

Editores
Francisco Javier García Alonso
Manuel Alejandro Presa Soto

HOMENAJE AL PROFESOR
GABINO A. CARRIEDO ULE



Universidad de Oviedo

2023

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES

Editores
Francisco Javier García Alonso
Manuel Alejandro Presa Soto

HOMENAJE A
GABINO A. CARRIEDO ULE



Universidad de Oviedo

2023



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

García Alonso, F. J.; Presa Soto, M. A., (coords). (2023). *Homenaje a Gabino A. Carriedo Ule*
Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2023 Universidad de Oviedo

© Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

servipub@uniovi.es

www.publicaciones.uniovi.es

ISBN: 978-84-18482-73-1

DL AS 441-2023



Gabino A. Carriedo Ule

Sumario

Prólogo	11
Parte 1. Contribuciones de colaboradores, colegas y compañeros de Gabino A. Carriedo Ule	13
<i>Amigo y compañero (Francisco Javier García Alonso)</i>	15
<i>Gabino Carriedo: un maestro de químicos (Marta E. González Mosquera)</i>	23
<i>Gabino Carriedo. Una semblanza (Carlos Díaz Valenzuela)</i>	26
<i>25 años junto al Dr. Gabino Carriedo (M. Luisa Valenzuela Valdés)</i>	29
<i>Gabino Carriedo. Un referente en la enseñanza de la Química (José M. Fernández Colinas)</i>	31
<i>En homenaje al profesor Gabino Carriedo (José M. Costa Fernández)</i>	36
<i>Gabino Carriedo: el Colegio y la Asociación de Químicos (Miguel Ferrero Fuertes)</i> ..	39
<i>Una carrera académica «a hombros» de Gabino (M. Alejandro Presa Soto)</i>	41
Parte 2. Capítulos y extractos de los libros publicados por Gabino A. Carriedo Ule	49
<i>Prólogo</i>	51
<i>Introducción</i>	55
<i>Estructura de los compuestos inorgánicos</i>	59
<i>Aspectos experimentales del enlace químico. La naturaleza del enlace químico y la valencia de los átomos</i>	87
<i>Conceptos básicos sobre estructura atómica (resumen)</i>	93
<i>El enlace en las moléculas</i>	111
Parte 3. Explicaciones efectivas de los conceptos químicos fundamentales	159
<i>Reacciones redox (I). Ajuste en medio básico</i>	161
<i>Reacciones redox (II). Sentido de las reacciones. No todas son pilas</i>	165
<i>Reacciones redox (III). Reacciones redox y de transferencia de electrones</i>	171
<i>Reacciones redox (IV). El paso de la ecuación iónica a la completa</i>	175
<i>La hidrólisis de las sales. El papel de los cationes</i>	179
<i>El cambio de energía libre y el equilibrio químico</i>	185
<i>Los símbolos de la tabla periódica. ¿Átomos o elementos libres?</i>	189
<i>Valencias y estados de oxidación. Qué son y cómo se utilizan</i>	193
<i>La doble flecha del equilibrio. ¿Cuándo utilizarla?</i>	199
<i>Sobre el método (no fenómeno) de la resonancia</i>	203
<i>Enseñanza del enlace químico. Primero la estructura. ¿Molecular o no-molecular?</i> ..	207
<i>Configuración electrónica solo con la mecánica cuántica</i>	211
<i>Polímeros. Una introducción sencilla</i>	217
<i>¿Qué son los óxidos llamados anfóteros?</i>	223
Anexo 1. Curriculum Vitae de Gabino A. Carriedo Ule	229

Prólogo

Cuando el profesor Carriedo nos comunicó, hace ya algún tiempo, su intención de jubilarse nos pusimos a pensar de qué manera podríamos hacerle un homenaje de despedida. La tarea no parecía fácil dada la reticencia de Gabino a este tipo de eventos. Tras algunos titubeos, llegamos al acuerdo de publicar un libro que recogiera sus principales aportaciones a la enseñanza de la Química Inorgánica y algunos testimonios que dieran a conocer los principales rasgos de su larga actividad profesional.

El Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo viene editando este tipo de libros con cierta regularidad, por lo que el proyecto era factible.

La obra consta de tres partes, en la primera se incluye las «Contribuciones de colaboradores, colegas y compañeros de Gabino A. Carriedo Ule», la segunda incorpora varios «Capítulos y extractos de los libros publicados por Gabino A. Carriedo Ule» y, finalmente, la tercera es una reimpresión de artículos monográficos sobre temas claves en la enseñanza de la Química editados por el Colegio Oficial de Químicos de Asturias y León y la Asociación de Químicos del Principado de Asturias.

Las personas invitadas a participar han tenido un contacto más o menos estrecho con el Dr. Carriedo y han sido elegidas, tras algún debate interno, en función de la complementariedad de sus puntos de vista, de forma que hubiera el menor de los solapamientos posibles en sus aportaciones.

Muchas gracias a todas ellas, a las editoriales Síntesis y Paraninfo por permitir la inclusión de varios textos extraídos de sus libros publicados y al Colegio Oficial de Químicos de Asturias y León y la Asociación de Químicos del Principado de Asturias. Finalmente, agradecer a la Universidad de Oviedo que, a través de su Servicio de Publicaciones, ha hecho posible la publicación de este libro.

Francisco Javier García Alonso
y **Manuel Alejandro Presa Soto**, editores.

Parte 1

**Contribuciones de colaboradores,
colegas y compañeros de Gabino A. Carriedo Ule**

Amigo y Compañero

*Francisco Javier García Alonso
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Oviedo*

Conocí a Gabino A. Carriedo (Palencia, diciembre de 1952) cuando empecé a realizar mi tesis de licenciatura (tesina) en el Departamento de Química Inorgánica de Valladolid bajo la dirección del Dr. Joan Ribas Bernat, profesor adjunto del Departamento, que también dirigía su investigación.

En el curso 1977/1978 empezamos a trabajar con el profesor Víctor Riera González, (véase figura 1) el nuevo catedrático de Química Inorgánica que sustituía a D. Maximiliano Gutiérrez de Celis y Hervás, recientemente jubilado.



Figura 1. De izquierda a derecha Gabino Carriedo, D. Víctor, el autor.

Don Víctor traía ideas nuevas y revolucionó las estancadas aguas del Departamento. Su especialidad eran los carbonilos de manganeso, compuestos organo-

metálicos de los que no sabíamos gran cosa. Dados los medios del Departamento, los carbonilos era un campo de trabajo bastante adecuado. Con un sencillo espectrofotómetro de infrarrojo, que tardó todavía un tiempo en llegar, se podía saber casi todo de ellos: la pureza del compuesto de partida, la duración de las reacciones y la estereoquímica del producto obtenido. Aun así, hubo que «colonizar» los laboratorios de investigación, uno después de otro, instalando, entre otras cosas, tubos de plástico para llevar el nitrógeno a los matraces. Todo era un poco rudimentario pero eficaz. Por ejemplo, el motor del agitador del reactor donde se obtenía el compuesto de partida era el de una máquina de coser comprada en la ciudad y el pedal que regulaba la velocidad de giro se controlaba con una pinza de laboratorio. En aquel contexto de precariedad, Gabino empezó en seguida a publicar artículos en el *Journal of Organometallic Chemistry* (véase figura 2) e incluso en 1981 un artículo en el *Dalton Transactions*, de la RSC.

371

Journal of Organometallic Chemistry, 205 (1981) 371–379
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CATIONIC CARBONYL COMPLEXES OF MANGANESE(I) WITH DIPHOSPHINES

G.A. CARRIEDO and V. RIERA *

Department of Inorganic Chemistry, University of Valladolid, Valladolid (Spain)

(Received July 21st, 1980)

Summary

The bromo-carbonyls *fac*-BrMn(CO)₃(diphos)(diphos = Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ for *n* = 1(dpm), 2(dpe), 3(dpp) and 4(dbp)) react with AgClO₄ in dichloromethane solution to give the neutral *fac*-O₃ClOMn(CO)₃(diphos). The reaction of the latter complexes at room temperature with a variety of ligands L = phosphines (PR₃), phosphites P(OR)₃, pyridine (Py), acetonitrile (MeCN), tetrahydrothiophene (THT) or acetone (Me₂CO) leads to the cationic species *fac*-[Mn(CO)₃(diphos)L]ClO₄ (or to the [Mn(CO)₄(diphos)]ClO₄, when L = CO). When L is a phosphorus ligand, the cationic *fac*-tricarbonyls isomerize upon heating to the *mer* isomers, which could only be isolated by this method for diphos = dpm, the reaction being accompanied by decomposition in the other cases. UV irradiation of the *mer*-[Mn(CO)₃(diphos)L]ClO₄ in the presence of a large excess of L gives the corresponding *trans*-[Mn(CO)₂(diphos)L₂]ClO₄.

Introduction

Since the Abel and Tyfield review [1], many simple ways for synthesizing cationic carbonyl complexes have been developed. Among these, replacement of certain ligands, such as MeCN [2–4], Me₂CO [5] or H₂O [6] have received some attention, and recently the neutral complexes O₃ClOMn(CO)₃ [5], *fac*-O₃ClOMn(CO)₃(chel) (chel = bipy or phen) [7], and O₃ClOMn(CO)₃L₂ (L = PPh₃, P(OPh)₃, 1/2 bipy) [8] have been used as precursors of cationic manganese carbonyls, the perchlorate group being replaced by neutral ligands under mild conditions. The *fac*-[Mn(CO)₃(chel)L]ClO₄ (chel = bipy or phen) complexes obtained from *fac*-O₃ClOMn(CO)₃(chel) undergo replacement of CO by other ligands in boiling acetone or ethanol leading to *cis-trans*-[Mn(CO)₂(chel)L₂]ClO₄ [7], which reacts with L = P(OR)₃ under UV irradiation to give *mer*-[Mn(CO)(chel)L₃]ClO₄ [9]. It is likely that these reactions are favoured by

0022-328X/81/0000-0000/\$02.50, © 1981, Elsevier Sequoia S.A.

Figura 2. Primera página de la primera publicación en *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 371-379.

El grupo de D. Víctor en Valladolid incluía, además, a la Dra. M.^a Pilar Gamasa Bandrés, venida con él desde Zaragoza, y a varios jóvenes entusiastas, entre otros, los ahora profesores Daniel Miguel San José, Jesús Ángel Miguel García, Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Francisco Javier Ruiz Pastor, Fernando Villafañe González y Marilín Vivanco Fernández. Los dos primeros fueron colaboradores del profesor Carriedo. Con todos ellos y alguno más se organizaban de tarde en tarde las «fiestas de confraternización» a base de queso, chorizo que traía y partía el encantador Sr. Jesús, nuestro bedel, y todo ello regado con buen vino local. De vez en cuando, en cambio, tocaban los no tan agradables «zafarranchos de limpieza» en los laboratorios.

Una vez obtenido el título de doctor en Ciencias Químicas (1980) Gabino consiguió en 1982 una beca para ir a trabajar con el profesor Stone en Bristol donde permaneció hasta 1984. Fue un periodo muy productivo. No solo publicó 10 artículos, sino que aprendió a manejar e interpretar la voltametría cíclica en la que se había especializado Neil G. Connelly, que estaba en la misma School of Chemistry. También se «contagió» con el modo de trabajar británico, un profesor con su tema y sus estudiantes, alejado del modelo piramidal típico de la España de entonces, catedrático con adjuntos y ayudantes codirigiendo muchos alumnos, investigando muchos temas. Finalmente, adquirió un inglés casi sin acento que ha mantenido desde entonces.

De vuelta a España, y por oposición, obtuvo una plaza de profesor adjunto en la Universidad de Oviedo, a donde se había trasladado D. Víctor. Las oposiciones por aquel entonces eran muy rigurosas; de carácter nacional, incluían muchos ejercicios, entre otros, una práctica de laboratorio. Con el profesor Riera se fueron sus doctorandos M.A. Ruiz Álvarez, F.J. Ruiz Pastor y pronto me incorporé yo mismo. Dado que allí ya estaban los profesores José Gimeno Heredia (agregado y, en seguida, catedrático), M.^a Pilar Gamasa Bandrés y Ricardo Obeso Rosete (ya adjunto) con su discípula Adela Anillo Abril, la investigación en química organometálica se hizo mayoritaria en el Departamento, especialmente cuando se unieron algunos profesores ayudantes (Esther García Díaz, María Ángeles Villa García, Josefina Diez Viñuela, Bernardo Parra Soto y María Luz Rodríguez Martínez); los dos últimos colaboraron por un tiempo con el profesor Carriedo.

En este nuevo entorno y, sin dejar otros caminos que eran continuación de trabajos previos llevados a cabo en Valladolid o Bristol, Gabino optó por centrarse en un área de investigación propia, sintetizando compuestos binucleares de manganeso con puentes ciano y tiocianato, capaces de seguir complejos procesos de oxidación/isomerización, procesos racionalmente pensados y fácilmente detectables, gracias al conocimiento acumulado con los complejos mononucleares preparados por él en Valladolid y lo recientemente aprendido en Bristol en el campo de la electroquímica. Esta línea de trabajo, que dio lugar a las tesis doctorales de Carmen Crespo Pinilla y Gema Sánchez Villa, llamó la atención al chileno Carlos Díaz Valenzuela, que se unió al grupo de Gabino al final de los años ochenta. Esa independencia investigadora le permitió, además, obtener una plaza de catedrático en Oviedo, en 1989.

Por aquella época, muchos fines de semana salían a pescar D. Víctor, el profesor Gimeno, Gabino y, a veces, Daniel Miguel San José y Javier Cabeza de Marco

(llegado a Oviedo en 1987). Varios de los integrantes del grupo esperábamos impacientes la narración cuidadosamente elaborada por Gabino que daba cuenta los lunes por la mañana de los lances del fin de semana. En ella había perros que ladraban, toros que embestían, zarzas en los que se enredaban los anzuelos, remojones en el agua y, sí, también alguna trucha.

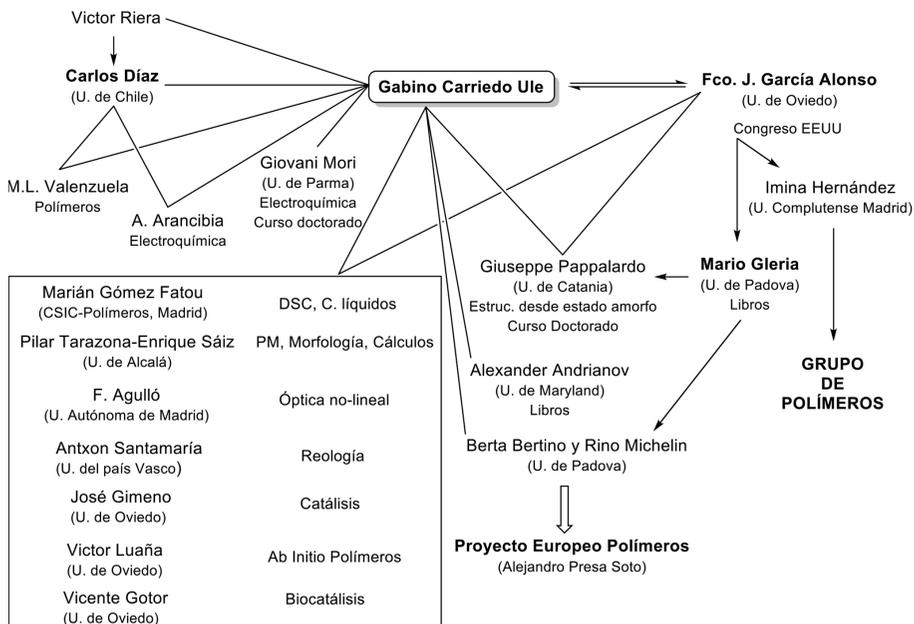
En 1989 se inauguraron las nuevas instalaciones de la Facultad de Química, en el campus de «El Cristo». Situadas al lado de la Facultad de Medicina, incluían un búnker y una planta piloto. Supusieron un notable cambio a mejor, con más espacio para despachos y laboratorios, más vitrinas y, pronto, con nuevos equipos, especialmente de RMN.

Con el tiempo, Gabino decidió empezar a trabajar en la síntesis de polifosfazenos, área en la que investigaba muy poca gente en todo el mundo. Se alejaba así tanto de la Química Organometálica como la del Estado Sólido, ambas bien representadas en Oviedo. En el curso 1990/91, decidí incorporarme al nuevo proyecto.

Bajo su dirección, el primer éxito del grupo fue la preparación de los primeros poliespirofosfazenos, con un grupo 2,2'-bifenoxido unido al fósforo de la cadena principal cerrando un ciclo de siete miembros (*Macromolecules* 1996, 29, 5320-5325) seguida poco después por la preparación de poliespirofosfazenos quirales por reacción del polidiclorofosfazeno con 2,2'-binaftoles enantioméricamente puros (*Macromolecules*, 1998, 31, 3189-3196). Durante el tiempo que duró nuestra colaboración (hasta 2008) se generaron 51 artículos, cuatro patentes, dos capítulos en sendos libros («High Molecular Weight Polyspirophosphazenes» en *Phosphazenes: a worldwide insight*. ISBN: 1-59033-423-X. y «Chiral Inorganic Polymers» en *Inorganic Polymers*. ISBN: 1-60021-656-0) y codirigimos 5 tesis doctorales [Paloma Gómez Elipe (1994), Pedro A. González González, (1998), José Luis García Álvarez (2002), José Ignacio Fidalgo Martínez (2002) y Alejandro Presa Soto (2005)].

Además de los citados doctores pasaron por el grupo, entre otros, Lucía Fernández Catuxo, y los chilenos Carlos Díaz, (el mismo que había colaborado previamente con Gabino en los compuestos binucleares de manganeso), su colega Nicolás Yutronic y su alumna María Luisa Valenzuela. La colaboración con Chile se prolongó en el tiempo y eso propició la estancia del profesor Carriedo en la Universidad de Chile y en la Universidad Andrés Bello (ambas en Santiago de Chile).

De hecho, Gabino siempre ha estado abierto a la investigación multidisciplinaria y muchos trabajos se hicieron en colaboración tanto con grupos nacionales como extranjeros (véase esquema 1)



Esquema 1. Cuadro de las colaboraciones de Gabino.

Durante ese periodo, se estableció una colaboración con REPSOL para la datación de filmes agrícolas, lo que permitió contactar con personal de la industria y ayudarles a resolver ese problema «real», financiar la investigación de José Luis García Álvarez y, finalmente, a conseguir un sexenio de Transferencia de conocimiento e innovación en 2020

Una de las facetas más importantes de la actividad universitaria de Gabino ha sido la docencia. En 1994 el Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo editó su primer libro Introducción a la Química de los Elementos Representativos (véase figura 3)

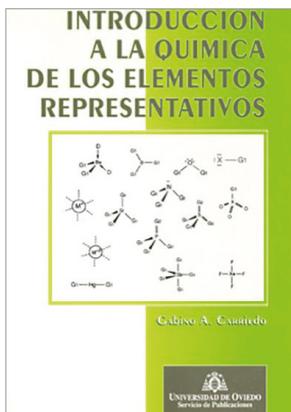


Figura 3. Cubierta del primer libro del profesor Carriedo.

En él Gabino empezó a sistematizar la enseñanza de la Química Inorgánica y, hasta donde fue posible, hacerla semejante a la enseñanza de la Química Orgánica, sin duda, por influencia del profesor D. Ángel Alberola Figueroa, catedrático de Química Orgánica de Universidad de Valladolid, a quien el profesor Carriedo admiraba mucho (véase figura 4).

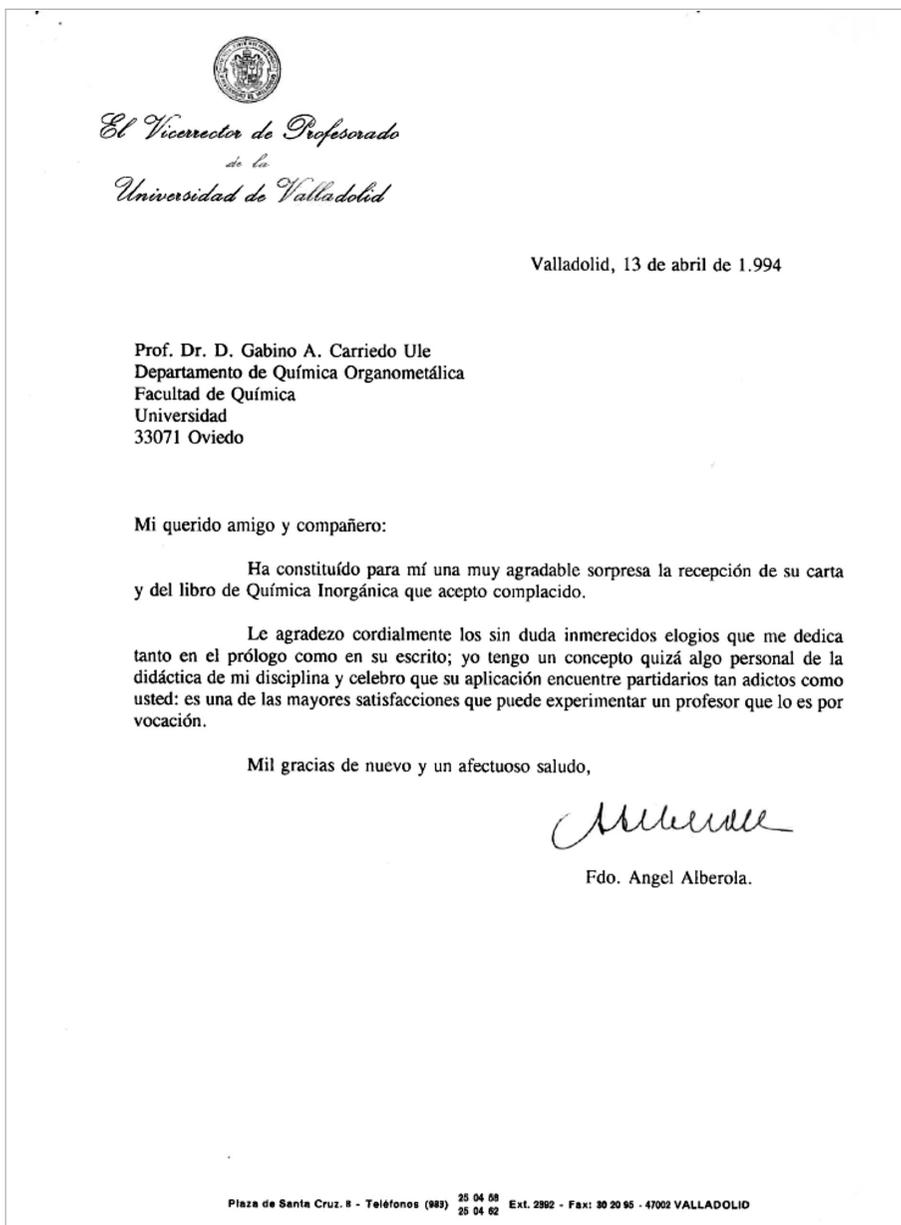


Figura 4. Carta del profesor Alberola agradeciendo al profesor Carriedo el envío de una copia de su primer libro, editado en 1994.

A mi modo de ver, el esfuerzo mereció la pena porque los alumnos eran capaces de aprender mucha Química de los Elementos Representativos sin demasiado esfuerzo y correlativamente los profesores enseñábamos la asignatura de manera mucho más sencilla.

La Química Inorgánica se ocupa de todos los elementos y sus compuestos menos los compuestos que el carbono forma consigo mismo y con el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, el azufre y el fósforo, de los que se ocupa la Química Orgánica. Como la variedad de enlaces, estructuras y tipos de reacciones incluidos bajo el marco genérico de Química Inorgánica es enorme, cualquier sistematización es bienvenida. De siempre, la tabla periódica ha sido de gran ayuda y algunas sistematizaciones parciales se habían venido usando con gran provecho. Las novedades más importantes que introduce Gabino en su primer libro son básicamente dos, la aproximación que hace al concepto de estructura y el aplicar sistemáticamente el concepto de valencia a los elementos representativos y a sus compuestos. Como él mismo dice en la introducción del texto, no toda la Química Inorgánica, especialmente la de los elementos de transición, es susceptible de ese mismo tratamiento.¹

También «imitó» al profesor Alberola en la forma de dar las clases y por un motivo, hasta cierto punto, similar. D. Ángel era claramente tartamudo y hacía todo lo posible para que los alumnos entendieran a la primera lo que él explicaba, para lo cual, no solo es necesario saber mucha química y ser inteligente, sino preparar cuidadosamente las clases. Gabino no es tartamudo en absoluto, sino que tiende a hablar muy deprisa y, aunque siempre ha contestado sin problemas cuando le han preguntado en público, un cierto temor a que no le entendieran bien, además del evidente estímulo de tan excelente maestro, le indujeron a preparar muy concienzudamente las clases. Alguna vez contó que tenía una pizarra en casa, con la ayuda de la cual ensayaba, punto por punto, la clase que iba a dar el día siguiente. Además, tanto el profesor Alberola como Gabino dibujan muy bien.

La actividad docente del profesor Carriedo no se ha limitado al ámbito académico tradicional, sino que se ha implicado en el Programa Universitario para Mayores de la Universidad de Oviedo (PUMUO) y en la enseñanza de bachillerato, asuntos sobre los que escriben otros colaboradores en este libro.

En otro orden de cosas, la vida en la Facultad de Química no puede ser entendida sin las charlas «del café a media mañana». La composición de nuestro pequeño grupo fue variando con el paso de los años, pero los más asiduos acabamos siendo Marilín Vivanco, Inés Antuña, Gabino y yo mismo. Cuando no hablábamos de política el ambiente era relajado y nos solíamos reír mucho con las anécdotas de Gabino y su forma de contarlas. Muy frecuentemente, sin embargo, acabábamos discutiendo de política y el nivel de voz subía perceptiblemente. No recuerdo que la cosa fuera nunca a mayores, pero la corrección personal se mezclaba

¹ Con el tiempo, Gabino ha ido escribiendo muchos otros libros sobre la enseñanza de la Química, siempre con el mismo propósito: facilitar el aprendizaje del alumno e, indirectamente, la labor docente del profesor.

Finalmente, y en colaboración con el profesor Pascual Lahuerta de la Universidad de Valencia, ha puesto a punto una página web, <https://www.uv.es/quimicajmol/mecanismos/index.html>, mostrando los mecanismos más comunes de las reacciones inorgánicas (última visita el 6 de septiembre de 2022).

con una gran vehemencia, muy a la usanza española.

Cuando decidí iniciar mi propia línea de investigación y nos separamos amistosamente en 2008 Gabino estuvo un tiempo «solo» en el laboratorio, pero enseñado vino Alejandro Presa de Bristol (2010) y el grupo de polifosfazenos tomó nuevo impulso con muy buenos resultados, tal como comenta el propio Alejandro en otro capítulo de este libro. Desde entonces hemos seguido manteniendo largas conversaciones con cierta regularidad sobre todo lo divino y lo humano, sazonadas, eso sí, con ese gracejo que siempre ha caracterizado a Gabino.

El profesor Carriedo, en definitiva, es una persona enamorada de la química con la que se entusiasmó muy pronto, probablemente desde que le regalaron, cuando estudiaba el bachillerato, un juego de Cheminova, aunque, por lo que él cuenta de los experimentos que hacía en casa, es posible que sus padres acabaran arrepintiéndose. Pero la química nunca ha sido su único horizonte vital. Gabino es (o ha sido) hábil jugador de tenis, ajedrecista más que discreto (en línea con sus primos de León), ocasional pianista, astrónomo aficionado, pintor más que notable, adicto a las series y libros de historia, asiduo lector de poesía, quizás influenciado por su tío poeta Gabino Alejandro Carriedo (Palencia, 1923-San Sebastián de los Reyes, 1981), etc.

Gabino siempre ha sido para mí lo que escribió en una de sus dedicatorias, un amigo y compañero.

Gabino Carriedo: un maestro de químicos

*Marta Elena González Mosquera
Catedrática de Química Inorgánica
Universidad de Alcalá*

Gabino fue mi profesor de Química Inorgánica de segundo de carrera. Hace algún tiempo, cuando aún cursábamos licenciaturas en lugar de grados. Creo que era de los primeros años en los que Gabino impartía la asignatura de Química Inorgánica de segundo. Tradicionalmente, se consideraba una materia un tanto aburrida porque implicaba conocer muchos datos de la química de todos los elementos. Los compañeros de años anteriores, siempre animando, nos decían que había que aprenderse de memoria un libro increíblemente gordo, se podía escoger entre el Cotton o el Greenwood, de aquello que se denomina la Química Inorgánica Descriptiva. Así que comenzamos el curso pensando que sería una asignatura un tanto árida. Sin embargo, Gabino conseguía hacer que una materia tan poco popular resultara extraordinariamente interesante y atractiva. De repente ya no había que aprender de memoria una montaña de datos, sino descubrir que los distintos elementos eran precisamente interesantes porque eran únicos y singulares. Además, nos mostró cómo se podía racionalizar el comportamiento de los elementos y buscar tendencias.

Pero antes de entrar en la Química Descriptiva, en el comienzo de la asignatura nos presentó los conceptos básicos de la Química Inorgánica de un modo particularmente sencillo y estructurado. El entusiasmo con que nos exponía los distintos conceptos era único. Aún recuerdo cuando nos explicaba los ejes de simetría ¡incluyendo rotaciones sobre sí mismo! Afortunadamente, solo nos ilustró de este modo la rotación a lo largo del eje vertical. Posteriormente nos mostró una Química Inorgánica Descriptiva que lejos de ser una materia tediosa era completamente fascinante, llena de tendencias y de singularidades, precisamente porque se ocupa de todos los elementos de la tabla periódica.

Además, coincidió que ese año no pudimos hacer el laboratorio de Prácticas de Química Inorgánica porque nos habíamos cambiado de edificio, a la Facultad nueva en el Cristo, y los laboratorios no pudieron estar equipados a tiempo. Sin embargo, nos dieron la oportunidad de hacer prácticas durante el verano para optimizar las que se harían el año siguiente. Eran mucho más cortas que las que hubiésemos hecho en condiciones normales, pero sin duda fueron mucho mejores. En ese laboratorio aprendimos a observar y cuestionarnos lo que estaba pasando. Aprendimos que no siempre salen los experimentos como estaban planeados, y que para que funcionen las prácticas de laboratorio hay que optimizarlas con detalle. Así se logran preparar experiencias que se pueden hacer en un laboratorio de prácticas donde hay alumnos con más habilidades y con menos, con más conocimiento y con menos, con más interés y con menos. Sobre todo, me acuerdo de la práctica de obtención del tetracloruro de estaño. De cómo diseñamos el montaje con frascos lavadores para evitar que entrara agua al matraz de reacción y que no se liberara cloro al laboratorio.

Esa manera de enseñar hizo que varios de nosotros decidiéramos estudiar la especialidad de Química Inorgánica. Aunque la escogimos más alumnos que en años anteriores, aun éramos pocos, así que pudimos disfrutar de una enseñanza de calidad y, de hecho, las prácticas del último curso se agrupaban para hacer una especie de trabajo fin de grado. Yo realice estas prácticas en el grupo de Gabino y Paco. Ahí ya definitivamente se consolidó mi interés por la investigación y claramente definió mi futuro. Recuerdo que un día Gabino nos explicó el camino de la carrera académica que, en ese momento, y gracias a la Ley de Ciencia promovida en los años ochenta, estaba bastante definido. El horizonte implicaba dedicarse a la investigación una serie de años, primero la tesis cuatro años, luego dos años de postdoc en el extranjero para posteriormente reincorporarse con un contrato temporal y luego ya se vería, porque todo dependía de que convocaran plazas de profesor titular. Hasta entonces la gran mayoría de los profesores de nuestro departamento habían seguido ese camino. ¡A mí me pareció fantástico! Ver la posibilidad de finalmente poder ser profesora de Universidad me parecía una perspectiva fascinante. Realizar la tesis y una estancia postdoctoral también me resultaba un proyecto muy atractivo. Ciertamente, al final del postdoc se abría un periodo de incertidumbre, pero el posible beneficio merecía sin duda el riesgo.

Afortunadamente, pude seguir el camino que nos había descrito un día Gabino y tras realizar mi tesis en la Universidad de Oviedo, gracias a la oportunidad que me ofertaron los profesores Javier Ruiz y Víctor Riera, y llevar a cabo estancias posdoctorales en el Reino Unido y Alemania, finalmente conseguir mi plaza de profesora titular en la Universidad de Alcalá. Pero antes de dejar la Universidad de Oviedo tenía que impartir la asignatura de tercero Elementos de Transición. Realmente, me daba un poco de vértigo pensar en dar esa asignatura, una de las «gordas». Así que, quién mejor que Gabino para pedirle consejo de cómo preparar las clases porque su estilo docente es particularmente claro y estructurado, de hecho, lo recuerdo como el mejor profesor que he tenido. Los consejos que me dio han sido muy útiles a lo largo de mi vida académica, no solo en el modo de preparar una clase sino también en cómo organizar la información que

se va a plasmar en el encerado, que sigo pensando que es la herramienta más útil para ilustrar las explicaciones.

Así que he de decir que tanto mi interés por la Química Inorgánica como por la investigación fue debido en gran medida a que tuve a Gabino de profesor en segundo. No siempre somos conscientes en docencia hasta qué punto podemos influir en las decisiones de nuestros alumnos. Por ello, quiero dar las gracias a Gabino por haber conseguido que pensáramos que la Química Inorgánica es una asignatura fascinante donde todavía hay mucho por hacer y estudiar. Por presentar esta disciplina de la Química de un modo tan claro y sencillo que resultaba fácil de entender y aprender. Además, este conocimiento ha podido llegar no solo a sus alumnos directos sino a muchos más gracias a los libros que ha escrito. Sin duda creo que seremos muchos los que pensamos así, por ello podemos considerar a Gabino como un maestro de químicas y químicos Inorgánicos.



Figura 1. Gabino dibujando el montaje de una práctica.

Gabino Carriedo: una semblanza

*Carlos Díaz Valenzuela
Profesor titular de Química
Universidad de Chile*

Mi primer recuerdo de Gabino, proviene justamente de cuando me recibió en el aeropuerto de Asturias en octubre del año 1989, junto al profesor Riera, a mi llegada a realizar una estancia posdoctoral. Era mi primera vez en España y yo desconocía en ese momento, a quienes serían mis tutores en mi estancia posdoctoral. Ellos, por supuesto tampoco me conocían y Gabino portaba un letrero en el cual había dibujado la estructura del ciclopentadienilo y mi nombre. Por supuesto yo iba a realizar una estancia en aquel entonces al departamento de Química Organometálica de la Universidad de Oviedo. Desde ese encuentro debo decir que el profesor Gabino Carriedo ha sido uno de los formadores más importantes en mi vida académica. Después también un colega y un amigo. Durante mi estancia postdoctoral me correspondió trabajar en temas de Química Organometálica su área de investigación en ese tiempo. Sin embargo, él ya estaba planeando cambiar de línea hacia los materiales poliméricos. De él aprendí como se debía hacer ese cambio: seguir trabajando por un tiempo en la temática antigua, mientras se comienza los primeros experimentos en la nueva temática. Así no se produce un vacío en la productividad. También me vi gratamente impresionado por su entusiasmo en la investigación y su alegría y euforia cuando aparecían nuevos «descubrimientos». Cuando se veía la posibilidad de un resultado que podría ser asombroso me decía riendo «saldremos en el Telediario». Durante mi estancia posdoctoral también me correspondió compartir algunos gratos momentos en algún café o bar de Oviedo (véase figura 1). También cómo olvidar esos momentos de un paréntesis en el trabajo, a media mañana, bajando al bar de la facultad a beber un café y, quizás, comer alguno de esos ricos pinchos.



Figura 1. En algún instante de mi estancia postdoctoral en Oviedo.

Después de concluir mi estancia postdoctoral en septiembre de 1990, comenzamos una fructífera colaboración, que duró hasta hace algunos años. Esta se realizó a través de varios proyectos de colaboración Conicyt-CSIC y también siendo Gabino colaborador internacional de varios de mis Proyecto Fondecyt. Esto nos permitió seguir en contacto ya sea en Chile (véase Figura 2) o en Oviedo. Durante estos encuentros conocí el lado más humano de Gabino y pude descubrir su pasión por algunos pasatiempos como la pintura, la astronomía, la música (piano) y la poesía. Esta última la practicaba mucho en sus estancias en Chile, donde se recluía en su habitación con su pluma, tinta china y un buen vino tinto chileno que tanto le gusta. En ellos ponía mucha pasión y estudio. También en sus venidas a Chile conoció lugares muy pintorescos como el café El barón Rojo que en más de una oportunidad le produjo un sonrojo. También en el restaurante El hoyo en donde disfrutamos de una típica comida chilena (véase Figura 2). Por otro lado, en mis estancias en Oviedo cómo olvidar esas reuniones en alguna sucursal de La Flor de Galicia donde disfrutamos de ese «pulpo a la gallega con vino ribeiro» que tanto le gusta a Gabino y también a mí. También agradables veladas en su casa donde además disfrutamos de sus pinturas (Gabinones), copias de Vincent Van Goth y alguna pieza en piano. O aquí en Chile, en mi casa generando amenas charlas. En un tiempo más cercano, él también recibió y acogió en una estancia postdoctoral a la Dra. María Luisa Valenzuela y en una estancia corta a Alejandra Arancibia, Daniel Carrillo y Cristóbal García

todos alumnos y alumnas mías, entregando su disposición y valiosa experiencia de formación.

Gabino ahora, ambos jubilados y quizás iniciando una nueva etapa más tranquila y de dedicación familiar y disfrute de nietos, solo nos une aquellos hermosos y nostálgicos recuerdos que perduraran para siempre. Gracias Gabino por conocerte y disfruta esta nueva etapa que comienzas.



Figura 2. En una de las tantas visitas de Gabino a Chile.

25 años junto al Dr. Gabino Carriedo

*María Luisa Valenzuela Valdés
Profesor titular de Química
Universidad de Autónoma de Chile*

Cuando recuerdo mi periodo de formación como estudiante e investigadora, el Dr. Gabino Carriedo está en todos ellos. Esto porque no solo me formó presencialmente cuando inicié estadías y realicé mi tesis doctoral y el posdoctorado en su laboratorio, sino porque a pesar de no conocerlo y la distancia que teníamos por vivir en países lejanos, impactó en mi vida desde mis 20 años.

Todo empezó cuando llegué a trabajar con el Dr. Carlos Díaz al laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en el año 1997. Ese año el Dr. Díaz me hizo elegir entre dos temas para empezar mi experiencia en investigación, yo sin dudarlo elegí los fosfacenos por lo que me indicó que empezara a leer bibliografía para introducirme en el tema. La mayoría de esa lectura eran papers de Dr. Gabino Carriedo y su equipo. A medida que avanzaba el periodo del pregrado, el Dr. Díaz me relataba como había sido su formación y su experiencia en su etapa de su postdoctorado junto al Dr. Gabino Carriedo. Yo solo podía imaginar y añorar estar en algún momento en la Universidad de Oviedo, España.

Así, fue que entré al doctorado en Química de la Universidad de Chile y esto me permitió seguir trabajando en el tema de investigación que me encantó, los fosfacenos y sus versatilidades. En el año 2002 en Chile conocí personalmente a Dr. Gabino Carriedo. Me acuerdo de que estaba muy nerviosa y entusiasmada por conocerlo. En ese momento ya sabía que quería hacer mi tesis doctoral en «Poli-fosfacenos de Injerto» (véase Figura 1) y quería saber qué opinaba él al respecto. Desde entonces, solo han sido experiencias positivas para mi formación, no solo como profesional, sino que a nivel humano muchas más. Mi primera estadía en el laboratorio de Dr. Carriedo fue por un mes ese mismo año. Ahí me acogió el

alumno Alejandro Presa que me entregó parte de sus conocimientos en la síntesis de estos polifosfacenos. Fue una experiencia maravillosa que agradezco hasta el día de hoy.

Tuve la fortuna de contar con la presencia del Dr. Carriedo cuando defendí mi proyecto de tesis en el año 2003 ante una comisión de mi universidad. Él, como cotutor, me ayudó a formularlo y me dio consejos para poder defenderlo como correspondía. Ese fue un día de gran felicidad porque aprobé y pude continuar con mi sueño de hacer la tesis. Ese mismo año pude ir por 10 meses (de septiembre a junio) a desarrollarla en la Universidad de Oviedo, junto a Dr. Carriedo.

Ese periodo permitió que conociera mejor al Dr. Gabino Carriedo. Nuestras conversaciones eran casi diarias, siempre preocupado de mis avances, de cómo estaba a nivel personal, de si extrañaba a mi familia. Durante todo ese periodo crecí mucho en lo profesional; me ayudó a dar mi primera exposición en un congreso, a escribir mi primer paper y, lo más importante, logré terminar la tesis. La defendí en el año 2005 con todos los objetivos cumplidos y los papers publicados. Esto fue gracias a él, porque nunca dejaba nada para después, a medida que se terminaba un tema, lo publicábamos.

Como nueva doctora en Química ya pensaba en el posdoctorado que obviamente tenía que ser en la Universidad de Oviedo junto a Dr. Gabino Carriedo. Logré una beca española para realizarlo desde el 2006 al 2009. Ya nuestra relación era más bien de colegas, siempre escuchando mis ideas para desarrollar algo o justificando algo que no resultaba. Siempre me acuerdo de una frase que me decía a menudo: «Si resulta fue idea mía, si no resulta fue idea tuya... ja, ja, ja, ja, ja, ja». La repito hasta el día de hoy a los alumnos que guío.

Si hubiera sido por mí, feliz me hubiera quedado en España trabajando con él, pero el destino quiso que adjudicara proyectos en Chile y desde entonces he desarrollado algunos temas que me dejó como legado. Ha sido tanto mi afecto al Dr. Carriedo como a todos los miembros de su equipo que he vuelto en los años 2012, 2014 y 2018 y ahora espero pronto volver a visitarlos. Son de esas relaciones que trascienden lo profesional, y a esta altura son parte de tu vida personal, porque te involucras, conoces a su familia, sus logros, sus penas.

Por mucho tiempo que pase sin vernos o sin saber uno del otro, cuando logramos estar compartiendo momentos es como si el tiempo no hubiera pasado. El cariño está siempre, mi admiración por él es constante, mi agradecimiento es diario porque gran parte de todo lo que soy como profesional se lo debo al Dr. Gabino Carriedo.

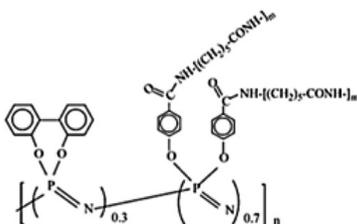


Figura 1. Tesis doctoral en una imagen, *Macromolecules* 2005, 38, 3255-3262.

Gabino Carriedo. Un referente en la enseñanza de la Química

*José Manuel Fernández Colinas
Profesor titular de Química Inorgánica
Universidad de Oviedo*

Escribir sobre una persona a la que te unen vínculos personales y profesionales es siempre un ejercicio difícil y complejo porque, irremediablemente, el relato que elabores será siempre subjetivo y, en la mayoría de las veces, con muy poca relación con la visión que de sí misma tiene la persona sobre la que escribes. Esta complejidad y dificultad se ven magnificadas en el caso de Gabino Carriedo Ule, una persona de carácter poliédrico, nunca previsible y aproximación actual al hombre del Renacimiento. No obstante, creo que, a pesar de la dificultad, el ejercicio de escribir sobre la persona de Gabino es reconfortante, porque la persona lo merece.

Mi primer contacto con Gabino fue en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo en el comienzo del curso 1989-1990, cuando me incorporé como becario postdoctoral al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica (área de Química Inorgánica), gracias al profesor Víctor Riera González que me acogió generosamente en su macrogrupo de investigación, iniciando mis tareas de investigación en Química Organometálica bajo la dirección del Dr. Javier Ángel Cabeza de Marco. Desde el primer momento percibí que Gabino gozaba, en el aspecto académico, de un estatuto especial dentro del grupo de profesores del área, derivado de su extenso y profundo conocimiento de la Química Inorgánica. En la discusión de un problema de Química, las opiniones de Gabino eran tenidas en cuenta por todos. Pasado cierto tiempo, conocí un segundo aspecto de la personalidad de Gabino, su carácter extrovertido, alegre, desenfadado y, también, tozudo, como buen castellano.

Nuestra relación, a nivel personal, se fue gestando en el transcurso de las múltiples reuniones lúdicas que se organizaban en el área bajo el paraguas de la

excelente idea gestada por el profesor Riera de las «fiestas de confraternización». En estas fiestas, y en otras derivadas del espíritu de camaradería que imperaba entre una gran parte de los miembros del área, Gabino siempre destacaba por su espontaneidad, por su forma y manera de relatar sus «batallitas» y por su camaradería. En este contexto, comencé a conocer al Gabino «renacentista» plagado de afanes: la pintura (que cultivaba con cierto éxito); la astronomía y observación del cielo nocturno, lo que le llevó a pasar mucho frío en la gélida meseta castellana mientras otros disfrutábamos de ambientes más caldeados; el piano; la ópera; la espada toledana... Por si no tuviera suficientes ocupaciones, Gabino disfrutaba con el deporte y era el primero en apuntarse a los partidos entre profesores y estudiantes que se organizaban en la Facultad, era un excelente jugador de tenis, y disfrutaba de otras actividades al aire libre como la pesca. Es decir, cualquier iniciativa que se le presentaba, se apuntaba. En este contexto de múltiples actividades, lo que más me llamó la atención es la intensidad con que abordaba, y aborda, cualquier iniciativa que llevaba, y lleva, a cabo. Es como un tsunami desplegando una actividad inusitada para poder controlar, cuanto antes, la actividad iniciada. También hay que decir que, si la actividad no se dejaba dominar en un periodo de tiempo que Gabino consideraba razonable, esa actividad era relegada en la lista de prioridades o abandonada. En mi opinión, esos abandonos no se producían por falta de constancia o de perseverancia, sino por una característica muy especial de Gabino, su propensión a la perfección, muy por encima de la que se suele manifestar en la mayoría de las personas. Esa es, creo, la característica que mejor puede definir a Gabino, su afán de perfección.

Probablemente, el terreno profesional donde ese afán de perfección de Gabino se manifiesta en mayor extensión es en el de la docencia de la Química, en todos sus niveles. Así, en su afán por mejorar la docencia de la Química Inorgánica en los estudios impartidos en la Facultad de Química, Gabino, que podía elegir impartir la(s) asignatura(s) que quisiese en cada curso, optó por hacer un recorrido por diferentes asignaturas impartidas por el área de Química Inorgánica en la titulación de Química, tanto teóricas como experimentales, durante el periodo de tiempo que él estimó adecuado como para considerar que esa asignatura ya estaba lo suficientemente elaborada y asentada como para facilitar y mejorar su transmisión y asimilación por parte de los estudiantes. Porque cuando Gabino decidía impartir la docencia correspondiente a una asignatura era para analizar a fondo su estructura y contenidos y, a partir de esa información, potenciar sus puntos fuertes y mejorar sus puntos débiles, de tal manera que esa docencia fuese más efectiva y productiva para los estudiantes. En todas las asignaturas que impartió en la titulación de Química de la Universidad de Oviedo, Gabino dejó su huella, que aún permanece. Este afán de mejora y perfección le llevó, cuando la situación lo requería, a analizar y discutir aspectos de algunos de los temas impartidos con profesores de otras áreas de conocimiento de la Facultad, en especial, con profesores de Química Física. Fruto de ese trabajo son los libros que Gabino ha publicado y que son textos de referencia para cualquier profesor que se inicie en la docencia de la Química Inorgánica. Creo que nunca se valoró en su justa medida, por parte de la comunidad universitaria de la Facultad de Química, el enorme esfuerzo y dedicación desplegado por Gabino en la mejora de la docencia en nuestra Facultad.

En mi opinión, en el desarrollo profesional de Gabino como docente hubo un punto de inflexión que le llevó a extender su afán de perfección a otros ámbitos de la docencia de la Química más allá del universitario. Ese momento de inflexión se produjo cuando se hizo cargo de la docencia de la asignatura de Química General del primer curso de la titulación de Química. Fue en ese periodo cuando Gabino tuvo conocimiento del nivel de preparación en Química con que llegaban, y llegan, los nuevos alumnos a la titulación, de sus conocimientos y habilidades y destrezas a la hora de desarrollar y aplicar los conceptos básicos de la disciplina. En ese momento Gabino fue consciente de que había que actuar en los niveles preuniversitarios si queríamos que las enseñanzas impartidas en la Facultad fuesen efectivas y eficientes para el avance de los estudiantes en el conocimiento de la Química, y a esa tarea se dedicó, hasta el momento actual, con la intensidad que le caracteriza. Su primera iniciativa fue poner el punto de mira en los filtros que superan los estudiantes para acceder a los estudios universitarios, es decir, las pruebas de selectividad en sus distintas denominaciones (PAU, EBAU). En aquella época, y durante diez años, yo fui el responsable de la materia Química en las pruebas de acceso a la universidad y mantuve con Gabino muchas y muy fructíferas charlas acerca de las posibilidades de modificar los exámenes de esas pruebas. Mi trabajo me costó convencer, aunque a medias, a Gabino de que esos exámenes tienen un marco legislativo (vía orden ministerial) que hace prácticamente imposible introducir modificaciones conceptuales e incluso corregir terminologías y conceptos ambiguos, entre los que tengo que destacar el famoso concepto de «electrón diferenciador» que no entendíamos como podía figurar en esas órdenes ministeriales que año tras año lo mantenían en su redacción. La única solución viable era obviar ese concepto en la elaboración de los exámenes. El corsé era, y es, demasiado rígido como para lograr modificaciones que hiciesen de los exámenes unas verdaderas pruebas selectivas. En este contexto, cualquier otra persona se hubiese resignado y se hubiese dedicado a tiempo completo a desarrollar tareas investigadoras, pero no Gabino, que decidió cambiar de estrategia. Esta nueva estrategia vino de la mano de una excelente iniciativa de la Asociación de Químicos del Principado de Asturias (AQPA) en el año 2017, dirigida a los profesores de Física y Química de Enseñanza Secundaria y Bachillerato y consistente en la impartición de cursos de formación reconocidos por la Consejería de Educación del Principado de Asturias. La actividad se planteó como un debate-reflexión entre los asistentes, en cuya dinámica se abordaba el tratamiento preciso y riguroso en algunos conceptos clave para la correcta comprensión de la Química. La iniciativa contó inmediatamente con el apoyo y colaboración de varios profesores de la Facultad, incluido, cómo no, Gabino que se encargó del tema relativo a estructura atómica y enlace químico. A partir de ese momento, Gabino mantuvo una relación ininterrumpida con la AQPA en lo relativo a la actualización de conocimientos por parte de los profesores de Química de enseñanzas no universitarias. Fruto de esa colaboración fue la publicación de una amplia serie de artículos en la revista *Alquímicos*, editada por la AQPA y distribuida, inicialmente, en formato papel a todos los centros de Enseñanza Secundaria del Principado de Asturias y, posteriormente, a través de la página web de la AQPA. En esta colección de artículos, Gabino hace un recorrido por una serie de con-

ceptos básicos de Química, poniendo el énfasis en la correcta utilización de los conceptos y la terminología asociada a ellos, así como la propuesta de estrategias para una mejor comunicación de los contenidos a los estudiantes, que facilite su estudio y aprendizaje. En estos artículos Gabino aborda temas básicos de forma rigurosa y con una perspectiva pedagógica totalmente nueva, que ha tenido una importante repercusión en la docencia de la Química, no solo a nivel preuniversitario. Fueron más de una docena de artículos en los que se tratan conceptos tales como la relación de los símbolos químicos con los átomos y los elementos, la configuración electrónica desde la Mecánica Cuántica sin tratamiento matemático, el enlace químico, la resonancia, la variación de energía Gibbs y el equilibrio químico, las reacciones de hidrólisis y las de transferencia de electrones. Recomendando encarecidamente la lectura de estos artículos a todos los profesionales de la Química, cualquiera que sea el ámbito de su actividad profesional. En esa lectura uno descubre el profundo conocimiento que tiene Gabino de la Química, la utilización magistral de los conceptos y de la terminología, lo que conduce, irremediabilmente, a una claridad excepcional en la exposición de los temas.

Todo este trabajo y el afán de mejorar la enseñanza de la Química en los niveles preuniversitarios, tuvo como resultado la iniciativa, totalmente previsible, de escribir un libro de texto de enseñanza de la Química a nivel del segundo curso del bachillerato. En este caso, Gabino no abordó el proyecto de forma individual, sino que recabó la ayuda y colaboración de otras dos personas, el que escribe y el Dr. Manuel J. García Sanz, profesor de Física y Química de Bachillerato, que aceptamos inmediatamente el encargo. En esta nueva andadura, conocí de primera mano una nueva faceta de Gabino, como es su capacidad de liderazgo y sus dificultades para llevar a cabo lo que hoy se denomina trabajo en grupo. En el primer aspecto, Gabino es una máquina de tracción de una potencia inusual, arrastra con su trabajo a todo el grupo, siempre va por delante y en muchas ocasiones es muy difícil seguirle el ritmo. Nunca desfallece, siempre hacia adelante. El segundo aspecto, el trabajo en grupo, puede catalogarse como uno de los pocos puntos débiles de la faceta profesional de Gabino, pero nadie es totalmente perfecto. El resultado de este trabajo fue el texto *Química. Segundo de Bachillerato* de la editorial Paraninfo que supone un enfoque novedoso de la enseñanza de la Química, distinto en su estructura a la de los textos habituales de la disciplina a nivel preuniversitario y que recoge, entre otros aspectos, los contenidos de los artículos publicados por Gabino en la revista *Alquimicos*. Este texto mantiene un nivel de enseñanza y exigencia superior al que se puede encontrar en los textos habitualmente utilizados en la enseñanza de la Química en las aulas del bachillerato. Ese exceso de nivel deriva del nuevo enfoque que se da a determinados conceptos y a su aplicación a la formación de futuros estudiantes de Química a nivel universitario.

El afán de Gabino por mejorar la enseñanza de la Química no se agota en su actuación a nivel universitario o preuniversitario, sino que se extiende al nivel postuniversitario, es decir, divulgar el conocimiento de la Química en el sector de la población que podemos considerar de edad madura. En este nivel también actuó Gabino, a través del programa PUMUO de la Universidad de Oviedo, un tipo de enseñanza no reglada dirigida a personas mayores con inquietudes por avan-

zar en el conocimiento de temas transversales relacionados con los problemas de actualidad que se presentan en la sociedad. Tengo constancia de que Gabino, como era de esperar, triunfó en esta nueva actividad, siendo especialmente apreciado por sus «alumnos y alumnas», algunos de los cuales tenían más años, que él.

Estas pinceladas relativas a las actividades docentes desarrolladas muestran un Gabino comprometido con la docencia de la Química, inconformista con lo establecido y comúnmente aceptado, trabajador incansable y sumamente generoso con su conocimiento que pone a disposición de quién lo requiere o necesita. Pero, sobre todo, Gabino es un compañero honesto, fiel y sincero que te ayuda cuando lo necesitas y te indica los errores cuando los cometes.

Para mí ha sido una suerte haber conocido a Gabino, por lo mucho que me ha enseñado, no solo de Química, sino como persona, con sus virtudes y contradicciones y ha sido un placer haber colaborado estrechamente con él en el afán de poner nuestro granito de arena en la mejora de la enseñanza de la Química y de la formación de los futuros profesionales de la Química. Espero que, desde la nueva etapa vital que inicia, continúe ofreciéndonos sus ideas y temas de debate, con la claridad y precisión con las que lo ha hecho hasta ahora.

La enseñanza de la Química, en todos sus niveles, tiene mucho que agradecer a Gabino. Sirvan estas humildes palabras como testimonio de mi agradecimiento y reconocimiento a una persona difícilmente repetible en el ámbito de la docencia de la Química.

En homenaje al profesor Gabino Carriedo

*José Manuel Costa Fernández
Catedrático de Química Analítica
Universidad de Oviedo*

Parece increíble que el profesor Gabino Alejandro Carriedo Ule, uno de los «buques insignia» de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, esté ya contemplando la jubilación. El tiempo pasa con una velocidad desconcertante. Sin embargo, no cabe duda de que su legado permanecerá después de su retiro.

Como director del grupo de investigación de Polímeros y Nanoestructuras Inorgánicas del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, Gabino ha sido investigador principal de numerosos proyectos de investigación, así como de contratos con empresas. Fruto de su labor investigadora ha publicado más de 100 artículos científicos en revistas internacionales de primer nivel con un alto impacto: alguna de sus aportaciones supera el número de 100 citaciones por parte de otros autores. Pero, sin duda alguna, el mayor legado de su actividad investigadora son sus estudiantes, hoy doctores, cuyas tesis doctorales ha dirigido. Como un excelente maestro ha dejado numerosos discípulos, doctores de su grupo de investigación, alguno de los cuales son actualmente referentes de la investigación en Química Inorgánica, disciplina a la que lleva dedicando tantos años.

Pero Gabino también tiene otros muchos discípulos, aunque quizás sin ser plenamente consciente de ello. Estos son los numerosos estudiantes que en alguna etapa hemos tenido la suerte de disfrutar de alguna de sus clases y que, gracias a ello, le debemos una parte de nuestro cariño y dedicación hacia la química. Fue al inicio de mis estudios en la licenciatura en Química, hace ya más de 30 años, cuando conocí a Gabino. En mi segundo curso de licenciatura, Gabino fue el profesor de la asignatura Química Inorgánica. A pesar del tiempo transcurrido desde entonces, y ya han pasado muchos años, todavía sigue vigen-

te en mi memoria aquel entusiasmo, cariño y energía con que Gabino llegaba a clase e impartía sus clases. Gabino sabía transmitir la importancia de la Química, y particularmente de la Química Inorgánica, en la vida cotidiana mientras nos explicaba los distintos conceptos de la asignatura. Sus clases eran muy amenas, activas y atractivas. Explicaba con claridad y sencillez conceptos que eran nuevos para nosotros y nos hacía disfrutar de la asignatura. Este era un curso especial: acabábamos de inaugurar el nuevo edificio de la Facultad (en el que nos encontramos actualmente), con gran ilusión y sufriendo algunos de los inconvenientes de la mudanza. De hecho, en ese año no pudieron celebrarse los laboratorios de la asignatura que impartía Gabino a lo largo del curso académico oficial, según estaba planeado en el calendario. Sin embargo, Gabino organizó el modo de que no nos perdiéramos esta importante parte de la formación de su asignatura y nos ofreció la posibilidad de realizar dichas prácticas de laboratorio, de manera voluntaria, fuera del periodo lectivo. Recuerdo de Gabino su don especial para conectar con los estudiantes: era habitual que sus explicaciones continuaran en el pasillo, al final de la clase. Además, la puerta de su despacho siempre estaba abierta para consultarle dudas, aclaraciones o inquietudes que resolvía de una manera clara y que hacía sencillo el problema que se antojaba complejo. Quizás debido a su carácter afable, a su entusiasmo en las clases, a su cercanía con los estudiantes o a su gran capacidad de enseñar Química, fue seleccionado unánimemente por los estudiantes de quinto curso para aparecer en nuestra orla de licenciatura, una distinción que se reservaba a aquellos profesores que, de una manera u otra, marcaron positivamente nuestra carrera.

Es destacable que Gabino siempre ha estado dispuesto a colaborar con la Sociedad de distintas maneras: además de su clara vocación de la enseñanza universitaria de primer, segundo y tercer ciclos (los actuales grado, posgrado y doctorado), ha desarrollado una prolífica actividad como autor de monografías sobre química inorgánica, la reacción química, problemas y cuestiones en síntesis y reactividad inorgánica o el conocimiento de la química, entre otras. Sus libros, imprescindibles en el estudio de la química inorgánica, han sido, y siguen siendo, manuales de gran valor para otros compañeros docentes, investigadores y estudiantes.

Pero sin duda, uno de los hitos de su labor divulgadora de la Química (y uno de los logros en este sentido de los que más orgulloso se debe sentir) fue su participación activa en el Programa Universitario de Mayores de la Universidad de Oviedo (PUMUO). Este programa de formación, dirigido a las personas mayores de 50 años, se concreta en una oferta específica con contenidos de interés para dicho sector de la sociedad. Gabino ha sido una pieza clave en dicho programa y ha querido transmitir la importancia de la Química y de la investigación en Química hacia los avances de la sociedad. De ahí que diseñó e impartió durante muchos años la asignatura «El conocimiento de la Química: entendiendo nuestro mundo de átomos y moléculas», procurando acercar a la Sociedad de forma sencilla y divulgativa la evolución histórica, la importancia actual y las bases de nuestra disciplina. De nuevo, en este programa Gabino ha dejado una excelente impronta: basta hablar con exalumnos que han acudido a las clases de Gabino para reconocer que le recuerdan con gran admiración y cariño.

