

# **ESTRUCTURA ATOMICA**

## **UN ENFOQUE QUIMICO**

**DIANA CRUZ-GARRITZ**

**JOSE A. CHAMIZO**

**ANDONI GARRITZ**

*Facultad de Química*

*Universidad Nacional Autónoma de México*



**ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA**

Argentina • Brasil • Chile • Colombia • Ecuador • España  
Estados Unidos • México • Perú • Puerto Rico • Venezuela

© 1986 por **Fondo Educativo Interamericano**  
© 1987 por **ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, S.A.**  
Wilmington, Delaware, E.U.A.

Reservados todos los derechos. Ni todo el libro ni parte de él pueden ser reproducidos, archivados o transmitidos en forma alguna o mediante algún sistema electrónico, mecánico de fotorreproducción, memoria o cualquier otro, sin permiso por escrito del editor.

Reimpresión con correcciones, *noviembre 1991*  
Impreso en E.U.A. *Printed in U.S.A.*

ISBN 0-201-64018-X  
3 4 5 6 7 8 9 10-AL-96 95 94 93 92

*A César*

*«La amistad es lluvia de flores preciosas.»*

# Prefacio

*Difícilmente hay—en la historia de la ciencia— otro periodo en el que tan pocas personas hayan puesto en claro tantas cosas en tan poco tiempo.*

VICTOR F. WEISSKOPF

El impacto que el desarrollo de la mecánica cuántica ha tenido sobre nuestra concepción del mundo es enorme. La química se ha visto notablemente enriquecida con sus aportaciones y es imprescindible incorporarla como una de las bases más importantes de la educación universitaria en ciencias e ingeniería.

Desde el punto de vista químico, y debido al carácter formativo que tiene, es esencial que el estudiante comprenda, desde los primeros años de carrera, los modelos de estructura atómica desarrollados por la mecánica cuántica. Sin embargo, estamos convencidos de que un curso formal de química cuántica es improcedente a este nivel. Esta es la razón por la que este libro presenta el punto medio; uno en donde el raciocinio de conceptos es fundamental—sin exagerar la formalidad matemática— y la atención se centra en aplicaciones químicas de los modelos de estructura atómica.

El texto ha sido diseñado para estudiantes de los primeros años de carreras afines con la química, aunque puede servir como complemento para los de ciencias, ingeniería o medicina. Es conveniente para su lectura conocer un mínimo de mecánica y cálculo elemental, por lo que no recomendamos su uso hasta haberse cubierto estos cursos.

Estamos seguros de que hemos elaborado un libro ameno, que puede ser empleado por los estudiantes sin necesidad de lecturas complementarias. Para lograr este propósito procuramos mantener una guía cronológica, con la que pretendemos, además, mostrar al lector cómo se desarrolla el conocimiento científico. Pensamos que pocas disciplinas ejemplifican, tan bien como ésta, el devenir del método científico, la proposición y desmoronamiento de modelos y su diferencia con la realidad, así como la importante interacción entre teoría y experimentación. En pocas palabras, la naturaleza de la ciencia actual.

Al presentar los hechos dentro de cierto marco cronológico, creemos que el lector encontrará menos árida la exposición. Por este motivo, hemos entremezclado en el estudio los puntos de vista de físicos y químicos, tratando de desembocar en la máxima que dice que el trabajo multidisciplinario siempre reporta mayores beneficios.

Iniciamos la presentación con la química del siglo pasado, acentuando el descubrimiento empírico de la ley periódica. En los capítulos 2 y 3 examinamos la teoría cuántica desde su nacimiento hasta el modelo atómico de Bohr y alguna de sus inmediatas repercusiones; con esto, familiarizamos al lector con la cuantización. Los modelos propuestos surgen y se descartan por otros nuevos al quedar incompletos o aparecer evidencias experimentales que hacen obvia su validez limitada.

Inmediatamente, en los capítulos 4 y 5, desarrollamos el principio de construcción, la teoría química del átomo y sus enlaces, la proposición del espín electrónico y del principio de exclusión y la presentación de los modelos químicos simples que, sin necesidad de emplear la mecánica ondulatoria, aportan elementos para comprender la estructura y reactividad de los compuestos químicos.

Muchos autores prefieren abreviar los hechos ocurridos entre 1913 y 1926. Estos 14 años pasan casi inadvertidos en la mayoría de los textos. Y es que la mecánica cuántica da explicación suficiente sobre aquello que en esa época era todo un rompecabezas. Es nuestra opinión, sin embargo, que pasar por alto este periodo y entrar de lleno a la mecánica cuántica, implica correr dos graves riesgos:

- 1) No justificar ante el lector la necesidad de la mecánica cuántica en vista de lo incompleto de la vieja teoría y su incapacidad para explicar múltiples hechos experimentales.
- 2) Presentar, de entrada, un tema mucho más abstracto y complejo donde, adicionalmente a la cuantización en sí, aparecen conceptos tan difíciles de comprender como la naturaleza ondulatoria de la materia, las relaciones de incertidumbre y la ruptura total con el concepto clásico de movimiento.

Nuestra impresión es que, en este par de capítulos, además de subrayarse la distinción entre modelo y realidad, se hace necesaria y menos abstracta la aparición de la mecánica ondulatoria.

En los capítulos 6 y 7, se entra de lleno en la mecánica cuántica. De ninguna manera hemos pretendido ser formales, pero sí presentar aspectos que generalmente se sobresimplifican u olvidan en textos elementales, y se consideran triviales, en los avanzados. Como tales, podríamos mencionar los conceptos de densidad de probabilidad, relaciones de incertidumbre y la representación gráfica de orbitales atómicos. Además, hemos tratado de orientar al estudiante hacia la diferencia que existe entre ciencia e interpretación filosófica.

Finalmente, en los últimos capítulos presentamos una forma de abordar el estudio de la estructura de átomos polielectrónicos y la manera en que la mecánica cuántica explica, acertadamente, su comportamiento químico periódico, cerrando un ciclo de casi un siglo de historia química. Con estos elementos, el alumno estará preparado para abordar las teorías químico cuánticas del enlace y aplicarlas dentro de sus cursos de química orgánica e inorgánica.

Debido a la inclusión de más material del que acostumbra emplearse en un primer curso sobre el tema, el profesor tiene la opción de escoger los puntos que va a tratar y aquellos que sirven de lectura complementaria.

Hemos intercalado ejemplos y problemas a lo largo del texto. En la mayoría de estos últimos anotamos la respuesta, de tal forma que el estudiante pueda evaluar su aprendizaje. Algunos de los problemas requieren de cierta investigación bibliográfica, habilidad en la que también debe prepararse al alumno. Por ello, se incluye la bibliografía correspondiente al final de cada capítulo, donde deberán buscarse respuestas a ciertas interrogantes.

En general, los problemas propuestos al final de cada capítulo tienen un grado de dificultad mayor que el de los intercalados. Muchos de ellos son francamente difíciles, de manera que nadie se desanime por no poder abordarlos. De hecho, esos problemas están dirigidos al profesor; el estudiante puede ignorar su existencia y dedicarse sólo a resolver aquellos que se encuentran en el cuerpo del capítulo. Los ejemplos se resuelven en detalle y, en algunos casos, se analizan desarrollos teóricos que son retomados al continuar el texto. Podría criticarse la «lentitud» con la que se presentan las soluciones, pero hemos preferido extendernos lo necesario para no sacrificar un ápice de comprensión.

Hemos respetado el uso de las unidades recomendadas por el Sistema Internacional. Sin embargo, en vista de que se atraviesa por un periodo de transición, con frecuencia empleamos algunas otras unidades de uso común, de cuya existencia debe estar enterado el estudiante, aunque no se le recomiende utilizarlas (unidades atómicas, por ejemplo). A lo largo del libro recurrimos a cuadros y letras cursivas para resaltar lo más importante. Mucha atención a esos pasajes.

Gran parte de la estructura final del texto se la debemos a los comentarios de unos 200 estudiantes con los que probamos la versión preliminar de esta obra. Queremos agradecer, también, a los profesores que leyeron y comentaron partes de nuestro manuscrito, así como a Jorge Arango por su colaboración en el capítulo 8.

*México, D. F.*

D. C.-G.  
J. A. Ch.  
A. G.

# Índice general

1

<b>Prefacio</b> .....	vii
<b>La química en el siglo XIX</b> .....	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	2
1.2 Breve reseña histórica de la química en el siglo XIX .....	2
1.2.1 La teoría atómica de Dalton .....	3
1.2.2 Las ideas electroquímicas del enlace .....	8
1.2.3 La teoría de los tipos .....	12
1.2.4 Valencia y estructura molecular .....	14
1.3 La tabla periódica .....	21
1.3.1 Los pesos atómicos de los elementos .....	23
1.3.2 Las primeras clasificaciones de los elementos .....	31
1.3.3 La ley periódica .....	32
1.4 Resumen .....	38
Problemas .....	38
Bibliografía .....	43

2

<b>Nacimiento de la teoría cuántica.</b>	
<b>Fines del siglo XIX y principios del XX</b> .....	<b>45</b>
2.1 Introducción .....	46
2.2 El Sistema Internacional de Unidades (SI) .....	47
2.3 Algo sobre campos eléctricos y magnéticos .....	54
2.3.1 Fuerza coulombiana .....	54
2.3.2 Campo eléctrico .....	56
2.3.3 Potencial eléctrico .....	63
2.3.4 Campo magnético .....	69
2.4 El electrón .....	73
2.4.1 El descubrimiento del electrón .....	73
2.4.2 Determinación de la carga del electrón .....	79
2.5 La radiación electromagnética como movimiento ondulatorio ...	81
2.5.1 ¿Qué es una onda electromagnética? .....	81
2.5.2 Espectro electromagnético .....	88
2.6 Transferencia de energía a través de la radiación .....	90
2.7 Solución para el problema de la radiación del cuerpo negro .....	96
2.8 Nacimiento de la teoría cuántica .....	101

2.9	Einstein y el efecto fotoeléctrico. Cuantización de la radiación electromagnética .....	106
2.9.1	El efecto fotoeléctrico. Interpretaciones clásica y cuántica ..	107
2.9.2	Un poco de historia: Del efecto fotoeléctrico a los fotones.....	113
2.9.3	Rayos X .....	116
2.9.4	El efecto Compton.....	119
2.9.5	La naturaleza dual de la luz .....	120
2.10	Descubrimiento del núcleo atómico .....	121
2.10.1	Radiactividad .....	122
2.10.2	El modelo atómico Kelvin-Thomson .....	123
2.10.3	Experimentos de Geiger y Marsden. El modelo atómico de Rutherford .....	126
2.11	Resumen .....	132
	Problemas.....	132
	Bibliografía .....	140

