} por el F^- más que por el Cl^- . En contraste con esto, el ácido de Lewis I_2 forma un complejo más estable con $(C_2H_5)_2S$. Se puede llegar a la conclusión de que el fenol es duro (porque recuerda al Al^{3+}), mientras que el I_2 es blando (su comportamiento recuerda al del Hg^{2+}).

En general, los ácidos duros se identifican empíricamente porque forman enlaces preferentemente con los átomos básicos más ligeros de un grupo:

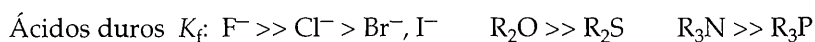
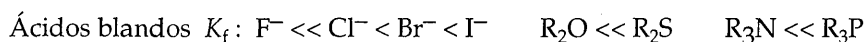


TABLA 5.4 Clasificación de los ácidos y bases de Lewis*

Duros	Intermedios	Blandos
Ácidos		
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , SO ₃ , BF ₃	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , SO ₂ , BBr ₃	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃
Bases		
F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , O ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , N ₂ , C ₆ H ₅ N, SCN ⁻	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, I ⁻ , SCN ⁻ , R ₃ P, C ₆ H ₆ , R ₂ S

* El elemento subrayado es el sitio de enlace al que se refiere la clasificación.

Los ácidos blandos se identifican empíricamente por mostrar la tendencia opuesta al bajar en un grupo:



De la definición de dureza se deduce que

*Los ácidos duros tienden a enlazarse con las bases duras.
Los ácidos blandos tienden a enlazarse con las bases blandas.*

Cuando se analizan las especies atendiendo a estas reglas, es posible identificar la clasificación que se ha resumido en la tabla 5.4.

Interpretación de la dureza

El enlace entre los ácidos y bases duras se puede describir, aproximadamente, sobre la base de interacciones iónicas o dipolo-dipolo. Los ácidos y bases blandos son más polarizables que los ácidos y bases duros, y su enlace es más covalente. Se vio en la sección 1.13 que los ácidos y bases monoatómicos duros son aquellos que tienen orbitales frontera de energías muy separadas. Por el contrario, en los ácidos y bases monoatómicos blandos la separación energética de los orbitales frontera es pequeña. La dureza y blandura moleculares se puede interpretar de forma semejante. Es decir, cuando la separación de los orbitales moleculares frontera es pequeña (fig. 5.13), la distribución electrónica se distorsiona fácilmente por la acción de un campo aplicado (probablemente por el originado por un átomo vecino) y la molécula o ion es blando. Cuando la separación de los orbitales frontera es grande, la distribución electrónica se resiste a ser distorsionada incluso cuando la perturbación es moderadamente intensa. Un ácido duro no tiene un LUMO de energía baja. Una base dura tiene un HOMO de energía baja (enlazado fuertemente). Como las estructuras electrónicas son apenas perturbables, su interacción es fundamentalmente electrostática. Por el contrario, el LUMO y el HOMO de un par ácido-base blando se reorganizan sustancialmente para dar un enlace covalente.

Aunque esta interpretación electrostática de la dureza en términos de los orbitales frontera es razonablemente sencilla, nunca se debe olvidar que hay contri-

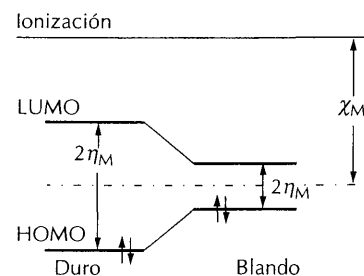


FIGURA 5.13 Relación entre la separación de los orbitales frontera de una molécula y la dureza molecular, η_M . Las dos moléculas tienen la misma electronegatividad molecular absoluta, χ_M .

buciones a la energía libre de formación del complejo distintas de la fuerza del enlace A—B. Entre ellas están las siguientes

1. La reordenación de los sustituyentes del ácido y la base que puede ser necesaria para hacer posible la formación del complejo.
2. La repulsión estérica entre los sustituyentes del ácido y de la base.
3. En disolución, las energías de solvatación relativas del ácido, la base y el complejo.

Posteriormente, en este capítulo, se verá que estas contribuciones adicionales pueden ejercer un marcado efecto en el comienzo de una reacción.

Consecuencias químicas de la dureza

Los conceptos de dureza y blandura ayudan a comprender una gran cantidad de aspectos de la química inorgánica. Por ejemplo, son valiosos para elegir condiciones preparativas y predecir el curso de una reacción, y ayudan también a entender el resultado de las reacciones de doble desplazamiento. Sin embargo, estos conceptos se deben utilizar siempre considerando, debidamente, otros factores que puedan afectar al resultado de las reacciones. Este entendimiento más profundo de las reacciones químicas se acrecentará en el curso de lo que resta de libro. De momento, la exposición se limitará a unos cuantos ejemplos sencillos.

Los ácidos y bases duros y blandos tienen que ver con la distribución terrestre de los elementos. La preferencia de los ácidos blandos por las bases blandas y de los ácidos duros por las bases duras explica ciertos aspectos de la **clasificación de Goldschmidt** de los elementos en cuatro tipos, esquema que es muy utilizado en geoquímica. Dos de estas clases son los **elementos litófilos** y los **elementos calcófilos**. Los litófilos, que se encuentran fundamentalmente en los silicatos minerales de la corteza terrestre (la litosfera), incluyen al litio, magnesio, titanio, aluminio y cromo (como cationes). Estos cationes son duros y se encuentran asociados con la base dura O^{2-} . Por otra parte, los elementos calcófilos suelen encontrarse combinados como sulfuros minerales (y como seleniuros y telururos), y comprenden el cadmio, plomo, antimonio y bismuto. Estos elementos (como cationes) son blandos y se encuentran asociados con la base blanda S^{2-} (o Se^{2-} y Te^{2-}). El catión cinc es de dureza intermedia, pero más blando que el Al^{3+} y el Cr^{3+} , y frecuentemente se encuentra también como sulfuro.

Ejemplo 5.7

Explicación de la clasificación de Goldschmidt

Las menas ordinarias de níquel y cobre son sulfuros. Por el contrario, el aluminio se obtiene del óxido y el calcio del carbonato. ¿Se pueden explicar estas observaciones en términos de la dureza?

Respuesta. Tanto el O^{2-} como el CO_3^{2-} son bases duras; el S^{2-} es una base blanda. Los cationes Ni^{2+} y Cu^{2+} son ácidos considerablemente más blandos que el Al^{3+} o el Ca^{2+} . Por ello, la regla duro-duro y blando-blando explica los hechos observados.

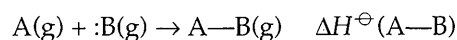
Ejercicio E5.7. De los metales cadmio, rubidio, cromo, plomo, estroncio y paladio, ¿cuáles se puede esperar que se encuentren en los aluminosilicatos minerales y cuáles como sulfuros?

Otra ilustración, aunque de alcance algo menor, es la que se refiere a la capacidad del ion tiocianato, SCN^- , para actuar como base ambidentada, es decir, que puede dar un par electrónico por más de un átomo. El ion SCN^- es una base por medio del átomo duro N o del átomo blando S; el ion se enlaza al átomo duro de Si por el N. Sin embargo, con un ácido blando, como es un ion metálico en bajo estado de oxidación, el ion se enlaza por el átomo de azufre. Por ejemplo, el platino forma Pt-SCN en el complejo $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

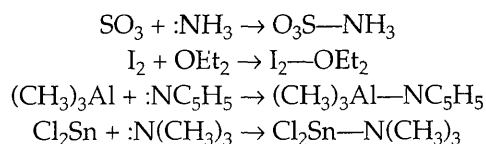
El concepto de Lewis permite sistematizar muchas reacciones de los sólidos y de disoluciones de sales fundidas. Reconoce que en las reacciones se produce frecuentemente la transferencia de un anión básico (ordinariamente, O^{2-} , S^{2-} o Cl^-) desde un centro ácido catiónico a otro. Por ejemplo, la reacción del CaO con el SiO_2 para dar la sal de Ca^{2+} del polianión $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ se puede considerar como la transferencia de la base O^{2-} desde el ácido débil Ca^{2+} al ácido más fuerte " Si^{4+} ". Esta reacción es modélica de las de formación de escoria que se utilizan para separar los silicatos de la fase del hierro fundido durante la reducción de las menas de hierro en el horno alto, y la flotación de la escoria encima de la superficie del hierro es como una representación a pequeña escala de la división en núcleo/manto/corteza de la tierra. En la formación de los vidrios y cerámicas intervienen reacciones entre sólidos y sales fundidas semejantes. En ellas, los óxidos o hidróxidos de metales alcalinos transfieren el ion básico O^{2-} al centro ácido silicato.

Parámetros termodinámicos de la acidez

En otro método alternativo importante de la clasificación de los ácidos y bases en duros y blandos se utiliza una aproximación en la que la reorganización electrónica y estructural y los efectos estéricos se incorporan en un conjunto pequeño de parámetros. En uno de los métodos más importantes de esta aproximación, las entalpías de formación de complejo



se expresan en términos de parámetros. Se han estudiado muchos ejemplos, entre ellos



Se ha descubierto que las entalpías normales de reacciones como las anteriores se pueden reproducir mediante la **ecuación de Drago-Wayland**:

$$-\Delta H^\ominus(\text{A—B})/\text{kJ mol}^{-1} = E_A E_B + C_A C_B$$

Los parámetros E y C se introdujeron con la idea de que representasen los factores "electrostático" y "covalente", pero, de hecho, deben dar cabida a todos los factores excepto el de solvatación. Los compuestos para los que se han tabulado los parámetros en la tabla 5.5, satisfacen la ecuación con un error inferior a $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, como la satisfacen un número mucho mayor de ejemplos dados en los artículos originales.¹

La ecuación de Drago-Wayland es muy satisfactoria y valiosa. Además de dar las entalpías de formación de más de 1500 complejos, estas entalpías se pueden combinar para calcular las entalpías de reacciones de desplazamiento y doble

TABLA 5.5 Parámetros de Drago-Wayland de ácidos y bases*

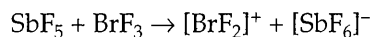
	E	C
<i>Ácidos</i>		
Pentacloruro de antimonio	15,1	10,5
Trifluoruro de boro	20,2	3,31
Iodo	2,05	2,05
Monocloruro de yodo	10,4	1,70
Fenol	8,86	0,904
Dióxido de azufre	1,88	1,65
Triclorometano	6,18	0,325
Trimetilboro	12,6	3,48
<i>Bases</i>		
Acetona	2,02	4,67
Amoníaco	2,78	7,08
Benceno	0,57	1,21
Sulfuro de dimetilo	0,702	15,26
Dimetilsulfóxido	2,76	5,83
Metilamina	2,66	12,0
p-Dioxano	2,23	4,87
Piridina	2,39	13,10
Trimetilfosfano	1,72	13,40

* Los parámetros E y C suelen expresarse para que resulte ΔH en kcal mol⁻¹; aquí se han multiplicado por $\sqrt{4,184}$ para obtener ΔH en kJ mol⁻¹.

desplazamiento. Y la ecuación es asimismo útil para reacciones de ácidos y bases en disolventes apolares no dadores y para reacciones en fase gaseosa. La principal limitación es que está restringida a sustancias que se puedan estudiar convenientemente en la fase gaseosa o en disolventes "inertes"; por esta razón, queda limitada, principalmente, a moléculas neutras.

5.15 Disolventes como ácidos y bases

La mayoría de los disolventes son aceptores o dadores de pares electrónicos, es decir, son ácidos o bases de Lewis. Las consecuencias químicas de la acidez y basicidad del disolvente son considerables (cuadro 5.1), pues ayudan a explicar las diferencias existentes entre reacciones en medios acuosos y no acuosos. Se deduce que, cuando se disuelve un soluto en un disolvente, se produce frecuentemente una reacción de desplazamiento y que las reacciones posteriores de la disolución son también, usualmente, de desplazamiento o doble desplazamiento. Por ejemplo, cuando el pentafluoruro de antimonio se disuelve en trifluoruro de bromo, se producen las siguientes reacciones de desplazamiento:



¹ Una buena fuente de los parámetros E y C es R. S. Drago, N. Wong, C. Bilgrien y C. Vogel, *Inorg. Chem.*, 26, 9 (1987). La ampliación de estos conceptos se encuentra en R. S. Drago, D. C. Ferris y N. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8953 (1990) y R. S. Drago, N. Wong y D. C. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1970 (1990).

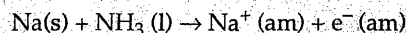
Cuadro 5.1

Disolventes no acuosos útiles

Un buen ejemplo de disolvente no acuoso valioso en síntesis es el tetrahidrofurano, THF (fig. C.5.1), éter cíclico apolar que hierve a 66 °C. Este disolvente, que es una base dura débil, se puede secar y desoxygenar fácilmente por destilación en atmósfera de nitrógeno y en presencia de láminas de sodio. Después de haberlo utilizado en síntesis (incluidas las preparaciones de compuestos sensibles al aire), se puede eliminar fácilmente de la mezcla de reacción calentado bajo presión reducida. Por estas razones, es uno de los disolventes más utilizados en la síntesis de compuestos organometálicos. La basicidad del átomo de oxígeno es a veces importante, pues puede coordinarse a los cationes. Por ejemplo, se puede realizar la preparación de carbonilos metálicos sustituidos, $[M(CO)_5L]$ (L = fosfano, amina, etc.), por fotólisis de $[M(CO)_6]$ en THF para dar $[M(CO)_5(THF)]$ y monóxido de carbono. A este intermedio se le permite entonces reaccionar con el ligando entrante L. Otros disolventes apróticos polares útiles son el cianuro de metilo, CH_3CN , y el dimetilsulfoxido, $(CH_3)_2SO$ (DMSO).

El amoníaco es una base dura fuerte; esta propiedad es muy importante por su capacidad para coordinarse con ácidos del bloque *d* y con protones. No se debe olvidar que, aunque el amoníaco se considera ordinariamente como una base, sus propios protones pueden actuar como centros de acidez de Lewis debido a su capacidad para participar en enlaces de hidrógeno. El amoníaco líquido (p. e. -33 °C) se utiliza fácilmente como disolvente en un vaso Dewar. A pesar de su relativamente baja permitividad ($\epsilon_r = 22$) en comparación con la del agua, son muchas las sales de cationes alcalinos con aniones voluminosos que son razonablemente solubles en amoníaco líquido. Los compuestos orgánicos suelen ser más solubles en amoníaco líquido que en agua.

Una de las reacciones más notables en amoníaco líquido es la que resulta al disolver los metales alcalinos. Estas disoluciones son fuertemente reductoras (sección 8.5). Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (sección 14.9) muestran que las disoluciones contienen electrones desapareados. El color azul típico de estas disoluciones resulta de una banda de absorción óptica muy ancha situada en el IR próximo, con un máximo cerca de los 1500 nm. El metal se ioniza en la disolución de amoníaco dando **electrones solvatados**:



donde am significa que la especie está disuelta en amoníaco. Las disoluciones azules perduran mucho tiempo a temperatura baja, pero se descomponen lentamente para dar hidrógeno y amida de sodio, $NaNH_2$. En la sección 8.5 se trata la utilización de estas disoluciones azules en la obtención de compuestos llamados **electruros**.

El fluoruro de hidrógeno líquido (p. e. 19,5 °C) es un disolvente ácido con una fuerza ácida de Brønsted considerable y una permitividad relativa comparable a la del agua. Es un buen disolvente de sustancias iónicas. Sin embargo, como es muy reactivo y tóxico, presenta problemas de manejo, incluida su capacidad de corroer el vidrio. En la práctica, el fluoruro de hidrógeno se suele envasar en recipientes de politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno.

Aunque la base conjugada del HF es, formalmente, el F^- , la capacidad del HF para formar un enlace de hidrógeno fuerte con el F^- significa que es mejor conside-

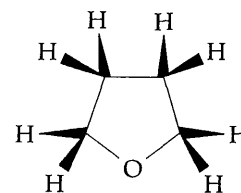


FIGURA C.5.1 Tetrahidrofurano

rar que la base conjugada es el ion bifluoruro, FHF^- . Muchos fluoruros son solubles en fluoruro de hidrógeno como resultado de la formación de este ion; por ejemplo,



donde fh significa disuelto en fluoruro de hidrógeno. Como el HF es bastante ácido, la disolución del soluto va ordinariamente acompañada por la formación del ion bifluoruro:



La segunda reacción es notable, dado que el ácido acético, un ácido en agua, actúa aquí como base.

[Referencias: W. L. Jolly, *The synthesis and characterization of inorganic compounds*, Waveland Press, Prospect Heights (1991); J. J. Lagowski (ed.), *The chemistry of non-aqueous solvents*, Vols. 1-5, Academic Press, New York (1966-78).]

En la reacción anterior, el ácido fuerte de Lewis SbF_5 desplaza al ácido de Lewis más débil BrF_3 de su complejo con la base de Lewis F^- . Un ejemplo más familiar de participación de un disolvente en una reacción se da en la teoría de Brønsted. En esta teoría, se considera que el ácido (H^+) está siempre complejado con el disolvente, como H_3O^+ si el disolvente es agua, y las reacciones se tratan como transferencia del ácido, el protón, desde una molécula de disolvente básico a otra base.

Ejemplo 5.8

Explicación de propiedades mediante la basicidad de Lewis de los disolventes

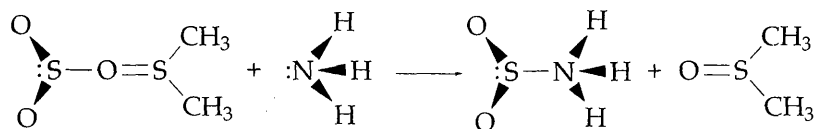
El perclorato de plata, AgClO_4 , es significativamente más soluble en benceno que en alcanos. Explicar este hecho en términos de las propiedades ácido-base de Lewis.

Respuesta. Los electrones π del benceno, una base blanda, están disponibles para la formación de complejo con los orbitales vacíos del catión Ag^+ , un ácido blando (recuérdese la estructura 20). La especie $[\text{Ag}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ es el complejo del ácido Ag^+ con la base benceno, que utiliza sus electrones π .

Ejercicio E5.8. El trifluoruro de boro, BF_3 , es un ácido duro que se utiliza industrialmente disuelto en éter etílico, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, una base dura. Dibujar la estructura del complejo que resulta de la disolución del $\text{BF}_3(\text{g})$ en $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$.

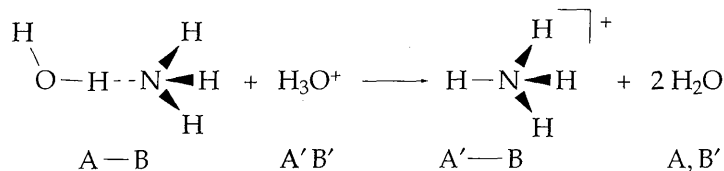
Disolventes básicos

Los disolventes con carácter básico de Lewis son corrientes. La mayor parte de los disolventes polares bien conocidos, entre los que se encuentran el agua, los alcoholes, éteres, aminas, dimetilsulfóxido (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), dimetilformamida (DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$) y acetonitrilo ((CH_3CN)) son bases duras de Lewis. El dimetilsulfóxido es un ejemplo interesante de disolvente ambidentado que es duro debido a su átomo dador de oxígeno y blando por su átomo dador de azufre. Las reacciones de los ácidos y las bases en estos disolventes son, generalmente, reacciones de desplazamiento:



Disolventes ácidos y neutros

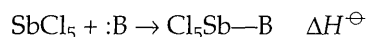
El enlace de hidrógeno es una formación de complejo entre $\text{A}-\text{H}$ (el ácido de Lewis) y $:\text{B}$ (la base de Lewis) para dar el complejo que, convencionalmente, se representa como $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$. El caso ordinario es que los disolventes ácidos deben ser desplazados si se tiene que producir una transferencia de protón a la base:



El SO_2 líquido es un ácido blando buen disolvente de la base blanda benceno. De los disolventes ordinarios, sólo los hidrocarburos saturados carecen de carácter ácido o básico de Lewis significativo. Los hidrocarburos insaturados pueden, sin embargo, actuar como ácidos o bases utilizando sus orbitales π o π^* como orbitales frontera. Los alcanos con sustituyentes electronegativos tales como los haloalcanos (ej., CHCl_3) son sensiblemente ácidos por su átomo de hidrógeno.

Parámetros del disolvente

La basicidad de los disolventes se puede expresar cuantitativamente en términos de la entalpía de la reacción de formación de un complejo con un ácido de referencia. Victor Gutmann seleccionó el ácido fuerte de Lewis SbCl_5 en 1,2-dicloroetano como ácido de referencia, siendo la reacción



El valor opuesto de $\Delta H^\ominus / \text{kcal mol}^{-1}$ es el **número dador** (N.D.) del disolvente. En la tabla 5.6 se han recogido algunos valores representativos; cuanto mayor es el número dador, más fuerte es la base de Lewis.