A lo largo de los años que han transcurrido desde mi incorporación a la Universidad de Oviedo, la interacción que he podido tener a nivel de investigación con Gabino ha sido mínima. Sin embargo, tengo que agradecerle muy sinceramente la colaboración, altruista, que nos ofreció hace unos pocos años cuando en uno de los trabajos de investigación de uno de mis doctorandos necesitamos llevar a cabo la síntesis de un compuesto inorgánico. Recurrimos a Gabino, a pesar de que no era un tema directamente de su especialidad, y le solicitamos su ayuda. Desde el primer momento, se involucró con la ilusión que le caracteriza en el estudio que necesitábamos, nos ofreció su ayuda y sus conocimientos y pudimos tener la ayuda de su Grupo de Investigación para llevar a buen puerto la investigación en curso. Ahí pude comprobar (en realidad confirmar) que Gabino tenía un enorme conocimiento general de la Química y una filosofía de trabajo rigurosa y seria. Gracias, una vez más, por tu ayuda.

Solo me queda felicitarte por el trabajo realizado a lo largo de tu vida, desearte lo mejor en esta nueva etapa (seguro que con numerosos proyectos y retos) y darte muchas gracias, maestro Gabino, en nombre de todos los estudiantes que hemos tenido la suerte de disfrutar de tu magisterio y, particularmente, en el mío propio. Nos consuela pensar que no nos vas a abandonar del todo y que podremos seguir echando mano de tu saber y de tu experiencia cuando necesitemos ayuda.

Gabino Carriedo: el Colegio y la Asociación de Químicos

*Miguel Ferrero Fuertes
Catedrático de Química Orgánica
Universidad de Oviedo*

Cuando el profesor Francisco Javier García Alonso me planteó la posibilidad de participar en este libro homenaje al profesor Gabino Carriedo Ule con motivo de su jubilación fue para mí un honor, aunque la primera reflexión fue cuál sería el papel que podría jugar yo. No había sido alumno suyo durante mis estudios de licenciatura ni de doctorado y no me imaginaba qué visión podría aportar más allá de las referencias de compañeros y estudiantes a los que Gabino había dado clase. Todos coinciden en que es un profesor excelente con una enorme vocación docente. No había tenido oportunidad de tratar con él más que un hola o un adiós en todo el tiempo que llevamos compartiendo nuestra carrera profesional en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, que no es poco, desde mi entrada como doctorando en el año 1987.

Ha sido al cabo de los años cuando Gabino se dirigió a mí como presidente de la Asociación de Químicos del Principado de Asturias para comentarme los problemas que detectaba en sus estudiantes. Veía que algunos conceptos de química no los tenían claros, estaban confusos o incluso en algunos casos eran erróneos. Los que lo conocéis sabéis lo vehemente que es con estas cosas. Me propuso elaborar una serie de artículos monográficos sobre temas claves en la enseñanza de la Química y publicarlos en la revista *Alquímicos*, editada por el Colegio Oficial de Químicos de Asturias y León y la Asociación de Químicos del Principado de Asturias.

Nos pareció una idea excelente y comenzamos a publicar sus artículos de manera regular. El objetivo era que sirviesen de apoyo a los docentes de química de Educación Secundaria y Bachillerato. Tengo que decir que ha sido un éxito y varios profesores se han puesto en contacto con nosotros para agradecernos esta iniciativa.

Muy recientemente, me propuso otro proyecto muy interesante, ahora ya no me sorprendió como la primera vez, sabía que iba a ser un proyecto atractivo y estoy seguro de que volverá a tener buena acogida. Consiste en editar un libro de recopilación de estos artículos, y algunos de incorporación nueva, para tener una referencia de conceptos básicos de Química que puedan ayudar tanto a docentes como a los alumnos de los estudios preuniversitarios. Aceptamos encantados su colaboración y en la actualidad estamos inmersos en su edición.

Para los que lo conocéis bien no os extrañará, pero para los demás os diré que todas estas iniciativas que os estoy relatando son completamente altruistas, su único interés es contribuir al beneficio de la comunidad educativa.

Como presidente de la Asociación de Químicos del Principado de Asturias y vicedecano del Colegio Oficial de Químicos de Asturias y León quiero darle las gracias por todo este legado que deja para la posteridad y que nos haya hecho partícipes de su trabajo. Además, se da la circunstancia que este año soy el presidente del Grupo de Asociaciones de Química (GAQ) a nivel nacional e intentaré utilizar esta plataforma para darle toda la difusión posible.

Una carrera académica «a hombros» de Gabino

M. Alejandro Presa Soto
Profesor titular de Química Inorgánica
Universidad de Oviedo

Una de mis citas preferidas siempre ha sido la famosa frase que Isaac Newton dedicó a Robert Hooke en el año 1676; «Si he logrado ver más lejos ha sido porque he subido a hombros de gigantes». Con esta afirmación Newton quería expresar que su genialidad no residía solo en su propio intelecto, sino que solo apoyado en los descubrimientos y genialidades de otras grandes mentes de la historia él pudo vislumbrar la revolución que estaba en trance de provocar. Aunque asociada unívocamente a Newton, el origen de esta metáfora parece encontrarse mucho antes en el filósofo francés Bernardo de Chartres. Así, según relata uno de sus discípulos, Juan de Salisbury, Bernardo gustaba de leer a los clásicos pues creía que el trato con ellos iluminaba su inteligencia y ensancha su realidad. Salisbury sintetizó el ideario de Bernardo en su obra *Metalogicon* (1159) de la siguiente forma: «Decía Bernardo de Chartres que somos enanos encaramados a hombros de gigantes. De esta manera, vemos más y más lejos que ellos, no porque nuestra vista sea más aguda sino porque ellos nos sostienen en el aire y nos elevan con toda su altura gigantesca». De cualquiera de las formas, la frase de Newton se utiliza actualmente en ciencia para expresar que incluso los hombres y mujeres que más han destacado por su genialidad no son más que piezas de un gran empeño colectivo, de una empresa en la que no existe ninguna pieza sin engranar en muchas otras, ningún sabio que no haya encontrado otros sabios, gigantes para él, sobre cuyos hombros elevarse para ver más lejos que los demás. Recientemente, García-Martínez ahondó en el significado de esta frase relacionándola con la importancia e influencia que sobre nuestra carrera profesional ejercen determinadas personas que elegimos como modelos de conducta, conocimiento y comportamiento (*Chem. Eur. J.* 2021, 27, 13664-13668).

En el contexto académico, estas personas adquieren distintos roles dependiendo de las distintas etapas de nuestra carrera (profesor, supervisor o mentor), ayudándonos a conseguir nuestros objetivos de crecimiento tanto a nivel personal como profesional. Actualmente soy profesor titular de Química Inorgánica en la Universidad de Oviedo y muchas veces me he preguntado a mí mismo sobre las personas que he tomado como modelo a la hora de construir mi carrera académica. Evidentemente, en los casi 25 años transcurridos desde que inicié mis estudios en Química, han sido varios los modelos que guiaron mi vida personal, pero solamente uno ha estado presente en todas y cada una de las etapas que han marcado mi carrera profesional, tanto desde un punto de vista académico como científico, la figura de Gabino.

Conocí a Gabino en el curso académico 1997-1998. Fue mi profesor de la asignatura Química de los Elementos de Transición del tercer curso de la antigua licenciatura en Química. Fue esta una licenciatura de 4 años, donde los contenidos de las distintas materias, antes impartidas en 5 años, no se solían reducir, resumir o condensar, sino más bien explicar más rápido por efecto de la reducción de un año de licenciatura. Las asignaturas, anteriormente anuales, se cortaban, a veces artificiosamente, en varias asignaturas bimestrales, lo que generaba cursos muy densos y caóticos con hasta 15 asignaturas anuales. Navegaba yo por aquel entonces muy enfocado hacia la rama de la Química Orgánica, un área cuya sistemática me resultaba atractiva y donde los laboratorios experimentales despertaron en mí el gusto por la química sintética. Por el contrario, la Química Inorgánica me resultaba menos atractiva, más difícil de «digerir». El contenido de sus materias parecía ser, para mi gusto, demasiado teórico. La simetría molecular, la larga lista de diagramas (orbitales moleculares, Frost, Ellingham, Tanabe-Sugano, etc.) y tablas de datos que era necesario conocer y usar para resolver un simple ejercicio, recordaban más a la Química Física que a una rama de la Química con un fuerte componente sintético-experimental. Los laboratorios prácticos no ayudaban a mejorar esta visión. Mientras en orgánica sintetizábamos el ácido acetilsalicílico, hacíamos reacciones de tipo Diels-Alder o la nitración del benceno, en inorgánica sufríamos con los montajes interminables de frascos lavadores y las reacciones de oxidación-reducción en tubos de ensayo. Mientras en orgánica discutíamos sobre mecanismos de reacción, en inorgánica nos perdíamos ajustando reacciones de oxidación-reducción. Sin embargo, ese curso 1997-1998 las clases de Gabino marcaron para mí un punto de inflexión. Donde antes reinaba el caos (al menos a mis ojos) apareció la sistemática y con ella un primer viso de entendimiento. Recuerdo sus clases perfectamente organizadas, la pizarra siempre ordenada, los dibujos de las estructuras impecables y las explicaciones directas y concisas. Nunca se excedía en la duración de la clase y siempre guardaba 5-10 minutos para resolver un ejemplo práctico. De pronto, los seminarios de problemas resultaban atractivos y con las herramientas teóricas explicadas, diseñábamos metodologías de síntesis o éramos capaces de predecir reactividades químicas. Por primera vez, al menos para mí, la química inorgánica alcanzaba la misma dimensión que la orgánica, con la salvedad que donde antes teníamos únicamente el carbono, ahora aparecían el resto de elementos de la tabla periódica. Tras ese curso decidí especializarme en Química Inorgánica y,

obviamente, ya empezó a moldearse en mi mente la idea de trabajar con Gabino. Con el tiempo entendí, y pude comprobar por mí mismo, que aquellas clases magistrales de Gabino eran el fruto de un trabajo, y empeño, personal en la búsqueda constante de fórmulas más sistemáticas de transmitir los contenidos de la química inorgánica a los estudiantes. Siempre con el espejo de la química orgánica presente, diseñaba los contenidos de las asignaturas que impartía alrededor de los «tipos de compuestos» (halogenuros, óxidos, hidróxidos, etc.), de forma análoga a lo que planteaban los orgánicos alrededor de los distintos «grupos funcionales» (alcoholes, carbonilos, olefinas, etc.). Esta analogía no resulta trivial y, en la práctica, implica romper con el sistema más clásico de descripción de la química inorgánica basado en los grupos de la tabla periódica. Sin embargo, proporcionaba a los estudiantes el poder de predecir, de forma más o menos lógica, la reactividad de un determinado compuesto no explicado en clase, hecho que chocaba frontalmente con el desarrollo de las otras materias de la misma área, donde prácticamente se imponía un estudio memorístico de las reacciones de los distintos elementos y compuestos. En mis años de estudiante universitario no he encontrado ningún otro profesor, y los he tenido muy buenos, que me haya marcado de forma tan profunda. Con el paso del tiempo me he convertido yo en el profesor y, viendo la dificultad que esta profesión entraña, he intentado tomar como modelo aquel Gabino que yo recordaba como profesor. En este sentido, ha sido durante estos últimos 10 años en los que he mantenido más conversaciones sobre docencia con Gabino y es donde más me he podido empapar de sus ideas. Mi generación, por norma general, ha desarrollado su carrera académica alrededor de la investigación. Hemos sacrificado mucho en nuestra formación como docentes en aras de conseguir un artículo más, de impartir una conferencia más o de dirigir una tesis más. En ese sentido Gabino siempre me ha servido de contrapeso. Ha sabido transmitirme su pasión por la docencia y la idea de que esta no es un ente estático cuyos contenidos, inamovibles e imperecederos, se transmiten año tras año a los estudiantes sin variación alguna. Todo lo contrario, la docencia requiere, entre otras muchas cosas, de criterio, sistemática y pensamiento crítico. El primero origina el marco necesario sobre el que articular los contenidos de una materia. La libertad de cátedra puede dar lugar a tantos criterios válidos como docentes existan, pero un docente sin un criterio definido tendrá dificultades para articular los contenidos de una materia de forma lógica y racional. El segundo proporciona al estudiante los cimientos sobre los que construir nuevos conocimientos. El estudio sistemático recurre a los caminos de la lógica para escapar del laberinto del estudio meramente memorístico, exitoso a corto plazo, pero inútil a la larga. Por último, el pensamiento crítico cierra el ciclo ya que nos empuja a cuestionar el criterio y a mejorar la sistemática. Con el tiempo, el modelo docente marcado por Gabino ha redirigido mi rol dentro del ámbito académico, pasando de la figura del *investigador que imparte docencia* (investigador-docente) hacia la del *profesor que investiga* (profesor-investigador). El cambio de modelo no es banal. Desde mi perspectiva de investigador-docente, la docencia «robaba» un tiempo precioso a mis horas en el laboratorio, es decir, a aquella parte que consideraba imprescindible y principal en mi trabajo. Intentaba, por lo tanto, reducir al máximo las horas dedicadas a

su preparación, utilizando para ello, muy frecuentemente, materiales heredados de docentes anteriores y, por consiguiente, sin profundizar en el criterio y la sistemática (no mencionemos el nulo pensamiento crítico). Fue, sin embargo, el modelo de Gabino el que me ayudó a entender la importancia de nuestro papel como docentes en la formación de los estudiantes de química, desplazando el centro de gravedad de mi actividad académica hacia mi labor como profesor, uno que intenta continuar generando conocimiento a través de la investigación, pero *profesor* en primer término.

Desde el punto de vista científico, no se puede entender mi carrera sin la influencia de Gabino. Comencé a trabajar en su laboratorio durante el verano del año 1998. Unos días antes de finalizar el curso, me armé de valor y conseguí entrar en su despacho para preguntarle si podía trabajar en su grupo de investigación de Polímeros Inorgánicos. Recuerdo que me preguntó por qué quería trabajar precisamente en su grupo y no en alguno de los otros grupos de investigación. Acerté a decirle que la principal razón era que los polímeros estaban muy desatendidos durante la licenciatura y quería aprender más sobre ellos. Debió gustarle la respuesta ya que me aceptó sin saber que en realidad estaba allí más por la influencia de sus clases que por los propios polímeros. Después de ese inicio llegó una Beca de Colaboración y, al año siguiente (2000), comencé mis estudios de doctorado bajo su dirección y la de Paco (Francisco J. García Alonso, véase figura 1). Fueron cuatro años muy productivos en los que aprendí muchas de las cosas que aún hoy utilizo en mi propio laboratorio. Gabino siempre se mostró como un director de tesis cercano con el que hablaba de química todos los días. Las reuniones en su despacho podían ser interminables y siempre debías acudir con la carpeta completa de espectros, todas las libretas de laboratorio y todo aquello que pudiera ser considerado un dato experimental. Gabino preguntaba y revisaba absolutamente todo, no había lugar donde esconderse. En su papel de director de tesis siempre prefirió la persuasión a la imposición y rara vez no justificaba y discutía cada una de los proyectos a realizar. Me enseñó a ser riguroso y sistemático, pero sobre todo me enseñó una manera de ver la investigación. Cada proyecto tenía un objetivo muy bien definido y buscaba dar respuesta a una pregunta o una curiosidad. Esos proyectos no nacían de la necesidad de publicar un número determinado de *papers* ni se articulaban alrededor de los mismos, sino que la búsqueda del objetivo final era la que determinaba los resultados a publicar. Estos resultados se revisaban innumerables veces y cuando pasaban su filtro (aún hoy recuerdo los quebraderos de cabeza provocados por un análisis elemental que no cuadraba), se publicaban. Las publicaciones se redactaban de forma directa, clara y honesta, huyendo de artificios, propaganda y autocomplacencia. Esta forma tan espartana de redactar los resultados chocaba con la tendencia, recurrente en muchos artículos de investigación, de destacar hasta el exceso los méritos propios, en una especie de autopropaganda muy alejada del ideario científico. Pensaba yo por aquel entonces que Gabino, de alguna forma, se sabotaba a sí mismo por no poner en mayor valor sus resultados. Entendí más tarde, siendo yo mismo revisor de artículos científicos, que la sobriedad en ciencia es virtud y que los artículos científicos llenos de retórica y artificios, habitualmente quedan retratados cuando uno examina exclusivamen-

te los resultados científicos. Llevo siempre conmigo su irónica comparativa del mundo de la investigación y la anécdota de «la piedra de Asterix»,¹ la cual sigo contando invariablemente a cada uno de mis nuevos estudiantes. Cuando regresé de mi estancia postdoctoral me dio la oportunidad de desarrollar mi propia línea de investigación y en esta etapa actuó con un doble papel de colaborador y mentor (véase figura 2 y 3). Tuvo la paciencia de dejarme trabajar autónomamente y sin injerencias, sugiriendo y ayudando, aconsejando y apoyando. Conseguimos desarrollar juntos una nueva línea de trabajo que dio lugar a 5 proyectos de investigación, 20 publicaciones, 2 capítulos de libro, 4 tesis doctorales, 2 tesinas de licenciatura y 6 trabajos de fin de máster. Pero lo más importante para mí fue ver cómo fue dejando que, paulatinamente, yo ocupara el lugar que él ocupó antes durante muchos años como investigador principal del grupo.

Es para mí difícil separar a Gabino del ámbito de la química. Sin embargo, su figura no se puede entender del todo sin mirar hacia sus muchas otras inquietudes y aficiones. En todos estos años le he podido ver como un «reputado» pintor (algunos de sus *Gabinogh* se convirtieron en objeto de deseo entre colegas y colaboradores), astrónomo, pianista y pescador. En alguna de sus historias de juventud se retrata como imbatible tenista, cinturón negro de judo y jugador de ajedrez. Entre sus últimas aficiones, si no me equivoco, aparece el tiro con arco, el manejo de la espada y la huerta (esta última pendiente de mejora según sus palabras). Todo en su conjunto, traza la imagen de un hombre polifacético, un hombre del renacimiento a mis ojos.

En el momento actual en el que se encuentra mi carrera académica no puedo juzgar con claridad si mi vista es muy penetrante, alcanza largas distancias o es clara y nítida. Sin embargo, lo que puedo asegurar con rotundidad es que aquello que actualmente abarcan mis ojos, y aquello que pueda ver en el futuro, es gracias a que me aupé «sobre los hombros» de Gabino.

¹ La anécdota de «la piedra de Asterix» hace referencia a un pasaje del comic *Asterix El Galo* (1961) donde un centurión romano toma la poción que proporciona una fuerza física extraordinaria a los habitantes de una aldea de la Galia. El romano, que creía poseer una fuerza sobrehumana, desconocía que la poción ingerida era falsa. Sin embargo, para demostrar su adquirida y extraordinaria fuerza, intentó levantar sin éxito varias piedras de gran tamaño para acabar, finalmente, levantando una piedra no mayor que el tamaño de una mano entre exclamaciones de júbilo «¡Ya es mía! ¡Soy un superhombre!». En alguna ocasión y con gran ironía, Gabino contaba esta historia asimilándola con el trabajo de investigación. Creyendo tener «una fuerza extraordinaria» partimos a menudo de objetivos muy ambiciosos para acabar resolviendo problemas triviales, eso sí, considerando estos como de primer nivel y a nosotros mismos como genios dignos del más alto reconocimiento. También recurría a menudo a esta anécdota cuando encontraba artículos cuya introducción inducía a pensar en resultados y conclusiones grandilocuentes que, finalmente, no se cumplían.



Figura 1. Grupo de Investigación de Polímeros Inorgánicos en el año 2001.
De izquierda a derecha: José Ignacio Fidalgo, Paloma Gómez, Gabino A. Carriedo, Guillermo García, Carlos Díaz (U. de Chile), José Luis García, Francisco J. García, Alejandro Presa y Nicolás Yutronic (U. de Chile).



Figura 2. Grupo de Investigación de Polímeros y Nanoestructuras Inorgánicas en el año 2015.
De izquierda a derecha: Gabino A. Carriedo, Daniel Carrillo (U. de Chile), Silvia Suárez, Raquel de la Campa, Alejandro Presa, Cristóbal García (U. de Chile) y David Presa.



Figura 3. Grupo de Investigación de Polímeros y Nanoestructuras Inorgánicas en el año 2017. De izquierda a derecha: Alejandro Presa, Gabino A. Carriedo, Luis Quirós, Alba Sánchez, Raquel de la Campa, Sandra Rodríguez, María Regato, María de los Ángeles Cortés (U. de Chile) y David Presa.

Parte 2

**Capítulos y extractos de los libros publicados
por Gabino A. Carriedo Ule**

Prólogo

Este prólogo ha sido originalmente publicado en el libro G.A. Carriedo. *Iniciación en el Conocimiento de la Química*. Editorial Síntesis (copyright © 2013)

Un hombre observa atentamente una retorta. El aparato está toscamente conectado a un tubo que se pierde en el interior de un horno de ladrillo. La habitación está sumergida en una atmósfera de sombras y brillos que configuran fugaces gestos en el rostro del alquimista. Cerca, dos muchachos miran la escena con un recogimiento expectante. Raros utensilios de vidrio, de cerámica y de metal llenan los espacios sugiriendo una actividad constante y desordenada. En algunos anaqueles y repartidos por el suelo destacan vistosos frascos con curiosas etiquetas: aceite de vitriolo, *aqua fortis*, azafrán de Marte, espíritu de Venus... Nombres que aluden a propiedades llamativas y crean una relación emocional con quien los utiliza. La composición de esas materias es desconocida y no es criterio para decidir cómo han de ser mezcladas unas con otras. De vez en cuando, el hombre eleva sus ojos hacia las páginas amarillas de un enorme libro antiguo situado encima del aparato. Quizá busca saber lo que debe agregar ahora, o si lo que está ocurriendo en la retorta confirma el progreso de su experiencia. Es posible que no espere gran cosa de la consulta, recordando lo poco que, en realidad, suele extraer de aquellos latines mezclados con dibujos. Pero, sabe que eso es una parte del juego. Él mismo, cuando escriba su libro, si llega lo suficientemente lejos en la consecución de la Obra, sentirá la tentación de evitar que sea comprensible para los que no merecen compartir esos secretos. De momento, consulta el rancio volumen con la fe de un adepto y, por lo tanto, merecedor de sus contenidos.

El alquimista se frota los ojos y baja los brazos en un gesto de cansancio. No siempre puede vencer a la duda. Quizá siente la amenaza constante del desáni-

mo, el temor a pensar que aquello no le conduce a nada y la ilusión, imprescindible en su tarea, palidece. Busca (o así lo cree) completar una obra muy extraña que, en un sentido místico, le permitirá transformar la materia perecedera, de la que él mismo está hecho, en algo mucho más noble: una conciencia incorruptible y eterna. En su laboratorio, profundiza en su búsqueda combinando sustancias con frases en voz alta, en ocasiones casi plegarias, esperando que afloren las esencias y las fuerzas capaces de la gran transmutación. No es un buscador de oro. Otros, que también se llaman (a sí mismos) alquimistas no piensan en otra cosa. Esos que acaban enredados en su propia mentira, la miseria de su familia o en tristes y peligrosas relaciones con los príncipes. Tampoco es un iatroquímico, una forma de buscar, con la alquimia práctica, los mejores remedios para las enfermedades. Pero, todavía no se ha convertido en ese otro hombre que en su época ya empezaba a hacerse notar: un químico que no busca la gran obra y solo desea comprender con su razón lo que hay dentro de la materia y lo que pasa cuando se la transforma. Un experimentador que utiliza los antiguos utensilios de destilar y sublimar con un enfoque industrioso o industrial, que los mejora técnicamente y que contribuye al avance imparable de las aplicaciones prácticas de los conocimientos sobre la materia. Nuestro hombre no hace experimentos ni busca saberes materiales. Se reconoce heredero de extraños conocimientos ancestrales «lo de abajo es igual a lo de arriba y lo de arriba es igual a lo de abajo». Pero esa noche, cuando calentaba una mezcla de arena con residuos de orina y alguna forma de carbón, la retorta se llenó de una intensa luz blanca y brillante. Ante la sorpresa, se arrodilla con el rostro transfigurado. Desde un rincón casi a oscuras de la habitación se oye la excitación de sus discípulos. No consulta el libro porque aquello no es nada de lo que esperaba. No es la primera vez que la retorta, forzada por el calor, le sorprende. Otras noches había visto humos conspicuos, pequeñas explosiones, olores extraños y hasta la rotura espontánea del aparato. Nunca entiende esos fenómenos ni está seguro de poder repetirlos o controlarlos. Aquella noche de 1675 en Hamburgo, Hennig Brand, representado en el famoso cuadro de Joseph Wright (siglo XVIII), todavía no sabe que está descubriendo un elemento químico. Por sus efectos luminosos, se trataba de un fósforo (del griego φωσ-φορος = refulgente, fúlgido): el fósforo de Brand. Si pudiera visitar una moderna fábrica de fósforo vería un horno gigantesco muy diferente al suyo donde se introduce una mezcla de materias primas mucho más elaborada que la suya. Pero se alegraría al notar que, en esencia, lo que allí ocurre a más de 2000 °C de temperatura es la misma reacción entre fosfatos, óxido de silicio y carbón que le sorprendió a él.

Algunos siglos después ya casi no quedan alquimistas. Los modernos químicos son científicos. Muchos piensan que se ha aprendido todo lo fundamental sobre la materia y su transformación y su trabajo se dirige prioritariamente hacia la búsqueda de nuevos materiales y fuentes de energía. Trabajan en equipos dirigidos por algún líder o coordinador que da nombre al grupo. Desarrollan grandes proyectos interdisciplinares en universidades o empresas financiados por organismos públicos o privados y tratan de publicar sus resultados en las revistas de mayor difusión o protegerlos mediante patentes lucrativas. Los directores de los equipos reciben los aplausos en los congresos, las invitaciones a pronunciar

conferencias, las reseñas en la prensa diaria y hasta premios importantes. De vez en cuando, gracias a la labor, menos conspicua, de muchos técnicos e ingenieros químicos, algunos de los descubrimientos se convierten en útiles aplicaciones prácticas.

La Química ha proporcionado los conocimientos básicos sobre la materia y sus reacciones. Con ellos se comprenden el mundo mineral y el de los organismos vivos, permitiendo una aproximación al misterio más interesante que aún queda por resolver: el origen de la vida en la Tierra. La Química es también una ciencia capaz de dar respuesta a las demandas sociales. Lo hace en forma de productos químicos con los que se preparan los materiales de los que están hechos todos los objetos del mercado, la mayoría ya imprescindibles para nuestro modo de vida. Por eso su uso tiene consecuencias sociales y políticas. La Química cambia la sociedad, condiciona el medio ambiente y configura la historia.

Este no es un libro de Química, sino sobre la Química. Aspira a enseñar qué es y cómo es la Química, pero también mostrar el conocimiento básico más elemental que nos proporciona sobre el mundo material del que nosotros mismos formamos parte. Un saber de carácter científico puro. Otro de los objetivos es introducir al lector en el mundo de las aplicaciones prácticas de la Química y de las consecuencias derivadas de su uso. El plan consiste en un recorrido a través de los conocimientos claves para comprender la materia y sus transformaciones: elementos, átomos, estructuras químicas, enlaces químicos y reacciones.

Introducción

Esta introducción ha sido originalmente publicada en el libro G.A. Carriedo; J. M. Fernández-Colinas. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Editorial Paraninfo (copyright © 2015)

El profesor G. M. Whitesides, en su artículo de 2015 «Reinventando la Química» (*Angew. Chem.* 2015, 54, 2-16), afirmaba que lo que ahora se llama Química puede ser una prima lejana de la Química de hace 50 años. En efecto, la Química está cambiando a una velocidad vertiginosa y puede que nos encontremos en el final de una era y el comienzo de otra.

No es que la Química haya cambiado de objetivo. Sigue siendo *el estudio de la materia y de su transformación*. Lo que ocurre es que se ha avanzado tanto en su conocimiento que se ha originado una enorme cantidad y variedad de nuevos problemas, enfoques, aplicaciones y consecuencias del uso de la Química. El aspecto de la bibliografía química actual, la cantidad de información que se acumula y la variedad temática configuran un conjunto muy dinámico y quizás algo confuso.

Precisamente por eso, es más necesario que nunca conocer el núcleo central de la ciencia química, que es el punto del que surge toda la variedad actual.

Por ello, *los objetivos de este libro* son:

1. Mostrar el carácter científico de la Química, su decisiva influencia en el desarrollo de nuestra sociedad y las consecuencias positivas y negativas de su, ya imprescindible, utilización.
2. Explicar los conceptos centrales de la Química con absoluto rigor, evitando las demostraciones simplificadas (algunas muy arraigadas en nuestro entorno pedagógico) que resultan falsas y más bien perjudican el

aprendizaje de los niveles superiores de química. Hemos preferido renunciar a la demostración cuando esta requiere conocimientos que no corresponden a este nivel. Los ejemplos se indicarán y se justificarán a lo largo de los temas.

3. Enseñar la Química de manera que el alumno sea capaz de aplicar conocimientos y no solo de mostrar que los tiene momentáneamente.

Entre *los criterios que se han seguido para la elaboración de este texto*, destacan:

1. Utilizar el SI de unidades, pero evitando caer en el purismo de olvidar que también hay unidades que se utilizan en todas las universidades de mundo y que se seguirán utilizando durante mucho tiempo aún.
2. Explicar y utilizar la nomenclatura moderna de la IUPAC (actualizada en 2005), pero sin abandonar algunos nombres y costumbres que aún se utilizan en la práctica, incluso con mucha mayor frecuencia que los estrictamente correctos. Por ejemplo, el ácido sulfúrico es hoy dihidroxidodioxidoazufre, pero no es previsible que ese nombre sistemático reemplace al de ácido sulfúrico. Sin embargo, no emplearemos el nombre de ácido fosforoso para el H_3PO_3 , porque tal ácido no existe (ni los fosfitos PO_3^{3-}). El compuesto real es H_2PHO_3 , o bien $\text{PHO}(\text{OH})_2$ (dihidroxidohidrurooxidofósforo), y se llama aún ácido fosfónico (sus sales son los fosfonatos PHO_3^{2-}).
3. Utilizar el concepto de número de oxidación propuesto por la IUPAC, pero sin olvidar el uso aún muy extendido en la bibliografía química del estado de oxidación. Omitir este término llevaría al estudiante a cierta confusión al leer la bibliografía actual.
4. Utilizar el símbolo de la doble flecha química solo en aquellas reacciones que sean reversibles y se lleven a cabo en condiciones tales que se produzca una mezcla de reactivos y productos en equilibrio. Las reacciones que, aun siendo reversibles, se lleven a cabo de manera que los reactivos se agoten del todo, se indicarán con una sola flecha. Por ello, en las reversibles, el uso de la flecha o de la doble flecha requiere especificar las condiciones de reacción.
5. En cumplimiento con la legislación vigente, se incluyen conceptos esenciales relacionados con el origen de la materia, los polímeros y materiales poliméricos, la farmacología y la biotecnología. Sin embargo, es esencial advertir que solo puede tratarse de explicaciones introductorias que permitan conocer la existencia e importancia de esos conocimientos, ya que su estudio en profundidad pertenece a niveles superiores de estudio de la Química de macromoléculas, la bioquímica y la ciencia de materiales. Esas explicaciones estarán siempre asociadas, a modo de ejemplos, a algunos contenidos de los temas. Por ejemplo, las enzimas se mencionan en el tema de la catálisis y, su funcionamiento se explica en relación con los aspectos estéricos en las reacciones orgánicas. En el caso de los polímeros, hemos intentado desarrollar algunos conceptos

algo más elaborados, pero de una manera simple, accesible y realista teniendo en cuenta las horas lectivas que pueden dedicarse a estos temas.

Para elaborar este texto se han utilizado muchas fuentes bibliográficas y de datos, algunas de las cuales se resumen al final de esta introducción. En algunos de los temas, no hemos dudado en introducir citas bibliográficas (muy limitadas) para justificar una aclaración necesaria, sobre todo en algunos casos que aún generan controversia pedagógica. Creemos que el conocimiento de las citas y el modo habitual de hacerlas es hoy día una parte importante de la formación en química y en ciencia en general. La manera de citar es *abreviaturas de la revista*, año, volumen, página inicial-página final. Por ejemplo, *Anal. Quim.* año, vol. 1-12, es un artículo en la revista española *Anales de Química*, de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

Finalmente, es muy importante advertir que el estudio de este texto parte de la base de que el alumno ya posee los conocimientos más elementales de Química, adquiridos en cursos anteriores. Algunos de ellos, como las configuraciones electrónicas de los átomos, la tabla periódica, las valencias de los elementos, la formulación y nomenclatura de la Química inorgánica y de la Química Orgánica, los conceptos de ácidos y bases y el *pH*, o la oxidación-reducción serán abordados casi desde el principio en este curso, por lo que su recordatorio no resultará imprescindible. Pero si lo es el de los conceptos más elementales como:

1. El concepto de peso atómico y su utilización.
2. El concepto de molécula y de mol.
3. Los cálculos de la composición centesimal y la determinación de fórmulas.
4. Ajuste de reacciones y cálculos estequiométricos.
5. Las leyes de los gases.
6. Las maneras de expresar la concentración de las disoluciones (gramos/litro, M, m y x).

En la colección de problemas del final del libro se propone un test inicial que permite determinar si el estudiante posee los conocimientos básicos indicados en el párrafo anterior.

Bibliografía

- [1] RALPH H. PETRUCCI; F. GEOFFREY HERRING; JEFFRY D. MADURA, CAREY BISSONNETTE. *Química General*. 10.^a edición. Pearson.
- [2] G.A. CARRIEDO. *Iniciación al conocimiento de la Química*. Síntesis. Madrid. 2013.
- [3] W. M. HAYNES. *Handbook of Chemistry and Physics*. 95th ed. 2014-2015. CRC Press.
- [4] NIST JANAF. *Thermodynamical Tables*. Accesible en internet (<https://janaf.nist.gov/>).
- [5] HOLLEMAN WIBERG. *Inorganic Chemistry*. Academic Press. NY. 2001.
- [6] J. MARCH. *Advanced Organic Chemistry*. 3rd. Jhon-Wiley and sons. N.Y. 1985.

Estructura de los compuestos inorgánicos

Originalmente publicado como Tema 1 en el libro G.A. Carriedo. *Introducción a la Química Inorgánica. 5.ª ed. Ediciones de la Universidad de Oviedo* (copyright © 2012). Este Tema 1 se encuentra recogido dentro de la Primera Parte del libro: «*Conceptos Fundamentales*».

Consideraciones Generales

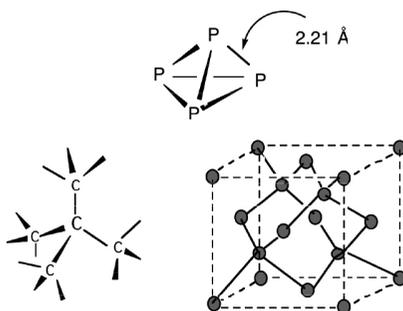
En este tema se introducirán los conceptos básicos necesarios para describir y comprender las estructuras de los compuestos inorgánicos. El estado físico de una sustancia depende de las condiciones en que se encuentre. Por ello, al hacer referencia a una estructura, hay que especificar la presión y la temperatura. Cuando estas no se indican se sobreentiende que se trata de las condiciones habituales de los laboratorios (unos 20 °C y 1 atmósfera de presión).

Los gases y los líquidos están constituidos por moléculas discretas, que consisten en agrupaciones de varios átomos (uno solo en el caso de los gases nobles). En los gases, las interacciones entre las moléculas son débiles. En el estado líquido las fuerzas intermoleculares son también débiles, pero más intensas que en los gases. Los sólidos pueden ser de dos clases diferentes:

1. Los constituidos por moléculas discretas empaquetadas dentro del cristal por fuerzas intermoleculares relativamente fuertes, pero muy débiles en comparación con las que mantienen unidos a los átomos dentro de la unidad molecular. Estos son los *sólidos moleculares*. Como, a semejanza de los gases y líquidos, constan de moléculas, estos sólidos suelen tener puntos de fusión bajos.

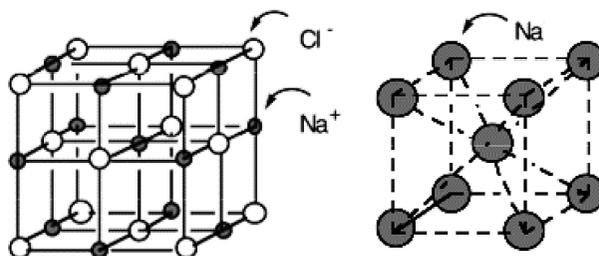
2. Los constituidos por átomos ordenados en el espacio formando una red tridimensional «infinita» en la que no se distinguen unidades moleculares discretas. Estos son los *sólidos no-moleculares*. Por lo general, los *sólidos no-moleculares* tienen puntos de fusión altos.

Así, la determinación experimental de la estructura del fósforo blanco, una variedad alotrópica de fósforo elemental, revela que los átomos se agrupan en unidades discretas de forma tetraédrica (ver figura). La separación P---P entre los átomos que pertenecen a unidades P_4 distintas, es bastante mayor de 2,21 Å. En consecuencia, se trata de un sólido molecular. Las moléculas tetraédricas P_4 están formadas por cuatro fósforos unidos por interacciones fuertes. A su vez, las moléculas están asociadas por interacciones P---P más débiles. La estructura cristalina del diamante, una variedad de carbono, es diferente. Consiste en una red tridimensional infinita de átomos de carbono, cada uno de los cuales está unido directamente a otros cuatro colocados tetraédricamente a su alrededor (ver figura). Como no pueden diferenciarse unidades moleculares discretas, se trata de un sólido no-molecular. La figura muestra la estructura molecular del fósforo blanco (arriba) y no-molecular del diamante (abajo).

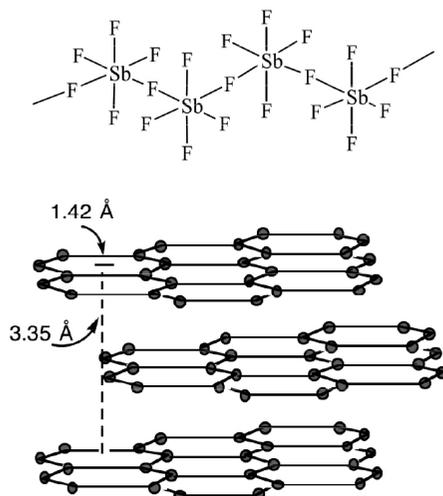


En las moléculas, las uniones entre los átomos se deben a unas fuerzas denominadas *enlaces covalentes*. Sin embargo, las interacciones que mantienen la cohesión en las estructuras no-moleculares pueden ser de diferente naturaleza. Atendiendo al tipo enlace, se distinguen tres clases de sólidos no-moleculares:

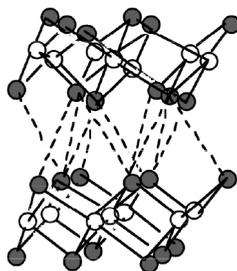
- SÓLIDOS COVALENTES.** En ellos los átomos se unen entre sí mediante enlaces covalentes parecidos a los de las moléculas. Es el caso del diamante.
- SÓLIDOS IÓNICOS.** En ellos la red cristalina está formada por iones positivos y negativos unidos entre sí por interacciones esencialmente electrostáticas. Esto ocurre en el NaCl (en la figura de la izquierda, se representa el enlace iónico en el NaCl)
- SÓLIDOS METÁLICOS (metales).** En ellos las fuerzas de cohesión entre los átomos tienen unas características especiales y se describen como «enlace metálico». Es el caso del sodio elemental (en la figura de la derecha, se muestra el enlace metálico en el sodio metal)



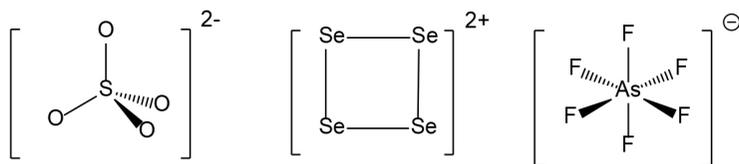
La distinción entre sustancias moleculares y no-moleculares se basa en la posibilidad de identificar unidades discretas dentro de la red cristalina. Sin embargo, existen numerosas sustancias sólidas en las que no se diferencian unidades discretas, pero sí algún tipo de unidad estructural extendida a todo el cristal que se describe como «infinita» (en la figura se muestran la estructura en cadenas y láminas infinitas en el SbF_5 y en el grafito). Estas sustancias no son moleculares, pero, en cierto sentido, representan situaciones intermedias entre los sólidos moleculares y los no moleculares. Un ejemplo es el SbF_5 , un sólido cristalino que consta de unidades infinitas en forma *de cadena*. Otro ejemplo es el grafito (otra variedad de carbono) donde la disposición de los átomos permite identificar unidades infinitas en forma de *láminas* hexagonales ordenadas paralelamente. Las distancias C–C dentro de una lámina (1,42 Å) son mucho menores que las que separan a las láminas (3,35 Å).



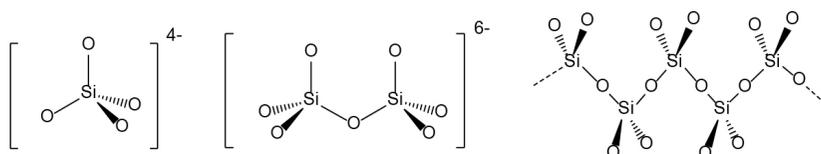
Cuando las unidades infinitas consisten en varias láminas agrupadas, se tiene una estructura *en capas*. El yoduro de cadmio es un ejemplo (en la figura se muestra la estructura en capas del yoduro de cadmio). Es interesante advertir que el conjunto de los sólidos inorgánicos conocidos comprende toda la gama de posibilidades estructurales; desde las moléculas discretas, hasta las redes tridimensionales infinitas pasando por las cadenas, láminas, capas y dobles capas.



Atendiendo a las fuerzas de cohesión en los sólidos (enlace), la clasificación de los no-moleculares en iónicos, covalentes y metálicos resulta demasiado simplificada. De uno lado, porque en las sustancias reales las uniones entre los átomos presentan características de los tres tipos extremos de enlace, aunque prevalezca alguno de ellos. Pero, además, aunque muchas sustancias iónicas (o salinas) constan de iones monoatómicos como el Na^+ o el Cl^- , unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, también hay sales en las que el catión, el anión, o los dos iones, son moléculas con exceso de carga positiva o negativa. Así, por ejemplo, las sales de fórmulas: K_2SO_4 y $\text{Se}_4[\text{AsF}_6]_2$, presentan estructuras tridimensionales formadas por la ordenación de iones que interactúan entre sí por fuerzas electrostáticas, pero, al tratarse de moléculas, contienen átomos unidos por enlaces covalentes (en la figura se muestra la estructura de aniones y cationes).



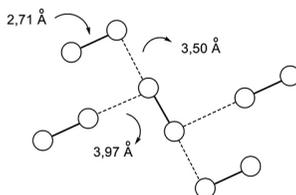
Con frecuencia, pero no siempre, en estos casos se atiende más a las estructuras moleculares de los iones poliatómicos, que a su ordenación relativa dentro de la red cristalina. Por otra parte, los iones poliatómicos pueden no ser moleculares. En muchas sustancias los iones son cadenas, láminas o capas infinitas, con un exceso de carga distribuida uniformemente por toda su extensión. Estos iones infinitos se denominan polianiones. Ejemplos muy importantes se encuentran entre los silicatos. Algunos de ellos constan de aniones discretos, como los orto y piro-silicatos. Otros constan de cadenas infinitas, como los polimetasilicatos de fórmula $[\text{SiO}_3]_n^-$. Como es de imaginar, también existen polisilicatos constituidos por dobles cadenas infinitas (o bandas), por láminas, por capas bidimensionales, o incluso, por redes tridimensionales (véase el libro de Greenwood y Earnshaw en la página 399 y siguientes).



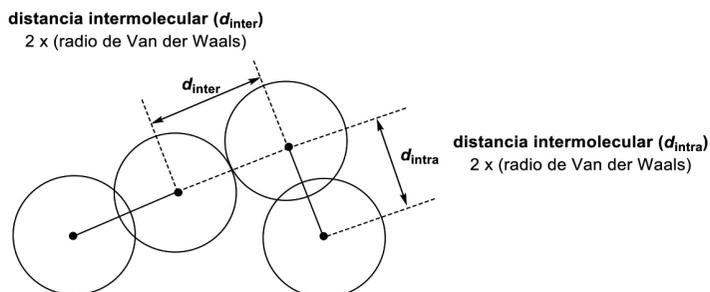
Descripción de las estructuras de los sólidos

La estructura de los compuestos sólidos puede determinarse experimentalmente, en muchos casos, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X. El resultado final de su aplicación es, en esencia, un listado con los átomos que componen el sólido y sus tres coordenadas (x,y,z). Con ellas, y con la forma y dimensiones de la celdilla unidad, se pueden conocer las distancias interatómicas, los ángulos determinados por cada dos distancias y los ángulos entre diferentes planos de átomos.

Estos datos deben ser interpretados para conocer los detalles de la estructura del compuesto. Como ejemplo, puede considerarse la estructura del yodo. En el yodo sólido los átomos se disponen en láminas paralelas que distan entre sí 4,27 Å. Dentro ellas, se encuentran las siguientes distancias interatómicas:



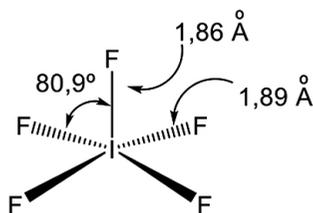
Esas distancias indican que los átomos de yodo se agrupan de dos en dos formando moléculas diatómicas. (El yodo sólido se volatiliza fácilmente dando un gas que también es diatómico). La unión I–I intramolecular, un enlace covalente, es mucho más fuerte que la interacción I...I intermolecular, cuyo origen son las fuerzas de Van der Waals. Por ello se interpreta que la distancia I...I de 3,97 Å es «no enlazante» y, dividida entre dos, proporciona el llamado *radio de Van der Waals* del yodo (1,99 Å). El radio de Van der Waals viene a representar el «tamaño» de un átomo en situación no enlazante y determina la mínima distancia a la que se le puede acercar otro átomo sin formar un enlace químico. Así, trazando una circunferencia con centro en los átomos de yodo y con radio igual al radio de Van der Waals, se obtiene una representación del espacio ocupado por los átomos de yodo en el interior del cristal (llenado del espacio o *space filling*). Dentro de la unidad molecular, la distancia I–I se considera «enlazante» y, dividida entre dos, representa el «radio covalente» del átomo de yodo (1,35 Å).



En cualquier estructura sólida, cuando la distancia entre dos átomos A y B es significativamente menor que la suma de sus radios de Van der Waals se les supone unidos por un enlace covalente. Si es igual o mayor, se entiende que no hay enlace entre ellos. Por lo tanto, este aspecto está siempre sujeto a interpretación. En no pocas ocasiones las distancias encontradas experimentalmente pueden resultar ambiguas.

Así, en el caso del yodo hay dos distancias no enlazantes dentro de las láminas (3,97 y 3,50 Å), y puede hablarse de láminas debido a que la distancia de 4,27 Å que las separa es todavía mayor. En realidad, la distancia de 3,5 Å no es demasiado larga y, de hecho, el aspecto metálico de los cristales de yodo sugiere una interacción entre las moléculas algo más compleja que una fuerza de Van der Waals.

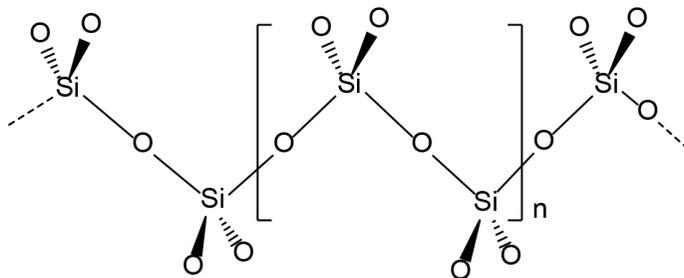
Una vez determinada la estructura hay que proceder a su descripción. Cuando se trata de un compuesto molecular, la atención se centra preferentemente en los parámetros que describen la estructura de las moléculas, es decir, *las distancias y los ángulos de enlace*. Así, por ejemplo, considerando las posiciones de los átomos dentro del IF₅ sólido, se identifican unidades discretas cuya estructura permite describirlas como piramidales cuadradas algo deformadas.



Como se verá en el tema siguiente, las distancias de los enlaces son muy informativas sobre la intensidad y naturaleza de los mismos. Una menor distancia interatómica sugiere un enlace más fuerte (en términos teóricos se corresponde con mayor orden de enlace). En el caso del IF₅ las distancias I-F son largas, indicando que los enlaces son algo débiles, especialmente los ecuatoriales.

Pero no siempre el interés se detiene en la unidad molecular. En muchas ocasiones, se considera también la manera en que las moléculas se empaquetan dentro del sólido. Esta química supramolecular (más allá de la molécula) ha alcanzado hoy un interés extraordinario ya que permite estudiar cómo se produce la autoorganización o autoensamblaje de moléculas en estado sólido formando estructuras más complejas con morfología propia, como las membranas o las micelas.

Cuando una sustancia consta de entidades infinitas en forma de cadena, lámina o capa, el interés se centra en los parámetros de la unidad estructural básica representada por la mínima porción de la entidad que puede reproducirla entera por repetición. Por ejemplo, en el caso del SbF₅, las distancias Sb-F terminales y las distancias y ángulos del F-Sb-F puente. En algunos casos, el fragmento que se elige como unidad básica depende de la estructura general de la cadena. Así, por ejemplo, para los metasilicatos del tipo:



Deben tomarse dos grupos $[\text{SiO}_4]$ para dar cuenta de su disposición relativa a lo largo de la cadena, lo que conduce a la fórmula $[\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}]_n$. Otros silicatos en cadena requieren más tetraedros (T) para definir la unidad repetida. Por ello hay metasilicatos en cadena 1T, 2T, 3T etc.

La descripción de los sólidos no-moleculares resulta más laboriosa.

Estructuras de los sólidos no-moleculares

Para describir las estructuras de los sólidos no moleculares, pueden emplearse varios procedimientos:

Mostrando su celdilla unidad y las posiciones de los átomos dentro de la misma

La celdilla unidad es la porción más pequeña que puede generar todo el cristal por repetición, al tiempo que refleja su simetría. En la página siguiente se muestran algunas estructuras cristalinas importantes en Química Inorgánica. Esas representaciones «de bolas y barras» son una versión expandida de la estructura real, en la cual hay contacto entre las esferas que simbolizan los átomos. Sin embargo, la figura correspondiente a todos los átomos en contacto proporciona una visión menos clara del conjunto estructural. Las figuras correspondientes a

las estructuras de NaCl, CsI, TiO_2 (rutilo), CaF_2 (fluorita), ZnS (blenda) y SiO_2 - β -cristobalita representan las celdillas unidad respectivas. Pero, en algunos casos, para resaltar algunos aspectos estructurales suelen mostrarse porciones de cristal que contienen varias celdillas unidad. Como se comprenderá más adelante, las representaciones de la wurtzita y del arseniuro de níquel de la página siguiente no son las celdillas unidad. También suele ser frecuente añadir al dibujo más átomos de los que forman parte de la celdilla (véase, por ejemplo, el ReO_3).

Una celdilla unidad contiene al menos una unidad fórmula del compuesto, pero es muy frecuente que haya un número mayor de ellas (z). Para evaluar z deben contabilizarse los átomos pertenecientes a la celdilla unidad, teniendo en cuenta que los que pueden pertenecen a varias celdillas al mismo tiempo.

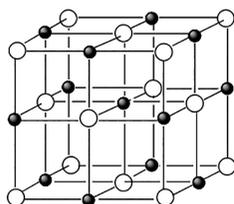
En una celdilla cúbica se tiene:

Átomo	Lo comparten	Contabiliza
En un vértice	8 celdillas	$\frac{1}{8}$
En una arista	4 celdillas	$\frac{1}{4}$
En una cara	2 celdillas	$\frac{1}{2}$
En el interior (dentro)	1 celdilla	1

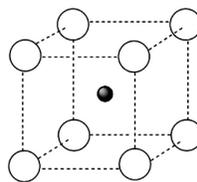
De esta forma, en las celdillas de NaCl y ZnS, tenemos los siguientes resultados:

$$\left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4 \text{ Na}^+ \quad \dots \quad \left(\frac{1}{4} \times 12\right) + 1 = 4 \text{ Cl}^- \quad \dots \quad \text{Na}_4\text{Cl}_4 \Rightarrow z = 4$$

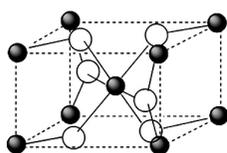
$$4 \times 1 = 4 \text{ Zn}^{2+} \quad \dots \quad \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4 \text{ S}^{2-} \quad \dots \quad \text{Zn}_4\text{S}_4 \Rightarrow z = 4$$



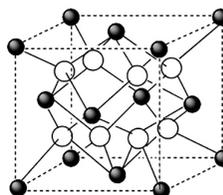
cloruro sódico



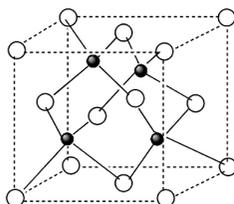
ioduro de cesio



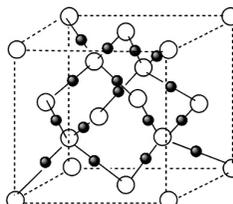
rutilo



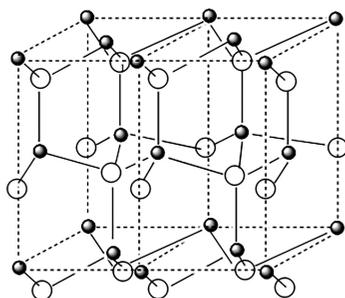
fluorita



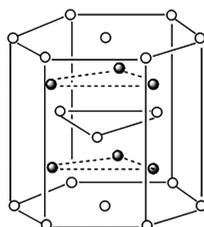
ZnS (blenda)



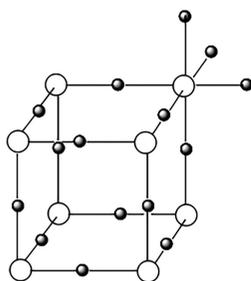
SiO₂(β-cristobalita)



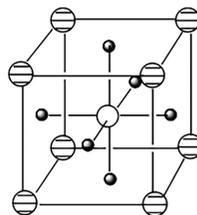
ZnS (wurtzita)



NiAs

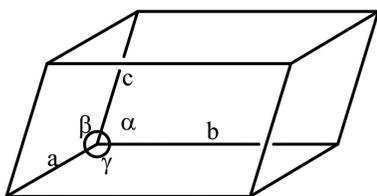


ReO₃



CaTiO₃

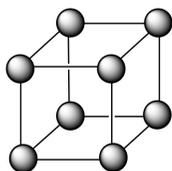
Para las disposiciones tridimensionales de átomos son posibles siete tipos de celdillas unidad. Estas se diferencian en sus formas y determinan los siete sistemas cristalinos.



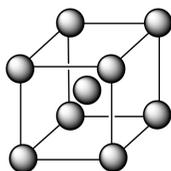
Sistema	Distancia	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Las estructuras cristalinas pueden describirse como una distribución espacial de puntos (los átomos), que recibe el nombre de red. La celdilla unidad correspondiente se obtiene uniendo los puntos de la red mediante líneas, pero de una manera determinada. De este modo, las celdillas unidad pueden ser de diferentes clases según los átomos que contengan y las posiciones que ocupen dentro de ellas (puede demostrarse que solo hay 14 posibilidades, que son las 14 redes de Bravais).

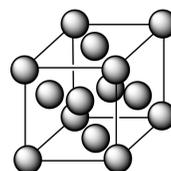
Las celdillas cúbicas son:



Cúbica Simple



Cúbica Centrada en el Cuerpo



Cúbica Centrada en las Caras

La cúbica simple (o primitiva) solo tiene un átomo en cada vértice ($\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo por celdilla); la centrada en el cuerpo los tiene en los vértices y en el centro del cubo (2 átomos); la centrada en las caras los tiene en los vértices y en las caras (4 átomos).

Teniendo en cuenta estos conceptos, algunas estructuras cristalinas se describen aludiendo al tipo de red que corresponde a la distribución espacial de sus átomos. La celdilla unidad del NaCl, por ejemplo, puede describirse como dos redes cúbicas centradas en las caras que están interpenetradas, una de iones cloruro y otra de iones sodio (véase la celdilla unidad). Del mismo modo, la estructura de CsCl consiste en dos redes cúbicas simples, una de iones Cs^+ y otra de Cl^- .

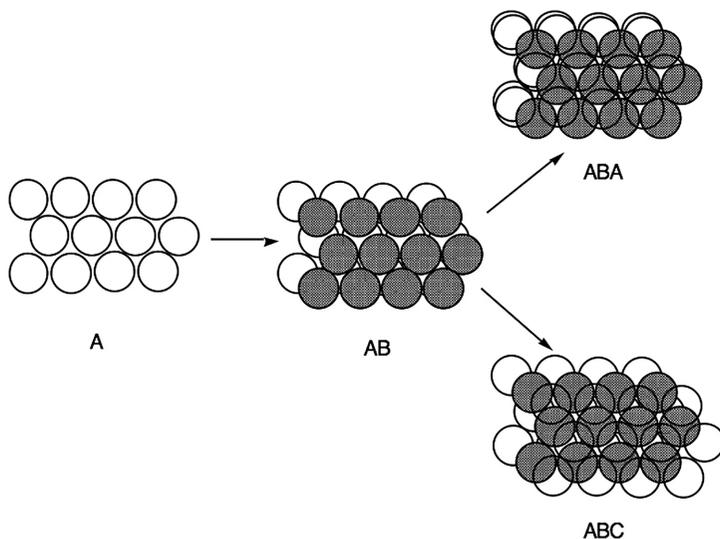
La celdilla unidad es muy útil, pero a veces resulta insuficiente para resaltar todos los aspectos de las estructuras cristalinas. Ya hemos visto como, en ocasiones, se hace necesario mostrar una porción de cristal que contenga varias celdillas. Además, comprender bien una estructura requiere examinar determinados detalles de la ordenación de sus átomos que pueden no ser evidentes ante la celdilla unidad. Por ello, como complemento, pueden utilizarse otros dos métodos de descripción:

Descripción por empaquetamientos compactos

Muchas estructuras sólidas suelen estar organizadas con el mejor aprovechamiento del espacio (mayor densidad), siempre que sea compatible con las interacciones entre los átomos que contienen. Por ello pueden describirse como empaquetamientos compactos de esferas en las que otras ocupan huecos o intersticios.

Empaquetamientos compactos de esferas.

Supongamos un conjunto de esferas todas idénticas. El modo de empaquetarlas más eficiente en cuanto al aprovechamiento del espacio o «empaquetamiento compacto», es el siguiente (véase la figura):

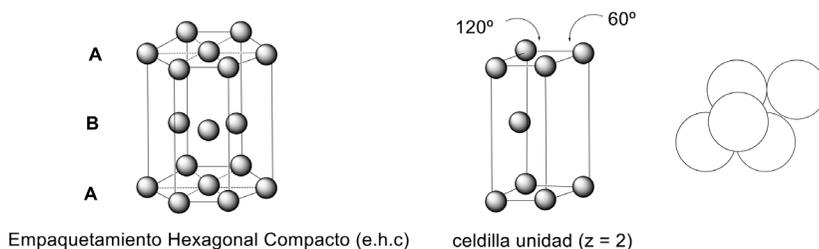


En primer lugar, se forma una primera capa en la que cada esfera está rodeada de otras 6. Hay otras formas de empaquetarlas, pero no conducen al empaquetamiento compacto. A continuación, se coloca una segunda capa encima de la primera, de manera que cada esfera (sombreada en la figura) se apoye sobre otras tres de la primera capa. De nuevo hay otras formas de actuar, pero no corresponden al empaquetamiento compacto. Al añadir una tercera capa, apoyando también cada esfera encima de tres de la capa anterior, surgen dos formas diferentes de hacerlo, que conducen a un empaquetamiento compacto:

- a) Colocando la tercera capa de modo que su proyección coincida con la primera. Esto conduce a una secuencia ABABABAB...
- b) Colocando la tercera capa de modo que su proyección no coincida con la primera. Esto conduce a la secuencia ABCABCABC...