### 3

	<b>Espetros atómicos, el modelo de Bohr y vieja teoría cuántica.....</b>	<b>143</b>
3.0	Introducción.....	144
3.1	Espectro de los elementos .....	144
3.1.1	Espectro de emisión .....	145
3.1.2	Espectro de absorción .....	147
3.1.3	La fórmula de Balmer .....	148
3.1.4	Otras series del hidrógeno .....	149
3.2	El modelo atómico planetario .....	151
3.3	El modelo atómico de Bohr .....	156
3.3.1	El tratamiento de Bohr .....	157
3.3.2	Los postulados del modelo atómico de Bohr .....	165
3.4	Las órbitas elípticas de Sommerfeld .....	175
3.4.1	Reglas de cuantización. Nuevos números cuánticos .....	176
3.4.2	La cuantización del espacio. El momento angular del modelo de Bohr-Sommerfeld .....	182
3.5	Algunas consecuencias del modelo de Bohr-Sommerfeld.....	186
3.5.1	Excitación de átomos por colisiones .....	186
3.5.2	Estructura fina del espectro de hidrógeno .....	191
3.5.3	La ley de Moseley .....	193
3.6	Resumen .....	199
	Problemas.....	199
	Bibliografía .....	202

### 4

	<b>Modelos químicos del átomo y sus enlaces. El modelo de Bohr y la tabla periódica .....</b>	<b>205</b>
4.0	Introducción.....	206
4.1	El modelo inicial de Bohr para átomos con más de un electrón ....	207



4.2	Los primeros modelos químicos del átomo .....	210
4.2.1	Antecedentes .....	210
4.2.2	Ideas de Kossel del enlace iónico .....	212
4.2.3	Modelo de Lewis sobre el átomo y la formación de moléculas .....	215
4.2.4	La contribución de Langmuir .....	220
4.3	El principio de construcción progresiva .....	231
4.3.1	Los espectros de los metales alcalinos .....	232
4.3.2	El principio de construcción de Bohr .....	237
4.4	La escala de electronegatividad de Pauling .....	244
4.4.1	Momento dipolar y carácter iónico .....	244
4.4.2	Polarizabilidad .....	248
4.4.3	Calores de disociación y electronegatividad .....	251
4.5	Modelos simples para los enlaces químicos .....	258
4.5.1	El enlace covalente vía estructuras de Lewis .....	259
4.5.2	El modelo de resonancia .....	264
4.5.3	Estructura de los cristales iónicos .....	275
4.5.4	El ciclo de Born-Haber .....	287
4.5.5	Enlaces iónicos con carácter parcialmente covalente. Reglas de Fajans .....	290
4.6	Resumen .....	295
	Problemas .....	295
	Bibliografía .....	302

**5**

**Descubrimiento del espín electrónico y complementación del modelo de Lewis-Langmuir .....** **305**

5.0	Introducción .....	306
5.1	El espín electrónico y el principio de exclusión .....	306
5.1.1	Multipletos en los espectros atómicos .....	306
5.1.2	El efecto Zeeman .....	309
5.1.3	El espín electrónico .....	319
5.2	Estructura molecular. Modelos que involucran al espín electrónico ..	325
5.2.1	Modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV) .....	326
5.2.2	Geometría molecular y momento dipolar .....	340
5.2.3	Modelo del doble cuarteto de Linnett .....	343
5.3	Resumen .....	352
	Problemas .....	353
	Bibliografía .....	356

**6**

**Mecánica cuántica moderna .....** **359**

6.0	Introducción .....	360
6.1	Nuestra concepción dual sobre la naturaleza de la materia .....	360
6.1.1	La hipótesis de De Broglie. Ondas piloto .....	361
6.1.2	Evidencias experimentales del comportamiento ondulatorio de la materia. Difracción de electrones .....	366

6.2	La ecuación del movimiento ondulatorio. Ondas estacionarias . . . .	370
6.3	La ecuación de Schroedinger. Nacimiento de la teoría cuántica moderna . . . . .	377
6.3.1	La ecuación unidimensional independiente del tiempo de Schroedinger . . . . .	378
6.3.2	Operadores en mecánica cuántica. Problemas de valor propio. . . . .	382
6.3.3	Extensión a más dimensiones y a más de una partícula . . . . .	389
6.3.4	La mecánica cuántica como un modelo . . . . .	390
6.4	Interpretación estadística del cuadrado de la función de onda . . . . .	393
6.4.1	Probabilidad y densidad de probabilidad . . . . .	394
6.4.2	Otros conceptos estadísticos en mecánica cuántica . . . . .	406
6.5	Las relaciones de incertidumbre y sus implicaciones . . . . .	409
6.5.1	Las relaciones de Heisenberg . . . . .	410
6.5.2	Interpretación de las relaciones de incertidumbre . . . . .	415
6.5.3	Experimento de la rendija doble . . . . .	421
6.6	Resolución de la ecuación de Schroedinger en sistemas simples . . . . .	425
6.6.1	Partícula libre unidimensional . . . . .	425
6.6.2	Partícula en una caja de potencial unidimensional . . . . .	428
6.6.3	Partícula en una caja de potencial tridimensional . . . . .	447
6.6.4	Un modelo simple para los electrones en los metales . . . . .	451
6.6.5	Partícula en un círculo de potencial . . . . .	455
6.7	Resumen . . . . .	461
	Problemas . . . . .	462
	Bibliografía . . . . .	467

# 7

<b>El átomo de hidrógeno . . . . .</b>	<b>471</b>	
7.0	Introducción . . . . .	472
7.1	Las funciones de onda del hidrógeno . . . . .	472
7.1.1	Coordenadas esféricas polares . . . . .	473
7.1.2	Procedimiento de solución. Aparición de tres números cuánticos . . . . .	478
7.1.3	La energía electrónica en el átomo de hidrógeno . . . . .	484
7.1.4	Unidades atómicas . . . . .	488
7.2	Análisis de la parte radial de la función de onda . . . . .	489
7.2.1	Función 1s. Densidad de probabilidad . . . . .	490
7.2.2	La función radial . . . . .	494
7.2.3	Función de distribución radial . . . . .	498
7.2.4	Función de probabilidad radial acumulativa . . . . .	503
7.2.5	Valor esperado de la distancia al núcleo y de la energía potencial. Teorema virial en mecánica cuántica . . . . .	508
7.3	Análisis de la parte angular de la función de onda . . . . .	511
7.3.1	Graficación en coordenadas polares planas . . . . .	511
7.3.2	Graficación en coordenadas esféricas polares . . . . .	513
7.3.3	Armónicos esféricos reales . . . . .	518

7.3.4	Gráficas de los armónicos esféricos reales en coordenadas esféricas polares .....	521
7.4	Diagramas de contorno de densidad de probabilidad electrónica ..	531
7.4.1	Curvas de nivel de densidad de probabilidad .....	533
7.4.2	Contornos de probabilidad acumulativa .....	537
7.5	El momento angular en mecánica cuántica .....	543
7.5.1	El momento angular orbital .....	544
7.5.2	El momento angular del espín .....	551
7.5.3	Acoplamiento espín-orbital y momento angular total del electrón .....	554
7.5.4	El efecto anormal de Zeeman .....	559
7.5.5	Aproximaciones sucesivas a la realidad .....	567
7.6	Resumen .....	570
	Problemas .....	571
	Bibliografía .....	575



**Átomos polieletrónicos .....** **579**

8.0	Introducción .....	580
8.1	El principio de antisimetría .....	580
8.1.1	Funciones de onda simétricas y antisimétricas .....	581
8.1.2	Los operadores y las funciones del espín para un sistema de dos electrones .....	584
8.2	El átomo del helio .....	588
8.2.1	El hamiltoniano .....	588
8.2.2	Aproximación de electrones independientes. El estado basal. Determinantes de Slater .....	590
8.2.3	Apantallamiento y carga nuclear efectiva .....	594
8.2.4	Potenciales efectivos. El método de campo autoconsistente ..	597
8.2.5	Estados excitados .....	598
8.2.6	El momento angular orbital total .....	600
8.2.7	El desdoblamiento de singuletes y tripletes .....	602
8.2.8	Las energías orbitales $2s$ y $2p$ . Otra ruptura de la degeneración.	604
8.2.9	El espectro del helio .....	611
8.3	Átomos con más de dos electrones .....	615
8.3.1	El principio de exclusión y las funciones de onda para átomos polieletrónicos .....	615
8.3.2	Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders.	620
8.3.3	De vuelta al principio de construcción .....	637
8.3.4	La energía total electrónica .....	641
8.3.5	Las funciones orbitales y la densidad electrónica .....	655
8.3.6	Los metales de transición .....	657
8.3.7	La energía de correlación .....	667
8.4	Resumen .....	668
	Problemas .....	669
	Bibliografía .....	673



<b>El comportamiento periódico de los elementos</b> .....	<b>675</b>
9.0 Introducción .....	676
9.1 Propiedades electrónicas .....	676
9.1.1 Energía de ionización .....	677
9.1.2 Afinidad electrónica .....	692
9.2 El tamaño de los átomos .....	703
9.2.1 Técnicas experimentales para la determinación de distancias internucleares .....	705
9.2.2 Radio iónico .....	712
9.2.3 Algunas consecuencias de los tamaños iónicos .....	721
9.2.4 Radio covalente .....	725
9.2.5 Radio metálico .....	728
9.2.6 Radio de Van der Waals .....	733
9.2.7 Radio atómico .....	736
9.2.8 Recapitulación y tabla de radios atómicos .....	744
9.3 Electronegatividad .....	745
9.3.1 Métodos basados en propiedades electrónicas .....	746
9.3.2 Métodos basados en el tamaño atómico .....	759
9.3.3 Escalas de electronegatividad .....	764
9.4 Periodicidad .....	768
9.4.1 Contracciones. Periodicidad secundaria .....	769
9.4.2 Algo más sobre periodicidad .....	775
9.4.3 Extensión de la tabla periódica .....	786
9.5 Resumen .....	793
Problemas .....	793
Bibliografía .....	801
<b>Apéndice: Constantes físicas</b> .....	<b>807</b>
<b>Tabla cronológica</b> .....	<b>808</b>
<b>Tabla de elementos periódicos</b> .....	<b>810</b>

## 1

# La química en el siglo XIX

*Así como de los viejos campos ve el hombre  
—año tras año— venir el trigo, del mismo modo,  
de los viejos libros viene toda esta nueva  
ciencia para que el hombre aprenda.*

CHAUCER

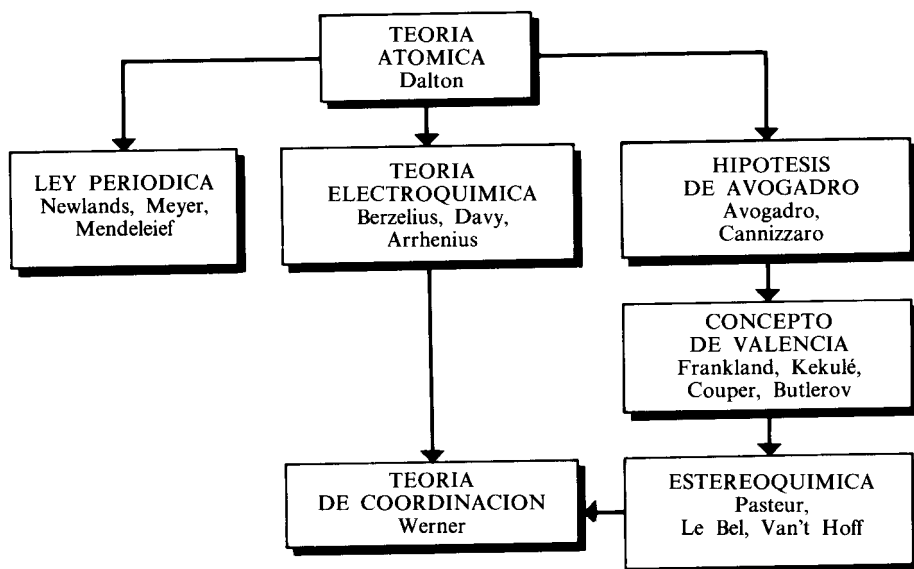


Figura 1.1

## 1.1 INTRODUCCION

Aunque podría pensarse, por el título de este libro, que el punto de partida lógico del texto es el advenimiento de la teoría cuántica, no es posible negar la gran influencia e importancia que tuvieron los desarrollos experimentales y teóricos llevados a cabo durante el siglo pasado sobre la teoría moderna de la estructura de átomos y moléculas.