Se ha introducido un parámetro correspondiente que mide la acidez del disolvente, el **número aceptor** (N.A.). En este caso se utiliza el óxido de trietilfosfano, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$, como base de referencia, y se mide el desplazamiento de RMN de ^{31}P para la base disuelta en el disolvente puro. Se define el cero de la escala como el desplazamiento en hexano y el valor 100 se le asigna al SbCl_5 . En esta base arbi-

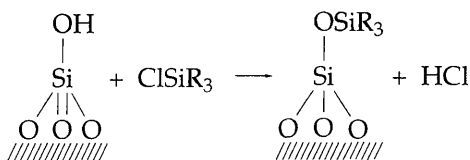
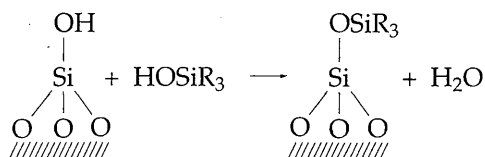
traria, se obtienen valores de magnitudes semejantes a los números dadores (tabla 5.6). Como para los números dadores, cuanto mayor es el número aceptor, más fuerte es el ácido de Lewis.

REACCIONES ÁCIDO-BASE HETEROGÉNEAS

Algunas de las reacciones más importantes en las que intervienen la acidez de Lewis y de Brönsted de los compuestos inorgánicos se producen en las superficies de los sólidos. Por ejemplo, los **ácidos de superficie**, que son sólidos con una área superficial grande y sitios ácidos de Lewis, se utilizan como catalizadores de reacciones de hidratación y deshidratación en la industria petroquímica. Las superficies de muchas sustancias que son importantes en la química del suelo y de las aguas naturales poseen también sitios ácidos de Brönsted y Lewis.¹

La superficie de la sílice no produce fácilmente sitios ácidos de Lewis, porque los grupos —OH permanecen tenazmente unidos en la superficie de los derivados del SiO₂; el resultado es que la acidez de Brönsted es dominante. Esta acidez de la superficie de la propia sílice es sólo moderada (y comparable con la del ácido acético). Sin embargo, como se ha advertido ya, los aluminosilicatos exhiben una acidez de Brönsted fuerte.

Las reacciones superficiales llevadas a cabo utilizando sitios ácidos de Brönsted de los geles de sílice se emplean para preparar recubrimientos delgados de una gran variedad de grupos orgánicos utilizando reacciones de modificación de la superficie tales como



Así, las superficies del gel de sílice se pueden modificar para que exhiban afinidades por tipos específicos de moléculas. Esto amplía, en gran medida, la gama de fases estacionarias que se pueden utilizar para la cromatografía. Los grupos OH superficiales del vidrio pueden modificarse de forma semejante, y los dispositivos de vidrio tratados de esta manera se utilizan en el laboratorio en aquellas ocasiones en las que se estudian compuestos sensibles a los protones.

¹ Un informe interesante se encuentra en G. Sposito, *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press(1984).

LECTURAS ADICIONALES

R. P. Bell, *The proton in chemistry*. Cornell University Press, Ithaca (1969). Es un tratamiento clásico de la acidez de Brønsted con muchos ejemplos sacados de la química orgánica.

C. F. Baes, Jr y R. E. Messmer, *The hydrolysis of cations*. Wiley-Interscience, New York (1976). Revisión de la acidez y polimerización de los acua-iones.

J. Burgess, *Ions in solution*. Ellis Horwood, Chichester, UK (1988). Informe de fácil lectura sobre la solvatación de los iones y con una introducción a la acidez y polimerización.

W. Stumm y J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience, New York (1981). Texto de referencia de la química de las aguas naturales.

Dos tratamientos generales de los ácidos y bases de Lewis son:

R. S. Drago y N. A. Matwiyoff, *Acids and bases*. Heath, Boston (1968).

W. B. Jensen, *The Lewis acid-base concepts*. Wiley, New York (1980).

Los siguientes libros son más especializados:

R. G. Pearson, capítulo 1 en *Survey of progress in chemistry*, 1, eds. A. Scott. Academic Press, New York (1969). Es un tratamiento de la clasificación duros-blandos realizado por los autores de esta terminología.

V. Gutmann, *Coordination chemistry in nonaqueous solutions*, Springer-Verlag, Berlín (1968). Esta monografía analiza con detalle el papel de los disolventes.

PUNTOS CLAVE

1. Ácidos y bases de Brønsted

En la definición de Brønsted, ácidos son los dadores de protones y bases los aceptores de protones.

2. Equilibrios de transferencia de protones

En disolución existe un equilibrio de Brønsted entre ácidos y bases conjugadas, que tiene la forma $\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 = \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$.

3. Constantes de acidez y autoprotólisis

La fuerza de un ácido de Brønsted se expresa en términos de su constante de acidez, K_a , y la extensión de la autoprototonación del agua se expresa en términos de la constante de autoprotólisis del agua, K_w .

4. Nivelación por el disolvente

El agua tiene un efecto nivelador que empareja las fuerzas ácidas de todos los ácidos más fuertes con la fuerza del H_3O^+ y lo mismo le sucede a las bases en relación con el OH^- . En otros disolventes, como en el amoníaco líquido y en el metanol, se encuentran efectos niveladores semejantes.

5. Tipos de oxoácidos

Los ácidos de Brønsted en los que el átomo de hidrógeno ácido está unido a un átomo de oxígeno se clasifican como acua-ácidos, hidroxooácidos y oxoácidos. Las fuerzas experimentales de los oxoácidos mononucleares se pueden sistematizar mediante las reglas de Pauling.

6. Tipos de óxidos

Los óxidos se clasifican en ácidos, anfóteros y básicos. El carácter de los óxidos varía sistemáticamente en la tabla periódica y (particularmente en el bloque *d*) con el estado de oxidación del elemento.

7. Efecto del pH en los óxidos anfóteros

Al aumentar el pH de una disolución, precipitan los acua-iones de los metales que tienen óxidos anfóteros, en general, y, a continuación, se redisuelven.

8. Ácidos y bases de Lewis

En la definición de Lewis, los ácidos son aceptores de pares electrónicos y las bases dadoras de pares electrónicos.

9. Variedades de ácidos de Lewis

Los ácidos de Lewis abarcan cationes metálicos de complejos, moléculas con un octeto incompleto, moléculas con un octeto completo que puede reorganizar sus electrones para aceptar otro par, moléculas o iones que pueden expandir su octeto y moléculas de capa cerrada que pueden utilizar sus orbitales antienlazantes para alojar electrones.

10. Reacciones de los ácidos y bases de Lewis

Los tres tipos importantes de reacciones ácido-base son formación de complejo, desplazamiento (sustitución) y doble desplazamiento.

11. Fuerza de los ácidos y bases de Lewis

Los efectos electrónicos y estéricos determinan la fuerza de los ácidos y bases de Lewis. Los efectos electrónicos quedan resumidos en la distinción entre ácidos y bases duros y blandos.

12. Parámetros E y C

La correlación cuantitativa empírica de los aspectos termoquímicos de la formación de complejo queda determinada por los parámetros E y C.

13. Propiedades de los disolventes

Los disolventes suelen ser ácidos o bases de Lewis y su capacidad para actuar de esta manera queda determinada cuantitativamente por los números dador y aceptor del disolvente.

EJERCICIOS

5.1 Trazar un bosquejo de los bloques *s* y *p* de la tabla periódica e indicar los elementos que forman (a) óxidos fuertemente ácidos y (b) óxidos fuertemente básicos, y (c) mostrar las regiones en las que es corriente el anfoterismo.

5.2 Identificar las bases conjugadas correspondientes a los ácidos siguientes: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$, HSO_4^- , CH_3OH , H_2PO_4^- , $\text{Si}(\text{OH})_4$, HS^- .

5.3 Identificar los ácidos conjugados de las bases $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina), HPO_4^{2-} , O^{2-} , CH_3COOH , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, CN^- .

5.4 Ordenar las bases HS^- , F^- , I^- y NH_2^- en orden de afinidad protónica creciente.

5.5 Con la ayuda de la fig. 5.3 (teniendo en cuenta el efecto nivelador del disolvente), identificar qué bases de las siguientes son (a) demasiado fuertes para ser estudiadas experimentalmente; (b) demasiado débiles para ser estudiadas experimentalmente; o (c) de fuerza básica que se puede medir directamente.

- (i) CO_3^{2-} , O^{2-} , ClO_4^- y NO_3^- en agua
- (ii) HSO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- en H_2SO_4

5.6 Los valores del pK_a de disoluciones de HOCN , H_2NCN y CH_3CN son, aproximadamente, 4, 10,5 y 20 (estimado), respectivamente. Explicar la variación de es-

tos derivados de $-\text{CN}$ de ácidos binarios y compararla con H_2O , NH_3 y CH_4 . ¿Es el grupo $-\text{CN}$ dador o aceptor de electrones?

5.7 El valor del pK_a de HAsO_4^{2-} es 11,6. ¿Es este valor compatible con las dos reglas de Pauling?

5.8 Dibujar las estructuras e indicar las cargas de los tetraoxoaniones de $\text{X} = \text{Si}$, P , S y Cl . Resumir y explicar la variación de los valores del pK_a de sus ácidos conjugados.

5.9 De los pares siguientes, ¿cuál es el ácido más fuerte? Explicar la contestación. (a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ o $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (b) $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ o $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, (c) $\text{Si}(\text{OH})_4$ o $\text{Ge}(\text{OH})_4$, (d) HClO_3 o HClO_4 , (e) H_2CrO_4 o HMnO_4 , (f) H_3PO_4 o H_2SO_4 .

5.10 Ordenar los óxidos Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , CO_2 , Cl_2O_7 y SO_3 según la secuencia partiendo desde más ácido, pasando por anfótero, hasta anfótero-más básico.

5.11 Ordenar los ácidos HSO_4^- , H_3O^+ , H_4SiO_4 , CH_3GeH_3 , NH_3 , HSO_3F según su fuerza ácida creciente.

5.12 Los iones Na^+ y Ag^+ tienen radios semejantes. ¿Qué acua-ion es el ácido más fuerte? ¿Por qué?

5.13 ¿Cuáles de los elementos Al, As, Cu, Mo, Si, B y Ti forman polioxoaniones y cuáles polioxocaciones?

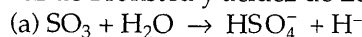
5.14 Cuando un par de acua-cationes forma un puente M—O—M con eliminación de agua, ¿cuál es la regla general para la variación de la carga por átomo M del ion?

5.15 Escribir, ajustadas, ecuaciones para la formación de $P_2O_7^{4-}$ a partir de PO_4^{3-} y para la dimerización del complejo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ a $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$.

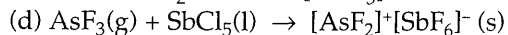
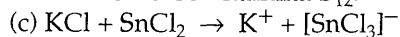
5.16 Escribir, ajustadas, ecuaciones para la reacción principal que se produce cuando (a) H_3PO_4 y Na_2HPO_4 y (b) CO_2 y $CaCO_3$ se mezclan en medios acuosos.

5.17 Construir un esquema del bloque *p* de la tabla periódica. Identificar cuantos elementos sea posible que formen ácidos de Lewis en uno de sus estados de oxidación y dar la fórmula de un ácido de Lewis representativo de cada elemento.

5.18 Identificar, en cada uno de los procesos siguientes, los ácidos y bases que intervienen y caracterizar el proceso como de formación de complejo o de desplazamiento ácido-base. Identificar también las especies que exhiben acidez de Brönsted y acidez de Lewis.



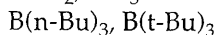
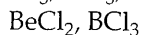
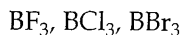
(b) $CH_3[B_{12}] + Hg^{2+} \rightarrow [B_{12}]^+ + CH_3Hg^+$; $[B_{12}]$ designa el macrociclo de Co vitamina B_{12} .



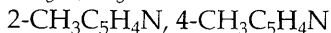
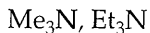
(e) El etanol se disuelve en piridina resultando una disolución no conductora.

5.19 De cada una de las series siguientes, seleccionar el compuesto que cumpla la característica mencionada y dar la razón de la selección realizada.

(a) Ácido de Lewis más fuerte:

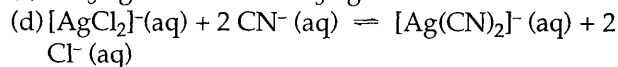
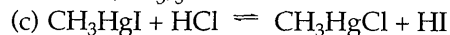
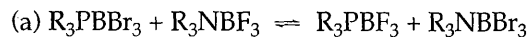


(b) Más básico frente a $B(CH_3)_3$:



5.20 Utilizando los conceptos de los ácidos y bases duros y blandos, ¿para cuáles de las reacciones siguientes se puede predecir que la constante de equilibrio es mayor que 1? A no ser que se indique otra cosa, suponer que las

reacciones son en fase gaseosa o en disolución en hidrocarburo a 25 °C.



5.21 La molécula $(CH_3)_2N-PF_2$ posee dos átomos básicos, P y N. Uno de ellos se une al B en un complejo con BH_3 y el otro al B en un complejo con BF_3 . Decidir qué átomo es en cada caso y razonar la contestación.

5.22 Las entalpías de reacción del trimetilboro con NH_3 , CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$ y $(CH_3)_3N$ son -58 , -74 , -81 y -74 kJ mol⁻¹, respectivamente. ¿Por qué la trimetilamina no sigue la tendencia observada en los otros compuestos?

5.23 Con la ayuda de la tabla de valores de *E* y *C*, abordar la basicidad relativa en (a) acetona y dimetilsulfóxido, (b) sulfuro de dimetilo y dimetilsulfóxido. Comentar la posible ambigüedad del DMSO.

5.24 Dar la ecuación para la disolución del vidrio de SiO_2 por el HF e interpretar la reacción en términos de los conceptos ácido-base de Brönsted y de Lewis.

5.25 El sulfuro de aluminio, Al_2S_3 , desprende un olor desagradable, característico del sulfuro de hidrógeno, cuando se humedece. Escribir la ecuación química ajustada para la reacción y abordarla en términos de los conceptos ácido-base.

5.26 Describir las propiedades del disolvente que (a) favorecería el desplazamiento de Cl^- por I^- de un centro ácido, (b) favorecería la basicidad de R_3As sobre R_3N , (c) favorecería la acidez de Ag^+ sobre Al^{3+} , (d) promovería la reacción $2FeCl_3 + ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2[FeCl_4]^-$. En cada caso, sugerir el disolvente específico que podría ser adecuado.

5.27 ¿Por qué son fuertemente ácidos los disolventes (por ej., SbF_5/HSO_3F) utilizados en la preparación de cationes tales como I_2^+ y Se_8^+ , mientras que se necesitan

disolventes fuertemente básicos para estabilizar especies aniónicas tales como S_4^{2-} y S_9^{4-} ?

5.28 En la sección 5.10 se describió la catálisis de acilación del benceno por el ácido de Lewis $AlCl_3$. Proponer un mecanismo para reacciones semejantes catalizadas por una superficie de alúmina.

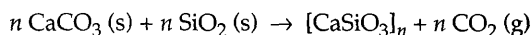
5.29 Utilizar los conceptos ácido-base para comentar el hecho de que la única mena importante de mercurio es el cinabrio, HgS , mientras que el cinc se encuentra en la naturaleza como sulfuro, silicato, carbonato y óxido.

5.30 Escribir, ajustadas, ecuaciones ácido-base de Brønsted para la disolución de los siguientes compuestos en fluoruro de hidrógeno líquido: (a) CH_3CH_2OH , (b) NH_3 , (c) C_6H_5COOH .

5.31 ¿Es la disolución de silicatos en HF una reacción ácido-base de Lewis, una reacción ácido-base de Brønsted o ambas cosas a la vez?

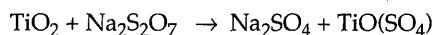
5.32 Los elementos del bloque f se encuentran como litófilos $M(III)$ en los silicatos minerales. ¿Qué indica esto acerca de su dureza?

5.33 Considérese la reacción de formación de metasilicatos a partir de carbonatos:



Identificar cuál es el ácido más fuerte entre SiO_2 y CO_2 .

5.34 Las menas de titanio, tántalo y niobio se pueden disolver a temperaturas próximas a $800^\circ C$ utilizando disulfato sódico. Una versión simplificada de la reacción es



Identificar los ácidos y las bases.

5.35 Dibujar las formas geométricas del AsF_5 y de su complejo con F^- (si es necesario, utilizar el método VSEPR) e identificar sus grupos puntuales. ¿Cuáles son los grupos puntuales de X_3BNH_3 y Al_2Cl_6 ?

PROBLEMAS

5.1 Un método estándar utilizado en química analítica para mejorar la detección del punto de equivalencia en las valoraciones de las bases débiles con los ácidos fuertes consiste en utilizar ácido acético como disolvente. Explicar en qué se basa este método.

5.2 En fase gaseosa, la fuerza básica de las aminas aumenta regularmente a lo largo de la serie $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$. Considérese el papel de los efectos estéricos y de la capacidad dadora de electrones del CH_3 en la determinación de este orden. En disolución acuosa, el orden se invierte. ¿Qué efecto de solvatación es probable que sea el responsable?

5.3 El hidroxácido $Si(OH)_4$ es más débil que H_2CO_3 . Escribir ecuaciones ajustadas que indiquen cómo la disolución de un sólido M_2SiO_4 puede determinar la reducción de la presión de CO_2 sobre la disolución acuosa. Explicar por qué los silicatos de los sedimentos oceánicos podrían limitar el aumento de CO_2 en la atmósfera.

5.4 La precipitación de $Fe(OH)_3$ estudiada en este capítulo se utiliza para aclarar las aguas residuales, porque el

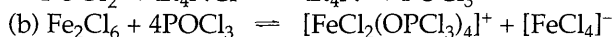
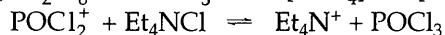
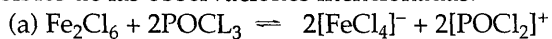
óxido hidratado gelatinoso es muy eficiente en la coprecipitación de ciertos contaminantes y el atrapamiento de otros. La constante de solubilidad del $Fe(OH)_3$ es $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \approx 10^{-38}$. Como la constante de autoprotólisis del agua relaciona $[H_3O^+]$ con $[OH^-]$ mediante $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$, podemos reformular la constante de solubilidad como $[Fe^{3+}]/[H^+]^3 = 10^4$. (a) Ajustar la ecuación química para la precipitación de $Fe(OH)_3$ cuando se añade nitrato de hierro(III) al agua. (b) Si se añaden 6,6 kg de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a 100 L de agua, ¿cuál es el pH final de la disolución y la concentración molar de Fe^{3+} (aq), despreciando cualquier otra forma de $Fe(III)$ disuelto? Dar fórmulas para las dos especies más importantes de $Fe(III)$ despreciadas en el cálculo anterior.

5.5 La frecuencia de la vibración de tensión $M-O$ simétrica de los acua-iones octaédricos $[M(OH_2)_6]^{2+}$ aumenta a lo largo de la serie $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$. ¿Qué relación tiene esto con la acidez?

5.6 Cuando se disuelve $AlCl_3$ en el disolvente polar básico CH_3CN , se obtiene una disolución conductora de la electricidad. Dar fórmulas para las especies conductoras

más probables y describir su formación utilizando los conceptos ácido-base de Lewis.

5.7 El anión complejo $[\text{FeCl}_4]^-$ es amarillo, mientras que $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ es rojizo. La disolución de 0,1 mol de FeCl_3 (s) en 1 L de POCl_3 o de $\text{PO}(\text{OR})_3$ produce una disolución rojiza que se vuelve amarilla al diluir. La valoración de las disoluciones rojas en POCl_3 con disoluciones de Et_4NCl conduce a un cambio brusco del color (de rojo a amarillo) cuando la relación molar $\text{FeCl}_3/\text{Et}_4\text{NCl}$ es 1:1. Los espectros vibracionales sugieren que los disolventes oxocloruro forma forman aductos con ácidos típicos de Lewis via coordinación del oxígeno. Comparar los dos conjuntos siguientes de reacciones como explicaciones posibles de las observaciones mencionadas.



5.8 En el esquema tradicional de separación de iones metálicos en disolución, que es la base del análisis cualitativo, los iones de Au, As, Sb y Sn precipitan como sulfuros, pero se redisuelven al añadir exceso de polisulfuro amónico. Por el contrario, los iones de Cu, Pb, Hg, Bi y Cd precipitan como sulfuros y no se redisuelven. Utili-

zando el lenguaje de este capítulo, el primer grupo es anfótero para reacciones en las que interviene el HS^- en lugar de OH^- . El segundo grupo es menos ácido. Localizar en la tabla periódica la frontera del anfoterismo para los sulfuros, basándose en la información dada. Comparar esta frontera con la del anfoterismo de los óxidos hidratados de la fig. 5.5. ¿Está el razonamiento hecho de acuerdo con la descripción del S^{2-} como una base más blanda que el O^{2-} ?

5.9 Los compuestos SO_2 y SOCl_2 pueden sufrir una reacción de cambio con azufre marcado radiactivamente. El cambio es catalizado por Cl^- y SbCl_5 . Sugerir mecanismos para estas dos reacciones de cambio en las que la primera etapa es la formación de un complejo apropiado.

5.10 En la reacción del bromuro de t-butilo con $\text{Ba}(\text{NCS})_2$, el producto es 91 por ciento de t-butil-SCN con SCN enlazado por S. Sin embargo, si el $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ se impregna en CaF_2 sólido, el rendimiento es más alto y el producto es 99 por ciento de t-butil-NCS. Abordar el efecto ejercido por el soporte de la sal alcalino-térrea en la dureza del nucleófilo ambidentado SCN^- . Consultar T. Kimura, M. Fujita y T. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1213 (1990).