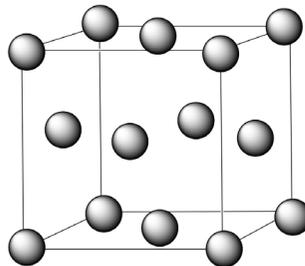
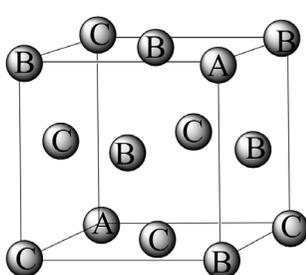
Estos dos casos corresponden a redes bien ordenadas. En la práctica también es posible encontrar redes con secuencias más complicadas, como, por ejemplo, ABABABCABCABABA...

A la ordenación ABAB... le corresponde la siguiente estructura (que se muestra expandida):



Por ello, a este empaquetamiento se le denomina *hexagonal compacto (hcc)*. La celdilla unidad contiene solo dos esferas.

A la ordenación en secuencia ABCABCABC... le corresponde la estructura siguiente:

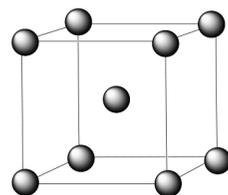


celdilla unidad $z = 4$

Por ello se le denomina *empaquetamiento cúbico compacto (ccc)*. Dado que las capas de esferas son perpendiculares a la diagonal del cubo y no paralelas a las caras superior e inferior, la correspondencia con la secuencia ABCABC resulta algo más difícil de visualizar que la hexagonal. La celdilla unidad es la red cúbica centrada en las caras.

En ambos tipos de empaquetamientos puede calcularse que el aprovechamiento del espacio es del 74,05 %, que es lo máximo que se puede conseguir con un conjunto de esferas idénticas. En ellos el índice de coordinación de cada esfera es 12 (puede comprobarse observando detenidamente las capas o las celdillas unidad).

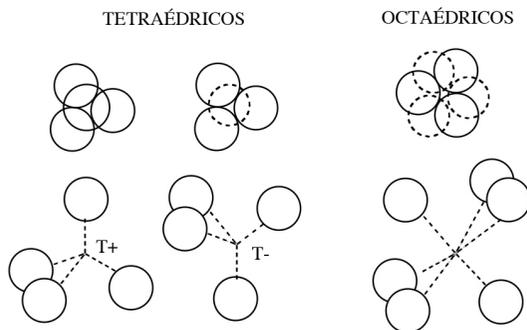
Existe otro tipo de empaquetamiento, que se obtiene al rodear una esfera de otras cuatro para la primera capa, apoyar más esferas sobre cuatro de las anteriores en la segunda capa, y repetir de nuevo la primera capa. Este empaquetamiento, que no es compacto, presenta la siguiente celdilla unidad:



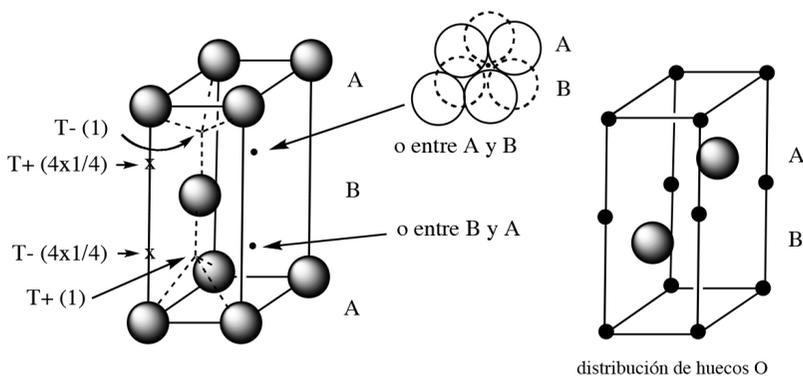
Como puede apreciarse, el resultado es una red cúbica centrada en el cuerpo (ccc). El aprovechamiento del espacio es solo del 68,02 %.

Huecos tetraédricos y octaédricos

Observando los empaquetamientos compactos de esferas, se advierte que en el interior de las redes existen huecos (intersticios). Estos huecos son de dos tipos:



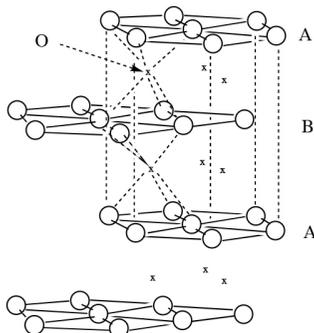
En un empaquetamiento hexagonal se tienen los siguientes huecos:



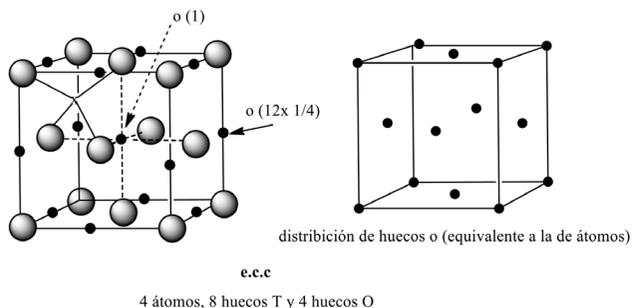
e.h.c

2 átomos, 4 huecos T y 2 huecos O

Como puede apreciarse, hay un hueco T^+ debajo de cada esfera y un T^- encima de cada esfera. Además, hay un hueco octaédrico entre la capa A y la B y otro entre la B y la A. Los huecos octaédricos forman capas que coinciden en sus proyecciones y que se extienden entre las capas A y B del empaquetamiento de las esferas. Por ello, los huecos octaédricos están alineados a lo largo de las direcciones perpendiculares a las capas. Una visión alternativa sería la siguiente:



En el caso del empaquetamiento cúbico compacto, se tiene:



Por lo tanto, en los dos tipos de empaquetamientos el número de huecos octaédricos es el mismo que el de esferas por celdilla: 2 en *ebc* y 4 en el *ecc*. El número de huecos tetraédricos es siempre el doble que el de esferas.

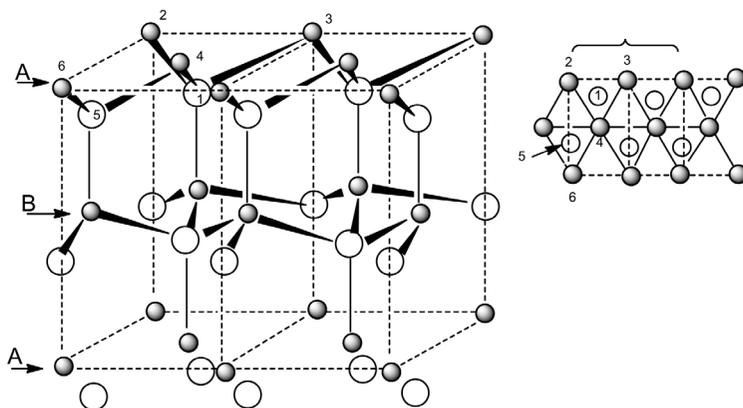
Descripción de estructuras

Los conceptos anteriores son útiles para describir estructuras y, al mismo tiempo, para encontrar posibles relaciones entre ellas. Así, dado un compuesto binario de fórmula A_xB_y , en el que A y B son de diferente tamaño, su estructura puede describirse (aunque no siempre) como un «empaquetamiento compacto» de uno de ellos en el que el otro ocupa huecos octaédricos o tetraédricos en una proporción que depende de la estequiometría del compuesto. Es obvio que esos empaquetamientos compactos no siempre serán como los que se obtendrían con átomos idénticos ya que, en ocasiones, el tamaño relativo de A y B impedirá el contacto entre los átomos de A. En este caso, la estructura sería una versión «expandida» del empaquetamiento compacto de unos átomos, con otros alojados en los huecos (estructura «eutáctica»).

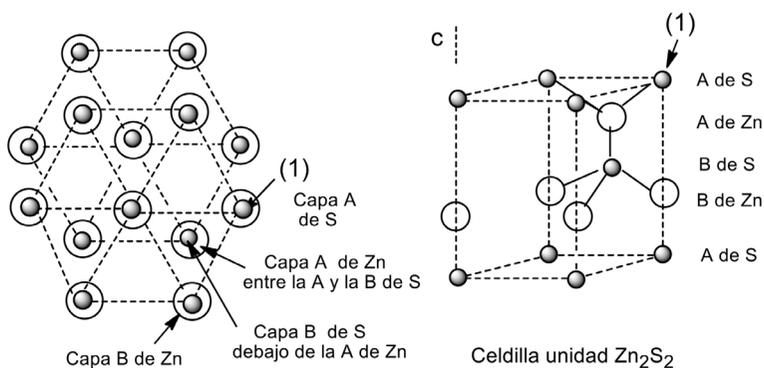
Consideremos de nuevo la estructura del NaCl. Observando la celdilla unidad, se aprecia que los átomos de cloro forman una red cúbica centrada en las caras. Por ello su disposición espacial corresponde al empaquetamiento cúbico compacto. También se advierte que los átomos de sodio se encuentran en los huecos octaédricos ocupándolos todos. Esto último es lo que cabe esperar de la estequiometría del NaCl, ya que en la red del *ecc* hay el mismo número de átomos que de huecos octaédricos. Por ello, la estructura se describe como un *ecc* de Cl^- con los Na^+ ocupando todos los huecos octaédricos. (Igual daría describirlo intercambiando los papeles de ambos iones). Nótese que el empaquetamiento cúbico compacto de los Cl^- se deduce de observar su disposición en red centrada en las caras. En la celdilla unidad no se aprecia con facilidad como las capas de cloruros se ordenan a lo largo de la diagonal del cubo en la secuencia propia del *ecc*.

Otras estructuras que pueden describirse por el método de los empaquetamientos compactos son las de la fluorita (*ecc* de Ca^{2+} con los F^- en todos los huecos T) y de la blenda (*ecc* de S con el Zn en la mitad de los huecos T ocupándolos alternadamente de manera ordenada).

Otro ejemplo interesante es la wurtzita (la variedad hexagonal de ZnS). Consideremos un fragmento de cristal que contiene varias celdillas unidad:

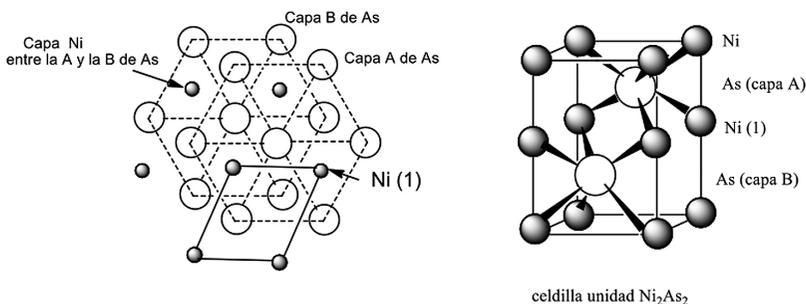


Examinando la disposición de los átomos de azufre (los negros) es fácil darse cuenta de que forman un *abc*, en el que los átomos de zinc (los blancos) ocupan la mitad de los huecos tetraédricos de una manera alternada y ordenada (están en todos los T^+). Contando los átomos en ese fragmento de red se comprueba que contiene 8 unidades fórmula ZnS. La proyección de las capas de azufre y de zinc a lo largo del eje *c*, ayuda a comprender mejor esta estructura:



También la estructura del NiAs (arseniuro de níquel) puede describirse por este método, como un *abc* de átomos de arsénico con el níquel ocupando todos los huecos octaédricos.

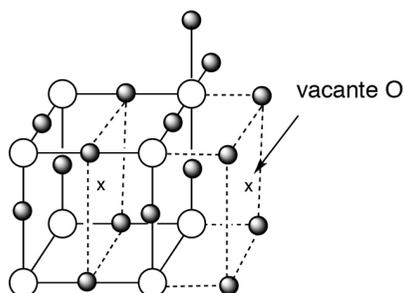
En consecuencia, hay láminas hexagonales de átomos de níquel, que están situadas entre las capas A y B formadas por los átomos de arsénico y coinciden en sus proyecciones (la distancia Ni — As es 2,43 Å). Las distancias cortas Ni — Ni (2,52 Å) son las que generan cadenas de átomos de Ni a lo largo del eje *c*. De hecho, el compuesto tiene conductividad eléctrica. Estas características se aprecian mejor dibujando la estructura desde la perspectiva del eje *c*:



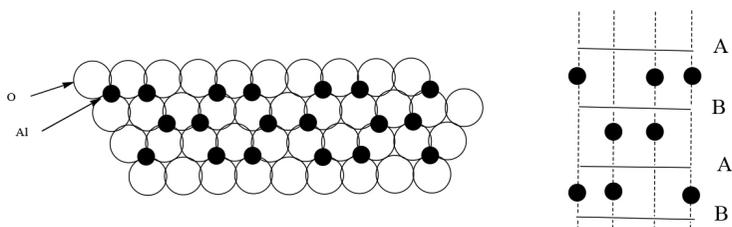
Es evidente que esta estructura puede describirse también como un empaquetamiento (no compacto) de átomos de Ni en láminas hexagonales dispuestas de forma AAAA..., con el As ocupando las posiciones correspondientes al índice de coordinación 6. Basta observar un conjunto de capas de esferas en disposición AAA..., para advertir que la coordinación 6 que generan es prismática trigonal. Por ello, en el arseniuro de níquel, el arsénico tiene coordinación de prisma trigonal.

Algunas estructuras, como la del CsCl, no pueden describirse como empaquetamientos compactos y otras, como la del TiO_2 (rutilo) pueden describirse solo aproximadamente mediante este procedimiento. Así, aunque observando la celdilla unidad del rutilo no se aprecia con claridad, los átomos de oxígeno forman una red semejante a un *abc*, pero en el que las capas no son planas sino onduladas. Los átomos de Ti ocupan la mitad de los huecos octaédricos, pero la geometría de coordinación no es octaédrica perfecta, sino distorsionada.

También es posible describir estructuras como empaquetamientos compactos deficientes en átomos. Por ejemplo, observando la estructura del ReO_3 , se aprecia que el oxígeno forma un *ecc* en el que faltan 1/4 de los átomos y el Re ocupa la cuarta parte de los huecos octaédricos:



El método de los empaquetamientos compactos sirve también para describir estructuras de una manera simplificada. El corindón, por ejemplo, una variedad de Al_2O_3 (la α), puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos (prácticamente iones O^{2-}) en el que el aluminio (prácticamente iones Al^{3+}) ocupa huecos octaédricos. Dada la estequiometría, es evidente que solo los 2/3 de los huecos octaédricos estarán ocupados. La ocupación de los huecos es ordenada y sigue la secuencia indicada en el siguiente esquema:



Tanto dentro de cada capa de átomos de aluminio, como a lo largo de los ejes c , en los que se alinean los huecos octaédricos en el empaquetamiento hexagonal compacto, hay un hueco vacío de cada 3 siguiendo una secuencia regular. Para muchos propósitos, esta descripción del corindón puede ser suficientemente informativa.

Algunos óxidos mixtos, como el de fórmula $MgAl_2O_4$, llamado *espinela*, y los de fórmula general $M^{II}M_2^{III}O_4$ (espinelas), pueden describirse simplificadaamente como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, en los que el catión divalente ocupa $1/8$ de los huecos tetraédricos y el trivalente $1/2$ de los octaédricos. Este sería el caso de la espinela normal. También es posible que el catión divalente tenga una gran tendencia al índice de coordinación 6, lo que conduce a una espinela donde la mitad de los cationes trivalentes ocupan $1/8$ de los huecos T y el resto, junto con los divalentes, ocupan la mitad de los octaédricos (espinela invertida). Una descripción más detallada requiere considerar un fragmento de estructura con varias celdillas unidad (véase el libro de Greenwood y Earnshaw en la página 279).

Relaciones entre estructuras

Mediante el método de los empaquetamientos compactos resulta relativamente sencillo poner de manifiesto las relaciones existentes entre unas estructuras sólidas y otras. De hecho, partiendo de un empaquetamiento compacto de un átomo A se pueden generar diversas estructuras según qué huecos se ocupen con otro átomo B y en qué proporción.

Partiendo de un *ecc* de A tendremos:

Ocupación de todos los huecos octaédricos	NaCl
Ocupación de todos los huecos tetraédricos	CaF ₂ (fluorita)
Ocupación de $1/2$ de los huecos tetraédricos	ZnS (blenda)

Partiendo de un *ehc* de A, tendremos:

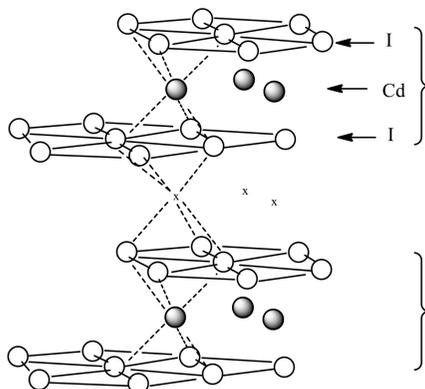
Ocupación de todos los huecos octaédricos	NiAs
Ocupación de todos los huecos tetraédricos	

De forma ordenada TiO₂ (rutilo)

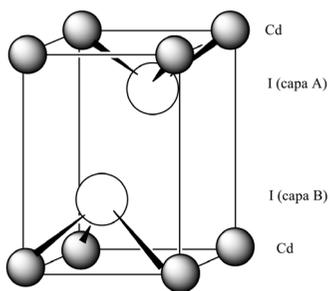
Por capas alternas CdI₂

Ocupación de $1/2$ de los huecos tetraédricos	ZnS (wurtzita)
---	----------------

En el caso del CdI_2 , la ocupación parcial de los huecos octaédricos tiene lugar de manera que hay capas con todos los huecos ocupados, alternadas con otras en las que todos están vacíos. En consecuencia, faltan capas completas de átomos de Cd, lo que resulta en la típica estructura $\text{---I---Cd---I---I---Cd---I---}$.



Por ello, la celdilla unidad es como la del NiAs, pero eliminando una capa de átomos metálicos, resultando una coordinación piramidal para los átomos de iodo.



celdilla unidad del CdI_2

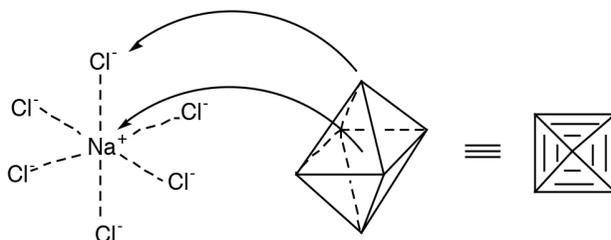
El CdCl_2 es análogo, pero se trata de un *ecc* de Cl con el Cd ocupando la mitad de los huecos octaédricos por capas alternadas.

No se conocen ejemplos de *ecc* con ocupación de 1/2 de los huecos octaédricos distribuida por todas las capas, ni *ebc* con ocupación de todos los huecos tetraédricos.

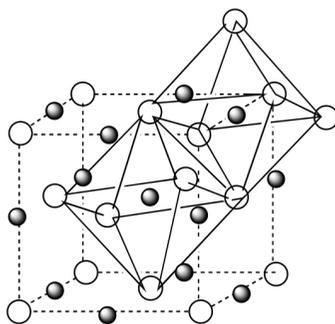
Descripción mediante empaquetamiento de poliedros

Este método consiste en describir las estructuras cristalinas como un conjunto de poliedros que comparten vértices, aristas o caras.

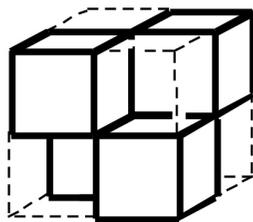
Veamos, por ejemplo, el cloruro sódico. Observando la celdilla unidad se advierte que el catión Na^+ está rodeado por 6 aniones Cl^- dispuestos octaédricamente a su alrededor. Por ello, representamos al poliedro de coordinación del sodio por un octaedro:



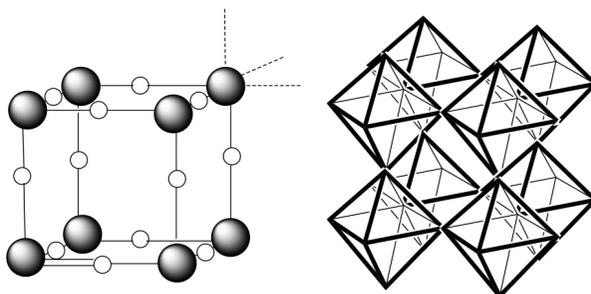
La estructura completa se describe como un conjunto de octaedros « NaCl_6 » que están compartiendo todas las aristas, de tal modo que cada vértice pertenece a 6 octaedros:



De manera semejante, la estructura de la fluorita puede describirse como una red de tetraedros « FCa_4 » compartiendo aristas, de modo que una arista la comparten solo dos tetraedros. Alternativamente, sería una red de cubos « CaF_4 » compartiendo vértices, de modo que cada vértice es compartido por cada cuatro cubos:



Una simple inspección a la celdilla unidad de la estructura del ReO_3 revela que puede considerarse como una red de octaedros ReO_6 que comparten los seis vértices, de modo que cada vértice pertenece a dos octaedros.

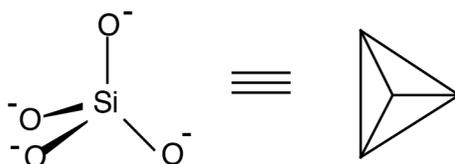


Otras muchas estructuras, como la del rutilo, la blenda, o la wurtzita pueden describirse como empaquetamientos de poliedros (véase el libro de West en la página 226 y siguientes).

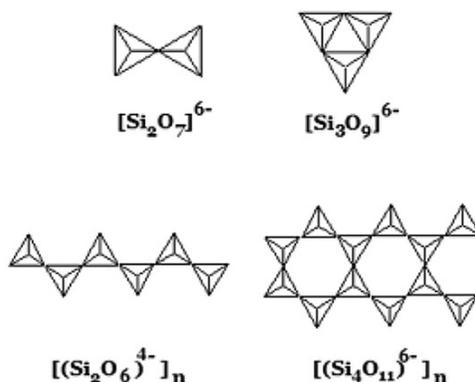
En realidad, las descripciones basadas en los poliedros son poco realistas, ya que omiten los átomos que están en el centro del poliedro (normalmente el catión) y se representan los aniones mediante los vértices del poliedro. Además, no se muestran los enlaces catión-anión y las aristas de los poliedros simbolizan las interacciones entre los aniones. Sin embargo, este método permite destacar el tipo de coordinación del catión, al enfatizar en el índice de coordinación y su geometría. También resalta la forma en que se comparten los aniones.

La β -cristobalita, por ejemplo, se describe como un conjunto de tetraedros SiO_4 que comparten todos los vértices. El índice de coordinación es 4 tetraédrico para el Si y 2 casi lineal para el oxígeno. Esta descripción explica que el SiO_2 presente polimorfismo, ya que hay varias formas posibles de ordenar geoméricamente ese conjunto de tetraedros. La estructura del cuarzo, que es algo más complicada, también se describe convenientemente mediante el empaquetamiento de tetraedros « SiO_4 » (véase el libro de Wells, página 1004).

El método de los empaquetamientos de poliedros se utiliza con mucha frecuencia para describir estructuras complejas, generalmente de sales con grandes polianiones, o bien de algunos óxidos de los elementos de transición. Ejemplos importantes son los aniones silicato. Estos oxoaniones se describen mostrando la agrupación SiO_4 como un tetraedro:



Estas unidades tetraédricas pueden unirse compartiendo uno, dos o tres vértices, lo que genera polianiones silicato muy variados, como muestran los siguientes casos:



La fórmula empírica de estos polianiones se determina teniendo en cuenta el número de tetraedros incluidos en la unidad mínima que se repite y contabilizando una carga negativa por cada átomo de oxígeno terminal.

Estructuras representativas

Las siguientes estructuras cristalinas no-moleculares se corresponden con las de otras muchas sustancias:

cloruro sódico, cloruro de cesio, fluorita, rutilo,
blenda, wurtzita, arseniuro de níquel, trióxido de renio

Por ello se han elegido como las representantes de todas ellas y se utilizan como referencia para describirlas. Por ejemplo, el BaO «tiene estructura de cloruro de sodio». Ello significa que le es aplicable todo lo referente a esta estructura, excepto las distancias interatómicas. Todos los haluros e hidruros de Li, Na, K y Rb, los óxidos y sulfuros de Mg, Ca, Sr y Ba, muchos monóxidos de los metales de la primera serie de transición y los monohaluros de plata AgF, AgCl y AgBr, cristalizan con la red del cloruro sódico. Los cloruros, bromuros y yoduros de Cs y Tl, así como el cloruro y bromuro de amonio, adoptan la estructura del cloruro de cesio.

La estructura de la fluorita es la que corresponde a los fluoruros de Ca, Sr, Ba, Cd y Hg y a los dióxidos de Pb, Ce, U, entre otros.

La estructura del rutilo tiene un interés especial entre los dióxidos de los elementos de transición, pero también la presentan varios óxidos de los elementos representativos, como el PbO_2 , o el GeO_2 .

Los monohaluros de cobre, el yoduro de plata, los sulfuros, seleniuros y telururos de Be, Zn, Cd, Hg, los fosfuros y arseniuros de B, Al, Ga e In, cristalizan con la estructura de la blenda. Muchos de ellos adoptan también la estructura de la wurtzita.

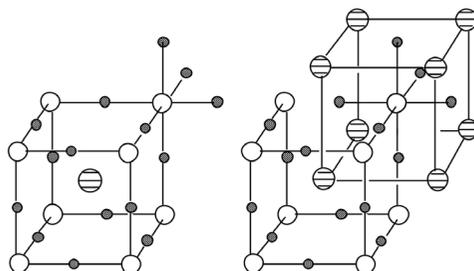
La estructura del arseniuro de níquel (NiAs) puede describirse como un *abc* de As en el que el Ni ocupa todos los huecos octaédricos, pero de forma que las distancias Ni — Ni son algo enlazantes, y la coordinación del As es trigonal-prismática. Muchos monosulfuros, arseniuros, seleniuros y telururos de los elementos de la primera serie de transición cristalizan con esta estructura.

Para los óxidos y óxidos mixtos de los elementos de transición se utilizan también como referencia las estructuras del trióxido de Renio, de la ilmenita [que es como el corindón alternando átomos de Ti(IV) y Fe(II) en lugar de los de Al(III)] y de la espinela (MgAl_2O_4). Varios halogenuros de los elementos representativos, como el TiCl_3 presentan la estructura del ReO_3 .

Algunos compuestos tienen una estructura semejante a una de las representativas, pero intercambiando los papeles del anión y del catión. Estos casos se describen como la «antiestructura». Por ejemplo, el óxido de sodio es como la fluorita, pero intercambiando los iones fluoruro por sodio y los iones óxido por calcio. Por lo tanto, se dice que el óxido de sodio tiene estructura de antifuorita. Lo mismo puede decirse de los óxidos, sulfuros, seleniuros y telururos de Li, Na, K y Rb.

También es frecuente describir estructuras por comparación con alguna otra con el fin de formarse una mejor imagen de sus características. Por ejemplo, el dióxido de silicio en la β -cristobalita puede compararse con la blenda, sustituyendo el Zn por Si y colocando un átomo de oxígeno entre cada dos silicios. Análogamente, el diamante sería como la blenda, pero con todos los átomos de carbono. El Si elemental es como el diamante y, como cabe esperar, el SiC es como la blenda.

Un ejemplo importante es la perovskita (CaTiO_3). A simple vista se aprecia que la fórmula de la perovskita resulta de añadir un catión Ca^{2+} a una red de TiO_3 . En efecto, su estructura consiste en la red del ReO_3 (cambiando Re por Ti), a la que se ha añadido un catión calcio en el centro, o lo que es equivalente, en la interpenetración de la red del ReO_3 con una red cúbica simple de iones Ca^{2+} . La estructura de las perovskitas reviste mucho interés debido a que la presentan óxidos mixtos que son superconductores a temperaturas cercanas al punto de ebullición del nitrógeno (del orden de 77 K). Un ejemplo es el YBaCuO , de composición aproximada $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.



CaTiO_3

ALGUNAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS REPRESENTATIVAS IMPORTANTES

Estructura	Fórmula	i.c. (A)	i.c. (B)	Descripción e. c.	Descripción e. poliedros
CsI	AB	8 (cub)	8 (cub)	No e.c.	Cubos AB ₈ comp. las caras. (1 arista para 4 cubos)
NaCl	AB	6 (oct)	6 (oct)	B <i>ecc</i> A todos los O	Oct. AB ₆ compartiendo las aristas. (1 v. para cada 6 octaedros)
CaF ₂	AB ₂	8 (cub)	4 (tet)	A <i>ecc</i> B todos los T	Cubos AB ₈ c. aristas. ^[1] (1 v. entre cada 4 cubos)
ZnS (blenda)	AB	4 (tet)	4 (tet)	B <i>ecc</i> A ½ T	Tetra. AB ₄ c. vértices. (1v. entre cada 4 tetraedros)
NiAs	AB	6 (oct)	6 (pris. trig.)	B <i>ehc</i> A todos los O	Prism. trig. BA ₆ c. aristas. ^[2]
TiO ₂ (rutilo)	AB ₂	6 (oct)	3 (trig. plano)	B <i>ehc</i> A ½ O	Cadenas de oct. AB ₆ → comp. dos aristas, que se unen por los vértices
ZnS (wurtzita)	AB	4 (tet)	4 (tet)	B <i>ehc</i> A ½ T	Tet. AB ₄ c. vértices → (1 para cuatro tet.). ^[3]
ReO ₃	AB ₃	6 (oct)	2 (lineal)	B <i>ecc</i> con ¾ ocup. A ¼ O	Oct. AB ₆ c. los vértices

^[1] O bien, tetraedros BA₄ compartiendo aristas, con cada arista común a dos tetraedros.

^[2] O bien, cadenas de octaedros AB₆, compartiendo dos caras opuestas.

^[3] Pero de forma diferente a la blenda. En la blenda las capas de tet. son ABC..., en wurtzita AB...

Estructuras reales

Las sustancias reales no son perfectas. Termodinámicamente resulta mucho más estable que presenten defectos. De hecho, por encima de 0 K las estructuras perfectas no pueden existir. Además, ningún compuesto sólido puede ser 100 % puro. Los más ultrapuros contienen al menos 0,1 ppb de impurezas, lo que supone unos 10¹⁴ átomos extraños por mol.

Las propiedades físicas y químicas de las sustancias dependen en buena medida de los defectos. De ahí, que su estudio sea absolutamente esencial para comprender la química. Uno de los campos de investigación en la frontera del conocimiento actual es la dependencia de las propiedades con la pureza tratando de obtener sólidos de pureza extrema.

Los defectos de los sólidos pueden clasificarse de diferentes maneras, ninguna de las cuales es suficiente por sí misma ya que todas están relacionadas entre sí. Hay dos grandes grupos de defectos:

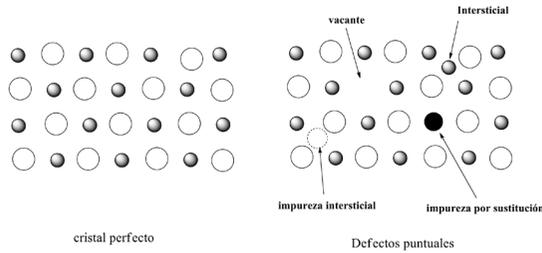
- Estequiométricos. Son los que no alteran la fórmula ideal del compuesto.
- No-estequiométricos. Su presencia altera la fórmula ideal.

Pero, por otra parte, los defectos pueden ser de dos clases:

1. Puntuales. Afectan a posiciones atómicas.
2. Extendidos. Afectan a capas de átomos (bidimensionales) o a todo el cristal (tridimensionales).

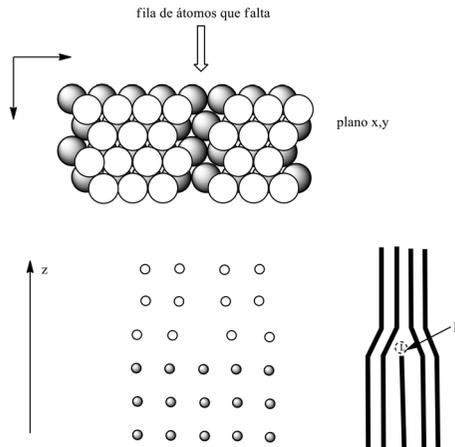
Los *defectos puntuales* son de cuatro tipos básicos, aunque en realidad pueden presentarse combinados.

- Vacantes (V_M, V_X)
- Intersticiales (M_i, X_i)
- Impurezas sustitucionales (M' en vez de M)
- Impurezas intersticiales X'_i .



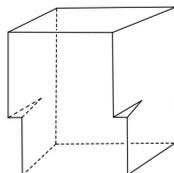
Los *defectos extendidos* son de muchos tipos diferentes. En un análisis no exhaustivo y simplista, pueden considerarse los lineales y los planares.

En los *lineales* falta una fila de átomos, lo que genera en el cristal una *dislocación cuneiforme* (*edge dislocation*). Eso se comprende considerando un empaquetamiento de esferas (por ejemplo, en el plano x,y) en el que en una capa falta una fila completa. Visto a lo largo del eje perpendicular (el z), los planos de átomos se encuentran interrumpidos. Varias capas más arriba la separación entre los planos se ha repuesto, pero hay una zona distorsionada que se representa como se indica en el dibujo. La fila de átomos que falta es la línea perpendicular al papel marcada como F (línea de la dislocación).



Dislocación cuneiforme (edge dislocation)

Cuando ese defecto se propaga durante el crecimiento de un cristal produce la llamada *dislocación helicoidal* («*screw dislocation*»), que no es fácil de visualizar. En los cristales macroscópicos se aprecia como se indica en la siguiente figura:



Los defectos *planares* son de dos clases:

- Los planos de zizalladura.
- Los defectos de empaquetamiento.

Los primeros (planos CS por «*crystallographic shear planes*») son muy importantes para explicar las fórmulas y estructuras de los óxidos de Ti, Mo y W y no serán considerados aquí.

Los defectos de empaquetamiento son alteraciones de la secuencia de las capas. Por ejemplo, cuando una secuencia ABABAB (o ABCABCABC...) se ve súbitamente alterada, apareciendo capas «erróneas» ABABABCABABAB... Estos defectos están muy relacionados con las dislocaciones helicoidales (véase el libro de West, página 352-353).

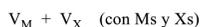
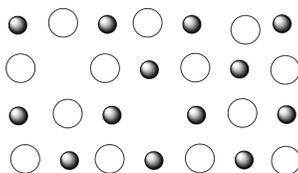
En términos generales puede decirse que las vacantes, las intersticiales (ambos defectos puntuales) y los planos CS son defectos intrínsecos, o sea, propios de la estructura. Son defectos químicos, en el sentido de que afectan muy notablemente a la reactividad de la sustancia. Las dislocaciones, pueden considerarse defectos físicos y afectan, sobre todo a las propiedades físicas. De ahí la importancia de su estudio en ciencia de los materiales.

En lo que sigue nos centraremos en los defectos puntuales, según los casos, que pueden ser estequiométricos o no-estequiométricos.

Los defectos puntuales estequiométricos.

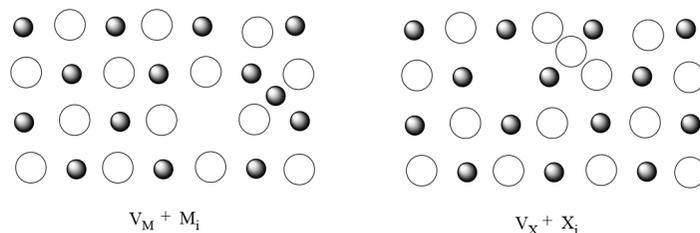
Estos son los llamados *defectos Schottky* y *defectos Frenkel*.

Los de *tipo Schottky* consisten en vacantes de cationes y de aniones creados por la migración de estos a la superficie del cristal:



Estos defectos son intrínsecos ya que su presencia en el sólido es necesaria a partir de 0K. Su proporción, en función de la temperatura, puede calcularse termodinámicamente. Para el NaCl a 20 °C son uno por cada 10^{15} unidades fórmula, lo que supone unos 10 000 por miligramo.

Los de *tipo Frenkel* consisten en vacantes de cationes o de aniones y de intersticiales creados por la migración de unos u otros desde sus posiciones de equilibrio hasta los intersticios.

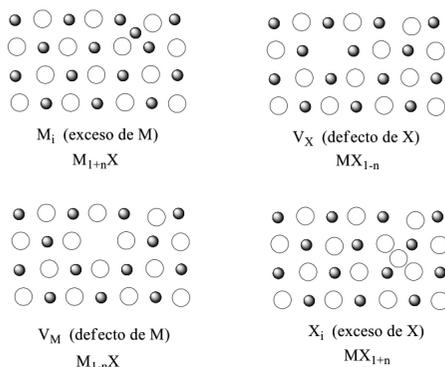


Como puede intuirse, los defectos Schottky son más frecuentes en sustancias con estructuras en las que no hay huecos adecuados para alojar a los átomos que se desplazan de sus posiciones. En el NaCl, por ejemplo, todos los huecos octaédricos están ocupados y ni el Na^+ ni el Cl^- muestran preferencia por los huecos T. Los Frenkel, por el contrario, abundan en las estructuras con huecos disponibles. Por ejemplo, en la blenda, la mitad de los huecos T y todos los O están vacíos y en la fluorita ningún hueco O está ocupado.

En el AgCl, que es como el NaCl, hay muchos defectos Schottky (1 cada 200 átomos de plata a 450 °C) porque el catión Ag^+ prefiere los huecos T. De hecho, eso supone un acercarse a la estructura de la blenda, que es la que presenta el AgI. Una consecuencia muy importante de esto es que en el AgCl la movilidad de los iones plata es muy elevada, lo que confiere al compuesto conductividad en estado sólido.

Los defectos puntuales no-estequiométricos

Los defectos puntuales que alteran la fórmula ideal del compuesto son:



En líneas generales, es evidente que estos defectos se producirán con mayor facilidad cuando M tenga posibilidades de cambiar de estado de oxidación. Pero, que sean de uno u otro tipo depende de los átomos M y X. Veamos algunos ejemplos:

El ZnO (estructura de blenda), puede calentarse con desprendimiento de oxígeno generando una fase no-estequiométrica de color amarillo con exceso de Zn. La fórmula es por lo tanto, $Zn_{1+x}O$. A 800 °C, es del orden de $7 \cdot 10^{-5}$. Ello se debe a la pequeña tendencia del Zn a presentar el estado de oxidación +1 y a la nula para pasar al +3.

El CdO (tipo NaCl) de color amarillo, sin embargo, también pierde oxígeno, pero para generar una fase no estequiométrica más oscura de fórmula CdO_{1-x} con $= 5 \cdot 10^{-4}$ a 650 °C. De nuevo el Cd es más proclive a pasar a Cd(I), pero su fuerte preferencia por los huecos O, todos ocupados, hace que sea más factible perder oxígeno que generar intersticiales de exceso de Cd.

Como es de esperar, los defectos no-estequiométricos son muy frecuentes en los compuestos de los elementos de transición que pueden presentar una gran variedad de estados de oxidación no muy diferentes en estabilidad. Los óxidos MO (M = Fe, Co, Ni), con estructura de NaCl, son todos no-estequiométricos con defecto de metal. Su fórmula real es $M_{1+x}O$ y el intervalo de valores de x varía mucho con M. El de hierro se formula como $Fe_{1-x}O$ ($1-x = 0.84-0.96$). Ello se debe a la tendencia del Fe(II) a oxidarse a Fe(III). En el $Fe_{1-x}O$ hay átomos de Fe^{2+} y de Fe^{3+} (compuesto de valencia mixta). De hecho se trata de $Fe_{1-3x}^{II}Fe_{2x}^{III}O$. La estructura está muy relacionada con la de la espinela invertida: *ecc* de O^{2-} con $1-3x$ átomos de Fe^{2+} en huecos O, $3x$ huecos O vacíos y $2x$ átomos de Fe^{3+} en huecos T. En realidad, los defectos tienden a agruparse en el cristal generando zonas de Fe_3O_4 embebidas en el FeO. De hecho, si aumentan los Fe^{3+} se pasa al Fe_3O_4 (espinela invertida).

Algunos textos útiles para ampliar el tema de estructuras

- A. R. WEST. «Solid State Chemistry and its Applications». Wiley and Sons. New York. 1984.
- A. F WELLS. «Structural Inorganic Chemistry». 5th. ed. Oxford University Press. Oxford 1984.
- K. M. MAC KAY, R. A. MAC KAY. «Introduction to Modern Inorganic Chemistry». Intertext. London. 1968.
- D. M. ADAMS. «Inorganic Solids» An introduction to concepts in solid-state structural chemistry. Wiley. 1974

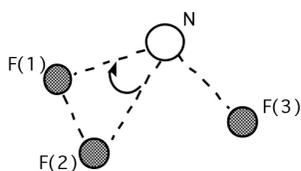
Aspectos experimentales del enlace químico. La naturaleza del enlace químico y la valencia de los átomos

Originalmente publicado como Introducción del Tema 2, «Consideraciones generales sobre el enlace en los compuestos inorgánicos», en el libro G.A. Carriedo. *Introducción a la Química Inorgánica. 5.ª ed. Ediciones de la Universidad de Oviedo* (copyright © 2012)

Introducción

Aspectos experimentales del enlace químico

Consideremos una sustancia como el trifluoruro de nitrógeno, de fórmula NF_3 . La determinación estructural, llevada a cabo en fase gaseosa, revela que consta de unidades diferenciadas tetraatómicas cuya disposición espacial es piramidal. Las distancias interatómicas son las siguientes:



distancias y ángulos

N-F (1)	1.37 Å
N-F (2)	1.37 Å
N-F (3)	1.37 Å
F(1)-F (2)	2.13 Å
F(1)NF(2)	102.5°

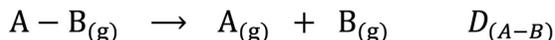
Las distancias N — F son lo suficientemente cortas para admitir que esos átomos están enlazados directamente, pero las F ... F son demasiado largas, por lo que los átomos de flúor no están unidos directamente entre sí. Es decir, el compuesto consta de moléculas en las que las *conectividades atómicas* directas son:



Siendo las tres distancias N — F iguales. Es evidente, por lo tanto, que el átomo de N está unido a tres átomos de flúor, lo que se deberá a la acción de alguna fuerza. A esa fuerza se le denomina *enlace químico* (en este caso enlace covalente). Habitualmente los enlaces se representan por las líneas que conectan a los átomos unidos por ellos.

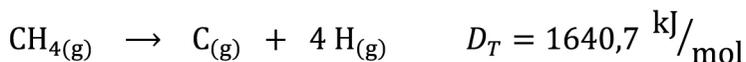
La fortaleza de los enlaces puede evaluarse experimentalmente a partir de diferentes datos. Uno muy importante es la *Energía de Enlace*.

Para una molécula diatómica A — B, la *Energía de Enlace* es la energía necesaria para romper la unión A — B. El valor correspondiente puede obtenerse midiendo la *Energía de Disociación* $D_{(A-B)}$ de la molécula a una temperatura determinada:



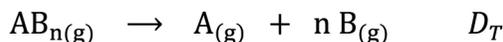
Así, por ejemplo, la energía de disociación de la molécula de hidrógeno H_2 a 298 K es de 433 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y a 0 K de 432 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ese valor es la energía del enlace H — H. En realidad, la diferencia de energía electrónica entre una molécula de H_2 y dos átomos de hidrógeno separados hasta el infinito es de -458 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que representa la verdadera energía de unión H — H. Sin embargo, aún a 0 K la molécula tiene un movimiento de vibración que le proporciona una energía equivalente a +26 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por ello, la energía necesaria para separar a los átomos desde su posición en la molécula hasta el infinito (*Energía de Disociación*) es $458-26 = 432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es el valor experimental.

En el caso de las moléculas poliatómicas la definición de energía de enlace requiere ciertas matizaciones. Consideremos la molécula de metano CH_4 , que tiene 4 enlaces C — H. La energía necesaria para romper el primero de ellos, generando un CH_3 y un H, es $D_1 = 421 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para romper el segundo enlace C — H hará falta una energía diferente de la anterior, ya que ahora partimos de un CH_3 y generamos CH_2 y un H. De hecho, el valor encontrado es $D_2 = 469,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para la disociación del CH_2 en CH y H resulta $D_3 = 415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para la disociación del CH en C y H se obtiene $D_4 = 334,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En realidad, ninguno de esos valores se toma como energía de enlace C — H en el metano. Si sumamos las cuatro energías anteriores obtenemos $D_7 = 1640,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que sería la energía de atomización del CH_4 , (no debe confundirse con la de formación):



La energía de enlace C — H en el metano es el valor promedio de los cuatro anteriores $D_{(\text{C-H})} = \frac{1}{4} D_T = 411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En general, para una molécula AB_n , se toma como energía de enlace A — B, el promedio de la energía de atomización o suma de las energías parciales de disociación:



$$D_{(\text{A-B})} = \frac{1}{n} D_T$$

Actualmente se dispone de abundantes datos sobre energías de enlace. En la tabla siguiente se recogen algunos valores especialmente útiles en la Química de los elementos representativos (para más datos véase el *Apéndice F* en el Libro de Huheey).

Energías de enlace A — B ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

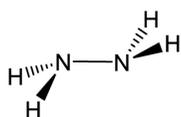
	H	B	C	Si	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
H	432	389	411	318	386	322	459	363	565	428	362	295
B		293	372				536		613	456	377	
C			346	318	305	264	358	272	485	327	285	213
Si				222			452	293	565	381	310	234
N					159		201		272	201	243	
P						201	335		490	326	264	184
O							142		190	218	201	201
S								226	284	255	217	
F									155	249	249	278
Cl										240	216	208
Br											190	175
I												149

Estos datos corresponden a un determinado tipo de enlace que, como se verá más adelante, se denomina enlace sencillo o de orden 1. Sin embargo, los enlaces también pueden ser dobles o triples, en cuyo caso sus energías son mayores. En la siguiente tabla se recogen algunos valores especialmente significativos (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A	B	A — B	A = B	A ≡ B
C	C	346	602	835
C	N	305	615	887
C	O	358	800	1072
C	S	272	573	
N	N	159	418	945
N	O	201	607	
P	O	335	544	
O	O	142	494	
S	O		469	

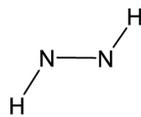
Las energías de los enlaces individuales pueden utilizarse para estimar energías de atomización de moléculas y entalpías de formación de compuestos. También se emplean para evaluar calores de reacción. Sin embargo, al utilizarlos debe tenerse en cuenta que un enlace A — B no tiene porqué ser idéntico en todas las moléculas en las que esté presente. Por ello, los resultados de los cálculos son solo aproximaciones.

La fortaleza de un enlace puede evaluarse también a través de la *distancia de enlace*. En general, cuanto menor es la distancia (respecto de otras que sean comparables) más fuerte es el correspondiente enlace, tal como muestran los siguientes datos:



$$d_{\text{N-N}} = 1,45 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{N-N}} = 159 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$d_{\text{N-N}} = 1,20 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{N-N}} = 418 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$d_{\text{N-N}} = 1,10 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{N-N}} = 945 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Al realizar consideraciones sobre la fortaleza de los enlaces en las moléculas, no debe olvidarse que una energía de enlace alta, o una corta distancia interatómica no significan necesariamente una mayor estabilidad para la especie química. Sobre la estabilidad de los compuestos trataremos en el tema 4.

Otra forma de evaluar la fortaleza de los enlaces es a través de sus *constantes de fuerza* como vibradores armónicos. Esta constante mide la fuerza por unidad de longitud que hay que aplicar al enlace para estirarlo o acortarlo respecto de su posición de equilibrio. Por ello, a mayor constante de fuerza corresponde mayor fortaleza. Por ejemplo, las moléculas diatómicas A — B presentan un movimiento de vibración, para el cual la constante de fuerza (k) es $k = 4\pi c^2 v^2 \mu$. Donde c es la velocidad de la luz, μ la masa reducida ($m_A \times m_B / m_A + m_B$) y v la frecuencia de vibración. Así, dando v en cm^{-1} , y m en u.a.m, resulta $k = 5,89 \cdot 10^{-5} v^2 \mu \text{ N m}^{-1}$.

Experimentalmente la frecuencia de vibración ν puede medirse directamente a través del espectro de Infrarrojo o de Raman del compuesto. Veamos, por ejemplo, algunos resultados:

Molécula	ν (cm ⁻¹)	$k = (Nm^{-1})$
H ₂	4159	510
D ₂	2990	510
F ₂	892	450
Cl ₂	557	320
O ₂	1556	1140
N ₂	2331	2260
CO	2143	1870

En el caso de las moléculas poliatómicas, la constante de fuerza de cada uno de sus enlaces individuales puede medirse también a partir de los espectros de Infrarrojo y Raman, pero no de una forma tan directa como en una molécula diatómica, sino a través de lo que se conoce como análisis vibracional.

La naturaleza del enlace químico y la valencia de los átomos

Como hemos visto, las observaciones experimentales ponen de manifiesto que los átomos se unen entre sí a través de fuerzas (enlaces), cuya intensidad (fortaleza) puede medirse. Ello plantea el problema de conocer cómo se originan esas fuerzas, y cuál es su naturaleza. Estos aspectos tienen una importancia extraordinaria dentro de la Química, ya que su conocimiento debería ayudar a comprender los factores que determinan la composición de las moléculas (¿por qué NF₃, y no NF₅ o N₂F₅?), sus estructuras (¿por qué el NF₃ es piramidal, y sin enlaces directos F — F?), y la fortaleza de sus enlaces ($D_{(F-N)} = 272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Conviene subrayar que, conociendo las reglas básicas del enlace químico (reglas de la valencia), la representación piramidal sin enlaces F — F de la molécula de NF₃ parece «normal» o «correcta», pero si no se tienen en cuenta estos conceptos, puede parecer igualmente razonable que la molécula NF₃ tuviese una estructura tetraédrica con uniones F — F.

Lo que hemos dicho sobre las moléculas puede extenderse a cualquier sustancia no molecular. Por ejemplo, la disposición espacial de los átomos de carbono en el diamante, o de los átomos de sodio y cloro en el NaCl, ponen en evidencia que esos átomos están unidos a través de algún tipo de enlace. En el segundo caso, como comentaremos más adelante, suponemos que el Na está como catión Na⁺, y el Cl como anión Cl⁻, y que la fuerza que les mantiene unidos es de naturaleza casi exclusivamente electrostática (enlace iónico). Pero, ¿por qué no Na⁻, y Cl⁺, o bien Na²⁺, y Cl²⁻?

De la observación experimental de los compuestos que pueden formar los átomos se deduce que su capacidad de enlace (valencia) no es arbitraria, sino que tiene una estructura muy determinada (obsérvense, por ejemplo, las situaciones de enlace en que se encuentra el azufre en sus compuestos estables).

Para comprender el origen de las fuerzas que operan en cualquiera de los enlaces químicos conocidos y la estructura de la valencia de los átomos, hay que desarrollar una *teoría de enlace*. Aunque el problema puede plantearse en general, resulta más conveniente considerar a las moléculas y a los sólidos no-moleculares por separado.

Conceptos básicos sobre estructura atómica (resumen)

Originalmente publicado como Apéndice 1 en el libro G.A. Carriedo. *Introducción a la Química Inorgánica. 5.ª ed. Ediciones de la Universidad de Oviedo* (copyright © 2012)

Introducción

La mecánica cuántica, su historia y el conocimiento que proporciona sobre la estructura electrónica de los átomos y de las moléculas es un tema muy amplio que requiere un tratamiento pausado y riguroso. Solo a través de los estudios propios de la Química Física se puede lograr un nivel completo y adecuado de conocimiento sobre esta materia.

Sin embargo, la descripción de los hechos químicos no puede hacerse sin el empleo de los conceptos desarrollados por esa teoría. Ello ha propiciado la aparición de una terminología condensada, que es ágil, pero, al mismo tiempo, conserva el necesario nivel de rigor en sus significados. Ese «lenguaje coloquial» es imprescindible hoy para estudiar las cuestiones propias de la Química Inorgánica.

En realidad, de los tratamientos completos y rigurosos de la mecánica cuántica puede extraerse un resumen conceptual muy simplificado, pero suficiente para abordar cualquier aspecto sobre la estructura, enlace y reactividad de las sustancias inorgánicas.

En lo que sigue nos centraremos en esos conceptos básicos y en la forma más directa de llegar a comprenderlos desde un punto de vista operativo.

Función de Onda y su Significado

Actualmente, el problema de la estructura electrónica de los átomos y de las moléculas se estudia mediante la mecánica cuántica, la cual se fundamenta en una serie de postulados.

Un postulado establece que para cualquier sistema aislado existe una función matemática de las coordenadas y del tiempo, llamada función de onda, la cual contiene toda la información sobre ese sistema:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} \quad \text{Función de onda}$$

El problema básico de la mecánica cuántica es, dado un sistema concreto:

- Encontrar su función de onda Ψ .
- Extraer la información que contiene sobre él.

Sin embargo, en numerosos problemas químicos, el interés se centra sobre los estados que no dependen del tiempo, es decir, los estacionarios. En realidad, la función de onda puede descomponerse en un producto de dos:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \Psi_{(x,y,z)} \cdot \Psi'(t)$$

$\Psi_{(x,y,z)}$ es la función de onda independiente del tiempo y es la que describe a los estados estacionarios, por ello a partir de ahora trataremos exclusivamente sobre ella.

La función de onda tiene un significado probabilístico. Si consideramos un sistema muy sencillo, constituido por una sola partícula, la $\Psi_{(x,y,z)}$ viene a ser una medida de la presencia de la partícula; si su valor en un punto x, y, z es cero allí no hay partícula, pero si es distinto de cero, hay alguna probabilidad de encontrar a la partícula.

En realidad, el valor de $\Psi_{(x,y,z)}$ en cada punto del espacio está relacionado con la probabilidad de encontrar a la partícula en ese punto, pero no da directamente la probabilidad. Esta viene dada por el producto: $\Psi_{(x,y,z)} \cdot \Psi_{(x,y,z)}^*$, cuyas unidades son Vol^{-1} , por lo que se trata de una densidad de probabilidad. Por lo tanto, el producto: $\Psi_{(x,y,z)} \cdot \Psi_{(x,y,z)}^* dV$, es la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen dV . De este modo, la integral de este producto extendida a todo el espacio debe ser 1 (suma de todas las probabilidades correspondientes a cada uno de los puntos del espacio):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{(x,y,z)} \cdot \Psi_{(x,y,z)}^* dV = 1$$

Cuando una función $\Psi_{(x,y,z)}$ cumple esta condición se dice que está normalizada. En caso contrario, se multiplica por una constante N para que la integral resulte igual a 1 (normalización), por lo que siempre se utilizan funciones de onda normalizadas.

Ecuación de Ondas

Otro postulado de la mecánica cuántica establece que a todo observable a le corresponde un operador A tal que:

$$A\Psi = a\Psi$$

Esta es la llamada ecuación de valores propios.

Los observables son variables del sistema que pueden medirse, como su energía o su momento angular. Por lo general, centraremos nuestro interés en la energía del sistema E , cuyo operador asociado es el operador de Hamilton o Hamiltoniano H . Por ello tendremos:

$$H\Psi = E\Psi$$

Esta es la llamada ecuación de ondas de Schrödinger.

De este modo, dado un sistema determinado, se trata de encontrar la función Ψ y la energía E correspondiente a sus posibles estados estacionarios y, muy especialmente, al que tiene menor energía, llamado estado fundamental.

En consecuencia, el plan de trabajo habitual dentro de la mecánica cuántica es el siguiente:

1. Definir con claridad y precisión el sistema aislado de que se trate.
2. Establecer la forma explícita del Hamiltoniano (para lo que hay reglas básicas).
3. Resolver la ecuación de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ y obtener Ψ y E .
4. Extraer de Ψ la información relevante sobre ese sistema.

Como veremos, para muchos sistemas de interés real no es posible resolver la ecuación de ondas de una forma exacta, y se hace necesario recurrir a *métodos aproximados*. En estos casos se propone una función de onda Ψ como función de prueba, y luego se optimiza para que conduzca al menor valor posible de la energía, dada por la expresión:

$$E = \frac{\int \Psi \cdot H \cdot \Psi^* d\tau}{\int \Psi \cdot \Psi^* d\tau}$$

(Si la función de onda está normalizada, el denominador es la unidad).

Como veremos, en la práctica, la forma de construir la función de prueba implica ya una concepción o modelo del sistema.

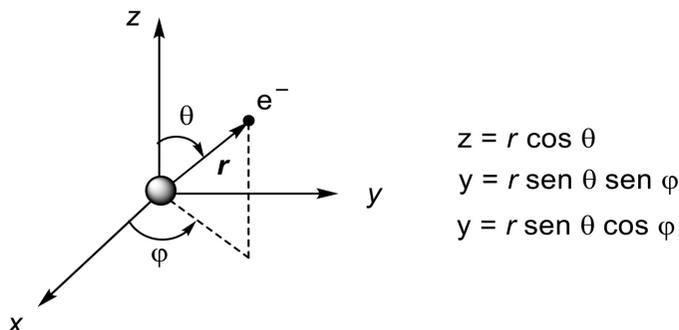
A continuación veremos cómo se aplica la mecánica cuántica al átomo de hidrógeno, cuya solución exacta es posible, y que representa un paso clave en la resolución de problemas de mayor complejidad, como los átomos polielectrónicos y las moléculas.

El Átomo de Hidrógeno

Siguiendo los pasos básicos antes mencionados, tendremos:

Definir el sistema

Se trata de un electrón sometido al campo de fuerzas generado por un protón. De modo que la geometría es:



3.2. Establecer la forma explícita del Hamiltoniano. En este caso, como el electrón tiene una energía cinética y una potencial, el Hamiltoniano es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

Resolver la ecuación de ondas de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. En este caso es:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \Psi = E\Psi$$

La solución de esta ecuación diferencial es de la forma:

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)}^{n,l,m} = R_{(r)}^{n,l} \Theta_{(\theta)}^{l,m} \Phi_{(\varphi)}^{l,m}$$

Donde los números n, l y m , que resultan del cálculo, son los llamados números cuánticos, cuyos valores son:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$$

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l \quad (2l+1) \text{ valores}$$

Esta función describe el comportamiento de un electrón (función monoeléctronica) y recibe el nombre de orbital (del átomo de hidrógeno).

Si agrupamos las funciones que dependen de θ y φ en una sola se obtiene:

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)}^{n,l,m} = R_{(r)}^{n,l} A_{(\theta,\varphi)}^{l,m}$$

La función $R_{(r)}^{n,l}$ es la llamada parte radial. Solo depende de n y l .

La función $A_{(\theta,\varphi)}^{l,m}$ es la llamada parte angular. Solo depende de l y m .

Estos orbitales reciben un nombre diferente en función de los números cuánticos l y m . Así, tenemos:

Valor de l	0	1	2	3
Tipo de orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Número de Orbitales ($2l + 1$)	1	3	5	7

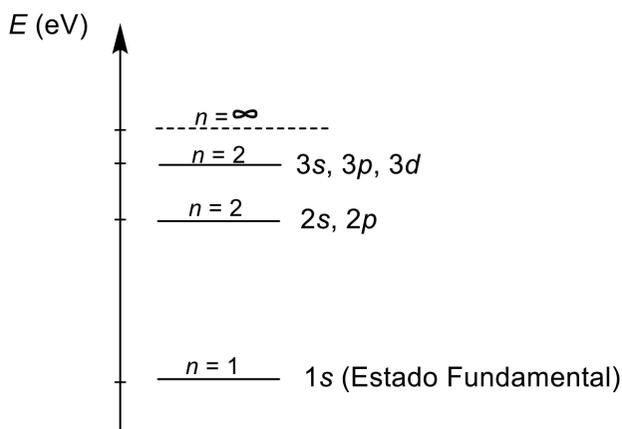
Por ejemplo, el orbital para el cual $n = 1$, $l = 0$ (luego $m = 0$), es el orbital $1s$. Un orbital con $n = 3$ y $l = 2$ es uno de los cinco orbitales $3d$.