**El gran éxito de la teoría cuántica —aplicada al estudio de sistemas de interés químico— ha consistido en reproducir y entender, de una manera fundamental, múltiples hechos que ya eran conocidos previamente.**

Por consiguiente, pensamos que presentar escuetamente la teoría cuántica moderna y sus aplicaciones en la química, no tiene sentido ni justificación, si no se le rodea de los antecedentes que hacen patente la importancia de sus resultados a través de las interrogantes que logra responder. A esto se debe la presencia de este primer capítulo.

Hemos incluido aquí dos secciones. La primera relata cómo, a partir de la teoría atómica de Dalton, se fue levantando, durante el siglo pasado, el edificio de la química y la forma en que fueron cambiando las ideas existentes sobre la naturaleza del enlace químico, la valencia y la estructura molecular, temas que se tratarán en los siguientes capítulos a la luz de nuevas teorías y evidencias que se presentaron en el presente siglo.

En la segunda sección describimos la manera en que fueron halladas las correlaciones periódicas entre las propiedades de los elementos y sus compuestos. La ley periódica, además de demostrar la ausencia de varios elementos no descubiertos aún, fue trascendental para construir los primeros modelos cuánticos del átomo, lo cual se estudia en el capítulo 3, así como para validar los resultados de la mecánica cuántica, según se examina en los capítulos 6 a 9.

## 1.2 BREVE RESEÑA HISTORICA DE LA QUIMICA EN EL SIGLO XIX

En el siglo XIX tienen lugar los famosos debates de atomistas contra antiatomistas, de los cuales saldrían victoriosos los primeros. La mayoría de los historiadores y filósofos de la ciencia estarían hoy de acuerdo con el impacto que dichos debates tuvieron en la evolución progresiva de nuestro conocimiento y sistematización de la naturaleza.

En esta sección empezamos por presentar la teoría atómica de Dalton y las repercusiones que tuvo en el entendimiento sistemático de las reacciones químicas, lo que fue empleado, a su vez, como argumento en favor de la misma teoría atómica. En general, en el siglo pasado los átomos eran considerados por los físicos como partículas inelásticas o puntos inerciales. Por su parte, los

químicos se adhirieron a la hipótesis de Dalton que los postulaba como componentes esenciales de los elementos. Muchos científicos destacados consideraban que la hipótesis atómica era una hipótesis indiferente, es decir, no verificable. Se pensaba que el término «átomo» era un concepto útil que representaba, idealmente, a una unidad de reacción química, pero se negaba su existencia como verdadera partícula material.

Fue necesario que transcurriera todo un siglo para que la hipótesis atómica fuese totalmente aceptada, lo cual ocurrió, parece ser, en la Conferencia Solvay, de 1911.

**Para ese entonces, la teoría atómica unificaba adecuadamente una gran diversidad de fenómenos: las leyes estequiométricas, las reacciones de sustitución, la valencia química y la estereoquímica; la difusión, la ley de Raoult, la teoría iónica de Arrhenius y la presión osmótica; la teoría cinética de los gases, el movimiento browniano y las microfluctuaciones; la teoría cuántica y la radiación del cuerpo negro; los rayos catódicos, los rayos X, la ionización de los gases y los rayos positivos; la radiactividad y, por supuesto, la interpretación probabilística de la segunda ley de la termodinámica.**

En esta sección nos abocaremos a describir los primeros fenómenos descritos anteriormente; muchos más serán tratados a lo largo del texto.

### 1.2.1 La teoría atómica de Dalton

Los conceptos de átomo y molécula introducidos por John Dalton (1766-1844) en 1808 y Amadeo Avogadro (1776-1856) en 1811, marcan los inicios del desarrollo de la química en el siglo XIX. En esta época, el pensamiento científico estaba dominado por las ideas de Isaac Newton, y en la química brillaba el nombre de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1789), quien, después de realizar minuciosos experimentos sobre combustión y fermentación, señaló:

*«...nada se crea en las operaciones del arte o de la naturaleza, y puede admitirse como axioma que en toda operación existe la misma cantidad de materia antes y después de la operación.»*

Este descubrimiento dio lugar a la *ley de la conservación de la materia*<sup>1</sup>, piedra angular sobre la que descansa el desarrollo ulterior de la química.

Además del enunciado de Lavoisier, Dalton conocía los trabajos que sobre los gases habían desarrollado Joseph Priestley (1733-1804) y Henry Cavendish (1731-1810), así como las primeras ideas sobre la combinación química, las

<sup>1</sup> El nombre de Lavoisier se debe asociar, también, con la publicación de la primera revista de química —la cual perdura hasta nuestros días—, *Annales de Chimie*, impresa por vez primera en abril de 1789. En ella se encuentran muchos trabajos importantes reportados a lo largo del desarrollo de esta ciencia.



JOHN DALTON (1766-1844),  
(Cortesía de Photo Science Museum,  
Londres.)

cuales fueron expuestas por Joseph L. Proust (1754-1826) y Jeremias B. Richter (1762-1807).

Dalton<sup>2</sup>, quien en ese entonces era profesor particular de matemáticas y filosofía en Manchester, estaba interesado en la meteorología y la composición de la atmósfera, e intentaba explicar las diferencias de solubilidad de varios gases en el agua, lo que lo lleva a postular su *teoría atómica*, la cual aplicó por vez primera para tratar de resolver dicho problema. Las ideas básicas de su teoría aparecieron en dos trabajos, en 1808 y en 1810, y pueden resumirse como sigue:





















- a) La materia se compone de partículas, muy pequeñas para ser vistas, llamadas átomos.
- b) Los átomos de un elemento son idénticos en todas sus propiedades, incluyendo el peso.
- c) Diferentes elementos están hechos a partir de diferentes átomos.
- d) Los compuestos químicos se forman de la combinación de átomos de dos o más elementos, en un *átomo compuesto*<sup>3</sup>.
- e) Los átomos son indivisibles y conservan sus características durante las reacciones químicas.
- f) En cualquier reacción química, los átomos se combinan en proporciones numéricas simples. Por ejemplo, un átomo de A se combina con un átomo de B, dos átomos de A con tres de B, y así sucesivamente.

<sup>2</sup> Dalton padecía el defecto genético de confundir el color rojo con el verde, que descubrió en sí mismo, y vino a conocerse posteriormente como *daltonismo*.

<sup>3</sup> Lo que actualmente nosotros llamamos *moléculas*.



**Ejemplo 1.1** Dalton empleó diferentes símbolos para representar los átomos de los elementos. Por ejemplo, tenemos:

ELEMENTS			
	Hydrogen. $\frac{1}{1}$		Strontian $\frac{86}{46}$
	Azote $\frac{5}{5}$		Barytes $\frac{68}{68}$
	Carbon $\frac{5}{5}$		Iron $\frac{56}{56}$
	Oxygen $\frac{7}{7}$		Zinc $\frac{56}{56}$
	Phosphorus $\frac{9}{9}$		Copper $\frac{56}{56}$
	Sulphur $\frac{13}{13}$		Lead $\frac{90}{90}$
	Magnesia $\frac{20}{20}$		Silver $\frac{190}{190}$
	Lime $\frac{24}{24}$		Gold $\frac{190}{190}$
	Soda $\frac{28}{28}$		Platina $\frac{190}{190}$
	Potash $\frac{42}{42}$		Mercury $\frac{167}{167}$

*(British Crown Copyright, Science Museum, Londres.)*

¿Cuáles fueron las representaciones de Dalton para el agua, amoníaco y monóxido de carbono?

**Solución** Dalton pensaba en las siguientes representaciones para las moléculas mencionadas:



El hecho de tener un átomo de hidrógeno en el agua y el amoníaco correspondía a la idea, expresada anteriormente, de que los átomos debían combinarse en la relación más simple que fuera posible.

**PROBLEMA 1.1** ¿Qué evidencia experimental puede demostrar lo incorrecto de la formulación de Dalton para el agua?

**PROBLEMA 1.2** A partir de sus conocimientos sobre estructura atómica, identifique algunos de los conceptos equivocados en la teoría de Dalton.

No obstante que la teoría de Dalton era errónea en varios aspectos, ofreció a los científicos de su época cierto número de conceptos nuevos e importantes,

de manera que gran parte del progreso de la química en el siglo XIX se debió a la expansión de sus ideas. Por supuesto, la aceptación del modelo de Dalton en cuanto a la existencia de los átomos no fue inmediata. Por el contrario, muchos científicos se resistieron a la idea de aceptar la existencia de dichas partículas y, a lo largo de muchos años, habrían de sucederse multitud de debates a este respecto.

En 1808, Joseph L. Gay-Lussac (1778-1850) estableció por segunda vez el hecho (previamente observado por Cavendish) de que el hidrógeno y el oxígeno formaban agua en la *relación volumétrica 2:1*. Después de estudiar con todo detalle relaciones similares para otros gases, Gay Lussac concluyó:

*«Me parece que los gases se combinan siempre en la relación más simple cuando interactúan entre sí, siendo éstas las relaciones de 1:1, 1:2 y 1:3.»*

Como ejemplos del descubrimiento de Gay-Lussac tenemos:

1 volumen de nitrógeno + 3 volúmenes de hidrógeno = 2 volúmenes de amoníaco

2 volúmenes de hidrógeno + 1 volumen de oxígeno = 2 volúmenes de agua

1 volumen de nitrógeno + 1 volumen de oxígeno = 1 volumen de monóxido de nitrógeno

1 volumen de hidrógeno + 1 volumen de cloro = 2 volúmenes de cloruro de hidrógeno

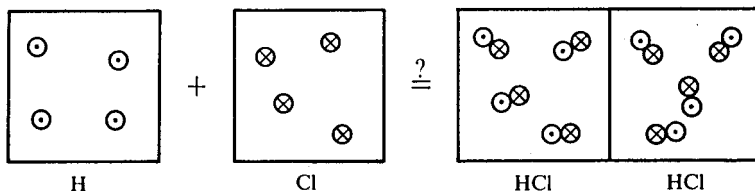
Estos resultados experimentales jamás fueron aceptados por Dalton, quien argumentó que existían errores en las mediciones de Gay-Lussac, pues al repetir él mismo los experimentos, encontró que:

*«...los gases no se unen en medidas iguales o exactas en ningún caso; cuando parecen hacerlo es debido a la inexactitud de nuestros experimentos.»*

Como hoy sabemos, el que estaba equivocado era Dalton, precisamente por sus propios errores experimentales.