7

Oxidación y reducción

Extracción de los elementos

- 7.1 Elementos que se extraen por reducción
- 7.2 Elementos que se extraen por oxidación

Potenciales de reducción

- 7.3 Semirreacciones redox
- 7.4 Factores cinéticos

Estabilidad redox en agua

- 7.5 Reacciones con el agua
- 7.6 Desproporción
- 7.7 Oxidación por el oxígeno atmosférico

Diagramas de potenciales

- 7.8 Diagramas de Latimer
- 7.9 Diagramas de Frost
- 7.10 Dependencia del pH
- 7.11 Efecto de la formación de complejos en los potenciales

Lecturas adicionales

Puntos clave

Ejercicios

Problemas

Finalizamos la parte 1 con el estudio de la tercera gran clase de reacciones químicas, aquellas en las que hay transferencia de electrones de unas especies a otras, es decir, los procesos de oxidación y reducción. La comprensión de estos dos procesos, que reciben el nombre conjunto de reacciones redox, se originó en las primeras investigaciones sobre la extracción de los elementos de sus fuentes naturales, y esta aplicación continúa siendo de considerable importancia tecnológica. El análisis termodinámico de las reacciones redox de importancia industrial está bien establecido, por lo que comenzamos considerándolo. Veremos que para analizar las reacciones redox en disolución es necesario considerar efectos cinéticos y termodinámicos. En estos casos, lo primero que hay que decidir es si la reacción es termodinámicamente posible y, a continuación, si es cinéticamente practicable.

Las reacciones redox en disolución se pueden estudiar mediante técnicas electroquímicas. Por ello, muchos de los datos relacionados con estas reacciones se presentan como potenciales de electrodo, y se describirá cómo se puede utilizar esta información. Se hará uso de diagramas que resumen las relaciones termodinámicas de forma compacta. Una de las aplicaciones que se ilustrarán es la aplicación de estos diagramas al estudio de los equilibrios que se dan en los sistemas de las aguas naturales.

Hay una familia muy amplia de reacciones que se producen con la pérdida formal de electrones de un átomo y su ganancia por otro átomo. Como la ganancia de electrones recibe el nombre de **reducción** y la pérdida de electrones es una **oxidación**, el proceso global se denomina **reacción redox**. La especie que suministra los electrones es el **agente reductor** (el reductor) y la que elimina electrones es el **agente oxidante** (el oxidante). Estas observaciones muestran que las reacciones redox son semejantes a las de transferencia de protones, pero en vez de transferirse un protón desde un ácido de Brönsted a una base de Brönsted, ahora se transfieren uno o más electrones (quizás con el acompañamiento de los átomos)

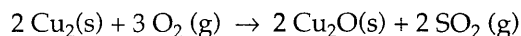
desde el agente reductor al agente oxidante. Sin embargo, las migraciones de electrones que acompañan a muchas reacciones redox de especies covalentes son muy pequeñas y muy diferentes de las transferencias reales y completas de protones que caracterizan a las reacciones ácido-base. Por ello, es más seguro analizar las reacciones redox de acuerdo con un conjunto de reglas formales basadas en los números de oxidación (sección 2.1) en vez de considerarlas en términos de transferencias reales de electrones.

EXTRACCIÓN DE LOS ELEMENTOS

La definición original de oxidación fue la de una reacción en la que un elemento reacciona con el oxígeno convirtiéndose en un óxido. De forma semejante, la reducción se asimiló originalmente a la reacción inversa. Ambos términos se han generalizado y basado en términos de la transferencia de electrones, pero estos dos casos especiales son todavía la base de una parte importante de la industria química y de la química de laboratorio.

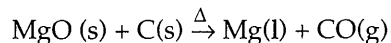
7.1 Elementos que se extraen por reducción

El oxígeno ha sido un componente de la atmósfera desde que el proceso de la fotosíntesis comenzó a ser dominante hace unos 10^9 años. Desde hace unos 4000 años a. C., el cobre se podía extraer de sus menas a temperaturas asequibles en los hogares primitivos, descubriéndose el proceso de la **fundición**, en el que las menas se reducen calentándolas con un agente reductor tal como el carbono. Como muchos minerales importantes de metales fácilmente reducibles son sulfuros, la fundición suele ir precedida por la conversión del sulfuro en óxido, mediante "tostación" al aire, como en la reacción



Hubo que esperar casi hasta el año 1000 a. C., al comienzo de la edad del hierro, para poder lograr las temperaturas requeridas para la reducción de metales más difíciles de reducir, como es el caso del hierro. El carbono seguía siendo el agente reductor hasta los años finales del siglo diecinueve, por lo que los metales que necesitaban de temperaturas más altas para su producción no se podían obtener, incluso aunque sus minerales fueran razonablemente abundantes.

El invento decisivo que provocó que el aluminio pasase de ser un elemento raro a un metal utilizado en construcción fue la introducción de la electrolisis. La disponibilidad de energía eléctrica hizo también que se ampliase las reducciones con carbono, pues los hornos eléctricos pueden conseguir temperaturas mucho más altas que los hornos de combustión de carbono, como el horno alto. Así, el magnesio es un metal del siglo veinte, aun cuando uno de sus métodos de recuperación, el **proceso Pidgeon**, basado en la reducción electrotérmica del óxido, utiliza carbono como agente reductor:



La dependencia de la temperatura de las reacciones con carbono se puede entender mediante los simples principios de la termodinámica que tratamos a continuación.

Aspectos termodinámicos

Se pueden utilizar los argumentos de la termodinámica para identificar qué reacciones son espontáneas (es decir, aquellas cuya tendencia a producirse es natural) en unas condiciones determinadas y poder así elegir los agentes reductores más económicos y las condiciones de reacción. El criterio de la espontaneidad es que, a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs de la reacción, ΔG , es negativa. Ordinariamente, basta con considerar la energía libre de Gibbs normal, ΔG^\ominus , que está relacionada con la constante de equilibrio mediante la expresión

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

Por ello, un valor negativo de ΔG^\ominus corresponde a $K > 1$ y, en consecuencia, a una reacción "favorable". Las velocidades de reacción son también importantes, pero, a temperaturas altas, las reacciones suelen ser rápidas, por lo que las termodinámicamente favorables suelen producirse. Suele requerirse una fase fluida (típicamente un gas) para facilitar lo que, de otra forma, sería una reacción perezosa entre partículas gruesas. Debe observarse que rara vez se consigue el equilibrio en los procesos comerciales; incluso un proceso para el que $K < 1$ puede ser viable si los productos son retirados de la cámara de reacción.

Para lograr un valor negativo de ΔG^\ominus para la reducción de un óxido metálico con carbono, una de las reacciones

- (a) $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g) \quad \Delta G^\ominus(C, CO)$
- (b) $\frac{1}{2} C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow \frac{1}{2} CO_2(g) \quad \Delta G^\ominus(C, CO_2)$
- (c) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta G^\ominus(CO, CO_2)$

debe tener una energía libre normal más negativa que una reacción de la forma

- (d) $xM(s \text{ o } l) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow M_xO(s) \quad \Delta G^\ominus(M, M_xO)$

en las mismas condiciones de reacción. Siendo así, una de las reacciones

- (a-d) $M_xO(s) + C(s) \rightarrow xM(s \text{ o } l) + CO(g)$
 $\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus(C, CO) - \Delta G^\ominus(M, M_xO)$
- (b-d) $M_xO(s) + \frac{1}{2} C(s) \rightarrow xM(s \text{ o } l) + \frac{1}{2} CO_2(g)$
 $\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus(C, CO_2) - \Delta G^\ominus(M, M_xO)$
- (c-d) $M_xO(s) + CO(g) \rightarrow xM(s \text{ o } l) + \frac{1}{2} CO_2(g)$
 $\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus(CO, CO_2) - \Delta G^\ominus(M, M_xO)$

tendrá una energía libre normal negativa y será, por tanto, espontánea. La información relevante suele estar contenida en el **diagrama de Ellingham**, que es la representación de ΔG^\ominus de cada una de las reacciones frente a la temperatura (fig. 7.1)

Se puede entender el aspecto del diagrama de Ellingham observando que

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

y haciendo uso del hecho de que la entalpía y la entropía de una reacción son, de forma razonablemente aproximada, independientes de la temperatura; la pen-

7.1 ELEMENTOS QUE SE EXTRAEN POR REDUCCIÓN

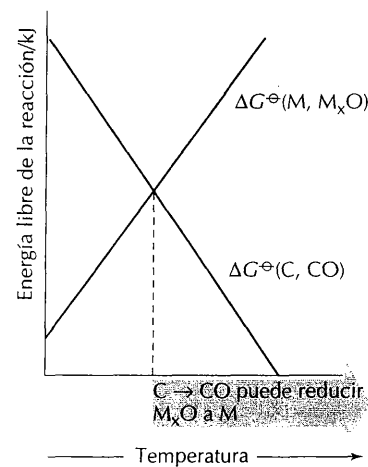


FIGURA 7.1 Variación con la temperatura de las energías libres normales de la formación de un óxido metálico y monóxido de carbono. La formación de monóxido de carbono a partir de carbono puede reducir el óxido metálico a metal a temperaturas superiores a la del punto de intersección de las dos líneas. (Más específicamente, en la intersección K varía desde un valor menor que 1 a otro mayor que 1.)

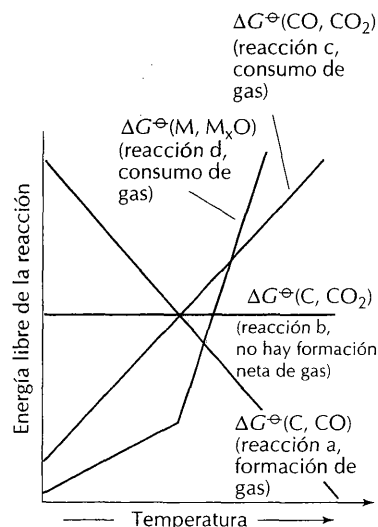


FIGURA 7.2 Porción del diagrama de Ellingham que muestra la energía libre de formación de un óxido metálico y las tres energías libres de oxidación del carbono. Las pendientes de las líneas dependen, en gran medida, de si hay o no formación o consumo neto de gas en el curso de la reacción. Un cambio de fase se traduce en un cambio de la pendiente en la gráfica (porque varía la entropía de la sustancia).

diente de una línea del diagrama de Ellingham debe ser, por tanto, igual a $-\Delta S^\ominus$ para una determinada reacción. Como las entropías normales de los gases son mucho mayores que las de los sólidos, la entropía normal de la reacción (d), en la que hay consumo neto de gas, es negativa, y, por tanto, la representación de Ellingham debe tener pendiente positiva, como se ha representado en la fig. 7.2. El cambio de pendiente de la línea de formación del óxido metálico es el lugar donde el metal sufre un cambio de fase, especialmente la fusión, y la entropía de la reacción varía de acuerdo con ello.

La entropía de la reacción (a), donde hay formación neta de gas (porque 1 mol de CO sustituye a 1/2 mol de O₂), es positiva y su línea correspondiente en el diagrama de Ellingham tendrá, por tanto, pendiente negativa. La entropía de la reacción (b) es casi nula, puesto que no hay cambio neto de la cantidad de gas, y, por ello, su pendiente en el diagrama de Ellingham es horizontal. Finalmente, la reacción (c) tiene una entropía negativa, porque 3/2 moles de gas son reemplazados por 1 mol de CO₂; por consiguiente, la línea del diagrama tiene pendiente positiva.

A temperaturas para las que la línea C, CO se encuentre por encima de las líneas de los óxidos metálicos en la fig. 7.1, la diferencia $\Delta G^\ominus(C, CO) - \Delta G^\ominus(M, M_xO)$ es positiva y, por tanto, la reacción de reducción (a)-(d) no es espontánea. Sin embargo, a temperaturas para las que la línea C, CO se encuentra por debajo de la línea del óxido metálico, la reducción del óxido por el carbono es espontánea. Se aplican observaciones semejantes a las temperaturas a las que las otras dos líneas de oxidación del carbono quedan por encima o por debajo de las líneas de los óxidos metálicos de la fig. 7.2. Resumiendo:

A temperaturas a las que la línea C, CO está por debajo de la del óxido metálico, el carbono puede utilizarse para reducir el óxido metálico, oxidándose él mismo a monóxido de carbono.

A temperaturas a las que la línea C, CO₂ está por debajo de la del óxido metálico, se puede utilizar el carbono para conseguir la reducción, pero oxidándose él a dióxido de carbono.

A temperaturas a las que la línea CO, CO₂ se encuentra por debajo de la línea del óxido metálico, el monóxido de carbono puede reducir al óxido metálico, oxidándose él a dióxido de carbono.

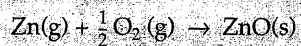
La fig. 7.3 muestra un diagrama de Ellingham para un conjunto de metales corrientes. En principio, la producción de todos los metales del diagrama, incluso el magnesio y el calcio, se puede realizar por **pirometalurgia**, calentando con un agente reductor. Sin embargo, hay varias limitaciones prácticas. Los esfuerzos para producir aluminio por pirometalurgia (especialmente en Japón, donde la electricidad es cara) fueron frustrados por la volatilidad del Al₂O₃ a las temperaturas tan altas que se necesitan. Otra dificultad de distinta naturaleza es la que se encuentra en la extracción pirometalúrgica del titanio, donde, en vez de formarse el metal, se forma el carburo de titanio, TiC. En la práctica, la extracción pirometalúrgica de los metales queda confinada, principalmente, al magnesio, hierro, cobalto, níquel, cinc y una variedad de aleaciones.

Ejemplo 7.1

Utilización del diagrama de Ellingham

¿Cuál es la temperatura más baja a la que se puede reducir el ZnO a cinc metálico mediante el carbono? ¿Cuál es la reacción global a esta temperatura?

Respuesta. En la fig. 7.3, la línea C,CO está por debajo de la línea del ZnO a unos 950 °C; por encima de esta temperatura, la reducción del óxido metálico es espontánea. Las reacciones que intervienen son la reacción (a) y



por lo que la reacción global es la que resulta de restarlas, es decir,



El estado físico del cinc resultante es el gaseoso, porque el cinc hierve a 907 °C (la inflexión correspondiente de la línea del ZnO en el diagrama de Ellingham se puede ver en la fig. 7.3).

Ejercicio E7.1. ¿Cuál es la temperatura mínima para la reducción del MgO por el carbono?

A las reacciones de reducción que utilizan otros reductores se les aplican razonamientos semejantes. Por ejemplo, se puede utilizar el diagrama de Ellingham para explorar si se puede utilizar un metal M' para reducir el óxido de otro metal M. En este caso, se observa en el diagrama si a una temperatura determinada la

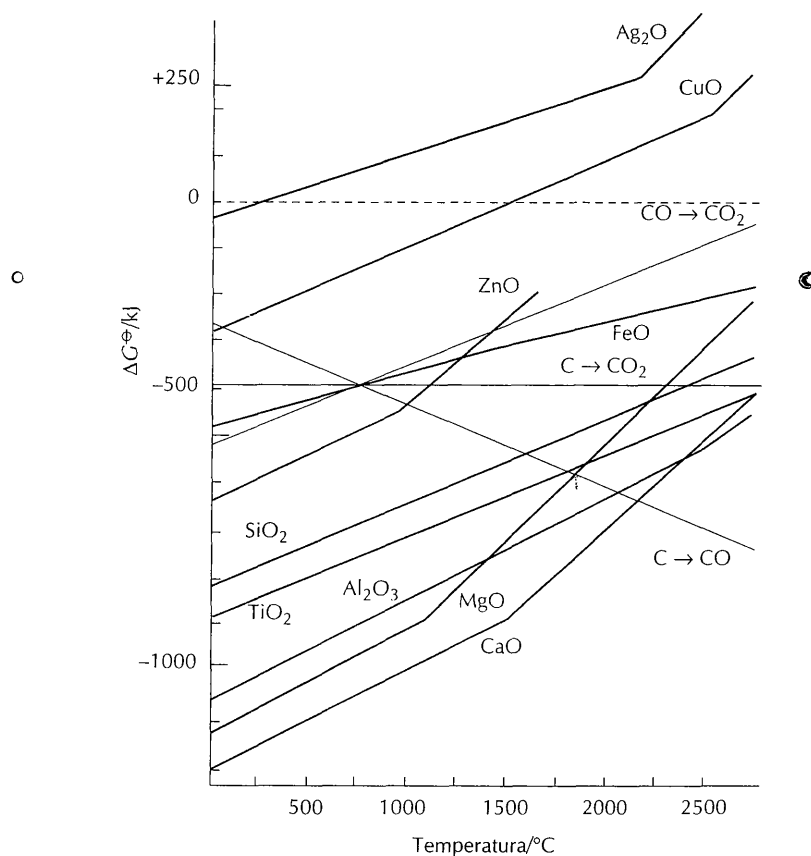
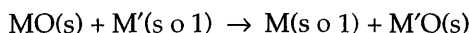


FIGURA 7.3 Diagrama de Ellingham para la reducción de óxidos metálicos. Las energías libres normales son para la formación de los óxidos a partir del metal y para las tres oxidaciones del carbono citadas en el texto.

línea del óxido de M' se encuentra por debajo de la línea del óxido de M , pues M' ocupa ahora el lugar del carbono. Cuando

$$\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus (M', \text{óxido}) - \Delta G^\ominus (M, M_xO)$$

es negativa, la reacción

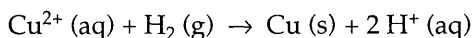


(y también las correspondientes a MO_2 , y así sucesivamente) es viable. Por ejemplo, como en la fig. 7.3 la línea del magnesio está por debajo de la del silicio a temperaturas inferiores a 2200°C , se puede utilizar el magnesio para reducir el SiO_2 por debajo de la temperatura anterior. De hecho, esta reacción se ha empleado para producir grandes cantidades de silicio de baja pureza.

Revisión de reducciones químicas

Los procesos industriales para la extracción reductiva de metales son mucho más variados de lo que podría sugerir el análisis termodinámico. Un factor importante es que el mineral y el carbono son sólidos, y la reacción entre dos sólidos raramente es rápida. La mayoría de los procesos se basan en reacciones gas-sólido o líquido-sólido. Los procesos industriales actuales utilizan estrategias muy variadas para asegurar que la cinética sea buena, que la explotación de los materiales sea económica y evitar los problemas medioambientales. Se pueden explorar estas estrategias considerando tres ejemplos importantes de reducciones que presentan un grado de dificultad pequeño, moderado y extremo.

Una de las reducciones menos difíciles es la de las menas del cobre. La tostación y la fusión se utilizan todavía mucho en la extracción pirometalúrgica del cobre. Sin embargo, algunas técnicas recientes pretenden evitar los grandes problemas medioambientales causados por la producción de las grandes cantidades de SO_2 que acompañan a la tostación. Un avance prometedor es la **extracción hidrometalúrgica del cobre**, o extracción de un metal por reducción de disoluciones acuosas de sus iones (con H_2 o con chatarra de hierro). En este proceso, los iones Cu^{2+} lixiviados de menas de baja pureza por la acción de los ácidos o de las bacterias son reducidos por el hidrógeno mediante la reacción



o por una reducción equivalente con hierro. Además de ser relativamente benigno desde el punto de vista ambiental, este proceso permite también una explotación rentable de las menas de baja pureza.

La obtención del hierro ofrece una dificultad intermedia (como lo demuestra el hecho de que la edad del hierro siguió a la edad del bronce). En términos económicos, la reducción de las menas de hierro es la aplicación más importante de la pirometalurgia basada en el carbono. En el horno alto (fig. 7.4), que todavía es el método principal de obtención del elemento, la carga del mineral de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), el coque (C) y la caliza ($CaCO_3$) se calientan con un chorro de aire caliente. La combustión del coque en este chorro de aire eleva la temperatura hasta 2000°C , y el carbono arde convirtiéndose en monóxido de carbono en la parte inferior del horno. La carga de Fe_2O_3 procedente de la parte superior del horno encuentra al CO caliente que sube desde la parte inferior. El óxido de hierro(III) se reduce, primero a magnetita (Fe_3O_4) y, a continuación, a wustita (FeO) a $500\text{--}700^\circ\text{C}$, oxidándose el CO a CO_2 (como en la reacción (c)). Al mismo tiempo, la caliza ($CaCO_3$) se transforma en cal (CaO), aumentando el contenido de CO_2 de

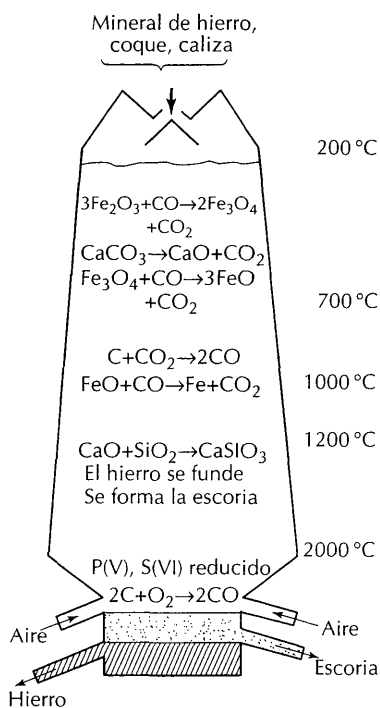
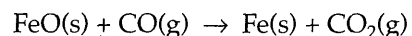
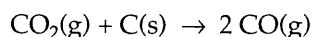


FIGURA 7.4 Diagrama esquemático de un horno alto que muestra la composición típica y el perfil de temperaturas.

los gases desprendidos. La reducción final a hierro se produce entre 1000 y 1200 °C en la región central del horno:



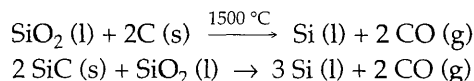
La cantidad suficiente de CO queda asegurada mediante la reacción



que aumenta el monóxido de carbono formado en la combustión incompleta del carbono. Esta serie de reacciones sólido-gas da como resultado la reacción global sólido-sólido entre el mineral y el coque.