Los valores de las partes radiales y angulares de todos los orbitales son conocidas y se encuentran tabulados (véase, por ejemplo, el libro de Greenwood-Earnshaw, apéndice 1, pág.1488). Con ellas se puede obtener la función completa que define al orbital.

Al resolver la ecuación de Schrödinger también se obtienen las energías de los estados electrónicos del átomo de hidrógeno. Los valores que resultan son:

$$E = -\frac{2 \pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

De modo que representándolas en un diagrama de energías se tiene:



Extraer información de la función de ondas

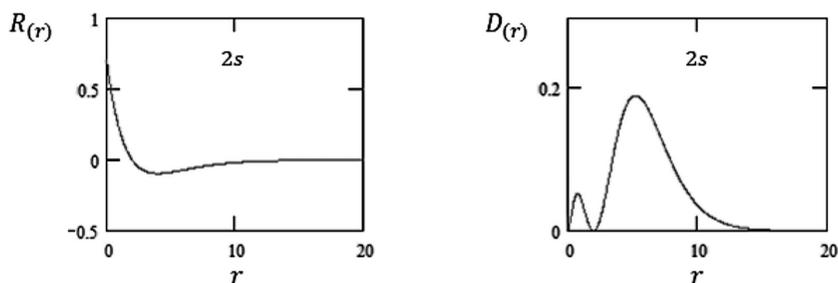
En este caso, se trata de obtener la información que contienen los orbitales sobre el comportamiento del electrón cuando está descrito por ellos. La información que poseen se aprecia mejor si procedemos a la *representación gráfica de los orbitales*. Para ello conviene considerar las partes radial y angular por separado.

a) Parte Radial

La función radial está relacionada con el comportamiento del electrón respecto de la distancia al núcleo. Pero ella no da directamente esa probabilidad. Sin demostrarlo (aunque es muy sencillo) diremos que la variación de probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia al núcleo viene dada por la expresión:

$$4\pi^2 R_{(r)}^2 r^2 = D_{(r)} \quad (\text{función de distribución radial})$$

La representación gráfica de esta función tiene un aspecto diferente para cada orbital. Así, por ejemplo, para el 2s la parte radial y la función de distribución radial son:



Observando las gráficas correspondientes a los demás orbitales (véase, por ejemplo, el libro de Greenwood-Earnshaw, apéndice 1, página 1489) se advierte lo siguiente:

1. $D_{(r)}$ tiende a 0 cuando r tiende a infinito.
2. El número de máximos relativos y de nodos (puntos donde la función es nula) es función de n y de l , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{número de máximos: } & n - l \\ \text{número de nodos: } & n - l - 1 \end{aligned}$$

Esto sirve para recordar el aspecto de la gráfica para cualquier orbital. Por ejemplo, el orbital 3s tiene $3 - 0 = 3$ máximos relativos y, por lo tanto, 2 nodos.

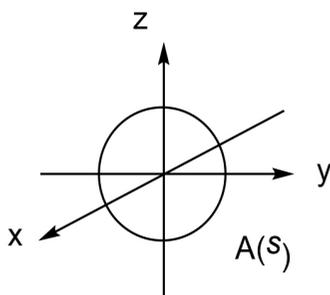
3. A mayor n el máximo relativo más alto es de menor amplitud y está más alejado del núcleo. Esto es muy importante porque refleja que a mayor n , más extenso es el volumen en el que está distribuida la probabilidad de encontrar al electrón. O sea, menor es la densidad de probabilidad en cada punto. Es decir, que la densidad electrónica descrita por el orbital es menor a mayor n . Esto se indica en lenguaje coloquial diciendo que el orbital es «más difuso». Este concepto se utiliza con frecuencia al hablar de los enlaces que pueden formar los átomos entre sí.

b) Parte angular

Como se ve, no depende de n . Es decir que, por ejemplo, $A_{2s} = A_{3s}$.

Para $l = 0$, y por lo tanto $m = 0$, es un orbital tipo s .

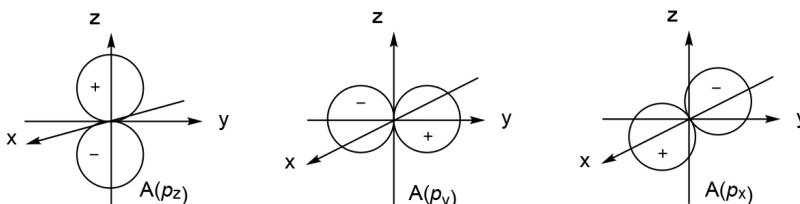
La parte angular es $1/\sqrt{4\pi}$. Es decir, una constante. Por ello, representada en coordenadas polares resulta:



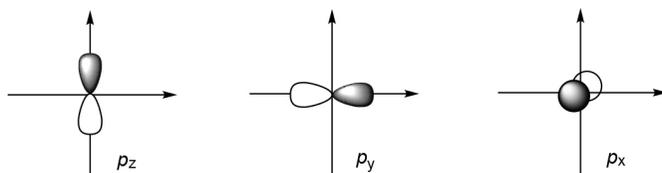
Para $l = 1$ (orbitales p) hay $m = -1, 0, 1$; tres orbitales:

- $P(1,0)$ o P_0
- $P(1,1)$ o P_1
- $P(1,-1)$ o P_{-1}

Las funciones correspondientes son imaginarias, por lo que normalmente se utilizan unas combinaciones binarias de ellas que son reales y que reciben el nombre de orbitales p_z , p_x y p_y . Sus representaciones gráficas en polares son:

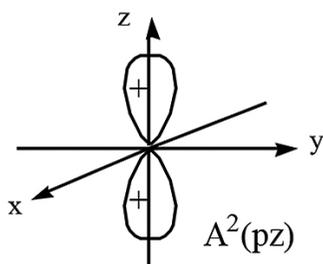


Estas funciones determinan algo que es muy importante en química; la *simetría de los orbitales*. Con frecuencia se dice que esos dibujos son los orbitales p . Más aún, suelen representarse esquemáticamente de la forma:



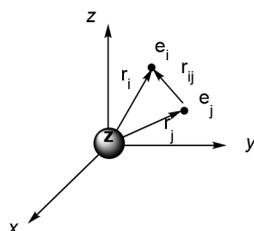
Debe notarse que esto es una condensación del lenguaje mecanocuántico, ya que se trata de las representaciones gráficas de las funciones obtenidas por combinación lineal de las partes angulares de los orbitales p . Además, en realidad, los lóbulos son esferas.

Por su parte, los cuadrados de esas partes angulares nos indican el comportamiento de la probabilidad de encontrar al electrón en función de la orientación. Para el p_z sería:



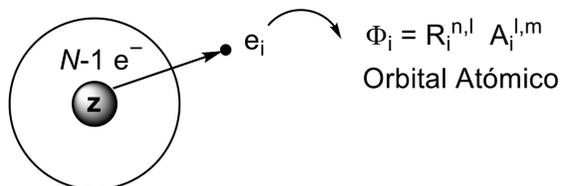
Átomos polieletrónicos. Orbitales atómicos. Configuración electrónica

Para seguir el tratamiento mecanocuántico correspondiente a un átomo de N electrones, comenzamos por definir el sistema. Este consta de un núcleo de carga Z y N electrones en su entorno (si es un átomo neutro $N = Z$). Por lo tanto, tenemos que considerar la situación de cada electrón e_i respecto del núcleo. Pero, como los electrones son negativos y también interactúan entre sí con fuerzas de repulsión, hay que tener en cuenta las posiciones relativas de todos los electrones entre sí. Esquemáticamente:



Al plantear el Hamiltoniano y la ecuación de ondas de este sistema se advierte que, debido a la interacción interelectrónica, el problema no tiene solución exacta haciéndose necesario recurrir a métodos aproximados.

Una solución posible consiste en considerar a cada uno de los electrones por separado, sometido al campo creado por el núcleo y por el efecto promediado de los demás electrones. De este modo tenemos que resolver N problemas de 1 solo electrón cada uno, los cuales son muy semejantes a un átomo de hidrógeno. Esquemáticamente esta idea la podemos representar de la siguiente manera:



Debido a la semejanza con el átomo de hidrógeno, la solución será análoga, por lo que cada electrón estará descrito por una función matemática llamada orbital atómico, que constará de una parte radial y de una parte angular:

$$\Phi_i = R_i^{n,l} A_i^{l,m}$$

A este orbital le corresponde una energía ϵ_i , llamada energía orbital.

Como, lo mismo que en el átomo de hidrógeno, el campo de fuerzas que actúa sobre el electrón tiene simetría esférica, las partes angulares de los orbitales atómicos son como las del átomo de hidrógeno. Por ello hablaremos de orbitales tipo $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ etc. Sin embargo, las partes radiales son muy diferentes a las de los orbitales del hidrógeno y son distintas para cada átomo.

Además, los parámetros n, l y m no son auténticos números cuánticos con el mismo significado que los del átomo de hidrógeno y la energía orbital, que depende de n y l , no es la misma para los $2s$ y $2p$, sino que para cualquier átomo tenemos:

$$\epsilon_{2s} \neq \epsilon_{2p}$$

$$\epsilon_{3s} \neq \epsilon_{3p} \neq \epsilon_{3d}$$

Por otra parte, hay que tener en cuenta también que:

$$\epsilon_{2s}(\text{Cl}) \neq \epsilon_{2s}(\text{Br}) \dots \dots \text{etc.}$$

En consecuencia, en el átomo polielectrónico, cada electrón está descrito por un orbital atómico, pero, obviamente, esos orbitales atómicos no son las funciones de onda del átomo, sino solo una parte, ya que son N los electrones que constituyen el sistema.

Siguiendo el planteamiento de este modelo aproximado, el átomo se considera como la superposición de todos sus electrones, lo que matemáticamente se expresa obteniendo la función total de onda como el producto («antisimetrizado») de todos los orbitales atómicos que describen a los N electrones:

$$\Psi = \prod \Phi_i$$

La energía total es:

$$E_T = \sum \varepsilon_i - G$$

Donde G es el llamado término de repulsión interelectrónica.

En realidad, el cálculo mecanocuántico correspondiente a este planteamiento es bastante complejo, porque para conocer las funciones explícitas de las partes radiales de los orbitales atómicos que pueden describir a cada electrón, hay que conocer previamente las de los demás, lo que obliga a seguir un procedimiento iterativo por aproximaciones sucesivas que finalmente converge en una solución única (método autoconsistente). Estos cálculos pueden hacerse de varias maneras, destacando las de Hartree Fock y de Slater. No obstante, para el estudio de la Química Inorgánica, basta con tener en cuenta el concepto fundamental de que cada átomo tiene sus propios orbitales atómicos $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ etc, que son los que hay que utilizar para describir a sus electrones.

De aquí surge el importantísimo concepto de *configuración electrónica* del átomo, que viene determinada por el conjunto de los N orbitales utilizados para describir a sus N electrones. Según qué elección se haga, cambiará la función total de onda y la energía total. Pues bien, hay una elección de orbitales que conduce al menor valor de la energía posible para ese átomo. Esa configuración electrónica es la que corresponde al *estado fundamental*.

Por ejemplo, en el caso del átomo de berilio (4 electrones), la configuración del estado fundamental es la que incluye los orbitales $1s, 1s, 2s$ y $2s$, esto es: $(1s)^2 (2s)^2$.

Habitualmente, esto se describe en términos condensados, algo coloquiales, diciendo que «se colocan 2 electrones en el orbital $1s$ y dos electrones en el orbital $2s$ ». Esta expresión es correcta siempre que se sobreentienda su auténtico significado.

La configuración electrónica de los átomos se puede determinar experimentalmente, pero también puede obtenerse mediante unas reglas muy sencillas que, en su conjunto, reciben el nombre de *reglas del Aufbau* (construcción de abajo-arriba). Estos son:

1. Orden de «llenado» de los orbitales atómicos. Este es el siguiente:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 5d \ 4f \ 6p \ 7s$$

Este es el orden en que deben elegirse los orbitales atómicos porque, como se ha comprobado, es el que conduce a menores energías, pero solo en el caso de los átomos neutros. En cationes, con frecuencia es más favorable energéticamente escoger primero el $3d$ que el $4s$.

2. Un mismo orbital solo puede utilizarse dos veces como máximo. Es decir «en cada orbital solo caben dos electrones».

Esto se debe al principio de exclusión de Pauli. Resulta que el electrón tiene un momento angular intrínseco que se llama *espín*. Este momento angular está cuantizado y puede valer $1/2$ o $-1/2$. Como cada orbital está definido por tres números cuánticos n, l y m , si se selecciona más de dos veces para describir electrones, se produciría una repetición de cuatro números cuánticos, lo que conduce automáticamente a una función total de onda nula. Por ejemplo, para el Berilio no es válida la configuración $(1s)^3(2s)^1$.

3. Entre varias configuraciones las de menor energía son las que tienen el mayor número posible de electrones desapareados (con el mismo espín). De este modo, el átomo de nitrógeno tiene la configuración $(1s)^2(2s)^2(2p)^1(2p)^1(2p)^1$, en lugar de $(1s)^2(2s)^2(2p)^2(2p)^1$.

Con las reglas del aufbau se pueden conocer las configuraciones electrónicas de la mayoría de los átomos, pero hay bastantes excepciones, por ejemplo:

Cr: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^5$ [en lugar de terminar en $(4s)^2(3d)^4$].

Cu: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^{10}$ [en lugar de terminar en $(4s)^2(3d)^9$].

Estas dos excepciones ponen de manifiesto que la semioocupación o la ocupación total de los 5 orbitales d es preferible a la ocupación parcial con el $4s$ lleno.

Además de estas hay otras muchas excepciones, especialmente entre los elementos llamados *lantánidos* y los *actínidos*.

La tabla periódica. Tipos de elementos según su configuración electrónica

Como es bien sabido, la tabla periódica actual tiene su origen en la clasificación de los elementos por sus pesos atómicos, pero procurando que formen grupos con semejanzas en su química, propuesta por Mendeleiev. La tabla tiene 18 grupos (columnas verticales) y 7 periodos (filas horizontales), además de dos filas separadas de 14 átomos cada una.

Un aspecto que ha provocado cierta confusión en el pasado reciente es la numeración de los grupos. Aquí adoptaremos la que los numera del 1 al 18 empezando por la izquierda. Con este sistema la llamada *valencia máxima* de cada grupo queda reflejada en el dígito de las unidades. Por ejemplo, el grupo 14, tiene valencia 4.

Otro aspecto digno de comentario es el nombre de los elementos más allá del 103. El 104, por ejemplo, generó la polémica sobre si debería llamarse Kurchatovio, o Rutherfordio. Actualmente se ha aceptado el último y, a partir del 110, que son todos desconocidos, el sistema de nombres es el basado en los numerales griegos con la terminación «io». Los números se llaman de la siguiente manera:

0 nil	3 tri	6 hex	9 enn
1 unn	4 quadr	7 sept	
2 di	5 pent	8 oct	

De este modo, el elemento 110 es el ununnilio y su símbolo es Uun.

Pero lo más destacable de la tabla periódica es lo bien que se ajusta a los conocimientos sobre la estructura atómica. De hecho, su formato se explica perfectamente mediante las configuraciones que resultan de aplicar las reglas del aufbau, en lo que se refiere al «llenado de los orbitales». Nótese cómo el primer periodo (1s) solo tiene dos elementos, el segundo (2s, 2p) tiene 8 en dos partes, una de dos (2s) y otra de 6 (2p), etc.

Observando la tabla se advierte que los elementos que pertenecen al mismo grupo deben tener configuraciones electrónicas muy semejantes. Por ejemplo:

Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ (o bien $[\text{Ne}](3s)^1$).

K: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$ (o bien $[\text{Ar}](4s)^1$).

Por lo tanto, ambos son ns^1 . Como es precisamente la configuración electrónica más externa la que determina la capacidad de combinación del átomo (valencia), se denomina *capa de valencia*. Los elementos que, como el Na y el K, tienen el mismo tipo de configuración electrónica en la capa de valencia, son químicamente muy semejantes.

En esto reside la extraordinaria capacidad que posee la tabla periódica para sistematizar los conocimientos de la Química.

Según el tipo genérico de configuración electrónica en la capa de valencia, los átomos se clasifican de la siguiente forma.

ns^1, ns^2 (bloque s) y ns^2np^{1-6} (bloque p)	Elementos Representativos
$ns^2(n-1)d^m$ o $ns^1(n-1)d^m$ ($m = 1$ a 9 , o 10 , bloque d)	Elementos de Transición
$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^m$ ($m = 1$ a 14 , bloque f)	Elementos de Transición Interna

En el último caso, que corresponde a los lantánidos ($n = 6$) y actínidos ($n = 7$), hay muchas excepciones a esa configuración general, que es la prevista por el aufbau.

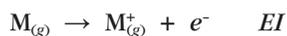
Muchos grupos reciben nombres particulares, todavía muy en uso. Los más destacados son:

Grupo 1	Metales alcalinos
Grupo 2	Metales alcalino-térreos
Grupo 16	Calcógenos
Grupo 17	Halógenos
Grupo 18	Gases Nobles

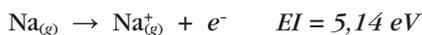
Propiedades periódicas. Energías de ionización. Afinidad electrónica

La configuración electrónica de los átomos influye notoriamente, no solo en su capacidad de enlace, sino también en otras muchas propiedades, por lo que estas presentan variaciones periódicas con el número atómico. Entre ellas, las más importantes desde el punto de vista químico son las energías de ionización y las afinidades electrónicas.

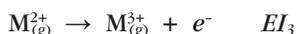
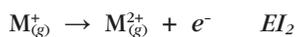
La energía de ionización (EI) de un átomo es la mínima energía necesaria para arrancarle un electrón en fase gaseosa. Por lo tanto, será la energía que hay que suministrar a un átomo en fase gaseosa y en su estado electrónico fundamental para generar un catión monopositivo, también en su estado fundamental electrónico, y un electrón con energía cinética nula:



Por ejemplo:



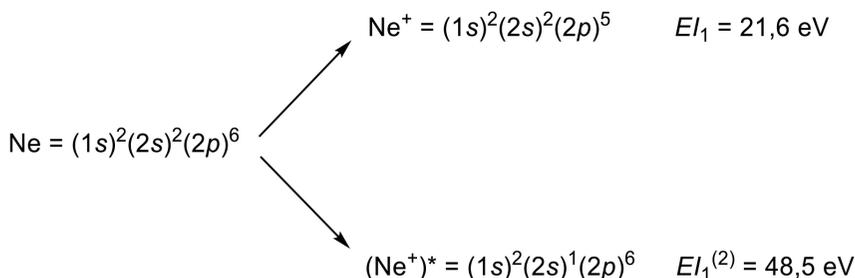
Esta sería la primera energía de ionización (con mucha frecuencia llamada también *primer potencial de ionización*). Pero el catión puede perder más electrones, lo que daría lugar a los procesos de ionización siguientes:



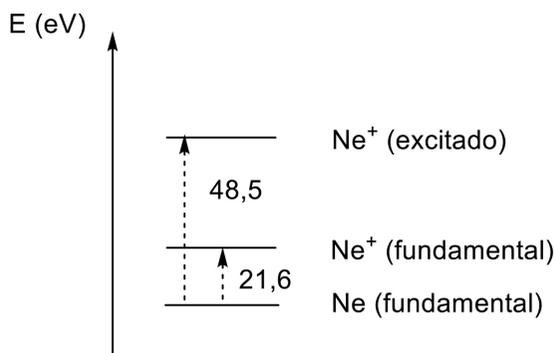
Las energías puestas en juego son la segunda energía de ionización, la tercera etc. Por ejemplo, en el caso del Li: $EI_1 = 5,39 \text{ eV}$; $EI_2 = 75,649 \text{ eV}$ y $EI_3 = 122,54 \text{ eV}$. Como se ve, van siendo cada vez mayores, puesto que el electrón lo pierden iones positivos con mayor carga. Evidentemente, la suma de las tres primeras energías de ionización totaliza la necesaria para generar el catión tri-positivo.

Las energías de ionización de los átomos pueden medirse experimentalmente y son conocidas (en el apéndice 6, se dan los valores para los elementos representativos).

Aunque la energía de ionización corresponde al proceso de arrancar un electrón dejando al catión en su estado electrónico fundamental, también es posible considerar procesos de ionización en los que los cationes formados se encuentren en estados electrónicos excitados. Por ejemplo:



Si representamos esta situación en un diagrama de energías tenemos:



Comparando la configuración electrónica del átomo de Ne neutro con el catión en su estado fundamental, se encuentra que, como este último tiene un electrón menos, su configuración electrónica incluye un orbital menos, que es un $2p$. Esto da lugar a la expresión vulgar «el electrón sale del orbital $2p$ ». Comparando la configuración del Ne con la del $(\text{Ne}^+)^*$ se advierte que en el segundo proceso de ionización el electrón «salió» del $2s$.

Como vimos, la energía total del átomo polielectrónico es:

$$E_T = \sum \varepsilon_i - G$$

Por lo tanto, las energías totales del Ne y del Ne^+ (fundamental) son:

$$E_T(\text{Ne}) = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 6\varepsilon_{2p} - G$$

$$E_T(\text{Ne}^+) = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 5\varepsilon_{2p} - G$$

Aunque las energías de los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$ del Ne y del Ne^+ , y los términos de repulsión interelectrónica no son iguales, puede suponerse en buena aproximación que la mayor contribución a la diferencia energética entre el Ne y el Ne^+ , es la energía de un orbital $2p$ de Ne.

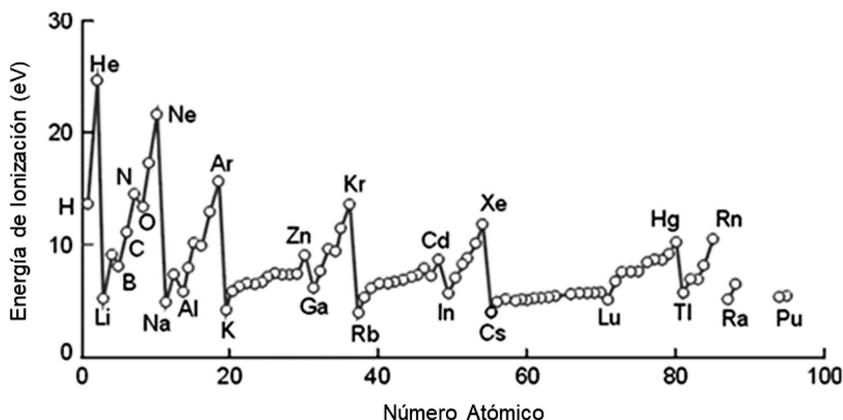
En realidad, puede demostrarse de una manera más rigurosa que una energía de ionización EI_k es aproximadamente igual a la energía cambiada de signo del orbital (k) del que sale el electrón:

$$\mathcal{E}_k = -EI_k$$

Este es el denominado *Teorema de Koopman* que, aunque aproximado, se utiliza con mucha frecuencia.

Teniendo en cuenta este teorema, los datos sobre los procesos de ionización del átomo de Ne antes señalados, indican que la energía del orbital $2p$ del Ne es aproximadamente -21.6 eV y la del $2s$ es -48.5 eV.

La primera energía de ionización de los átomos varía de manera periódica con el número atómico, como muestra la siguiente gráfica:

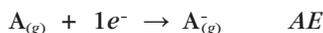


Como puede apreciarse, en términos generales la energía de ionización aumenta al ir pasando de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y disminuye al descender por los grupos. Sin embargo, son evidentes algunas irregularidades en las variaciones globales (véase cómo al pasar del Be al B, o del N al O se produce un descenso en lugar de un aumento).

Tanto la variación general, como las irregularidades locales pueden ser fácilmente explicadas mediante la teoría atómica, pero aquí no entraremos en ese detalle. Para comprender esa variación es suficiente con notar que la energía de ionización es tanto mayor cuanto más pequeña (más negativa) sea la energía del orbital implicado, y esta es tanto más negativa cuanto más atraídos por el núcleo estén los electrones que describen. La teoría indica que la energía orbital es proporcional al cuadrado de la carga nuclear efectiva que ejerce el núcleo sobre los electrones de ese orbital (Z_{eff}^2) e inversamente proporcional al tamaño atómico.

La carga nuclear efectiva que sienten los electrones más externos es igual a la carga del núcleo menos el efecto de pantalla que ejercen los electrones más internos y aumenta de izquierda a derecha en los periodos generando un aumento global de la energía de ionización. Además, aunque la carga nuclear efectiva permanece casi constante al descender por los grupos, el tamaño atómico crece considerablemente, produciendo un descenso de las energías de ionización.

La afinidad electrónica (AE) de un átomo es la energía que se desprende cuando ese átomo en fase gaseosa en su estado fundamental capta un electrón y se transforma en un anión mononegativo en su estado fundamental:



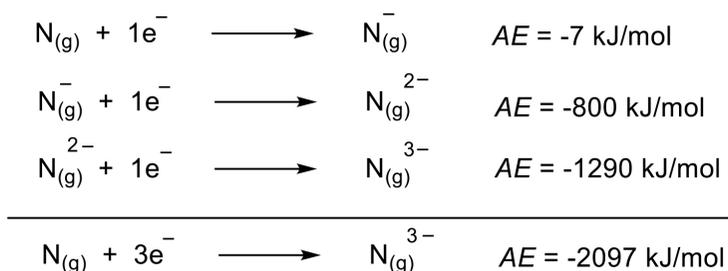
Por ejemplo:



Como puede apreciarse, se trata de un proceso exotérmico, puesto que se «desprende» una cantidad positiva de energía. En términos de entalpía sería $\Delta H_{AE} = -337 \text{ kJ/mol}$.

Sin embargo, este no es siempre el caso. Para el átomo de nitrógeno neutro, por ejemplo, $AE = -7 \text{ kJ/mol}$. Es decir que ese átomo capta un electrón con un desprendimiento de energía de , o lo que es lo mismo, el proceso es endotérmico y requiere un aporte de 7 kJ/mol . En este caso, la AE expresada como entalpía del proceso de captación del electrón es positiva $\Delta H_{AE} = 7 \text{ kJ/mol}$.

Por otra parte, un átomo puede captar más de un electrón en sucesivos procesos cuyas afinidades electrónicas son cada vez más negativas. Para el nitrógeno, por ejemplo, se tiene:



Dado que la AE es en realidad un proceso de ionización inverso (el de un anión), su variación a lo largo de la tabla periódica es similar, aunque más irregular, al de los potenciales de ionización de los átomos. En consecuencia, aproximadamente puede anticiparse, que la más positiva (favorable) será la del flúor y la más pequeña será la de cesio.

Nota

Esta frase coloquial, muy extendida, es válida siempre que se sobreentienda correctamente su significado, pero no es de aplicación general. Por ejemplo, el átomo de vanadio tiene la configuración electrónica en su estado fundamental: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$. Si pierde un electrón genera un catión V^+ , cuyo estado fundamental corresponde a la configuración: $[\text{Ar}] 3d^4$. Por lo tanto, en este caso no puede simplificarse la situación diciendo que el electrón salió de un orbital concreto. Lo cierto es que la pérdida de un electrón del átomo de vanadio (que cumple las reglas del aufbau) produce un catión en el que el orden de llenado no es el previsto por las reglas del aufbau (ya que se ocupa primero el $3d$ que el $4s$), debido a que la ionización promueve una extensa reorganización electrónica en el catión resultante.

El enlace en las moléculas

Originalmente publicado como Primera Parte del Tema 2, «Consideraciones generales sobre el enlace en los compuestos inorgánicos», en el libro G.A. Carriedo. *Introducción a la Química Inorgánica. 5.ª ed. Ediciones de la Universidad de Oviedo* (copyright © 2012).

Primera Parte

El enlace en las moléculas

Según la idea introducida en 1916 por N. G. Lewis, las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas tienen su origen en la compartición de electrones (enlace covalente). El modelo de Lewis es aparentemente simple, ya que se basa en la hipótesis de que los átomos tienden a adquirir 8 electrones en su capa de valencia para lograr la estructura electrónica de gas noble (regla del octete o de los 8 electrones). En consecuencia, las moléculas son el resultado del compartimiento de pares de electrones para que los átomos cumplan la regla del octete. Así, las moléculas se representan mediante sus correspondientes estructuras de Lewis. Por ejemplo, para el NF_3 , sería:



La hipótesis de Lewis resulta extraordinariamente útil, ya que explica con sencillez la composición atómica de muchos compuestos. Las teorías modernas del enlace han venido a confirmarla en lo fundamental.

Por otra parte, las estructuras de muchas de las moléculas que forman los elementos representativos pueden explicarse bastante bien teniendo en cuenta únicamente el número total de electrones implicados en su formación. Para ello se utiliza la Teoría de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV, o VSEPR, de «*Valence Shell Electron Pair Repulsion*»). Este modelo fue diseñado por Gillespie [véase, el artículo de R. J. Gillespie en *J. Chem. Educ.* 47, (1970), 18]. A continuación, y antes de proceder al estudio del enlace en las moléculas, veremos cómo se aplica para la determinación de la geometría molecular.

Para una molécula AB_n , donde el átomo central A se une a n átomos o grupos terminales B a través de enlaces sencillos, el número total de electrones en el entorno de A es igual a sus electrones de valencia más uno por cada grupo terminal B. Por ello, el número de pares (P) es:

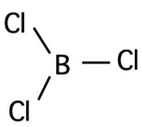
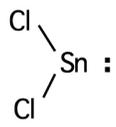
$$P = \frac{n.^{\circ} \text{ electrones de valencia de A} + n}{2}$$

De ellos, n pares están implicados en los enlaces A — B, siendo pares compartidos (P_c). El resto son pares no compartidos (P_{nc}).

Según este Modelo, *los pares de electrones de valencia en torno al átomo central se disponen en el espacio de forma que estén lo más alejados posible los unos de los otros*. Es decir, se comportan guiados por la mutua repulsión, lo que es lógico teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Por ello, y mediante sencillos razonamientos, se llega a los siguientes resultados:

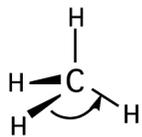
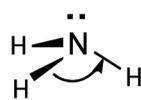
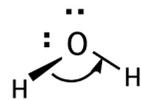
n° de P	disposición
2	lineal
3	triangular plana
4	tetraédrica
5	bipiramidal trigonal
6	octaédrica
7	octaédrica apuntada
8	antiprisma cuadrada

Las consideraciones anteriores permiten predecir la estructura de cualquier molécula de tipo AB_n a partir del número de pares de electrones compartidos y no compartidos alrededor de A. En lo que sigue, los P_c se representan por X y los P_{nc} por E . Veamos los siguientes ejemplos:

<u>BeCl₂</u>	<u>BCl₃</u>	<u>SnCl₂</u>
Be..... 2e 2Cl.....2x1= 2e	B..... 3e 3Cl.....3x1= 3e	Sn..... 4e 2Cl.....2x1= 2e
total 4e (2P)	total 6e (3P)	total 6e (3P)
2P _c <u>tipo: AX₂</u>	3P _c <u>tipo: AX₃</u>	2P _c <u>tipo: AX₂E</u> 1P _{nc}
disposición:lineal	disposición:triangular plana	disposición:triangular plana
Estructura:	Estructura:	Estructura:
Cl — Be — Cl		

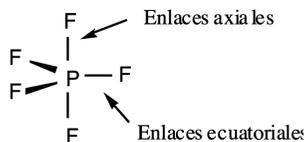
Nótese cómo en el SnCl₂ la disposición de los tres pares es triangular plana, y la estructura de la molécula es angular. El par no compartido no forma parte de la estructura molecular, pero su presencia se advierte por sus efectos estereoquímicos.

Consideremos ahora las moléculas CH₄, NH₃ y H₂O.

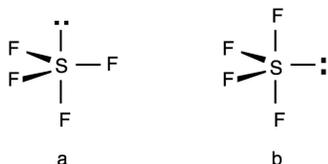
<u>CH₄</u>	<u>NH₃</u>	<u>H₂O</u>
C 4 4H 4	N 5 3H 3	O 6 2H 2
total 8 (4P)	total 8 (4P)	total 8 (4P)
4P _c AX ₄	3P _c AX ₃ E 1P _{nc}	2P _c AX ₂ E ₂ 2P _{nc}
		
109.5°	107.3°	104.5°
tetraédrica	piramidal	angular

Estas moléculas tienen, en efecto, las estructuras previstas, pero, tal como muestran los datos, el ángulo de enlace se aleja algo de 109,5° en el amoníaco, y todavía más en el agua. Ello sugiere que un par no compartido «ocupa más espacio» entorno al átomo central que un par compartido, lo que fuerza a cerrarse a los ángulos de enlace.

Para la molécula de PF₅, el número de electrones es 5+5 = 10, o sea 5 pares. Como hay 5 enlaces, todos son P_c. Se trata, por lo tanto, de AX₅ y su geometría es la bipiramidal trigonal:



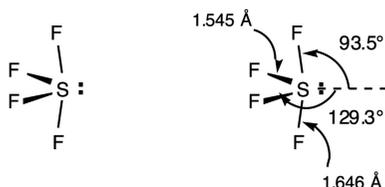
Lo mismo que las anteriores, esta predicción no presenta ninguna dificultad. Pero, tomemos la molécula SF_4 . Aunque también tiene 5 pares (6+4 electrones), solo hay cuatro compartidos, por lo que es del tipo AX_4E . La disposición de los 5 pares será la bipiramidal trigonal, pero esta vez hay dos posibles estructuras:



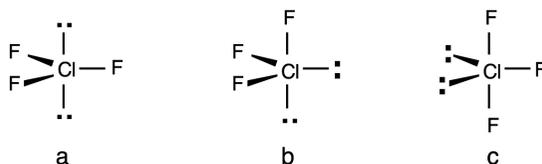
Para decidir cual corresponde a la molécula real hay que utilizar otra regla: las repulsiones entre los pares de electrones dependen de que estos sean compartidos o no compartidos, siendo mayores en el siguiente orden:

$$P_{nc} - P_{nc} > P_{nc} - P_c > P_c - P_c$$

Ahora bien, en la molécula que nos ocupa hay repulsiones entre pares que se extienden en direcciones que forman entre sí 90° , o 120° . Obviamente, las más intensas son las de 90° . Para predecir la estructura del SF_4 , debe determinarse en cuál de las dos posibles hay menores repulsiones, empezando por las de 90° y por las de mayor intensidad; en este caso las $P_{nc} - P_c$. En (a) hay 3 de estas, mientras que en (b) hay solo 2. Por lo tanto, la estructura más probable será la (b). Además, debido al efecto de repulsión del par no compartido, debe esperarse que el ángulo FSF axial sea algo menor de 180° . Todas estas previsiones concuerdan con los datos experimentales:



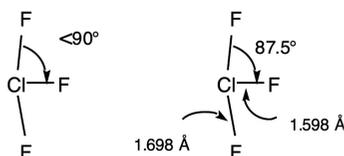
La molécula de ClF_3 presenta una situación algo más complicada. Tiene 5 pares (7+3 electrones), tres son P_c y dos P_{nc} . Por ello es del tipo AX_3E_2 y tiene tres posibilidades:



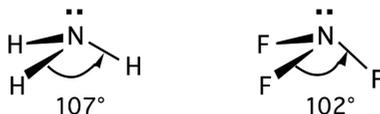
Para diferenciarlas se contabilizan primero las interacciones $P_{nc} - P_{nc}$ de 90° , resultando 0, 1 y 0 respectivamente. Eso descarta la estructura (b). Para decidir entre (a) y (c), se cuentan las interacciones $P_{nc} - P_c$, que son 6 en (a) y 4 en (b) (véase la tabla siguiente):

	a	b	c
Pnc/Pnc	0	1	0
Pnc/Pc	6		4

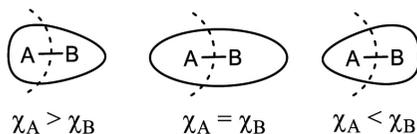
Así resulta más probable la estructura (c). Por lo tanto, la molécula tendrá forma de «T», pero deformada debido a la presencia de los dos pares no enlazantes. También en este caso, las previsiones se confirman experimentalmente:



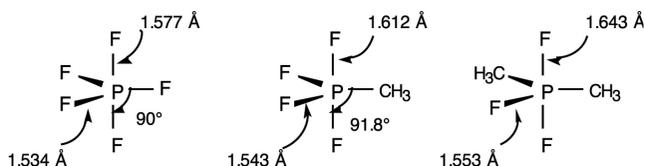
La TRPECV permite también explicar determinados aspectos estructurales, como los siguientes ángulos de enlace:



Estos datos muestran que los enlaces N — F se cierran más por el efecto del par no compartido que los N — H, indicando que en el NF_3 hay menor repulsión entre los pares compartidos que en el NH_3 . Observaciones como esta sugieren que *cuanto más electronegativos son los átomos terminales, menores son las repulsiones entre los pares compartidos*. Este efecto se explica porque, cuanto más electronegativo sea B respecto de A, más cerca de B estarán los pares compartidos A — B ocupando menos espacio en torno a A y ejerciendo así menores repulsiones. Esquemáticamente:



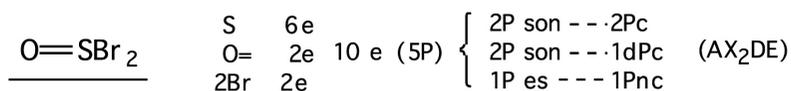
Finalmente, consideremos los siguientes datos:



Esas variaciones en los ángulos y distancias de enlaces ponen de manifiesto que:

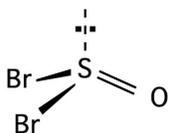
- Los enlaces axiales son más largos que los ecuatoriales. Ello se debe a que sufren mayor número de repulsiones «a 90°».
- Los grupos CH₃ (metilo) tienen mayor preferencia por la posición ecuatorial que los átomos de flúor. Esto se debe a la mayor electronegatividad del F. Como el CH₃ es menos electronegativo, el par enlazante P — CH₃ ocupa más espacio en torno al P y ejerce mayores repulsiones. En consecuencia, prefiere la posición ecuatorial, a la que corresponden menos interacciones de 90°.
- Las distancias P — F y especialmente las axiales, se hacen más largas al aumentar el número de grupos CH₃. Lo que tiene una explicación análoga a la anterior.

El modelo de la RPECV puede utilizarse también para determinar la estructura probable de *moléculas con enlaces múltiples*. Tomemos, por ejemplo, la molécula de OSBr₂, en la que hay un enlace doble S = O. Para predecir su estructura consideramos al enlace doble como un doble par compartido (dP_{nc}), al cual representaremos por D :

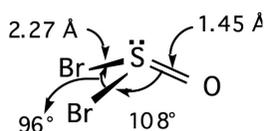


4 grupos de P

Disposición tetraédrica



estructura piramidal



Como puede apreciarse, los ángulos de enlace muestran claramente que un doble par compartido (enlace doble) tiene un efecto de repulsión mayor que un par compartido sencillo. Este procedimiento, sin embargo, solo es aplicable en algunos casos. Si se intenta extender a iones, como NO₂⁻, ClO₃⁻ o SO₄²⁻, se encuentran dificultades cuyo origen está en la deslocalización electrónica de estas especies.

La TRPECV resulta extraordinariamente útil para predecir las estructuras de los compuestos moleculares de los elementos representativos (debe notarse que no sirve necesariamente para los compuestos de los elementos de transición). Sin embargo, este modelo no supone un tratamiento completo del enlace en las moléculas. Además, se conocen numerosas estructuras moleculares que no pueden explicarse mediante la teoría de la RPECV. *Las excepciones* más notables son:

- Dihaluros de Mg, Ca, Sr y Ba. Aunque estos compuestos son sólidos iónicos, en fase gaseosa (a temperaturas muy altas) son moleculares. Sin embargo, contrariamente a la predicción del modelo, las moléculas son angulares en vez de lineales.
- Moléculas AX_6E . Según esta teoría, los iones complejos $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, $[\text{SeBr}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ debieran ser octaédricos distorsionados (octaedro apuntado en una cara). A pesar de ello, la determinación estructural por Rayos X ha mostrado que son octaédricos no distorsionados. Ello sugiere que, en realidad, el par no enlazante se distribuye de forma esférica en torno al átomo central, por lo que no ejerce efectos estereoquímicos sobre la estructura.
- Los silil-éteres $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$, son lineales en vez de angulares; las silil-aminas $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ y el ión $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ tienen estructuras planas en vez de piramidales. Estas excepciones se deben a la naturaleza de los enlaces en estas especies y su explicación no puede ser abordada sin los conocimientos de los temas posteriores.

Estudio teórico del enlace en las moléculas

El enlace en las moléculas se describe a través de la Mecánica Cuántica. El planteamiento consiste en encontrar la función de onda (Ψ) de la molécula y extraer la información que contiene. Para ello se parte de una disposición espacial de los núcleos que la integran y se establece el correspondiente Hamiltoniano (H). El siguiente paso es resolver la ecuación de ondas $H\Psi = E\Psi$, lo que proporciona la función Ψ y la energía de los estados electrónicos. Sin embargo, como se trata de un sistema con muchas partículas, la ecuación de ondas no tiene solución exacta. Por ello se utiliza una función de onda aproximada, elaborada de acuerdo con un modelo preconcebido sobre la situación de los electrones en la molécula. Esa función puede mejorarse posteriormente, para que conduzca a la menor energía posible.

Basándose en este planteamiento general, se han desarrollado dos formas de obtener la función de onda aproximada, las cuales obedecen a concepciones distintas sobre el enlace:

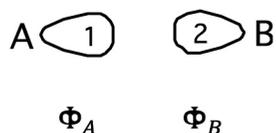
- Teoría de Enlace-Valencia (TEV). Desarrollada por Heitler, London, Pauling y Slater.
- Teoría de Orbitales Moleculares (TOM). Desarrollada por Hund y Mulliken.

En este capítulo no vamos a desarrollar el tratamiento mecanocuántico de estas teorías, ni a describir los efectos que, según ellas, originan el enlace químico. Nos limitaremos a una descripción simplificada de sus planteamientos, con especial énfasis en la manera de utilizar los conceptos resultantes dentro de la Química Inorgánica. Estudios más detallados de las teorías de EV y OM, a diferentes niveles de profundización, pueden realizarse con la ayuda de numerosos textos que amplían las aplicaciones de ambas teorías a cuestiones propias de la Química Inorgánica.

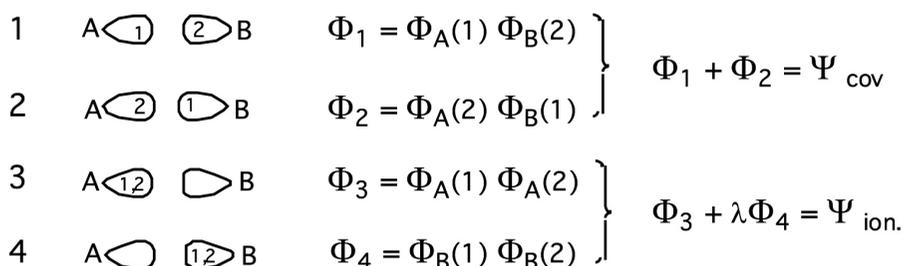
La teoría de EV

Para describir en qué consiste el planteamiento de la TEV, veamos primero el caso de una molécula diatómica A — B.

En esta se considera que el enlace entre los átomos A y B tiene su origen en la compartición de dos electrones, uno que aporta A (electrón 1) y otro que aporta B (electrón 2). Estos electrones están descritos por una función de onda Ψ construida a partir de dos orbitales, uno del átomo A (Φ_A) y otro del átomo B (Φ_B). Todo ello puede esquematizarse así:



Sin entrar en los detalles de su elaboración, diremos que esa función de onda es una combinación de una serie de funciones que representan diferentes situaciones parciales, como las siguientes:



Las dos primeras, que contribuyen en la misma medida a describir el enlace, son situaciones «covalentes». Las dos últimas, cuya contribución no será igual, son «iónicas». La función total se obtiene como una combinación de todas ellas:

$$\Psi = \Psi_{\text{cov}} + \lambda' \Psi_{\text{ion.}}$$

Las situaciones extremas pueden representarse mediante las llamadas *formas canónicas*.



Por lo tanto, el enlace en la molécula se describe mediante una combinación o *híbrido de resonancia* de las formas canónicas, teniendo en cuenta sus contribuciones relativas a la función total de onda. La mayor importancia de unas formas frente a otras depende de los átomos A y B.

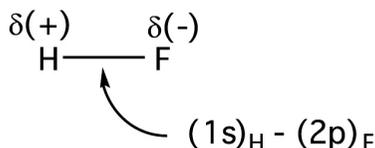
Como hemos visto, según esta teoría, cada átomo aporta un electrón al enlace. En la molécula, sin embargo, ambos electrones pasan a estar descritos por una

sola función Ψ . Por ello, y debido al principio de exclusión, los dos electrones del enlace tienen los espines opuestos. Es decir, al formarse el enlace se produce un par de *electrones apareados*.

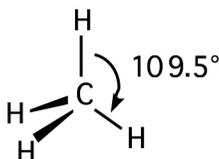
Veamos, como ejemplo, la molécula de HF. El enlace entre el hidrógeno y el flúor se describe como un híbrido de resonancia entre las tres situaciones, o formas canónicas, siguientes:



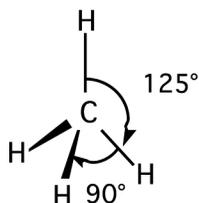
De ellas, la que más contribuye es la segunda. Por ello la molécula es un dipolo con la carga negativa centrada en el átomo de F. Los orbitales que aportan los átomos son los de sus capas de valencia. Por lo tanto, teniendo en cuenta las configuraciones electrónicas del H($1s^1$) y del F($1s^2 2s^2 2p^2 2p^2 2p^1$), el enlace estará formado por el orbital $1s$ del H y un orbital $2p$ del F. Todo ello puede condensarse en el esquema:



En el caso de las *moléculas poliatómicas* de fórmula AB_n (sin uniones directas B — B), se considera que el átomo central (A) forma n enlaces A — B de dos electrones cada uno. Es decir que hay n *enlaces localizados* entre cada dos átomos. Para cada uno de ellos, el átomo A aporta 1 electrón y un orbital atómico. Sin embargo, esta vez no se utilizan los orbitales de valencia de A como tales, sino unas combinaciones lineales de ellos, llamadas *orbitales híbridos*. Estos nuevos orbitales se construyen de forma que permitan explicar la geometría molecular observada. A modo de ejemplo, vamos a describir el enlace en la molécula de metano CH_4 , que es tetraédrica y tiene 4 uniones C — H iguales:



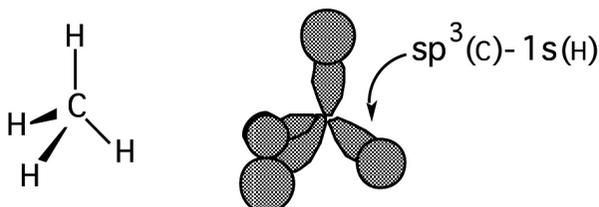
La configuración electrónica del átomo de carbono en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$. Por lo tanto, parece que solo puede formar dos enlaces. Como en el metano participa en cuatro enlaces, hay que considerar otra configuración con cuatro electrones desapareados. Promocionando un electrón desde el orbital $2s$ hasta un $2p$, se obtiene la configuración $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$, que corresponde a estados excitados del carbono. Sin embargo, no podemos utilizar los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ para describir los enlaces C — H del metano, ya que el resultado sería el siguiente:



Para explicar la geometría tetraédrica de la molécula, deben utilizarse cuatro orbitales que sean equivalentes, y que formen entre sí ángulos de $109,5^\circ$. Estos se obtienen combinando el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$, por lo que se denominan orbitales híbridos sp^3 . La representación de sus funciones angulares tiene el siguiente aspecto:

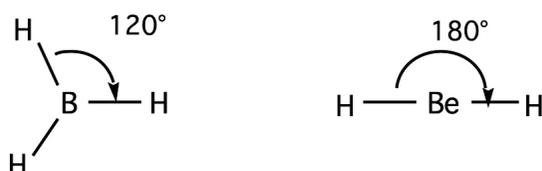


Los cuatro híbridos sp^3 se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, por lo que forman entre sí ángulos de $109,5^\circ$ exactamente. De este modo, cada enlace C — H del metano se describe con uno de estos híbridos y el orbital $1s$ del hidrógeno:

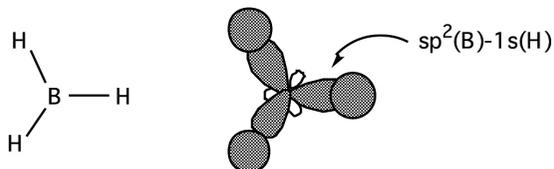
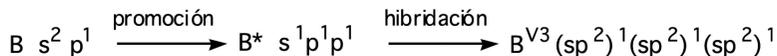


Nótese que, a su vez, cada enlace sería una combinación de las correspondientes formas canónicas iónicas y covalentes. En consecuencia, para describir el enlace en la molécula de metano, se utiliza la siguiente configuración electrónica del carbono: $(sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$. Esta configuración no corresponde al estado fundamental del átomo, sino a otro denominado *estado de valencia*, que se representa como C^{V4} . En términos coloquiales se dice que el carbono «tiene hibridación sp^3 ».

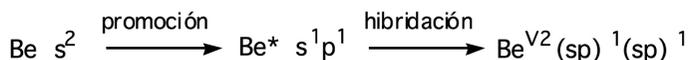
Análogamente podríamos describir las siguientes moléculas (que son hipotéticas):



Para la primera tendríamos:

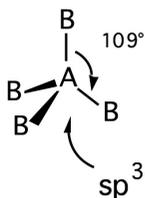


En el segundo caso, el resultado sería:

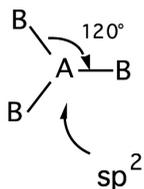


Como hemos visto, para describir los enlaces A — B de una molécula poliatómica AB_n , se adopta una hibridación para el átomo central que depende de la estructura molecular. Aunque pueden encontrarse otros casos, los más importantes son los siguientes:

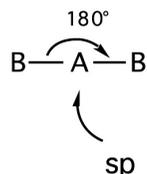
geometría tetraédrica



geometría plana-triangular



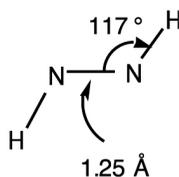
geometría lineal



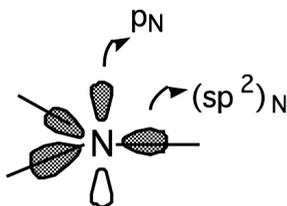
En ocasiones, la estructura molecular no coincide exactamente con una de esas geometrías ideales, por lo que las hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp serían «aproximadas». Por ejemplo, en el NH_3 , el ángulo NHN es 107° , muy cercano a $109,5^\circ$. Por ello se dice que el N tiene hibridación sp^3 , pero solo aproximadamente. En general, para un ángulo de enlace $BAB = \alpha$, el tanto por uno de carácter p (representado por P) del híbrido que mejor describe al estado de valencia del átomo central A es:

	a	P	híbrido
	180	50	sp
	120	66.66	sp^2
	109.5	75	sp^3

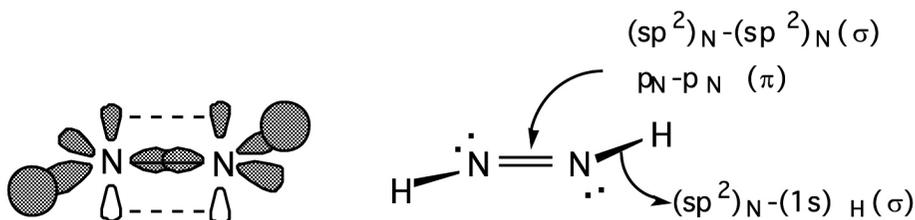
En algunas moléculas hay átomos que comparten más de un par de electrones, originando *enlaces múltiples*. También en este caso, se recurre a los orbitales híbridos. Consideremos, por ejemplo, la molécula de diimina HNNH, cuya estructura es:



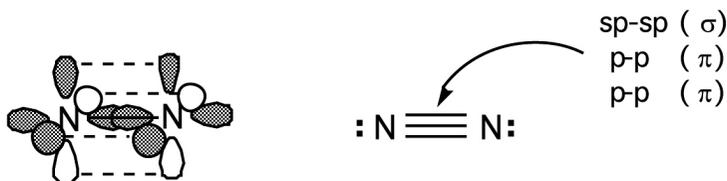
El ángulo de enlace NHN sugiere una hibridación sp^2 . Por ello, el estado de valencia del N sería: $N[(sp^2)^2 (sp^2)^1 (p)^1]$ (notar que el nitrógeno no precisa promoción de electrones). Esta situación se representa de la siguiente manera:



Por lo tanto, en la molécula habría dos enlaces N — H y un enlace N = N doble:

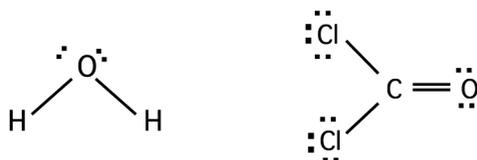


Análogamente, en la molécula de N_2 (distancia N — N de 1,10 Å), se considera que el N presenta hibridación sp , lo que conduce a un enlace triple:

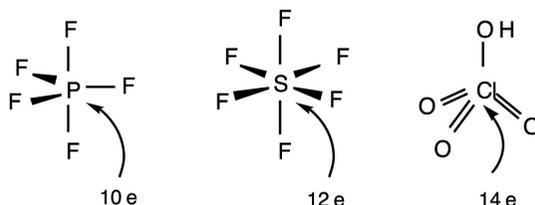


Compuestos hipervalentes

La descripción por EV de las moléculas puede representarse mediante estructuras de Lewis, en las que cada línea simboliza un enlace de dos electrones. Por ejemplo:

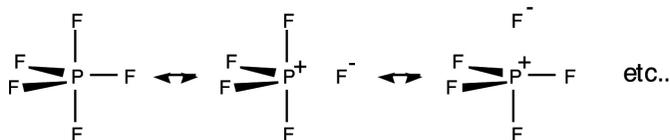


En estos casos, los átomos están rodeados por un total de 8 electrones (excepto el H, que solo tiene 2), por lo que obedecen la regla del octete. Esta regla se cumple casi siempre entre los compuestos de los elementos del segundo periodo de la tabla periódica: C, N, O y F, y también en algunos compuestos de Li, Be y B. Sin embargo, entre los compuestos de los demás elementos representativos el cumplimiento de la regla del octete es muy limitado. Veamos los siguientes ejemplos:

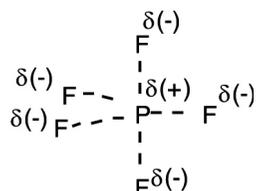


En ellos el átomo central forma más de cuatro enlaces, y tiene más de 8 electrones. Por ello se les considera *compuestos de valencia expandida* o *hipervalentes*.

Estos compuestos plantean un problema de enlace que aún no tiene respuesta definitiva. La solución más directa consiste en aceptar que el átomo central aporta orbitales híbridos con participación de sus orbitales *d*. Así, para las moléculas AB_5 de geometría bipiramidal trigonal los híbridos serían sp^3d , y para las AB_6 octaédricas sp^3d^2 . Este planteamiento se justifica porque los orbitales *d* de los elementos del tercer periodo y siguientes tienen energías adecuadas para intervenir en los enlaces, lo que se condensa en la frase coloquial «los átomos del tercer periodo *tienen* orbitales *d*». Este enfoque está siendo muy cuestionado en la actualidad, pues, si bien los orbitales *d* influyen en los enlaces, su efecto no es tan importante como el que implican los híbridos sp^3d y sp^3d^2 [véase, por ejemplo, el artículo de Reed y Schleyer, publicado en J. Am. Chem. Soc. 112, (1991), 1434]. La evidencia experimental también sugiere que la participación de los orbitales *d* no es nula, pero es muy pequeña. Por ello, el enlace en los compuestos hipervalentes necesita un tratamiento particular. La mejor alternativa, propuesta ya hace tiempo por Pauling, es la de describir a las moléculas hipervalentes como híbridos de resonancia utilizando formas iónicas que cumplen la regla del octete. En el caso del tendríamos:



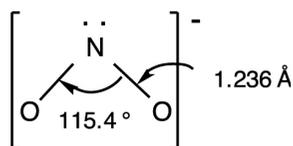
El promedio de todas ellas, sería:



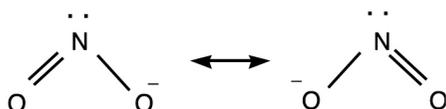
En consecuencia, el orden de los enlaces P — F es algo menor de 1, y el orden total en torno al átomo de fósforo no supera el valor 4. En cierto modo, ello supone el cumplimiento de la regla del octete. En este compuesto el fósforo tiene *estado de oxidación 5* y es «pentavalente», aunque las valencias son algo iónicas. Observando los compuestos hipervalentes conocidos, se advierte que la mayoría de ellos tienen F, Cl y O como átomos terminales. Estos átomos son muy electronegativos y, al atraer hacia sí los electrones de los enlaces, estabilizan las moléculas hipervalentes.

Deslocalización electrónica

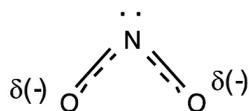
Otro problema se presenta en moléculas con enlaces múltiples contiguos a pares de electrones no compartidos. Un ejemplo es el ion nitrito, cuya estructura es la siguiente:



Para este ion hay dos formas canónicas que contribuyen por igual:



Esto significa que hay «deslocalización electrónica» y, en consecuencia, la especie debe describirse como un *híbrido de resonancia* entre las dos formas canónicas. La representación promediada sería (no olvidar que cada uno de los enlaces individuales se describe como una resonancia entre sus correspondientes formas covalentes e iónicas):



La deslocalización electrónica aparece también en moléculas con pares de electrones conjugados con enlaces múltiples, o con enlaces múltiples conjugados entre sí (esto es; separados por un enlace). En todos estos casos habrá que recurrir al *método de la resonancia*.

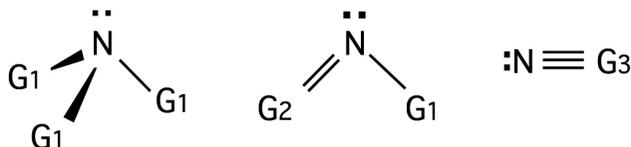
En realidad, no todas las formas canónicas que puedan imaginarse para una especie dada serán necesariamente significativas. Para determinar las que más contribuyen al enlace, y su orden relativo de importancia, pueden utilizarse las reglas básicas recogidas en el apéndice 2 [véase también el artículo de A. B. P. Lever, en J. Chem. Educ. 49, (1972), 819].

A lo largo de la descriptiva se utilizan con mucha frecuencia las formas canónicas de las especies químicas, pero también se hace uso de las representaciones promediadas. En general, aunque no siempre, las formas canónicas se emplean para discutir reacciones y las promediadas para los aspectos estructurales.

Capacidad de los átomos para formar enlaces

La TEV permite explicar la capacidad de combinación de los átomos.

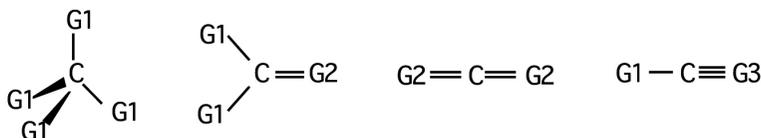
Del planteamiento de la teoría, se desprende que un átomo puede originar tantos enlaces como electrones desapareados haya en su configuración electrónica. Por ejemplo, el nitrógeno ($2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$) tiene capacidad para formar tres enlaces (es trivalente). Ahora bien, los enlaces pueden ser de orden 1, 2 o 3, lo que da lugar a tres combinaciones diferentes. Representando por G_1 a un átomo o grupo de átomos que forma un enlace sencillo, G_2 uno doble, y G_3 uno triple, se tienen las siguientes situaciones: $N(G_1)_3$, $N(G_2)(G_1)$ y $N(G_3)$. A cada una de ellas le corresponde una estructura, que puede determinarse aplicando las reglas del modelo de la TRPECV. Esto conduce a las tres configuraciones de enlace (o estereocovalencias) siguientes:



Entre las tres dan cuenta de un buen número de compuestos de nitrógeno.

