

METODOLOGIA

C. O. D.: COMUNICACIONES

DIDACTICAS

Física y Química

Modificación de la teoría de Lewis-Langmuir sobre la regla del Octete propuesta por S. W. Linnett

Por ANDRES LEON MAROTO

(Catedrático del Instituto «Beatriz Galindo», de Madrid)

INTRODUCCION

A CABABA de leer en *Chimie Industrie* (1) una pequeña reseña de un reunión convocada en París, para discutir el tema de tantísimo interés como el de "Vulgarización científica", cuando, hojeando el número de junio último de *Journal of the American Chemical Society*, me llamó la atención el trabajo de S. W. Linnett (2), en el que propone sustituir la teoría de Lewis Langmuir de la regla del Octete, considerada como cuarteto de grupos de dos electrones, por su teoría del doble cuarteto de electrones.

En la reunión sobre vulgarización, antes citada, fijaron claramente la idea de que debe haber dos tipos de vulgarización, una dirigida a público de formación elevada y otra a lectores de nivel inferior. Ambas son igualmente difíciles, pero necesarias.

Estamos viviendo una época en la que los descubrimientos científicos se suceden con tal rapidez, que quien dejase de tener alguna información sobre ellos quedaría, al poco tiempo, imposibilitado de ponerse al corriente de los avances de la Ciencia. Ya nos piden a los Profesores de Química de Escuelas Secundarias (3) dejemos de ocuparnos, en nuestros programas, del proceso histórico de los descubrimientos científicos para que tengamos tiempo de presentar a nuestros alumnos los que ya han sido sancionados por suficiente número de hechos experimentales, y así al hablarles de la teoría atómica debemos ir directamente a explicarles el átomo de Bohr, y al explicarles los ácidos y las bases lo haremos sólo por la teoría de Brönsted. En Gleyston nos pidieron, además, quizás con excesiva insistencia, el que presentásemos a nuestros alumnos, desde su primer contacto con la Química, la estructura de las moléculas de los cuerpos, puesto que de esa estructura derivan sus propiedades. Hoy, en los modelos moleculares hay un enorme interés pedagógico.

(1) Vol. 85, núm. 4, abril 1961, pág. 500.

(2) Laboratorio de Inorgánica, de la Universidad de Oxford.

(3) Reunión de marzo 1960 en Gleyston (Irlanda), organizada por el O. E. C. E. (véase el número 67-69 de esta Revista, año 1960).

El Profesorado debe, pues, estar al corriente de las nuevas teorías para que, cuando llegue el momento de ser aceptadas, no sólo no oponga recelos al cambio, sino que sea un defensor de ellas. Esto requiere una información que no siempre está en condiciones de adquirir personalmente con la lectura de revistas científicas, y de aquí la importancia de que personas con condiciones especiales se dediquen a divulgarlas.

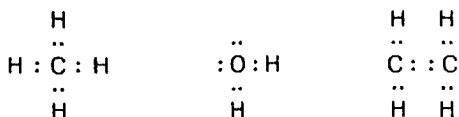
Creo sinceramente que no reúno esas condiciones especiales, pero si con este ensayo consigo se interesen algunos Profesores en estos trabajos de vulgarización, mis esfuerzos al escribir este artículo los daría por bien empleados.

Hay teorías, como la que voy a exponer, que sólo pueden interesar al Profesorado, es decir, que el lenguaje que puede emplearse es el de vulgarización a un público científico elevado.

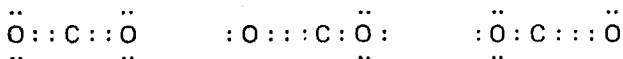
LA NUEVA TEORIA

Lewis y Langmuir (1) establecieron la hipótesis de los *octetes* en la distribución de los electrones de los átomos, señalando al mismo tiempo la importancia de los *electrones pareados*. Sin embargo, esta teoría no pudo explicar la inestabilidad de moléculas como la del óxido nítrico (NO), y Pauli quiso explicarlas con su teoría de *resonancia*.