**Ejemplo 1.2** ¿De qué manera la *ley de los volúmenes de combinación* enunciada por Gay-Lussac se opone a la teoría de Dalton?

*Solución* Pensemos en la formación del cloruro de hidrógeno. Según Gay-Lussac, al añadir un volumen de cloro<sup>4</sup> a uno de hidrógeno se obtienen dos volúmenes de cloruro de hidrógeno. Si representamos con un cuadrado un volumen de gas, tenemos que:



<sup>4</sup> La representación que damos para el cloro es arbitraria. De hecho, Dalton nunca asignó un símbolo a este elemento.



AMADEO AVOGADRO (1776-1856)

Es fácil observar que si Gay-Lussac está en lo correcto, entonces las ideas de Dalton violan el principio de conservación de la materia, pues del lado izquierdo se parte de cuatro átomos de hidrógeno y cuatro de cloro y se obtiene el doble en el lado derecho, al formarse los dos volúmenes de «átomos compuestos» de cloruro de hidrógeno. Es decir, Dalton prediría la formación de un solo volumen de HCl y no dos. ¿Dónde está el error?<sup>5</sup>.

El químico italiano Amadeo Avogadro (1776-1856) resuelve la dificultad que aparece en el ejemplo 2. Avogadro establece la distinción entre lo que llamó *moléculas integrales*, nuestras actuales moléculas (los *átomos compuestos* de Dalton) y *moléculas elementales*, nuestros átomos.

Avogadro supuso que los átomos de un gas podían combinarse entre sí, formando moléculas de dos o más átomos del mismo elemento.

Al reaccionar con otro gas, estas moléculas integrales podrían separarse nuevamente en átomos, formando posteriormente nuevas moléculas integrales compuestas de átomos de diferentes elementos. Según el mismo Avogadro:

*«... la molécula de agua estaría formada por media molécula de oxígeno y por una o, lo que es lo mismo, por dos medias moléculas de hidrógeno.»*

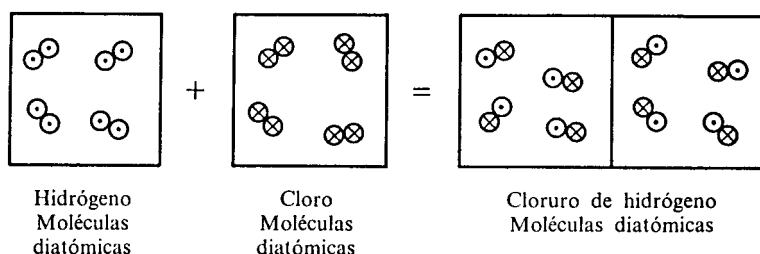
La segunda aportación importante de este científico es la llamada *hipótesis de Avogadro*, según la cual, volúmenes iguales de diferentes gases deben contener el mismo número de moléculas.

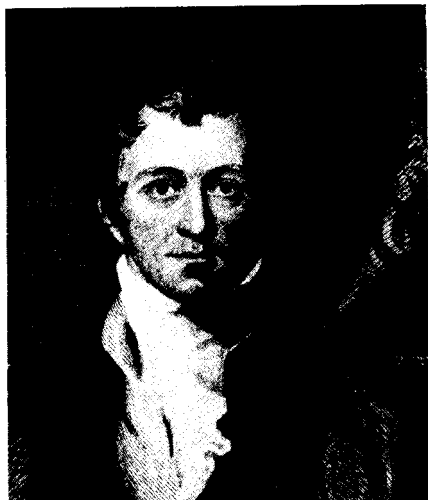
<sup>5</sup> Años después se planteó que hidrógeno y cloro forman moléculas diatómicas.

Como puede observarse, en el ejemplo 2 hemos empleado anticipadamente esta consideración.

**Ejemplo 1.3** Empleando la hipótesis de Avogadro y los conceptos de molécula integral y molécula elemental, explique las observaciones experimentales de Gay-Lussac.

*Solución* Tomando el ejemplo del cloruro de hidrógeno y suponiendo que una *molécula integral* de hidrógeno y una de cloro están formadas por dos *moléculas elementales*, obtenemos el diagrama:





SIR HUMPHRY DAVY (1778-1829).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de Burndy Library, Norwalk,  
 Conn.)



JANS JACOB BERZELIUS (1779-1848).  
 (Edgar Fahs Smith Collection, University  
 of Pennsylvania.)

Berzelius, desde 1802, descubrió que las sales alcalinas se descomponían en ácidos y bases<sup>6</sup> durante la electrólisis. Este hallazgo fue, para él, fundamento de su teoría electroquímica, de 1819, y de su *sistema dualístico* (materia-electricidad). Según Berzelius, la electricidad era el *primun movens* de todos los procesos químicos.

**Los átomos de los diversos elementos eran considerados por él como dipolos eléctricos, con una carga predominantemente positiva o negativa, excepción hecha del hidrógeno, que era neutro.**

PROBLEMA 1.4 Sugiera la razón por la cual Berzelius negaba la posibilidad de existencia de moléculas poliatómicas con átomos del mismo elemento.

De acuerdo con la hipótesis de que los átomos tenían cargas eléctricas, ordenó los elementos en una serie electroquímica, desde el más electropositivo (el potasio) hasta el más electronegativo (el oxígeno entonces) pasando por el hidrógeno. Su sistema dualístico basado en el principio dipolar fue la base de su concepción de las combinaciones químicas.

<sup>6</sup> La clasificación de las diferentes sustancias en ácidos y bases es antiquísima. Sin embargo, en 1664 Robert Boyle (1627-1691) identifica una serie de propiedades generales que poseen los ácidos y las bases, como su sabor o los colores que toman al agregar flores a las soluciones que los contienen.

---

**ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD DE BERZELIUS\***


---

Oxígeno	Carbón	Paladio	Cadmio
Azufre	Antimonio	Mercurio	Zinc
Nitrógeno	Teluro	Plata	Manganeso
Radical muriático	Tántalo	Cobre	Aluminio
Radical fluórico	Titanio	Níquel	Ytrio
Fósforo	Silicio	Cobalto	Berilio
Selenio	Osmio	Bismuto	Magnesio
Arsénico	Hidrógeno	Estaño	Calcio
Molibdeno	Oro	Zirconio	Estroncio
Cromo	Iridio	Plomo	Bario
Tungsteno	Rodio	Cerio	Sodio
Boro	Platino	Uranio	Potasio

\* El átomo más electronegativo es el oxígeno.

---

**Tabla 1.1**

**Ejemplo 1.4** ¿Cómo explicaba Berzelius la formación del sulfato de potasio a partir de sus elementos?

*Solución* La combinación de dos elementos se daría debido a su diferente carga eléctrica y distribución de carga, pero esta unión no necesariamente produciría la neutralización de las cargas. Así, el azufre, electropositivo con respecto al oxígeno, se combinaría con él para formar el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , en el que predominaría la electricidad negativa, es decir, tendría una carga neta negativa. Del mismo modo se combinarían el potasio y el oxígeno, dando el óxido  $\text{K}_2\text{O}$  (el cual escribía Berzelius como KO), conservando éste una carga neta positiva. Finalmente, debido a que los óxidos de potasio y azufre poseían cargas netas opuestas, podrían combinarse para formar el sulfato de potasio.

Berzelius razonaba que un elemento presente en un compuesto podría ser sustituido por otro siempre que tuviera el mismo carácter eléctrico, lo cual podía ser demostrado en gran variedad de experimentos. Pero cuando se quiso aplicar a los compuestos orgánicos, los resultados no fueron halagadores. Por ejemplo, existían reacciones en donde el hidrógeno (neutro) era sustituido por grupos fuertemente negativos, sin que con ello se observasen grandes cambios en las propiedades químicas del compuesto obtenido respecto a aquél con hidrógeno como sustituyente.

**Basándose en estos hechos, Berzelius propuso distinguir los *compuestos químicos orgánicos* (aquellos que sólo pueden ser formados a través de la acción de una fuerza vital), de los *compuestos inorgánicos*, que estarían gobernados por las leyes físicas y químicas de la naturaleza no viviente.**

**PROBLEMA 1.5** ¿Qué experimento realizado por Friedrich Wöhler (1800-1882) cuestionó severamente la idea vitalista de Berzelius en 1828?

**Ejemplo 1.5** En 1814, Berzelius introdujo, por primera vez, la nomenclatura química que se utiliza en la actualidad, mediante la cual se representa a un elemento por la primera letra de su nombre en latín. Asimismo, diseñó la siguiente tabla de pesos atómicos:

NAMO	FORMEL	O = 100	H = 1
Unterschwefl. Säure	$\ddot{S}$	301.165	48.265
Schweflichte Säure	$\ddot{S}$	401.165	64.291
Unterschwefelsäure	$\ddot{S}$	902.330	144.609
Schwefelsäure	$\ddot{S}$	501.165	80.317
Phosphorsäure	$\ddot{P}$	892.310	143.003
Chlorsäure	$\ddot{Cl}$	942.650	151.071
Oxydirte Chlorsäure	$\ddot{Cl}$	1042.650	167.097
Jodsäure	$\ddot{J}$	2037.562	326.543
Kohlensäure	$\ddot{C}$	276.437	44.302
Oxalsäure	$\ddot{C}$	452.875	72.578
Borsäure	$\ddot{B}$	871.966	139.743
Kieselsäure	$\ddot{Si}$	577.478	92.548
Selensäure	$\ddot{Sc}$	694.582	111.315
Arseniksäure	$\ddot{As}$	1440.084	230.790
Chromoxydul	$\ddot{Cr}$	1003.638	160.845
Chromsäure	$\ddot{Cr}$	651.819	104.462
Molybdänsäure	$\ddot{Mo}$	898.525	143.999
Wolframsäure	$\ddot{W}$	1483.200	237.700
Antimonoxyd	$\ddot{Sb}$	1912.904	306.565
Antimonichte Säure	$\ddot{Sb}$	1006.452	161.296
	$\ddot{Sb}$	2012.904	322.591
Antimonsäure	$\ddot{Sb}$	2112.904	338.617
Telluroxyd	$\ddot{Te}$	1006.452	161.296
Tantalsäure	$\ddot{Ta}$	2607.430	417.871
Titansäure	$\ddot{Ti}$	589.092	94.409
Goldoxydul	$\ddot{Au}$	2586.026	414.441
Goldoxyd	$\ddot{Au}$	2786.026	446.493
Platinoxyd	$\ddot{Pt}$	1415.220	226.806
Rhodiumoxyd	$\ddot{R}$	1801.360	228.689

Investigue en la bibliografía cuál es la hipótesis de Prout e indique por qué los datos de Berzelius la refutan.

