mados por sí solos son todos exactamente iguales y por lo tanto indistinguibles. Pero dentro de un átomo, los diversos electrones se distinguen por tener cada uno su posición especial en relación al núcleo. Esto significa que cada uno tiene su propio valor de energía particular.

En dicho modelo atómico, el Principio de Exclusión de Pauli está reafirmando diciendo que dos electrones dentro de un átomo no pueden tener posiciones o energías idénticas. Puede pensarse que cada electrón tiene una dirección. Números cuánticos son, entonces la descripción de la dirección.

Para la descripción de los electrones se requieren cuatro números cuánticos. Sus nombres son (1) número cuántico principal, (2) número cuántico azimutal, (3) número cuántico magnético, (4) número cuántico de spin. De un modo general estos describen: (1) la distancia del electrón desde el núcleo, (2) la forma del electrón, (3) la orientación del electrón y (4) la rotación del electrón.

Puesto que la rotación o spin puede tener dos valores, tal como una rueda puede rotar sólo en la dirección de las agujas del reloj o en la dirección opuesta, es el número cuántico de spin que corresponde al pareo de electrones. La regla es que una orbital dada cuyos tres primeros números cuánticos son los mismos, puede contener sólo un par de electrones girando en direcciónes opuestas.

Los números árabes usados en la sección anterior para describir las capas electrónicas corresponden aquí a los principales números cuánticos. Las letras de las subcapas están entonces contenidas en el segundo y tercer número cuántico. En el capítulo VII veremos más en detalle el asunto de forma y orientación, los números cuánticos II y III.

6-9.- FORMANDO LOS ELEMENTOS

Si las reglas desarrolladas para los números cuánticos se aplican ahora sistemáticamente, podemos asignar a cada electrón una posición dentro de un átomo. Al final del libro hay una tabla de asignaciones electrónicas con los elementos dispuestos en orden del número atómico. El estudiante deberá comparar esta tabla con el cuadro periódico.

TRANSFORMACION QUIMICA

ENLACE QUIMICO COVALENTE

6-1.- TRANSFORMACIONES QUIMICAS

En el capítulo II vimos algunas de las manifestaciones de las transformaciones que pueden suceder por medios físicos. El azúcar en polvo y granulada tienen diferentes propiedades (pregúntesele a una cocinera). Aunque una se obtiene de la otra mediante un simple cambio físico (trituración o molienda). Cuando un vaso de vidrio se quiebra, sabemos que los trozos siguen siendo vidrio y tienen muchas de las propiedades del vaso original, pero un cambio físico ha tenido lugar y por lo menos una propiedad se ha perdido: El vaso ya no podrá contener agua. Hielo, agua y vapor son manifestaciones de la misma sustancia, H_2O en tres estados diferentes. El almíbar es una solución acuosa de la sustancia blanca y cristalina que llamamos azúcar. La apariencia es completamente diferente, pero el almíbar y el azúcar pueden servir para el mismo objeto en muchas ocasiones: para endulzar.

Ahora nos encontramos en condiciones de estudiar cambios que el químico considera de una naturaleza más profunda que los que se acaban de mencionar. Sabemos que el carbón se quema, la sidra fermenta, la pintura se decolora, la madera se pudre y la batería ayuda a partir un automóvil. Si estuviéramos en el interior de cualquiera de estos cambios ¿Qué veríamos? desafortunadamente no podemos responder todas estas preguntas en este curso, pero esperamos despertar su curiosidad, de modo que desee leer más para encontrar las respuestas.

El químico sugiere que el carbón de piedra, carbón de leña, coke, grafito y el diamante son esencialmente el mismo elemento, carbono. ¿Cómo es posible creer ésto? El carbón es un material suave, negro y sucio, mientras que un diamante además de ser el mejor amigo de una niña es una de las sustancias más duras conocidas que raya los metales, tiene una densidad de 3,5g/ml y no es conductor de la electricidad. El grafito, la otra forma pura de carbono tiene una densidad de 2,2 g/ml, se muele fácilmente y es untuoso al tacto. ¿Cómo puede el mismo elemento presentar tan diferentes propiedades? Las otras sustancias, carbón de piedra, carbón de leña, coke, son formas microcristalinas, pero no carbono puro.

