

XXVI

LA ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS DE N₂, O₂ Y F₂

POR EL DOCTOR ADOLFO T. WILLIAMS

Director interino del Instituto de Física; Profesor interino de Trabajos de investigación
en Física y de Físicoquímica

ABSTRACT

The structure of the molecules of N_2 , O_2 and F_2 . — The hypothesis of Lewis-Langmuir and Niven are discussed. Following the latter, with some alterations when referred to F, we may establish the following conclusions: 1st. Molecules of N_2 , O_2 and F_2 are asymmetric and are formed of a negative ion, similar in configuration to Neon atom, the electrical charge of which is equal to the normal valency of the atom considered, added to a positive ion of similar configuration to that of the atoms of Be, C and O, respectively.

2nd. The similarity with the Neon atom, of the molecules of N_2 , O_2 and F_2 decreases in the order named.

3rd. A consequence of the aforementioned conclusion are the following relations in some properties: a) The absorption of light, visible and ultraviolet, increases from N_2 to F_2 ; b) Potentials of ionization decrease in the same order; c) Chemical affinity null in Ne is great in F.

4th. The asymmetry of molecules is discussed and in accordance with Debye's theory a new model of N_2 and O_2 molecules are proposed, which is somewhat different of the above described. O_2 is a dipole with $+e$ and $-e$ charges and one binuclear electron and N_2 has two binuclear electrons and identical dipole.

LA ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS DE N₂, O₂ Y F₂

I. INTRODUCCIÓN

En esta nota nos proponemos hacer un sucinto examen crítico de algunas consecuencias de la teoría de Lewis-Langmuir y de la más reciente formulada por Niven (¹), en lo que respecta a la estructura de los elementos gaseosos biatómicos. También nos ocuparemos de algunas relaciones existentes entre la estructura molecular y algunas propiedades, sobre todo, los potenciales de ionización, la absorción de la luz y la afinidad química.

El problema de la estructura de las moléculas diatómicas no polares está en determinar la naturaleza de las fuerzas atractivas que mantienen unidos dos átomos idénticos. En unos casos se supone que la ligazón de los átomos se debe a electrones que son comunes a ambos núcleos (*shared electrons* de Lewis, electrones binucleares), vale decir de electrones que están bajo la influencia atractiva de los dos núcleos. En otros casos, en cambio, se admite que los electrones dependen, exclusivamente, de uno u otro de los núcleos atómicos (²).

La ecuación :

$$\sum(e) = \sum(s) - 2D. \quad (1)$$

en la cual $\sum(e)$ es el número de electrones de valencia del átomo considerado (7 para N, 6 para O, etc.), $\sum(s)$ el número de electrones de valencia que no entran en juego en la combinación y D el número de *duplets*, es decir, el número de pares de electrones que están bajo la acción de ambos núcleos, permite calcular D, de acuerdo con la teoría generalizada de la valencia de Langmuir (³).

(¹) C. D. NIVEN, *Phil. Mag.* (7) **3**, página 1319, 1927.

(²) *Bull. of the National Research Council*, **11**, parte 3^a, *Molecular Spectra in Gases*, página 305.

(³) H. S. TAYLOR, *A Treatise on Physical-Chemistry*, **2**, página 1076.

La ecuación (1) da para D los valores 3, 2 y 1 según se trate del N, del O o del F.

Las moléculas del oxígeno y del fluor, según la hipótesis de Lewis-

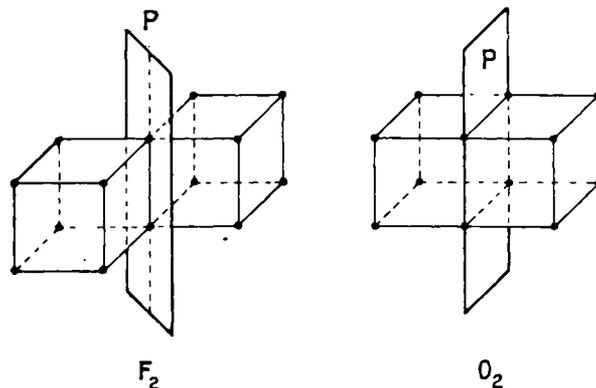


Figura 1

Langmuir, son simétricas como lo muestra la figura 1 donde P es el plano de simetría; la molécula de nitrógeno es también simétrica según puede verse en el conocido modelo de los mismos autores, pero, en cambio,

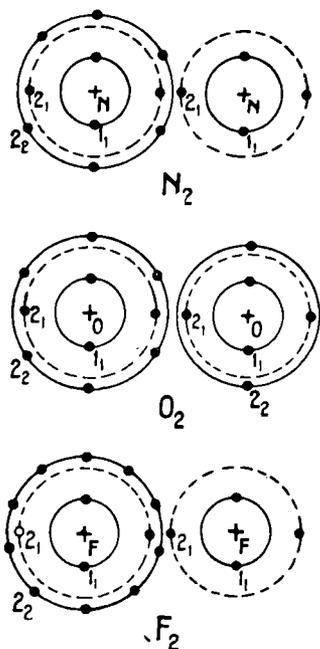


Figura 2



no se cumple la condición establecida por la ecuación (1), puesto que no es posible hacer la ligazón de dos átomos cuando se verifica $D = 3$.