*Solución* El químico inglés William Prout<sup>7</sup> (1785-1850) sugirió en 1815, basándose en los trabajos de Dalton, que los átomos de todos los elementos estaban compuestos de hidrógeno (cuyo peso atómico es la unidad) y que tenían diferentes pesos debido al diferente número de átomos de hidrógeno que contenían aglutinados. Ya que Berzelius

<sup>7</sup> Demostró la presencia de ácido clorhídrico en el estómago y desarrolló con gran exactitud los análisis de la urea.

encuentra, en todos los casos, valores no enteros para los pesos atómicos de los elementos, la hipótesis de Prout debería ser incorrecta.

**PROBLEMA 1.6** A partir de sus conocimientos actuales de química y estructura atómica, emita su opinión acerca de la hipótesis de Prout.

Debido al fracaso de la teoría dualística de Berzelius para compuestos orgánicos y a la popularidad creciente de las investigaciones en este campo, las teorías electroquímicas del enlace fueron abandonadas paulatinamente. Otra fuerza de la naturaleza debería ser responsable de la unión química en los compuestos orgánicos.

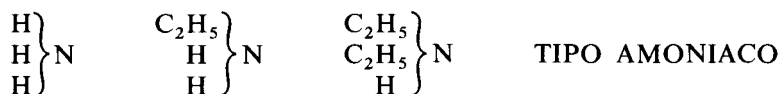
Previamente a Berzelius, el sueco Torbern Olof Bergman (1735-1784) y el francés Claude Louis Berthollet (1784-1882), atribuyeron la estabilidad del enlace químico a la fuerza gravitacional que actúa entre las partículas que lo forman. Sin embargo, resultó que la *afinidad química*<sup>8</sup> no correspondía a las masas de los átomos que se unen para formar moléculas. Por ejemplo, si comparamos la estabilidad del agua, H<sub>2</sub>O, con respecto a la del óxido de mercurio, HgO, resulta que, a pesar de que el mercurio pesa unas 200 veces más que el hidrógeno, el agua no se descompone al calentarse, mientras que el HgO, sí.

**PROBLEMA 1.7** A partir de las ideas de Bergman-Berthollet sobre el enlace químico, comente los hechos siguientes:

- Las fuerzas químicas actúan únicamente en un rango de distancias de 0.5 a 3.0 Å.
- ¿Tiene efecto la temperatura sobre la fuerza gravitacional? ¿Y sobre los enlaces químicos?
- El campo gravitacional de un cuerpo de cierta masa existe independientemente de otros cuerpos próximos a él.

### 1.2.3 La teoría de los tipos

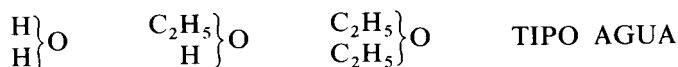
El pleno desarrollo de la química orgánica se da desde la cuarta década del siglo pasado. Basándose en los trabajos desarrollados por A. W. von Hoffmann (1818-1892) (obtención de aminas a partir de amoníaco) y por A. W. Williamson (1824-1904) (preparación de éteres mixtos), Charles Gerhardt (1816-1856) generalizó la llamada *teoría de los tipos*. Según ésta, todos los compuestos orgánicos podían sistematizarse de acuerdo con sus reacciones características. Por ejemplo, todas las aminas obtenidas al tratar con amoníaco varios derivados halogenados fueron incluidas en el tipo «amoníaco», pues uno o más hidrógenos del amoníaco son sustituidos por radicales:



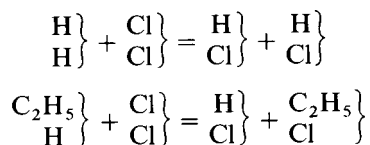
<sup>8</sup> El término *afinidad química* se usa desde la época de los alquimistas.



Una situación similar ocurre con el agua:



En la reacción entre un hidrocarburo con el cloro, el proceso es semejante al que se presenta cuando el hidrógeno y el cloro reaccionan:



Por esta razón, los hidrocarburos pertenecían, según esta teoría, al tipo del hidrógeno; y los derivados halogenados al tipo del cloruro de hidrógeno, con lo cual se completa la lista original de tipos propuesta por Gerhardt.

**PROBLEMA 1.8** Clasifique las siguientes moléculas de acuerdo con la teoría de los tipos:

- |  |  |   |
|--|--|---|
| a) Trietilamina  | b) Acido acético   | c) Butano   |
| $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$ | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$                     | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$ |
| d) Butano  | e) Anhídrido acético   |   |
| $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\}$  | $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{O}$ |   |

Del problema anterior es evidente que una misma molécula puede escribirse de dos formas distintas. El butano, *c*), se tiene al sustituir cada uno de los hidrógenos del  $\text{H}_2$  por un etilo, mientras que en *d*) sólo se ha sustituido un hidrógeno por un radical  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Esto, según Gerhardt, explicaba la isomería<sup>9</sup>, fenómeno descubierto por Justus von Liebig (1803-1873) y F. Wöhler en 1823, y generalizado por Berzelius en 1830.

Gerhardt supuso que, dada la existencia de ácido acético en el tipo del agua, debería ser factible la síntesis del anhídrido acético por sustitución de un segundo acetato por el hidrógeno remanente. Cuando Gerhardt produjo el anhídrido acético en su laboratorio, la teoría de los tipos y las fórmulas de los compuestos orgánicos empezaron a tener un valor de predicción, en lugar de

<sup>9</sup> La palabra *isomería* se aplica a dos o más moléculas que tienen el mismo porcentaje en peso de sus átomos constituyentes, como es el caso de los ácidos tartárico y racémico, en los cuales se descubrió este hecho.

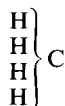
tener utilidad únicamente con fines de clasificación. Esta fue la primera evidencia clara de que la química se acercaba a una teoría estructural, una de cuyas más importantes características es la predicción de las reacciones.

PROBLEMA 1.9 ¿Cómo clasificaría la teoría de los tipos a las moléculas siguientes?

- a) Glicerina.
- b) Acido cloroacético.
- c) Etilendiamina.

*Respuesta* Estas moléculas no pueden clasificarse en tipos simples, ya que contienen más de uno de estos tipos. Por esta razón fue necesario admitir posteriormente la existencia de *tipos múltiples*. Esta y otras evidencias experimentales restaron validez a la teoría original.

PROBLEMA 1.10 Kekulé, en 1858, propuso un nuevo tipo, el tipo «metano»:



¿Cómo se representaría con él al clorometano, al cloroformo y a la cloropicrina (tricloronitrometano)?

Probablemente fue el químico alemán Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884) el que más aproximó sus fórmulas de los *tipos* a verdaderas fórmulas estructurales, ya que identificó la existencia de grupos especiales, como el carbonilo, y logró aclarar la relación entre ácidos, aldehídos y cetonas y predijo la existencia de alcoholes secundarios y terciarios, que fueron sintetizados poco tiempo después. Empezaba a deducirse que la disposición de los átomos en una molécula era determinante en su comportamiento químico. Los resultados experimentales que se daban cada vez con mayor frecuencia, concedían validez a la hipótesis atómica de Dalton.

#### 1.2.4 Valencia y estructura molecular

En 1852, un discípulo de Kolbe, el químico inglés Edward Frankland (1825-1899), como resultado de sus estudios en compuestos organometálicos<sup>10</sup>, demostró que nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio se combinan con radicales orgánicos en las relaciones 1:3 y 1:5, mientras que zinc, mercurio y oxígeno lo hacen en la relación 1:2. Estos hechos lo condujeron a descubrir que

*«...independientemente de cuál pueda ser el carácter de los átomos que se uniesen con uno dado, el poder de combinación del elemento atractivo se satisface siempre con el mismo número de aquellos átomos.»*

<sup>10</sup> De hecho, Frankland es uno de los fundadores de esta rama de la química, con su descubrimiento del dietil zinc en 1849.



EDWARD FRANKLAND (1825-1899).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)

Este concepto de *poder de combinación* fue utilizado y enunciado de manera diferente por varios de sus contemporáneos, ya sea como «unidades de atomicidad» o como «grados de afinidad»<sup>11</sup>. No fue hasta 1868 cuando C. W. Wichelhaus (1842-1927) introduce el término *valencia*.

**Ejemplo 1.6** ¿Cuál es la diferencia entre atomicidad, valencia, afinidad, número de oxidación, saturación y basicidad?

*Respuesta*

«La teoría de la atomicidad<sup>12</sup> es una modificación de la teoría de Dalton propuesta para explicar el hecho no resuelto por Dalton de por qué átomos de diferentes elementos prefieren combinarse en ciertas proporciones en lugar de otras. La atomicidad es, entonces, una propiedad fundamental del átomo, la cual es constante e invariable, como lo es el peso atómico.»

KEKULÉ

«Por afinidad de grado me refiero al límite de la combinación que un elemento manifiesta. Por ejemplo, el CO y el CO<sub>2</sub> son diferentes grados de afinidad del carbono por el oxígeno. CO puede llamarse el primer grado y CO<sub>2</sub> el más alto grado o el límite de combinación.»

COUPER

El concepto original de *valencia* tiene el sentido que le dio Frankland, como el poder de combinación. Así, en el agua, el oxígeno es divalente, puesto que se une con dos átomos de

<sup>11</sup> Mono afín, diafín, triafín o mono, bi, tri y tetravalente.

<sup>12</sup> *Atomicidad*, término empleado por Kekulé para referirse a la valencia.

hidrógeno. El cloro es monovalente, porque se une con un átomo de hidrógeno para formar ácido clorhídrico (puede emplearse el flúor en lugar de hidrógeno como elemento monovalente). Finalmente, el fósforo es trivalente ( $\text{PH}_3$ ) y pentavalente ( $\text{PF}_5$ ), o sea, tiene dos valencias o capacidades de combinación diferentes. Una de las definiciones más conocidas es la dada por Lewis en 1923:

*«En general, nosotros definimos la valencia de un átomo en una molécula, como el número de pares de electrones que puede compartir con otros átomos.»*

Coulson, en lugar de dar una definición, indica qué tipo de fenómenos deben explicarse con una teoría de *valencia*.