Es bastante sencillo demostrar que el diamante y el grafito están formados por elementos carbono. Lavoisier (alrededor de 1790) quemó un diamante con oxígeno y encontró que el único producto era dióxido de carbono. El grafito también se quema dando el mismo producto. Estas son transformaciones químicas.

por símbolos: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

por pesos: 12 32 44

por nombres: diamante, oxígeno dióxido de carbono o grafito

Cuando se hace sobre una base cuantitativa como hemos aprendido, la producción de 44 partes en peso de CO_2 por cada 12 partes de carbono, será la prueba de que toda la sustancia iniciar era carbono una vez aceptado el significado de los símbolos y de la ecuación usada.

Si aceptamos esta evidencia experimental, entonces la diferencia entre grafito y diamante debe buscarse en la forma interna, esto es, en la estructura. Continuaremos con esta idea más adelante pero antes nos haremos algunas preguntas.

Se observa en la fig.6.1 que el diamante o el grafito (ambos C) con todas las propiedades diferentes ya mencionadas y el hidrógeno, un gas incoloro con un punto de ebullición muy bajo, de alguna forma se combinan en el metano CH_4, como un gas incoloro de propiedades aún más diferentes. ¿Cómo puede producirse un cambio tan profundo?

Si examinamos otra serie de compuestos, CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, donde el cambio aparente es el cambio de H por Cl sucesivamente el compuesto inicial un gas pasa a través de una sucesión de cambios en los cuales el punto de ebullición sube de -161° a 76°C en el CCl_4. Este es un cambio más ordenado que la abrupta transformación en las propiedades del diamante, H y metano (CH_4).

¿Qué puede sacarse en limpio de este rompecabeza? Hay algún atributo de estas variadas sustancias que arrojen luz a todas las preguntas que han surgido? Un importante aspecto de los cambios involucrados es la estructura. Antes que puedan contestarse las preguntas, debemos observar a la estructura atómica y molecular.

6.2.- CLASIFICACION DE LAS SUSTANCIAS

¿Cómo vamos a escoger ejemplos entre los millones de diferentes materiales conocidos? En verdad ¿Por qué elegimos la sustancia de la tabla 6.1 para discutirlas en la sección 6.1? Si se discute una colección arbitraria de diversos materiales, entonces la conclusión a que se llega acerca de ellos dificilmente puede tener mucha aplicación para todos los otros. Obviamente el problema de escoger ejemplos puede resolverse sólo por alguno de los procedimientos de clasificación preliminar. Sobre esta base podemos dividir la gran variedad de materiales en grupos. En el capítulo II se presentó un esquema de clasificación. Es posible separar todos los materiales en una o más sustancias puras. Hay procedimientos en la-

TABLA 6 a - 1

PROPIEDADES DE VARIAS SUBSTANCIAS

	P.E. °C	P.F. °C	Densidad Sólido	Densidad Líq.	Densidad Gas (PTN)	Conductor Eléctrico Sólido	Conductor Eléctrico Líq.	Transparencia Claridad	Color
Ne	-245.9	-248.7		1.204	0.674 (A)	No	No	Claro	Incoloro
Ar	-185.7	-189.2		1.402	1.38 (A)	No	No	Claro	Incoloro
H_2	-252.7	-259.1		0.0709	.0709 (A)	No	No	Claro	Incoloro
CH_4	-161.4	-184			.554	No	No	Claro	Incoloro
CCl_4	76.8	- 22.6		1.595		No	No	Claro	Incoloro
grafito			2.25			Si		Opaco	Negro
diamante	3470(Subl).		3.51			No		Claro	Incoloro
SiO_2(cuarzo)	2230	1425	2.65			No	No	Claro	Incoloro
Cu	2310	1083	8.92			Si	Si	Opaco	Amar.-rojizo
Na	880	97.5	0.97			Si	Si	Opaco	Plateado
Fe	3000	1535	7.86			Si	Si	Opaco	Plateado
$MgZn_2$		595				Si	Si	Opaco	Plateado
CuZn (latón)		470				Si	Si	Opaco	Amarillo
$Na^+ Cl^-$	1413	804	2.163			No	Si	Claro	Incoloro
K^+F^-	1500	880	2.48			No	Si	Claro	Incoloro
$Mg^{++}(Br^-)_2$		700	3.72			No	Si	Claro	Incoloro

(PTN) Presión y Temperatura en condiciones normales.

boratorios adecuados para llevar a cabo los pasos necesarios; es posible ir paso a paso y dividir todas las sustancias puras en dos grupos, uno de los cuales es un pequeño número de sustancias llamadas elementos químicos.