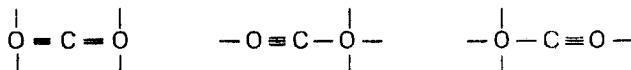
Todas las fórmulas propuestas por Lewis contienen *pares de electrones* (algunas veces ligados, otras sin ligar—iones—), por ejemplo:



Cuando se propuso la teoría de resonancia como parte importante de la teoría de la valencia, se mantuvo el concepto de *par de electrones* y se supuso que podrían darse mejores descripciones de ciertas estructuras electrónicas de las moléculas. Por ejemplo, la molécula del gas carbónico (CO₂) se representó como una mezcla resonante de las siguientes fórmulas:



que también en la teoría electrónica se representaban así:



Linnett cree se ha dado excesiva importancia a la teoría de los *electrones pareados* y sugiere, en su trabajo, sustituirla por la del *doble cuarteto*, con la cual logra una explicación más *amplia*, más *sencilla* y de mayor *éxito*. En esta nueva teoría se encuentra una explicación sencilla y satisfactoria

de la estabilidad de compuestos que no se había podido explicar hasta ahora.

La nueva hipótesis tiene los siguientes fundamentos:

A) Un *octete* de *electrones* se considera como dos agrupaciones de cuatro, una de ellas con un número cuántico de spin $+\frac{1}{2}$, y la otra con número cuántico de spin $-\frac{1}{2}$.

B) Cada grupo de cuatro electrones tiene mayor posibilidad de agruparse en disposición tetraédrica alrededor del núcleo, a causa de los efectos de repulsión electrostática de cargas iguales e iguales spines (correlación de spines).

C) Los electrones del mismo spin que participan en una *unión doble* tienen grandes probabilidades de estar dispuestos cerca de los vértices de dos tetraedros que tengan una arista común. De igual manera una unión triple se puede suponer como la disposición de dos tetraedros que tengan una cara común.

D) Puesto que los electrones se repelen unos a otros si los compuestos tetraédricos alrededor de un núcleo forman una disposición diferente con la consiguiente separación de electrones, la energía de esta nueva disposición será menor que cuando estaban unos más cerca de los otros, pues se reduce la energía de repulsión interatómica.

E) Los dos conjuntos de spines electrónicos tendrán cada uno una configuración regular tetraédrica y cualquier desviación de esta disposición llevará un aumento de energía (caso del NO y otros).

Las anteriores reglas derivan directa y naturalmente de los siguientes conceptos básicos.

a) Puesto que todos los electrones están cargados negativamente, tenderán a mantenerse separados y toda configuración en la que se coloquen a menor distancia tendrá una mayor energía.

b) Los electrones que tienen el mismo spin tienden a mantenerse separados, mientras que los que tienen spines opuestos tienden a juntarse.

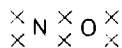
F) La carga formal de un átomo que forma parte de una molécula se calcula suponiendo que cada electrón aislado contribuye con su carga total al átomo al cual está asociado y cada electrón ligado contribuye con la mitad a cada uno de los átomos a los que están ligados.

Veamos algunas explicaciones sencillas:

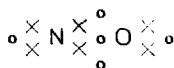
MOLÉCULAS DIATÓMICAS.—La estructura de las moléculas de flúor (F_2), dióxido de nitrógeno (NO_2) e ion cianhídrico (CN^-) pueden ser explicadas satisfactoriamente por las dos teorías, la de los *cuatro pares de Lewis* y la del *doble cuarteto de Linnett*; pero, en cambio, la del óxido nítrico (NO) no puede explicarse por la primera y sí por la segunda. La disposición de los electrones de unión en esta molécula se puede representar de las siguientes maneras:



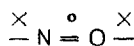
(I)



(II)



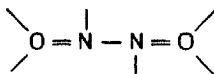
(III)



(IV)

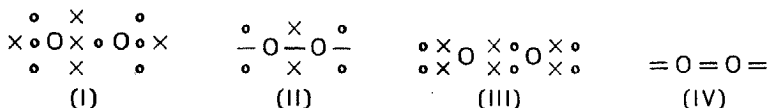
En (I) se representan cinco electrones de una clase de spines (*círculos*), y en (II), los seis de la otra clase (*cruces*). La combinación de estas fórmulas dan las (III) y (IV).