El modelo dinámico, cuando se admite la hipótesis de los electrones binucleares, también da moléculas simétricas.

La teoría de Niven admite la existencia de electrones propios para cada núcleo, y supone que la fuerza de atracción que mantiene unidos los átomos en las moléculas de que nos ocupamos, se debe al proceso siguiente. En el caso del nitrógeno, por ejemplo, cuyo átomo tiene la estructura $(1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^3$, la molécula se forma por el paso de tres electrones (2_2) de un átomo a otro,

lo que da lugar a la formación de un ión negativo con una carga $-3e$ y un ión positivo con una carga $+3e$; se tiene así un dipolo que por la atracción de las cargas eléctricas de signo contrario forma la molécula.

En una palabra, se trata de un proceso análogo al de la formación de las moléculas polares. Los esquemas de la figura 2 muestran la distribución de los electrones y la asimetría de las moléculas según Niven.

2. DISCUSIÓN DE LA TEORÍA DE NIVEN

Nos parece lógico el mecanismo de formación de las moléculas homopolares propuesto por Niven, pero no estamos de acuerdo con la estructura propuesta para la molécula de fluor. Creemos que admitir la existencia de 10 electrones en una órbita 2_s con violación de la ecuación de Stoner :

$$n = 2(2k - 1), \quad (2)$$

a fin de explicar la gran actividad química del fluor, no es aceptable, entre otras razones, porque atribuye al ión fluor una valencia igual a 5. Creemos, pues, más acertado admitir para la estructura de la referida molécula la esquematizada en la figura 3.

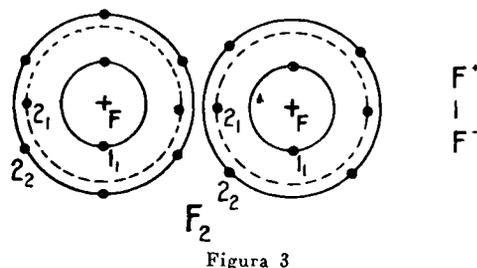


Figura 3

Admitiendo nuestra hipótesis podemos establecer las siguientes

conclusiones sobre la constitución de las moléculas de N_2 , O_2 y F_2 :

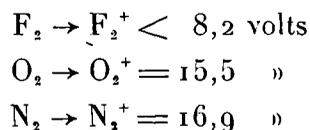
a) Las moléculas en cuestión estarían constituidas por un ión de configuración análoga al Ne con una carga eléctrica negativa igual a la valencia normal del átomo considerado, unido a un ión positivo de estructura análoga a la de los átomos de Be, C y O, respectivamente (¹);

b) La asimetría va disminuyendo de la molécula de N_2 a la de F_2 , ; de ahí que la molécula de nitrógeno se asemeje más al átomo de Ne que la de oxígeno, y ésta más que la de fluor. Esa es la razón, a nuestro juicio, de que las propiedades, tanto físicas como químicas, del nitrógeno se parezcan más a las del neon, y que dicha semejanza se haga muy pequeña para el O y nula para el fluor.

(¹) En la página 405 proponemos otra estructura de acuerdo con la teoría de Debye.

3. CONSIDERACIONES RESPECTO DE ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

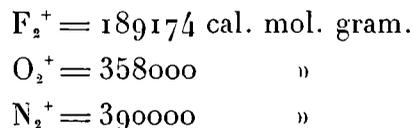
a) Potenciales de ionización de las moléculas. Según los datos que trae Víctor Henri ⁽¹⁾ se tienen los siguientes valores :



que expresados en calorías, dado que :