Desafortunadamente, las sustancias puras restantes que son compuestos de dos o más elementos diferentes, sobrepasan en número al millón. Entre todos estos compuestos hay algunos que presentan una gran variedad de propiedades. Unos pocos ejemplos se presentan en la tabla 6-1, para ilustrar la variedad de estas propiedades. ¿Cómo podemos organizar los compuestos de un modo que haga posible una discusión significativa? Claramente se ve que no es práctico discutir cada sustancia por sí misma.

Al final del capítulo IV se mencionó una base más avanzada para la subdivisión fundamentada en el tipo de enlace. El químico trata ordinariamente con una gran cantidad de materiales. En estos trozos de materiales, operan fuerzas para mantener el material unido. A estas fuerzas nos referiremos como enlaces. Estos enlaces son la goma que mantiene a los átomos en alguna estructura adecuada. La gran variedad de sustancias conocidas no parecen ser fácilmente comprendidas como el resultado de un sólo tipo de enlace, sino más bien de varios. Si consideramos las propiedades mencionadas para las sustancias en la tabla 6-1, por lo menos se pueden discernir tres grupos diferentes. El hidrógeno, metano y el tetracloruro de carbono forman un grupo con propiedades algo similares a las del neón y argón. En este grupo, los puntos de ebullición y puntos de fusión se encuentran a temperaturas algo bajas, pero aún más notable es el pequeño intervalo de temperatura dentro del cual cada una de estas sustancias es un líquido. Estas sustancias son transparentes, incoloras y no conductoras de la electricidad. Es este tipo de sustancia el que ilustra el enlace covalente.

Un segundo grupo de sustancias con propiedades marcadamente diferentes del primero se encuentra ilustrado en la tabla 6-1 por el cobre, sodio, hierro y dos aleaciones. En este grupo, los puntos de ebullición son del orden de los 1,000°C, y los materiales existen en forma de líquidos sobre un extenso rango de temperatura. Uniformemente tales sustancias son opacas y muchas de ellas son plateadas. Este tipo de sustancias presenta el enlace metálico.

En NaCl, KF, $MgBr_2$ son representantes de un tercer grupo. En este tipo, los puntos de ebullición son altos, y los materiales pueden ser líquidos sobre un intervalo de temperatura del orden de los 500°C. Se diferencian de los metales en que son transparentes y generalmente incoloros. Cómo sólidos no son conductores de la electricidad, mientras que los metales son conductores. Este 3er. grupo ilustra el tipo de enlace iónico. El diagrama triangular que pág. I-13 el capítulo I representa la división de todos los compuestos en tres grupos. Desafortunadamente, las sustancias no se encuentran en la naturaleza claramente rotuladas respecto a cual grupo pertenecen hasta que un químico decide hacerlo. Más de algún

compuesto cuadra dentro de la clasificación que el hombre ha hecho. Dos de tales ejemplos se incluyen en la tabla 6-1 el carbono y el cuarzo. Sus propiedades pueden explicarse y serán discutidas con algún detalle más adelante en este capítulo. En los capítulos siguientes se tocarán otras propiedades de sustancias las cuales no se adaptan a la simple clasificación en tres partes.

El objeto de este estudio es comprender como las sustancias entran en reacciones y como los productos de la reacción están relacionados con las sustancias reaccionantes. En este capítulo consideraremos el primero o sustancias unidas con enlaces covalente. Es necesario estudiar la naturaleza de la distribución electrónica dentro de átomos y moléculas.