En todas estas representaciones cada átomo tiene un octete o doble cuarteto de electrones. La facilidad con la que el NO se dimeriza para formar la estructura



se debe a que en esta transformación no hay ninguna ganancia neta en el número de uniones. Sin embargo, las uniones en el dímero envuelven dos conjuntos concordantes de electrones de spines opuestos, mientras que en el monómero hay una ganancia de estabilidad porque los electrones de una clase de spines no adoptan la misma configuración espacial que los electrones de otros spines (regla D).

La molécula de oxígeno en la nueva teoría puede adoptar las siguientes estructuras electrónicas:



Las estructuras (I) y (II) son las fundamentales, y la (III) y (IV) corresponden al estado excitado. La razón de que (I) y (II) sean más estables que la (III) y (IV) reside en que en las dos primeras los electrones están más separados que en las otras dos. En la región de unión, los tres electrones de una clase de spin tienden a adoptar un arreglo triangular (la cara común del tetraedro formado por los cuartetos de electrones que hay alrededor de cada átomo es un triángulo (regla C), mientras que los otros electrones tienden a estar en los ejes intermoleculares. La nueva hipótesis explica por qué las configuraciones (I) y (II) son más estables que la (III) y (IV) (regla D).

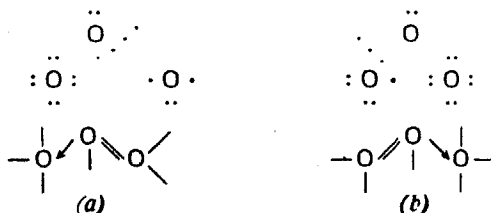
La hipótesis del *doble cuarteto* explica naturalmente el paramagnetismo de la molécula de oxígeno.

La nueva teoría explica por qué el nitrógeno no es paramagnético, pues para que lo fuese, su estructura debería ser la (I), pues tendría que tener seis electrones en la región de unión, pero esta estructura no es posible pues supondría que las cuatro uniones de electrones de una clase de spin deberían estar todos a un lado del núcleo, lo cual significaría una representación muy alejada del modelo tetraédrico que no es posible.



MOLÉCULAS TRIATÓMICAS.—Ejemplo de moléculas triatómicas la tenemos

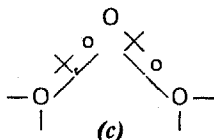
en el ozono. Su estructura se presente, generalmente, como la de un híbrido entre las siguientes:



En ellas los tres átomos de oxígeno están situados en los vértices de un triángulo cuyo ángulo mayor es de 127° y la distancia C-C de 1,26 Å. Es decir, que esa distancia es intermedia entre la que existiría en unión doble 1,21 Å y la sencilla 1,49 Å. Esta longitud 1,26 Å es igual a la que existe entre dos átomos de oxígeno en la molécula de este cuerpo (O_2). Por ello posee electrones no pareados.

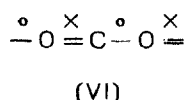
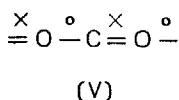
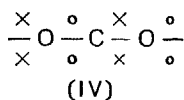
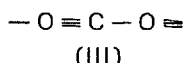
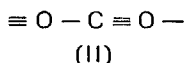
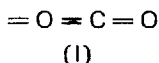
La doble unión en el ozono no es una verdadera unión doble, y por ello posee electrones no pareados. Esto explica el que sea un cuerpo paramagnético.

En la nueva hipótesis la estructura de la molécula del ozono deberá ser la siguiente



puesto que en ella todos los átomos tienen el apropiado doble cuarteto. Las figuras (a) y (b) dan la posibilidad de configuraciones en las que dos electrones estén en una misma unión y cuatro en la otra y viceversa. La configuración (c), por el contrario, da la posibilidad de que haya tres electrones simultáneamente en ambas regiones de unión (es decir, unión intermedia entre la sencilla y la doble).