La función de la cal, CaO, formada en la descomposición térmica del carbonato de calcio es la de combinarse con los silicatos presentes en el mineral para formar, en la parte más caliente del horno (la parte más baja), una capa fundida de escoria. El hierro formado funde a unos 400 °C por debajo del punto de fusión del metal puro debido al carbono disuelto que contiene. El hierro, que es la fase más densa, se deposita en el fondo, del que se extrae para solidificarlo como "arrabio", con un contenido elevado de carbono (un 4 por ciento en peso). La fabricación de acero es una serie de reacciones en las que se reduce el contenido de carbono y se utilizan otros metales para formar aleaciones con el hierro.

Más difícil que la extracción del cobre o del hierro es la extracción del silicio de su óxido; realmente, el silicio es, en gran medida, un elemento del siglo veinte. El silicio de 96 a 99 por ciento de pureza se prepara por reducción de la cuarcita o de la arena (SiO₂) con coque muy puro. El diagrama de Ellingham muestra que la reducción es viable sólo a temperaturas superiores a 1500 °C. Esta temperatura tan alta se logra en un horno de arco eléctrico en presencia de exceso de sílice (para prevenir la acumulación de SiC):



Se obtiene silicio muy puro (para la fabricación de semiconductores) convirtiendo el silicio bruto en compuestos volátiles tales como SiCl₄. Estos compuestos se purifican por destilación fraccionada exhaustiva y, por último, se reducen a silicio con hidrógeno puro. El silicio resultante, que tiene la pureza adecuada para los semiconductores, se funde y se van extrayendo monocristales grandes del fundido (este procedimiento se conoce con el nombre de proceso Czochralski).

El diagrama de Ellingham muestra que la reducción directa del Al₂O₃ con carbono se hace viable solamente por encima de 2000 °C, lo que es económicamente caro y complicado por aspectos que son comunes a la química de altas temperaturas tales como la volatilidad del óxido. Sin embargo, se puede realizar la reducción electrolítica; todos los métodos modernos utilizan el proceso de **Hall-Hérault**, inventado en 1886 independientemente por Charles Hall en los Estados Unidos y Paul Héroult en Francia.

La reducción electrolítica puede ser considerada como una técnica que fuerza una reducción acoplándola (mediante electrodos y un circuito externo) con una reacción o proceso físico con una ΔG más negativa. La energía libre disponible de una fuente externa se puede calcular a partir de la diferencia de potencial, E , que se produce entre los electrodos utilizando la relación termodinámica

$$\Delta G = -nFE$$

donde n es el número de electrones (en moles) transferidos y F es la constante de Faraday ($F = 96,5 \text{ kC mol}^{-1}$). Por tanto, como la variación de la energía libre total de Gibbs de los procesos interno y externo acoplados es

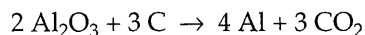
$$\Delta G + \Delta G \text{ (proceso externo)} = \Delta G - nFE$$

entonces, si la diferencia potencial aplicada no es menor que

$$E = \frac{\Delta G}{nF}$$

la reducción es espontánea.

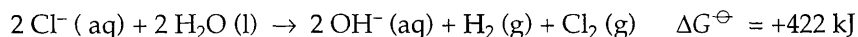
En la práctica, el mineral bauxita es una mezcla del óxido ácido SiO_2 y los óxidos anfóteros Al_2O_3 y Fe_2O_3 (más algo de TiO_2). El Al_2O_3 se extrae con disolución acuosa de hidróxido sódico, que separa los óxidos de aluminio y silicio del óxido de hierro(III) (que precisa de álcali más concentrado para que la reacción sea significativa para él). La neutralización de la disolución con CO_2 se traduce en la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, quedando los silicatos en la disolución. Se disuelve entonces el hidróxido de aluminio en criolita fundida (Na_3AlF_6) y el fundido se reduce electrolíticamente con cátodo de acero y ánodos de grafito. Estos últimos participan en la reacción global, que es



y, por ello, es preciso reemplazarlos continuamente. En el proceso comercial se utiliza un potencial de electrodo de unos 4,5 V y una densidad de corriente de 1 A cm^{-2} . Podría parecer que se trata de una densidad de corriente que no es grande, pero cuando se multiplica por el área total de los electrodos, la corriente requerida es enorme; además, como la potencia (en vatios) es el producto de la corriente por el potencial ($P = IV$), el consumo de energía de una planta típica es enorme. Por consiguiente, el aluminio suele producirse allí donde sea barata la electricidad (en Quebec, por ejemplo) y no allí donde se extrae la bauxita (en Jamaica, por ejemplo).

7.2 Elementos que se extraen por oxidación

Los halógenos figuran entre los elementos más importantes que se extraen por oxidación. La energía libre normal para la reacción de oxidación de los iones Cl^- en agua



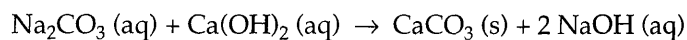
es muy positiva, lo que sugiere que debe utilizarse la electrolisis. La mínima diferencia de potencial con la que se puede lograr la oxidación del Cl^- es unos 2,2 V (porque $n = 2$ moles para la reacción escrita anteriormente y E (aplicada) = $+\Delta G^\ominus / 2F$).

Se podría pensar que es problemática la reacción competitiva



que se puede producir con una diferencia de potencial de sólo 1,2 V. Sin embargo, la velocidad de oxidación del agua es extremadamente lenta a potenciales a los que es termodinámicamente favorable. Esta lentitud se expresa diciendo que el

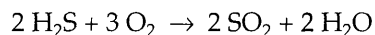
proceso de reducción requiere un **sobrepotencial** alto, o potencial adicional que debe aplicarse al valor de equilibrio para que la velocidad sea apreciable. (Este concepto de sobrepotencial se trata con más detalle en la sección 7.4). En consecuencia, la electrolisis de una salmuera produce Cl_2 , H_2 y NaOH en disolución, pero no mucho O_2 . Uno de los problemas con los que se enfrenta la industria es, por tanto, tener que encontrar aplicaciones comerciales del Cl_2 y del NaOH en una proporción que se ajuste en lo posible a la estequiometría de la reacción. El deseo de reducir el consumo de cloro (por razones medioambientales) se ha traducido en la explotación de fuentes alternativas de NaOH tales como



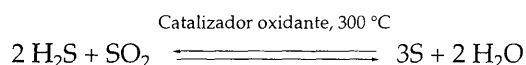
El carbonato de sodio utilizado en este proceso es de origen mineral y el hidróxido de calcio se obtiene por tostación del carbonato de calcio e hidratación del óxido resultante.

Se produce oxígeno, pero no flúor, si se electrolizan las disoluciones acuosas de fluoruros. Por ello, el F_2 se prepara por electrolisis de una mezcla anhidra de fluoruro de potasio y fluoruro de hidrógeno, que funde por encima de 72°C y es un conductor iónico. Los halógenos más fácilmente oxidables, Br_2 e I_2 , se obtienen por oxidación química de los haluros acuosos con cloro.

Como el O_2 se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido, no hay que recurrir a métodos químicos para fabricar oxígeno (pero habría que utilizarlos si se colonizaran otros planetas). El azufre constituye un caso intermedio interesante. El azufre elemental es de origen mineral o se produce por oxidación del H_2S que se elimina del gas natural "azufrado" atrapándolo en etanolamina ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). La oxidación se realiza mediante el **proceso Claus**, que consta de dos etapas. En la primera, parte del sulfuro de hidrógeno se oxida a dióxido de azufre:

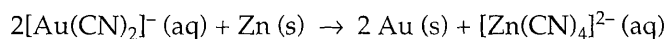


En la segunda etapa, se hace reaccionar este dióxido de azufre con más sulfuro de hidrógeno, en presencia de un catalizador:



Uno de los catalizadores típicos es Fe_2O_3 o Al_2O_3 . El proceso Claus es benigno desde el punto de vista medioambiental, pues de otra forma sería necesario hacer arder el sulfuro de hidrógeno, tóxico, para dar el dióxido de azufre, contaminante.

Los únicos metales importantes que se obtienen por oxidación son los que se encuentran nativos (es decir, como elementos). El oro es un ejemplo, porque es difícil separar los gránulos de metal de minerales de baja pureza por simple "tamizado". La disolución del oro depende de su oxidación, que se favorece por complejación con iones CN^- , formando el ion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Este complejo se puede reducir al metal por reacción con otro metal reactivo tal como el cinc:



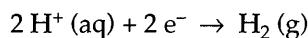
POTENCIALES DE REDUCCIÓN

Uno de los puntos que se han considerado ha sido que se puede utilizar una reacción para forzar a que se produzca otra si la variación de energía libre de la re-

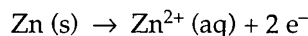
acción global es negativa. En un horno alto la reacción impulsora es la de oxidación del carbono a monóxido de carbono, y el agente reductor está en contacto directo con el óxido que se va a reducir. En la metalurgia electroquímica, el agente oxidante y la especie que se va a reducir están físicamente separadas. Además, la reacción impulsora (o proceso físico) de la reacción redox no espontánea está en un lugar distante, que es la fuente de energía.

7.3 Semirreacciones redox

Es conveniente considerar que una reacción redox es la suma de dos **semirreacciones** conceptuales. En una semirreacción de reducción, una sustancia gana electrones, como sucede en

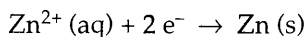


En una semirreacción de oxidación, una sustancia pierde electrones, como en



En la ecuación de una semirreacción no se le asigna al electrón un estado, porque la separación en semirreacciones es solamente conceptual y puede no corresponder a una separación física real de los dos procesos.

Las especies oxidada y reducida de una semirreacción redox forman un **par redox**. El par se escribe colocando primero la especie oxidada y, a continuación, la reducida, como en H^+/H_2 y Zn^{2+}/Zn , y es corriente no mostrar las fases. Suele ser deseable adoptar el convenio de escribir todas las semirreacciones como de reducción. (Este convenio recuerda al estudio de los ácidos y bases de Brønsted en términos de las propiedades de sus ácidos conjugados, por lo que todas las especies se tratan como ácidos.) Como una oxidación es la inversa de una reducción, la segunda de las reacciones anteriores se puede escribir como

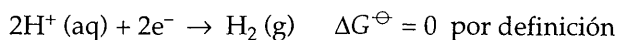


La reacción global es entonces la *diferencia* de las dos semirreacciones de reducción, previa igualación del número de electrones de ambas semirreacciones. Este procedimiento es semejante a la exposición realizada en el diagrama de Ellingham, donde todas las reacciones se escriben como oxidaciones y la reacción global es la diferencia de las reacciones con los átomos de oxígeno igualados.

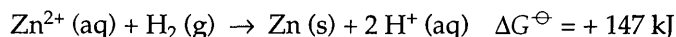
Potenciales normales

Se puede considerar que una semirreacción de reducción contribuye con cierto valor de ΔG^\ominus a la energía libre normal total de la reacción global. Se deduce, por tanto, que la energía libre normal de la reacción global es la diferencia entre las energías libres normales de las dos semirreacciones de reducción. La reacción global es favorable en el sentido que corresponda a un valor negativo de la ΔG^\ominus global resultante.

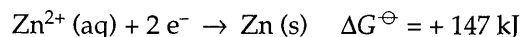
Como las semirreacciones de reducción se deben producir siempre por parejas en cualquier reacción real, solamente tiene significado la diferencia de las energías libres normales. Por consiguiente, se puede tomar una semirreacción a la que se atribuye un valor de $\Delta G^\ominus = 0$, y dar los demás valores por referencia a él. Por convenio, la reacción elegida es la de reducción de los iones hidrógeno:



Con este convenio, resulta, experimentalmente, que la energía libre normal correspondiente a la reducción de los iones Zn^{2+} es

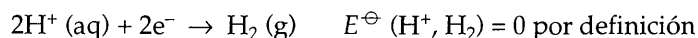


Como la semirreacción de reducción del H^+ contribuye con cero a la energía libre normal de la reacción, se deduce que

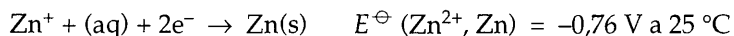


Las energías libres normales de las reacciones se pueden medir mediante una pila galvánica (fig. 7.5), en la que la reacción que impulsa la corriente de electrones por el circuito exterior es la reacción de interés. Se mide la diferencia de potencial entre los electrodos¹ y, si se desea, se convierte en energía libre utilizando la expresión $\Delta G = -nFE$. La norma suele ser que los valores tabulados —ordinariamente, en condiciones normales²— se expresen en las unidades en las que se midieron, es decir, voltios (V).

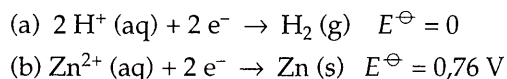
El potencial que corresponde a la ΔG^\ominus de una semirreacción se escribe E^\ominus y se denomina **potencial normal** (o potencial normal de reducción, para poner de relieve que se trata de una reducción). Como ΔG^\ominus para la reducción del H^+ se toma, arbitrariamente, como cero (a todas las temperaturas):



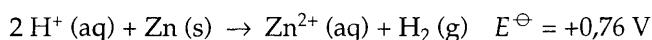
De forma semejante, para el par Zn^{2+}/Zn , con $n = 2$ moles, se deduce del valor medido de ΔG^\ominus (y de $\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$) que



El valor de E^\ominus para la reacción global es la diferencia entre los dos potenciales normales de las semirreacciones de reducción en las que se puede dividir la reacción global:



La diferencia (a) – (b) es



La consecuencia de que sea negativo el signo de $\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$ es que la regla de que una reacción es favorable si $\Delta G^\ominus < 0$ se reemplaza por la de que la reacción es favorable si $E^\ominus > 0$. Como $E^\ominus > 0$ para la reacción anterior ($E^\ominus = +0,76 \text{ V}$), sabemos que el cinc tiene tendencia termodinámica a reducir los iones H^+ en condiciones normales (disolución ácida, $pH = 0$, y Zn^{2+} a actividad unidad). Vale lo mismo para cualquier par con un potencial normal negativo.

¹ En la práctica, hay que asegurarse de que la pila actúa reversiblemente en el sentido termodinámico, lo que significa que se debe medir la diferencia de potencial con un flujo de corriente casi despreciable.

² Las condiciones normales son que todas las sustancias se encuentren a 1 bar de presión y actividad unidad. Para nuestros fines, no hay diferencia práctica al usar 1 atm en lugar de 1 bar. Es útil tener en cuenta que para las reacciones en las que intervienen iones H^+ , las condiciones normales corresponden a $pH = 0$, es decir, a un ácido aproximadamente 1 M.

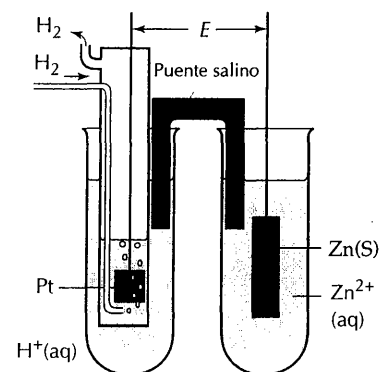


FIGURA 7.5 Esquema de una pila galvánica. El potencial normal de la pila E^\ominus es la diferencia de potencial cuando la pila no genera corriente y todas las sustancias se encuentran en sus estados normales.

TABLA 7.1 Potenciales normales a 25°C

Par	E^\ominus/V
$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	+2,87
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,76
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1,51
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1,36
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(aq)$	+1,23
$[IrCl_6]^{2-}(aq) + e^- \rightarrow [IrCl_6]^{3-}(aq)$	+0,87
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$[PtCl_4]^{2-}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pt(s) + 4 Cl^-(aq)$	+0,60
$I_3^-(aq) + 2 e^- \rightarrow 3 I^-(aq)$	+0,54
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0,36
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$AgI(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + I^-(aq)$	-0,15
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1,68
$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ca(s)$	-2,84
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,04

Serie electroquímica

Un potencial normal negativo significa un par en el que la especie reducida (el Zn del par Zn^{2+}/Zn) es una agente reductor de los iones H^+ en disolución acuosa y condiciones normales. Es decir, si $E^\ominus (Ox, Red) < 0$, entonces la sustancia "Red" es un agente suficientemente reductor para reducir los iones H^+ .

En la tabla 7.1 se da un listado de valores de E^\ominus a 25 °C. La secuencia de la lista sigue el orden de la **serie electroquímica**:

Par Ox/Red con E^\ominus muy positivo [Ox es muy oxidante]

Par Ox/Red con E^\ominus muy negativo [Red es muy reductor]

Un aspecto importante de la serie electroquímica es que la forma reducida de un par puede (termodinámicamente, pero no siempre cinéticamente) reducir a la forma oxidada de cualquier par que se encuentre por encima de él en la serie. O de otra forma:

1. Las especies oxidadas con potenciales normales muy positivos son agentes oxidantes energéticos.
2. Las especies reducidas con potenciales normales muy negativos son agentes reductores energéticos.

En cada caso, la clasificación se refiere al aspecto termodinámico de la reacción, su espontaneidad, no a su velocidad (y, en consecuencia, a su utilidad práctica).

Utilización de la serie electroquímica

Entre los pares de la tabla 7.1, es el ion permanganato, MnO_4^- , el reactivo analítico ordinariamente utilizado para la valoración redox del hierro. ¿A cuáles de los iones, Fe^{2+} , Cl^- y Ce^{3+} , puede oxidar el permanganato en disolución ácida?

Respuesta. El potencial normal del MnO_4^- a Mn^{2+} en disolución ácida es +1,51 V. Los potenciales para los iones mencionados son +0,77, +1,36 y +1,76 V, respectivamente. Se deduce, por tanto, que los iones permanganato son agentes oxidantes suficientemente energéticos para oxidar los dos primeros iones, que tienen potenciales de reducción menos positivos. Hay que tomar precauciones para evitar la rápida oxidación de los iones Cl^- en las valoraciones de las disoluciones de hierro con permanganato. Los iones permanganato no pueden oxidar al Ce^{3+} , que posee un potencial de reducción más positivo. Debe advertirse que en la práctica la presencia de otros iones en disolución puede modificar los potenciales de reducción y las conclusiones. Este es, en particular, el caso de los iones hidrógeno; la influencia del pH se aborda en la sección 7.10.

Ejercicio E7.2. Otro agente oxidante analítico común es una disolución ácida de iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), para los que $E^\ominus = +1,38$ V. ¿Puede utilizarse esta disolución para valorar los iones Fe^{2+} ? ¿Podría producirse alguna reacción lateral cuando están presentes los iones Cl^- ?

Ecuación de Nernst

Los potenciales normales son indicadores de cambios espontáneos en condiciones normales. Pero si se quiere juzgar la tendencia de una reacción en condiciones no normales, es preciso conocer el signo y el valor de ΔG en las condiciones pertinentes. Para obtener esta información hay que utilizar la expresión termodinámica

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$$

donde Q es el cociente de reacción¹

$$a\text{Ox}_A + b\text{Red}_B \rightarrow a'\text{Red}_A + b'\text{Ox}_B \quad Q = \frac{[\text{Red}_A]^{a'}[\text{Ox}_B]^{b'}}{[\text{Ox}_A]^a[\text{Red}_B]^b}$$

La reacción es espontánea en las condiciones especificadas si $\Delta G < 0$. Se puede expresar este criterio en términos de los potenciales sustituyendo $E = -\Delta G/nF$ y $E^\ominus = -\Delta G^\ominus/nF$, resultando

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Esta expresión es la **ecuación de Nernst**.

¹ Las concentraciones molares $[X]$ del cociente de reacción deben interpretarse como concentraciones molares relativas a una concentración molar normal de 1 mol L^{-1} ; es decir, son el valor numérico de la concentración molar. Para reacciones en fase gaseosa, la concentración molar relativa de una especie se sustituye por su presión parcial relativa a la presión normal $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Una reacción es espontánea si $E > 0$ (porque corresponde a $\Delta G < 0$). Como en el equilibrio $E = 0$ y $Q = K$, se puede escribir también la siguiente relación, muy importante, entre el potencial normal de una reacción y su constante de equilibrio a una temperatura T :

$$E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K$$

E^\ominus / V	K
+2	10^{34}
+1	10^{17}
0	1
-1	10^{-17}
-2	10^{-34}

La tabla que se encuentra al margen da el valor de K correspondiente a potenciales de entre -2 y $+2$ V, con $n = 1$ mol y a $25^\circ C$.

Aunque los datos electroquímicos suelen estar comprendidos en el intervalo de -2 a $+2$ V, este breve intervalo corresponde a 68 órdenes de magnitud en el valor de la constante de equilibrio.

Si se considera que E es la diferencia de dos potenciales, de la misma forma que E^\ominus es la diferencia entre dos potenciales normales, entonces el potencial de cada par se puede escribir como

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad Q = \frac{[\text{Red}]^{a'}}{[\text{Ox}]^a}$$

La forma útil de esta expresión, a $25^\circ C$ y después de sustituir las constantes por su valores numéricos, es

$$E = E^\ominus - \frac{0,059}{n} \log Q$$

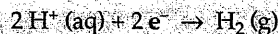
donde $\log Q$ es el logaritmo ordinario (decimal) de Q . Se deduce que un aumento de un orden de magnitud en el cociente de las concentraciones ($Q \rightarrow 10Q$) corresponde a una disminución de $(59/n)$ mV en el potencial.