6-3.- ORBITALES ATOMICOS

En el capítulo IV, en la discusión de la naturaleza del electrón, se dieron dos puntos de vistas equivalentes. Un electrón puede a veces ser considerado como una partícula y otras como una onda. En la consideración del electrón como onda, éste es una nube de electricidad negativa. Sería el caso preguntar entonces. ¿Cuál es la forma y carácter de esta nube? ¿Es una nube negra densa y tormentosa, o bien una nube ligera y coposa? La nube de electricidad negativa ha sido descrita en diferentes formas de acuerdo a su nivel de energía. La intuición podría conducir a sugerir que el electrón debiera rodear al núcleo del átomo en forma esférica y la intuición conduce a una descripción satisfactoria para el electrón. La porción del espacio para ser ocupada por una nube electrónica recibe el nombre de orbital. Tal como una nube en el cielo tiene una forma que es determinada por los vientos que soplan en ella, también una nube de electricidad negativa tiene una forma que es determinada por la acción de las fuerzas eléctricas. Debiera mencionarse que el orbital 2s también existe para el átomo de H pero el nivel energético del orbital 2s está tan por encima de él, fig.4-7, que el orbital 1s es ocupado primero en las condiciones ordinarias. La butaca del cine existe haya o no espectadores.

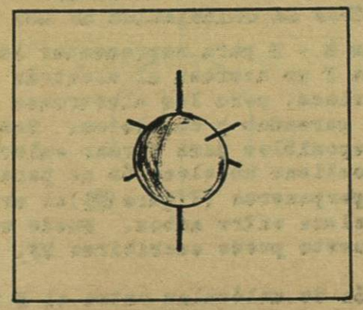


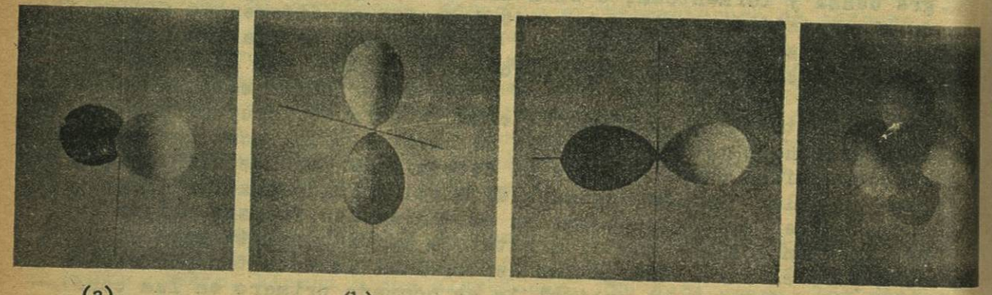
FIGURA 6-a-1

La forma como están construídas las configuraciones de los primeros elementos en el cuadro periódico se mostró en el capítulo IV. Los orbitales s (fig.6-1) consisten en esferas concéntricas de radio creciente (1s,2s,3s....)mientras que los orbitales p (fig.6-2) tienen forma de palanquetas (2p,3p,...)en ángulo recto uno con otro.En un

átomo tal como el. Si la configuración electrónica dará un cuadro confuso si todos los orbitales se mostraran al mismo tiempo: 3 esferas concéntricas de radio creciente (2s, 2s, 3s.....) junto con 5 orbitales p (3 en el nivel 2p y 2 en el nivel 3p) cada uno de los cuales tiene una forma de palanqueta.

6- 4.- FORMACION DE MOLECULAS

La formación de moléculas a partir de 2 átomos implica, de acuerdo con este modelo, la interpenetración de orbitales atómicos hasta el punto en que las repulsiones mutuas entre los 2 núcleos y entre las dos nubes electrónicas equipare las atracciones mutuas de núcleos positivos con nubes electrónicas negativas en los dos átomos. El enlace covalente así formado es el par de electrones. Este enlace no puede formarse a menos que los electrones considerados tengan spin opuesto. Los enlaces covalentes se caracterizan por que un par de electrones son compartidos por dos átomos. La interpenetración de dos orbitales s esféricos a partir de dos átomos de H da origen a una molécula cuya cubierta electrónica tiene forma ovoide. Se dice que el par compartido pertenece al orbital de ambos átomos. El enlace entre átomos de H puede ser llamado enlace s - s



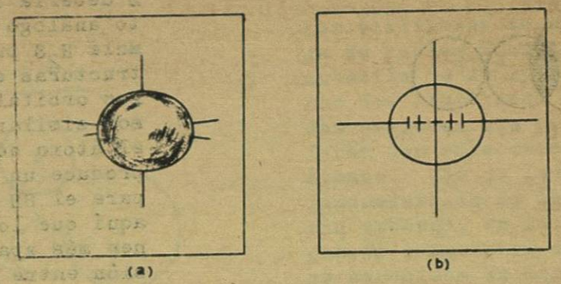
(a) (b) (c) (d)