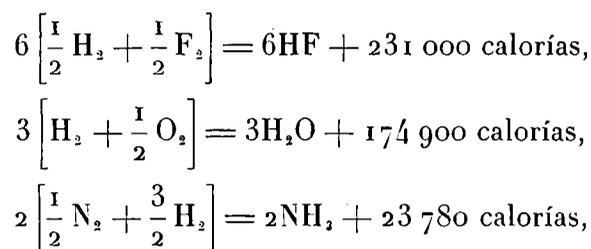
$$1 \text{ volt} = 23070 \text{ cal. mol. gram.}, \quad (3)$$

dan :



lo que está de acuerdo con nuestra hipótesis;

b) La afinidad química. Se tienen las siguientes ecuaciones termoquímicas que dan el calor de combinación con 3H_2 :



que están en el orden previsto;

c) La absorción de la luz está relacionada, como es sabido, con el potencial de ionización ; vale decir que, a medida que éste crece, las bandas de absorción se desplazan hacia el ultravioleta. Por esa razón, la absorción entre 1500 y 7000 U. A., prácticamente nula para el nitrógeno, se hace pronunciada para el oxígeno entre 1500 y 1900 y para el fluor, muy probablemente, se halla situado el máximo alrededor de 3000 U. A. (fig. 4) ⁽²⁾. Podemos, pues, decir que a medida que aumenta la asime-

⁽¹⁾ V. HENRI, *Structure des Molécules*, página 68, Paris, 1925.

⁽²⁾ Como no se conoce el espectro de absorción del F_2 gaseoso, hemos dibujado la curva correspondiente al Cl_2 de acuerdo con los coeficientes de absorción determinados por G. RIBAUD, *An. de Physique* (9), 12, página 182, 1919.

tría molecular, aumenta la transparencia para las radiaciones de 1500 a 7000 U. A.

En apoyo de nuestra hipótesis examinaremos el caso del ozono. Según

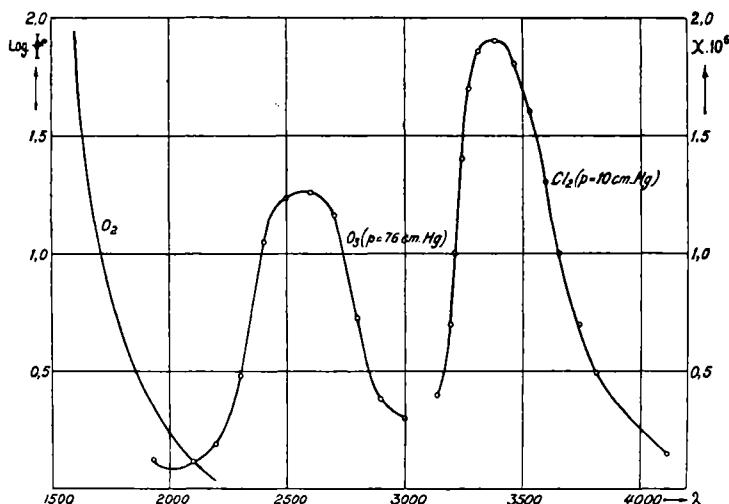


Figura 4

la ecuación (1) la molécula de O_3 sería asimétrica puesto que $D = 3$, es decir que los átomos estarían ligados en la forma: $O = O - O$; en cambio, según Niven, la molécula de ozono sería simétrica como lo indica

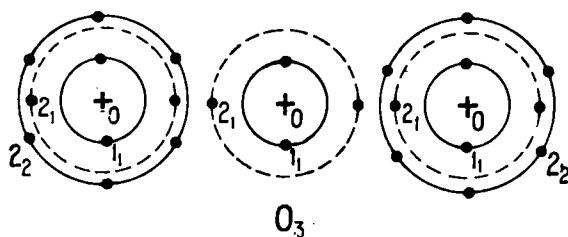


Figura 5

la figura 5, y es bien sabido que el O_3 tiene una banda de absorción característica (véase figura 4).

4. LA ASIMETRÍA MOLECULAR

Considerando a las moléculas como polares se tiene, según Debye :

$$\mu = lE, \quad (4)$$

donde μ es el momento eléctrico del dipolo, l su largo, y E la carga de cada uno de los polos.

Además

$$\mu = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{k a M}{N \delta}}, \quad (5)$$

donde k es la constante de Boltzmann, M la masa molecular, δ la densidad, N el número de Avogadro, y a la constante de la fórmula de van der Waals (1).