*«... por qué se forman las moléculas.  
... a qué se debe que los compuestos estén formados por átomos que se unen en proporciones definidas.  
... cuál es la geometría de las moléculas.»*

Respecto a los últimos tres términos:

*«Los números de oxidación son cargas ficticias que se asignan a los átomos en las moléculas (o iones) de acuerdo con un conjunto de reglas. No tienen significado físico (es decir, no representan cargas reales), pero son útiles para clasificar los procesos de óxido-reducción.»*

PIMENTEL Y SPRATLEY

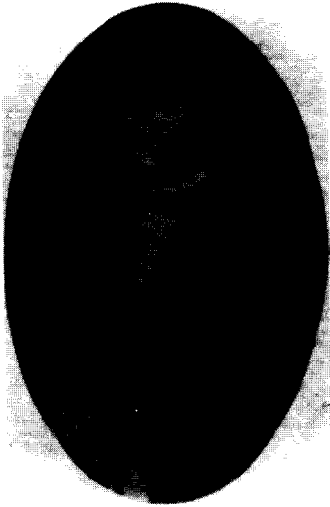
*Saturación* es un término que se empleó como sinónimo de *valencia* en 1875, aproximadamente. Asimismo, los términos *monobásico*, *dibásico*, etc., fueron empleados por Kekulé para indicar el poder de combinación de varios átomos.

**PROBLEMA 1.11** Lleve a cabo una investigación bibliográfica donde recoja diversas definiciones del concepto *valencia*. Anote las diferencias que pudieran existir entre ellas e indique si de la misma forma se definen los términos *poder de combinación*, *afinidad* y *número de oxidación*. Al final de este capítulo aparece una lista bibliográfica de carácter histórico.

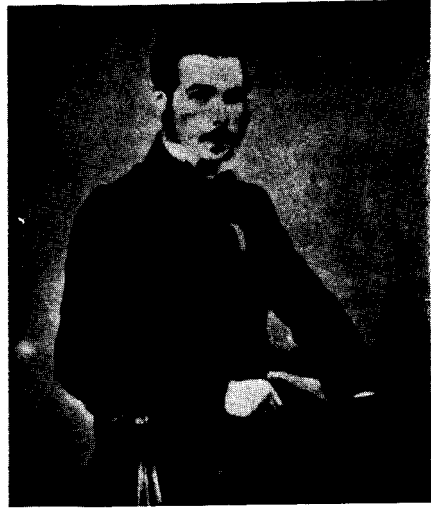
De manera independiente, Friedrich August Kekulé (1829-1896), en Alemania, y el químico escocés Archibald Scott Couper (1831-1896), en Francia, desarrollan la química orgánica estructural, a partir de 1858.

Ambos sugieren que el átomo de carbono es tetravalente, es decir, que posee cuatro grados de afinidad que le permitirían unirse a cuatro átomos de hidrógeno o a dos de oxígeno. Indican, asimismo, que un átomo de carbono puede unirse con otro siempre que ambos satisfagan sus valencias con otros átomos, por lo que dejan abierta la posibilidad de construir estructuras con átomos de carbono como cadenas lineales o ramificadas.

En 1861, el químico ruso Alexander Mijailovich Butlerov (1826-1886) gene-



F. A. KEKULÉ (1829-1896).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)



A. S. COUPER (1831-1896).  
(Tomada de T. Benfey, Classics in the  
Theory of Chemical Combination, Dover  
Publications.)

realiza las ideas de Kekulé y Couper al introducir el término *estructura química* que define como

«...la naturaleza y manera por la que se presentan enlaces mutuos entre los átomos de una molécula... Una molécula compleja queda determinada por la naturaleza, cantidad y estructura química de las partículas elementales que la componen.»

Con lo anterior, Butlerov hizo posible advertir la forma en que se agrupaban los átomos de una molécula a partir del conocimiento de su comportamiento químico, logrando identificar las diferencias estructurales que presentan algunos isómeros. Posteriormente, predijo que podrían utilizarse las propiedades físicas de las sustancias para alcanzar el mismo fin.

**PROBLEMA 1.12** Butlerov trabajó intensamente en una forma de isomería dinámica llamada *tautomería*. Investigue la naturaleza de este fenómeno e indique si queda incluido en la definición que dio de estructura química.

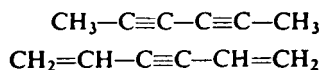
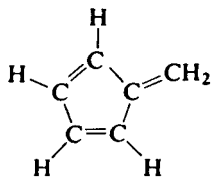
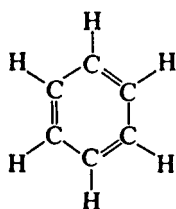
**PROBLEMA 1.13** Empleando los elementos desarrollados hasta este punto, indique cuántos isómeros se tendrían para un compuesto con fórmula  $C_4H_8O_2$ ; asimismo, investigue si en la década de los años 1860 pudieron éstos haber sido identificados. ¿Podría explicar la teoría de los tipos cada uno de ellos?

**PROBLEMA 1.14** Como discípulos de Kekulé, Couper o Butlerov, V. Markonikow, W. Wörner, Ch. A. Wurtz y A. von Baeyer, se dieron a la tarea de extender sus ideas. Investigue cuáles fueron sus aportaciones dentro del campo de la química estructural.

En 1858, la hipótesis de Avogadro resurge gracias al trabajo de rescate que realizó Stanislao Cannizzaro (1826-1910), profesor de química en la Universidad de Génova, quien publica un importante libro en esa fecha, después de emplear regularmente dicha hipótesis en sus cursos de química.

Durante el verano de 1860, Cannizzaro asiste al Primer Congreso Internacional de Química<sup>13</sup>, en Karlsruhe, donde defiende con entusiasmo la hipótesis de Avogadro, demostrando cómo había sido utilizada parcialmente por varios químicos, incluido Berzelius. Su exposición fue tan contundente que muchos de los asistentes se convencieron. De hecho, desde ese momento, no transcurre mucho tiempo para que todos los químicos acepten la diferencia entre átomo y molécula.

Aún sin conocer el tipo de fuerzas que eran responsables de que los átomos tuvieran cierta valencia, y sin poder demostrar directamente la existencia de los átomos mismos, la química orgánica se fue consolidando, convirtiéndose en una ciencia predictiva. Para dar un ejemplo, se sabía que el benceno tenía la fórmula  $C_6H_6$ , a partir de su análisis elemental y su peso molecular. Por supuesto, muchas estructuras son consistentes con esta fórmula, entre otras:



Fórmula de Kekulé

Figura 1.2 Posibles estructuras para el benceno.

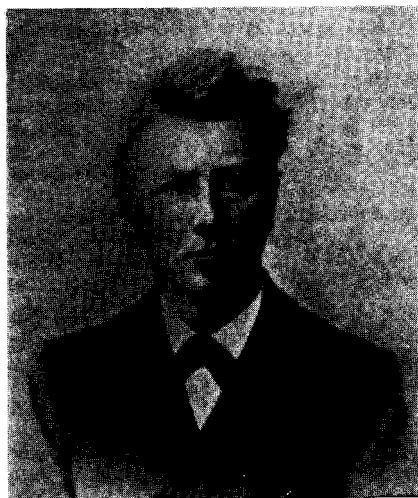
Fue Kekulé, en 1865, quien, a partir de las reacciones del benceno, propuso una fórmula casi totalmente consistente con la estructura hoy reconocida como válida.

Sin embargo, aún no podían explicarse los descubrimientos de Louis Pasteur (1822-1895), quien, en 1848, estudiando las sales del ácido tartárico, se dio cuenta de que existían dos tipos de cristales de éstas, siendo uno la imagen especular del otro. Pasteur separó pacientemente ambos cristales con ayuda de un microscopio y observó que cada uno hacía girar, en diferente sentido, el plano de polarización de la luz. Se pensaba que había dos tipos diferentes de moléculas de sales del ácido tartárico, las que fueron llamadas *isómeros ópticos*. En ese momento resultaba imposible explicar el distinto comportamiento de sus cristales cuando eran atravesados por la luz polarizada.

<sup>13</sup> Congreso patrocinado principalmente por Kekulé y Wurtz con la idea de sistematizar los diferentes métodos que se empleaban, en ese entonces, para escribir las fórmulas. En su texto *Química orgánica*, Kekulé dedicó aproximadamente una página a las diversas fórmulas sugeridas para el ácido acético: 19 en total.



LOUIS PASTEUR (1822-1895).  
(*Edgar Fahs Smith Collection, Center for History of Chemistry, University of Pennsylvania.*)



J. H. VAN'T HOFF, primer premio Nobel de química en 1901. (*Tomada de T. Benfey, Classics in the Theory of Chemical Combination, Dover Publications.*)

PROBLEMA 1.15 Identifique tres pares de objetos que guarden entre sí la misma relación encontrada por Pasteur para las sales del ácido tartárico.

La respuesta a esta incógnita fue resuelta casi simultáneamente por el joven químico danés Jacobus H. Van't Hoff (1852-1911) y por el danés Joseph A. Le Bel (1847-1930) en 1874. Para ello, sugirieron que los cuatro enlaces del carbono estaban distribuidos en las tres dimensiones del espacio hacia los cuatro vértices de un tetraedro, y que la existencia de la isomería óptica se presentaba cuando sobre los cuatro vértices se encontraban dispuestos diferentes átomos o grupos de átomos<sup>14</sup>.

Estas ideas fueron generalizadas por Johannes A. Wislicenus (1835-1902), quien popularizó lo que se conocería posteriormente como *estereoquímica*.

PROBLEMA 1.16 Compruebe, con un tetraedro, que se cumple la relación encontrada por Pasteur cuando sus cuatro vértices son diferentes. (Construya dos tetraedros y pinte los vértices con diferentes colores, de tal manera que uno sea la imagen en el espejo del otro.)

En las últimas décadas del siglo XIX, la concepción tridimensional de los enlaces se extendió más allá de los átomos de carbono. El químico inglés W. J. Pope (1870-1939) demostró la posibilidad de preparar compuestos asimétricos de azufre, selenio y estaño. El mismo Pope, junto con el alemán Victor Meyer (1848-1897) y el suizo Alfred Werner (1866-1919), demostraron la existencia del

<sup>14</sup> El mismo Van't Hoff demostró más tarde que en moléculas con dobles enlaces, como en los ácidos maleico y fumárico, podría existir todavía otro tipo de isomería: la isomería *cis-trans*.



ALFRED WERNER. Premio Nobel de química en 1913. (Tomada de G. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Dover Publications.)

mismo fenómeno para el nitrógeno. Es a Werner a quien le debemos el haber incluido compuestos metálicos de cobalto, cromo y rodio dentro del campo de la estereoquímica.

Al comenzar el año 1891, Werner desarrolló la *teoría de coordinación*, con la cual explicó el comportamiento químico y la estructura de los que llamó «compuestos moleculares»<sup>15</sup>.

Desde ese momento, los conceptos de *valencia primaria y secundaria*, *número de coordinación*, *compuestos de adición e intercalación* pasaron a ser de uso corriente dentro de la química.

**Ejemplo 1.7** ¿En qué consisten los conceptos de valencia primaria, valencia secundaria y número de coordinación propuestos por Werner?

*Solución* En la teoría de coordinación se propone que los metales (transicionales) tienen dos tipos de valencias: la primaria o ionizable y la secundaria o no ionizable. El número de coordinación es el número de valencias secundarias, que es característico de cada metal. Por ejemplo, los iones  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Pt}^{4+}$  tienen número de coordinación de seis, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  lo tiene únicamente de dos. Las valencias primarias se «satisfechen» por iones negativos, mientras que las secundarias pueden hacerlo ya por éstos o por moléculas neutras. Finalmente, las valencias secundarias parten del metal hacia ciertos puntos específicos del espacio.