Figura 6a-2

REPRESENTACION EN PERSPECTIVA DE LOS ORBITALES ATOMICOS (a,b,c) SUPERPUESTOS EN (d) PARA MOSTRAR LA ORIENTACION EN LOS PLANOS x,y,z.

y anotándolo abreviadamente escribiremos H - H para representar la molécula de H. Si un átomo de H y uno de F se acercan al electrón s en el H está disponible para formar enlace, pero los electrones s en los orbitales 1s, y 2s del F están pareados y completos. Dos orbitales p no se encuentran tampoco disponibles para formar enlace. El tercer orbital p, sin embargo, que contiene un electrón no pareado puede a una distancia conveniente superponerse (figura 6-5) al orbital s esférico del H para formar un enlace entre ambos. Puede ser descrito como un anlace s - p y el compuesto puede escribirse HF.

Consideremos ahora la formación de moléculas entre el H y O.

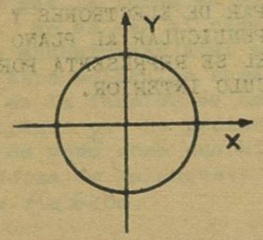


(a) (b)

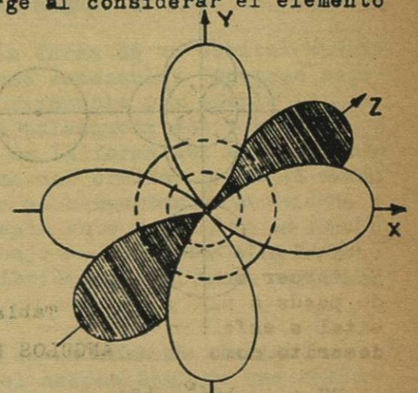
Figura 6a-3

REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE HIDROGENO EN PERSPECTIVA (a) Y EN SECCION TRANSVERSAL (b) A TRAVES DEL NUCLEO

El O tiene dos orbitales p disponibles para la formación de un enlace con un orbital s del H. La fórmula del agua debe reflejar entonces esto, puesto que los dos hidrógenos deben ser usados en suministrar suficientes electrones para llenar, los dos orbitales p del O. La escribimos H_2O y los enlaces pueden ser descritos como dos enlaces s - p . Si nuestra teoría de formación de enlaces es correcta, los enlaces de H a O pueden formar un ángulo de 90° y la molécula de agua, se puede decir, que tiene forma de una V. La medida del ángulo del O por el método de difracción de Rayos X revela un ángulo de 104° 27'. Esto está demasiado lejos del valor teórico como para que nos deje satisfechos acerca de la imagen que nos hemos formado. Sin embargo hay un factor que no ha sido considerado: los dos núcleos de H están positivamente cargados y podríamos concebir que se repelerían entre ellos de modo de aumentar el ángulo sobre 90°. Una comprobación de esta idea surge al considerar el elemento



$1s^1$ Hidrógeno



$1s^2 2s^2 2p_x^2 sp_y^2 2p_z^1$ Fluor

Figura 6 a - 4

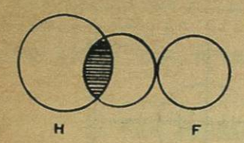


Figura 6a-5

COMBINACION DEL ORBITAL 1s DEL HIDROGENO CON EL ORBITAL 2p DEL FLUOR.

inmediatamente debajo del O en el cuadro periódico. El S debería formar un compuesto análogo al H_2O con la fórmula H_2S puesto que las estructuras electrónicas de los orbitales más externos son similares. El hecho que el átomo de S sea más grande produce un enlace más largo para el SH que para OH. De aquí que los dos H se mantienen más apartados y la repulsión entre ellos debería ser más pequeña.

O $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$

Podríamos esperar que el ángulo en el S sea cercano al valor teórico 90°. Es en el hecho 92° 20 ' y deja la teoría en una posición satisfactoria.