Ejemplo 7.3

Utilización de la ecuación de Nerst

¿Cómo depende el potencial de reducción del par H^+/H_2 del pH cuando la presión del hidrógeno es 1,00 bar y la temperatura de $25^\circ C$?

Respuesta. La semirreacción de reducción es



La ecuación de Nerst correspondiente al par es

$$E = E^\ominus - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p(H_2)}{[H^+]^2} \right)$$

Por tanto, con $p(H_2) = 1$ bar,

$$E(H^+, H_2) = -59 \text{ mV} \times \text{pH}$$

Es decir, el potencial de reducción se hace más negativo en 59 mV por cada unidad de aumento del pH.

Ejercicio E7.4. ¿Cuál es el potencial de reducción del MnO_4^- a Mn^{2+} en disolución neutra (pH = 7)?

7.4 Factores cinéticos

Ya se ha advertido que los argumentos termodinámicos se pueden utilizar solamente para analizar la espontaneidad de una reacción en las condiciones dadas; la termodinámica no dice nada sobre las velocidades de las reacciones espontáneas. Resumimos en esta sección parte de la información disponible sobre las velocidades de los procesos redox en disolución.

Sobrepotencial

Un potencial normal negativo para un par ion metálico-metal indica que el metal puede reducir a los iones H^+ o a cualquier par más positivo en condiciones normales, en disolución acuosa; pero no es seguro que exista un mecanismo de reacción para que se pueda producir la reacción. No hay reglas completamente generales que puedan predecir cuándo es probable que las reacciones sean rápidas, pues los factores que las controlan son diversos (como se verá en el capítulo 15). Sin embargo, una regla empírica útil (pero con excepciones notables) es que los pares con potenciales que sean más negativos que unos $-0,6$ V puede producir la reducción del ion H^+ a H_2 con velocidad apreciable. De forma semejante, potenciales más positivos que $1,23$ V + $0,60$ V = $1,83$ V producen un desprendimiento de O_2 a velocidad apreciable (el potencial normal del par $O_2, H^+ / H_2O$ es $+1,23$ V; tabla 7.1). Los $0,6$ V adicionales es un ejemplo de **sobrepotencial**, o potencial en exceso al potencial de reducción de corriente cero que debe existir para que la reacción se produzca a velocidad apreciable.

La existencia del sobrepotencial explica por qué ciertos metales reducen a los ácidos y no al agua misma. Tales metales (entre los que se encuentran el hierro y el cinc) tienen potenciales de reducción negativos, pero estos potenciales no son suficientemente bajos para conseguir el sobrepotencial necesario, unos $-0,6$ V, para la reducción del H^+ en disolución neutra (a $pH = 7$, $E(H^+, H_2) = 0,41$ V). Sin embargo, la diferencia $E(H^+, H_2) - E(Fe^{2+}, Fe)$ se puede aumentar si $E(H^+, H_2)$ se hace más positiva, lo que se puede conseguir bajando el pH desde 7 hasta un valor más ácido. Cuando la diferencia de potencial excede los $0,6$ V, el metal produce la reducción a velocidad apreciable. La concentración comercial (electrolítica) de D_2O depende de su mayor sobrepotencial para el desprendimiento de D_2 que para el de H_2 .

Ejemplo 7.4

Consideración del sobrepotencial

¿Es probable que el hierro sea oxidado rápidamente a Fe^{2+} (aq) por el agua a $25^\circ C$?

Respuesta. Tenemos que ver cuál es la diferencia de los potenciales de los pares a $pH = 7$. La ecuación de Nerst para el par del hidrógeno (suponiendo que la presión parcial del hidrógeno sea, aproximadamente, 1 bar) es

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$$

$$E = 0 + (0,059 V) \log [H^+] = -(0,059 V) \times pH$$

Por consiguiente, como $pH = 7,0$, $E \approx -0,41$ V. De forma semejante, la ecuación de Nerst para el par del hierro es



Si la concentración de Fe^{2+} se aproxima a 1 mol L^{-1} , $E \approx -0,44\text{ V}$. Aunque el par del hierro es más positivo que el par del hidrógeno, la diferencia (0,03 V) es menor que los 0,6 V típicamente requeridos para que la velocidad de desprendimiento de hidrógeno sea apreciable. Este pequeño valor sugiere que la reacción será lenta.

Ejercicio E7.4. Si se mantiene expuesta una superficie limpia de magnesio, este metal puede sufrir una rápida oxidación en agua a $\text{pH} = 7$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Está el valor de E de esta reacción en consonancia con la generalización que del sobrepotencial se ha realizado en el texto?

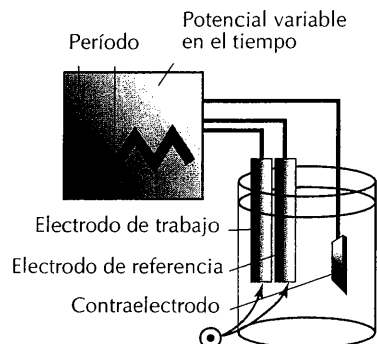


FIGURA C7.1 Dispositivo para el experimento de la voltametría cíclica. Cada período de potencial variable (el primero se ha marcado con las líneas verticales) corresponde a un ciclo completo del voltamograma cíclico (como en las dos ilustraciones siguientes).

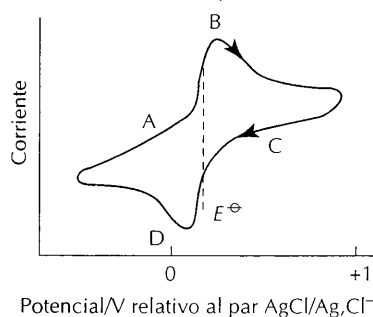


FIGURA C7.2 Voltamograma cíclico típico. Los puntos se explican en el texto.

En el cuadro 7.1 se expone una de las técnicas utilizadas en el estudio de los mecanismos de reacción.

Cuadro 7.1

Voltametría cíclica

En la investigación de las reacciones inorgánicas suele ser muy importante la identificación de las especies (agua-iones, complejos, etc.) que intervienen en las reacciones redox y de cualquier intermedio de reacción. La técnica que se ha hecho popular en química inorgánica es la **voltametría cíclica**.

La voltametría cíclica se sirve de un pequeño **electrodo de trabajo** de, aproximadamente, 1 ó 2 mm de diámetro. La corriente que va hacia el electrodo está limitada por la velocidad a la que una especie electroquímicamente activa puede difundirse hacia él. El experimento (fig. C7.1) se lleva a cabo en una pila de tres electrodos en la que el potencial del electrodo de trabajo de platino se mantiene constante con respecto al electrodo de referencia mediante el control de la corriente a través de un contraelectrodo. Al electrodo de trabajo se le aplica un potencial en forma de diente de sierra. Un **voltamograma cíclico** es la representación de la corriente del electrodo cuando el potencial aumenta linealmente, a continuación disminuye linealmente, y así sucesivamente. La fig. C7.2 muestra el voltamograma cíclico de una disolución del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en un electrodo de platino.

El experimento comienza al establecerse un potencial de valor altamente catódico (muy negativo; parte izquierda de la fig. C7.2). Tras un período razonable de tiempo, todo el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ próximo al electrodo de trabajo se reducirá a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. La corriente será ahora muy pequeña, porque la concentración de la especie oxidada será muy baja cerca del electrodo. Se inicia entonces un barrido de potencial. Cuando el potencial se acerca al valor de E^\ominus del par, comienza la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la superficie del electrodo. Resulta así que en el punto A de la representación comienza a fluir una corriente conforme una parte del complejo de hierro(II) se oxida a hierro(III). Cuando se sobrepasa el valor de E^\ominus , todo el complejo próximo al electrodo se ha oxidado a hierro(III). Cuando la especie de hierro(II) oxidable se hace escasa cerca del electrodo, la corriente cae de nuevo, dado

que queda limitada por la difusión del complejo de hierro(II) oxidable desde una posición lejana a la superficie del electrodo. El resultado es que la corriente retorna a un valor pequeño a potenciales muy positivos (parte derecha de la ilustración). Cerca del valor de E^\ominus correspondiente al par hay un pico en la curva corriente-voltaje.

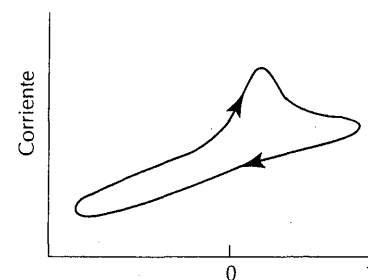
Cuando la corriente ha alcanzado un valor bajo en la parte derecha, se cambia la dirección del barrido de potencial. Al hacerse el potencial más negativo, comienza a fluir una corriente en dirección opuesta (punto C de la ilustración). El resto de la curva es el inverso del barrido en la dirección anódica. Obsérvese que la corriente de pico (punto B) en el primer barrido está a la derecha (positiva) del pico del segundo barrido (punto D). Estas posiciones reflejan el hecho de que la concentración de la especie producto se hace pequeña solamente *después* de haberse sobrepasado el valor de E^\ominus . En cada caso, la corriente de pico aparecerá a un potencial más allá de E^\ominus en la dirección del barrido de potencial. Los dos valores de la corriente de pico en las dos direcciones encierran a E^\ominus , por lo que es fácil reconocer al par responsable de los picos. En la ilustración, $E^\ominus \approx 0,17$ V relativo al par AgCl/Ag,Cl⁻. Como el segundo tiene $E^\ominus = 0,22$ V, se deduce que para el par del hierro E^\ominus es +0,39 V en relación con el SHE, que se reconoce como el correspondiente al par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

La diferencia de potencial entre la corriente de pico en los dos barridos de potencial se puede deducir directamente de la teoría si la reacción de transferencia electrónica en el electrodo es rápida y el par es reversible (en el sentido de que las concentraciones en la superficie del electrodo adoptan rápidamente los valores dictados por la ecuación de Nernst). Si la transferencia de electrones en el electrodo es lenta, las corrientes de pico están separadas más de lo que corresponde al valor reversible, por lo que un voltamograma cíclico da también información acerca de la cinética de la transferencia electrónica.

En algunos casos, la reacción en un sentido es simple, pero la reacción inversa es compleja. Por ejemplo, la oxidación de RCO_2^- da el radical RCO_2^\cdot , que descompone rápidamente dando R^\cdot y CO_2 . La consecuencia de la descomposición es que la oxidación es irreversible. Ni R^\cdot ni CO_2 se reducen a un potencial próximo al potencial normal correspondiente a la oxidación de RCO_2^- . Para un par como éste, la "onda" de la oxidación aparecerá en el voltamograma cíclico, pero la onda de reducción estará ausente en la región de potencial próxima a E^\ominus (fig. C7.3).

El par de la transferencia de electrones queda caracterizado por picos cercanos a E^\ominus , que se pueden utilizar para identificar la reacción de transferencia electrónica y para medir el potencial de reducción. Si la reacción es o no rápida en el electrodo se identifica por la separación de los picos anódico y catódico. La ausencia de pico en una dirección muestra que el producto de la reacción del electrodo sufre una transformación química razonablemente rápida antes de que se vuelva a producir el barrido de potencial en la dirección opuesta. Con frecuencia, es posible recuperar el pico en la dirección de barrido opuesta aumentando la velocidad de exploración del potencial. Esta recuperación implica que el ciclo de potencial se está completando a mayor velocidad que la reacción irreversible, y, por ello, su establecimiento se puede interpretar en términos de la velocidad de la reacción.

Se puede utilizar la voltametría cíclica para identificar la reacción de transferencia de electrones específica que se produce en el electrodo y para decidir si es o no electroquímicamente reversible. De hecho, argumentos más avanzados que los expuestos aquí permiten obtener información adicional de los voltamogramas cíclicos. La técnica es muy poderosa para la identificación de las etapas seguidas por las reacciones redox.



Potencial/V relativo al par AgCl/Ag,Cl⁻

FIGURA C7.3 Voltamograma en el que la oxidación es simple, pero el producto de oxidación descompone, por lo que está ausente su onda de reducción.

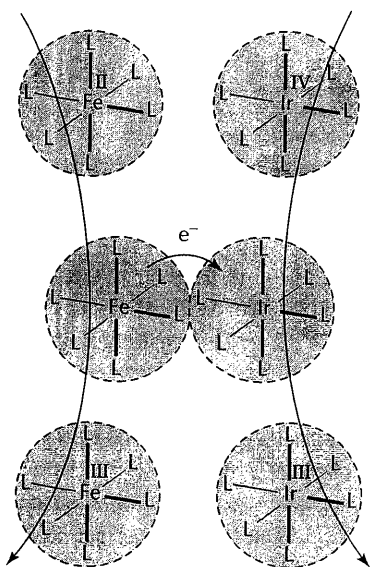
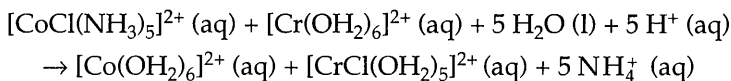


FIGURA 7.6 Representación esquemática de una reacción redox de esfera externa. (a) Los iones reactantes se difunden por el disolvente y, cuando entran en contacto, se transfiere un electrón de uno a otro. (b) Los productos se difunden entonces conservándose intactas sus esferas de coordinación (representadas por las esferas sombreadas). Se puede producir un pequeño reajuste de las longitudes de enlace metal-ligando con el fin de adaptarse a las variaciones de los radios de los iones metálicos centrales.

Transferencia de electrones

En algunos casos, se puede interpretar mecanísticamente la necesidad del sobrepotencial. La transferencia de un electrón en una disolución se produce, con frecuencia, mediante una **transferencia electrónica de esfera externa**, proceso en el que se produce un cambio mínimo en las esferas de coordinación de los centros redox (es decir, en los átomos que sufren un cambio del número de oxidación). El proceso se ha representado en la fig. 7.6. El proceso redox va acompañado solamente por pequeñas variaciones de la distancia metal-ligando. La transferencia electrónica puede ser rápida, y suele resultar que la velocidad es proporcional a la exponencial de la diferencia de los potenciales normales de los dos pares. Es decir, cuanto más favorable es el equilibrio, más rápida es la reacción. La expresión cuantitativa de tal dependencia se aborda en la sección 15.12.

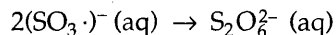
El caso que le sigue en sencillez es la **transferencia electrónica de esfera interna**, proceso en el que se produce un cambio en la esfera de coordinación del centro redox. Un ejemplo clásico es la reducción de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ por la acción de $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$; la reacción es la siguiente:



Como se sabe que el reemplazamiento de NH_3 y de Cl^- en el $\text{Co}(\text{III})$ es un proceso lento, el cambio de ligandos en el Co debe tener lugar después de la formación del complejo de $\text{Co}(\text{II})$, más lábil. La observación de que el Cl^- está coordinado al $\text{Cr}(\text{III})$ indica que en el mecanismo de la reacción interviene un átomo de Cl puente, porque la incorporación de Cl^- a la esfera de coordinación de un acua-ion de $\text{Cr}(\text{III})$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, es muy lenta (fig. 7.7). Resulta frecuentemente en este tipo de reacciones que cuanto mayor es la diferencia entre los potenciales normales de los pares que intervienen, más rápida es la reacción.

Las **reacciones redox no complementarias** son reacciones en las que la variación de los números de oxidación de los agentes oxidante y reductor no son iguales. Tales reacciones son con frecuencia lentas, porque la reacción no puede realizarse en un único paso de transferencia electrónica. Las reacciones pueden ser lentas si cualquiera de los pasos es lento o la concentración de uno de los intermedios fundamentales es baja. Las reacciones no complementarias son características de la oxidación de oxoaniones del bloque *p* con iones del bloque *d*, porque los números de oxidación del elemento de tales oxoaniones suelen diferir en dos unidades (como sucede en NO_2^- , con número de oxidación +3, y en NO_3^- , con número de oxidación +5), mientras que las reacciones redox de los iones *d* se producen, frecuentemente, por pasos de un electrón. Incluso si la variación del número de oxidación es 1, puede intervenir más de un paso. Por ejemplo, la oxidación de los iones sulfito, SO_3^{2-} (número de oxidación +4), a iones ditionato, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (nú-

mero de oxidación +5), por los iones Fe^{3+} requiere dos etapas. En la primera, el Fe(III) oxida el ion sulfito a radical y, a continuación, se completa la reacción por dimerización:

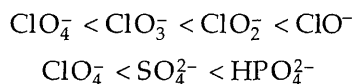


Generalizaciones empíricas

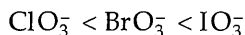
Los mecanismos de esfera interna constituyen una importante alternativa a los de radicales en las reacciones de transferencia de electrones, siendo corrientes para los oxoaniones. Se obtiene que

La velocidad de reducción de un oxoanión depende mucho del número de oxidación de su átomo central; cuanto mayor sea el número de oxidación, más rápida será la reacción.

Por ejemplo, las velocidades de reducción de los oxoaniones varían en el orden



También es importante el radio del átomo central; cuanto mayor es el átomo central, mayor es la velocidad:



Las reacciones del iodato son rápidas y se alcanza el equilibrio con suficiente rapidez para encontrar utilidad en valoraciones.

Otra regla empírica útil es que

La formación y descomposición de las moléculas diatómicas ordinarias O_2 , N_2 y H_2 se producen a través de mecanismos complejos y suelen ser lentas.

ESTABILIDAD REDOX EN AGUA

Un ion o una molécula en disolución pueden ser destruidos por cualquiera de las otras especies presentes mediante procesos de oxidación o reducción. Por consiguiente, cuando se está considerando la estabilidad de una especie en disolución, hay que tener en cuenta todos los reactantes posibles: disolvente, otros solutos, el soluto mismo y el oxígeno disuelto. En la exposición que sigue, se hará hincapié en los tipos de reacción que resultan de la inestabilidad termodinámica de un soluto. Se comentarán también las velocidades de reacción, pero las variaciones que muestran son, generalmente, menos sistemáticas que las mostradas por las estabildades.

7.5 Reacciones con el agua

El agua puede actuar como agente oxidante; cuando actúa de esta forma, se reduce a H_2 . Puede actuar también como agente reductor, oxidándose entonces a O_2 . Las especies que pueden subsistir en agua tienen potenciales de reducción que se encuentran entre los dos límites definidos por estos dos procesos.

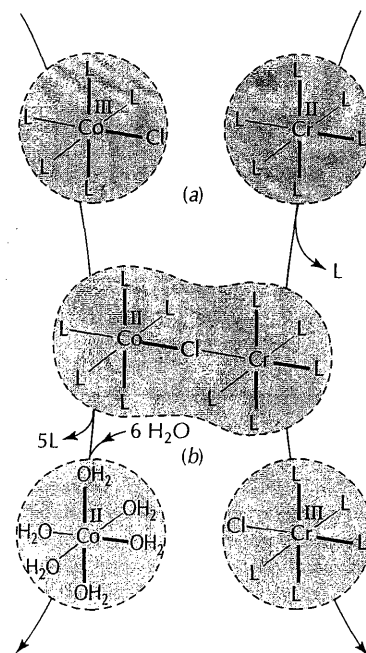
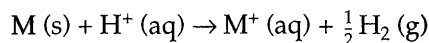
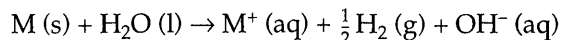


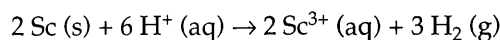
FIGURA 7.7 Representación esquemática de una reacción redox de esfera interna. (a) Los iones reactantes se difunden por el disolvente y, al entrar en contacto, se produce una reacción de sustitución de ligando para formarse una especie con un ligando puente. (b) El ligando puente se transfiere (con todos sus electrones como, por ejemplo, Cl^-) de un complejo al otro, resultando así un cambio en el número de oxidación de los átomos metálicos de los complejos. En este ejemplo, se forma un complejo de Co(II) lábil a la sustitución, que sufre rápidamente una sustitución de ligando con el disolvente de su entorno.

Oxidación por el agua

La reacción de los metales con el agua o con los ácidos acuosos es, realmente, la oxidación del metal por el agua o los iones hidrógeno, porque la reacción global es uno de los procesos siguientes (y sus análogos para iones metálicos de carga mayor):



Estas reacciones son termodinámicamente favorables cuando M es un metal del bloque s distinto del berilio o un metal de la primera serie d, desde el grupo 4 hasta al menos el grupo 7 (Ti, V, Cr, Mn). Algunos otros metales sufren reacciones semejantes pero transfiriéndose números diferentes de electrones. Un ejemplo del grupo 3 es

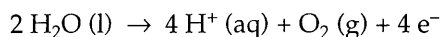


Cuando el potencial normal de reducción de un ion metálico a metal es negativo, el metal debe oxidarse en ácido 1 M con desprendimiento de H₂. Sin embargo, la reacción puede ser lenta, en cuyo caso es apropiado considerar el papel del sobrepotencial, como se ha explicado anteriormente.