Si se tiene en cuenta la promoción de electrones, se deduce que un átomo formará tantos enlaces como electrones desapareados pueda haber en su capa de valencia. Según esto, el carbono ($2s^2 2p^1 2p^1$) puede originar cuatro enlaces (si se promociona un electrón desde el $2s$ a un $2p$). De hecho, la experiencia confirma que este es el caso más frecuente en la química del carbono. Considerando las

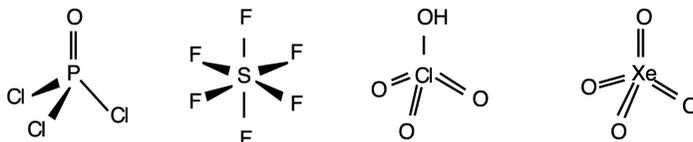
cuatro combinaciones posibles de órdenes parciales, y las reglas de la TRPECV, se llega a las siguientes estereocovalencias:



Entre ellas se reparten la inmensa mayoría de los compuestos de carbono (tema 13).

Estos conceptos relacionan directamente la configuración electrónica de un átomo con su potencial de enlace. Por ello permiten *sistematizar las fórmulas y estructuras* de un elevado número de compuestos.

Sin embargo, cuando se aplican a los elementos del tercer periodo y siguientes, hay que considerar otras posibilidades de valencia, ya que sus átomos tienen capacidad para expandir el octeto. Por ejemplo, los átomos de P, S, Cl y Xe forman respectivamente hasta 5, 6, 7 y 8 enlaces (entre sencillos y múltiples), como muestran los siguientes compuestos:



De las situaciones de valencia conocidas, se desprende que un átomo puede formar un total de enlaces igual al número de electrones desapareados de su capa de valencia, más otros dos por cada uno de los otros pares de electrones. Por ejemplo, el P ($3s^2 3p^1 3p^1 3p^1$) puede formar 3 y 5 enlaces; y el Cl ($3s^2 3p^2 3p^2 3p^1$) tiene capacidad para 1, 3, 5 y 7 enlaces.

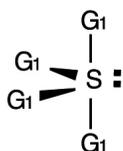
Por otra parte, en cada caso caben varias combinaciones de órdenes parciales. Por ejemplo, un orden total de 4 puede consistir en: cuatro enlaces sencillos (4×1); dos sencillos y uno doble ($2 \times 1 + 2$); dos dobles (2×2); o un sencillo y uno triple ($1 + 3$). Además, utilizando el modelo de la TRPECV, se puede conocer la disposición estructural que corresponderá a cada una de ellas, ya que, en la mayoría de los casos, las estructuras previstas coinciden con las experimentales.

Como ejemplo, veamos las configuraciones de enlace en las que se puede encontrar el átomo de azufre, o, dicho de otro modo, la *capacidad covalente* del azufre.

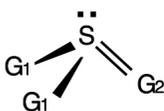
El azufre puede formar 2, 4 y 6 enlaces. Para el azufre divalente hay dos posibilidades: dos enlaces sencillos, o uno doble. En el primer caso las reglas de la TRPECV predicen la estructura angular. Por ello tenemos:



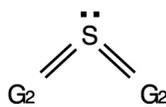
Las situaciones tetra, y hexavalentes, excluyendo enlaces de orden mayor de 2, son:



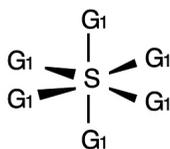
4x1



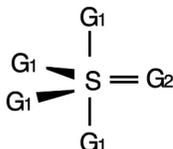
2x1+2



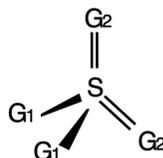
2x 2



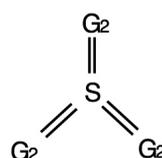
6x1



4x1+2

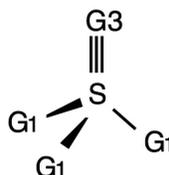
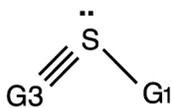


2x1+2x 2



3x 2

Si se incluyen enlaces triples caben otras posibilidades como:



Como ya hemos comentado, en los compuestos hipervalentes los átomos terminales deben ser muy electronegativos. Por ello, reemplazando los símbolos G_1 por átomos de F, Cl, o el grupo -OH y los G_2 por un átomo de oxígeno, se encuentran las fórmulas de especies con existencia real. Por ejemplo: SF_4 , $SOCl_2$, SO_2 , H_2SO_4 [que puede reescribirse como $SO_2(OH)_2$]. También se entiende que los únicos ejemplos estables con enlaces triples sean SNF y SNF_3 (fluoruros de tiacilo).

Igualmente pueden deducirse las situaciones de enlace, y algunos compuestos posibles, para el átomo de cloro, o el de Xe.

Por lo tanto, estos esquemas permiten sistematizar la composición y la estructura de muchos compuestos inorgánicos. Sin embargo, al utilizarlos no debe olvidarse que las situaciones hipervalentes constituyen una descripción formal del enlace. Además, no todas las moléculas que pueden imaginarse son estables. Por ejemplo, no se conoce el $S(OH)_4$, aunque sí el hidrato de igual fórmula empírica $SO_2 \cdot 2H_2O$. Ahora bien, muchas veces la inestabilidad de una especie se debe a su tendencia a transformarse en otra más estable y no a que tenga poca energía de enlace. Por ello, el uso de los conceptos anteriores para predecir la existencia de compuestos no es un ejercicio inútil.

Teoría de orbitales moleculares

Sea una molécula formada por N núcleos y n electrones. Los núcleos les supondremos dispuestos espacialmente de una manera determinada. Para obtener la función de onda de ese sistema se considera a cada uno de los electrones por separado. De este modo, cada electrón se encuentra sometido al campo de fuerzas creado por los núcleos y por el efecto promediado de los demás electrones. Es evidente la analogía de este planteamiento, con el método que se sigue para los átomos polielectrónicos.

En esas circunstancias, cada electrón estará descrito por una función matemática ϕ_i , u orbital, que, como depende de todos los núcleos de la molécula, recibe el nombre de *orbital molecular* (OM). La energía correspondiente a ϕ_i es ϵ_i , y se denomina *energía orbital*. Para describir a todos los electrones se requiere un conjunto de orbitales moleculares, que será el que determine la *configuración electrónica* de la molécula. La función total de onda será la superposición de esos OM , es decir, el producto antisimetrizado de las funciones correspondientes a esos OM . A su vez, la energía total se obtiene como la suma de sus energías orbitales, teniendo en cuenta el término de repulsión interelectrónica.

Por lo tanto, dada una molécula, el primer paso es determinar cuáles son los OM ϕ_i (con sus energías ϵ_i) que corresponden a la disposición espacial de sus núcleos. El segundo paso es elegir un conjunto de esos orbitales para describir a sus electrones, lo que determina su configuración electrónica. En términos coloquiales esto es el «llenado de los orbitales». Como veremos, esa configuración electrónica encierra información muy valiosa sobre el enlace y el comportamiento químico de la molécula.

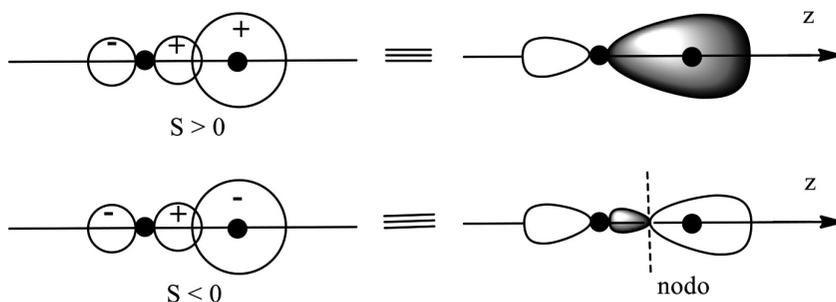
Los OM se obtienen como combinaciones lineales de los orbitales atómicos de los átomos que intervienen ($CLOA$). Para calcular esas $CLOA$ pueden utilizarse varios procedimientos con diferentes grados de precisión, cuyo fundamento, discusión y valoración no corresponden a este nivel introductorio.

Un método que, por su utilidad y sencillez, aún se emplea con mucha frecuencia en Química Inorgánica es el denominado de Hückel Extendido (EH). Los cálculos cuantitativos correspondientes pueden realizarse utilizando el adecuado programa de ordenador (véase el artículo de C. Mealli, y D. M. Proserpio en J. Chem. Educ. 67, (1990), 399). En muchos casos, también es posible obtener los OM cualitativamente, empleando un procedimiento basado en unas pocas reglas básicas sobre la combinación de OA . Los resultados obtenidos se representan en el llamado *diagrama de OM cualitativo*. Aprender este procedimiento puede parecer innecesario, ya que el ordenador permite resolver el problema cuantitativo con mucha rapidez, y proporciona todos los OM con sus energías y su ocupación electrónica. Sin embargo, como podremos apreciar, saber elaborar el diagrama cualitativo (que es una versión esquemática de lo que hace el programa de cálculo) es imprescindible para comprender el resultado. Por lo tanto, comenzaremos por el procedimiento que conduce a los diagramas cualitativos de OM .

Supongamos dos OA , un p_z (ϕ_A), y un S (ϕ_B). Cuando estos dos orbitales interaccionan dan lugar a dos OM , que son las siguientes combinaciones lineales:

$$\Psi_1 = c_1\phi_A + c_2\phi_B \quad \Psi_2 = c_2\phi_A - c_1\phi_B$$

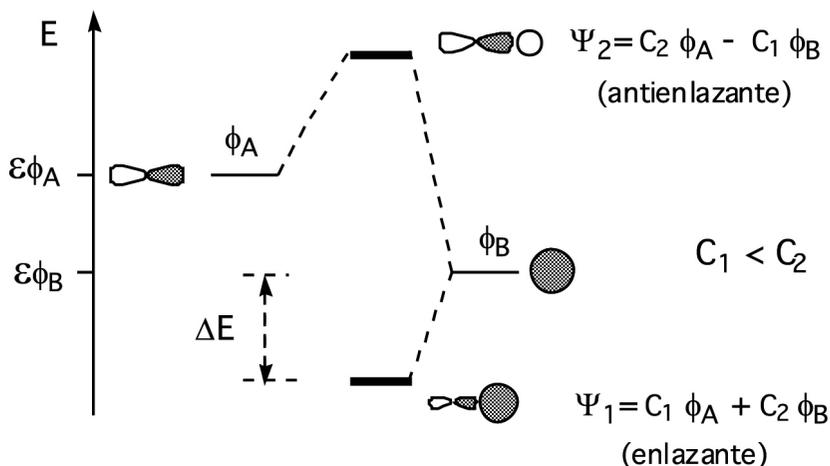
En el primero de ellos los dos ϕ_A participan con el mismo signo (en fase). En el segundo lo hacen con signos opuestos. Sin tener en cuenta los coeficientes, esas combinaciones pueden representarse de la siguiente manera:



La intensidad de la interacción se mide a través de la llamada «*integral de solapamiento*», cuyo símbolo es S .

En el primer caso la integral es positiva, y en el segundo negativa. Puede demostrarse que, como consecuencia, la ocupación con electrones de Ψ_1 supone un aumento de la densidad electrónica entre los núcleos. Por ello, se le considera un *OM enlazante*. Por el contrario, la ocupación de Ψ_2 induce una disminución de la densidad electrónica en la región internuclear, por lo que se trata de un *OM antienlazante* (nótese la existencia del plano nodal, que caracteriza a los *OM antienlazantes*).

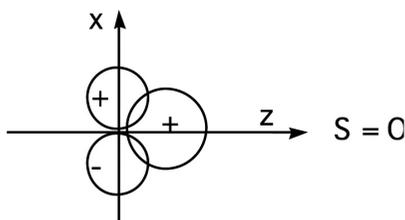
A cada *OM* le corresponde una energía orbital diferente ϵ , siendo la del *OM enlazante* menor que la del *antienlazante*. Todos estos resultados se representan esquemáticamente en el siguiente diagrama de energías:



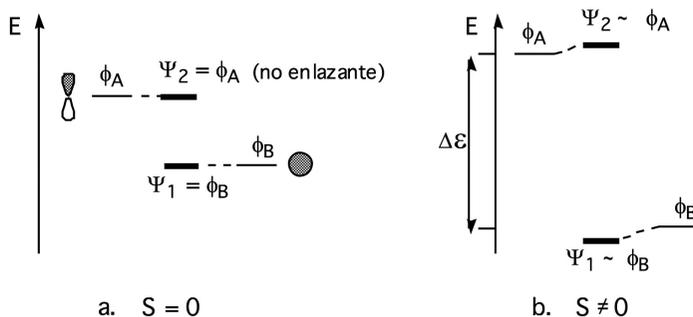
Los coeficientes c determinan la participación de cada OA en cada OM . En el diagrama, esto se indica representando a los OM como una composición de las funciones angulares de los OA , de tal modo que los tamaños relativos de estas reflejen sus diferentes contribuciones. En este caso, el OM enlazante tiene mayor proporción de ϕ_B (el s), mientras que en el antienlazante interviene más el ϕ_A (el p_z). Observando el diagrama se advierte también que los OM son más próximos en energía a los OA que más participan en ellos.

Puede demostrarse que la diferencia de energías entre los OA de partida y los OM resultantes (ΔE en el diagrama), es proporcional al valor de la integral de solapamiento ($\Delta E \propto S$). Además, el ΔE es tanto mayor cuanto menor sea la diferencia entre las energías de los OA ($\epsilon\phi_A - \epsilon\phi_B$).

Por lo tanto, si tenemos dos orbitales, para los que la integral de solapamiento es cero, como ocurre, por ejemplo, entre los orbitales p_x y s :

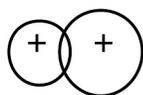


La interacción será nula, y el correspondiente diagrama de OM mostrará los dos OA sin mezclarse, como rigurosamente *no enlazantes* (diagrama a). Esto ocurrirá siempre que los dos orbitales sean de diferente simetría.

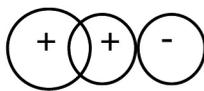


Si los dos orbitales son de la misma simetría ($S \neq 0$), pero tienen energías muy diferentes (diagrama b), la integral de solapamiento será muy pequeña. En consecuencia, permanecerán prácticamente atómicos, o aproximadamente no enlazantes.

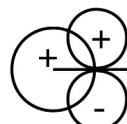
La integral de solapamiento depende también del tipo de interacción entre los orbitales (véase la página siguiente). Por lo general, las interacciones σ (lóbulos de los orbitales dirigidos en la dirección del enlace) son más fuertes que las π (lóbulos dirigidos en una dirección perpendicular a la del enlace). Esto se refleja en los diagramas de la siguiente manera.



$S > 0$

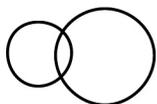


$S < 0$

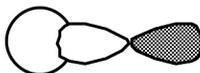


$S = 0$

σ



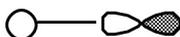
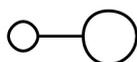
s-s



s-p



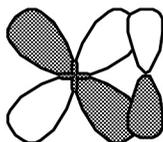
p-p



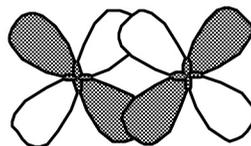
π



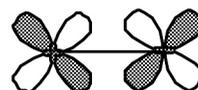
p-p



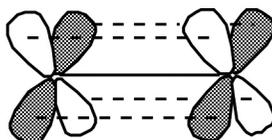
d-p



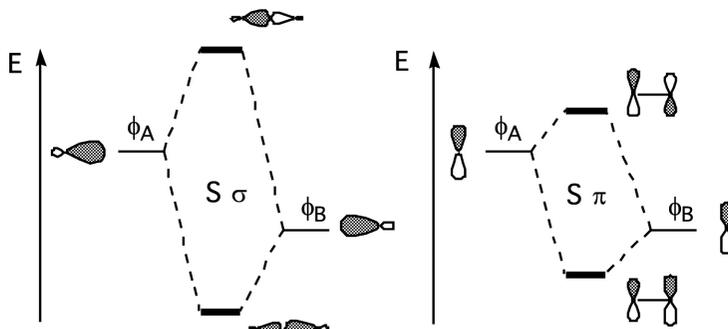
d-d



δ



d-d

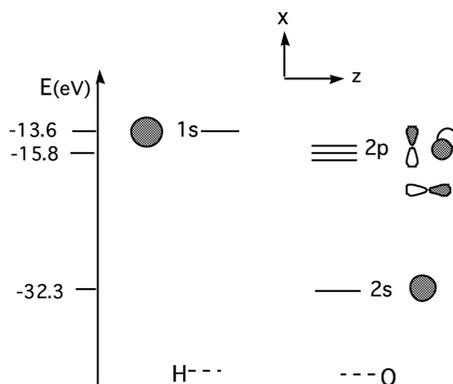


Utilizando las reglas anteriores para combinar orbitales atómicos pueden elaborarse fácilmente *diagramas cualitativos de OM*. El procedimiento consiste en:

1. Indicar los OA que intervienen.
2. Obtener los OM como combinación lineal de los OA, combinando solo los de igual simetría y energías parecidas. Teniendo en cuenta que el número de OM debe ser igual al de los OA implicados.
3. Representar a los electrones por los OM, eligiéndoles por orden creciente de energías, y siguiendo los mismos principios de «llenado» de los átomos polieletrónicos. El resultado es la configuración electrónica de la molécula.

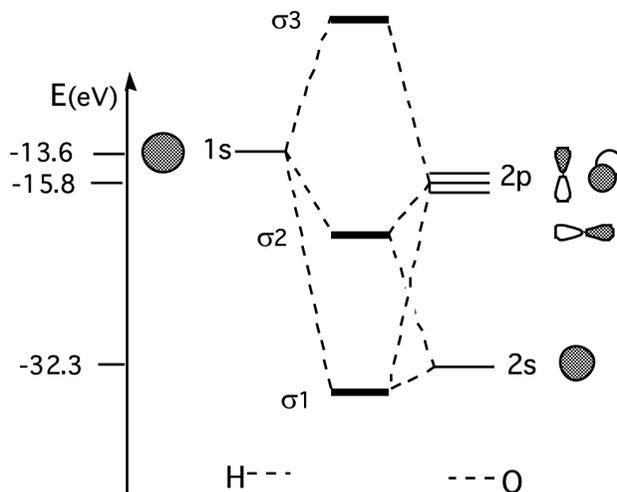
Veamos, por ejemplo, el ion OH^- . Los átomos son $\text{H}(1s^1)$ y $\text{O}(1s^2 2s^2 2p^4)$. Además, hay una carga negativa. En este caso se toman los orbitales $2s$ y $2p$ del O, y el $1s$ del H, que son los orbitales de valencia de ambos átomos. El orbital $1s$ del O no se utiliza debido a que su efecto sobre el enlace puede ser despreciado sin demasiado error. En realidad, su energía es muy negativa (muy interno) y su interacción con el $1s$ del hidrógeno es prácticamente nula. En general no es necesario utilizar los OA $1s$, excepto en el caso del H o He. En consecuencia, los electrones que describen los OM del OH^- son 8 ($1+6+1$). Los otros dos son internos, o del *core* del oxígeno.

Los OA que intervienen se colocan en el diagrama de energías, indicando sus energías orbitales y su simetría, a través de sus partes angulares:

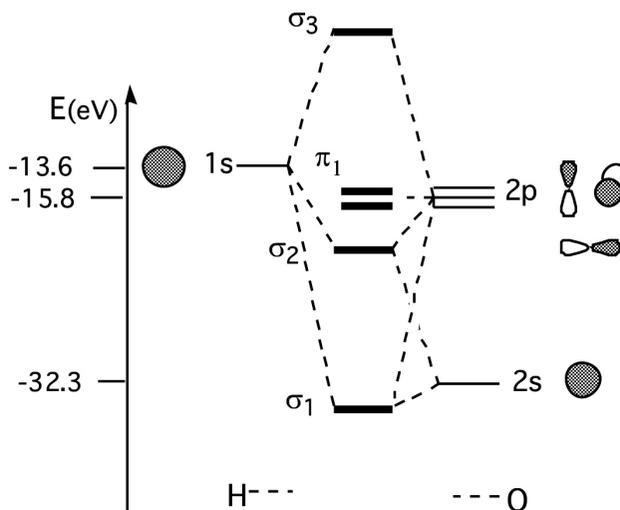


A continuación se pasa a elaborar los OM por combinación de los OA.

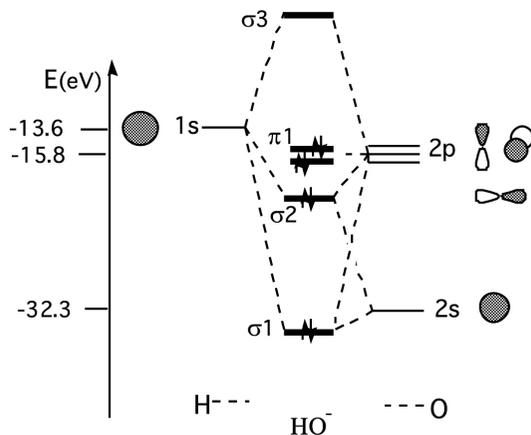
En el los orbitales OH^- los orbitales $2s$ y $2p_z$ del oxígeno tienen la simetría adecuada para combinarse con el $1s$ del hidrógeno a través de una interacción σ . Esta produce tres OM diferentes. En una estimación cualitativa se situarían de la siguiente forma:



Por su parte, los orbitales p_x y p_y del oxígeno no se combinan con ningún otro orbital. Por ello permanecerán como rigurosamente no enlazantes. En el diagrama aparecen como el OM π_1 :



Al representar los 8 electrones del sistema mediante los OM, se obtiene el siguiente resultado:



Para realizar el cálculo cuantitativo empleando el método de HE, se introducen en el programa las coordenadas x, y, z del O y del H (otros parámetros que se precisan, como las energías orbitales, suelen estar ya incluidos, pero este aspecto no lo discutiremos aquí). Así, para una distancia O — H de 0,99 Å, tendríamos O(0;0;0) y H(0;0;0,99) (notar que así se elige el eje z como eje del enlace, pero en la dirección opuesta a la indicada en el diagrama, lo que debe ser tenido en cuenta al representar en el mismo el resultado del cálculo). Los resultados más importantes son:

a) Energías (eV) y ocupación (número de electrones) de los OM

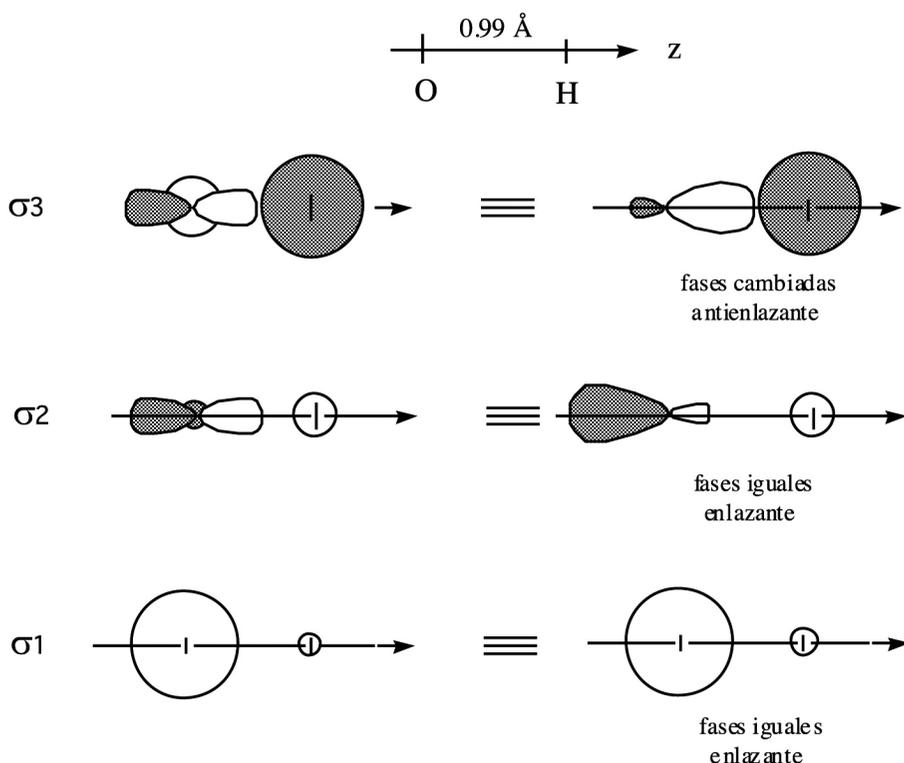
Orbital	Energía	Ocupación
1(σ_3)	2,89	0
2(π_1)	-14,80	2
3(π_1)	-14,80	2
4(σ_2)	-16,01	2
5(σ_1)	-32,85	2

b) Composición de los OM

OM	1	2	3	4	5
OA	σ_3	π_1		σ_2	σ_1
O (2s)	-0,64	0,00	0,00	0,20	-0,92
(2p _x)	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
(2p _y)	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
(2p _z)	-0,70	0,00	0,00	-0,85	-0,03
H (1s)	1,18	0,00	0,00	-0,31	-0,16

Nótese que, de acuerdo con la primera tabla, la energía del orbital π_1 no coincide con la que hemos utilizado en el diagrama cualitativo. Ello se debe a que el programa de cálculo asigna $-14,8$ eV a los orbitales $2p$ del oxígeno, mientras que otras fuentes, como el libro de DeKock y Gray, en la página 227, dan un valor de $-15,8$ eV.

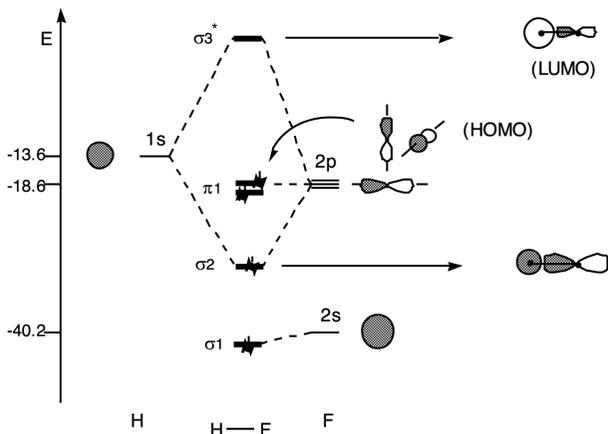
La última tabla indica las contribuciones de cada o_A en cada o_M , con sus signos relativos (nótese que, al representarlos gráficamente con esos signos, los lóbulos quedarán con la misma fase o con la fase cambiada, según los casos). Por ejemplo, el $o_M \sigma_1$ es mayoritariamente el orbital $2s$ del oxígeno, mientras que el $o_M \sigma_3$ está compuesto por los orbitales $2s$ y $2p_z$ del oxígeno y por el orbital $1s$ del hidrógeno. Como es lógico, los $o_M 2$ y 3 (π_1) son los p_x y p_y del oxígeno respectivamente. Los signos que tienen los orbitales atómicos conducen a las siguientes representaciones gráficas de los o_M (que son aproximadas y esquemáticas).



Como puede apreciarse, la unión O — H se origina como consecuencia de la ocupación total de los dos orbitales σ_1 y σ_2 que son de carácter enlazante. Esa ocupación da lugar al enlace que en términos de la TEV es de orden 1, o sencillo.

A continuación, veremos la información que se puede extraer de los diagramas de o_M .

Consideremos, como ejemplo, el correspondiente a la molécula de HF.



En los extremos se indican los OA que intervienen con sus energías orbitales (nótese que no se utiliza el orbital 1s del flúor). En la parte central aparecen los OM resultantes. El diagrama muestra que el σ_1 es prácticamente el 2s del flúor, el cual casi no interviene en los OM σ_2 y σ_3 . Estos últimos están formados mayoritariamente por el 1s del hidrógeno y el $2p_z$ del flúor. Evidentemente esto se debe a la elevada diferencia de energía entre el orbital 2s y los demás orbitales. El orbital no enlazante π_1 está formado por los orbitales p_x y p_y del flúor.

Al describir los 8 electrones de valencia de la molécula con los OM se obtiene la siguiente configuración electrónica: $(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\pi_1)^4$. En esta configuración no hay electrones desapareados, por lo que el compuesto debe ser diamagnético (como se comprueba experimentalmente).

La ocupación de los OM enlazantes y no enlazantes determina el *orden del enlace* (OE), que se calcula de la siguiente forma:

$$OE = \frac{n.^{\circ} \text{ de electrones en OM enlazantes} - n.^{\circ} \text{ de electrones en OM antienlazantes}}{2}$$

En el HF considerando al orbital σ_1 como prácticamente no enlazante, resulta un orden de enlace de 1. Observando el diagrama, se advierte que el enlace H — F se debe, casi por completo, a la interacción sigma entre el orbital 1s del hidrógeno y el p_z del flúor. La fortaleza de esa unión puede evaluarse a través de la distancia de equilibrio: 0,92 Å, y de la energía de enlace (de disociación): 565 kJ mol⁻¹.

Como puede apreciarse en diagrama, el OM enlazante (σ_2) está más localizado en el átomo de flúor (el más electronegativo), mientras que el antienlazante (σ_3) se concentra más en el átomo de hidrógeno. En general se encuentra que los OM más estables (los de menor energía) se localizan preferentemente en los átomos electronegativos, lo que es lógico. Por ello, en los OM enlazantes participan más los OA de los átomos más electronegativos, mientras que en los antienlazantes los OA de los átomos menos electronegativos.

En el HF esta circunstancia determina que la distribución electrónica esté más localizada en el átomo de flúor. En consecuencia, la molécula deberá tener un momento dipolar (el valor experimental es 1,82 D).



En el diagrama hay dos OM de especial interés. Uno es el orbital ocupado de mayor energía (más alto), al que nos referiremos mediante las siglas HOMO (del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*). El otro es el vacío de menor energía (más bajo), o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). En el caso del HF el HOMO es el π_1 (p_x y p_y del flúor), y el LUMO es el σ_3). Estos OM son los *orbitales moleculares de frontera*, y de ellos depende, en gran medida, el comportamiento químico de las moléculas. Por ello son semejantes a los orbitales de valencia de los átomos. Por ejemplo, el potencial de ionización de la molécula HF será aproximadamente igual a la energía orbital del HOMO, aunque no será exactamente la energía del $2p$ del átomo de flúor (véase el libro de R. L. DeKock y H. B. Gray, págs. 254-255). Análogamente, la afinidad electrónica será próxima a la energía del LUMO.

En el HF, el HOMO está localizado en el átomo de flúor. En consecuencia, la molécula es potencialmente dadora a través de este átomo. Por el contrario, el LUMO se localiza preferentemente en el hidrógeno, el cual soporta una carga positiva parcial. Por ello será aceptora a través de ese átomo.

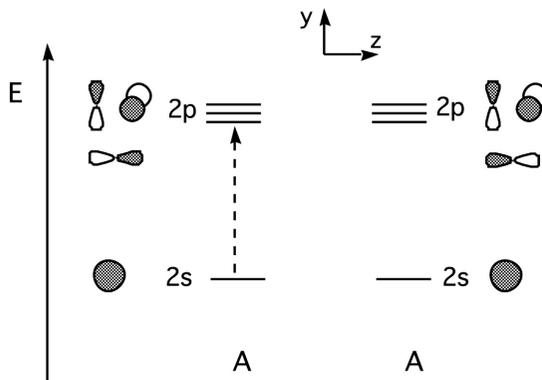
Diagramas de OM de algunas moléculas

En lo que sigue discutiremos los diagramas de OM de algunas moléculas concretas de interés en Química Inorgánica (varios de ellos se recogen en el apéndice 4).

Moléculas diatómicas

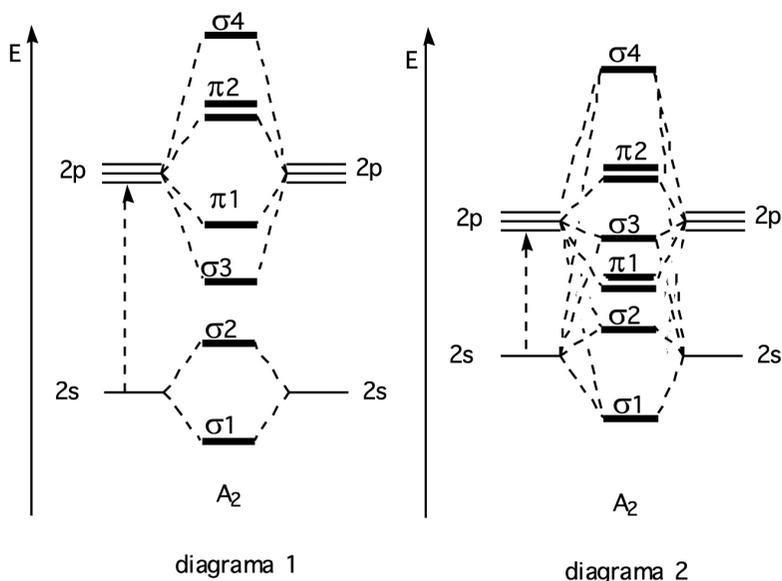
Estas pueden ser homonucleares (A_2), o heteronucleares (AB).

En las moléculas diatómicas homonucleares formadas por átomos del segundo periodo, los OA implicados son los $2s$ y los $2p$.



En todos los casos tenemos las mismas interacciones permitidas por la simetría. Los dos orbitales $2s$ y los dos $2p_z$, generan cuatro OM sigma. Por su parte, los dos pares de orbitales p_x y p_y , dan lugar a dos pares de OM degenerados de simetría π . Sin embargo, las cuatro combinaciones sigma dependen mucho de la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y los $2p$, la cual es diferente para cada átomo. De hecho, se encuentran dos situaciones extremas:

- a) La diferencia de energía $s-p$ es elevada. En este caso, la interacción $s-p_z$ es pequeña. En consecuencia, hay dos OM sigma formados casi exclusivamente por los orbitales $2s$ y otros dos formados por los orbitales p_z . Esto conduce al diagrama 1 (llamado «*sin mezcla s-p*»).



- b) La diferencia de energía $s-p$ es pequeña. En este caso la interacción $s-p$ es grande. Ahora los OM sigma son cuatro combinaciones lineales formadas por los orbitales s y los p_z . Esto conduce al diagrama 2 (llamado «*con mezcla s-p*»).

El diagrama 1 corresponde a las moléculas F_2 y O_2 . Las demás, entre ellas el N_2 , presentan el diagrama 2. Ello se debe a que la diferencia de energía (ΔE) entre los orbitales $2s$ y $2p$ aumenta continuamente desde el litio hasta el flúor, como muestran los siguientes datos:

	Li	Be	B	C	N	O	F
ΔE (eV)	1.86	3.36	5.75	8.77	12.4	16.5	21.5

En el diagrama 1, determinar el orden de enlace no presenta dificultades, ya que el propio diagrama pone en evidencia el carácter de los orbitales:

σ_1 : enlazante; σ_2 : antienlazante; σ_3 : enlazante;

π_1 : enlazante; π_2 : antienlazante; π_4 : antienlazante.

Sin embargo, en el caso del diagrama 2, el orden de enlace es más ambiguo, ya que el carácter de los OM sigma no es una cuestión trivial, y no puede estimarse cualitativamente. Una asignación aproximada sería la siguiente:

σ_1 : enlazante; σ_2 : antienlazante (moderadamente); π_1 : enlazante

σ_3 : ligeramente enlazante; π_2 : antienlazante; π_4 : antienlazante.

En realidad, en términos cualitativos podría decirse que entre los orbitales σ_1 , σ_2 y σ_3 formarían una combinación enlazante, que estaría compensada por el carácter antienlazante del orbital σ_4 .

A partir de las consideraciones anteriores resulta fácil obtener la configuración electrónica, y bastante información sobre las moléculas diatómicas de tipo A_2 . Los resultados obtenidos para las moléculas homonucleares del primer periodo pueden resumirse en la siguiente tabla:

Molécula	Electrones	Configuración	OE	E_{enlace} (kJ/mol)	$d_0(\text{\AA})$
Li_2	2	$(\sigma_1)^2$	1	104,5	2,67
Be_2	4	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$	0	4,184	—
B_2	6	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^2$	1	272,0	1,59
C_2	8	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^4$	2	602,5	1,24
N_2	10	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^4(\sigma_3)^2$	3	941,4	1,10
O_2	12	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^2$	2	494,0	1,21
F_2	14	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^4$	1	155,0	1,42

- Molécula de Li_2 (presente en el litio vapor).

El átomo de Li tiene la configuración electrónica $2s^1$, por lo que la molécula Li_2 dispone de dos electrones. Dado que le corresponderá el diagrama 2, su confi-

guración es $(\sigma_1)^2$, y será diamagnética. El orden de enlace es 1. En realidad, se trata de una especie muy inestable frente al litio sólido metálico. Solamente existe en el Li vapor a altas temperaturas, y está en cantidades del orden del 1 %. Su energía de enlace es $104,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, y su distancia de enlace es $2,67 \text{ \AA}$.

- Molécula de Be_2 (solo presente en el vapor de Be).

El átomo de Be tiene la configuración electrónica en la capa de valencia $2s^2$, por lo que la molécula Be_2 tiene 4 electrones. Su diagrama es el 2, y la configuración electrónica $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$. En este caso el orden de enlace parece 0, pero el efecto de la mezcla $s - p$ hace que el carácter del orbital σ_2 sea solo parcialmente antienlazante, resultando un enlace de orden menor de uno, pero no nulo. De hecho, esta molécula tiene una energía de enlace de $4,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tampoco corresponde a la forma estable del Be elemental que es un sólido no molecular metálico).

- Molécula de B_2 (solo se encuentra en pequeñas cantidades en el vapor de boro a temperaturas muy altas).

Tiene 6 electrones y le corresponde el diagrama 2, por lo que su configuración electrónica es $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^2$ y el orden de enlace es 1. La energía de enlace es 272 kJ mol^{-1} , y $d_0 = 1,59 \text{ \AA}$. En este caso, debido a la regla de Hund, los dos electrones del orbital degenerado π_1 estarán desapareados, por lo que la molécula debe ser paramagnética, como se observa experimentalmente. Empleando el diagrama 1 se obtiene la configuración $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^2$ y la molécula sería diamagnética. En este caso, por lo tanto, el paramagnetismo observado experimentalmente es acorde con el diagrama 2, y no con el 1.

- Molécula de C_2 (tampoco es una forma estable del elemento carbono). Como tiene 8 electrones y el diagrama es el 2, su configuración es $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^4$. De acuerdo con los hechos, es diamagnética (según el diagrama 1, la molécula sería paramagnética). El orden de enlace es 2 (algo mayor por el efecto de la mezcla $s-p$). Su energía de enlace es $602,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la distancia internuclear es $1,24 \text{ \AA}$.

- Molécula de N_2 (esta sí es la forma estable del elemento nitrógeno, que es un gas). Tiene 10 electrones, su diagrama es el 2 y su configuración electrónica es $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi_1)^4(\sigma_3)^2$. Sin embargo, en este caso, la confirmación experimental del esquema de OM no es un problema trivial (puede comprobarse que el diamagnetismo del N_2 es compatible con los esquemas 1 y 2). Para resolverlo es necesario utilizar la espectroscopía PES (*Photo-Electron Spectroscopy*), aspecto que no consideraremos aquí (véase el libro de Gray-De Kock en la página 238). El orden de enlace es 3, lo que se corresponde con la alta energía de disociación observada ($941,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), y la corta distancia internuclear ($1,10 \text{ \AA}$). En el diagrama de OM del N_2 se observa que el HOMO es el σ_3 , y el LUMO el π_2 .

- Molécula de O_2 (la forma estable del elemento oxígeno).

Tiene 12 electrones, su diagrama de OM es el 1, y su configuración electrónica es $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^2$. Ello indica que debe ser paramagnética, lo que se comprueba experimentalmente. El orden de enlace es 2, lo que está de acuerdo con la energía de disociación de 494 kJ mol^{-1} , y con la distancia de enlace de $1,21 \text{ \AA}$. En este caso, no suele hablarse de un HOMO, puesto que el orbital molecular más alto con electrones es el π_2 , que no está completamente lleno. La molécula de oxígeno es un radical (en realidad un biradical), y en estos casos se habla del orbital semiocupado o SOMO.

Los esquemas de OM correspondientes a una molécula dada, sirven también (aunque solo aproximadamente) para los cationes y aniones que puedan derivarse de ella. Por ejemplo, del oxígeno resultan las especies:

Especie	Electrones	Configuración	OE	E. Enlace (KJ mol^{-1})	$d_0(\text{\AA})$
O_2^-	13	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^3$	1,5	377	1,26
O_2^{2-}	14	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^4$	1,0	167	1,49
O_2^+	11	$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^1$	2,5	623	1,12

Esos datos demuestran que la ocupación de OM enlazantes refuerza el enlace, acortando la distancia internuclear y la ocupación de los antienlazantes lo debilita con alargamiento de esa distancia. Sin embargo, conviene insistir que ello no significa necesariamente que las nuevas especies sean más o menos estables, ya que los enlaces pueden ser fuertes, pero las moléculas pueden ser muy reactivas. Así, el O_2^+ tiene un enlace más fuerte que el propio O_2 , pero es una especie mucho más reactiva que este último.

- Molécula de F_2 (es la forma que corresponde al flúor elemental, que es un gas amarillo pálido).

Tiene 14 electrones, y su diagrama es el 2. La configuración electrónica es $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^4$. Se trata de una sustancia diamagnética. El orden de enlace es 1. La energía de disociación es 155 kJ mol^{-1} , y la distancia de enlace es $1,42 \text{ \AA}$. El HOMO es el π_2 , y el LUMO es el σ_4 , de carácter antienlazante. Por ello, si la molécula de F_2 acepta un par de electrones se produce la rotura del enlace $\text{F} - \text{F}$, con formación de dos iones F^- independientes.

Puede comprobarse fácilmente que la molécula de Ne_2 no resultaría estable (lo mismo que dos iones F^-). Al tener 16 electrones, todos los orbitales moleculares resultan ocupados, y el orden de enlace sería cero. Más aún, como los cálculos demuestran que el carácter antienlazante global supera algo al enlazante, el resultado es que los dos átomos de Ne independientes son favorables respecto de la molécula Ne_2 .

Los diagramas de OM correspondientes a las *moléculas diatómicas de los elementos del tercer periodo y siguientes*, se obtienen y se discuten de una forma semejante. Aunque es suficiente con utilizar los orbitales atómicos de valencia *ns* y *np*, la inclusión de los orbitales *d* mejora los resultados cuantitativos. En realidad, estas moléculas son mucho menos estables que las análogas de los elementos del segundo periodo. Por ejemplo, aunque la molécula de difósforo P_2 tiene un orden de enlace 3, no es tan estable como la de N_2 . A diferencia del nitrógeno, el fósforo elemental presenta varias formas alotrópicas sólidas, en las que cada átomo de fósforo forma tres enlaces sencillos con otros tantos átomos. Esto se debe al carácter más difuso de los orbitales de valencia del átomo de fósforo, que generan enlaces π mucho más débiles que los del nitrógeno. Por ello, tres enlaces sencillos son preferibles a uno triple. Este efecto es general. El azufre, por ejemplo, no es un gas de fórmula S_2 como el oxígeno. En su estado elemental presenta varias formas alotrópicas sólidas constituidas por moléculas cíclicas de fórmula S_8 en las que cada átomo de azufre se une a otros dos mediante enlaces sencillos. Las moléculas de S_2 (que tienen el enlace doble $S = S$) existen solo en el vapor de azufre a temperaturas muy altas.

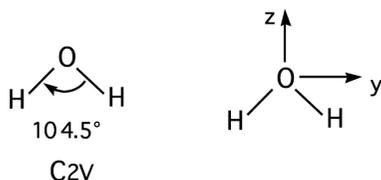
Los diagramas de OM de las *moléculas diatómicas heteronucleares* también se obtienen y se discuten de una forma análoga a las homonucleares. Un caso de especial interés es el CO. Su comparación con el N_2 resulta muy instructiva. Una de las diferencias más notables es que la densidad electrónica en el N_2 se distribuye por igual entre los dos átomos, pero en el CO los orbitales moleculares enlazantes se concentran más en el átomo de oxígeno, y los antienlazantes en el de carbono. En consecuencia la densidad electrónica de la molécula de CO no se reparte simétricamente, sino que está desplazada hacia el oxígeno. De hecho, el CO tiene un momento dipolar de 0,112 D, siendo el átomo de oxígeno la parte negativa.

Moléculas poliatómicas

Para obtener el diagrama cualitativo de OM de una molécula poliatómica se siguen los mismos principios de combinación de orbitales que en las diatómicas, si bien, el mayor número de átomos implicados acrecienta el trabajo necesario. En el caso de bastantes moléculas, sin embargo, el problema se simplifica mucho aprovechando su simetría mediante la Teoría de Grupos. En el apéndice 3 se presenta una introducción básica, pero suficiente, para abordar estas cuestiones. No obstante, para obtener información de un diagrama de OM no es imprescindible saber elaborarle cualitativamente por teoría de grupos (aunque sí es de mucha ayuda). Por lo tanto, pueden estudiarse moléculas poliatómicas pasando directamente a discutir los diagramas cuantitativos proporcionados por los programas de cálculo basados en el método de HE. Para ello únicamente se necesita establecer la geometría molecular y calcular las coordenadas cartesianas de los átomos.

Como ejemplo de elaboración del diagrama cualitativo de OM de una molécula poliatómica empleando la Teoría de Grupos, vamos a obtener el de la molécula de agua. El resultado final se encuentra en el apéndice 4 (ese diagrama está adaptado a los resultados proporcionados por el método de HE).

- La estructura molecular es angular, con un ángulo de enlace de $104,5^\circ$, y una distancia OH de $0,99 \text{ \AA}$. El grupo puntual de simetría al que pertenece es C_{2v} . La molécula se sitúa en un sistema de ejes cartesianos de la siguiente manera (el x es perpendicular al papel):

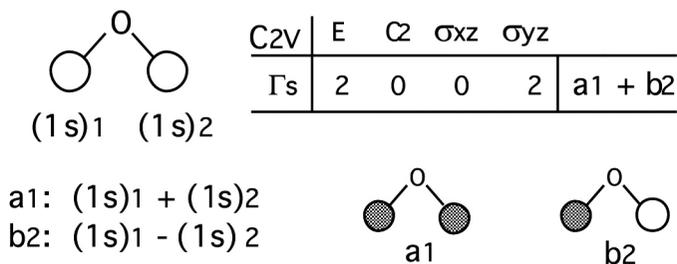


- A continuación se determina la simetría de los OA que intervienen.

a) Orbitales del átomo central. El oxígeno aporta su orbital $2s$ ($-32,3 \text{ eV}$), y sus tres orbitales $2p$: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ ($-15,8 \text{ eV}$). Consultando las tablas de caracteres del grupo puntual C_{2v} , se encuentran las simetrías de estos orbitales:

$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
a_1	b_1	b_2	a_1

b) Orbitales de los átomos terminales. Aquí son dos hidrógenos, cada uno de los cuales aporta un orbital ($-13,6 \text{ eV}$). Pero, en lugar de utilizar los dos orbitales $1s$ como tales, se emplean dos combinaciones lineales de ellos adaptadas a la simetría (CLAS). Estas se determinan mediante la teoría de grupos, resultando:

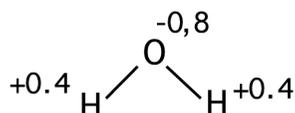


Estas dos combinaciones, y los OA del oxígeno se combinan para elaborar los OM de la molécula de agua. El resultado se muestra en el apéndice 4.

A partir del diagrama de OM se determina la configuración electrónica de la molécula. Uno de los aspectos a discutir sobre la base del diagrama de OM de una molécula diatómica es el orden del enlace (OE). Para las moléculas poliatómicas el OE tiene un significado diferente. En la Teoría de OM el enlace es deslocalizado, y el OE entre dos átomos es una descripción en términos de enlaces localizados, más propio de la TEV. Sin embargo, con frecuencia suele utilizarse el concepto de OE entre cada dos átomos de la molécula poliatómica, lo que es útil en la des-

cripción de su comportamiento químico. En el caso del agua la aplicación del convenio utilizado en las moléculas diatómicas conduce a un $OE = 2$ para toda la molécula, por lo que el OE por cada OH sería 1. En moléculas más complicadas el OE individual puede ser mucho menos fácil de decidir, y puede llegar a no tener significado real.

Por otra parte, y tal como confirman los tratamientos cuantitativos, los OM llenos de la molécula de agua están más concentrados en la zona del oxígeno (que es más electronegativo). Ello determina que cada átomo soporte una carga parcial. Su valor, proporcionado por el cálculo semiempírico de HE , es el siguiente:



Los diagramas de otras moléculas poliatómicas del tipo AH_n , como NH_3 , o PH_3 , pueden ser obtenidos y comentados con facilidad. Ahora bien, cuando se trata de moléculas AB_n , en las que los átomos terminales no son hidrógenos, como ocurre en el CO_2 , o en el SO_2 , el número de orbitales atómicos implicados es ya elevado, haciendo más laborioso el proceso operativo. Por otra parte, cuando la simetría de la molécula es baja, hay pocas restricciones de simetría a los solapamientos, y muchos OM con la misma simetría (véase, por ejemplo, el diagrama del SO_2 , donde hay 5 OM de simetría a_1). En estos casos no es sencillo elaborar un diagrama cualitativo, acertando en la ordenación de los OM por orden creciente de energías, y en su composición aproximada. Por ello, es aconsejable utilizar y discutir los diagramas proporcionados por el programa de cálculo, o extraídos de la bibliografía.

El diagrama del SO_2 presenta otra característica que merece comentario. Como puede apreciarse, el orbital $1a_2$, que debería ser rigurosamente no-enlazante, resulta algo enlazante debido a la intervención de uno de los orbitales d del azufre. En general, el uso de los orbitales d está restringido a los elementos del tercer periodo y siguientes, ya que, para los elementos del segundo periodo, su energía es demasiado alta para participar significativamente en el enlace. Sin embargo, aunque la participación de los orbitales d es indiscutible, su contribución es muy pequeña. Por ello, los orbitales d se utilizan solo para recordar que aportan algo al enlace, que es lo indicado por la línea que conecta el OM $1a_2$ con el orbital d_{xy} del S (a_2 en C_{2v} en el sistema de ejes del diagrama). En realidad, si se emplea el programa de cálculo no hay inconveniente en incluir los orbitales d , ya que, a cambio de muy poco más tiempo de computación, el resultado final es cuantitativamente mejor.

En la bibliografía moderna se utilizan con frecuencia diagramas de OM de moléculas para discutir algunos aspectos estructurales, o incluso ciertas reacciones de las mismas. En estos diagramas no suelen aparecer todos los OM (que a veces son muy numerosos), sino solo los más relevantes para esa discusión. En estos diagramas parciales, las líneas que conectan los OM con los OA muestran únicamente aquellas contribuciones que son significativamente grandes. Por motivos pedagógicos, en muchos diagramas las líneas de puntos indican todas las contribuciones

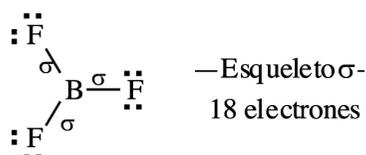
posibles, aunque algunas de ellas son prácticamente despreciables. Por ejemplo, en el caso de la PH_3 hay una línea que relaciona el $3p_z$ del átomo de fósforo (simetría a_1) con el orbital molecular $1a_1$. Sin embargo, aunque no hay ningún impedimento de simetría para que ese OA contribuya a dicho OM, los resultados del cálculo ponen de manifiesto que esa contribución es muy pequeña (la línea podría ser omitida).

Moléculas con enlaces p_x-p_x

Consideremos la molécula de BF_3 , de estructura plana-triangular. El diagrama completo de OM puede obtenerse cualitativamente haciendo uso de la teoría de grupos, o bien cuantitativamente por el método de HE.

La ocupación de todos los orbitales enlazantes es la que genera la unión entre el átomo de B y los tres de flúor. Observando ese resultado se advierte que el HOMO es un orbital prácticamente no enlazante, de simetría e' , formado por una combinación lineal de los orbitales p_x y p_y de los átomos de flúor (nótese que hay otras muchas combinaciones posibles de igual energía que serían equivalentes a esa, como la que correspondería a las CLAS obtenidas por teoría de grupos con los orbitales p_x y p_y de los átomos terminales). Pero, el diagrama muestra también dos OM de simetría a_2'' que provienen de la combinación del orbital p_z del boro con los p_z de los tres átomos de flúor. El de mayor energía ($2a_2''$) está vacío y es el LUMO de la molécula. Su carácter es antienlazante y está compuesto mayoritariamente por el p_z del boro. El otro orbital, $1a_2''$, es enlazante y está ocupado, representando una contribución positiva a la unión entre el boro y los átomos de flúor. Estos dos orbitales tienen los lóbulos extendidos en la dirección perpendicular al plano de la molécula, por lo que puede decirse que constituyen un sistema de orbitales moleculares π . Por ello se dice que el enlace B — F en el BF_3 «tiene una componente $p_\pi-p_\pi$ ».

Esta situación da fundamento a una descripción simplificada que se utiliza a veces para discutir el enlace en las moléculas planas y que puede ser útil para determinadas cuestiones. Consiste en considerar un «esqueleto sigma» y una «componente π » generada por la interacción de los orbitales p_z (los perpendiculares al plano de la molécula). Veamos, por ejemplo, su aplicación al BF_3 . La molécula tiene un total de $3 + (7 \times 3) = 24$ electrones. Para construir el esqueleto sigma, se considera a los cuatro átomos con hibridación sp^2 (nótese que el ángulo FBF es de 120°). Con los tres híbridos del átomo de boro, y un híbrido de cada flúor, se generan tres enlaces σ B — F. En los otros híbridos de los átomos de flúor se sitúan dos pares de electrones. De este modo se han empleado 18 electrones.



El resto de los electrones ($24-18 = 6$), participan el sistema π , el cual está originado por los orbitales p_z de boro y de los tres átomos de flúor. Un sencillo cálculo por Teoría de grupos, (no realmente necesario, ya que puede deducirse intuitivamente) indica que de estos cuatro orbitales moleculares π , dos son los de simetría a_2'' , uno enlazante y otro antienlazante que aparecen en el diagrama del apéndice. Los otros dos son degenerados, de simetría e'' y son no enlazantes.

El diagrama cuantitativo de OM para el SO_3 (distancia S — O = 1,4 Å), resaltándose el sistema de OM π , muestra, en este caso, la participación de los orbitales del azufre supone una componente $p_\pi - d_\pi$ adicional, que hace algo enlazante al OM de simetría π y refuerza los enlaces S — O. La importancia cuantitativa de los orbitales d puede ser discutible, pero los cálculos basados en métodos más precisos demuestran que no es nula.

Moléculas poliatómicas grandes. Análisis por fragmentos

Para moléculas poliatómicas que no responden a la fórmula general AB_n , como por ejemplo OPH_3 , los diagramas de OM se obtienen cuantitativamente por el método de HE, partiendo de la estructura molecular y de las distancias y ángulos de enlace. Su interpretación, sin embargo, encierra más dificultad. En estas moléculas, y en otras que pueden considerarse como «grandes», los orbitales moleculares están deslocalizados y no siempre proporcionan una descripción directa del enlace. Los resultados de los cálculos pueden analizarse desde diferentes puntos de vista. Uno de ellos es el *análisis por fragmentos*. Consiste en dividir a la molécula en dos partes y estudiar la unión entre ambas siguiendo la metodología de OM. Ello hace que los OM resultantes aparezcan expresados como combinaciones lineales de los orbitales moleculares aportados por cada uno de los fragmentos y no como combinaciones de los orbitales atómicos de los átomos. Como ejemplo, en el diagrama de OM del óxido de fosfina, OPPh_3 , puede apreciarse que los orbitales moleculares son combinaciones de los orbitales atómicos del oxígeno y de los orbitales moleculares de frontera de la PH_3 .

Este tratamiento permite evidenciar con relativa sencillez algunos aspectos del enlace en la molécula. Por ejemplo, la unión P — O puede describirse mediante una componente σ y otra π , por lo que el orden del enlace es algo mayor de 1. La primera, en la que intervienen el HOMO del fragmento PH_3 , y el orbital p_z del oxígeno, supone una transferencia parcial de electrones desde la fosfina al átomo de oxígeno. En la componente π , formada esencialmente por los orbitales p_x y p_y del oxígeno, y el orbital $1e$ de la PH_3 , interviene también el LUMO de la fosfina ($2e$), que es antienlazante en las uniones P — H. Por ello, esa componente implica una transferencia de densidad electrónica desde el oxígeno a la fosfina (o retrodonación) que desestabiliza los enlaces P — H. El intercambio de electrones favorece al átomo de oxígeno, que soporta una carga negativa de -1,40. Los átomos de fósforo y de hidrógeno resultan positivos (cargas +1,18 y +0,07 respectivamente).

En versión cualitativa, el método de los fragmentos puede utilizarse para elaborar diagramas aproximados de OM de moléculas poliatómicas diferentes a las AB_n . Para ello, se divide la molécula en dos fragmentos que sean del tipo AB_n y se

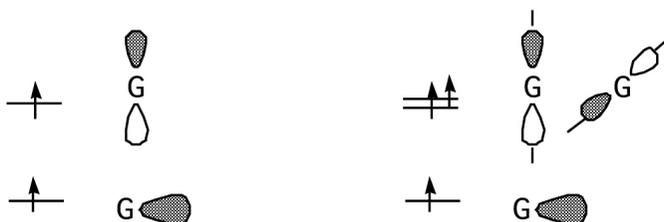
obtienen los OM de frontera de estos siguiendo los procedimientos ya descritos. A continuación se procede a construir el diagrama de OM de la molécula completa combinando los OM de los fragmentos utilizando los mismos principios que para cualquier molécula diatómica A — B, pero siendo A y B grupos de átomos en vez de átomos. Al mismo resultado se llega determinando el sistema parcial de orbitales π a partir del esqueleto sigma de la molécula.

El concepto de fragmento que hemos visto en el caso anterior es también útil para establecer generalizaciones sobre la formación de moléculas. Consideremos, por ejemplo, un átomo o grupo de átomos (G) cuyo sistema de OM de frontera consiste, esencialmente, en un orbital HOMO semi-ocupado y un LUMO de energía muy alta, que no participa activamente en sus enlaces. Esto es:



Este grupo es capaz de formar una unión de tipo sigma con otro grupo, o átomo, que aporte un orbital semejante y un electrón. Por ello es un *grupo monovalente* (G_1).

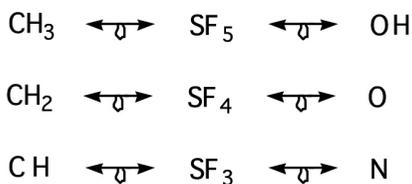
Análogamente los *grupos di y trivalentes* (G_2 y G_3), tienen los siguientes sistemas de OM de frontera:



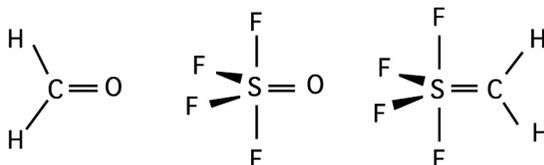
Estos grupos pueden formar varios tipos de enlaces según con qué átomos o grupos se combinen. Ejemplos significativos son ($X = F, Cl, Br$ o I):

G1	G2	G3
H	O	N
O H	N H	C H
NH ₂	CH ₂	
CH ₃		
X	S	P
S H	SF ₄	SF ₃
SF ₅	PH	PF ₂
PH ₂	PF ₃	
PF ₄		
SiH ₃		

Cuando dos fragmentos tienen sistemas de OM de frontera parecidos se dice que son *isobulares*. Esta relación se representa del siguiente modo:



Es de esperar que los fragmentos isobulares tengan la misma capacidad de enlace. Por ejemplo, dado que el grupo SF_4 es isobular con el oxígeno, y con el CH_2 , puede pensarse en la formación de las siguientes moléculas (electrónicamente semejantes):



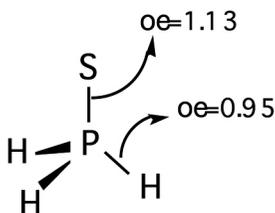
Por lo tanto, estas ideas permiten diseñar posibles moléculas combinando fragmentos en la forma adecuada. Hacerlo, y comprobar si son realmente conocidas, es un ejercicio instructivo. Sin embargo, conviene tener en cuenta que la analogía isobular no garantiza una semejanza cuantitativa de capacidad de enlace. En este sentido, los fragmentos de un elemento del primer periodo y los isobulares formados por otro elemento de su mismo grupo, pero que pertenezca al segundo o tercer periodos, son algo diferentes. Por ejemplo, el grupo NH y el PH. Además del carácter más difuso de sus orbitales, los elementos del segundo periodo y siguientes pueden utilizar orbitales *d*.