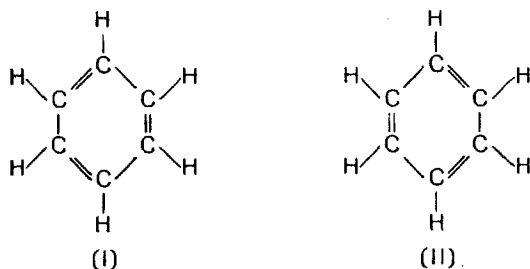
Veamos ahora otro caso, el del *gas carbónico*. Se describe su estructura corrientemente como la de un híbrido resonante entre las configuraciones siguientes:



Teóricamente, la representación (IV) es la que tiene menor energía, pues muestra dos electrones más separados que los otros y, por consiguiente, resulta la más importante del grupo de todas las estructuras resonantes.

La longitud de unión del C y el O en el CO, es de 1,16 Å, mientras que las longitudes de esa unión en el H—COH y en la (CH₃)₂CO son de 1,23 y 1,2, respectivamente. Esto nos indica que la longitud de unión está en estos dos casos afectada por la naturaleza de los otros átomos unidos al carbono.

BENCENO.—Las fórmulas hexagonales de Kekulé, aunque satisfactorias en numerosos puntos de vista, tienen defectos. En primer lugar, la tetravalencia del carbono crea dificultades sobre la forma de estar dispuestas las tres *dobles ligazones*. Fue necesario suponer una oscilación entre las dos disposiciones posibles (I) y (II).



No se supo nunca explicar por qué el benceno no reaccionaba en la forma que era de esperar de una molécula que tuviese tres dobles enlaces. Las dos fórmulas (I) y (II) representan dos configuraciones electrónicas equivalentes, si bien el estado real sea un estado *resonante* entre las dos. Las seis ligazones serán, pues, todas iguales, con una característica intermedia entre la *ligazón sencilla* y la *doble*. Por el método de difracción de electrones se ha medido la distancia entre los átomos de carbono en el benceno, encontrando una distancia de 1,40 Å. La distancia entre dos átomos de C en las parafinas es de 1,54, entre carbonos unidos por doble valencia 1,34 Å y en los unidos por tres (tipo acetileno), 1,20. La distancia, pues, entre los átomos de carbono en el benceno es exactamente la media entre la unión sencilla y la doble.

Este carácter intermedio se ha demostrado también por acciones químicas. Por ejemplo, es más difícil agregar hidrógeno al benceno para convertirlo en ciclohexano que el agregar hidrógeno al etileno. Se pueden agregar seis átomos de cloro al anillo del benceno, pero es esto mucho más difícil que la sustitución del hidrógeno por el cloro en los hidrocarburos parafínicos. En cambio, se ha encontrado que es mucho más fácil sustituir un átomo o grupos de átomos en el anillo bencénico que lo es en las parafinas. Por ejemplo, el benceno reacciona con el ácido nítrico para dar el derivado nitrado más fácilmente (especialmente en presencia de ácido sulfúrico) que las parafinas. En las parafinas, aun cuando se lleve la reacción muy lentamente, se verifica la ruptura de la cadena en fragmentos.

Por todas las anteriores consideraciones se considera la estructura del benceno como la de un híbrido entre las dos estructuras resonantes antes dadas.

Las seis ligazones entre los átomos de carbono son, pues, todas iguales y tienen *características intermedias* entre la *ligazón sencilla y la doble*.

Al mismo tiempo, el estado resonante estabiliza al estado fundamental con relación a cualquiera de las fórmulas (I) y (II). El descenso de energía compensa en parte el carácter no saturado de la ligazón doble, pues las ligazones sencillas tienen un exceso de energía en relación con las dobles (la energía de la ligazón C—C es de 83,0 Kcal., y la de C = C, de 146,4 Kcal.). El valor correcto de la energía de resonancia puede ser deducido difícilmente de datos experimentales, puesto que la energía de una configuración distinta de la de Kekule no es conocida. Sin embargo, como se conoce la energía del ciclo-hexano-trieno, se podrá calcular la energía de una molécula cíclica en la que estén alternando ligazones que correspondan a las del etano y a las del etileno.