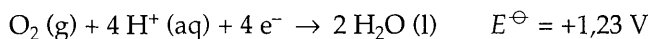
Aunque las reacciones del magnesio y el aluminio con el aire húmedo son espontáneas, los dos metales pueden utilizarse durante años en presencia de agua y oxígeno. No son atacados por ellos, porque se **pasivan**, es decir, quedan protegidos frente a la reacción por una película impermeable de óxido. Los óxidos de magnesio y aluminio forman una capa protectora que recubre la superficie de sus metales respectivos. Este fenómeno del pasivado se presenta también en el hierro, cobre y cinc. En el proceso de "anodización" de un metal, fenómeno en el que el metal hace de ánodo (lugar de la oxidación) de una pila electrolítica, la oxidación parcial produce una película de pasivado dura y lisa sobre la superficie. El anodizado es especialmente efectivo para la protección del aluminio.

Reducción por el agua

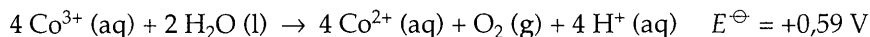
El agua puede actuar como reductora mediante la semirreacción



Esta semirreacción de oxidación es la contraria de la de reducción



Este potencial de reducción muy positivo muestra que el agua acidificada es un agente reductor débil, excepto frente a agentes oxidantes enérgicos. Un ejemplo de este último caso es el Co³⁺(aq), para el que $E^\ominus (Co^{3+}, Co^{2+}) = +1,82 V$. Es reducido por el agua con desprendimiento de O₂:



Este valor de E^\ominus es muy próximo al sobrepotencial necesario para que la velocidad de la reacción sea significativa. Como se forman iones H⁺ en la reacción, el cambio de las condiciones ácidas a neutras o básicas favorece la oxidación, puesto

que una disminución de la concentración de iones H^+ favorece la formación de los productos.

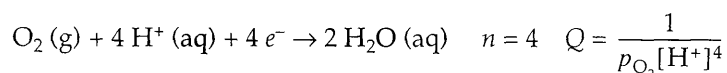
Sólo unos pocos agentes oxidantes (Ag^{2+} es otro ejemplo de ello) pueden oxidar al agua con suficiente rapidez para que sea apreciable la velocidad de desprendimiento de O_2 ; los sobrepotenciales necesarios no se consiguen mediante muchos reactivos capaces de actuar termodinámicamente. De hecho, hay potenciales normales mayores que +1,23 V para varios pares redox de los utilizados normalmente en disolución acuosa, como Ce^{4+}/Ce^{3+} (+1,72 V), el par Cr_2O_7/Cr^{3+} en medio ácido (+1,38 V) y el par MnO_4^-/Mn^{2+} en medio ácido (+1,51 V). La dificultad de la reacción reside en el hecho de tener que transferir cuatro electrones para formar un enlace doble $O=O$.

Dado que las velocidades de las reacciones redox suelen estar controladas por la lentitud a la que se puede formar un enlace doble $O=O$, es un reto para el químico inorgánico encontrar buenos catalizadores para el desprendimiento de O_2 . Se han realizado ciertos progresos mediante la utilización de complejos de rutenio. Entre los catalizadores se encuentran los recubrimientos que se utilizan en los ánodos de pilas para la electrolisis comercial del agua, cuyo mecanismo de actuación no se comprende bien. Se encuentra también el sistema enzimático responsable de la liberación de O_2 en el centro fotosintético de las plantas. Este sistema se basa en el manganeso y se han identificado cuatro niveles de oxidación (sección 19.9). Los procesos realizados por la Naturaleza son elegantes y eficientes, pero también complejos; por ello, los bioquímicos y químicos bioinorgánicos están dilucidando lentamente el proceso de la fotosíntesis.

Campo de estabilidad del agua

Un agente reductor que pueda reducir el agua a H_2 rápidamente, o un agente oxidante que la pueda oxidar a O_2 rápidamente, no pueden sobrevivir en disolución acuosa. El **campo de estabilidad** del agua (fig. 7.8) es el intervalo de valores del potencial de reducción y del pH para el que el agua es termodinámicamente estable a la oxidación y reducción.

Los límites superior e inferior del campo de estabilidad se identifican hallando la dependencia de E con el pH para las semirreacciones específicas. La semirreacción para el par $O_2, H^+/H_2O$ es



donde p_{O_2} es la presión parcial del oxígeno. Se deduce que

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2}[H^+]^4)$$

Para una presión parcial de oxígeno de 1 bar, a 25 °C,

$$E = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \times \text{pH}$$

Cualquier especie con un potencial de reducción *más alto* que este valor puede ser reducida por el agua, con liberación de O_2 . Por ello, esta expresión define el límite superior del campo de estabilidad. La reducción de $H^+(aq)$ a H_2 se produce mediante la semirreacción

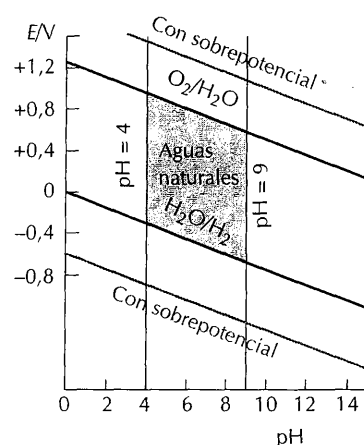
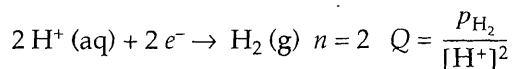


FIGURA 7.8 Campo de estabilidad del agua. El eje vertical es el potencial de reducción de los pares redox del agua; los que están por encima de la línea superior pueden oxidar al agua y los que están por debajo de la línea inferior pueden reducirla. Las líneas grises representan la frontera cuando se tiene en cuenta el sobrepotencial y las líneas verticales representan el intervalo normal para las aguas naturales. Por ello, la región sombreada de gris es el campo de estabilidad de las aguas naturales.



por lo que

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Si la presión parcial del hidrógeno es, aproximadamente, 1 bar y la temperatura 25 °C, entonces

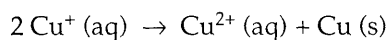
$$E = -0,059 \text{ V} \times \text{pH}$$

Cualquier especie con un potencial de reducción más bajo que este valor puede reducir H^+ (aq) a H_2 , por lo que esta línea da el límite inferior del campo de estabilidad. Para simplificar la explicación, el químico suele referirse a la reducción de los iones hidrógeno en agua (a cualquier pH) como a "la reducción del agua".

Los pares que son termodinámicamente estables en agua se encuentran entre los límites definidos por las líneas inclinadas de la fig. 7.8. Un par que esté fuera del campo es inestable. El par consta de un agente reductor demasiado energético (por debajo de la línea de formación de H_2) o de un oxidante demasiado energético (por encima de la línea de formación de O_2). El campo de estabilidad del agua "natural" se representa mediante las dos líneas verticales adicionales a $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 9$, que marcan los límites de pH que se encuentran comúnmente en los lagos y corrientes acuosas. Los diagramas como el de la ilustración son muy utilizados en geoquímica, como se verá en la sección 7.10.

7.6 Desproporción

Como $E^\ominus (\text{Cu}^+, \text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$ y $E^\ominus (\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) = +0,16 \text{ V}$, y ambos potenciales se encuentran dentro del campo de estabilidad del agua, los iones Cu^+ no oxidarán ni reducirán al agua. A pesar de ello, el $\text{Cu}(\text{I})$ no es estable en disolución acuosa, porque puede sufrir **desproporción**, o sea, una reacción en la que el número de oxidación del elemento aumenta y disminuye simultáneamente. Dicho con otras palabras, el elemento que sufre desproporción sirve de oxidante y reductor de él mismo:

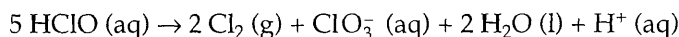


Esta reacción es espontánea, porque $E^\ominus = 0,52 \text{ V} - 0,16 \text{ V} = +0,36 \text{ V}$. Se puede obtener una idea más cuantitativa de la posición de equilibrio utilizando la relación $E^\ominus = (RT/nF) \ln K$ en la forma

$$0,36 \text{ V} = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log K$$

Como en la reacción se transfiere un electrón, $K = 1,3 \times 10^6$.

El ácido hipocloroso está también sometido a la desproporción:



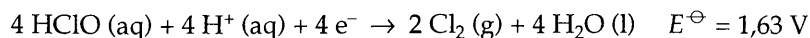
Esta reacción es la diferencia de las dos semirreacciones siguientes:

Por
3x

ci
u
n

E
c

S
c
c
-



Por lo que, globalmente, $E^\ominus = 1,63 \text{ V} - 1,43 \text{ V} = +0,20 \text{ V}$, lo que implica que $K = 3 \times 10^{13}$.

Ejemplo 7.5

Importancia de la desproporción

Demostrar que los iones manganato(VI) son inestables con respecto a su desproporción a Mn(VII) y Mn(II) en disolución acuosa ácida.

Respuesta. La reacción global debe implicar la reducción de un Mn(VI) a Mn(II) contrarrestada por la oxidación de cuatro Mn(VI) a Mn(VII). Por tanto, la ecuación es



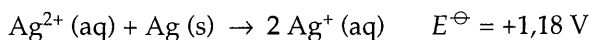
Se puede expresar esta ecuación como diferencia de las semirreacciones de reducción



La diferencia de los potenciales normales es +1,19 V, por lo que la desproporción es esencialmente completa ($K = 5 \times 10^{80}$, porque $n = 4$ moles). Una consecuencia práctica de la desproporción es que, en disolución ácida, no se pueden obtener concentraciones altas de iones MnO_4^{2-} , sino que este ion se debe preparar en disolución básica.

Ejercicio E7.6. Los potenciales normales para $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$ y $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ son $-0,41 \text{ V}$ y $+0,77 \text{ V}$, respectivamente. ¿Puede el Fe^{2+} desproporcionar en condiciones normales?

La reacción inversa de la desproporción es la **comproporción**. En esta reacción, dos especies del mismo elemento en estados de oxidación diferentes forman un producto en el que el elemento se encuentra en un estado de oxidación intermedio; por ejemplo



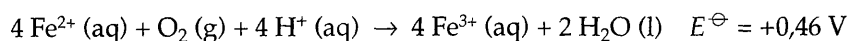
El alto potencial positivo que resulta indica que la $\text{Ag}(\text{II})$ y la $\text{Ag}(\text{0})$ se convierten completamente en $\text{Ag}(\text{I})$ en disolución acuosa ($K = 9 \times 10^{19}$).

7.7 Oxidación por el oxígeno atmosférico

Se debe considerar la posibilidad de reacción entre los solutos y el O_2 disuelto cuando una disolución está expuesta al aire. Consideremos, como ejemplo, una disolución de Fe^{2+} . Los potenciales normales de los pares $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$ y $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ son $-0,44 \text{ V}$ y $+0,77 \text{ V}$, que están dentro del campo de estabilidad del agua, lo que su-

giere que el Fe^{2+} debe ser estable en agua. Además, se puede deducir que la oxidación del hierro metálico por $\text{H}^+(\text{aq})$ no debe ir más allá del $\text{Fe}(\text{II})$, porque en condiciones normales la oxidación ulterior a $\text{Fe}(\text{III})$ es desfavorable (en 0,77 V). Sin embargo, la situación cambia considerablemente en presencia de O_2 . De hecho, el $\text{Fe}(\text{III})$ es la forma más común del hierro en la corteza terrestre, y la mayor parte del hierro presente en los sedimentos que se han depositado de los medios acuosos la constituye $\text{Fe}(\text{III})$.

El potencial para la reacción



muestra que la oxidación del Fe^{2+} por el O_2 es espontánea. Sin embargo, +0,46 V no es un sobrepotencial demasiado grande para que la reacción sea rápida, y, por consiguiente, la oxidación atmosférica del $\text{Fe}(\text{II})$ en disolución acuosa es lenta en ausencia de catalizadores. Resulta así que es posible utilizar disoluciones acuosas de Fe^{2+} en el laboratorio sin que haya que tomar precauciones especiales.

Ejemplo 7.6

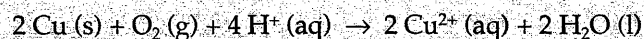
Importancia de la oxidación atmosférica

La oxidación de los techos de cobre a una sustancia con un color verde característico es otro ejemplo de oxidación atmosférica en ambientes húmedos. Hacer una estimación del potencial de oxidación del cobre por el oxígeno.

Respuesta. Las semirreacciones de reducción son

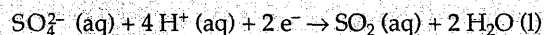


La diferencia es $E^\ominus = +0,89 \text{ V}$, por lo que la reacción de oxidación atmosférica



es espontánea. No obstante, los tejados de cobre perduran, desde luego, más de unos minutos: su familiar superficie verde es una capa pasiva, casi impenetrable, de carbonato y sulfato de cobre(II) hidratado formada por oxidación en presencia de CO_2 y SO_2 atmosféricos. En las proximidades del mar, la pátina de cobre contiene cantidades apreciables de cloruro.

Ejercicio E7.6. El potencial normal para la conversión de los iones sulfato, $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$, en $\text{SO}_2 (\text{aq})$ mediante la reacción



es +0,16 V. Desde el punto de vista termodinámico, ¿cuál será el destino del SO_2 emitido en forma de neblinas o nubes?

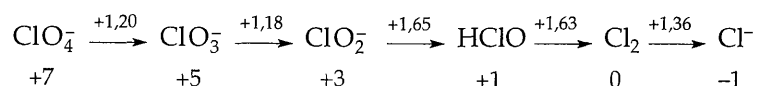
DIAGRAMAS DE POTENCIALES

Hay diversos esquemas que son útiles para expresar de forma resumida las estabildades termodinámicas relativas de un conjunto de especies en las que un ele-

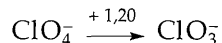
mento está presente en estados de oxidación diferentes. Aquí se describirán dos: los diagramas de Latimer, útiles para resumir los datos cuantitativos de cada elemento, y los diagramas de Frost, útiles para dar una visión cualitativa de las estabildades relativas de los estados de oxidación.

7.8 Diagramas de Latimer

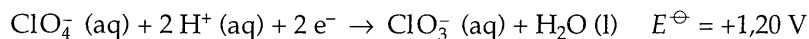
El tipo de diagrama más simple fue introducido por Wendell Latimer, uno de los pioneros en la aplicación de la termodinámica a la química inorgánica. En el **diagrama de Latimer** de un elemento, el valor del potencial normal (en voltios) se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies del elemento en sus diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se escribe en la parte izquierda, y hacia la derecha aparecen, sucesivamente, los estados de oxidación inferiores; por ejemplo, el diagrama de Latimer para el cloro en disolución ácida es



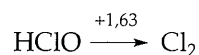
Como en este ejemplo, los números de oxidación se escriben a veces debajo (o encima) de cada una de las especies. La notación



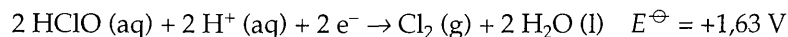
se refiere a la semirreacción



De forma semejante,

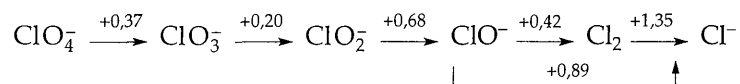


se refiere a

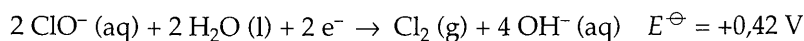


En este ejemplo, la conversión del diagrama de Latimer en una semirreacción implica su ajuste incluyendo las especies presentes en la disolución acuosa ácida (H^+ y H_2O). A continuación, se contrarresta la carga eléctrica introduciendo el número apropiado de e^- .

En disolución acuosa básica, el diagrama de Latimer para el cloro es



Obsérvese que el valor para el par Cl_2/Cl^- es el mismo que en disolución ácida, dado que en su semirreacción no hay transferencia de protones. En condiciones básicas, las especies predominantes en la disolución son OH^- y H_2O , por lo que ellas serán las utilizadas para ajustar las semirreacciones. Como ejemplo, la semirreacción para el par ClO^-/Cl_2 es



El diagrama de Latimer dado anteriormente incluye el potencial de reducción de especies no adyacentes (el par ClO^-/Cl^-). Esta información es redundante (como se indica más adelante), pero, por comodidad, suele incluirse para los pares redox más utilizados.

Como se observa en los ejemplos anteriores, un diagrama de Latimer es un resumen compacto de gran cantidad de información y (como se explicará) muestra las relaciones existentes entre las diversas especies de forma particularmente clara. Los datos de potenciales del apéndice 2 se han presentado en la forma de diagramas de Latimer. Tales diagramas son compactos y su disposición por elementos hace que sea fácil localizar la información que se necesita y situarla en el contexto de las variaciones periódicas.

Los diagramas de Latimer contienen suficiente información para hacer deducibles los potenciales normales de pares no contiguos. El nexo de unión se obtiene de la relación $\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$ y del hecho de que la ΔG^\ominus global para dos etapas sucesivas sea la suma de los valores individuales:

$$\Delta G^\ominus = \Delta G^{\ominus'} + \Delta G^{\ominus''}$$

Para hallar el potencial normal del proceso compuesto, se convierten los valores individuales de E^\ominus en los correspondientes de ΔG^\ominus multiplicando por el factor $-nF$, se suman, y esta suma se convierte de nuevo en E^\ominus para el par de especies no contiguas dividiendo por $-nF$ para la transferencia global de electrones:

$$-nFE^\ominus = -n'FE^{\ominus'} = -n''FE^{\ominus''}$$

Como los factores $-F$ se simplifican y $n = n' + n''$, el resultado final es

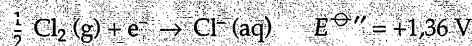
$$E^\ominus = \frac{n'E^{\ominus'} + n''E^{\ominus''}}{n' + n''}$$

Ejemplo 7.7

Cálculo de E^\ominus para números de oxidación no adyacentes

Utilizar el diagrama de Latimer para calcular el valor de E^\ominus para la reducción de HClO a Cl^- en disolución acuosa ácida.

Respuesta. El número de oxidación del cloro cambia de +1 a 0 en un paso ($n' = 1$) y de 0 a -1 ($n'' = 1$) en el paso siguiente. Del diagrama de Latimer dado en el texto anteriormente, se puede escribir

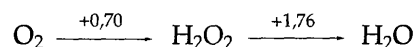


Se deduce que el potencial normal del par HClO/Cl^- es

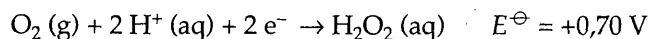
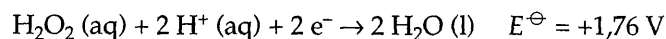
$$E^\ominus = \frac{E^{\ominus'} + E^{\ominus''}}{2} = \frac{1,63 \text{ V} + 1,36 \text{ V}}{2} = +1,50 \text{ V}$$

Ejercicio E7.7. Calcular E^\ominus para la reducción del ClO_3^- a HClO en disolución acuosa ácida.

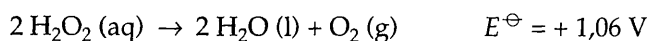
El diagrama de Latimer muestra las especies para las que es espontánea la desproporción: una especie tiene tendencia termodinámica a desproporcionar en las especies vecinas si el potencial de la especie de la derecha es mayor que el potencial de la especie de la izquierda. Así, el H_2O_2 tiende a desproporcionar a O_2 y H_2O en condiciones ácidas:



Se puede apreciar el fundamento de esta regla general considerando las dos semirreacciones:



y obteniendo la reacción resultante de restar las dos anteriores:



Como $E^\ominus > 0$, la desproporción es espontánea.

7.9 Diagramas de Frost

Un diagrama de Frost para un elemento X es la representación de nE^\ominus para el par $\text{X}(N)/\text{X}(0)$ frente al número de oxidación, N, del elemento. En la fig. 7.9 se ha representado un ejemplo. Como nE^\ominus es proporcional a la energía libre normal de la reacción de conversión de la especie $\text{X}(N)$ en el elemento, se puede considerar también que el diagrama de Frost es una representación de la energía libre nor-

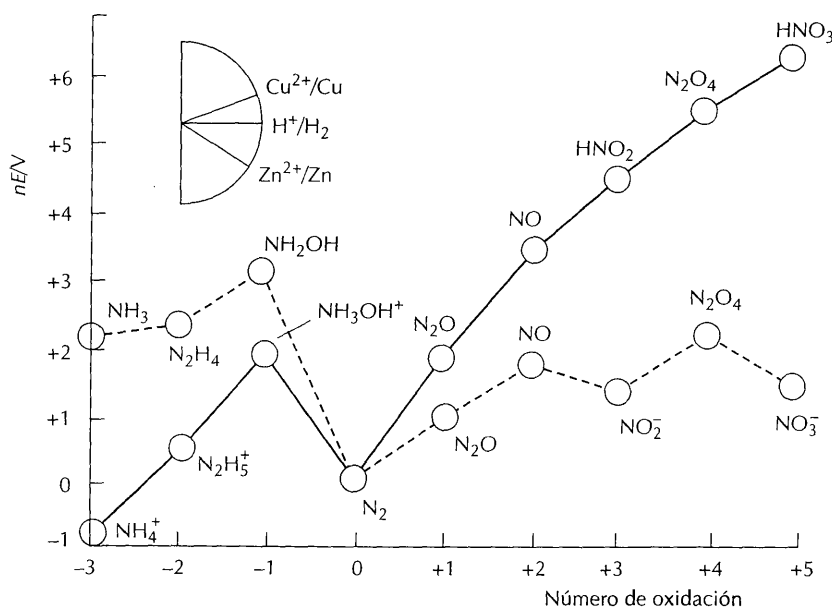
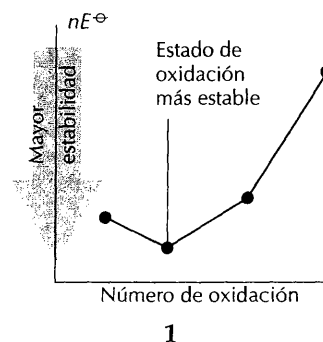


FIGURA 7.9 Diagrama de Frost del nitrógeno. Cuanto más pronunciada es la pendiente de la línea, mayor es el potencial de reducción del par. La línea continua corresponde a las condiciones normales ($\text{pH} = 0$) y la de trazos a $\text{pH} = 14$. El esquema que aparece en la parte superior izquierda pone de relieve la pendiente cero para el par H^+/H_2 e indica la pendiente de dos pares metálicos corrientes.

mal de formación frente al número de oxidación. Por consiguiente, el estado de oxidación más estable del elemento corresponde a la especie situada más abajo en su diagrama de Frost (1).