Enlaces localizados en la TOM. Análisis de órdenes de enlace

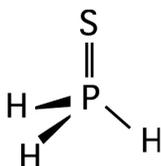
El tratamiento del enlace mediante la teoría de OM proporciona una descripción en términos de orbitales moleculares que dependen de todos los núcleos de la molécula, aunque en diferentes medidas. Por ello son OM deslocalizados. La ocupación de los OM enlazantes genera la fuerza que mantiene unidos a los átomos de la molécula, pero no se la puede localizar exclusivamente entre dos átomos concretos. Es decir, se trata de enlaces deslocalizados.

Sin embargo, las descripciones con enlaces localizados entre dos átomos son muy útiles y se emplean constantemente (cada vez que se muestra una molécula uniendo sus átomos mediante líneas), por lo que no se puede prescindir de ellas. Por ello, los métodos de cálculo actuales basados en la teoría de OM permiten reelaborar las descripciones por OM deslocalizados, transformándolas en otras equivalentes basadas en OM localizados (OML) entre cada dos átomos. Estos tratamientos, que consideran enlaces directos entre los átomos, reciben el nombre de *análisis de órdenes de enlace*.

Por ejemplo, los cálculos cuantitativos de om sobre la molécula de SPH_3 , conducen al siguiente resultado:



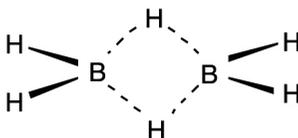
Por lo tanto, la representación habitual con el enlace doble $P = S$, es solo formal:



Este convenio, sin embargo, es muy útil para contabilizar los de electrones de valencia y para sistematizar las fórmulas de muchos compuestos.

Moléculas deficitarias en electrones, y moléculas con exceso de electrones

Consideremos la molécula de diborano B_2H_6 cuya estructura es la siguiente:

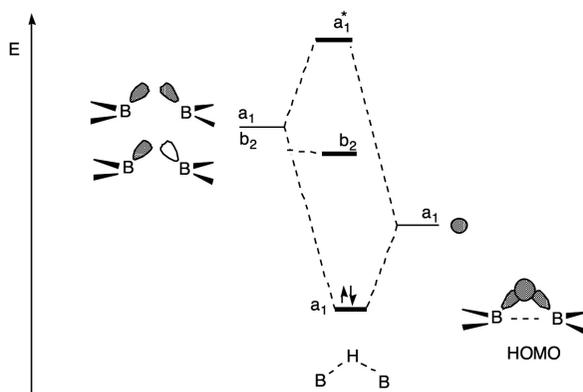


Su diagrama de om puede obtenerse cuantitativamente por el método de HE, o cualitativamente utilizando la teoría de grupos. Sin embargo, para muchos propósitos es suficiente examinar una de las dos uniones $B \cdots H \cdots B$ presentes en la molécula. Para ello, y siguiendo el método de los fragmentos, formamos la agrupación $H_2B \cdots H \cdots BH_2$ con dos BH_2 y un átomo de hidrógeno.

En el grupo BH_2 adoptamos la hibridación sp^3 para el átomo de boro (nótese su entorno aproximadamente tetraédrico en la molécula). Por tanto, en ese fragmento participan cuatro híbridos sp^3 del boro, dos orbitales $1s$ de los hidrógenos y 5 electrones. Con dos híbridos y los orbitales de los hidrógenos se forman los enlaces $B - H$ terminales, que utilizan 4 electrones. De este modo cada fragmento BH_2 aporta un híbrido sp^3 y 1 electrón a cada unión $B \cdots H \cdots B$ puente.

El diagrama parcial de om que describe ese enlace se obtiene combinando los dos híbridos sp^3 y el orbital $1s$ del hidrógeno puente. Utilizando la teoría de gru-

pos, y trabajando en el grupo de simetría C_{2v} , se determinan las dos combinaciones lineales adaptadas a la simetría de ambos híbridos. El resultado es el siguiente:



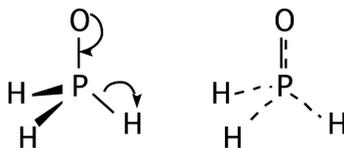
Este diagrama pone de manifiesto que el orbital molecular enlazante a_1 depende de tres núcleos y describe a dos electrones. Esta interacción «de tres centros-dos electrones» (3c-2e) es de menor intensidad que una de 2c-2e, lo que explica la mayor distancia B — H de los puentes respecto de los B — H terminales. De hecho, entre las dos interacciones B ... H ... B completan un orden de enlace de 1 en torno al H. Debido a estas características, el diborano se considera una especie «deficitaria en electrones».

Una situación semejante, aunque de origen opuesto, aparece en el XeF_2 . El diagrama de OM de esta molécula lineal es muy parecido al del CO_2 . Sin embargo, el XeF_2 tiene $8 + (2 \times 7) = 22$ electrones y su configuración electrónica es la siguiente: $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (1\pi_u)^4 (\pi_g)^4 (2\pi_u)^4 (3\sigma_g^+)^2$. Por ello, las dos uniones F ... Xe ... F se deben al enlace generado por la ocupación del orbital enlazante $2\sigma_u^+$, único que no está compensado por la ocupación del correspondiente antienlazante $3\sigma_u^+$. En consecuencia, cada enlace Xe ... F es de orden $\frac{1}{2}$. De hecho, la energía de enlace es solo de 30 kJ mol^{-1} . Como puede apreciarse, esto se debe a que el número de electrones de valencia de esta molécula es suficiente para que se produzca la ocupación de OM no enlazantes, y antienlazantes, de modo que, de los 22 electrones, solo 2 generan enlace. En cierto sentido puede decirse que es un sistema con demasiados electrones. Si la molécula acepta dos electrones más, se ocupa el último orbital antienlazante, y se transforma en dos iones F^- y un átomo de Xe.

Hiperconjugación negativa

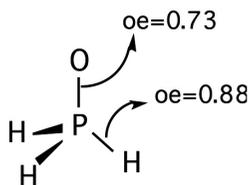
En la molécula $O=HP_3$, el átomo de fósforo parece formar 5 enlaces, por lo que se trata de una especie hipervalente de 10 electrones. Esta, y otras moléculas de la forma $Y = AX_3$, que no cumplen la regla de los 8 electrones, presentan un problema de enlace muy interesante que ha sido, y aún sigue siendo, objeto de debate teórico. Ya hemos comentado que la hipervalencia puede explicarse

en términos de la TEV recurriendo a las formas resonantes iónicas. Otra manera de enfocar el problema es admitir que un átomo forma más de cuatro enlaces cuando utiliza orbitales d . Sin embargo, la participación de los orbitales d está siendo fuertemente cuestionada, por lo que se tiende a utilizar otras descripciones alternativas. Una de estas explicaciones es la hiperconjugación negativa. En el caso del OPH_3 , la explicación consistiría en suponer que los electrones del átomo de oxígeno están deslocalizados, en parte, en orbitales de la PH_3 que son antienlazantes respecto de las uniones $P-H$. Así, el enlace $P-O$ estaría reforzado por una componente π , pero a expensas de debilitar los enlaces $P-H$. Esta interpretación de la hipervalencia, se puede representar esquemáticamente así:



Como ya hemos visto, el diagrama de OM de la molécula OPH_3 puede obtenerse y analizarse por el método de los fragmentos. El resultado muestra que el enlace $P-O$ consta esencialmente de una componente σ , de donación de la PH_3 al oxígeno, y otra π de retro-donación del oxígeno a la PH_3 . En los términos descriptivos empleados con frecuencia en las discusiones sobre el enlace, puede decirse que el oxígeno devuelve algo de densidad electrónica a la fosfina, a través de una componente π en la que participan orbitales vacíos de esta última que son antienlazantes respecto de las uniones $P-H$, todo lo cual es compatible con la hiperconjugación negativa.

El análisis de los órdenes de enlace en la molécula OPH_3 , conduce al siguiente resultado (compárese con el del SPH_3):



Ello indica que el enlace $P-O$ dista de ser doble (se trata de un enlace muy polar), y que el orden total en torno al átomo de fósforo (o «valencia total» del fósforo) es 3,37, y no 5. Por otra parte, decir que el $P=O$ tiene una componente $d_\pi - p_\pi$ puede ser discutible, a pesar de que muchos químicos actuales todavía prefieren esta explicación.

Sin embargo, como ha sugerido Messmer en un reciente artículo [J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 433], el enlace en los compuestos hipervalentes puede analizarse desde otros puntos de vista basados en una teoría de EV generalizada, que no necesita recurrir a los conceptos anteriores. Por lo tanto, puede decirse que estas cuestiones permanecen aún sin una respuesta definitiva.

Consideraciones teóricas sobre la Estructura Molecular

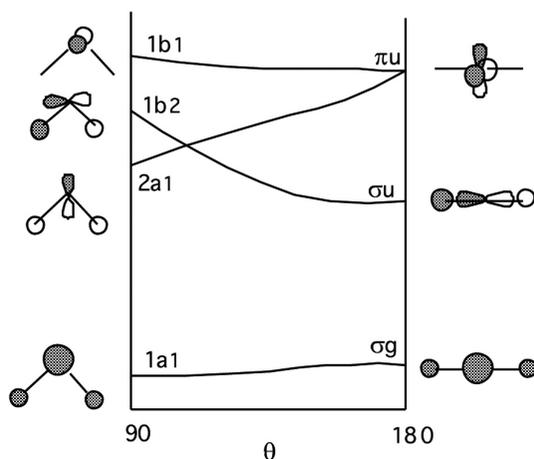
Los conocimientos sobre la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas permiten explicar las estructuras observadas para muchos compuestos moleculares, e incluso predecir las de compuestos no conocidos.

El problema de la estructura molecular puede abordarse tanto por *TEV* como por *TOM*.

En el primer caso, se parte de la estructura experimental, y se procede a demostrar que la hibridación correspondiente a los átomos implicados en esa estructura es la que conduce a la mayor energía total de enlace.

Análogamente, en la *TOM* se parte de una estructura determinada, se obtienen sus orbitales moleculares, la configuración electrónica y la energía de enlace. Realizando el cálculo para varias estructuras, puede determinarse la más favorable de todas.

Consideremos, por ejemplo, la agrupación de átomos H_2O . Si se realiza el cálculo de sus OM para la geometría angular, con un ángulo HOH de 90° , para la geometría lineal ($\text{HOH} = 180^\circ$), y para los valores del ángulo intermedios entre esos extremos, y se representa la energía de cada OM en función del ángulo, se obtiene el resultado mostrado en la siguiente figura (para comprender las simetrías y funciones angulares de los OM correspondientes a cada estructura, véanse los diagramas del agua, para la angular, y del BeH_2 , para la lineal):



Esta representación se conoce como el diagrama de Walsh del agua. Observando ese diagrama, se advierte una correspondencia entre los OM pertenecientes a las dos geometrías extremas. Al calcular la energía total de la molécula en función del ángulo, se puede conocer el valor que corresponde al mínimo de energía.

En principio, los diagramas de Walsh podrían ayudar a predecir la geometría probable de las moléculas a partir de su número de electrones de valencia. Por ejemplo, para las de fórmula AB_2 se utilizaría el diagrama del agua. Consideremos la molécula hipotética BeH_2 , que tiene 4 electrones de valencia. Para la geometría

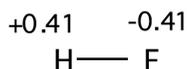
angular se tienen las configuraciones $(1a_1)^2(2a_1)^2$, si el ángulo es próximo a 90° , o $(1a_1)^2(1b_2)^2$, si es muy superior a 90° . En el extremo lineal (ángulo de 180°) la configuración sería $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$. Si se sitúan los cuatro electrones en los OM del diagrama a la altura de las líneas verticales que correspondan a los valores de los ángulos antes mencionados, y se observan los resultados, se llega a la conclusión de que la suma de las energías orbitales de los OM ocupados será menor en la configuración lineal que en cualquiera de las dos angulares. Por ello se predice que la molécula será lineal, predicción que es correcta. La preferencia por la geometría lineal puede deberse a que el orbital σ_u supone una interacción entre el orbital p_y del átomo A y los dos orbitales $1s$ de los hidrógenos más intensa que la correspondiente a los orbitales $2a_1$ o $1b_2$.

Sin embargo, cuando el número de electrones es mayor que 4, como ocurre en la propia molécula de H_2O , las conclusiones sobre qué configuración electrónica conduce a la menor energía no pueden obtenerse con una simple inspección del diagrama. Además, la variación de las energías de los orbitales con el ángulo de enlace, y los efectos de la repulsión interelectrónica en cada configuración, dependen notablemente de los átomos que forman la molécula. Por ello, en la práctica, no pueden utilizarse diagramas de Walsh genéricos. Cada molécula requiere su propio diagrama para explicar su geometría, y las razones orbitálicas que la hacen preferible a las demás.

Separación de cargas en las moléculas. Electronegatividad

Son muchas las moléculas que se comportan como dipolos. El HF, por ejemplo, tiene un momento dipolar experimental de 1,82 D. Esta propiedad es importante porque ejerce una gran influencia sobre las propiedades físicas y químicas del compuesto.

El momento dipolar se debe a que en las moléculas hay separación de cargas, es decir que sus átomos soportan cargas positivas o negativas. En el HF se tiene:



En esta molécula el enlace es esencialmente covalente, pero con algo de carácter iónico.

Consideremos una molécula diatómica AB. Según la descripción del enlace $A - B$ en términos de la TEV, la separación de cargas se debe a la diferente contribución de las formas iónicas:



Si la que más contribuye es la tercera, tendríamos:



Realizando los correspondientes cálculos, es posible determinar el valor teórico de la δ . La separación de cargas puede conocerse también a partir del momento dipolar medido experimentalmente. Así, para una molécula AB cuya distancia internuclear de equilibrio sea d_0 se tiene:

$$\begin{array}{c} \delta(-) \\ \text{A} \end{array} \frac{\delta(+)}{d_0} \text{B} \qquad \mu_d = d_0 \delta e \qquad \delta = \frac{\mu_d}{d_0 e}$$

Este valor nos puede dar una estimación del % de carácter iónico parcial del enlace, ya que, si en lugar de una molécula A — B con separación de cargas δ , tuviéramos un auténtico par iónico ($\delta = 1$) separado por la misma distancia d_0 , el momento dipolar hubiera sido:

$$(\mu_d)_{\text{iónico}} = d_0 e$$

Por ello:

$$\delta = \frac{\mu_d}{(\mu_d)_{\text{iónico}}}$$

Así pues, δ representaría el tanto por 1 de carácter iónico. Para la molécula de HF, en la cual $\mu_d = 1,82 \text{ D}$ y $d_0 = 0,917 \text{ \AA}$ se tiene:

$$\delta = \frac{1,82 \times 3,334 \cdot 10^{-30} (\text{C m})}{0,917 \cdot 10^{-10} \times 1,6 \cdot 10^{-19} (\text{C m})} = 0,41$$

El enlace tendría un 41 % de carácter iónico. Sin embargo, atribuir la diferencia entre el momento dipolar experimental y el valor correspondiente al par iónico únicamente a la separación de cargas, es solo una aproximación. En la molécula de HF hay pares no enlazantes localizados sobre el átomo de flúor que también contribuyen al momento dipolar.

La separación de cargas en las moléculas sugiere que unos átomos atraen más a los electrones que otros. Esta idea, que ha sido utilizada cualitativamente, y con frecuencia, a lo largo de las páginas anteriores, es muy importante en Química, y puede expresarse de una forma cuantitativa mediante el concepto de *electronegatividad* debido a Pauling.

Pauling definió la electronegatividad de un átomo como el poder de ese átomo en una molécula para atraer los electrones hacia sí. No es, por lo tanto, una propiedad de los átomos aislados, sino de los átomos en las moléculas. Además, Pauling estableció una escala de electronegatividades, para lo que utilizó el planteamiento de la TEV.

Según esta teoría, un enlace A — B se describe mediante una serie de formas canónicas iónicas y covalentes. Por lo tanto, la energía total de enlace puede estimarse como la suma de dos contribuciones:

$$E = E_{\text{cov}} + E_{\text{ion}}$$

En esta expresión la contribución iónica será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre A y B. Por ello, Pauling propuso que la diferencia de electronegatividades es proporcional a la raíz cuadrada de la E_{ion} en eV:

$$\Delta\chi = \sqrt{E_{ion}} \text{ (eV)}$$

En consecuencia, estableció su escala mediante la expresión:

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\frac{E_{ion} \text{ (KJ/mol)}}{96,5}}$$

En esta, la E_{ion} se expresa en kJ mol^{-1} (el número 96,5 es el factor de conversión de eV a kJ mol^{-1}), y se calcula por diferencia entre la energía de enlace AB (E), y la contribución covalente E_{cov} . Para estimar esta última, se halla la media aritmética entre las energías de enlace AA y BB.

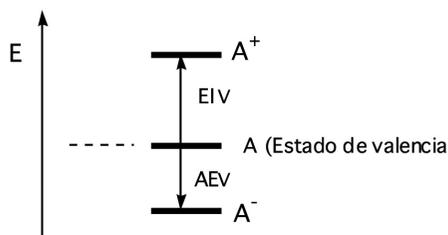
Para establecer las electronegatividades de cada átomo es preciso asignar un valor arbitrario a uno de ellos. La escala de Pauling corresponde al valor de 2,2 para el átomo de hidrógeno.

En realidad, la elaboración de la escala de Pauling es más laboriosa de lo que sugiere la explicación anterior, y las electronegatividades correspondientes a cada átomo son los promedios de los valores encontrados en varios de sus compuestos.

Estas electronegatividades se utilizan con mucha frecuencia en discusiones semi-cuantitativas sobre la polaridad de los enlaces en las moléculas. Sin embargo, de la propia definición ya se desprende que la capacidad de un átomo para atraer electrones dependerá de los átomos vecinos y de su disposición estereoquímica, es decir, del «entorno químico» correspondiente a ese átomo. Por ello cada átomo tendrá una electronegatividad diferente en cada entorno. De hecho, como comentábamos antes, los valores de la escala de Pauling son promedios.

La dependencia de la electronegatividad con el entorno químico está bien reflejada en la *escala de Mulliken-Jaffé*, que veremos a continuación.

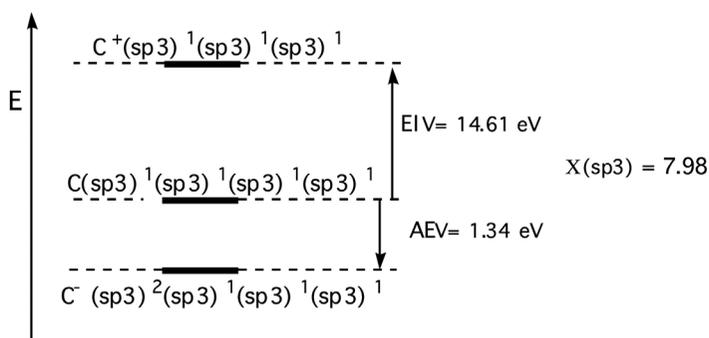
En términos de la TEV, un átomo en una molécula se encuentra en el correspondiente estado de valencia. La energía necesaria para arrancar un electrón a ese átomo en ese estado será E_{Iv} , y la que se desprende al introducirle un electrón será AE_{v} :



Es evidente que ambas energías están relacionadas con la capacidad del átomo para atraer electrones cuando se encuentra en un determinado estado de valencia. Por ello, Mulliken propuso tomar su promedio como medida de la electronegatividad del átomo en ese particular estado electrónico:

$$\chi_A = \frac{1}{2}(EI_v + AE_v)$$

La escala de Mulliken es de origen teórico, ya que la energía del estado de valencia del átomo neutro y las energías del catión y del anión se determinan mediante cálculos mecanocuánticos. Por ejemplo, para el carbono en moléculas tetraédricas, el resultado es:



Los siguientes datos muestran la dependencia de χ con el orbital híbrido que describe el estado de valencia del átomo:

Átomo	Orbital	χ_A
H	1s	7,17
C	2p	5,87
	sp ³	7,98
	sp ²	8,91
	sp	10,42
N	2p	7,32
	sp ³	10,66
	sp ²	11,78
	sp	14,00
F	2p	12,20
Cl	3p	9,35
Br	4p	8,63
I	5p	8,00

Estos datos muestran como varía la electronegatividad de los átomos en función de su estereoquímica, ya que el híbrido sp^3 corresponde a la tetraédrica, el sp^2 a la triangular-plana y el sp a la lineal. También indican que la electronegatividad es mayor cuanto mayor es el carácter s del orbital híbrido. Esto es de esperar, dada la mayor interacción con el núcleo atómico de los electrones descritos por orbitales s .

Las electronegatividades de Mulliken se utilizan también para explicar determinadas observaciones experimentales, como la acidez creciente de los hidrocarburos $CH_4 \ll CH_2=CH_2 \ll CH \equiv CH$ o la mayor basicidad de las aminas NR_3 frente a la piridina (C_5H_5N), o los nitrilos RCN .

La escala anterior solo tiene en cuenta la estereoquímica del átomo. Sin embargo, como ya hemos visto, la capacidad para atraer electrones depende también de cuáles son los átomos a los que se encuentra unido. Por ejemplo, no es igual de electronegativo un carbono en el metano, que en el CH_3F . La diferencia entre ambos se debe a que, en el CH_3F , la presencia del F aumenta la carga sobre el átomo de carbono. Utilizando datos proporcionados por Jaffé y colaboradores, es posible calcular la electronegatividad de los átomos en función no solo de su hibridación, sino también de la carga que soportan.

En realidad, la electronegatividad de un átomo puede considerarse como la derivada de su energía respecto de la carga, lo que equivale a un potencial eléctrico (dado en voltios):

$$\chi = \frac{dE}{d\delta}$$

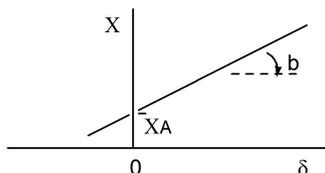
Por otro lado, la energía de un átomo es una función cuadrática de la carga.

$$E = \alpha\delta + \beta\delta^2$$

Todo ello conduce a la siguiente expresión para la electronegatividad:

$$\chi = a + b\delta$$

Esto significa que la electronegatividad varía linealmente con la carga parcial:



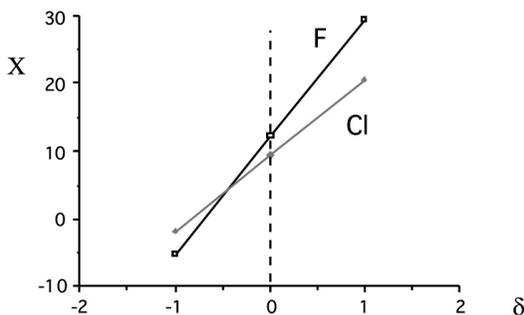
El parámetro a (ordenada en el origen) es la electronegatividad del átomo neutro ($\delta = 0$), o electronegatividad inherente, y corresponde a χ_A en la escala de Mulliken. El parámetro b (la pendiente), que representa la derivada de la electronegatividad con la carga, es el coeficiente de carga, y mide lo sensible que es el átomo a la influencia de sus vecinos. Los valores de b se conocen para bastantes átomos.

Por ejemplo:

H	F	Cl	Br	I
12,8	17,6	11,4	10,2	9,2

Como puede apreciarse, para los átomos grandes b es más pequeño. Ello se debe a que se adaptan a nuevas situaciones sin grandes cambios en su electronegatividad. Los átomos pequeños, por el contrario, tienen b grande, lo que significa que no tienen facilidad para disipar por su envoltura electrónica el aumento o la disminución de la carga, por lo que su electronegatividad varía mucho con ella.

Conociendo χ_A y b para un átomo puede calcularse el valor de su electronegatividad en la escala que llamaremos de Mulliken-Jaffé. Como ejemplo, veamos las electronegatividades del flúor y del cloro en función de la carga parcial:



Además de las anteriores, se han propuesto otras escalas de electronegatividades, como las de Allred-Roschow y Sanderson. Sin embargo, a pesar de estar correctamente fundamentadas, no han recibido la misma aceptación que la de Pauling, y no son tan utilizadas en las discusiones químicas.

A lo largo de los temas posteriores se utilizará generalmente la escala de Pauling (empírica y relativa), que casi siempre resulta muy conveniente, y cuyos valores son conocidos para todos los átomos. La escala de Mulliken-Jaffé (que es teórica y absoluta) exige conocer χ_A y b , lo que no es siempre posible, por lo que suele utilizarse menos, salvo en aquellos casos que requieran un análisis más cuantitativo.

Parte 3

**Explicaciones efectivas de los conceptos químicos
fundamentales**

Reacciones redox (I). Ajuste en medio básico

Resumen. El método de ajustar reacciones redox que transcurren en medio básico primero con protones para, en un segundo paso, neutralizar con OH^- , es eficaz, no falla nunca, no requiere reglas nemotécnicas adicionales y resulta más ágil que el de aplicar las reglas diferentes para el medio básico. Pero, además, es conceptualmente correcto ya que se limita a indicar en qué semirreacciones se necesitan protones (que serán aportados por el agua) o se generan protones (que serán neutralizados con OH^-). Por ello, no hay razones objetivas para «prohibirlo» y sí operativas para aconsejarlo.

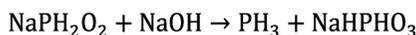
El problema que se plantea aquí es: dada una reacción redox que tiene lugar en medio básico, ¿es *obligatorio* ajustar las semirreacciones aplicando reglas diferentes de las que se utilizan cuando la reacción ocurre en medio ácido? Las reglas en medio básico están expuestas en algunos libros. Así, por ejemplo son:^[1] «*a*) agregar $(2 \text{ OH}^- \text{ H}_2\text{O})$ por cada oxígeno faltante; *b*) agregar $(\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-)$ por cada H faltante; y *c*) poner los electrones necesarios para ajustar las cargas». Si la respuesta a esta pregunta es sí, la consecuencia es que no puede seguirse el método, operativamente mucho más sencillo, que consiste *en ajustar las dos semirreacciones redox primero con protones* (es decir, bajo las mismas reglas que se usan en medio ácido) para, en una segunda etapa, adicionar (en ambos miembros de cada semirreacción, por supuesto) los OH^- necesarios para neutralizar los protones que hayan aparecido en ellas (y que se transformarán en agua). Se da la circunstancia, de que hay reacciones (sobre todo donde aparecen H y O en los dos miembros) en las que la aplicación de las reglas del medio básico (no siempre fáciles de recordar) requieren un esfuerzo muy superior al de las usadas en medio ácido (muy sencillas de retener). Pero, la dificultad está en que, a este método, utilizado con éxito en muchas facultades de química, *suele objetarse que no es correcto porque la reacción transcurre en medio básico y no en medio ácido*. Dado que no son pocos los profesores que comparten esta opinión, es preciso elaborar una argumentación capaz

de demostrar la validez, incluida la conceptual, de este procedimiento. En este artículo demostraremos que no solo se trata de un método más rápido y eficaz que no requiere de más reglas de ajuste, sino que, además, y muy importante, se verá que:

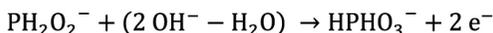
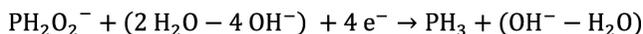
ajustar las cargas primero con protones no es lo mismo que admitir que estemos en medio ácido y que, la lectura correcta de las semirreacciones escritas con protones y su neutralización posterior con OH^- , no solo es conceptualmente correcta sino que también es realista desde el punto de vista termodinámico.

Téngase en cuenta, también, que las semirreacciones redox, ya estén escritas con protones, o con OH^- , solo representan balances de cargas y de átomos y no pretenden ser (ni lo son) una descripción de fenómenos químicos reales asociados al mecanismo de la reacción. Además, tan poco realista es escribir H^+ (en cualquier medio) como e^- . Por ello, llegar hasta las semireacciones en medio básico en dos etapas, primero expresadas con protones y luego neutralizadas, no puede ser de ningún modo objetable.

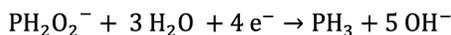
Veamos, por ejemplo, el análisis de la siguiente desproporción en medio básico (nótese la correcta formulación de los iones fosfinato y fosfonato):



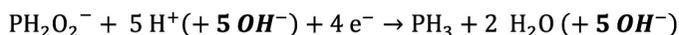
Aplicando las reglas (bien memorizadas) en medio básico tendríamos:



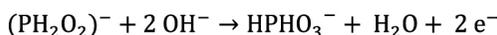
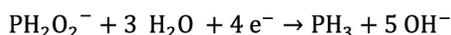
Es decir:



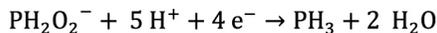
Aplicando el ajuste con protones (lo que no significa que estemos en medio ácido) seguido de la neutralización de estos, resultaría:



Que simplificadas, quedan (nótese que $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$):



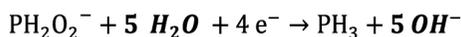
El resultado es el mismo, luego ¿por qué considerar al segundo método como conceptualmente incorrecto? No hay ninguna razón para ello. Veamos, de nuevo las reacciones escritas (solo inicialmente) con protones, antes de ser neutralizadas:



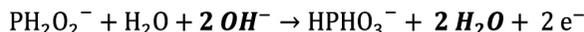
Las ecuaciones anteriores no están afirmando que se esté en medio ácido a básico, lo que realmente significan es que:

- en la *reducción* de la especie PH_2O_2^- se necesitan 5 H^+ .
- en la *oxidación* de la especie PH_2O_2^- se originan 2 H^+ .

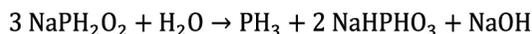
En medio básico, la concentración de protones es demasiado baja, por ello, los cinco protones necesarios para la reducción deben provenir de cinco moléculas de agua, las cuales, en consecuencia, se transformarán en 5 OH^- , justo lo que indica la reacción neutralizada (antes de simplificar las aguas).



En la oxidación, es obvio que el destino de los 2 H^+ originados será el de ser inmediatamente neutralizados por dos OH^- generando dos moléculas de agua, como indica la reacción neutralizada (antes de simplificar las aguas):



Cabría, para finalizar, añadir una razón, de muchísimo menos peso científico-pedagógico, pero poco objetable, sobre la *validez aplicativa* del método del ajuste inicial con protones, injustificadamente llamado «ajuste en medio ácido». De lo que se trata es de, con el mínimo esfuerzo memorístico posible, obtener la reacción ajustada en medio básico:



Eso es precisamente lo que, al final, se proporciona con el método del ajuste inicial con protones.

Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] G. GILBERT LONG; F. C. HENTZ. *Química General* 3.ª ed. Adison-Wesley Iberoamericana. 1991, pág. 156.

^[2] G. A. CARRIEDO; J. M. FERNÁNDEZ-COLINAS. *Química*. 2.º Bachillerato LOMCE. Paraninfo. 2015.

Reacciones redox (II). El sentido de las reacciones redox. No todas son pilas

Resumen. En una reacción redox es importante determinar el sentido espontáneo de una reacción dados los reactivos y los productos. Para ello se propone utilizar los potenciales estándar de reducción (E^0) tal como vienen en las tablas, evitando el empleo del «potencial de la celda» (o de la pila) E_{cel} . Su empleo es desacertado ya que implica tratar las reacciones redox como si todas fueran pilas cuando, en realidad, la inmensa mayoría de ellas se realizan mezclando dos o más sustancias en un recipiente adecuado y es evidente que no son pilas. Más aún, no todas las reacciones redox son adecuadas para formar pilas útiles y, de hecho, solo una pequeña parte lo son.

Una cuestión muy relevante en química es: dada una reacción redox $A + B \rightarrow C + D$, se desea saber si será favorable, o si lo favorable será la inversa (sentido de la reacción). Mucho más difícil es la cuestión general: dados dos reactivos $A + B$, que pueden actuar como oxidantes o como reductores, cada uno de los cuales puede reducirse u oxidarse dando diferentes productos, ¿cuál de las varias reacciones posibles será la termodinámicamente más favorable? (nótese que predecir la que ocurrirá en realidad implicaría también conocer los aspectos cinéticos, es decir, cuál de las posibles es la más rápida). El problema más simple es cuando se indican los productos de reacción, o cuando estos son evidentes, algo que requiere condiciones que raramente se dan juntas.^[1] Este artículo se limita a este caso: determinar el sentido espontáneo de una reacción dados los reactivos y los productos (o solo los reactivos, cuando los productos pueden deducirse con total seguridad). Para ello se propone *utilizar los potenciales estándar de reducción* (E^0) tal como vienen en las tablas, *evitando el empleo del «potencial de la celda»* (o de la pila) E_{cel} , que suele obtenerse como suma de los potenciales de reducción escribiendo uno de ellos con el signo cambiado, considerándole como el «potencial de oxidación»,^[2] y aplicando el criterio de que, si E_{cel} es

positivo, la reacción será espontánea en el sentido directo,^[3] o que el proceso espontáneo será el que dé lugar a «*voltaje positivo*».^[4] *Estos procedimientos son desacertados porque tratan las reacciones redox como si todas fueran pilas cuando, en realidad, la inmensa mayoría de ellas se realizan mezclando dos o más sustancias en un recipiente adecuado (sin electrodos ni cables, ni puentes salinos) y es evidente que no son pilas. Más aún, no todas las reacciones redox son adecuadas para formar pilas útiles y, de hecho, solo una pequeña parte lo son. Además, utilizar potenciales de reducción en sentido inverso y considerarlos «potenciales de oxidación» es una fuente de confusión conceptual innecesaria. El, muy extendido, tratamiento de las reacciones redox como si fueran pilas es consecuencia de que los potenciales estándar de reducción E^0 aparecen en los programas de química cuando se aborda el tema de la electroquímica, es decir: una vez definidos los potenciales de electrodo (semicélula) que, combinados, producen el potencial de una célula voltaica (pila) E_{cel} . Es indudable que el E_{cel} es esencial para comprender el sentido espontáneo de las reacciones en las que se basan las pilas, pero, una vez introducido el concepto de potencial estándar de reducción E^0 , ya no es necesario explicar la espontaneidad de una reacción redox cualquiera como si fuese una pila. La explicación del sentido de las reacciones redox, propuesta a continuación,^[5] debe hacerse una vez introducidos los potenciales estándar de reducción E^0 , y presentarla como lo que es: una aplicación muy importante de estos.*

Consideremos un elemento cualquiera F (metálico o no) que puede formar diferentes especies químicas (aniones, cationes, compuestos, etc., incluida la forma elemental), en cada una de las cuales presenta un número de oxidación n (nótese que $n = 0$ en la forma elemental). Sean las especies F_a con n_1 , F_b con n_2 y F_c con n_3 . Supongamos que $n_1 > n_2 > n_3$. En ese caso: F_a es una especie más oxidada que F_b y que F_c ; y F_c es una especie más reducida que F_b y F_a .^[6] Las especies químicas del elemento pueden formar varios pares redox cuyos potenciales de reducción son: $E_1^0 (F_a/F_b)$; $E_2^0 (F_a/F_c)$ y $E_3^0 (F_b/F_c)$ (nótese el convenio de poner primero la especie más oxidada del par). Como es bien sabido, estos potenciales son una medida de la energía libre estándar del proceso de reducción, es decir:



Basta observar esas semirreacciones, para advertir que, *cuanto más positivo es E^0 más negativo es ΔG^0 , luego más favorable es la reducción, o, lo que lo mismo, más oxidante es la forma más oxidada del par (porque tiene más tendencia a reducirse). En general: si representamos como oxid a la especie más oxidada de un par redox y como reduc a la más reducida de ese mismo par, el potencial de la reducción [oxid + ne⁻ → reduc], será E^0 (oxid/reduc). Entonces: cuanto mayor sea E^0 , mayor poder oxidante tendrá la forma oxid. Y, a la inversa: si E^0*

es negativo, la reducción de la forma *oxid* no es favorable, pero si lo será la oxidación de la forma *reduc*. Luego, cuanto *más negativo sea E^0 , más poder reductor tiene la forma *reduc* del par*. Cambiando *más poder oxidante por oxidante más fuerte* tenemos una forma de comparar oxidantes (y reductores) con base a los potenciales E^0 . Así podemos determinar fácilmente el sentido de una reacción redox con una simple regla: *actuará como oxidante la forma oxidada del par oxid/reduc que tenga mayor E^0 , es decir: el oxidante más fuerte. Otra manera de decirlo: el par con mayor E^0 es el que pone el oxidante y el de menor E^0 el que pone el reductor.*

Tomemos la reacción: $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+}$ (los demás productos aparecen al ajustarla: $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{MnCl}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$). Lo primero es leer las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos que indican cuales son los elementos presentes en ellas y los números de oxidación que les corresponden (nótese que el K^+ y el H^+ actúan como cationes acompañantes y, aunque importantes para la reacción, ni el K ni el H, cambian de número de oxidación, como tampoco lo hace el O). En este caso, las especies de manganeso MnO_4^- y Mn^{2+} tienen número de oxidación de +7 y +2 respectivamente. Las especies HCl (que, en agua, estará como H_3O^+ y Cl^-) y Cl_2 son del elemento cloro y presentan los números de oxidación -1 y 0 respectivamente. En esta reacción, la especie más oxidada del manganeso es el MnO_4^- y la más reducida el Mn^{2+} . En el caso del cloro, la más oxidada es el Cl_2 y la más reducida el Cl^- . Por ello, *los potenciales necesarios para determinar la espontaneidad del proceso son: $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ y $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, cuyos valores respectivos son 1,50 V y 1,37 V (en lugar de proporcionarlos como datos, resulta más pedagógico dejar que el estudiante proceda consultar una tabla de E^0). Basta con advertir que $1,50 > 1,37$, para deducir que el MnO_4^- si puede oxidar el Cl^- a Cl_2 , luego la reacción será favorable (obsérvese también que, como $1,37 < 1,50$, la reacción inversa no es posible ya que con 1,37 V el Cl_2 no tiene suficiente poder oxidante como para oxidar el Mn^{2+} hasta MnO_4^- , para lo cual se necesitan como mínimo 1,5 V).*

Veamos ahora el caso general: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$. Supongamos que, leídas las fórmulas, las especies A y C pertenecen al *elemento 1*, y las especies B y D al *elemento 2*. Nótese que si todas las especies fueran del mismo elemento, la reacción será una desproporción ($\text{A} = \text{B}$) o una comproporción (frecuentemente con $\text{C} = \text{D}$). Si el número de oxidación del *elemento 1* es mayor en A que en C, la especie A es más oxidada que la C y la especie A habría actuado de oxidante reduciéndose hasta C. En consecuencia, el número de oxidación del *elemento 2* debe ser necesariamente mayor en D que en B, ya que B debiera haberse oxidado hasta D (si no, no sería un proceso redox). Luego los potenciales a consultar son: el del par del *elemento 1*, que es $E_1^0(\text{A/C})$ y el del par del *elemento 2*, que es $E_2^0(\text{D/B})$. Entonces, si $E_1^0(\text{A/C}) > E_2^0(\text{D/B})$, la reacción es favorable (A es más oxidante que D). En caso contrario lo sería la inversa.

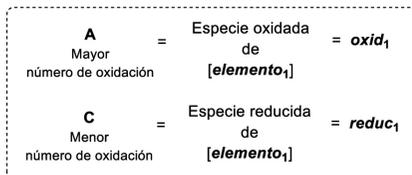
La otra forma de escribir la reacción general consiste en llamar *oxid* a las especies más oxidadas de los elementos y *reduc* a las especies más reducidas, lo que lleva a la ecuación: $\text{oxid}_1 + \text{reduc}_2 \rightarrow \text{reduc}_1 + \text{oxid}_2$, siendo los pares a consultar $E_1^0(\text{oxid}_1 + \text{reduc}_1)$ y $E_2^0(\text{oxid}_2 + \text{reduc}_2)$ y, si $E_1^0 > E_2^0$ la reacción es favorable (el oxidante será *oxid*₁).

En resumen:

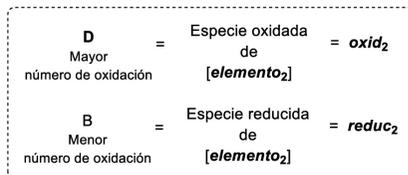


Paso 1: lectura de las fórmulas de A, B, C y D

Especies del [*elemento*₁]: A y C



Especies del [*elemento*₁]: B y D



Paso 2: determinación de los potenciales necesarios

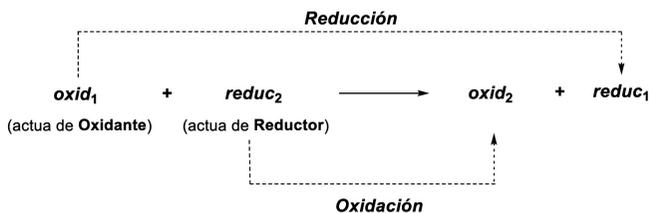
$$E^0(A/C) = E_1^0(\text{oxid}_1/\text{reduc}_1)$$

$$E^0(D/B) = E_2^0(\text{oxid}_2/\text{reduc}_2)$$

Paso 3: consulta de los potenciales

$$E_1^0(\text{oxid}_1/\text{reduc}_1) > E_2^0(\text{oxid}_2/\text{reduc}_2) \quad \text{Reacción Favorable}$$

Lectura de la Reacción



Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] Estas condiciones son:

- a. Que un reactivo no pueda oxidarse más (por tener el mayor número de oxidación posible del elemento correspondiente). Entonces, de haber reacción, ese reactivo será necesariamente el oxidante para reducirse y el otro tendrá que ser el reductor, para oxidarse. Por ejemplo si un reactivo es el ácido perclórico HClO_4 (estado de oxidación del átomo de cloro, $\text{EO} = +7$) solo puede resultar reducido. O bien, su complementaria: que un reactivo no puede reducirse más (por tener el menor número de oxidación posible del elemento correspondiente). Entonces, de haber reacción, ese reactivo será necesariamente el reductor para oxidarse y el otro tendrá que ser el oxidante, para reducirse. Por ejemplo, si un reactivo es el H_2S (estado de oxidación del átomo de azufre, $\text{EO} = -2$) solo puede resultar oxidado.
- b. Que la reducción del que actúa como oxidante solo puede dar un único producto y también a un único producto la oxidación del que actúa como reductor. Por ejemplo, el F_2 solo puede reducirse a F^- (F en estado de oxidación -1) y el HIO_3 solo puede oxidarse hasta HIO_4 (I en estado de oxidación $+7$, que es el máximo para el yodo), por eso $\text{F}_2 + \text{HIO}_3$ solo podría dar HF y HIO_4 .

^[2] K. W. WHITE, K. D. GAILEY, R. E. DAVIS. *Química General*. 3.^{ra} ed. McGraw-Hill. 1992. Pág. 619.

^[3] R. H. PETRUCCI, W. HARDWOOD. *Química General*. Prentice Hall. 1999. Pág. 735.

^[4] C. GARCÍA GÓMEZ, V. RAMÓN BARZANO, I. CARRASCAL NIETO, M. L. BAÑÓN LEÓN, M. PÉREZ DÍAZ. *Química General en Cuestiones*. Adison-Wesley Iberoamericana. 1990. Pág. 287.

^[5] G. A. CARRIEDO. *Introducción a la Química Inorgánica*. 5.^a ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo. 2012. Apéndice 5.

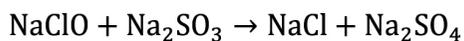
^[6] Nótese la importancia de diferenciar entre: especies químicas más o menos oxidadas y especies químicas oxidantes; especies químicas más o menos reducidas y especies químicas reductoras; especies químicas actuando como oxidantes; y especies químicas actuando como reductores. Por ejemplo, el cloro Cl^- , es una especie reducida (la que más) del cloro [$\text{EO}(\text{Cl}) = -1$]. El HClO [$\text{EO}(\text{Cl}) = +1$] es una especie oxidada, pero menos que el HClO_3 [$\text{EO}(\text{Cl}) = +5$] o el HClO_4 [$\text{EO}(\text{Cl}) = +7$]. El HClO_3 es un oxidante, pero puede actuar como reductor cuando se enfrenta a especies más oxidantes que él, como el F_2 (que le oxida hasta HClO_4).

Reacciones redox (III).

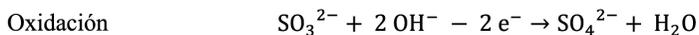
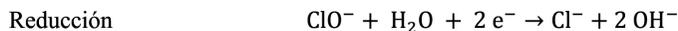
Reacciones redox y de transferencia de electrones

Resumen. Todas las reacciones de transferencia de electrones son, evidentemente, redox. Las especies que reciben los electrones se reducen y las que los ceden a otras se oxidan. Pero aquí puede surgir un error conceptual (bastante extendido) que consiste en considerar que todas las reacciones redox son de transferencia de electrones. Ese error se origina cuando no se aprende a diferenciar bien entre la termodinámica de una reacción redox y su mecanismo real.

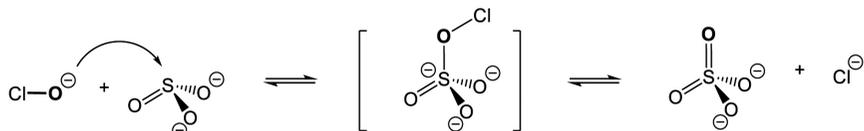
En todas *las reacciones redox* hay una reducción y una oxidación. Se caracterizan porque, cuando ocurren, al menos dos elementos diferentes cambian su estado de oxidación: aquellos que lo han disminuido son los que se han reducido y aquellos que lo han aumentado son los que se han oxidado (si el elemento oxidado y el reducido son el mismo, se trata de una desproporción o una comproporción). Todas las reacciones de transferencia de electrones son, evidentemente, redox. Las especies que reciben los electrones se reducen y las que los ceden a otras se oxidan. Pero aquí puede surgir un error conceptual (bastante extendido) que consiste en considerar que todas las reacciones redox son de transferencia de electrones. Ese error se origina cuando no se aprende a *diferenciar bien entre la termodinámica de una reacción redox y su mecanismo real*. Para comprender este error y sus consecuencias consideremos, por ejemplo, la reacción siguiente:



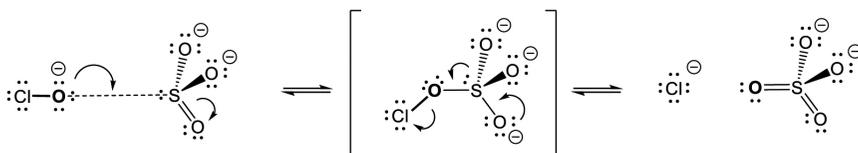
Aunque se ajusta con solo mirarla, pongamos las semirreacciones típicas del ajuste por el método del ion-electrón en medio básico:



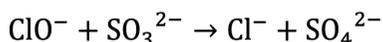
Si se toman las dos semirreacciones del ajuste termodinámico al pie de la letra, parece que ha habido una transferencia de dos electrones desde el sulfito hacia el hipoclorito. Pero ese punto de vista supone confundir esas semirreacciones con pasos reales del mecanismo de la reacción. Teniendo en cuenta el verdadero mecanismo del proceso, conocido por estudios cinéticos, lo que se produce es un choque bimolecular entre el hipoclorito y el sulfito, esto es: un ataque del oxígeno del hipoclorito (un nucleófilo) sobre el azufre del sulfito (el electrófilo); con el resultado final de una transferencia de un átomo de oxígeno (no de electrones):



Es decir, se trata de una *transferencia de oxígeno*: es una oxidación en el sentido literal de la palabra: *el hipoclorito oxidó al sulfito*. Si se compara el mecanismo con las semirreacciones del ajuste puestas arriba, se aprecia que en la realidad, ni el H_2O ni los OH^- intervienen en el proceso. Es cierto que, *el azufre* del sulfito inicial ha cambiado su estado de oxidación +4 por el +6 que lleva en el sulfato final, lo que supone que ha «perdido» dos electrones, que son los que parece haber «ganado» *el cloro* al pasar del +1 en el hipoclorito inicial al -1 en el cloruro final. Ello parece una transferencia de 2 electrones desde el átomo de S hacia el Cl. Pero esto no se corresponde con un fenómeno real. No hay que olvidar que el número de oxidación es el resultado de la aplicación de un convenio formal, que establece que el oxígeno se considere (casi siempre) como -2.^[1] Pero la asignación de +4 al azufre del sulfito no significa que contenga un ion S^{4+} , ni que haya un S^{6+} en el sulfato, ni un Cl^+ en el hipoclorito. Solo el Cl^- es un ion auténtico. Por ello, esa supuesta transferencia de electrones no ha tenido lugar como tal. Solo sería una realidad en el caso de que el mecanismo de la reacción incluyera un paso en el que dos electrones pasaran directamente del ion sulfito al ion hipoclorito. Pero, contemplemos de nuevo el mecanismo del proceso, indicando ahora los pares de electrones necesarios y sus «desplazamientos» para que las estructuras de Lewis se mantengan correctas en todo momento:

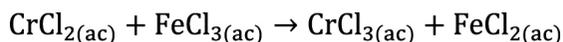


Como se ve, el átomo de cloro tiene 8 electrones en su entorno tanto en el hipoclorito como en el cloruro, pero en el hipoclorito *comparte* dos electrones con el oxígeno y en el cloruro no comparte electrones. Ello supone una ganancia de densidad electrónica, pero no una ganancia neta de dos electrones. Al mismo tiempo, el azufre en el sulfito tiene 10 electrones en su entorno siendo un par no compartido y en el sulfato tiene 12 electrones, pero todos compartidos con átomos de oxígeno. Es evidente que el azufre tiene mucha menos densidad electrónica en el sulfato que en el sulfito, pero no lo es tanto que haya perdido dos electrones en el proceso. Por lo tanto, esta reacción redox no es realmente una «transferencia de electrones». Compárense ahora dos posibles descripciones de la reacción:



La *descripción formal* sería: «el cloro se ha reducido y el azufre se ha oxidado». La descripción realista sería: «el ion hipoclorito (ClO^-) ha oxidado al ion sulfito (SO_3^{2-}) hasta sulfato (SO_4^{2-}) reduciéndose él hasta cloruro (Cl^-)» (de hecho, le ha transferido un átomo de oxígeno).

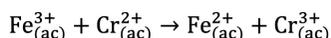
Pero, consideremos la reacción en medio acuoso que también se ajusta con solo mirarla:



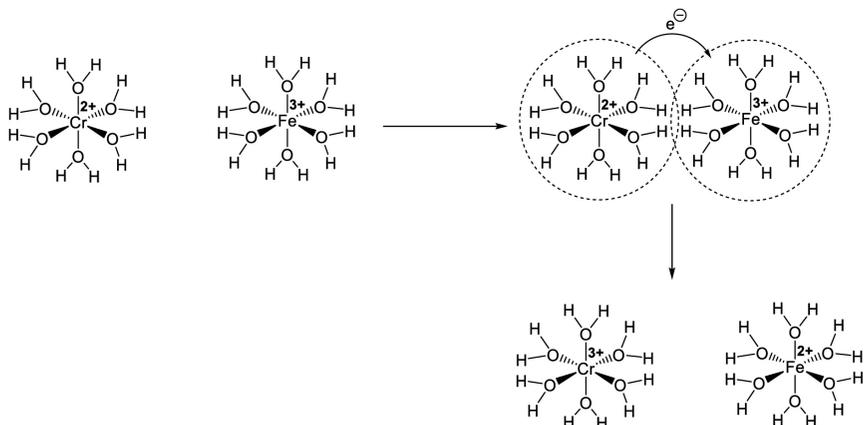
Lo primero que hay que tener en cuenta es que se trata de una reacción entre los acuataciones complejos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que se simplifican como $\text{Cr}_{(\text{ac})}^{2+}$ y $\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}$. Las semirreacciones son:



Reacción Global
(Iónica)



Las dos semirreacciones del ajuste termodinámico sugieren que ha habido una transferencia de un electrón desde el $\text{Cr}_{(\text{ac})}^{2+}$ al $\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}$, pero, en este caso sí se corresponde con lo que ocurre en la realidad, como muestra el mecanismo aceptado de esa reacción.^[2]



Es decir, al interactuar las «nubes» electrónicas de ambos complejos, se produce un auténtico salto de un electrón desde el hexaacuacromo(II) al hexaacuahierro(III).

En la práctica la inmensa mayoría de las reacciones redox en las que intervienen especies de los elementos representativos implican la transferencia de átomos (normalmente de oxígeno, pero también pueden ser otros átomos muy electronegativos como un halógeno o un azufre) y muchas (no todas) las reacciones redox en las que intervienen compuestos de coordinación (complejos) de los elementos de transición constan realmente de transferencias de electrones.

Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] En el H_2O_2 (HO — OH), sería -1 y en el HOF sería 0 (el flúor no puede ser +1). En el oxígeno elemental (sea O_2 u O_3) el estado de oxidación del O es, evidentemente 0.

^[2] Véase una animación de un mecanismo de transferencia de electrones por esfera externa entre dos complejos en la página web: <https://www.uv.es/quimicajmol/mecanismos/index.html>.

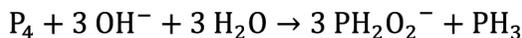
Reacciones redox (IV).

El paso de la ecuación iónica a la ecuación completa

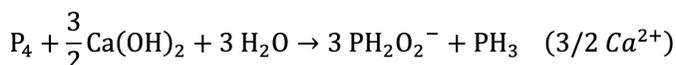
Resumen. Dada una reacción redox, ajustada como ecuación iónica, para realizar el «paso a la molecular» se recomienda el método de balance de iones basado en «apuntar en el segundo miembro para luego». Su aplicación es muy simple, pero, además, es capaz de predecir todos los productos de la reacción completa e incluso advertir cuando habría que utilizar algún reactivo inicialmente no previsto.

El ajuste de una reacción redox^[1] por el método del ion-electrón es un procedimiento automático muy simple, pero en ocasiones los estudiantes tropiezan con lo que, en apariencia, es lo más sencillo: el balance final de iones por el que se pasa a la ecuación completa (a veces denominado *el paso a la molecular*). Los problemas surgen cuando no se comprende correctamente lo que se hace en ese paso y su relación entre la ecuación iónica ajustada y los reactivos que se han utilizado. Un método seguro para evitar dificultades consiste en leer uno a uno los iones presentes en el primer miembro de la ecuación iónica, observar qué reactivos son la fuente de esos iones, completar las fórmulas de los reactivos y, muy importante, ir añadiendo en el segundo miembro los iones que han hecho falta incorporar para completar las fórmulas en el primero (algo imprescindible para mantener el balance ajustado en los dos miembros). Llamemos a este método el de «apuntar para luego» en el segundo miembro. Veamos, como ejemplo, la reacción del fósforo blanco (P₄) con hidróxido de calcio [Ca(OH)₂]

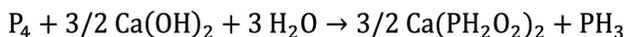
en agua para dar fosfano (PH_3 , fosfina) y $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$ (nótese la formulación correcta del fosfinato de calcio). El ajuste, en medio básico, conduce a la ecuación iónica siguiente:



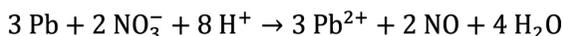
Para pasar a la completa, el P_4 queda como está, pero los OH^- del primer miembro provienen del hidróxido de calcio (que era el reactivo). Entonces, como solo hay 3 OH^- en el primer miembro, debemos escribir $3/2 \text{Ca}(\text{OH})_2$, y, al hacerlo, hemos añadido $3/2 \text{Ca}^{2+}$ que no había y que, por lo tanto, habrá que poner también en el segundo miembro (se apuntan entre paréntesis con la frase «para luego»). El resultado es:



El segundo miembro está automáticamente ajustado, ya que la fórmula del producto es $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$, y, por lo tanto, serán $3/2$ de unidades fórmula (nótese que esa fórmula no corresponde a una molécula). El resultado es (si se desea, pueden multiplicarse todos los coeficientes estequiométricos por dos):



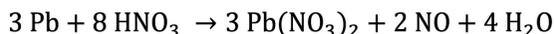
Una de las dificultades frecuentes al aplicar este método lo ilustra el ajuste de la reacción del plomo con ácido nítrico (HNO_3) para dar NO y nitrato de plomo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]. La ecuación iónica es:



Los 3 átomos de plomo pasan a la completa como están, pero tanto los nitratos (2NO_3^-) como los protones (8H^+) provienen del HNO_3 , ¿Cuántas moléculas de HNO_3 hay que escribir para continuar con el ajuste? Evidentemente deben ser 8, ya que con 2 no habría suficientes protones (que deben ser 8). Pero, al poner HNO_3 en el primer miembro, en el que solo había 2NO_3^- , se han añadido 6NO_3^- de más, que no había antes. Por lo tanto, hay que añadir 6 nitratos también al segundo miembro (puestos entre paréntesis «para luego»). El resultado es:

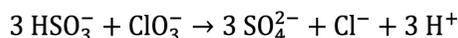


Se ve ahora que, tal como está el segundo miembro, los iones han quedado automáticamente ajustados en 3 unidades fórmula de nitrato de plomo (nótese que tampoco esta vez la fórmula corresponde a una molécula).

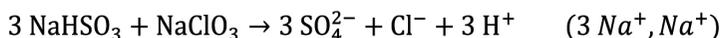


Otro problema, también frecuente, aparece cuando hay más de una manera

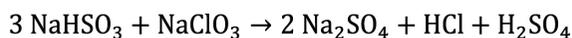
de asociar los iones presentes al final en el segundo miembro para completar formulas. En la realidad, lo que se tiene en la disolución resultante es un conjunto de iones y la composición de los sólidos que resultarían al evaporar el agua no es siempre evidente. Veamos, por ejemplo, la reacción del hidrógenosulfito de sodio (NaHSO_3) con clorato de sodio (NaClO_3). El ajuste conduce a la ecuación iónica:



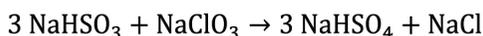
Así, tras la aplicación del balance de iones método de «para luego», se llega a:



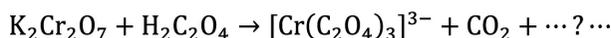
Si se emparejan los sodios y los sulfatos, el segundo miembro resultaría (nótese que solo hay Na^+ para dos sulfatos):



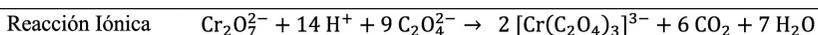
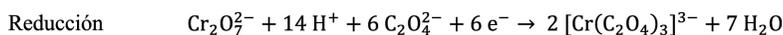
Sin embargo, tanto el H_2SO_4 como el HCl son ácidos muy fuertes, luego es mucho más razonable escribir lo siguiente (lo que, además, muestra que el proceso consiste en la transferencia de los tres oxígenos del anión clorato a los iones hidrogenosulfito):



Es evidente que aplicación automática del método del «para luego» es capaz de predecir todos los productos de la reacción completa. Pero, también puede llegar a predecir la necesidad de reactivos. Veamos como ejemplo, la reducción del dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), planteada de la siguiente manera:

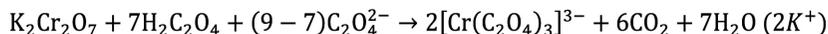


El ajuste por el método del ion-electrón indica lo siguiente (nótese que la semirreacción de reducción se escribe de modo que se pasa directamente del dicromato al oxalato-complejo de cromo(III), lo que obliga a poner $6 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en el primer miembro de ella):

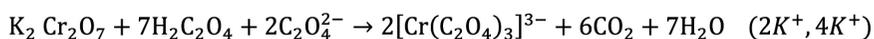


Al pasar a la completa tendríamos (nótese que los protones vienen del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

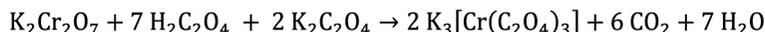
y que, en el primer miembro hay 9, luego, si se escribe $7 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, quedan $2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como tales):



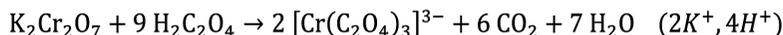
Se ve ahora que, en el segundo miembro faltan 4K^+ para poder completar la fórmula del complejo $2 \times \text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (lo que requiere 6K^+ , cuando solo hay 2K^+). Al mismo tiempo, en el primer miembro hay dos aniones oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) sin sus cationes. Es fácil observar que, todo ello se soluciona poniendo los dos oxalatos del primer miembro como $2 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, lo que añade 4K^+ a este primer miembro y obliga a apuntar 4K^+ «para luego» en el segundo. Es decir:



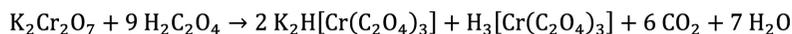
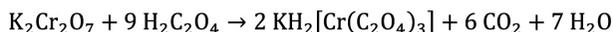
Ahora sí están todos los iones del segundo miembro equilibrados:



Es decir, *el propio método nos advierte de que habría que utilizar oxalato de potasio como reactivo*.^[2] Nótese que, si en lugar de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se ponen $2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ más en el primer miembro (lo que supondría un total de $9 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), habría que añadir 4H^+ «para luego» en el segundo miembro, con lo que quedaría:



Entonces el emparejamiento de los iones conduciría a dos soluciones posibles:



Ambas ecuaciones completas son matemáticamente correctas, pero no realistas. En realidad, tal reacción no puede conducir a la preparación del complejo $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, entre otras cosas porque son los iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y no las moléculas de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ los que pueden actuar como ligandos y formar los oxalatocomplejos con el Cr(III).

Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] Para una discusión completa sobre las reacciones redox, véase: G.A. CARRIEDO. *Problemas y Cuestiones en Síntesis y Reactividad Inorgánica*. Síntesis. 2015. Capítulo 1, págs. 12-22.

^[2] Pruébese a ajustar la misma reacción pero poniendo como producto $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

La hidrólisis de las sales. El papel de los cationes

Resumen. El comportamiento de las sales en agua debe explicarse mediante el concepto de ácidos y bases conjugadas. Los aniones (A^-) son las bases conjugadas de los ácidos HA y los cationes $M_{(ac)}^{+n}$, que están hidratados $[M(H_2O)_m]^{n+}$, tienen un pK_a y su presencia en agua puede aumentar la acidez del medio.

Es bien conocido que al disolver NaCl o $NaNO_3$ en agua, las disoluciones resultantes son prácticamente neutras (si bien no con $pH = 7,0$). Lo mismo ocurre si los cloruros o nitratos son de Li, K, Mg, Ca o Ba. Sin embargo, las sales de amonio, como el NH_4Cl , son ligeramente ácidas, mientras que las sales como Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 , KCN o $Na(O_2CCH_3)$ son básicas o muy básicas. Por otra parte, al disolver cloruro de aluminio en agua se obtiene una disolución turbia y muy ácida. Todos estos hechos se explican cualitativamente mediante el concepto de hidrólisis. Ahora bien, para favorecer la comprensión de los principiantes es frecuente acudir a explicaciones aparentemente sencillas que, en realidad, resultan algo artificiosas. Tomemos, por ejemplo, el caso del NaCl en agua. Lo que suele decirse es:

- El Cl^- «viene del» HCl. Como este es un ácido muy fuerte, el Cl^- es una base muy débil y no se hidroliza.
- El Na^+ «viene del» NaOH. Como esta es una base muy fuerte, el Na^+ es un ácido muy débil y no se hidroliza.
- Resultado, la disolución es neutra.

La conclusión final es verdadera, pero la explicación no deja de ser algo extraña. ¿Por qué el Cl^- «viene» del HCl, si lo que se ha disuelto es NaCl? Más confuso aún: ¿por qué el Na^+ «viene» concretamente del NaOH? Debe notarse que esa

explicación basada en el «venir de» no resulta incorrecta si por «venir de» se entiende que la sal considerada es el producto de la neutralización de un ácido protónico fuerte (en este caso HCl) y un hidróxido, que es una base fuerte (en este caso NaOH). De este modo, decir que el Cl^- viene del HCl y el Na^+ viene del NaOH significaría realmente que el NaCl es producto de la reacción $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, la cual es muy favorable. Por ello, como la reacción $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{NaOH}$ es justamente la inversa, la hidrólisis del cloruro de sodio resulta inviable.

Sin embargo, la explicación del «venir de» puede generar algunas dudas. Tomemos, por ejemplo, el MgCl_2 . Por analogía a los demás casos, se supone que el cation «viene» siempre de su hidróxido, por lo que el Mg^{2+} «vendría» del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pero ¿es esta una base fuerte o débil? Si se entiende por base fuerte la que está totalmente dissociada en agua (lo que, como se verá luego, no es lo correcto),^[1] el NaOH, que es muy soluble, sí libera todos los OH^- en agua y es fuerte. Pero el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es muy insoluble y, por ello, no libera OH^- en agua. ¿Entonces, no sería una base fuerte? Lo mismo ocurre con el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y otros hidróxidos muy insolubles (en realidad solo son solubles los hidróxidos de Li, Na, K, Rb, Cs y Tl(I), y, parcialmente, los de Ca, Sr, Ba y Ra. Esta dificultad también puede resolverse volviendo a sobreentender que el «venir de» hace alusión a la reacción de neutralización. Así, aunque el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sea insoluble y no libere sus OH^- , sí que los contiene, de modo que la reacción $2 \text{HCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ es muy favorable y, por consiguiente, la hidrólisis del cloruro de magnesio $\text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2$, que es la inversa, no lo podría ser.

Ahora bien, para comprender la hidrólisis de las sales no se necesita acudir a las explicaciones basadas en el «venir de» ni de las matizaciones que acaba necesitando, ya que, en rigor, *la explicación del comportamiento de las sales en agua debe basarse en el concepto de ácidos y bases conjugadas*. Así, en el caso de los aniones, por ejemplo, el cloruro del , habría que decir:

- El Cl^- «es la base conjugada» HCl. Como el ácido HCl es muy fuerte, el Cl^- es una base muy débil y, por eso no se hidroliza.

Pero, cuando se trata de los cationes, parece surgir un problema ya que, en el caso del NaCl, por ejemplo, no es posible continuar afirmando que:

- El Na^+ «es el ácido conjugado» del NaOH. Como el NaOH es una base muy fuerte, el Na^+ es un ácido muy débil y no se hidroliza.

Esa frase, además de volver al problema de si los hidróxidos insolubles son bases fuertes o débiles,^[1] es conceptualmente errónea porque, como es evidente, *el único ácido conjugado del OH^- es el H_2O* . Además, si se tratara de otras sales como LiCl, BaCl_2 , ZnCl_2 o AlCl_3 , habría, por coherencia, que admitir que los cationes Li^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} son también ácidos conjugados del OH^- . ¿Cuántos ácidos conjugados tendría entonces el ion hidróxido? En realidad solo uno, el H_2O . Pero este problema es solo aparente y no debe llevar a abandonar la explicación correcta de los ácidos y bases conjugadas. La solución es fácil.^[2]

Explicar primero los conceptos de ácidos protónicos (HA) y sus bases conjugadas (A⁻). Así se ve que (nótese el carácter anfótero del agua):

- el H₃O⁺ es el ácido conjugado del H₂O y es un ácido muy fuerte.
- el H₂O es la base conjugada del H₃O⁺ y es una base muy débil.
- el H₂O es el ácido conjugado del OH⁻ y es un ácido muy débil.
- el OH⁻ es la base conjugada del H₂O y es una base muy fuerte.

En segundo lugar explicar que:

Los aniones A⁻, son las bases conjugadas de los ácidos HA. Por ello:

1. si HA es un ácido fuerte, A⁻ es débil.
2. si HA es un ácido débil, A⁻ es fuerte.

Los cationes M_(ac)ⁿ⁺ están siempre hidratados o unidos a moléculas de agua ([M(H₂O)_m]ⁿ⁺) y, lógicamente, las moléculas de agua unidas al catión son más ácidas que las moléculas de agua libres (véase la Figura 1 para un caso de m = 6). Es decir, *los cationes tienen una acidez* (tienen un pK_a) que depende de su carga (a mayor carga mayor acidez) y de otros factores más complejos.^[3] Por ello, la misma presencia de cationes en agua aumenta la acidez del medio.

Es decir, algunas de las moléculas de agua unidas al catión transfieren un H como protón a las que no lo están y quedan como grupos OH⁻ al catión. El resultado es un aumento de la concentración de H₃O⁺ que depende del metal (M) y de su carga. Luego puede decirse que los cationes que portan grupos hidroxilo directamente unidos a ellos, [M(OH)_y(H₂O)_{m-y}]^{(n-y)+},^[4] son las bases conjugadas del acuacatión completo ([M(H₂O)_m]ⁿ⁺).

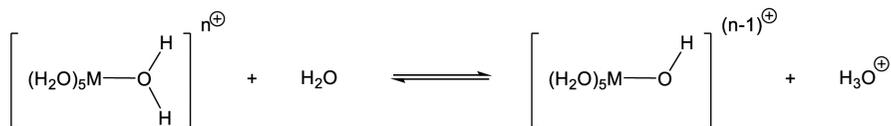
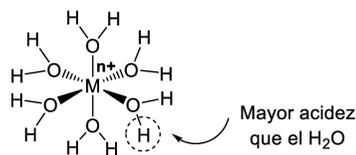


Figura 1. Catión hidratado y la acidez de los protones del agua unida al catión.

Los pK_a de los cationes son consultables en tablas,^[5] que en resumen dicen:

los M^+ (Li, Na, K, Rb y Cs) y M^{2+} (Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) son muy débilmente ácidos.
 los M^{2+} (Be, Zn, Cd, Hg, Sn y Pb) son entre débil y moderadamente ácidos.
 los M^{3+} (Al, Ga, In y Tl) son entre moderada y fuertemente ácidos

Aplicando estos conocimientos, la neutralidad de la disolución de NaCl en agua, se razonaría así:

- El anión Cl^- «es la base conjugada» del HCl. Como este es un ácido muy fuerte, el Cl^- es una base muy débil, prácticamente no altera el pH .
- El catión Na^+ ($pK_a = 14,8$) «es un catión muy débilmente ácido» y, su presencia en agua, prácticamente no altera el pH .
- Resultado, la disolución es neutra.

Nótese que esta explicación ya es de aplicación totalmente general para las disoluciones de cualquier sal sin recurrir a artificios. Así, las disoluciones acuosas de $ZnCl_2$ son débilmente ácidas, porque el pK_a del Zn^{2+} es 9,0 y las de $Al(NO_3)_3$ son algo ácidas porque el pK_a del Al^{3+} es 5,0).^[5]

Nótese también que la explicación del «venir de» nunca debiera aplicarse al NH_4Cl , ya que el NH_4^+ no puede venir del NH_4OH , que no existe como tal. De hecho, en este caso, siempre se admite que el NH_4^+ es la ácido conjugado del NH_3 . Pero el problema ahora es que el amoníaco se considera una base débil, lo que lleva a la conclusión (falsa) de que el NH_4^+ es un ácido fuerte. La explicación correcta es, de nuevo, la más sencilla: el NH_4^+ , con un $pKa = 9,25$, es un ácido débil, pero más fuerte que el H_2O ($pKa = 15,7$), por ello, en el NH_4Cl acuoso el equilibrio $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ se desplaza a la derecha y la disolución resulta algo (no mucho) ácida. El cálculo del pH en función de la concentración de amoníaco es un problema trivial utilizando para el amoníaco la $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ (nótese que resulta de dividir Kw/Ka siendo $Kw = 10^{-14}$ y Ka la constante de acidez del catión amonio (NH_4^+), que es $5,62 \times 10^{-10} = 10^{-9,25}$ como indica su pKa señalado más arriba).

Las hidrólisis «dobles» (NH_4CN , finalmente básico) se explican (*cualitativamente*) igual, teniendo en cuenta que puede predominar la ácida (del catión) o la básica (del anión).

Notas y Referencias Bibliográficas

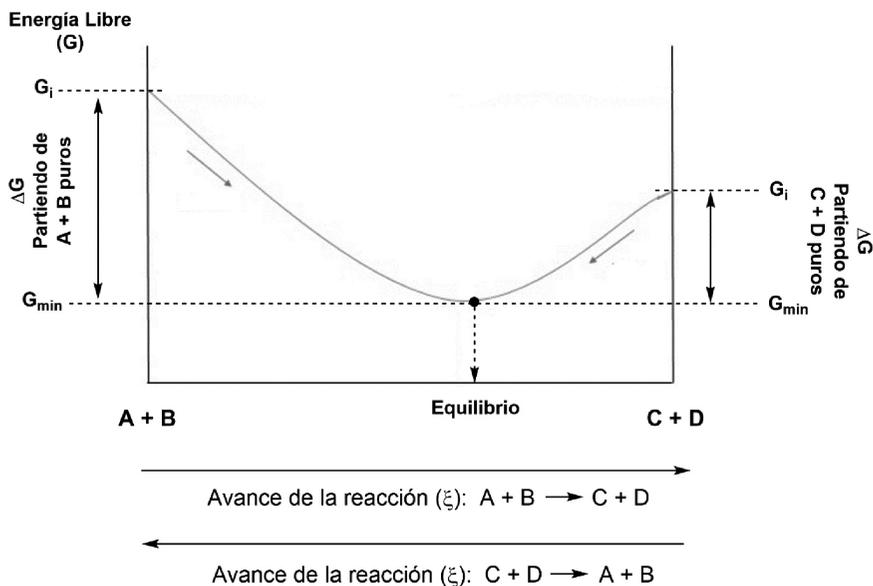
- ^[1] Lo que es una base fuerte es el anión hidróxido OH^- . Los hidróxidos son bases fuertes porque contienen esos aniones.
- ^[2] G. A. CARRIEDO; J. M. FERNÁNDEZ-COLINAS. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Paraninfo. 2015, pág. 171.
- ^[3] El factor más notable es el carácter polarizante del catión (cuanto más polarizante mayor acidez), que puede estimarse por las reglas de Fajans. Por ejemplo el Ca^{2+} ($[\text{Ar}]4s^2$) es muy poco ácido, pero el Zn^{2+} ($[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$), con una relación carga/radio parecida, es algo ácido por ser más polarizante debido al efecto de los orbitales ocupados $3d^{10}$ sobre la carga efectiva. Nótese que, afinar las explicaciones en estos casos no sería practicable cuando los alumnos no conozcan estas reglas.
- ^[4] Nótese que, en la mayoría de los casos, se trata de acuaciones complejos, como $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sn}$ y Pb) y $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}$ y Fe), cuyas bases conjugadas serían respectivamente, los hidróxido-complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ y $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Los cationes $\text{M}_{(\text{ac})}^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ y Cs), son cationes simplemente hidratados, pero, también en este caso, los que lleven algún grupo OH fuertemente asociado a ellos, en lugar de moléculas de agua, serían sus ácidos conjugados.
- ^[5] J. BURGESS. *Metal ions in solution*. Wiley. Londres. 1978, pág. 264.

El cambio de energía libre y el equilibrio químico

Resumen. Es muy importante explicar que el cambio de energía libre estándar (ΔG^0) de un proceso a una P y T dadas no debe confundirse con la variación de la energía libre del sistema que va ocurriendo durante el proceso. Esa confusión puede llevar a considerar que, en el equilibrio, debe ser igual a 0, lo que supone un error conceptual grave.

La extraordinaria importancia del concepto de cambio de energía libre estándar en un proceso cualquiera a una presión y temperatura dadas, que en los libros de química orgánica e inorgánica se representa por ΔG^0 (en kJ mol^{-1}), exige el máximo cuidado para explicarlo, sobre todo, en su relación con el equilibrio químico. Una dificultad surge cuando se confunde ese cambio de energía libre estándar de un proceso (ΔG^0), con la variación de la energía libre (G) del sistema que va ocurriendo durante el proceso, que es $dG/d\xi$, donde ξ representa el avance de la reacción (ver más adelante). Esa confusión puede llevar a considerar que, en el equilibrio, $\Delta G^0 = 0$, lo que supone un error conceptual grave. La relación entre ΔG^0 , $dG/d\xi$, la espontaneidad de los procesos y el estado de equilibrio, es muy importante y ha sido discutida en un artículo (de alto nivel termodinámico) publicado en la revista *J. Chem. Educ.*^[1] Sin embargo, esos problemas pueden evitarse a nivel de bachillerato de una manera sencilla. Para ello, conviene explicar primero la *relación entre la energía libre y el equilibrio* (véase el siguiente diagrama).

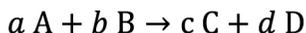
Relación entre Energía Libre y Equilibrio



En un recipiente se mezclan dos sustancias puras A y B en unas cantidades molares determinadas a una P y T determinadas, que se mantendrán constantes. Ese sistema tendrá una energía libre G (nótese que no estamos hablando todavía de valores estándar). Pero, supongamos que ese valor de G no es el menor valor posible para el sistema que hemos formado. En ese caso, el sistema evolucionará de manera que su G disminuya. Supongamos que esto lo hace originando (por reacción entre A y B) las nuevas sustancias C y D.^[2] Es decir, se forma una mezcla de A, B, C y D que es más estable que A y B solas. Así, el sistema continuará evolucionando para alcanzar su *estado termodinámicamente óptimo, o sea, aquel en el que G tenga el valor mínimo posible*. Es claro que, a medida que avanza la reacción entre A y B el valor de G disminuye continuamente. El avance del proceso puede cuantificarse mediante lo que se llama *extensión de la reacción*, que suele representarse como ξ , que es un parámetro que varía continuamente a medida que esta avanza (por ejemplo, el cambio del número de moles totales presentes en el sistema, o la cantidad que va desapareciendo de A, o la que va apareciendo de D, etc.).^[3] Cuando G alcanza su valor mínimo posible *su derivada respecto de ξ es cero* ($dG/d\xi = 0$) y el sistema está en equilibrio. El sistema ha experimentado un cambio de su energía libre, $\Delta G = G_{\min} - G_i$, que, evidentemente, es negativo, pero lo importante es que, en el equilibrio, su variación respecto ξ (la derivada) se ha hecho cero. Nótese que lo mismo podría decirse si se parte de una mezcla de C y D, solo que esta vez, el sistema evolucionaría por reacción entre C y D generando A y B hasta llegar al estado de equilibrio. Y el mismo estado se obtendría partiendo de una mezcla cualquiera de A, B, C y D, cuya energía libre estaría en uno de los puntos de la curva. La composición de la mezcla A, B, C y D

correspondiente al equilibrio estaría en el mínimo de esa curva. Cualquier otra mezcla de A, B, C y D acabaría evolucionando para experimentar una disminución de energía libre ($\Delta G < 0$) hasta llegar al mínimo donde $(dG/d\xi)_{P,T} = 0$ (a no ser que, se haya partido justamente de la composición exacta correspondiente al equilibrio, en cuyo caso el sistema no sufriría cambios ya que estaría en equilibrio desde el mismo origen).

Una vez entendido el concepto de equilibrio químico en términos de $dG/d\xi$ puede pasarse a la parte operativa de los cálculos termodinámicos de la constante de equilibrio. En primer lugar hay que tener en cuenta que no se emplean unos valores de G cualesquiera, sino los valores referidos a los *estados estándar* de las sustancias (aunque podrían elegirse diferentes estados como estándar, se han elegido las sustancias puras, en la forma que se presentan a 1 atm y 25 °C). Más concretamente, estos valores son las *energías libres estándar de formación* que, en los libros de química inorgánica y orgánica se representan por ΔG_f^0 , esto es: referidas a los elementos constituyentes de la sustancia, y que están tabulados a una P (normalmente 1 bar) y una T dadas (cambian mucho con la T). Evidentemente para los elementos en sus estados *estándar* los ΔG_f^0 son cero. Con esos datos (consúltese, por ejemplo, el archivo en internet de NIST-JANAF) puede calcularse *el balance de energía libre estándar* de una reacción ajustada con sus coeficientes estequiométricos. Por ejemplo, para la siguiente reacción:



el ΔG^0 sería:

$$\Delta G^0 = c [\Delta G_f^0(C)] + d [\Delta G_f^0(D)] - a [\Delta G_f^0(A)] - b [\Delta G_f^0(B)]$$

Puede demostrarse rigurosamente (el cómo ya es parte de una termodinámica no fácilmente accesible a nivel de bachillerato y no es imprescindible en este momento) que, en el equilibrio, se cumple que $\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$.^[4] Eso sirve para calcular la constante de equilibrio a una temperatura dada a partir de ΔG^0 y, con ella, la composición del equilibrio (o se determina experimentalmente la composición química del equilibrio y, con ella la K_{eq} y, con ella el ΔG^0). Lo primero que se nota, por lo tanto, es que el ΔG^0 de una reacción no tiene por qué ser cero (solo podría serlo por pura casualidad), y que *un valor de $\Delta G^0 = 0$ no representa ninguna situación especial de equilibrio*. Que ΔG^0 sea 0 solo significa que $\ln K_{eq} = 0$, o sea, que la constante de equilibrio es 1 (un valor que no debe considerarse como más significativo que otro cualquiera, ya que solo indica que las presiones parciales, o las concentraciones de las sustancias presentes en el equilibrio son las precisas para que el valor de K_{eq} resulte justamente 1).^[5] Por eso genera cierta confusión pedir al alumno que calcule la «temperatura de equilibrio» de una reacción. Se supone que el alumno utilizaría la expresión $\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$ y, calculando con las tablas ΔG^0 (se supone que a 25 °C) y conociendo como dato la K_{eq} (a esos mismos 25 °C), despejar $T = -(\Delta G^0 / R \ln K_{eq})$. Pero esa

T (que se calcula con datos correspondientes a 25 °C) no sería más que la *temperatura de un equilibrio muy concreto*: el que tiene lugar a esa temperatura. A cada temperatura le corresponde un equilibrio.

En conclusión, la dificultad para explicar el equilibrio químico y la constante de equilibrio a nivel de bachillerato, que se basa en no poder utilizar el concepto de *potencial químico* (μ , la energía libre molar parcial), no debe impedir *diferenciar entre*:

- *el balance de energía libre ΔG^0 , que no tiene por qué ser 0.*
- *la derivada de G respecto del avance de una reacción $dG/d\xi$ (representable como $\Delta_r G$), que sí es cero en el equilibrio.*^[3]

Eso se entiende sin necesidad de introducir, quizá prematuramente, que lo que se hace cero en el equilibrio es la suma de los potenciales químicos de las sustancias implicadas multiplicados por los correspondientes coeficientes estequiométricos (positivos o negativos según sean productos o reactivos): $\sum \nu_i \mu_i = 0$. Lo que se agota al alcanzarse el equilibrio es el potencial del sistema para seguir alterando su composición.

Agradecimientos

Agradezco al profesor José A. Sordo de la Facultad de Química de la Universidad Oviedo por su inestimable lectura crítica del manuscrito y sus muy enriquecedores comentarios, que incluyen la explicación de la fórmula de la *referencia [3]*, clave en esta cuestión.

Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] L. M. RAFF, *J. Chem. Educ.* 2014, *91*, págs. 386-395.

^[2] Se sobreentiende que debe existir un mecanismo de reacción que la haga lo suficientemente rápida para ser observable. Hay muchas reacciones termodinámicamente posibles que no ocurren debido a un freno cinético.

^[3] Para una reacción ajustada con sus *coeficientes estequiométricos* (ν): $a A + b B \rightarrow c C + d D$, el cambio en el número de moles totales presentes sería $\Delta n = (c + d - a - b) \cdot \xi$. En general: $\Delta n = \sum \nu_i \cdot \xi$, con los ν de los productos con signo (+) y los de los reactivos con signo (-).

^[4] Lo que se cumple, para gases ideales por ejemplo, es $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod (p_i/p_i^0)^{\nu_i}$ (notación IUPAC). Nótese que mientras $\Delta_r G$ es una pendiente [$\Delta_r G = (dG/d\xi)_{p,T}$], $\Delta_r G^0$ es lo mismo que el ΔG^0 (balance de las energías libres de formación de reactivos y productos) de la reacción. Por ello, *en el equilibrio donde $\Delta_r G = 0$ y $\prod (p_i/p_i^0)^{\nu_i} = K_{eq}$* se cumple: $\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$.

^[5] Si $\Delta G^0 < 0$, la K_{eq} es muy grande (reacción muy desplazada a la derecha) y si $\Delta G^0 > 0$, la K_{eq} es muy pequeña (reacción muy desplazada a la izquierda). Si $\Delta G^0 = 0$, es que $K_{eq} = 1$. Nótese que un valor de $K_{eq} = 0$ no tiene significado físico. Puede ser 10^{-40} o mucho menos aún (equilibrios muy desplazados a la izquierda), pero no 0.

Los símbolos de la tabla periódica. ¿Átomos o elementos?

Resumen. Para evitar ambigüedades, es importante insistir, a nivel de bachillerato, en el concepto de elemento químico como sustancia química real constituida por átomos todos los cuales tienen el mismo número atómico. De este modo se distingue, desde el principio, entre los átomos que constituyen los elementos y los propios elementos y se evita confundir las propiedades atómicas y las de los elementos. Para ello es imprescindible un mínimo de información descriptiva sobre la composición y la estructura (molecular o no molecular) de los elementos y diferenciar entre sus formas habituales (o estándar) y otras, como los gases monoatómicos, que solo son las formas habituales en el caso de los gases nobles.

En la tabla periódica de los elementos, estos aparecen ordenados en casillas con unos símbolos cuyo origen es histórico.^[1] Pero ¿qué pueden representar esos símbolos hoy? Tomemos, por ejemplo, el Xe. Como sustancia química, en su estado estándar, el xenón es un gas monoatómico. Por ello, el símbolo Xe puede ser un solo átomo de xenón o una cantidad macroscópica de xenón gas (por ejemplo, un mol, o sea miles de trillones de átomos de Xe). Sin embargo, el elemento llamado oxígeno, en su forma estándar es una sustancia gaseosa incolora de fórmula O₂ (dioxígeno). Luego, a diferencia de Xe, el símbolo O no representa bien al elemento oxígeno. La O puede significar un átomo de oxígeno o una cantidad macroscópica de la forma elemental monoatómica. Pero esta, que es un gas muy abundante en el cosmos, es difícil de obtener en el laboratorio, y no es la forma estándar del oxígeno. De hecho, la palabra *oxígeno* puede entenderse de diferente manera según el contexto. ¿Cuál es la configuración electrónica *del oxígeno*? Si se responde $1s^2 2s^2 2p^4$, se ha *sobreentendido* que se trata de un átomo de oxígeno. Si fuera *la molécula de oxígeno* O₂, la respuesta sería:

$(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2^*)^2$. Esta cuestión está lejos de ser trivial. ¿Cuál es la energía de ionización *del oxígeno*? La que aparece en las tablas de datos de los elementos es 13,6 eV, que corresponde a la energía necesaria para arrancar un electrón *a un átomo de oxígeno* en su estado electrónico fundamental y generar un catión O^+ en su estado fundamental (y quedando el electrón con energía cinética cero). Cuando se expresa como $1.313,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ se trata de la energía correspondiente a ionizar *un mol de oxígeno monoatómico*, es decir: $O_{(g)} \rightarrow O_{(g)}^+ + 1e^-$. Sin embargo, *la energía de ionización del oxígeno en su forma elemental estándar* es la de la *molécula de O_2* , es decir la del proceso $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(g)}^+ + 1e^-$ (12,07 eV) que, expresada como $1165,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ corresponde a *un mol de dióxígeno*. Por eso, *so-breentender* no siempre es conveniente, sobre todo en los comienzos del proceso de aprendizaje de la química en el bachillerato. Saber *cuándo los símbolos representan a los átomos* que forman los elementos o a los propios elementos como sustancias químicas es esencial, entre otras cosas, para no confundir *propiedades atómicas* (por ejemplo, el radio covalente) con *propiedades de los elementos* (por ejemplo, el punto de fusión). Ahora bien, para comprender esas diferencias es necesario conocer la estructura de las formas ordinarias de los elementos (las más estables a presión y temperatura ambientes, que corresponden a los estados estándar). En la enseñanza preuniversitaria, donde los símbolos atómicos aparecen muy pronto, no suele hacerse una descripción de los elementos como sustancias químicas, algo que se supone propio de niveles superiores y dentro de la química inorgánica. Ahora bien, mantener las posibles ambigüedades entre átomos y elementos durante el bachillerato no ayuda a comprender la química. Por ello, es necesario:

1. Insistir en el concepto de *elementos como sustancias químicas reales formados por átomos todos los cuales tienen el mismo número atómico* (las sustancias cuya composición química incluye átomos diferentes son compuestos). Como cualquier sustancia, los elementos tienen una estructura química, determinada por la disposición relativa de sus átomos en el espacio^[2] y por las uniones directas (enlaces) entre ellos y algunos presentan más de una forma química. Históricamente, se las denominó *formas alotrópicas*. El O_2 y el O_3 , son formas alotrópicas del oxígeno.
2. Incluir muy pronto un mínimo de información descriptiva sobre los elementos. Esta podría resumirse de la siguiente manera^[3] (conocimientos más detallados ya no son imprescindibles y pueden esperar a niveles superiores):
 - El H existe como hidrógeno atómico de fórmula H. Un gas muy abundante en el universo, pero casi inexistente en la tierra por ser muy reactivo. Su forma más estable es la molecular H_2 . Por ello, el símbolo H solo coincide con el de la forma monoatómica, que no es la habitual de los laboratorios. Además, si se sabe que el hidrógeno es una mezcla de tres tipos de átomos H, D y T, aunque el natural solo consta de H (más del 99,8 %) y D (menos de 0,2 %), se entenderá que el hidrógeno molecular natural sea una mezcla de dos isotopólogos: H_2 (99,85 %) y HD (0,15 %).

- El Xe, como todos los gases nobles, es una sustancia monoatómica, por tanto, la fórmula es Xe coincide con el símbolo del elemento.
- Todos los metales M, por ejemplo, Pb y Na, son no-moleculares y las formas monoatómicas gaseosas, como $\text{Pb}_{(\text{gas})}$, son poco accesibles en los laboratorios ordinarios. La distinción entre el átomo M y su forma elemental habitual (M) suele evidenciarse por el contexto. Por ejemplo, cuando se escribe la reacción del plomo con oxígeno $\text{Pb} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}$, se entiende que se trata del plomo metal y no de un átomo de plomo, especialmente si, al realizarse la reacción a una temperatura superior al punto de fusión del plomo, se lee: $\text{Pb}_{(l)} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}_{(s)}$.
- El cloro (como el flúor, el bromo y el yodo), el oxígeno y el nitrógeno son sustancias moleculares de fórmula Cl_2 , O_2 y N_2 respectivamente. Las formas macroscópicas monoatómicas $\text{X}_{(\text{gas})}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y I), $\text{O}_{(\text{gas})}$ y $\text{N}_{(\text{gas})}$ también existen, pero son muy reactivas y difíciles de conservar. El oxígeno también existe como trioxígeno (ozono) de fórmula O_3 (una forma alotrópica del oxígeno).
- El carbono es no-molecular, pero tiene dos formas alotrópicas naturales muy diferentes: el diamante (sólido cristalino muy brillante, duro y aislante) y el grafito (sólido negro, blando y conductor), siendo este la forma termodinámicamente más estable. Como el gas monoatómico $\text{C}_{(\text{gas})}$ es prácticamente inaccesible en el laboratorio, el símbolo C únicamente puede corresponder a un átomo de carbono, o al grafito (si se refiere al carbono macroscópico más estable). Recuérdese que, en los cálculos termodinámicos, es necesario escribir $\text{C}_{(\text{diamante})}$ o $\text{C}_{(\text{grafito})}$.
- El fósforo y el azufre son los casos más complejos debido a la gran variedad de formas alotrópicas que presentan. La información mínima sería:
 - Hay varias formas de fósforo (el gas monoatómico $\text{P}_{(\text{gas})}$ es casi imposible de conseguir en un laboratorio): el fósforo blanco es un sólido molecular de fórmula P_4 , sumamente reactivo y peligroso. Las demás formas (rojo, violeta o negro) son no-moleculares y se representan por P, siendo, a veces necesario especificar si es $\text{P}_{(\text{rojo})}$, $\text{P}_{(\text{violeta})}$, o $\text{P}_{(\text{negro})}$.
 - Hay muchas formas de azufre, pero el *azufre ordinario (un sólido amarillo pálido)* es una sustancia molecular de fórmula S_8 . El símbolo S solo sirve para el átomo y no puede utilizarse para representar a las formas elementales (la monoatómica es prácticamente inaccesible). Pero también es posible que una misma forma alotrópica, (por ejemplo el azufre S_8) presente diferentes ordenamientos cristalinos (α o S_8 -*rómbico* y los S_8 -*monoclínicos* β y γ). Estas serían *formas polimórficas de una forma alotrópica*.

Como **conclusión** y para evitar ambigüedades, es importante insistir, a nivel de bachillerato, en el concepto de elemento químico como sustancia química real constituida por átomos todos los cuales tienen el mismo número atómico. De este modo se distingue, desde el principio, entre los átomos que constituyen los elementos y los propios elementos y se evita confundir las propiedades atómicas y las de los elementos. Para ello es imprescindible un mínimo de información

descriptiva sobre la composición y la estructura (molecular o no molecular) de los elementos y diferenciar entre sus formas habituales (o estándar) y otras, como los gases monoatómicos, que solo son las formas habituales en el caso de los gases nobles.

Notas y Referencias Bibliográficas

- ^[1] Sobre el origen de los nombres y símbolos de los elementos puede encontrarse mucha información en el número especial de *Anales de la RSEQ* dedicado a la tabla periódica: *An. Chim.* 2019, *115*, págs. 63-182.
- ^[2] Es importante saber que, en algunos casos, se identifican unidades discretas, o sea moléculas (sustancias moleculares) y en otros no (sustancias no-moleculares).
- ^[3] G. A. CARRIEDO; J. M. FERNÁNDEZ-COLINAS. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Paraninfo. 2015, págs. 48-49.

Valencias y estados de oxidación. Qué son y cómo se utilizan

Resumen. Las valencias de los átomos son los electrones que utilizan para formar enlaces. Los números de oxidación (eo), que no siempre reflejan las cargas reales de los átomos, se emplean casi exclusivamente en química inorgánica.

En el agua (H_2O), el átomo de oxígeno está enlazado a dos átomos de hidrógeno. Según la teoría de enlace-valencia (TEV), está empleando 2 electrones para formar dos enlaces. Por lo tanto, el oxígeno del agua es divalente. Por otra parte, su estado de oxidación (EO o número de oxidación en la nomenclatura IUPAC)^[1] es -2. En el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con enlaces $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ (la estructura no es plana ni lineal), los átomos de oxígeno siguen siendo divalentes. Pero, manteniendo al H como +1,^[2] el EO del oxígeno resulta -1. Ello se debe a que uno de los dos enlaces es $-\text{O}-\text{O}-$. En el oxígeno elemental (O_2),^[3] los átomos de oxígeno son también divalentes (doble enlace $\text{O}=\text{O}$) y el estado de oxidación es 0.

Para comprender la química, es imprescindible saber diferenciar y utilizar bien las valencias y los estados de oxidación.^[4] Generalmente, el convenio de EO se introduce muy pronto ya que, además de sencillo, es necesario para ajustar reacciones redox (oxidación = aumento del EO; reducción = disminución del EO). El EO es un número que puede, o no, reflejar una realidad física. Por ejemplo, el oxígeno del H_2O tiene $\text{EO} = -2$, pero no está como anión O^{2-} . En cambio, en el Na_2O , también tiene $\text{EO} = -2$ y sí está como ion óxido O^{2-} . La valencia es un concepto algo más complejo.

Las valencias

En primer lugar, está la *valencia potencial* de los átomos (su capacidad de enlace), que sería *el número de electrones que el átomo puede utilizar para formar enlaces químicos (covalentes o iónicos)*. Este número coincide con el *número de enlaces que el átomo puede formar*, pero, no siempre.^[4] Según la TEV un átomo puede formar *tantos enlaces covalentes como electrones despareados tiene (o puede tener) en la capa de valencia*. Si los enlaces son extremadamente polares llegando al extremo iónico, la valencia sería el *número de electrones que un átomo puede ganar o perder para formar iones*. La valencia potencial depende de la configuración electrónica. Por ello, para los elementos del primer y segundo periodos, que cumplen siempre la regla del octeto, las valencias posibles son (Tabla 1):

Tabla 1. Valencias Posibles de los Elementos Representativos del Primer y Segundo Periodo

Átomo	Capa de Valencia	Valencia
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	0
Li	$2s^1$	1
Be ^[a]	$2s^2 \rightarrow 2s^1 2p^1$	2
B ^[a]	$2s^2 2p^1 \rightarrow 2s^1 2p^1 2p^1$	3
C ^[a]	$2s^2 2p^1 2p^1 \rightarrow 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$	4
N	$2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$	3, 5 ^[b]
O	$2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$	2, 4 ^[b]
F	$2s^2 2p^2 2p^2 2p^1$	1
Ne	$2s^2 2p^2 2p^2 2p^2$	0

[a] Nótese el efecto de la promoción $s \rightarrow p$. Cuesta energía, pero se compensa con la energía desprendida en la formación de más enlaces. [b] Aunque el N y el O deban cumplir el octeto, pueden utilizar un par de electrones más (ver más adelante).

Ahora bien, si el número cuántico principal (n) es mayor de 2, la valencia puede expandirse y no cumplir el octeto (hipervalencia), formando dos enlaces más por cada par de electrones. Por ello, los elementos de los demás periodos tienen las valencias posibles siguientes:

Grupo	Átomos	Capa de Valencia	Valencia
1	Na, K, Rb, Cs	ns^1	1
2	Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	ns^2	2
13	Al, Ga, In, Tl	$ns^2np^1 \rightarrow ns^1np^1np^1$	1, 3 ^[a]
14	Si, Ge, Sn, Pb	$ns^2np^1np^1 \rightarrow ns^1np^1np^1np^1$	2, 4 ^[a]
15	P, As, Sb, Bi	$ns^2np^1np^1np^1$	3, 5
16	S, Se, Te	$ns^2np^2np^1np^1$	2, 4, 6
17	Cl, Br, I	$ns^2np^2np^2np^1$	1, 3, 5, 7
18	Ar, Kr, Xe	$ns^2np^2np^2np^2$	2, 4, 6, 8 ^[b]

[a] Nótese que, al aumentar el tamaño atómico, la energía de los enlaces es menor y puede no llegar a compensar la energía de la promoción $s \rightarrow p$. Así el Al es siempre trivalente, pero el Tl es con más frecuencia monovalente. Lo mismo pasa con el Si, tetravalente, y el Pb que prefiere la divalencia (efecto del par inerte). [b] Los gases nobles también exhiben la valencia 0, la más estable de todas (en las formas elementales estándar).

Pero también está *la valencia que un átomo presenta en la realidad, cuando está enlazado a otros*, ya sea en un elemento o en un compuesto. Esta es el *número total de electrones que está utilizando* y no siempre coincide con el número de enlaces que está formando, ni con el número de átomos a los que está unido (lo que sería el número de coordinación).^[4] En el CH_4 , por ejemplo, el carbono emplea 4 electrones, luego es tetravalente, además, forma cuatro enlaces y se une a 4 átomos. En el etileno ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$) el carbono es tetravalente, forma 4 enlaces (2 dobles y dos simples) y se une a tres átomos. En el catión H_3O^+ , el oxígeno utiliza 4 electrones de valencia (tetravalente), está formando 3 enlaces (aunque está como catión, no se cuenta el que sería un enlace iónico con un contraanión) y está unido a tres átomos. En el NH_4^+ , el nitrógeno utiliza 5 electrones (luego es pentavalente), forma cuatro enlaces y se une a 4 átomos. En el BH_4^- , el boro es trivalente (no tiene más que 3 electrones de valencia), forma 4 enlaces (un átomo de boro con una carga negativa tiene 4 electrones de valencia), y se une a cuatro átomos. El diamante es un sólido no-molecular. En él, cada átomo de carbono está unido a otros 4 mediante enlaces covalentes localizados. Por ello, el carbono es tetravalente y su número de coordinación es 4. En el NaCl (también

un sólido no-molecular), el sodio utiliza un solo electrón (monovalente) y el cloro utiliza otro (monovalente), pero, el cloro se queda con los dos electrones del enlace y el sodio queda como Na^+ y el cloro como Cl^- . El enlace es iónico. En el cristal, sin embargo, cada Na^+ está directamente unido a 6 Cl^- (*índice de coordinación* es 6 octaédrico), y cada Cl^- a 6 Na^+ . En el Na metal, el sodio es monovalente (utiliza un electrón), pero en el cristal (red cúbica centrada en el cuerpo) cada átomo está conectado con otros ocho. En las moléculas con *enlaces coordinados*, estos tampoco cuentan como valencias. Así, en el catión molecular $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (que existe como tal en disolución y en sales sólidas), el aluminio es trivalente y se encuentra unido a 6 moléculas de agua por *enlaces dativos* (coordinados). Lo mismo pasa en los complejos (compuestos de coordinación) de todos los elementos metálicos.

Las valencias y los estados de oxidación

Consideremos, primero, los elementos.^[3] Por convenio, en ellos, el EO es 0, pero los átomos están en su menor valencia posible, la cual no es 0, excepto en los gases nobles. Así, los átomos son: monovalentes en el hidrógeno ($\text{H} - \text{H}$) y en los halógenos ($\text{X} - \text{X}$, $\text{X} = \text{flúor, cloro, bromo y yodo}$); divalentes en el oxígeno ($\text{O} = \text{O}$) y trivalentes en el nitrógeno ($\text{N} \equiv \text{N}$). En el azufre (sólido molecular de fórmula *ciclo* - S_8), el S es divalente (Figura 1). El fósforo es trivalente ya sea el blanco, el rojo o el negro (Figura 1). En el carbono elemental, diamante o grafito, el carbono es tetravalente (utiliza cuatro electrones para formar cuatro enlaces).

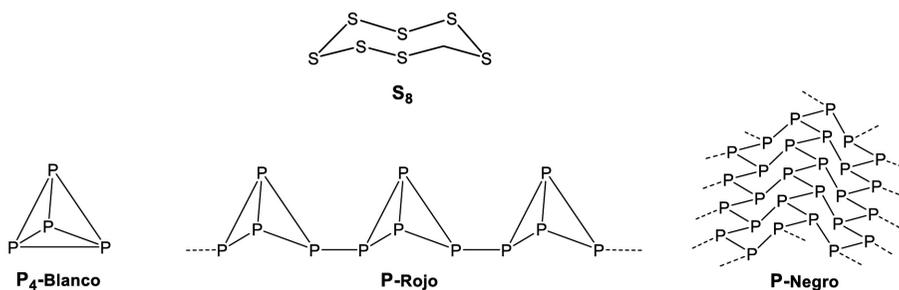


Figura 1. Estructura del (*ciclo* - S_8) y de tres de las formas alotrópicas del fósforo.

Las diferencias entre valencias y EO son muy patentes en el caso del N, P y S. Este último, por ejemplo, puede ser *divalente, trivalente o hexavalente* (véase la Figura 2 con ejemplos reales).^[5] Además, como es un átomo electronegativo, puede adquirir dos electrones y formar el ion sulfuro S^{2-} .

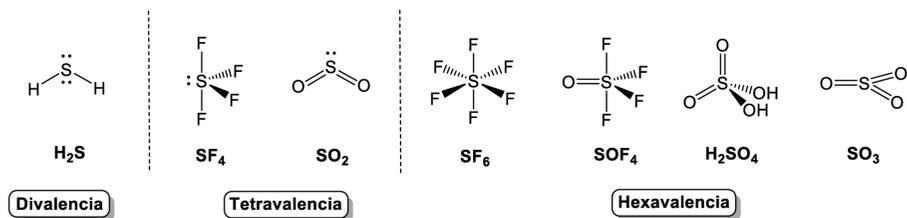


Figura 2. Ejemplos representativos de compuestos de azufre *di-, tetra- y hexa-*valentes.

Según los átomos unidos al azufre, cada valencia puede generar varios EO. Así: en el H_2S es -2 , pero en el hexasulfuro de hidrógeno (H-S-S-S-S-S-S-H), donde todos los átomos de azufre son también divalentes, es $-1/3$. En el ion tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, que es $[\text{S}=\text{SO}_3]^{2-}$, un S es divalente y otro hexavalente (un caso de *valencia mixta*). En este compuesto, el $\text{EO} = +2$ es un promedio entre los dos átomos de azufre (nótese lo irrealista que es considerar al S del tiosulfato como S^{2+}). Así pues, al ser electronegativo, divalente, tetravalente o hexavalente y poder formar enlaces directos S-S y especies de valencia mixta, *el S puede presentar cualquier EO comprendido entre -2 y un máximo de $+6$, incluidos los fraccionarios.*

Esta situación es no exclusiva de la química inorgánica. En química orgánica *los átomos de carbono son siempre tetravalentes*, pero pueden formar: 4 enlaces simples (carbono tetraédrico o sp^3 , considerado *el saturado*); 2 simples y 1 doble (carbono triangular plano o sp^2 , un *insaturado*); o 1 simple y 1 triple (carbono lineal o sp , otro *insaturado*). Los estados de oxidación del carbono pueden ser cualquier número entre -4 (CH_4) y $+4$ (CF_4). Así, es -1 en el benceno (C_6H_6) y $-2,17$ en el dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$). Curiosamente, en el formaldehído (H_2CO) el EO del carbono es 0. Sin embargo, a diferencia de los EO del azufre, muy utilizados en sus reacciones redox, los del carbono no se consideran casi nunca. En química inorgánica, los estados de oxidación se emplean mucho en la química de los halógenos, el oxígeno, el azufre, el nitrógeno, el fósforo y los elementos metálicos, pero *casi nada* en la de Si y del B. En los elementos de transición, se usan hasta para clasificar compuestos. Por ejemplo, los compuestos de Fe(III) o de Mo(VI) .

Notas y Referencias Bibliográficas

^[1] Las últimas recomendaciones IUPAC piden utilizar números romanos en las fórmulas para el número de oxidación. Pero, para los cálculos, parece más conveniente decir, por ejemplo, -2 en vez de -II . Además, ¿cómo escribir el $-1/3$ del N en el NH_3 ?

^[2] Nótese que en el NaH , o en el B_2H_6 , el EO del H es -1 . Por otra parte, en el OF_2 , al ser el F más electronegativo que el O, el EO del O es $+2$ y en el HFO el EO del O resulta ser 0.

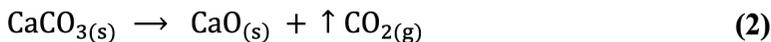
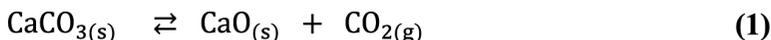
- ^[3] Sobre la, muy necesaria, diferenciación entre átomos y elementos a nivel de Bachillerato, véase el artículo anterior «3.7. Los símbolos de la tabla periódica. ¿Átomos o elementos?»
- ^[4] Para una buena explicación de la valencia y su diferencia con el número de enlaces véase G. Parking. Valence, Oxidation Number, and Formal Charge: Three Related but Fundamentally Different Concepts. *J. Chem. Educ.* 2006, 83, 791-799.
- ^[5] Nótese que, dentro de cada valencia caben diferentes combinaciones de órdenes de enlace y que la presencia de pares no compartidos origina las geometrías predichas por la teoría de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia. Así, la hexavalencia (sin pares no compartidos) con 6 enlaces simples se manifiesta en una estructura octaédrica y con dos enlaces dobles y dos sencillos, en una estructura tetraédrica. La tetravalencia con dos enlaces dobles tiene geometría angular y no lineal (presenta un par no compartido).

La doble flecha en el equilibrio. ¿Cuándo utilizarla?

Resumen. Se escribe $A + B \rightleftharpoons C + D$ cuando una reacción reversible ha generado una mezcla en equilibrio. La ecuación $A + B \rightarrow C + D$ significa que la reacción, aunque reversible, se ha realizado de tal modo que la transformación ha sido completa.

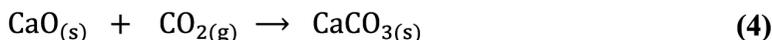
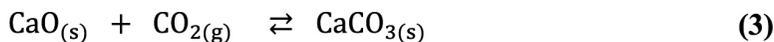
En principio, todas las reacciones químicas son reversibles al poder avanzar tanto en un sentido como en el contrario. Otra cosa es lo que se expresa cuando una reacción se escribe con doble flecha ($A + B \rightleftharpoons C + D$), o con una flecha ($A + B \rightarrow C + D$). ¿Es la primera reversible y la segunda no? ¿Deben escribirse con doble flecha todas las reacciones reversibles? Desde el principio, hay que comprender que una ecuación química ajustada no es una simple ecuación con átomos matemáticamente equilibrados. Contiene muchas afirmaciones químicamente significativas que deben necesariamente corresponderse con la realidad experimental que pretenden describir. Un error demasiado frecuente entre los estudiantes es ajustar reacciones procurando exclusivamente que los átomos sean los mismos en los dos miembros, sin reparar en si el resultado describe o no la realidad. Por ejemplo, la ecuación $\text{PH}_4\text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{P(OH)}_3 + 3\text{H}_2$, está bien ajustada pero no representa la realidad experimental de esa reacción.^[1] El error de poner P(OH)_3 como producto lleva a escribir H_2 para ajustar la ecuación y eso supone afirmar que en ese proceso se desprende hidrógeno, lo que no es cierto. En realidad se trata de un proceso de transferencia de protones que se traduce en la hidrólisis (prácticamente completa): $\text{PH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{PH}_3$. Del mis-

mo modo, si se escribe una ecuación con doble flecha $A + B \rightleftharpoons C + D$, se está afirmando que, al final del proceso, hay en el recipiente una mezcla de A, B, C y D en las proporciones molares determinadas por la constante del equilibrio correspondiente a esa temperatura. Pero si se escribe $A + B \rightarrow C + D$, se entiende que A y B desaparecen prácticamente del todo y que, al final, el recipiente solo contiene C y D (siempre que se hayan utilizado las cantidades estequiométricas justas de los reactivos A y B y no un exceso de uno de ellos). Es evidente, por lo tanto, que la doble flecha debe colocarse cuando, *en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso experimental*, el resultado sea una mezcla de reactivos y productos en equilibrio. Eso exige que el proceso sea reversible, pero también es posible que un proceso reversible se realice de tal manera que no conduzca a una mezcla de reactivos y productos en equilibrio, si no, únicamente a los productos. Es decir, no todas las reacciones reversibles finalizan, *experimentalmente*, en una mezcla de reactivos y productos en equilibrio. Veamos, por ejemplo, la descomposición de los carbonatos, como la caliza (CaCO_3), para dar el óxido del elemento (en este caso CaO) y CO_2 . El proceso es perfectamente reversible, pero hay dos formas de escribirlo (ambas correctas):



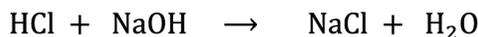
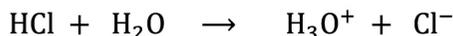
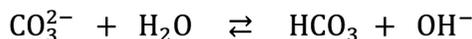
En la reacción (1) se dice que, alcanzado el equilibrio, en el reactor hay una mezcla de $\text{CaCO}_{3(s)}$, $\text{CaO}_{(s)}$ y $\text{CO}_{2(g)}$. En la reacción (2), que el carbonato se ha descompuesto y que el $\text{CO}_{2(g)}$ se ha ido retirando dejando un residuo final de $\text{CaO}_{(s)}$ (obtención de $\text{CO}_{2(g)}$ y de cal viva). Es claro que el primer caso corresponde a un experimento realizado en un recipiente cerrado (aislado del exterior). Por ello, el $\text{CO}_{2(g)}$ que se desprende se va acumulando en el recipiente, aumentando su presión parcial hasta hacer que su recombinación con el $\text{CaO}_{(s)}$, que también va apareciendo, compita con la reacción de descomposición hasta alcanzarse un equilibrio. Esto ocurrirá cuando la presión parcial alcanzada por el $\text{CO}_{2(g)}$ sea igual a la K_p del proceso a esa temperatura. El caso de la reacción (2), escrita con el símbolo de reacción completa (\rightarrow), corresponde a un experimento desarrollado en un recipiente abierto, de manera que el $\text{CO}_{2(g)}$, puede escapar y, al no acumularse, no se recombina con $\text{CaO}_{(s)}$ para competir con la reacción inversa (la descomposición del carbonato). Es decir, no se puede alcanzar un equilibrio y el proceso solo se detendrá cuando el $\text{CaCO}_{3(s)}$ se haya agotado (reacción completa). Esta forma de escribir la reacción no niega que el proceso sea reversible, sino que, bajo las condiciones experimentales, no puede alcanzarse un equilibrio.

Veamos ahora la absorción de $\text{CO}_{2(g)}$ sobre $\text{CaO}_{(s)}$, que es la reacción inversa:

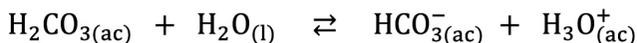
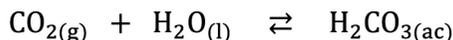


En la reacción (3) se afirma que en un recipiente cerrado se inyecta $\text{CO}_{2(g)}$ hasta alcanzar una presión dada, lo que conduce a un equilibrio. En la reacción (4), se está pasando una corriente gaseosa de dióxido de carbono sobre un lecho sólido de óxido de calcio, de manera que todo el $\text{CO}_{2(g)}$ que pase por el lecho queda atrapado como $\text{CaCO}_{3(s)}$, lo que cesará de ocurrir cuando todo el $\text{CaO}_{(s)}$ de la columna se haya agotado.

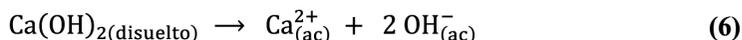
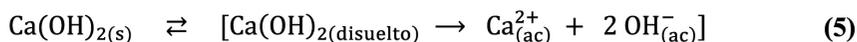
En la práctica, debe ponerse el símbolo de la doble flecha a todas aquellas reacciones entre ácidos y bases de Brønsted realizadas en medio acuoso, siempre que no sean prácticamente completas (K_{eq} muy grande). Ello se debe a que son reversibles y no hay forma experimental de impedir que se establezcan equilibrios en el medio acuoso. Las completas (\rightarrow) reflejan que la K_{eq} es demasiado grande y la concentración final de los reactivos resulta depreciable. Por ejemplo:



Un ejemplo importante es el llamado «ácido carbónico», en realidad una disolución débilmente ácida de $\text{CO}_{2(g)}$ en agua (agua carbónica), que siempre es un equilibrio (si se trata de aislar el H_2CO_3 retirando el agua, solo se obtiene $\text{CO}_{2(g)}$).



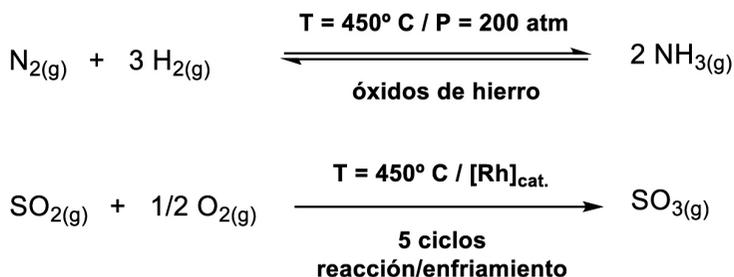
También se debe poner el símbolo de la doble flecha cuando se describe un sólido en equilibrio con su disolución saturada, pero no cuando la disolución ha sido completa (aunque la disolución sea poco concentrada por ser una sustancia poco soluble). Por ejemplo:



En la reacción (5) se está describiendo una suspensión de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ en agua, que contiene un sólido precipitado en equilibrio con los iones originados por la fracción disuelta. En el segundo caso, reacción (6), se trata de una disolución transparente de Ca(OH)_2 , que no está saturada, luego no hay $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ en equilibrio con la disolución.

En los procesos redox, las constantes de los equilibrios suelen ser tan grandes que es costumbre aceptada poner siempre el símbolo de reacción completa (\rightarrow).

Las reacciones industriales deben describir el proceso real y, por lo tanto, deben escribirse reflejando las condiciones en las que se llevan a cabo. Por ejemplo, la reacción del N_2 con H_2 , que se utiliza para la obtención del amoníaco, es reversible y conduce *siempre* a un equilibrio (exotérmico hacia la derecha). Pero la oxidación del SO_2 , que también es reversible y exotérmica a la derecha y que *también conduce siempre a un equilibrio*, puede llevarse hasta más del 99 % de conversión combinando cuatro o cinco etapas consecutivas de reacción a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en un lecho de Rh (como catalizador) y de re-enfriamiento a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Por ello, ambos procesos pueden escribirse de la siguiente manera:



Agradecimientos

Agradezco al profesor José Manuel Fernández Colinas de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, la revisión de este artículo.

Notas y referencias bibliográficas

^[1] Aparte de que el P(OH)_3 no existe como tal, ya que su forma tautomérica más estable es el H_2PHO_3 , o sea PHO(OH)_2 (ácido fosfónico), admitir el paso de P(-3) a P(+3) supone que el PH_4^+ ha actuado como reductor y, por lo tanto, el H^+ del agua ha debido actuar como oxidante reduciéndose a H_2 . Como, en medio ácido, el potencial estándar de reducción $E_{(\text{PH}_3/\text{P(OH)}_3)}^0$ es negativo ($-0,28\text{ V}$) tal proceso es termodinámicamente posible, pero no se corresponde con la realidad experimental.

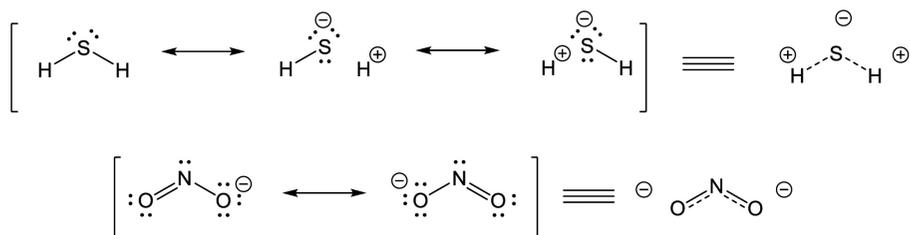
Sobre el método (no fenómeno) de la resonancia

Resumen. La resonancia es método para lograr una buena aproximación a la función de onda de una molécula. A nivel descriptivo o cualitativo se usa para describir los enlaces en especies químicas en las que hay deslocalización electrónica.

Consideremos la siguiente pregunta (no infrecuente en exámenes de química en bachillerato o incluso en primeros cursos de universidad): indicar cuáles de estas especies químicas (moléculas o iones moleculares) A, B, C... presentan *el fenómeno de la resonancia* y cuáles no. Tal enunciado puede estar revelando un *error conceptual* serio ya que *la resonancia no es un fenómeno, sino un método para describir el enlace en las moléculas en el contexto de la teoría de enlace-valencia (TEV)*. Se utiliza para encontrar una buena aproximación a la función de onda de una molécula y a su energía electrónica. Es cierto que, incluso en libros de texto de prestigio,^[1] se utiliza el término *fenómeno* para referirse a la resonancia. Pero, de las explicaciones (correctas) del propio texto se deduce perfectamente que se trata de un método de cálculo y no de un fenómeno físico.