Una consideración similar de la formación de la molécula entre nitrógeno y H, conduce a la fórmula NH_3 y ángulos de 90° para los enlaces H - N - H. La medida del ángulo da un- valor de 106° 45' otra vez se desvía ampliamente de la teoría. Sin embargo, compuestos análogos de otros elementos en el V grupo dan ángulos cercanos al valor teórico de 90° en concordancia con el argumento dado para el H_2S y H_2O

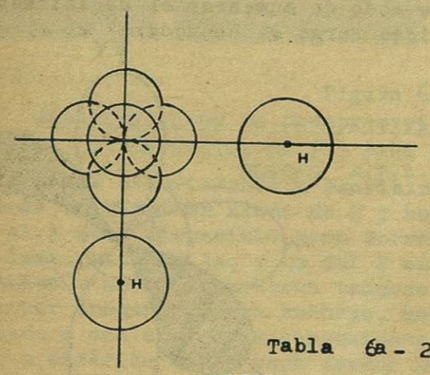


Figura 6a - 6

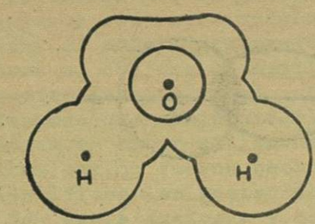
ORBITALES ATOMICOS DEL HIDROGENO Y OXIGENO. EL TERCER ORBITAL p DEL OXIGENO CONTIENE UN PAR DE ELECTRONES Y LA PERPENDICULAR AL PLANO DEL PAPEL SE REPRESENTA POR EL CIRCULO INTERIOR.

Tabla 6a - 2

ANGULOS DE ENLACE

NH_3	106° 45'	AsH_3	91° 35'
PH_3	93° 50'	SbH_3	91° 30'

6-5.- HIBRIDACION



REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE AGUA. SUPERPOSICION DE LOS ORBITALES ATOMICOS PARA DAR DOS ENLACES s - p

Figura 6a-7

Los electrones en el carbono ya se habían descrito por la notación $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ .. Los dos electrones no pareados sugieren que el carbono forma dos enlaces con otros átomos. Uno de los hechos fundamentales de la química, sin embargo, es la abundancia de compuestos de carbono conocidos en los cuales cuatro enlaces, no dos, son los que mantienen la molécula unida. Para explicar esto se supone que la distribución mencionada cambia. Si uno de los electrones $2s^2$ fuese removido de la orbita $2p_z$, cuatro orbitales semi-completos sirven para la formación de enlaces. Esto proporcionaría un enlace s y 3 enlaces p, estando estos últimos en ángulos rectos unos de otros y el enlace s quedaría a - direccional. Este no es el caso; en su lugar un tipo diferente de enlace se forma que es en general más fuerte que un enlace s-s, s-p o p - p. Puesto que este viene de una hibridación de un orbital s y 3 orbitales p, esto se denomina generalmente enlace híbrido s - p^3. Los cuatro enlaces así disponibles están dirigidos a los vértices de un tetraedro regular. Si solamante se muestra un módulo, los orbitales bien podrían representarse por la (fig 6a9). Si el carbono formara un compuesto con H, cuatro enlaces s-sp^3 se obtendrían en el CH_4 y con Cl, cuatro enlaces p-sp^3 en el tetracloruro de carbono CCl_4. La estructura tridimensional es un tetraedro regular en el cual los enlaces forman un ángulo de 109° 28

[No se espera que Ud. acepte la forma de un orbital híbrido sp^3 (fig.6-10a), como lógico o aún como razonable. Nostros sugerimos que la forma de un orbital s era razonable por simple intuición. No es ese el caso de la forma de palanqueta del orbital p, pero lo encontramos útil para dar cuenta de la forma del agua, amoníaco y otrs moléculas sugeridas. La forma del orbital p es el resultado de la función de onda que describe el comportamiento de los electrones p. Le pedimos a Ud. que acepte este resultado de la función de onda como una hipótesis de trabajo — que el orbital p tiene una forma de palanqueta y el orbital híbrido sp^3 la forma mostrada en la fig.6-10a.

Conviene anotar que la forma de un orbital híbrido es - bastante diferente de una palanqueta; el modelo sugiere una razón de por qué la palanqueta no puede superponerse en ambos extremos. Tan pronto como la superposición en un extremo se produce o tiene lugar, el orbital no tiene la forma de una palanqueta y es ahora