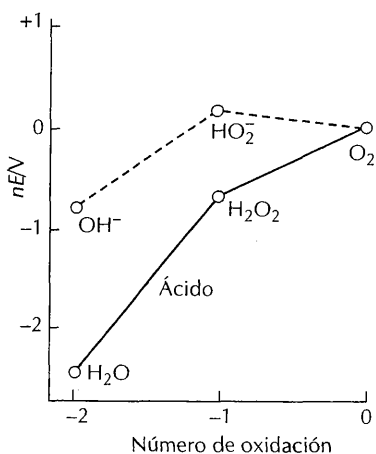


FIGURA 7.10 Diagrama de Frost del oxígeno en disolución ácida (línea continua) y en disolución básica (línea de trazos).

Ejemplo 7.8

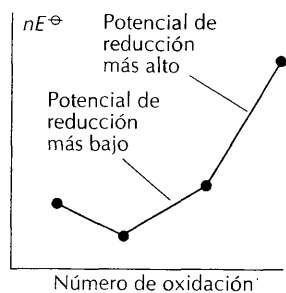
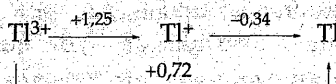
Construcción de un diagrama de Frost

Construir un diagrama de Frost para el oxígeno a partir del diagrama de Latimer:

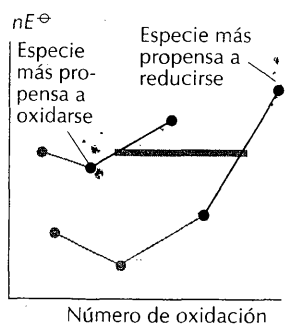


Respuesta. Los números de oxidación del oxígeno son 0, -1 y -2 en las tres especies. Para el cambio de número de oxidación desde 0 a -1 (O_2 a H_2O_2), $E^\ominus = +0,70$ V y $n = -1$, por lo que $nE^\ominus = -0,70$ V. Como el número de oxidación del oxígeno en el H_2O es -2, $n = -2$, y E^\ominus para la formación de H_2O es +1,23 V, $nE^\ominus = -2,46$ V. En la fig. 7.10 se han representado los resultados anteriores.

Ejercicio E7.8. Construir un diagrama de Frost partiendo del diagrama de Latimer del Tl:



2



3

La pendiente de la línea que une dos puntos cualesquiera de un diagrama de Frost es igual al potencial normal del par formado por las dos especies que representan los puntos. Para comprobar que esto es así, nos referiremos al diagrama del oxígeno. En el punto correspondiente al número de oxidación -1 (para el H_2O_2), $nE^\ominus = -0,70$ V, y en el número de oxidación -2 (para el H_2O) es -2,46 V, siendo la diferencia -1,76 V. La variación del número de oxidación del oxígeno al pasar del H_2O_2 al H_2O es -1. Por tanto, la pendiente de la línea es $(-1,76 \text{ V})/(-1) = +1,76$ V, valor que concuerda con el correspondiente al par H_2O_2/H_2O en el diagrama de Latimer.

El aspecto de mayor utilidad de los diagramas de Frost es la rápida impresión cualitativa que dan de las tendencias de las propiedades químicas de los elementos. En los capítulos siguientes los utilizaremos frecuentemente en este contexto, para transmitir en qué sentido van a variar las propiedades redox de los elementos de un grupo. Sin embargo, para el cálculo numérico son más apropiados los diagramas de Latimer y otras tabulaciones explícitas de los potenciales normales. Para interpretar la información cualitativa contenida en los diagramas de Frost será útil tener en cuenta los aspectos que comentamos a continuación.

En primer lugar, *cuanto más inclinada sea la línea que une dos puntos del diagrama, mayor será el potencial del par (2)*. Se deduce que podemos sacar conclusiones sobre la espontaneidad de la reacción entre dos pares cualesquiera comparando las pendientes de las líneas correspondientes. Hay que tener en cuenta entonces dos puntos (3) cuando se considera la reacción redox entre dos pares:

1. El agente oxidante del par con pendiente más positiva (valor de E^\ominus más positivo) tiene tendencia a reducirse.
2. El agente reductor del par con la pendiente menos positiva (valor de E^\ominus menos positivo) es propenso a oxidarse.

Por ejemplo, la brusca pendiente que conecta al HNO_3 con los números de oxidación inferiores en la fig. 7.9 muestra que el ácido nítrico es un buen oxidante en condiciones normales. Comparando la pendiente del par Cu^{2+}/Cu del ángulo superior izquierdo de la ilustración con los pares del nitrógeno, se ve que el par HNO_3/NO tiene una pendiente más positiva que el Cu^{2+}/Cu ; por ello, el nítrico puede oxidar el cobre a Cu^{2+} .

Una tercera regla que sirve para realizar interpretaciones (4) es la siguiente:

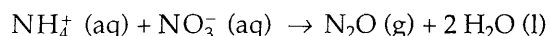
3. En un diagrama de Frost, un ion o molécula es inestable con respecto a su desproporción si se encuentra por encima de la línea que une dos especies contiguas.

El origen de esta regla se ha ilustrado en (5), donde se muestra geométricamente que la energía libre de la reacción de la especie intermedia está por encima del valor medio de las dos especies terminales, lo que significa que la primera es inestable respecto a la desproporción en las dos especies terminales. Un ejemplo de ello es el de la especie NH_2OH , representada en la fig. 7.9, que es inestable con respecto a su desproporción en NH_3 y N_2 . Sin embargo, una de las complejidades de la química del nitrógeno es que la lenta formación de N_2 suele impedir su formación.

Una cuarta regla (6) se refiere a la tendencia a producirse la comproporción:

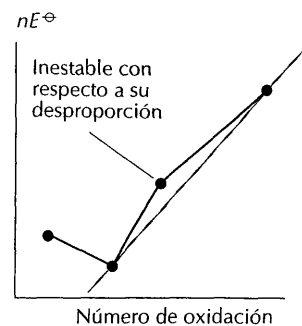
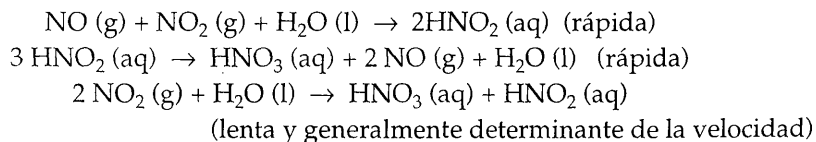
4. Dos especies tienden a comproporcionar en una especie intermedia si se encuentran por debajo de la línea de unión de las especies terminales.

Una sustancia que se encuentre en un diagrama de Frost por debajo de la línea de unión de sus vecinos es más estable que ellas, porque su energía libre media es más alta (7). Según esto, la reacción de comproporción es favorable. Por ejemplo, el nitrógeno de NH_4NO_3 tiene dos iones con números de oxidación -3 (NH_4^+) y $+5$ (NO_3^-). Como el N_2O , en el que el átomo de nitrógeno tiene un número de oxidación que es la media de los valores anteriores, $+1$, está por debajo de la línea de unión de NH_4^+ y NO_3^- , su comproporción es espontánea:

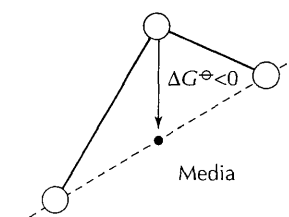


La reacción está cinéticamente inhibida en disolución y no se produce ordinariamente. Sí se produce, sin embargo, en estado sólido, tan rápidamente que puede haber una explosión; de hecho, el nitrato amónico suele utilizarse con frecuencia, en lugar de la dinamita, para explosionar las rocas.

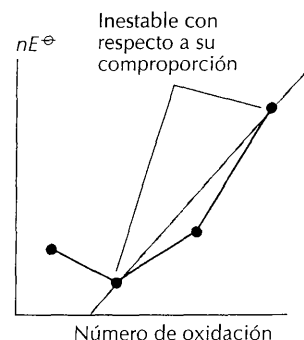
Cuando los puntos correspondientes a tres sustancias están aproximadamente en línea recta, ninguna especie será producto exclusivo. Las tres reacciones



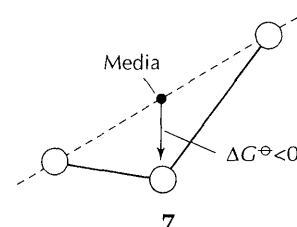
4



5



6



7

son ejemplos de este comportamiento. Todas son importantes en la síntesis industrial del ácido nítrico por oxidación del amoníaco.

Ejemplo 7.9

Utilización de un diagrama de Frost para estudiar la estabilidad de los iones

La fig. 7.11 muestra el diagrama de Frost para el manganeso. Comentar la estabilidad del Mn^{3+} en disolución acuosa.

Respuesta. Como el Mn^{3+} está por encima de la línea de unión del Mn^{2+} con el MnO_2 , debe desproporcionar. Es una transferencia de un solo electrón y, por tanto, es probable que la reacción sea rápida. De hecho, el Mn^{3+} es inestable en disolución acuosa.

Ejercicio E7.9. ¿Cuál es el número de oxidación del Mn en el producto que resulta cuando se utiliza el MnO_2 como agente oxidante en disolución ácida?

7.10 Dependencia del pH

Hasta ahora se han considerado los diagramas de Latimer y Frost solamente para disoluciones acuosas a $pH = 0$, pero se pueden construir igualmente para condi-

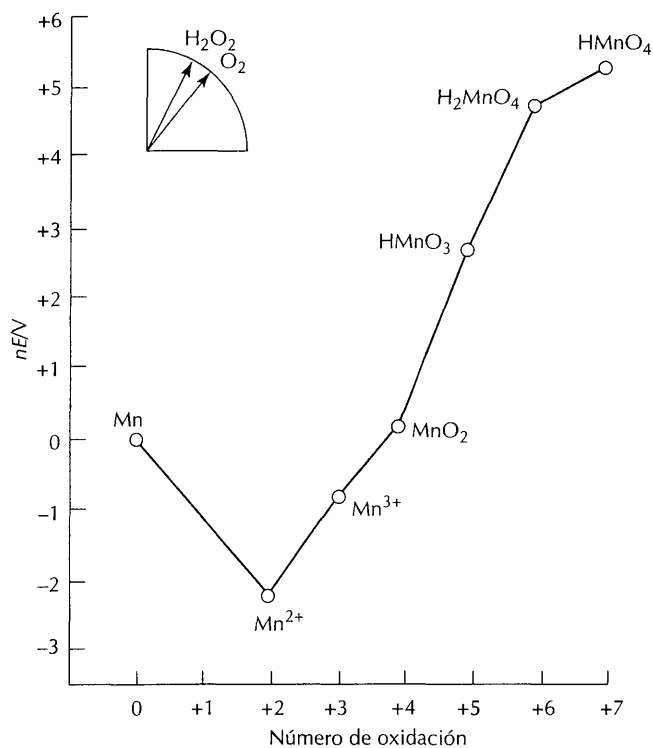


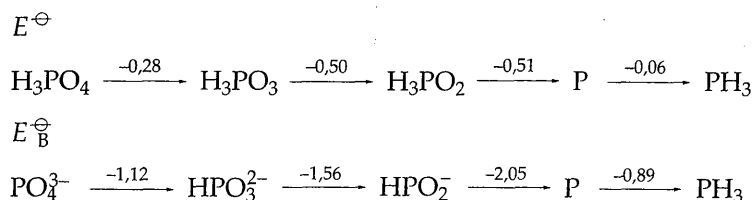
FIGURA 7.11 Diagrama de Frost de las especies de manganeso en disolución ácida.

ciones distintas. Como se ha hecho en el apéndice 2, los diagramas de Latimer suelen presentarse para $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 14$.¹

Diagramas de Latimer condicionados

Los "diagramas de Latimer básicos" se expresan dando los potenciales de reducción a $\text{pH} = 14$ ($\text{pOH} = 0$). Estos potenciales se designan E_{B}^{\ominus} y la línea de trazos de la fig. 7.9 es la representación de sus valores. La diferencia importante con el comportamiento en disolución ácida es la estabilidad del NO_2^- a la desproporción: su punto ya no está por encima de la línea que une sus vecinos. La consecuencia práctica es que los nitritos metálicos pueden ser aislados mientras que el HNO_2 no se puede aislar.

En algunos casos hay marcadas diferencias entre las disoluciones fuertemente ácidas y las básicas, como sucede con los oxoaniones del fósforo:



Este ejemplo sirve para ilustrar un importante punto general sobre los oxoaniones cuando su reducción requiere la eliminación de oxígeno; la reacción consume iones H^+ , por lo que *todos los oxoaniones son agentes oxidantes más fuertes en disolución ácida que en disolución básica*.

Los potenciales de reducción en disolución neutra ($\text{pH} = 7$) se designan E_{W}^{\ominus} . Estos potenciales son particularmente útiles en cuestiones bioquímicas, porque los fluidos celulares están regulados a pH aproximadamente 7.

Ejemplo 7.10

Utilización de los diagramas condicionados

El nitrito de potasio es estable en disolución básica, pero cuando se acidifica la disolución, se desprende un gas que se vuelve pardo al aire. ¿Qué reacción tiene lugar?

Respuesta. La fig. 7.9 muestra que, en disolución básica, el nitrito está por debajo de la línea que une el NO con el NO_3^- ; por tanto, el ion no está sujeto a desproporción. Al acidificar, el punto del HNO_2 se eleva y la recta que pasa por NO , HNO_2 y N_2O_4 indica que las tres especies están en equilibrio. El gas pardo es el NO_2 que se forma en la reacción del NO desprendido con el aire. En disolución, la especie de número de oxidación +2 (NO) tiende a desproporcionar. Sin embargo, como el NO escapa de la disolución, le impide desproporcionar a N_2O y HNO_2 .

Ejercicio E7.10. Utilizando la fig. 7.9, comparar la fuerza oxidante del NO_3^- en disolución ácida y básica.

¹ Para disolventes no acuosos, los datos de potenciales son limitados. Por ejemplo, para las disoluciones en amoníaco líquido se encuentran datos en W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 33, 512 (1956).

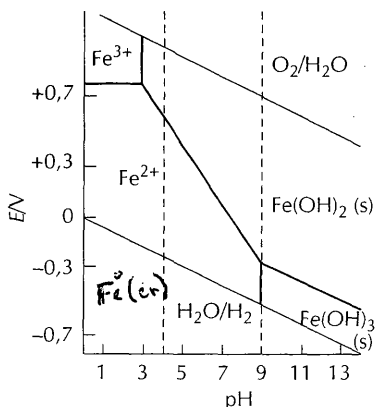
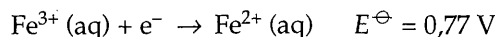


FIGURA 7.12 Diagrama de Pourbaix simplificado para algunos compuestos de hierro de importancia natural. Las líneas de trazos representan el intervalo normal de pH de las aguas naturales.

Diagramas de Pourbaix

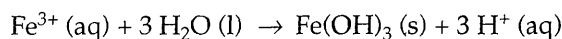
Se pueden utilizar también los diagramas en el estudio de las relaciones generales entre la actividad redox y la acidez de Brönsted. En un **diagrama de Pourbaix**, las regiones indican las condiciones de pH y potenciales a las que cada especie es termodinámicamente estable. La fig. 7.12 es el diagrama de Pourbaix simplificado del hierro, donde se han omitido las especies de menor importancia tales como los dímeros con puentes de oxígeno. Este diagrama es útil para abordar las especies de hierro en las aguas naturales, porque la concentración total de hierro es baja y los dímeros tienden a disociar.

Se puede ver cómo se construyen los diagramas considerando algunas de las reacciones que intervienen. En la semirreacción de reducción



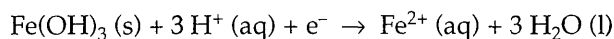
no intervienen los iones H^{+} , por lo que su potencial es independiente del pH (si se desprecia el efecto del pH sobre la actividad de los iones del hierro) y resulta una línea horizontal en el diagrama. Si el medio contiene un par con un potencial de reducción por encima de esta línea (más positivo, es decir, un mayor potencial oxidante), entonces la especie oxidada, Fe^{3+} , será la especie principal. Por ello, la línea horizontal de la parte superior izquierda del diagrama hace de frontera de separación de las regiones en las que son dominantes el Fe^{3+} y el Fe^{2+} .

Otra reacción a considerar es



No es una reacción redox (no varía el número de oxidación de ningún elemento), y la línea de separación entre la región donde el Fe^{3+} es soluble y la región donde precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y determina que la concentración de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ sea muy baja es independiente de cualquier par redox. Sin embargo, esta línea frontera depende del pH, estando el $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ favorecido por un pH bajo y el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por un pH alto. Se aceptará que el Fe^{3+} es la especie dominante en disolución si su concentración es mayor que $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (valor típico de un agua dulce). La concentración de equilibrio del Fe^{3+} varía con el pH y la frontera vertical representa el pH al que el Fe^{3+} se convierte en la especie dominante según esta definición.

Otra reacción que es preciso considerar es



Esta reacción depende del pH, como se puede ver observando que los iones H^{+} aparecen en la semirreacción, lo que se muestra explícitamente mediante la ecuación de Nernst.

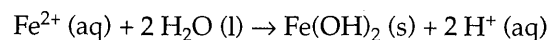
$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} - 0,059 \text{ V} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^3} \\ &= E^{\ominus} - (0,059 \text{ V}) \log [\text{Fe}^{2+}] - (0,177 \text{ V}) \times \text{pH} \end{aligned}$$

Esta expresión muestra que el potencial disminuye linealmente al aumentar el pH, como se observa en la fig. 7.12. (La línea se ha representado para una concentración de Fe^{2+} de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.) La región de potencial y pH que queda por encima de esta línea corresponde a las condiciones en las que es estable la especie $\text{Fe}(\text{OH})_3$; las que quedan por debajo corresponden a aquellas en las que es estable

la especie reducida (Fe^{2+}). Se observa que es preciso un agente oxidante más energético para oxidar y precipitar los iones Fe^{2+} en medios ácidos que en medios básicos.

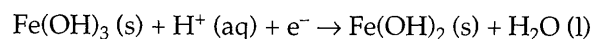
En general, se cumple para las reacciones redox acopladas que la presencia de H^+ a la izquierda del par de reducción implica que la pendiente disminuye de izquierda a derecha de una línea frontera del diagrama de Pourbaix. Recíprocamente, si hay H^+ a la derecha, la pendiente de la línea divisoria es ascendente.

La línea vertical a $\text{pH} = 9$ divide las regiones en las que los reactantes o los productos son estables en la reacción



Esta reacción no es redox y la línea vertical se dibuja al pH que corresponde a una concentración de equilibrio de Fe^{2+} de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Otra línea separa las regiones en las que son estables $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



El potencial de esta reducción depende del pH , pero cuando se escribe la ecuación de Nernst

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} = E^\ominus - (0,136 \text{ V}) \times \text{pH}$$

se aprecia que tiene una pendiente menos pronunciada que para el par $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ (porque el número de iones H^+ que interviene es menor que en el último caso).

Finalmente, se han dibujado en el diagrama las dos líneas inclinadas que actúan de fronteras entre los campos de estabilidad del agua (fig. 7.8). Como se vio antes, cualquier par con potencial más positivo que la línea superior oxidará el agua a O_2 , y cualquiera que lo tenga más negativo que la línea inferior la reducirá a H_2 . Todos los pares necesarios para abordar las reacciones redox del hierro en agua se encuentran, por tanto, dentro del campo de estabilidad.

Aguas naturales

Se puede entender la química de las aguas naturales mediante diagramas de Pourbaix semejantes al que acabamos de estudiar. Así, cuando el agua está en contacto con la atmósfera, está saturada de O_2 , por lo que muchas especies pueden ser oxidadas por este agente oxidante tan energético ($E^\ominus = +1,23 \text{ V}$). En ausencia de oxígeno se encuentran formas reducidas más completamente, especialmente si hay materia orgánica que actúe como agente de reducción. El principal sistema ácido que controla el pH del medio es el sistema diprótico $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, siendo el CO_2 atmosférico el que aporta el ácido, y los carbonatos minerales disueltos los que aportan la base. También es importante la actividad biológica, porque en la respiración se consume oxígeno y se libera CO_2 . Este óxido ácido reduce el pH y hace, por tanto, que el potencial de reducción sea más negativo. En el proceso contrario, la fotosíntesis, se consume CO_2 y se libera O_2 . Este consumo de ácido determina la elevación del pH y hace que el potencial de reducción sea menos negativo. En la fig. 7.13 se han resumido las condiciones a las que están sometidas las aguas naturales típicas—su pH y los potenciales de los pares redox que contienen.