Es importante notar que, para proponer su teoría de coordinación, Werner utilizó los resultados que sobre la disociación electrolítica había obtenido el sueco Svante Arrhenius<sup>16</sup> (1859-1927) en 1883, quien estudió la capacidad de

<sup>15</sup> Con las teorías desarrolladas por los químicos orgánicos para los *compuestos de valencia*, no podía explicarse la estructura de toda una serie de compuestos, hasta entonces desconocidos, sintetizados por Werner. Por tal razón, definió y diferenció aquellos compuestos formados por metales y moléculas o iones del tipo  $\text{NH}_3$  o  $\text{Cl}^-$ , como compuestos moleculares.

<sup>16</sup> Galardonado con el premio Nobel de química en 1903.



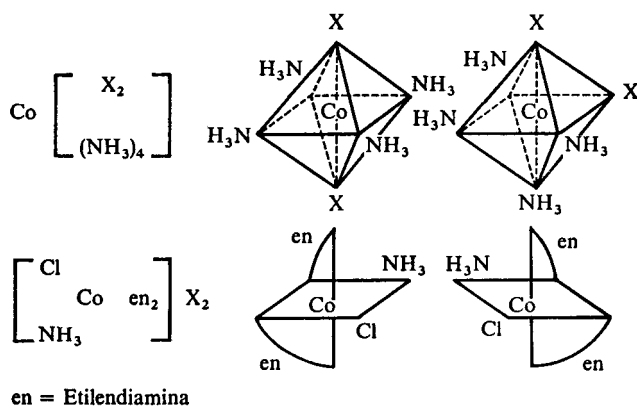


Figura 1.3 Representaciones de Werner para diferentes compuestos moleculares isoméricos.

una disolución para conducir la electricidad, fenómeno que explicó por la presencia de iones en la misma.

De esta forma Werner reúne en su trabajo dos ramas de la química que no parecían tener nada en común, pues los «compuestos moleculares» poseían características que los identificaban con la química orgánica (la actividad óptica, por ejemplo) y, sin embargo, conducían la corriente eléctrica en disolución, como lo hacía la sal inorgánica más simple. Se constataba así, una vez más, lo arbitrario de la separación de la química orgánica e inorgánica.

**PROBLEMA 1.17** Investigue de qué manera la teoría de la disociación electrolítica fue utilizada por Werner para explicar las propiedades de los *complejos moleculares* y para postular la existencia de las valencias primaria y secundaria.

Con Werner hemos alcanzado el fin del siglo XIX y el de este breve relato. La pregunta inicial: por qué los átomos presentan valencias específicas, ha quedado sin respuesta. La clave habría de encontrarse en la naturaleza de las fuerzas que mantienen enlazados a los átomos al formar moléculas, así que las respuestas a las interrogantes químicas tendrían que esperar el desarrollo de la física atómica: el descubrimiento del electrón y el nacimiento de la teoría cuántica, que será tema de análisis desde el segundo capítulo. Por lo pronto, en la siguiente sección presentamos una colección breve de otros hechos importantes que tuvieron lugar también en el siglo pasado, cuando se descubrió la ley periódica de los elementos.

### 1.3 LA TABLA PERIODICA

En la figura 1.4 se muestra el descubrimiento cronológico de los elementos químicos. Podemos ver allí que hacia principios del siglo XIX se había descubierto una cantidad considerable de elementos. Debido a las experimentaciones

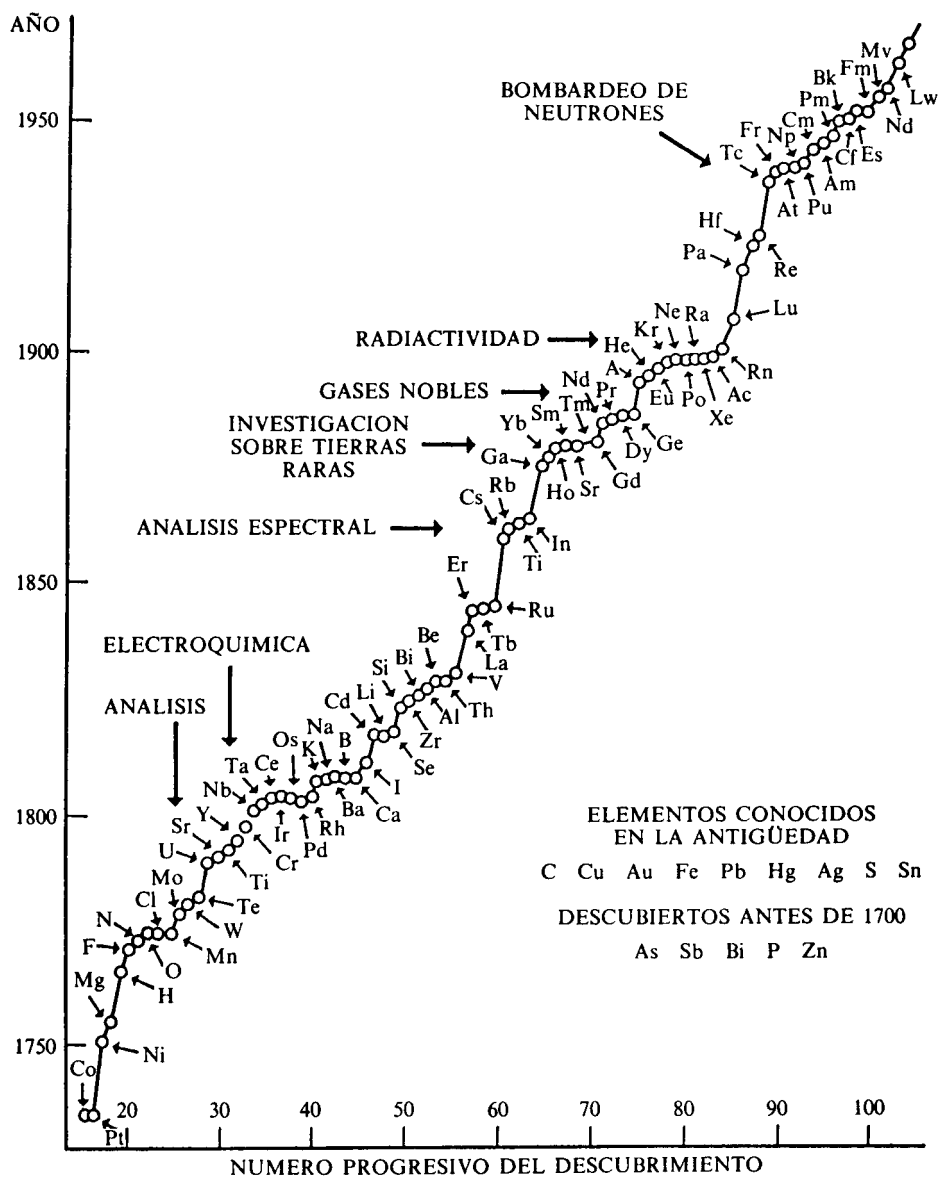


Figura 1.4 Diagrama cronológico del descubrimiento de los elementos.

realizadas sobre éstos, los químicos empezaron a notar la presencia de varios grupos de elementos que tenían propiedades semejantes. Por ejemplo, los halógenos, los metales alcalinos y el grupo del platino mostraban claramente analogías desde el punto de vista de su comportamiento químico.

Un punto clave para iniciar la clasificación periódica de los elementos lo constituyó la determinación de sus pesos atómicos. Este tema lo desarrollaremos con un poco más de detalle en la siguiente sección, para abordar, posteriormente, el descubrimiento completo de la periodicidad.

Después de identificar algunos grupos de elementos con propiedades parecidas, el alemán Johann W. Döbereiner (1780-1849) emprendió la tarea de sistematizar un poco más estas observaciones. Colocó los elementos con comportamiento similar en grupos de tres y se dio cuenta que el peso atómico del elemento intermedio era, aproximadamente, el promedio de aquéllos de los extremos. Este descubrimiento se conoce como *ley de las tríadas*. Algunas de ellas son las formadas por cloro, bromo y yodo; calcio, estroncio y bario; azufre, selenio y telurio; litio, sodio y potasio.

**PROBLEMA 1.18** Con una tabla moderna de pesos atómicos, verifique la relación de pesos entre el átomo central y los de los extremos que predice la ley de las tríadas, para cada una de las tercias dadas arriba.

Ya que esta primera idea de periodicidad considera, como vemos, el valor de los pesos atómicos de los diferentes elementos, conviene detenernos un poco sobre este punto para conocer de qué manera fueron determinados.

### 1.3.1 Los pesos atómicos de los elementos

La primera tabla de pesos atómicos fue propuesta por Dalton en 1803, la que recalculó posteriormente en 1808. En la figura 1.5 se presenta una copia del original de esta última tabla.

Lo primero que salta a la vista es que en esta tabla se reportan muchas especies que actualmente se sabe no son elementales, sino compuestos, como es el caso de la sosa y de la potasa. Lo que sucede es que, apenas un año antes, Davy había logrado descomponer estos álcalis, obteniendo el sodio y el potasio elementales. Como vemos, el primer problema para la asignación de los pesos atómicos consistió en la identificación de las sustancias elementales.

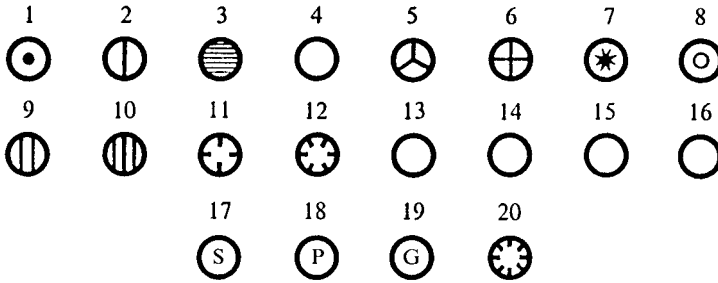
Para desarrollar su tabla, Dalton empleó las herramientas del análisis químico disponibles en aquel entonces. Por ejemplo, para fijar el peso atómico del oxígeno, Dalton tomó cierta cantidad de agua, cuyas moléculas, como se mencionó en la sección anterior, consideraba que estaban compuestas de un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno. Haciendo la electrólisis del agua, Dalton encontró que se formaban 98 partes (en peso) de oxígeno y 14 partes de hidrógeno, con lo cual concluyó que el oxígeno pesaba  $98/14 = 7$  veces más que el hidrógeno<sup>17</sup>. En forma similar fueron desarrollados los demás valores de la tabla.

**Ejemplo 1.8** A partir de los datos de la tabla de Dalton, calcule los pesos atómicos de sodio y de potasio.

<sup>17</sup> En otras mediciones, los resultados de Dalton fueron un poco diferentes; de modo que reportó valores de 5.5, 6 y 7 para el peso relativo del oxígeno.