Con los valores de a , según Debye (2), y también con los citados por Getman (3), hemos calculado los siguientes valores de μ :

Para el oxígeno :

$$\mu \cdot 10^{19} = 0,8255 \text{ y } 0,8378$$

Para el nitrógeno :

$$\mu \cdot 10^{19} = 0,8509 \text{ y } 0,8222.$$

Si se admite que $E = 3e$ para el N y $2e$ para el O, se tendrá que los largos de los dipolos estarán en la relación

$$\frac{l_o}{l_n} = \frac{3 \times 0,8255}{2 \times 0,8509} = 1,45 \quad \text{y} \quad \frac{l_o}{l_n} = \frac{3 \times 0,8378}{2 \times 0,8222} = 1,52. \quad (6)$$

Es lógico admitir que el diámetro molecular σ y el área S , definidos por las fórmulas de la teoría cinética :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2n\pi l}}} \quad (7)$$

y

$$S = T \left(\frac{\sigma_a^2}{\sigma_v^2} - 1 \right);$$

donde σ_a es el radio aparente y σ_v el radio verdadero a la temperatura T , estarán en la misma relación que el largo de los dipolos. Sin embargo se tiene :

$$\frac{\sigma_o}{\sigma_n} = \frac{2,97}{3,15} = 0,94 \quad \text{y} \quad \frac{S_o}{S_n} = \frac{0,69}{0,78} = 0,88.$$

(1) V. HENRI, obra citada, página 16.

(2) P. DEBYE, *Phys. Zeitschrift*, **21**, página 182, 1920.

(3) F. H. GETMAN, *Outlines of Theoretical Chemistry*, página 60 (4ª edición).

Pero si se admite $E = e$, tanto para el O como para el N, se verifica :

$$\frac{l_o}{l_n} = \frac{0,8378}{0,8222} = 1,01 \quad \text{y} \quad \frac{0,8255}{0,8509} = 0,97,$$

siendo, como se ve, más aproximada la concordancia cuando se admiten los valores de μ calculados con los valores de a dados por Debye.

Estos resultados nos llevan a pensar que, de ser válida la ecuación (5), las moléculas de O y de N serían asimétricas, pero de una asimetría menos marcada que la esquematizada en las figuras 2 y 3. Habría que admitir que la carga de los dipolos es $E = e$ en las moléculas consideradas, y que, además, en la molécula de O existe un electrón binuclear y dos en la de N. La figura 6 muestra la estructura que proponemos para las moléculas de N_2 y O_2 .

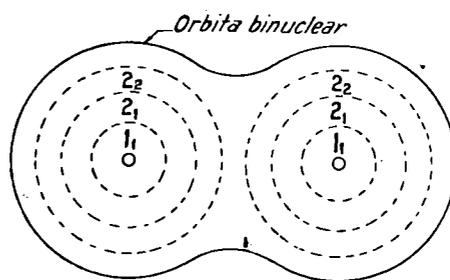


Figura 6

En el caso del O_2 uno de los núcleos estará rodeado por la siguiente distribución de electrones: $(1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^5$ (carga = $-e$), y el otro núcleo por los electrones $(1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^3$ (carga = $+e$); y para el nitrógeno la distribución sería la siguiente: $(1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^4$ (carga = $-e$) y $(1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^2$ (carga = $+e$). En el oxígeno uno de los electrones (2_2) sería binuclear, y en el nitrógeno lo serían dos electrones (2_2) . Tendríamos así que los átomos, en la molécula de oxígeno, estarían ligados por la atracción de las cargas $+e$ y $-e$ y por un electrón binuclear; en el caso del nitrógeno serían dos los electrones binucleares y, en cambio, para el fluor sólo existiría la atracción de las cargas $+e$ y $-e$. De ahí la estabilidad creciente de la molécula al pasar del F al N.

Además Mulliken (1), en sus recientes estudios sobre la estructura de las moléculas, ha propuesto las siguientes configuraciones :

$$N_2 : (1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^6 (3_1)^2 (4_1)^2;$$

$$O_2 : (1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^4 (3_1)^2 (3_2)^4 (4_1)^2;$$

$$F : (1_1)^2 (2_1)^2 (2_2)^5 (3_1)^2 (3_2)^5 (4_1)^2;$$

que son, evidentemente, asimétricas.

(1) R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, **31**, página 705, 1928. (*Abstract. Meeting American Physical Society*, febrero de 1928.)

Finalmente, las experiencias realizadas por Lord Rayleigh, Gans, Ramanatham y otros sobre la difusión de la luz por las moléculas, han demostrado la asimetría de las mismas.

5. CONCLUSIONES

Ya se acepte la teoría de Niven o se apliquen las consecuencias de la hipótesis de Debye, se llega a la conclusión de que las moléculas de los elementos gaseosos biatómicos son asimétricas. Consecuencia también confirmada por el fenómeno de la difusión de la luz, y por las recientes investigaciones de Mulliken.

ADOLFO T. WILLIAMS.

(Entregado a la Comisión de publicaciones el 12 de junio de 1928; impreso en octubre de 1928.)