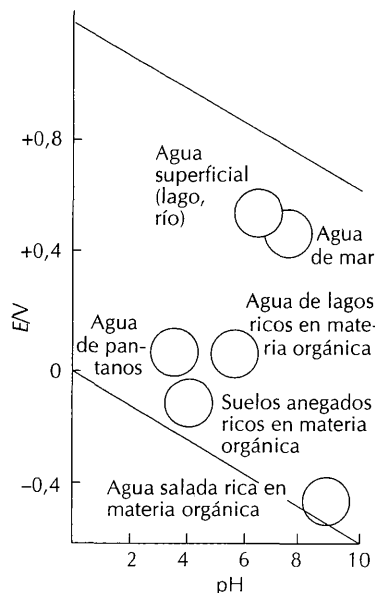


FIGURA 7.13 Campo de estabilidad de agua indicando regiones típicas de diversas aguas naturales.

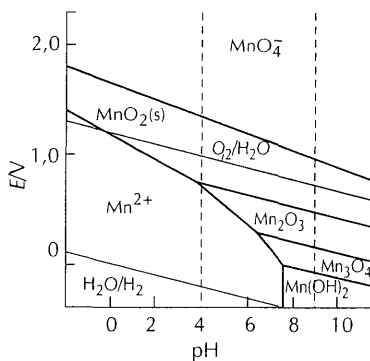


FIGURA 7.14 Diagrama de Pourbaix parcial del manganeso. Las líneas verticales de trazos representan el intervalo normal de pH de las aguas naturales.

Se observa en la fig. 7.12 que el Fe³⁺ puede existir en el agua si el medio es oxidante; por esta razón, en los casos en que hay abundancia de O₂ y el pH es bajo (inferior a 4), el hierro estará presente como Fe³⁺. Como pocas aguas naturales son tan ácidas, es muy improbable encontrar Fe³⁺ en ellas. El hierro del Fe₂O₃, insoluble, puede pasar a la disolución como Fe²⁺ si se reduce, lo que sucede cuando las condiciones en las que se encuentra el agua son las correspondientes a la región del diagrama que está por debajo de la línea divisoria. Debe observarse que, al aumentar el pH, solamente se puede formar Fe²⁺ si hay pares reductores suficientemente enérgicos, por lo que su formación es muy improbable en aguas ricas en oxígeno. Si se comparan las figs. 7.12 y 7.13, vemos que el hierro será reducido y se disolverá como Fe²⁺ en aguas pantanosas y suelos anegados ricos en materia orgánica (pH próximo a 4,5 y E cercano a +0,03 V y -0,1 V, respectivamente).

Resulta instructivo analizar un diagrama de Pourbaix en conjunción con el entendimiento de los procesos físicos que se producen en el agua. Consideremos, como ejemplo, un lago en el que el gradiente de temperatura tiende a impedir que haya mezcla vertical del agua. En la superficie, el agua está completamente oxigenada y el hierro debe encontrarse como partículas del compuesto insoluble Fe(OH)₃; estas partículas tienden a sedimentarse. A mayor profundidad, el contenido de O₂ es bajo. Si el contenido de materia orgánica o de otra fuente de agente reductor es suficiente, el óxido será reducido y el hierro se disolverá como Fe²⁺. Los iones Fe(II) tenderán a difundirse hacia la superficie, donde encontrarán O₂ y se oxidarán, de nuevo, para dar el Fe(OH)₃ insoluble.

Ejemplo 7.11

Utilización de un diagrama de Pourbaix

La figura 7.14 es parte de un diagrama de Pourbaix del manganeso. Identificar el medio en el que el MnO₂ sólido o sus correspondientes óxidos hidratados son importantes.

Respuesta. El dióxido de manganeso está favorecido termodinámicamente solamente si E > +0,6 V. En condiciones suavemente reductoras, la especie estable es Mn²⁺ (aq). Así, el MnO₂ es importante en aguas bien aireadas (próximas a la línea divisoria aire-agua), donde E se aproxima al valor para el par O₂/H₂O.

Ejercicio E7.11. Utilizar las figs. 7.12 y 7.13 para ver si es posible encontrar Fe(OH)₃ (s) en un suelo inundado.

7.11 Efecto de la formación de complejos sobre los potenciales

La formación de complejos metálicos afecta a los potenciales de reducción, porque la capacidad del complejo ML₆ de aceptar o liberar un electrón es diferente de la del correspondiente acua-ion (en el que L = H₂O). Un ejemplo es el siguiente:



en comparación con

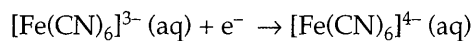


s oxi-
; bajo
rales
)₃, in-
ando
la re-
que,
sufi-
ricas
cido
teria
)
el en-
mos,
r que
; oxi-
tuble
con-
gen-
Fe²⁺.
n O₂

Se observa que el complejo hexacianoferrato(III) es más resistente a la reducción que el acuacomplejo. Para analizar esta diferencia de comportamiento, tratamos la reducción del cianocomplejo como la suma de las tres reacciones siguientes:

1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq})$
2. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{aq})$
3. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La sustitución de los ligandos acua por ligandos ciano estabiliza el complejo hexacianoferrato(III) más que el complejo hexacianoferrato(II), por lo que la contribución neta de las reacciones 1 y 2 es favorecer los reactantes de la reacción global



Resultando así que el complejo hexacianoferrato(III) es menos susceptible a la reducción que el complejo hexaacuahierro(III).

La consecuencia importante de este ejemplo es que la formación de un complejo más estable cuando el metal se encuentra en el estado de oxidación más alto favorece la oxidación y hace que el potencial de reducción sea más negativo. La formación de un complejo más estable cuando el metal está en el número de oxidación más bajo favorece la reducción y el potencial de reducción se hace más positivo.

Ejemplo 7.12

Consideración del efecto de la complejación sobre el potencial

En general, el CN⁻ forma complejos termodinámicamente más estables que los formados por Br⁻. ¿Qué complejo, [Ni(CN)₄]²⁻ o [NiBr₄]²⁻, es de esperar que tenga el potencial más positivo para su reducción a Ni(s)?

Respuesta. La semirreacción de reducción es



Cuanto más estable es el complejo, mayor es su resistencia a reducirse. Como [Ni(CN)₄]²⁻ es más estable, es más difícil su reducción que la de [NiBr₄]²⁻ y, en consecuencia, tendrá el potencial de reducción más negativo.

Ejercicio E7.12. ¿Qué par tiene mayor potencial de reducción, [Ni(en)₃]²⁺/Ni o [Ni(NH₃)₆]²⁺/Ni?

LECTURAS ADICIONALES

- T. W. Swaddle, *Applied inorganic chemistry*, University of Calgary Press (1990). Este libro es una buena introducción a los aspectos prácticos de la metalurgia extractiva. Considera también las reacciones redox en disolución e incluye los aspectos cinéticos, la electrolisis y la corrosión.
- A. J. Bard, R. Parsons y R. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*. M. Dekker, New York (1985). Es la recopilación más reciente y exacta de datos de po-

tenciales. Incluye también comentarios sobre las velocidades de los procesos redox.

S. G. Bratsch. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**,1 (1989).

D. M. Stanbury. Potentials for radical species, *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 69 (1989).

I. Baran, *Thermochemical data of pure substances*, Vols. 1 y 2. VCH, Weinheim (1989). Es una fuente completa y fiable de datos termoquímicos de las sustancias inorgánicas en función de la temperatura.

P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1987). Una buena introducción a los métodos electroquímicos y su interpretación.

M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Pergamon Press, Oxford (1966). Se dan los diagramas de Pourbaix de muchos elementos.

R. M. Garrels y C. L. Christ, *Solutions, minerals, and equilibria*. Harper and Row, New York (1965). Libro básico sobre la geoquímica acuosa; se hace uso de los diagramas de Pourbaix a lo largo del texto y se analizan las consecuencias de los equilibrios químicos en la geología.

W. Stumm y J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*. Wiley, New York (1981). Libro básico de referencia sobre la química de las aguas naturales.

D. C. Harris, *Introduction to analytical chemistry*. W. H. Freeman, New York (1987). Los capítulos 14 y 16 son una buena introducción a las pilas electroquímicas y las determinaciones electroquímicas.

Los dos libros de texto citados a continuación son recientes y versan sobre los mecanismos de las reacciones inorgánicas:

R. B. Jordan, *Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems*. Oxford University Press (1991).

R. G. Wilkins, *Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. VCH, New York (1991).

PUNTOS CLAVE

1. Oxidación y reducción

Oxidación es la pérdida de electrones y reducción es la ganancia de electrones. Estas definiciones son una generalización de las definiciones originales basadas en la reacción con el oxígeno para dar un óxido.

2. Aspectos termodinámicos de la obtención de metales

Muchos elementos se encuentran en la naturaleza como óxidos o como sulfuros que se convierten fácilmente en óxidos. Un diagrama de Ellingham resume la variación con la temperatura de los aspectos termodinámicos de la reducción de los óxidos metálicos al elemento.

3. Tipos de obtención industrial de los elementos

La extracción industrial de los elementos de sus menas se basa en la reducción con carbono a temperatura baja

para especies fácilmente reducibles (cinc), reducción con carbono a temperaturas más altas en el caso de especies menos fácilmente reducibles (hierro) y reducción con carbono a altas temperaturas (horno eléctrico) para algunos metales (magnesio) o electrolisis (aluminio) para las especies difícilmente reducibles. Varios elementos (por ej., los halógenos) se encuentran en un estado reducido y se obtienen por oxidación, que suele ser electrolítica.

4 Semirreacciones de reducción y potenciales normales

La termodinámica de las reacciones redox en disolución se tabulan adecuadamente en términos de las semirreacciones de reducción y sus potenciales normales, E^\ominus . El potencial normal global de una pila electroquímica es proporcional a ΔG^\ominus de la reacción de la pila. La ecuación

de Nernst expresa la dependencia de los potenciales respecto de las concentraciones.

5 Estabilidad redox en disolución

La estabilidad de una especie en disolución se refiere a su tendencia termodinámica hacia la oxidación o reducción por el medio o a la desproporción.

6 Sobrepotencial

La cinética de las reacciones redox determinan con frecuencia los procesos observados. Es frecuente que sea precisa la presencia de un sobrepotencial para lograr una velocidad de reacción significativa.

7 Mecanismos de reacción

Entre los mecanismos de las reacciones redox se encuentran la transferencia electrónica de esfera externa, la transferencia electrónica de esfera interna y la transferencia de átomos o grupos.

8 Diagramas de Latimer, Frost y Pourbaix

Los diagramas de Latimer expresan, de forma compacta, los valores de E^\ominus de un elemento. Los diagramas de Frost son una representación sugestiva de las variaciones de las estabildades de los números de oxidación de los elementos. Los diagramas de Pourbaix resumen la influencia del pH y los potenciales en la identidad de las especies predominantes.

9 Efecto del pH y la complejación

Cuando se dan juntos la transferencia de protones o la complejación con los procesos redox, los potenciales dependen del pH y de la formación de complejo.

10 Aguas naturales

El comportamiento de los sistemas acuosos naturales se puede estudiar adecuadamente en términos de la dependencia del potencial y del pH (y expresar en términos de los diagramas de Pourbaix).

EJERCICIOS

7.1 Consultar el diagrama de Ellingham de la fig. 7.3 y determinar si existen algunas condiciones en las que se puede esperar que el aluminio reduzca al MgO. Comentar dichas condiciones.

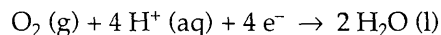
7.2 Los datos de potenciales normales sugieren que, en vez del cloro gaseoso, debe ser el oxígeno gaseoso el producto anódico en la electrolisis del NaCl acuoso. De hecho, solamente se forman trazas de oxígeno. Sugerir una explicación de este resultado.

7.3 Utilizando los datos del apéndice 2, sugerir reactivos químicos que podrían ser adecuados para llevar a cabo las siguientes transformaciones y escribir ecuaciones ajustadas: (a) oxidación de HCl a cloro gaseoso, (b) reducir Cr(III)(aq) a Cr(II)(aq), (c) reducir Ag⁺(aq) a Ag(s), (d) reducir I₂ a I⁻.

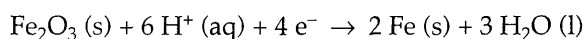
7.4 Utilizar los datos de potenciales del apéndice 2 como guía para escribir ecuaciones ajustadas para las reacciones posibles de cada una de las especies siguientes en disolución acuosa ácida expuesta al aire. En los casos en los que la especie sea estable escribir "no reacciona". (a) Cr²⁺, (b) Fe²⁺, (c) Cl⁻, (d) HClO, (e) Zn(s).

7.5 Haciendo uso de la información dada en el apéndice 2, escribir, ajustadas, las ecuaciones de las reacciones, incluidas las de desproporción, que se pueden esperar para las siguientes especies en disolución acuosa ácida expuesta al aire: (a) Fe²⁺, (b) Ru²⁺, (c) HClO₂, (d) Br₂(l).

7.6 Escribir la ecuación de Nernst para (a) la reducción de O₂:

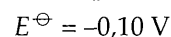
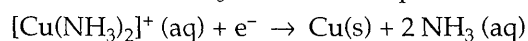
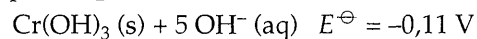
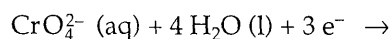


(b) la reducción de Fe₂O₃(s):



expresando en cada caso la fórmula en términos del pH. ¿Cuál es el potencial para la reducción del O₂ a pH = 7 y $p(O_2) = 0,20$ bares (la presión parcial del oxígeno del aire)?

7.7 Dados los siguientes potenciales en disolución básica



y suponiendo que se pueda establecer una reacción reversible sobre un catalizador adecuado, calcular E^\ominus , ΔG^\ominus y K para la reducción de CrO_4^{2-} y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ en disolución básica. Comentar por qué ΔG^\ominus y K son tan diferentes en los dos casos, a pesar de que los valores de E^\ominus son semejantes.

7.8 Responder a las siguientes preguntas utilizando el diagrama de Frost de la fig. 7.15. (a) ¿Cuáles son las consecuencias de disolver Cl_2 en disolución acuosa básica? (b) ¿Y en disolución acuosa ácida? (c) El que el HClO_3 no desproporcione en disolución acuosa, ¿es un fenómeno termodinámico o cinético?

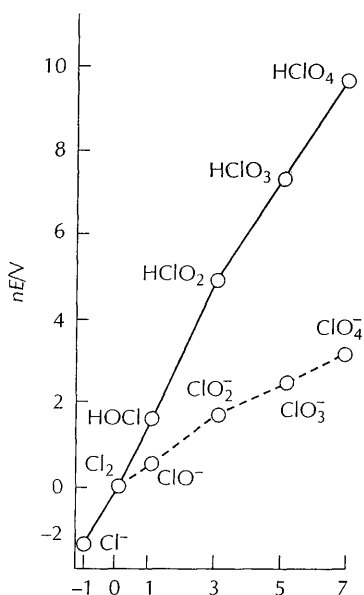


FIGURA 7.15 Diagrama de Frost del cloro. La línea continua se refiere a las condiciones normales (pH = 0) y la línea de trazos a pH = 14.

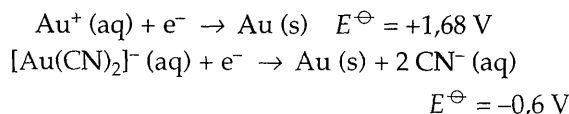
7.9 Utilizar los potenciales normales como guía para escribir reacciones para la principal reacción neta previsible en los experimentos siguientes: (a) se hace burbujear N_2O por una disolución acuosa de NaOH ; (b) se añade cinc metálico a una disolución acuosa de trioduro sódico; (c) se añade I_2 a un exceso de disolución acuosa de HClO_3 .

7.10 Caracterizar las condiciones de acidez o basicidad que favorecerían las siguientes transformaciones en disolución acuosa: (a) $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$, (b) $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$, (c) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$, (d) $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$.

7.11 Comentar qué probabilidad tienen las siguientes reacciones de producirse por una simple transferencia electrónica de esfera externa, una simple transferencia de átomo o un mecanismo de varias etapas: (a) $\text{HIO}(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, (b) $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}(\text{aq}) + [\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}(\text{aq}) + [\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}(\text{aq})$, (c) $\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 8\text{I}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{I}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

7.12 Utilizar el diagrama de Latimer del cloro para determinar el potencial correspondiente a la reducción del ClO_4^- a Cl_2 . Escribir la ecuación ajustada de esta reacción.

7.13 Calcular la constante de equilibrio de la reacción $\text{Au}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})$ a partir de los potenciales normales.



7.14 Utilizar la fig. 7.13 para hallar el potencial aproximado de un lago aireado a pH = 6. Con esta información y los diagramas de Latimer del apéndice 2, predecir las especies presentes en las condiciones de equilibrio para los elementos (a) hierro, (b) manganeso, (c) azufre.

7.15 Las especies Fe^{2+} y H_2S son importantes en el fondo de un lago donde el O_2 es escaso. Si el pH es 6, ¿cuál es el valor máximo de E que caracteriza al medio?

7.16 El ligando EDTA forma complejos estables con ácidos duros. ¿Cómo afectará la complejación con EDTA a la reducción de M^{2+} al metal en la primera serie de elementos d ?

7.17 En la fig. 7.12, ¿cuáles de las líneas divisorias dependen de que la concentración de Fe^{2+} sea $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$?

7.18 ¿Cómo se podría utilizar un voltamograma cíclico para determinar si un ion metálico en disolución acuosa está presente como complejo con ligandos distintos del agua?

7.19 de di

7.1 rir p
adec
senc
sufic
el fo

7.2 Chen
py)₂¹
la ve
caml
bre
este
simp
capí

7.3 dant
ga e

O.
O₂

7.4 tes c
port

para
rend

idad en di-
ClO₃,

entes
encia
cia de
aq) +
r(bi-
), (c)

a de-
n del
reac-

cción
s po-

5 V

roxi-
ción
r las
para

ndo
es el

áci-
A a
ele-

de-
L⁻¹?

lico
iosa
del

7.19 Explicar por qué el agua con altas concentraciones de dióxido de carbono disuelto y expuesta al oxígeno at-

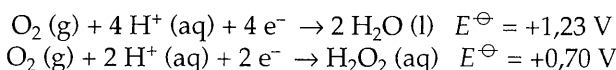
mosférico es muy corrosiva para el hierro.

PROBLEMAS

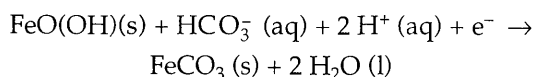
7.1 Utilizando los datos de potenciales normales, sugerir por qué el permanganato no es un agente oxidante adecuado para la estimación cuantitativa de Fe²⁺ en presencia de HCl, pero sí que lo es si se añade a la disolución suficiente cantidad de Mn²⁺ y ion fosfato. (Observación: el fosfato compleja el Fe³⁺ y, por tanto, lo estabiliza.)

7.2 R. A. Bibstead y T. J. Meyer han descrito (*J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3287 (1987)) la reducción de [Ru^{IV}O(bipy)₂(py)]²⁺ a [Ru^{III}O(bipy)₂(py)]²⁺. El estudio reveló que la velocidad de la reacción está muy influenciada por el cambio de disolvente H₂O a D₂O. ¿Qué sugiere esto sobre el mecanismo de reacción? Comentar la relación de este resultado con los casos de transferencia electrónica simple y transferencia de átomos simple descritos en este capítulo.

7.3 Resulta con frecuencia que el O₂ es un agente oxidante lento. Sugerir una explicación mecanística que tenga en cuenta los dos potenciales normales siguientes:

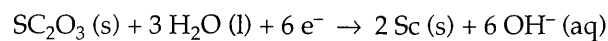


7.4 Ciertas bacterias anaerobias utilizan agentes oxidantes distintos del O₂ como fuente de energía. Ejemplos importantes son SO₄²⁻, NO₃⁻ y Fe³⁺. Una semirreacción es



para la que $E^\ominus = +1,67 \text{ V}$. ¿Qué masa de hierro da el mismo rendimiento de energía libre que 1,00 g de oxígeno?

7.5 Muchos de los datos tabulados de los potenciales normales se han determinado a partir de datos termodinámicos en vez de potenciales de pila. Mediante cálculos, ilustrar este método para la semirreacción



	Sc ³⁺ (aq)	OH ⁻ (aq)	H ₂ O(l)
$\Delta H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-614,2	-230,0	-285,8
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-255,2	-10,75	+69,91
	Sc ₂ O ₃ (s)	Sc(s)	
$\Delta H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-1908,7	0	
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-77,0	+34,76	

7.6 El potencial de reducción de un ion tal como OH⁻ puede estar muy influenciado por el disolvente. (a) Teniendo en cuenta el artículo de revisión de D. T. Sawyer y J. L. Roberts, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 469 (1988), describir la magnitud de la variación del potencial OH⁻/OH⁻ al cambiar el disolvente agua por acetonitrilo, CH₃CN. (b) Sugerir una interpretación cualitativa de la diferencia de solvatación del ion OH⁻ en estos dos disolventes.

7.7 Las reacciones en las que interviene la transferencia de átomos se pueden expresar mediante la terminología redox de la variación del número de oxidación o según el punto de vista de la sustitución nucleofílica. Describir, según las dos interpretaciones, el mecanismo de la reacción del NO₂⁻ con el ClO⁻ en agua para dar NO₃⁻ y Cl⁻. Consultar D. W. Johnson y D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **30**, 4845 (1991).