^[2] Es otro de los numerosos ejemplos del lenguaje distendido o coloquial que se emplea mucho en la enseñanza de la química pero que nunca debe tomarse al pie de la letra (piénsese en lo de «meter» o «poner» electrones en orbitales). Tomado literalmente el enunciado de arriba es absurdo porque ¿qué molécula puede ser tan extraña para que no se la pueda aplicar la TEV? Solo los alumnos a quienes se les haya explicado correctamente la resonancia sabrán sobreentender

el verdadero significado del enunciado y leerán (entre líneas): «indicar cuáles de las especies químicas A, B, C... requieren la aplicación el método de la resonancia y cuáles no». Pero, ahora hay que matizar lo de *requieren*, ya que el método de la resonancia puede aplicarse a cualquier molécula. En realidad, consiste en distribuir de diferentes maneras los electrones disponibles entre los átomos que la forman, lo que da lugar a las distintas formas canónicas. En cada distribución algunos electrones originan contribuciones a los enlaces entre los átomos (pares enlazantes) y otros no (pares no-enlazantes).^[3] A cada forma canónica la corresponde una función de onda, pero, la función total de onda de la molécula es una combinación lineal (que, aunque no es realmente necesario, suele llamarse *híbrido de resonancia*)^[4] de las funciones correspondientes a cada una de las formas canónicas, siendo la contribución de cada una de ellas diferente. Lo que ocurre es que, *en la práctica, cuando se aplica la TEV de manera descriptiva* (durante una clase de química orgánica o inorgánica, por ejemplo), solo se recurre a la resonancia cuando se ve que hay más de una forma de colocar enlaces múltiples y, en este caso, todo consiste en representar *cada forma canónica sobre el papel como una estructura de Lewis*. Dicho de otra manera, *se aplica el método cuando hay enlaces deslocalizados*. Desde esta perspectiva, volvamos a la pregunta de arriba suponiendo que lo que realmente quiere decir es: ¿para cuál de las siguientes moléculas A, B, C... *pueden (y deben) escribirse varias formas canónicas diferentes?*^[5] Aquí sí que hay un gran consenso en considerar que esto *solo se hace cuando hay pares no enlazantes y/o enlaces múltiples contiguos o adyacentes*. Así el H₂S «no tiene resonancia» y el ion NO₂ «si tiene formas resonantes». El error conceptual de fondo sigue ahí, pero ahora en forma más benigna, sobre todo si solo se trata del lenguaje coloquial, pero bien sobrentendido. En realidad tanto el H₂S como el NO₂ pueden describirse empleando el método de la resonancia utilizando las formas canónicas del siguiente esquema (nunca se insistirá bastante en la necesidad de colocar las cargas parciales formales sobre los átomos):

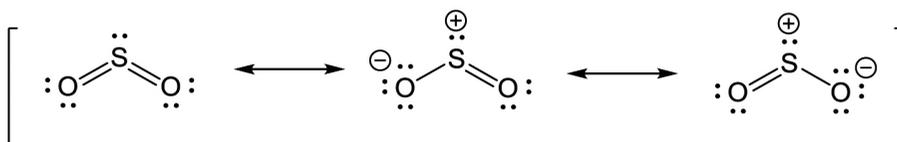


Otra cosa es que, en la práctica, a *nivel descriptivo, no se recurra al método de la resonancia* (es decir a escribir varias formas canónicas) cuando, como ocurre en el H₂S, no haya enlaces múltiples que redistribuir. De hecho, muchos profesores son reacios a considerar las formas canónicas iónicas de moléculas como el HF, el H₂O o el H₂S como estructuras de Lewis correctas. En este sentido sí puede decirse que, *a nivel descriptivo no es necesario utilizar la resonancia*

para el H_2S (pero nunca decir que el H_2S *no puede describirse por el método de la resonancia* o que *no presenta resonancia*). No considerar las formas canónicas iónicas para el H_2S supone hacer una descripción cualitativa del enlace en esa molécula, algo muy diferente de abordar un tratamiento mecanocuántico para determinar la energía de enlace con cierta precisión. El cálculo puede determinar cuantitativamente las cargas que soportan los átomos (lo que depende de las contribuciones relativas de las formas canónicas), pero el hecho cualitativo de que son positivas sobre el H y negativas sobre el S, es fácilmente deducible solo con tener en cuenta la diferencia de electronegatividades a favor del S, sin recurrir a formas canónicas iónicas. Basta con considerar el denominado *efecto inductivo*.

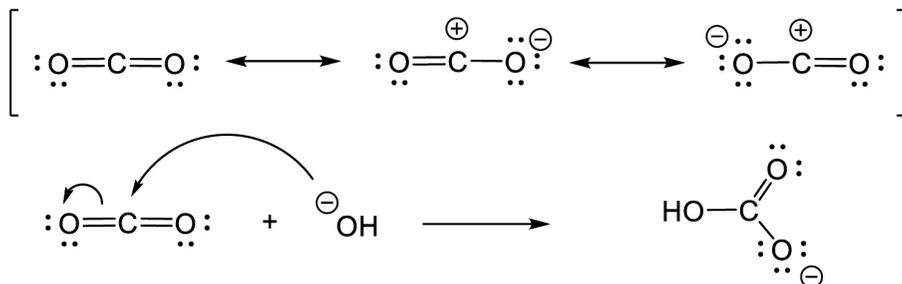
Pero, a la hora de aplicar el método de la resonancia descriptivo surge otra cuestión que también puede crear confusión: ¿para qué especies químicas es posible (o no es posible) escribir *formas canónicas que no cumplen la regla del octete*? Para elaborar su respuesta el alumno debiera tener en cuenta que solo los átomos de los periodos tercero en adelante pueden expandir su valencia más allá del octete (hipervalencia), por lo cual no es posible escribir estructuras de Lewis hipervalentes para moléculas con átomos del segundo periodo (B, C, N, O y F). Es decir, si es posible, pero su contribución sería despreciable. Nótese que, en términos del método de la resonancia, lo que ocurre es que las formas canónicas hipervalentes solo contribuyen a la función total de onda cuando se trata de elementos con configuraciones electrónicas ns^xnp^y con $y > 2$, que no es el caso de moléculas centradas en átomos de B, C, N, O y F.

Por ejemplo, en el SO_2 , la forma hipervalente con dos enlaces dobles si contribuye:



Una reflexión final: a nivel de bachillerato se utiliza el método de la resonancia en química orgánica para determinar la reactividad de los compuestos aromáticos, como los derivados del fenilo ($\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$, etc.). Pero, en química inorgánica suele realizarse solo como simples ejercicios o problemas teóricos ubicados en el tema del enlace químico y se limita a escribir estructuras de Lewis «en resonancia» que cumplan el octeto, sin sacarle el partido químico que tiene (explicar la reactividad de las moléculas). Esto debe evitarse. No hay que olvidar que, lejos de ser un simple ejercicio teórico sobre el enlace químico, la aplicación del método de la resonancia a las moléculas es enormemente útil para conocer (aunque sea a nivel cualitativo) las características más importantes de sus enlaces, de cara a comprender su reactividad. Así, por ejemplo, en el SO_2 , los enlaces covalentes S-O son intermedios entre dobles y simples (orden de enlace algo menor que 2), el azufre soporta una auténtica carga positiva parcial (lo que le confiere acidez de Lewis) y los oxígenos soportan cargas negativas parciales. Véase como, en otro ejemplo, se pone de manifiesto la acidez de

Lewis del carbono del CO₂, lo que explica su reacción con iones OH⁻ formando aniones hidrogenocarbonato:



Notas y Referencias Bibliográficas

- ^[1] Véase, por ejemplo, J. E. HUEEY «*Inorganic Chemistry*». Harper and Row. 1975, pág. 96. Que mantiene la palabra «*phenomenon*» en la 3.^a edición. Misma editorial 1983, pág. 94.
- ^[2] Mucho más dañino puede ser tratar de «dejar claro» a los alumnos que la resonancia no es un equilibrio químico, comparación poco útil que se ampara en el dudoso parecido de los símbolos \leftrightarrow y \rightleftharpoons .
- ^[3] Véase, por ejemplo, la aplicación a la molécula de HF en el libro citado en la referencia [1], que utiliza las tres formas canónicas: $\text{H}-\text{F} \leftrightarrow \text{H}^+ \cdots \text{F}^- \leftrightarrow \text{H}^+ \cdots \text{F}^-$ [de las cuales, las que más contribuyen son la primera (H–F), que es la covalente, y la segunda (H⁺ ⋯ F⁻), que es una de las iónicas]. Véase, también: (a) G.A. Carriedo, *Introducción a la Química Inorgánica*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo. 2016. Pág. 28. (b) G. A. Carriedo; J. M. Fernández-Colinas. *Química. 2.º Bachillerato lomce*. Paraninfo. 2015. Unidad 3.
- ^[4] Nótese que la muy repetida frase: «la molécula real se describe como un híbrido de formas canónicas en resonancia» es solo aceptable como lenguaje coloquial siempre que se sepa lo que realmente se está diciendo.
- ^[5] Se sobreentiende que deben ser formas canónicas significativas, o sea, que contribuyan significativamente al enlace.

Enseñanza del enlace químico. Primero la estructura. ¿Molecular o no-molecular?

Resumen. En este artículo se propone una secuencia pedagógica para introducir el enlace químico diferenciando, desde el principio, entre sustancias moleculares (en las que los enlaces son covalentes) y no-moleculares (en las que los enlaces pueden ser covalentes, metálicos o iónicos).

A nivel de bachillerato, y casi por tradición, el enlace químico suele introducirse comenzando por el más «sencillo»: el iónico. Después aparecen el covalente y el metálico. Como se verá al final, esta secuencia puede no ser la más adecuada. Además, para evitar algunos errores conceptuales típicos (como equiparar iónico con no-molecular), *antes del enlace químico hay que explicar la estructura química* (que es la expresión experimental de los enlaces). En este artículo se propone una secuencia pedagógica para introducir el enlace químico diferenciando, desde el principio, entre sustancias moleculares (en las que los enlaces son covalentes) y no-moleculares (en las que los enlaces pueden ser covalentes, metálicos o iónicos).

Primer paso. Todas las sustancias están constituidas por átomos. Si todos los átomos son del mismo tipo, se trata de elementos. Si son combinaciones de átomos diferentes se trata de compuestos. Las estructuras químicas de los elementos y de los compuestos se describen indicando las posiciones relativas de sus átomos en un espacio tridimensional y utilizando dos parámetros estructurales clave: las distancias interatómicas (consideradas como las distancias entre sus núcleos) y los ángulos entre las líneas que conectan los átomos. *Cuando las distancias entre dos átomos son lo suficientemente cortas se considera que*

esos átomos están unidos por un enlace químico. Hoy se dispone de datos y criterios experimentales para decidir cuando *las distancias interatómicas indican enlaces.*

Segundo paso. Al observar una estructura, puede notarse que: *a)* los átomos constituyentes aparecen agrupados en unidades discretas (moléculas) o *b)* que los átomos constituyentes están ordenados formando redes extensas de tal manera que no se distinguen unidades discretas. En el primer caso se trata de *sustancias moleculares*, en el segundo de *sustancias no-moleculares*. Son ejemplos de sustancias moleculares: los elementos hidrógeno (H_2), cloro (Cl_2), oxígeno (O_2), azufre (S_8) y fósforo blanco (P_4); y los compuestos agua (H_2O), amoníaco (NH_3), tricloruro de fósforo (PCl_3), dióxido de carbono (CO_2) y la inmensa mayoría de los compuestos orgánicos, como el metano (CH_4) o la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Ejemplos no-moleculares son: los elementos carbono-diamante, silicio, boro y todos los metales; y los compuestos como el SiO_2 (sea cuarzo, cristobalita o tridimita), el óxido de aluminio y el cloruro de sodio. Las sustancias moleculares pueden ser sólidos, líquidos o gases, dependiendo de sus puntos de fusión o ebullición. Las no-moleculares son normalmente sólidos.

Tercer paso (descripción de las estructuras). Cuando no se encuentran moléculas, hay que describir la red cristalina mediante la celdilla unidad, con las distancias interatómicas y el índice de coordinación de cada átomo (el número y las posiciones relativas de los átomos vecinos más próximos a él). Por ejemplo, en el SiO_2 , cada Si está rodeado de cuatro oxígenos dispuestos tetraédricamente (índice de coordinación 4, tetraédrico). Cuando se encuentran moléculas hay que proceder a describir *la estructura molecular* (su forma geométrica, con sus ángulos y distancias de enlace). Por ejemplo, el H_2O consta de moléculas angulares con ángulo \widehat{HOH} de 105° y distancias O – H de casi 1 \AA . También son importantes las posiciones relativas de unas moléculas respecto de otras y las distancias entre átomos de diferentes moléculas (*distancias intermoleculares*), es decir la *supramolecularidad*. Si las *distancias intermoleculares* son muy grandes se habla de interacciones de Van der Waals (de nuevo hay criterios experimentales). Pero, en muchos casos esas distancias son muy inferiores sin llegar a ser enlazantes. Esto ocurre, por ejemplo, cuando hay interacciones intermoleculares *por enlace de hidrógeno* (evítese decir *punte de hidrógeno*, que es otra cosa). Es el caso del hielo de agua. Pero hay también sustancias en las que, aunque no se identifican moléculas discretas, sí se observa algún tipo de unidad estructural muy extensa (se dice infinita), como las cadenas o las capas. Ocurre, por ejemplo en elementos, como el selenio, el arsénico y el carbono-grafito, y en compuestos, como $BeCl_2$, CrO_3 o SbF_5 . En estos casos se describen las unidades extensas (infinitas) con las distancias y ángulos de enlace de la unidad estructural básica, y las relaciones espaciales entre las cadenas o las capas.

Cuarto paso, el enlace. Conocida la estructura ya puede hablarse de los enlaces químicos que originan su coherencia. En todos los casos, los átomos se unen a través de unas fuerzas que son los *enlaces químicos*, pero estos pueden ser de diferentes tipos. Siguiendo la idea de Lewis, el enlace químico se genera cuando dos átomos comparten electrones. Es el *enlace covalente*. *El orden de enlace es 1 por cada par de electrones compartido.* Pues bien, en todas las sus-

tancias moleculares las uniones intramoleculares son enlaces covalentes. Los más frecuentes son: 1) los enlaces sencillos (los cuatro C – H del CH₄ o el C – C del etano); 2) dobles (el O = O del dioxígeno o el C = C del etileno, H₂C = CH₂) y 3) triples (el N ≡ N del dinitrógeno o del C ≡ C del acetileno, HC ≡ CH). Si los átomos unidos son diferentes, uno de ellos atraerá mejor al par de electrones del enlace (el más electronegativo) y aparecerá una separación de cargas (el más electronegativo soporta una carga negativa parcial y el menos electronegativo la correspondiente carga positiva parcial). Son los *enlaces covalentes polares* (como los H – O – H del agua o el H-Cl del cloruro de hidrógeno). Entre las moléculas, las fuerzas intermoleculares de interacción pueden ser simples fuerzas de Van der Waals (que, entre moléculas iguales pueden ser dipolo-inducido/dipolo-inducido o dipolo-permanente/dipolo permanente, ambas débiles) o enlaces de hidrógeno (más fuertes). Todas las sustancias moleculares con uniones F – H, O – H o N – H presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares. Por ello, dependiendo de la intensidad de esas fuerzas intermoleculares, las sustancias moleculares *pueden presentarse* (a 1 atm y temperatura ambiente) *como sólidos* (por ejemplo P₄O₁₀ y C₁₂H₂₂O₁₁), *líquidos* (por ejemplo H₂O, PCl₃ y CH₃CH₂OH) o *gases* (por ejemplo HCl, NH₃ y CO₂).

Las sustancias no-moleculares son mayoritariamente sólidos, pero los enlaces entre sus átomos varían dependiendo de las electronegatividades de estos. En muchos casos, los enlaces son covalentes (como en las moléculas). Ocurre, por ejemplo, en el carbono-diamante y en el SiO₂. Estos sólidos no-moleculares son *sólidos covalentes* (en el SiO₂, los enlaces son muy polares). En algunos sólidos covalentes los pares de electrones de los enlaces pueden estar localizados entre cada dos átomos, como ocurre en muchas (no todas) las moléculas. Esos son enlaces localizados. Pero en otros casos, los electrones de los enlaces pueden estar más o menos deslocalizados. Son los *sólidos covalentes con algún grado de deslocalización* electrónica (semiconductores). Por ejemplo, el Se, o el GaAs. Cuando *la deslocalización electrónica es muy elevada, se trata del enlace metálico*. Son los metales (excepto el Hg y el Ga, todos son sólidos) y sus aleaciones.

Pero, en algunas sustancias no-moleculares las diferencias de electronegatividades de sus átomos son tales que, en lugar de compartir los electrones se produce la transferencia total de electrones desde los menos electronegativos a los más electronegativos. Estos casos extremos, pueden considerarse con buena aproximación, constituidos por iones positivos (cationes) y negativos (aniones) y que *la fuerza de la unión es la atracción electrostática entre ellos.* Son los *sólidos iónicos* (presentan enlace iónico). Son siempre sólidos y, generalmente con puntos de fusión muy elevados. Ahora bien, los sólidos perfectamente iónicos, como el CsF, son muy escasos. Lo normal es que los iones compartan algo (aunque sea poco) sus nubes electrónicas, lo que origina el *enlace iónico con algo de carácter covalente parcial* (por ejemplo, SnCl₂ o ZnCl₂).^[1] Nótese, por lo tanto, que asociar *no-molecular con iónico* es un error ya que, aunque la *inmensa mayoría de los compuestos iónicos son sólidos no-moleculares, no todos los compuestos no-moleculares son iónicos*. Un ejemplo típico es el anteriormente mencionado del ,no-molecular con enlaces –Si – O – Si – covalentes polares (un sólido no-molecular covalente).^[2]

Queda, como un QUINTO PASO la *interpretación teórica del enlace*,^[3] explicando la naturaleza del enlace covalente en las moléculas (TEV O TOM), incluyendo la polaridad de los enlaces y la deslocalización electrónica (método de la resonancia)^[4] y el enlace en los sólidos no-moleculares, en el orden: covalentes, covalentes algo deslocalizados, metálicos y, *finalmente, el caso extremo de los sólidos iónicos cohesionados por fuerzas electrostáticas* (modelo electrostático) con su mayor o menor covalencia parcial.

Notas y referencias bibliográficas

- ^[1] El grado de covalencia parcial de un enlace iónico puede estimarse con las reglas de Fajans. Más covalencia con aniones más deformables (grandes y muy cargados) y cationes más deformantes (pequeños y muy cargados, y más aún si tienen orbitales *d* en sus configuraciones electrónicas).
- ^[2] Nótese la complejidad real de las sustancias químicas, ya que hay muchos casos que tienen de todo lo dicho. El sulfato de sodio es un sólido que contiene iones (iónico), pero uno de ellos es monoatómico (Na^+), y otro poliatómico (SO_4^{2-}) que es una molécula discreta con dos cargas negativas y con enlaces covalentes S – O. El cloruro de amonio (NH_4Cl) es un sólido iónico, pero con cationes moleculares NH_4^+ con enlaces N – H covalentes. Los silicatos naturales tienen iones monoatómicos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc.), pero los aniones pueden ser moléculas discretas (SO_4^{4-} , $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$), o cadenas extensas de las llamadas infinitas ($[\text{SiO}_3^{2-}]_\infty$), o aniones tridimensionales como en los aluminio-silicatos ($[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}]_\infty$).
- ^[3] Véase, la exposición en: G.A. Carriedo; J. M. Fernández-Colinas. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Paraninfo. 2015, ampliada en G.A. Carriedo, *Introducción a la Química Inorgánica*. Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 2016.
- ^[4] Véase artículo anterior «3. 10. Sobre el método (no fenómeno) de la Resonancia».

Configuración electrónica solo con la mecánica cuántica

Resumen. El concepto de configuración electrónica puede explicarse en el bachillerato con simples afirmaciones basadas en la Mecánica Cuántica (MC), sin demostraciones ni prematuros desarrollos matemáticos.

La *configuración electrónica de los átomos* es un concepto cuyo significado no siempre se conoce correctamente, lo cual dificulta su aplicación en niveles superiores de química. Hoy sigue siendo tradicional utilizar explicaciones basadas en órbitas, capas y niveles de energía derivadas del obsoleto modelo de Bohr. Es claro que la razón para ello es que, la comprensión del concepto de configuración electrónica pasa por saber qué es exactamente un *orbital* y un estado de energía, lo que no es posible sin conocer la *Mecánica Cuántica* (MC) y su modelo orbital para el tratamiento de la estructura electrónica de la materia. Solo a través de la mc es posible comprender lo que es «la configuración electrónica en la capa de valencia» (de átomos y de moléculas), único modo de explicar la capacidad de enlace (valencias) de los átomos y las afinidades químicas (base de su reactividad) de las moléculas. Pero, siendo imprescindible partir de la MC, el problema pedagógico es ¿cuándo y cómo introducirla? Es evidente que los alumnos deben estar lo suficientemente preparados. Y aquí es donde surge la dificultad: la mc requiere unas matemáticas (ecuaciones diferenciales, entre otras cosas) muy por encima del nivel de los cursos de química en los que se introduce la configuración electrónica. Sin embargo, en realidad, lo único imprescindible es saber *en qué consiste* el tratamiento mecano-cuántico *sin entrar en los de-*

sarrollos matemáticos, para lo cual solo hay que saber lo que es una función matemática, lo que es una ecuación, que las ecuaciones *se pueden* resolver y que las funciones se pueden representar gráficamente, en coordenadas cartesianas o en polares. De hecho, hablar de configuraciones electrónicas a estudiantes con un nivel matemático inferior a ese, puede no ser conveniente. En este artículo se propone una secuencia pedagógica para abordar la configuración electrónica partiendo directamente de la MC. Como se verá, se trata de hacerlo a base de afirmaciones aceptables sin necesidad de demostraciones ni de desarrollos matemáticos, los cuales pueden dejarse para niveles superiores.

Paso 1. La primera clave es *presentar la MC* como un marco teórico que *funciona partiendo de postulados*, o sea de afirmaciones que se aceptan sin demostración alguna, solo porque, al final, conducen a resultados acordes con los hechos experimentales. Dicho esto, se enuncia el *PRIMER POSTULADO*: «para todo sistema aislado existe un función matemática de las coordenadas y del tiempo, llamada función de onda (Ψ), que contiene toda la información sobre ese sistema». Es decir, si queremos saberlo todo sobre el átomo de rubidio, necesitamos la función de onda de ese átomo y saber extraer de ella la información que nos interese. Por tanto, *la misión de la Mecánica Cuántica es, para cada sistema de interés químico (desde el átomo de hidrógeno hasta un trozo de granito), encontrar su función de onda y extraer de ella toda esa información*. Para mostrar *el tipo de información* que proporciona la función de onda, basta con señalar que, *si se tratara de una partícula en el espacio*, el valor numérico de su función de onda en un punto dado *está relacionado con su presencia en ese lugar* (puede explicarse aquí el significado probabilístico del cuadrado de la función, $|\Psi|^2$). El *SEGUNDO POSTULADO* se presenta como el que *contiene las instrucciones para plantear la ecuación de ondas* que, limitándose a los estados estacionarios de energía electrónica del sistema (sea un átomo o una molécula), tiene el siguiente aspecto (ecuación de Shrödinger independiente del tiempo): $\hat{H}\Psi = E\Psi$ donde \hat{H} (operador de Hamilton) contiene las instrucciones relativas a la energía del sistema (no es necesario explicar más a este nivel). Se sigue por afirmar que, al solucionar esa ecuación, se obtienen las funciones de onda Ψ y las energías E correspondientes a cada uno de los posibles estados electrónicos que ese sistema puede alcanzar. El estudiante no necesita saber plantearlo ni hacerlo para entenderlo. Solo debe pensar que se trata de un trabajo real, que se ha efectuado y se sigue haciendo por los químicos mecano-cuánticos. También debe saber que hoy ya se conoce la solución exacta para el átomo de hidrógeno y, de manera aproximada, también para los demás átomos, para muchas moléculas o, incluso, para fragmentos de sólidos cristalinos, como la sal o el oro.

Paso 2. El siguiente paso es mostrar (siempre sin cálculos) cómo son esas funciones de ondas y qué nos dicen sobre los electrones de esos sistemas. Por tanto, todo el esfuerzo pedagógico debe centrarse en este objetivo. No es este el lugar para desarrollar completamente esta idea.^[1] Lo que sigue es una enumeración de los pasos ordenados para hacerlo:

- 1. Describir el átomo de hidrógeno** como un electrón en el campo eléctrico de un protón situado en el origen de un sistema de coordenadas polares ($r; \theta, \phi$), para, a continuación, afirmar que la ecuación de ondas que

le corresponde ya se ha planteado y resuelto y que *las soluciones son funciones matemáticas del tipo* $\Psi_{(n,l,m)} = R_{(r)}^n \Theta_{(\theta,\phi)}^{l,m}$ llamadas *orbitales*, en las que: $R_{(r)}^n$ es la parte radial y $\Theta_{(\theta,\phi)}^{l,m}$ es la parte angular. Es importante afirmar que los números n , l y m surgen solos durante el tratamiento matemático y que sus valores solo pueden ser: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; $m = +l \dots 0 \dots -l$.

2. Afirmar que los números n , l y m se llaman «números cuánticos» y sirven para etiquetar los orbitales, de modo que (por motivos históricos):

- $l = 0$ (orbital de tipo s); $l = 1$ (orbital de tipo p); $l = 2$ (orbital de tipo d); $l = 3$ (orbital de tipo f). Nótese que solo hay un orbital de tipo s (que puede ser $1, 2, 3$, etc.), pero que hay tres orbitales p (p_x, p_y, p_z), que suelen llamarse p_x, p_y, p_z (aunque el p_z corresponde a $m = 0$, los orbitales p_x y p_y son dos combinaciones lineales diferentes de los p_x y p_y). Así, hay orbitales $2p_x, 3p_x, 3p_z, 4p_y$, etc.

3. Mostrar el aspecto que tienen las representaciones gráficas en polares de las partes angulares de los orbitales s y p (los d y f pueden dejarse para los estudios superiores). Lo que sí es importante es recalcar la diferencia entre un orbital (la función matemática que describe al electrón) y el dibujo que muestra su representación en polares. Estos dibujos sirven para mostrar que, si un electrón está descrito por un orbital s , la probabilidad de encontrarle entorno al núcleo no depende de la dirección, mientras que, si lo está por un orbital p_z , es más probable encontrarle a lo largo del eje z .

4. Afirmar que a cada uno de los orbitales del hidrógeno le corresponde la energía: $E = -13,6/n^2$ eV. Por lo tanto, en el caso del hidrógeno, cada orbital es una función de onda que representa un estado de energía de este átomo y el número n (cuántico principal) cuantiza los valores de esas energías. El de menor energía ($-13,6$ eV) es el de $n = 1$, o sea el orbital $1s$. Por lo tanto, el $1s$ es la función de onda que describe al átomo de hidrógeno cuando está en su estado fundamental.

5. Plantear un átomo polielectrónico como un núcleo de Z protones y un conjunto de Z electrones en su entorno, indicando que, en este caso, cada uno de los electrones está sometido al campo eléctrico del núcleo y, también, al de los restantes electrones, por lo que la ecuación de ondas no tiene solución matemática exacta. Pero puede resolverse de manera aproximada considerando uno a uno a cada electrón suponiéndolo sometido al campo eléctrico de un núcleo de carga Z_{eff} (carga efectiva) que es la suya (Z) modificada por el efecto promediado de los demás electrones y actuar por aproximaciones sucesivas. No hace falta acudir a las matemáticas, lo importante desde el punto de vista pedagógico (y clave del concepto posterior de configuración electrónica) es esto: *el sistema (así aproximado) se parece físicamente al de un átomo de hidrógeno, luego las soluciones de la ecuación de Schrödinger para cada electrón son semejantes*, $\Phi_{(n,l,m)} = R_{(r)}^n \Theta_{(\theta,\phi)}^{l,m}$. Como esas soluciones son funciones matemáticas que representan a un solo electrón, son *orbitales* y, ahora, se llaman *orbitales atómicos*. A cada orbital atómico le corresponden unos

valores de n , l y m que, son los *números cuánticos*. Los orbitales atómicos son «como» los del hidrógeno, es decir: «de tipo» $1s$, $2s$, $2p$, etc. Sin embargo, el orbital $2s$ del boro es diferente del $2s$ del hidrógeno y del $2s$ del calcio. Si cada electrón está representado por un orbital, el átomo entero lo estará por el conjunto de los orbitales que representan a cada uno de los electrones. Es decir: cada orbital atómico es solo un factor de la función de onda y no la función de onda completa del átomo (eso solo ocurre en el hidrógeno que tiene un electrón). Como a cada orbital le corresponde una energía (la *energía orbital*), la energía total del átomo es la suma de las energías de los orbitales utilizados para representar a los electrones, pero corregida con un término más que daría cuenta de la repulsión inter electrónica.

6. Ahora se llega al **auténtico concepto de configuración electrónica y de estado energético de los átomos**. Mejor con un ejemplo. Para describir al átomo de nitrógeno, hay que considerar 7 electrones. Por ello necesitamos siete orbitales del nitrógeno. Para que el conjunto tenga la menor energía posible, *se eligen* los orbitales de menor energía, pero siguiendo unas reglas: *cada orbital solo puede elegirse dos veces* (por el principio de Pauli)^[2] y hay que procurar que los electrones estén desapareados al máximo (regla de Hund). No vale, por ejemplo, tomar el $1s$ siete veces, lo que sería $(1s)^7$, ya que, aunque la suma de energías orbitales sería la menor posible, la función de onda resultante sería nula. La elección del $1s$ dos veces, del $2s$ dos veces, del $2p_x$ dos veces y del $2p_y$ una vez, es decir $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1$, es aceptable, pero el estado fundamental correspondería a esta otra: $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$, donde se utilizan los $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ una vez cada uno. Esos orbitales elegidos para representar a los electrones del nitrógeno son su configuración electrónica.^[3] Considérese, ahora, el significado real del llamado «lenguaje coloquial» frecuentemente utilizado para describir la manera de llegar a la configuración electrónica: en cada orbital solo «caben» dos electrones; o, solo pueden «meterse» dos electrones en un orbital.

Agradecimiento

Agradezco a los profesores de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, Aurora Costales y Ángel Martín Pendás, por la revisión crítica de este artículo y por sus comentarios.

Notas y referencias bibliográficas

^[1] Véase, la exposición en G.A. CARRIEDO, *Introducción a la Química Inorgánica*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo. 2016. Apéndice 5; y la presentación en: G.A. Carriedo; J.M. Fernández-Colinas. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Paraninfo. 2015, pág. 36.

^[2] Nótese que, al tener los electrones un momento angular de espín, cuyos valores pueden

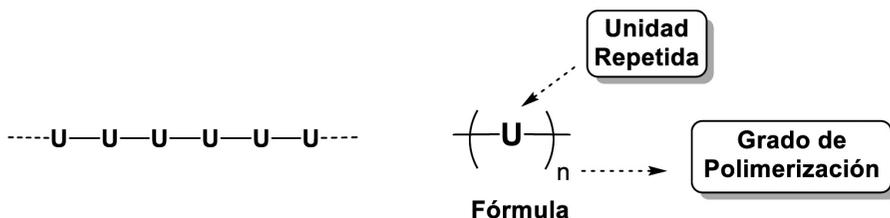
ser $+1/2$ o $-1/2$, lo que describe a un electrón es un espín orbital, esto es, el producto del orbital (parte espacial) por la función de espín (α o β).

¹³¹ Debe entenderse que una elección de orbitales conduce a una función de onda en forma de determinante de Slater al que le corresponde una energía. El determinante que conduce a la menor energía posible es el que corresponde a la configuración electrónica. Sin embargo, pueden hacerse otras elecciones y combinarlas linealmente. El resultado siempre será mejor. El límite de las mejoras dependería del nivel de precisión que se precise o se desee. Por ejemplo, el Be puede ser una combinación de los determinantes $(1s)^2(2s)^2$ y $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$. Nótese que eso ayuda a explicar la divalencia del berilio, que requiere dos electrones desapareados. Algo parecido sucede con el carbono (siempre tetravalente) y sus configuraciones $(1s)^2(2s)^2(2p)^1(2p)^1$ y $(1s)^2(2s)^1(2p)^1(2p)^1$.

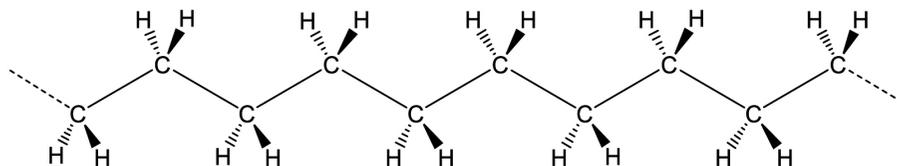
Polímeros. Una introducción sencilla

Resumen. Además de su interés científico, los polímeros son uno de los materiales básicos de la industria química. Por eso, la importancia de comprender su naturaleza es indiscutible y su introducción en el bachillerato es incuestionable (además de obligatoria). Ahora bien, sin una introducción adecuada, el concepto de polímero puede confundirse con plástico, un término mucho más familiar, pero más complejo desde el punto de vista técnico. También la palabra material puede confundirse con materia. Esos errores son muy fáciles de corregir teniendo en cuenta unas pocas consideraciones básicas.

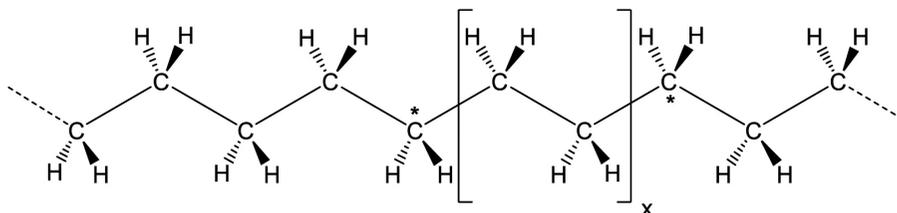
Polímeros. Lo primero que hay que saber es que *los polímeros son sustancias moleculares*. Pero sus moléculas son muy grandes (*macromoléculas*). Constan de largas cadenas de átomos enlazados entre sí y se caracterizan por una *unidad repetida* – U –, de manera que se representan normalmente como $(U)_n$, donde n es el *grado de polimerización*, es decir, el número de unidades U que tiene la cadena. De hecho, la palabra *poli-mero* significa muchas-partes.



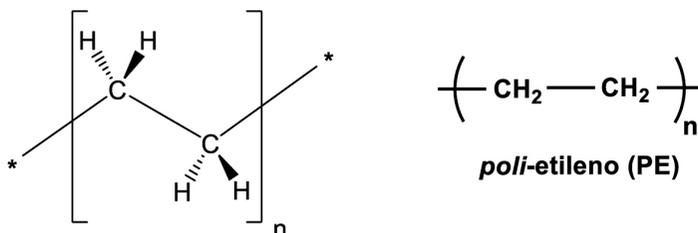
Tomemos, por ejemplo, la siguiente molécula lineal, que se extiende a derecha e izquierda:



El grupo $-\text{CH}_2-$ no sirve como unidad repetida, ya que, para generar la cadena por traslación es necesario elegir el grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Este es pues la unidad repetida:

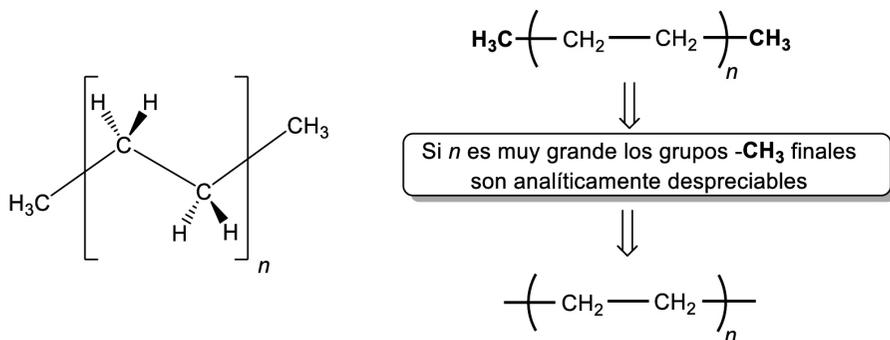


Así, si esa molécula tiene un total de n unidades $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ su fórmula ese escribe:



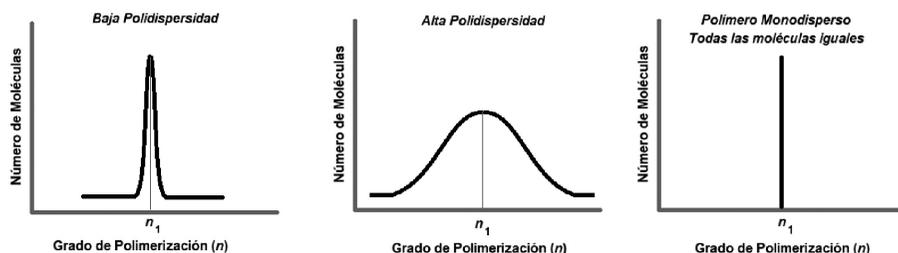
Nótese que la unidad $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ se llama «etileno» y coincide con la fórmula de la sustancia llamada etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Por eso se llama *poli-etileno* (polietileno, PE). Pero es importante comprender que, a pesar del nombre *poli-etileno*, en realidad se trata de un alcano (los enlaces $\text{C}-\text{C}$ son todos sencillos y no dobles). De hecho, el nombre significa el polímero del etileno (se obtiene polimerizando el etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Los polímeros se nombran con la palabra *poli* seguida del nombre del monómero (o de la unidad repetida) entre paréntesis. Los muy utilizados se representan con acrónimos.

Ahora bien, el poli(etileno), PE, es una sustancia real (un sólido blanco capaz de originar filmes transparentes). Por ello, resulta evidente que su fórmula y su estructura molecular no pueden terminar en rayas, sino en átomos (ver asteriscos en figura anterior). Es decir, tiene *grupos terminales*. Estos dependen del modo en que se ha preparado, por ejemplo, pueden ser metilos:



Por eso, analíticamente, el poli(etileno) tiene la fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$. Claramente, si n fuera pequeño, tal simplificación no sería posible. Por ejemplo, el $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_3$, no es poli(etileno), sino el dodecano (un líquido). En cambio el $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_{1000} - \text{CH}_3$, es muy próximo a la fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{1000}$ del PE. Cuando el grado de polimerización es pequeño, pero no demasiado (por ejemplo, n entre 20-100), se habla de oligómeros (oligos = pocos).

Pero hay otra cuestión muy importante. En una muestra macroscópica de polímero (es decir una cantidad que pese varios gramos) hay miles de trillones de moléculas individuales (del orden del Número de Avogadro), y resulta, que no todas son iguales. Cada una tiene su grado de polimerización (n) propio. La muestra es, en realidad una colección de moléculas, algunas muy cortas y otras muy largas, de modo que, si se representa el número de moléculas que tienen un determinado valor de n , puede resultar:

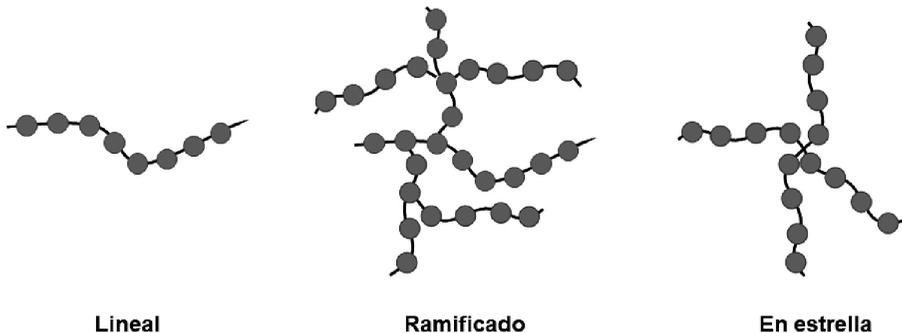


La *polidispersidad* indica el grado de homogeneidad de las longitudes de las cadenas. El extremo de que todas las moléculas sean iguales (el mismo n para todas), que es el polímero monodisperso, solo se presenta en algunas *bio*-macromoléculas, es decir, polímeros naturales, como las proteínas.

Como consecuencia de la polidispersidad, los grados de polimerización (n) que se ponen en la fórmula son los promedios para toda la muestra. Por eso, el peso molecular de un polímero es un *peso molecular medio* (el peso molecular de la unidad repetida multiplicado por el grado de polimerización medio). Sin embargo, también es muy importante la *homogeneidad de los tamaños en la muestra*. El peso molecular medio y el grado de polidispersidad son dos factores

que influyen mucho en las propiedades (y por tanto en las posibles aplicaciones de los polímeros.

Pero, además de los grados de polimerización de las cadenas (n), las moléculas de los polímeros pueden adoptar diferentes formas globales (el aspecto que mostraría la macromolécula si estuviera extendida al máximo posible). Por ejemplo:



En una muestra de polímero en estado sólido las macromoléculas están empaquetadas unidas entre sí por fuerzas intermoleculares (de Van der Waals, enlaces de hidrógeno...), pero, por razones fácilmente comprensibles, especialmente si son muy grandes y muy polidispersos, es imposible que alcancen un ordenamiento perfecto capaz de generar cristales regulares. De hecho, los polímeros sintéticos solo pueden alcanzar un grado de cristalinidad limitado. La formación de cristales está reservada a los polímeros naturales como las proteínas.

Más, aún, en su estado habitual las cadenas y los segmentos lineales que forman las ramas de los ramificados o de los de forma de estrella, pueden adoptar muchas conformaciones determinando la forma y el tamaño global de la macromolécula.

Materiales Poliméricos. Material y materia no representan lo mismo. Todo está hecho de materia, pero los materiales son las sustancias (puras o mezclas) que se utilizan realmente para fabricar los objetos que pueden adquirirse en el mercado. Todos los materiales están hechos de materia, pero no todas las sustancias pueden servir como materiales. Los materiales habituales pueden ser: cerámicas (sustancias rígidas, frágiles y no demasiado densas, generalmente aislantes, como, por ejemplo, los ladrillos); metales (frecuentemente densos, muy brillantes y conductores, como el cobre); y polímeros (normalmente muy flexibles). Nótese la simplificación que resulta al generalizar: hay metales que son líquidos (Hg), o relativamente poco densos (Al), polímeros muy duros (el *Kevlar*® de los chalecos antibalas), etc. Así, un *material polimérico es un material constituido por uno o varios polímeros* (la combinación de sustancias poliméricas con cerámicas o metálicas genera muy diversos tipos de materiales híbridos).

La composición y la estructura de los polímeros componentes de un material polimérico determinan sus *propiedades físicas* (color, densidad, resistencia me-

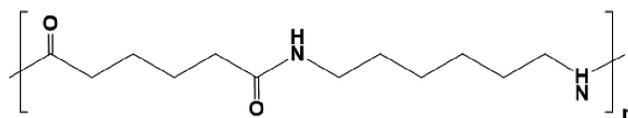
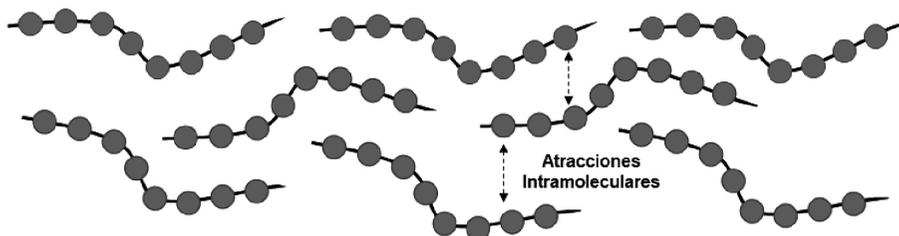
cánica, dureza, elasticidad, conductividad, etc.) y *químicas* (estabilidad térmica, frente al oxígeno, etc.), y ellas sus aplicaciones prácticas. Pero, para conseguir un *material polimérico* con unas prestaciones determinadas, además de *poseer las propiedades necesarias el material debe ser procesable* (es decir convertible en objetos), *estable en las condiciones ambientales* habituales, y *no ser nocivos para los seres humanos*.

Las propiedades químicas dependen de la composición química de las unidades repetidas. El poli(etileno), por ejemplo, que es un alcano (una parafina) es estable en las condiciones ambientales (aire con O₂ y humedad de agua).

Según sus propiedades físicas, los polímeros se clasifican como fibras, termoplásticos elastómeros y resinas termoestables. Aunque profundizar en estos conceptos requiere mayor nivel de conocimiento, es fácil comprender su base de una manera muy intuitiva.

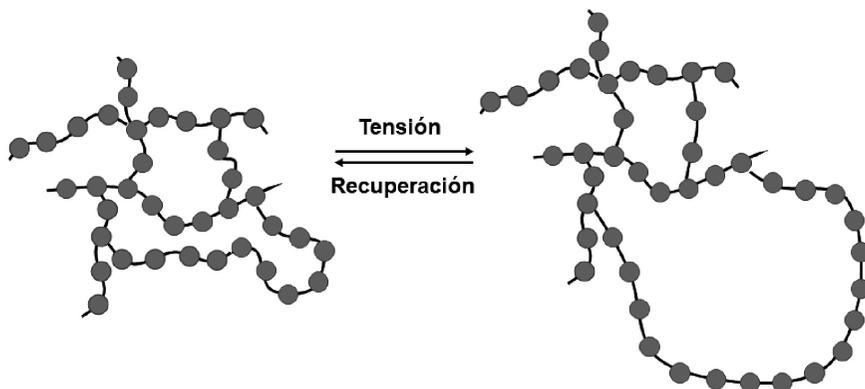
Los polímeros que constan de moléculas independientes, ya sean lineales o ramificadas, son *termoplásticos*. Ello se debe a que son sólidos de bajo punto de fusión por lo que pueden fundir sin descomposición térmica. En consecuencia, son moldeables (si se rellena un molde con su líquido, al enfriarlos, adquieren la forma del molde).

Los polímeros que constan de moléculas lineales pueden formar *fibras*. Ello se debe a que, al optimizar su empaquetamiento lo hacen paralelamente unas a otras maximizando las fuerzas de atracción intermoleculares y, por lo tanto, son muy flexibles y tienen una enorme resistencia a la tracción. Piénsese en un hilo de nylon.

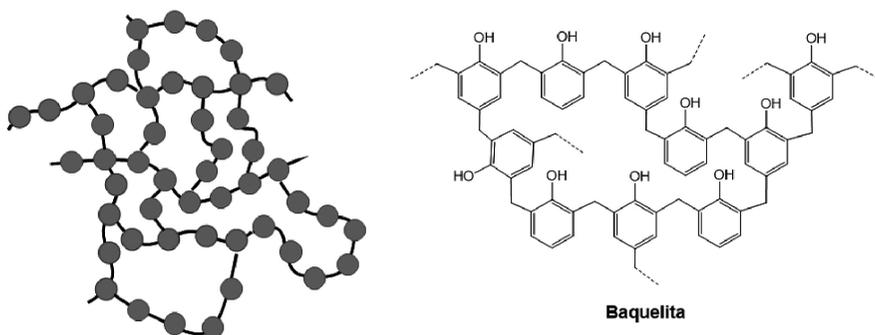


Nylon 6,6

Los *elastómeros* son *polímeros entrecruzados* (es decir, constan de una sola molécula de gran tamaño formada por la unión entrecruzada de cadenas lineales). Por ello, es sencillo comprender que pueden estirarse reversiblemente (cambiando las conformaciones de las cadenas) y recuperar su forma inicial cuando cesa la fuerza de tensión.



Los polímeros entrecruzados con alto grado de entrecruzamiento (muchas conexiones entre las cadenas) forman las *resinas termoestables*. No funden y son difíciles de deformar. Piénsese, por ejemplo, en bolas de billar, hechas de materiales a base de *baquelita*.



Por ello, variando el peso molecular medio y el grado de entrecruzamiento, un mismo polímero, puede servir para diferentes materiales. El poli(etileno), por ejemplo, si es muy cristalino y denso se llama poli(etileno) de alta densidad (en siglas inglesas HDPE) y se emplea para envases para líquidos (botellas). Si es de mayor peso molecular y muy amorfo, es de baja densidad (LDPE) y sirve para las bolsas de plástico ordinarias.

Notas y referencias bibliográficas

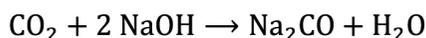
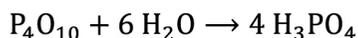
^[1] Para una introducción más completa, que incluye la obtención de polímeros y materiales poliméricos industriales y los polímeros de interés bioquímico, véase: G.A. CARRIEDO; J. M. FERNÁNDEZ-COLINAS. *Química. 2.º Bachillerato LOMCE*. Paraninfo. 2015.

^[2] Véase también, el artículo. G.A. CARRIEDO. Polímeros y Polímeros Inorgánicos. *Anales de la Química (RSEQ)*. 2004, *100*, 12-19.

¿Qué son los óxidos llamados anfóteros?

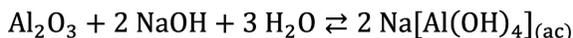
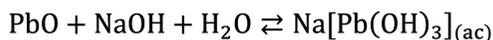
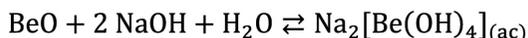
Resumen. El carácter de los enlaces determina la reactividad ácido-base de los óxidos. Los covalentes, moleculares o no-moleculares, tienen carácter ácido, mientras que los iónicos, todos no-moleculares, son básicos. Hay, sin embargo, otro tipo de óxidos, que son capaces de reaccionar tanto con ácidos como con bases, por lo que, al comportarse como bases y como ácidos, se consideran anfóteros.

Los óxidos binarios son combinaciones de los elementos con oxígeno de fórmula E_xO_y , (E es un elemento electronegativo no metálico) o M_xO_y , (M es un elemento poco electronegativo metálico). Pueden ser moleculares, por ejemplo CO_2 , y P_4O_{10} , que son siempre covalentes, o no-moleculares, por ejemplo SiO_2 , Na_2O y BeO , cuyo enlace que varía entre covalente más o menos polar (SiO_2), iónico (Na_2O), o iónico con carácter covalente parcial (BeO). Es precisamente del carácter de los enlaces de lo que depende la reactividad ácido-base de los óxidos. Los covalentes, sean moleculares o no, tienen carácter ácido y reaccionan con agua (salvo que sean muy insolubles) originando ácidos (por eso se consideran anhídridos) y, cuando reaccionan con bases, originan sales. Por ejemplo:

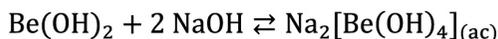


Los iónicos (todos no-moleculares), son básicos (debido al ion O^{2-} que contienen). Su reacción con agua produce hidróxidos ($O^{2-} + H_2O \rightarrow 2 OH^-$) y se neutralizan con ácidos ($O^{2-} + 2 H^+ \rightarrow O_2H$) formando las sales del catión que llevaba el óxido y del anión que llevaba el ácido (por ejemplo: $CaO + 2 HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$). Pero hay un tipo de óxidos, como BeO , ZnO , SnO , PbO , Al_3O_3 y Ga_2O_3 , que *son capaces de reaccionar tanto con ácidos como con bases, por lo que, al comportarse como bases y como ácidos, se consideran anfóteros*.^[1] Sin embargo, es importante comprender el origen real del doble carácter ácido y básico de esos óxidos.

Lo primero que se aprecia al observar sus fórmulas (BeO , ZnO , SnO , PbO , Al_3O_3 y Ga_2O_3) es que *se trata de óxidos iónicos, pero con carácter covalente parcial*. Es decir, no están entre ellos los óxidos esencialmente iónicos como Li_2O , Na_2O , MgO , CaO , BaO , etc. El carácter básico de los óxidos anfóteros se comprende fácilmente ya que, al contener iones óxido O^{2-} (fuertes aceptores de protones) reaccionan con los ácidos protónicos en agua para dar sales ($BeO + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + H_2O$). El carácter básico se mantiene, aunque sea potencialmente, cuando el óxido es tan insoluble que resulta casi inerte frente a los ácidos. Un ejemplo es el Al_3O_3 que ha sido calcinado a $1000^\circ C$. El carácter ácido de los óxidos anfóteros es algo menos simple de describir que su carácter básico. Es cierto que reaccionan con los hidróxidos alcalinos (un tipo de bases muy fuertes) en medio acuoso, pero lo hacen originando hidróxido-complejos solubles en agua. Por ejemplo:

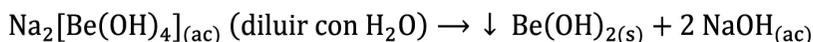


Ahora bien, en realidad estas reacciones pueden considerarse como la suma de dos procesos. En el caso del BeO , por ejemplo:

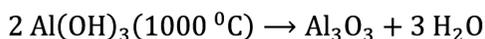
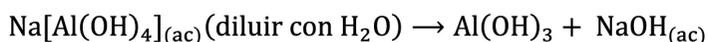
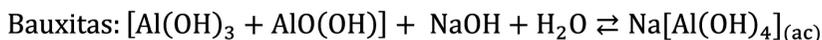


Es decir, el BeO se comporta como una base para dar $Be(OH)_2$ y es *este el que se comporta como ácido* reaccionando con los OH^- . Sin embargo, este último proceso no es una transferencia de protones. En realidad, el $Be(OH)_2$ actúa como un ácido de Lewis, aceptando OH^- para dar hidróxido-complejos y no como un ácido protónico. Por lo tanto, *el carácter ácido del óxido «anfótero», como el BeO , es una combinación del carácter básico normal del ion óxido y de la acidez de Lewis del hidróxido resultante de la protonación del óxido*. De hecho, las

disoluciones de los hidróxido-complejos son inestables y al diluirlas con agua, los equilibrios se revierten precipitando los hidróxidos (no los óxidos de partida):



En el caso del aluminio, estos procesos son la clave de importantes procesos industriales, como el de Bayer para la obtención de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de bauxitas:



El comportamiento anfotérico de los óxidos iónicos con carácter covalente parcial es la clave de que algunos elementos, como el Al, puedan estar en disolución acuosa tanto en medios muy ácidos, como iones $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, como en muy básicos, como iones $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. De hecho, debido a la acidez del primero y a la tendencia a disociarse del segundo, no puede haber Al(III) disuelto en medios acuosos con *pH* cercano a 7. Pero hay otros procesos, que no ocurren en medio acuoso que también revelan el carácter anfótero de los óxidos iónicos con carácter covalente parcial. Se trata de las *reacciones entre óxidos*. Los óxidos covalentes (moleculares o no) reaccionan con los iónicos mediante la transferencia de iones O^{2-} desde el iónico (que actúa como *dador* del O^{2-} , o sea, como base) hasta el covalente (que actúa de *aceptor* del O^{2-} , o sea, como ácido). El resultado es una oxosal (por ejemplo: $\text{SO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4$). Un óxido iónico con carácter covalente parcial, también se comporta como base frente a los óxidos covalentes (siempre ácidos). Por ejemplo, en la reacción $3 \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, el se comporta como *dador* de O^{2-} , o sea, como base. Pero, cuando se enfrentan a óxidos iónicos (siempre básicos), la situación cambia. Veamos la siguiente reacción (formación de un óxido mixto): $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4$. Este óxido mixto (estructura no-molecular de espinela) es iónico, pero el Al^{3+} interacciona algo covalentemente con los iones O^{2-} (en la estructura cristalina se encuentra rodeado de seis de estos iones). De hecho, a este óxido mixto pudiera considerarse (y, de hecho, así se hace), como un *aluminato de calcio*. Es decir, en el proceso ha habido una cesión, si bien solo parcial, de O^{2-} o desde el CaO hasta el Al_2O_3 .^[2] Es decir que el óxido iónico con carácter covalente parcial (Al_2O_3) se ha comportado, frente al iónico (CaO) como aceptor (ácido). El Al_2O_3 , tiene, por lo tanto un carácter anfótero, pero esta vez, a diferencia de lo que ocurre en medios acuosos, su carácter básico se basa en su capacidad de ceder iones O^{2-} y su carácter básico en aceptarlos, aunque sea parcialmente.

Notas y referencias bibliográficas

- ^[1] La palabra anfótero se utiliza normalmente con referencia a las reacciones de transferencia de protones, de modo que son especies dadoras de protones (ácidos) y también aceptadoras de protones (bases). En este sentido, en realidad todas las sustancias son anfóteras. El caso del agua es muy conocido ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) pero también el HNO_3 es un anfótero. Si al HNO_3 concentrado se le añade H_2SO_4 concentrado, se establece el equilibrio $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HSO}_4^-$ (seguido del equilibrio $\text{H}_2\text{NO}_3^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$). Sin embargo, el término anfótero, en su versión más general no se limita solo a las reacciones ácido-base de transferencia de protones (ácidos y bases de Brönsted). En general, ácido es una sustancia aceptadora (positiva o con déficit de densidad electrónica) y una base una sustancia dadora (negativa o con exceso de densidad electrónica).
- ^[2] Nótese que en la estructura no hay iones discretos del tipo $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{2-}$, luego no se trata de una oxosal. De hecho, un óxido mixto puede acercarse o alejarse del extremo de una oxosal según la diferencia entre el carácter covalente parciales de los óxidos reaccionantes. Es, por ejemplo, más próxima a una oxosal el Na_2GeO_3 que el Na_2PbO_3 .

Anexo 1

Curriculum Vitae Gabino A. Carriedo

Gabino A. Carriedo Ule

(Palencia, 12 de diciembre de 1952)

- Licenciatura en Química (1976)
- Doctorado (1980) en la Universidad de Valladolid
- Profesor ayudante. Universidad de Valladolid. Nov.-78-dic.-80
- Profesor agregado Interino. Universidad de Valladolid. En.-81-oct.-81
- Entre 1982 y 1984, Becario del Consejo Británico y Ayudante de Investigación (Universidad de Bristol)
- Becario de Reincorporación. Universidad de Oviedo. Oct-83-mar.-84
- Profesor titular en 1984 (Universidad de Oviedo)
- Catedrático de Universidad en 1989 (Universidad de Oviedo)
- Diversas estancias como asesor científico en la Universidad de Parma (Italia), la Universidad de Chile y la Universidad Andrés Bello (Chile).

Actividad docente

- Clases teóricas y prácticas en todos los cursos de la licenciatura, grado y doctorado.
- Se ha extendido a la Química Inorgánica Fundamental, Química de los elementos representativos y de transición, Química de la Coordinación, Química Organometálica, la Transferencia Electrónica, y los Polímeros Inorgánicos.
- Cursos de divulgación de la Química en el Programa para Mayores de la Universidad de Oviedo (PUMUO), durante 5 años (dos como coordinador).
- Coautor de una Página Web sobre Mecanismos de Reacciones Inorgánicas.

Intencionalidad subyacente

- Sistematizar la enseñanza de la química inorgánica de un modo semejante a la orgánica (influencia del profesor D. Ángel Alberola Figueroa, Univ. Valladolid).
- Evitar el uso erróneo de algunos conceptos claves de la Química en los Institutos de enseñanza secundaria y la universidad.

Artículos de carácter docente

- The use of cyclic voltammetry in the study of the chemistry of metal-carbonyls: an introductory experiment. *Journal of Chemical Education*. 65, 1020, 1988.
- The systematic study of the organotransition metal compounds. *Journal of Chemical Education*. 67, 294, 1990.
- Polímeros y Polímeros Inorgánicos. *Anales de Química*. RSEQ. 100, 12-19, 2004.
- El electrón diferenciador. ¿Para qué sirve?. *Anales de Química*. RSEQ. 115, 241-243, 2019.
- 12 artículos sobre la enseñanza de la química en *Alquímicos*. Entre 2018 y la actualidad.

Libros de carácter docente

- *Introducción a la Química de los Elementos Representativos*. Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 1994.
- *Introducción a la Química Inorgánica*. Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 1995. Quinta edición en 2012.
- *Curso de Iniciación a la Química Organometálica*. Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 1995.
- *La Química Inorgánica en Reacciones*. Editorial Síntesis. Madrid. 2011.
- *Iniciación al Conocimiento de la Química*. E. Síntesis. Madrid 2013.
- *Química Inorgánica. Vol. I. Elementos Representativos*. E. Síntesis. Madrid 2015.
- *Química Inorgánica. Vol. II. Elementos de transición*. E. Síntesis. Madrid 2015.
- *Problemas y cuestiones en Síntesis y reactividad inorgánica*. Síntesis. Madrid 2015.
- *Química. Bachillerato*. Editorial Paraninfo. 2016.
- *Fundamentos de Química Inorgánica Experimental*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo 2017.
- *Cuaderno de Ejercicios de Química de los elementos representativos*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo 2020.
- *Apéndice Fotográfico de Fundamentos de Química Inorgánica Experimental*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo 2021.

Actividad investigadora

Se inició en la Universidad de Valladolid con trabajos (no publicados) sobre «Tiocianatos Dobles de Manganeso» bajo la dirección del profesor Juan Rivas Bernat (tesis de licenciatura, 1976). También llevó a cabo una investigación sobre la «Síntesis Estereoespecífica de Complejos Carbonílicos», bajo la dirección del profesor Víctor Riera González (tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 1980). Posteriormente, realizó trabajos sobre la síntesis racional de clústeres organometálicos bajo la dirección del profesor F. G. A. Stone en la Universidad de Bristol (Inglaterra), entre 1982 y 1984.

Culminó en 2021 con aproximadamente 150 publicaciones, 4 patentes, 21 conferencias invitadas en Universidades extranjeras y españolas, 31 Proyectos de Investigación (18 como IP), responsable en un Proyecto de 4 años con Repsol YPF y director de 10 tesis doctorales.

Su investigación se ha desarrollado en cinco campos:

- Síntesis estereoespecífica de complejos carbonílicos.
- Síntesis de clúster homo y heteronucleares combinando átomos de Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Pt, Cu, Ag y Au.
- Electroquímica de complejos binucleares con ligandos puente.
- Polímeros Inorgánicos y nuevos materiales. Polifosfacenos.
- Síntesis y auto-organización de polifosfacenos de bloques.



Universidad de Oviedo