Se ha podido encontrar el calor de hidrogenación del benceno para llegar al ciclohexano, pasando por las etapas

Benceno — 1,3 ciclohexadieno — ciclohexeno — ciclohexano

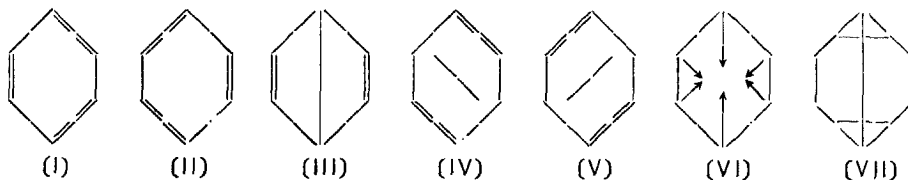
de la manera siguiente: la adición de una molécula de hidrógeno al benceno produce un aumento de energía de 5,6 Kcal., en la segunda etapa se liberan 26,8, y en la tercera, 28,6. La variación total de energía será

$$- 5,6 + 26,8 + 28,6 = 49,8.$$

En la hidrogenación, pues, del benceno a ciclohexano se encuentra un calor de 49,8 Kcal./mol.

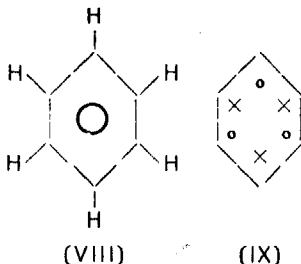
Si se calcula el calor de hidrogenación, resulta de 85,8 Kcal./mol., por tanto, nos encontramos con que es $85,8 - 49,8 = 36,0$ Kcal. más bajo que lo que se podría esperar de un cuerpo que tuviese tres ligazones dobles normales. El benceno es, pues, aproximadamente, 36 Kcal. más estable que lo que podría esperarse del ciclohexanotrieno. La *energía de resonancia* es, pues, de 36 Kcal./mol.

Ahora bien, si se ensaya la construcción de todas las configuraciones posibles dadas por Lewis-Langmuir (no polares) para el benceno, con ligazones dobles, veremos hay más de las dos estudiadas antes: son las tres de Dewar marcadas con los números (III), (IV) y (V), además de la centrada (VI) y de la prismática (VII), pero se puede demostrar que es posible considerarlas como superposiciones de las cinco anteriores.



En las configuraciones *Dewar* la línea que une los átomos en posición para (unión larga) indica un par de electrones de spines opuestos. Una distancia doble de la ligazón normal representa una energía de ligazón más débil. La energía de las configuraciones Dewar es de 42 Kcal. más alta que la de Kekulé (cantidad que corresponde a la diferencia entre una *ligazón doble y una sencilla*).

Para representar simbólicamente el carácter intermedio de la unión de los átomos de carbono, se usa ahora frecuentemente la fórmula (VIII).



En la hipótesis del *doble cuarteto* se asigna al benceno la fórmula (IX). En ella cada átomo de carbono tiene a su alrededor cuatro electrones (esto es, un *doble cuarteto*). En esta fórmula los seis electrones del sexteto aromático están en orbitales de unión y, por consiguiente, la fórmula (IX) corresponde a un contenido de energía menor que la de las estructuras de Kekulé, pues en ella se reduce la interacción repulsiva. Esta fórmula es más satisfactoria que la de un *híbrido* entre las dos resonantes (I) y (II).

CONCLUSIONES.—S. W. Linnett propone que el *octete* de Lewis-Langmuir se mire como un *doble cuarteto* más bien que como *cuatro pares de electrones*. Las consecuencias de esta hipótesis, estudiadas por su autor cuantitativamente en un gran número de ejemplos con resultados satisfactorias (algunos de ellos se enumeran en este trabajo) han demostrado que la hipótesis es capaz de una más amplia y útil aplicación en muchos casos. S. W. Linnett anuncia, además, la próxima publicación de un trabajo en el que algunos casos estudiados en su primera publicación y otros muchos más los examinará con más detalle haciendo uso de la mecánica cuántica.

MOMENTO ACTUAL DE LA EDUCACION Y DE LA ENSEÑANZA EN EL MUNDO

Panorama completo y documental vivo de la Educación y la Enseñanza en el mundo, con las nuevas reformas y planes docentes, estudiados por figuras relevantes de la Pedagogía internacional.

EDICIONES DE LA REVISTA «ENSEÑANZA MEDIA»