ELEMENTOS

Simple



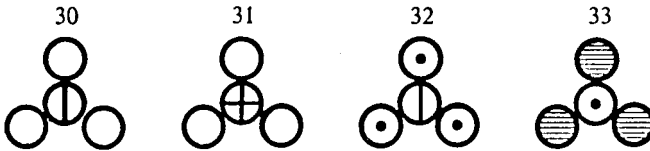
Binario



Ternario



Cuaternario



Quinquenario y sextenario



Septenario



PLATE IV. This plate contains the arbitrary marks or signs chosen to represent the several chemical elements or ultimate particles.

Fig.

1. Hydrog. its rel. weight.....	1
2. Azote .....	5
3. Carbone or charcoal.....	5
4. Oxygen .....	7
5. Phosphorus .....	9
6. Sulphur .....	13
7. Magnesia.....	20
8. Lime.....	23
9. Soda .....	28
10. Potash .....	42
11. Strontites .....	46
12. Barytes.....	68
13. Iron.....	38
14. Zinc .....	56
15. Copper.....	56
16. Lead.....	95
17. Silver .....	100
18. Platina.....	100
19. Gold.....	140
20. Mercury .....	167
21. An atom of water or steam, composed of 1 of oxygen and 1 of hydrogen, retained in physical contact by a strong affinity, and supposed to be surrounded by a common atmosphere of heat; its relative weight = .....	8
22. An atom of ammenia, composed of 1 of azote and 1 of hydrogen .....	6
23. An atom of nitrous gas, composed of 1 of azote and 1 of oxygen .....	12
24. An atom of olefiant gas, composed of 1 of carbone and 1 of hydrogen .....	6
25. An atom of carbonic oxide composed of 1 of carbone and 1 of oxygen.....	12
26. An atom of nitrous oxide, 2 azote + 1 oxygen.....	17
27. An atom of nitric acid, 1 azote + 2 oxygen.....	19
28. An atom of carbonic acid, 1 carbone + 2 oxygen .....	19
29. An atom of carburetted hydrogen, 1 carbone + 2 hydrogen.....	7
30. An atom of oxynitric acid, 1 azote + 3 oxygen .....	26
31. An atom of sulphuric acid, 1 sulphur + 3 oxygen.....	34
32. An atom of sulphuretted hydrogen, 1 sulphur + 3 hydrogen .....	16
33. An atom of alcohol, 3 carbone + 1 hydrogen .....	16
34. An atom of nitrous acid, 1 nitric acid + 1 nitrous gas.....	31
35. An atom of acetous acid, 2 carbone + 2 water.....	26
36. An atom of nitrate of ammonia, 1 nitric acid + 1 ammonia + 1 water .....	33
37. An atom of sugar, 1 alcohol + 1 carbonic acid .....	35

Figura 1.5 Tabla de pesos atómicos de Dalton (1808).

*Solución* Los valores de 28 y 42, reportados por Dalton, corresponden a la sosa y a la potasa, las cuales, hoy sabemos, tienen fórmula NaOH y KOH. Sin embargo, en 1807, Davy creía que dichos compuestos eran los óxidos metálicos y no los hidróxidos.

El razonamiento de Dalton en aquella época fue que la sosa contenía un átomo de sodio, de peso 21, y uno de oxígeno, de peso 7. De igual forma, el peso asignado al potasio fue de 35.

Berzelius, varios años después de Dalton, recalculó los pesos atómicos, pero para ello empleó dos reglas generales, que enunciaremos a continuación.

### 1) Ley de Dulong y Petit

En 1819, Pierre Louis Dulong (1785-1838) y Alexis Thérèse Petit (1791-1820) dieron a conocer una observación respecto a los calores específicos de las sustancias elementales: el producto del peso atómico  $A$  de un elemento por su calor específico  $C$  (expresado en calorías/gramo · grado) es constante e igual a 6.3:

$$CA = 6.3 \quad (1-1)$$

El valor moderno de la constante de Dulong y Petit es de seis, pero emplearemos el 6.3 en lo sucesivo.

**PROBLEMA 1.19** Con el empleo de la ley de Dulong y Petit (1-1), calcule los pesos atómicos de los siguientes elementos a partir de sus calores específicos. Compare sus resultados con los conocidos actualmente.

ELEMENTO	CALOR ESPECIFICO (cal/g °C)
Boro	0.245
Carbono (diamante)	0.124
Hierro	0.106
Arsénico	0.0785
Mercurio	0.0331

*Solución*

SIMBOLO	PESO ATOMICO CALCULADO	PESO ATOMICO ACTUAL	PORCENTAJE DE ERROR
B	25.7	10.8	137.9 %
C	50.8	12.0	323.3 %
Fe	59.4	55.8	6.4 %
As	80.25	74.9	7.1 %
Hg	190.33	200.6	5.1 %

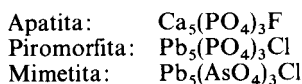
Podemos observar que, para los tres últimos elementos, el error introducido no es sustancial. Sin embargo, para los elementos ligeros (y principalmente para el diamante), los resultados son francamente malos.

2) *Ley del isomorfismo*

La segunda observación empleada por Berzelius fue enunciada por su discípulo Eilhard Mitscherlich (1794-1863), y se conoce como *ley del isomorfismo*. Según ésta, cuando dos sustancias cristalizan de la misma forma, deben tener fórmulas químicas análogas<sup>18</sup>. Por tanto, conocida la fórmula de un compuesto, puede obtenerse aquella de su isomorfo y, de ahí, mediante el análisis elemental, los pesos atómicos de los elementos que lo forman.

**Ejemplo 1.9** Busque un ejemplo donde pueda aplicarse la ley del isomorfismo.

*Solución* La vanadita forma cristales isomorfos a los de los siguientes minerales:



Sin embargo, hasta 1867 se le atribuía la fórmula  $\text{Pb}_5(\text{VO}_3)_3\text{Cl}$ . En ese año, el químico inglés Henry E. Roscoe, empleando la ley del isomorfismo, propuso que la fórmula correcta debía de ser  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ . Con ello, el peso atómico del vanadio sufriría una corrección, pues Berzelius, en 1831, había supuesto que el óxido de vanadio, VO, era una sustancia elemental. El valor de 68.5 predicho por Berzelius fue sustituido por 51, que es prácticamente el actual (50.941).

De gran importancia para la determinación de los pesos atómicos fue la deducción de Cannizzaro, en 1858, quien a partir de la hipótesis de Avogadro concluyó que:

*«... el peso molecular de un compuesto gaseoso es aproximadamente el doble de su densidad relativa respecto al hidrógeno.»*

**Ejemplo 1.10** Empleando la ley general del estado gaseoso, alcance la deducción de Cannizzaro.

*Solución* En la ecuación del gas ideal

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

podemos sustituir el número de moles,  $n$ , como el cociente de la masa,  $W$ , entre el peso molecular,  $M$ , del gas, obteniendo al despejar la presión

$$P = \left(\frac{W}{V}\right) \frac{RT}{M} \quad (1-3)$$

Sustituyendo en (1-3) la densidad como el cociente de masa sobre volumen

$$P = \rho \frac{RT}{M} \quad (1-4)$$

<sup>18</sup> En la sección 4.5 puede encontrarse un estudio más extenso sobre las diversas formas cristalinas de los compuestos.

## APLICACION DE LA DEDUCCION DE CANNIZZARO

GAS	DENSIDAD RELATIVA ( $\rho/\rho_{H_2}$ )	M
Monóxido de carbono	14	28
Dióxido de carbono	22	44
Disulfuro de carbono	38	76
Etano	15	30
Etileno	14	28
Acetileno	13	26
Benceno	39	78
Etanol	23	46
Eter etílico	37	74

Tabla 1.2

Para el hidrógeno, según indicó Avogadro, una molécula contiene dos átomos; de esta manera, el peso molecular puede sustituirse por el doble del peso atómico,  $A_H$ , es decir:

$$P = \rho_{H_2} \frac{RT}{2A_H} \quad (1-5)$$

Suponiendo (1-4) aplicable a cualquier sustancia gaseosa, tomaremos el cociente de (1-5) sobre (1-4). Cuando el hidrógeno, como el gas arbitrario, está a la misma temperatura y presión, el resultado es

$$1 = \frac{\rho_{H_2}/2A_H}{\rho/M} \quad (1-6)$$

Finalmente, rearreglando (1-6) se obtiene

$$M = \left( \frac{\rho}{\rho_{H_2}} \right) 2A_H \quad (1-7)$$

que no es más que el enunciado de Cannizzaro, pues  $A_H = 1$ .

A partir de su deducción, mediante una simple medición de la densidad, Cannizzaro podía obtener los pesos moleculares de varios gases que contuvieran en su fórmula un elemento químico determinado. Por ejemplo, en la tabla 1.2 se presentan las densidades relativas y los pesos moleculares de varios gases que contienen carbón.

**Ejemplo 1.11** Investigue cuál es el procedimiento seguido por Cannizzaro para la determinación de pesos atómicos una vez conocidos los pesos moleculares de varios de sus compuestos. Ejemplifique el método usando la tabla 1.2.

**Solución** El «principio» establecido por Cannizzaro indica que:

*«... el peso atómico de un elemento es el peso más pequeño del mismo contenido en un peso molecular de cualquiera de sus compuestos.»*



Así, el procedimiento a seguir es:

- a) Determinar la densidad de sustancias gaseosas que contengan el elemento y de allí, mediante (1-7), obtener su peso molecular.
- b) Realizar el análisis elemental de cada uno de estos compuestos, obteniendo el peso del elemento en cuestión contenido en el peso molecular del compuesto.
- c) El peso atómico buscado se tomará como el valor más pequeño de los obtenidos en el apartado b). Claro está, en este paso se está suponiendo que al menos uno de los compuestos contiene un solo átomo del elemento en su fórmula.

Cuando se lleva a cabo el análisis elemental de cada una de las sustancias de la tabla 1.2 se obtiene un peso de carbón (por fórmula molecular) de 12, 12, 12, 24, 24, 24, 72, 24 y 48, respectivamente, de donde se obtiene un peso atómico de 12 para el carbón y, además, se deduce que en el etano, el etileno, el acetileno y el alcohol etílico existen dos átomos de carbón en cada molécula, así como seis en el benceno y cuatro en el éter.

PROBLEMA 1.20 Investigue cómo se determinaba la densidad de un gas en el siglo XIX.

PROBLEMA 1.21 Evalúe la utilidad de emplear la hipótesis de Avogadro en la determinación de los pesos atómicos.

PROBLEMA 1.22 Suponga que la molécula de hidrógeno es monoatómica [elimine el 2 de la fórmula (1-7)].

- a) A partir de la siguiente tabla de densidades (a una atmósfera de presión y 0 °C) obtenga los pesos moleculares de los gases siguientes:

GAS	DENSIDAD (g/dm <sup>3</sup> )	MASA DE H EN 100 g DEL GAS
Hidrógeno	0.09	100
Agua	0.8	11.1
Amoniaco	0.76	17.6
Metano	0.715	25.0
Cianuro de hidrógeno	1.2	2.7

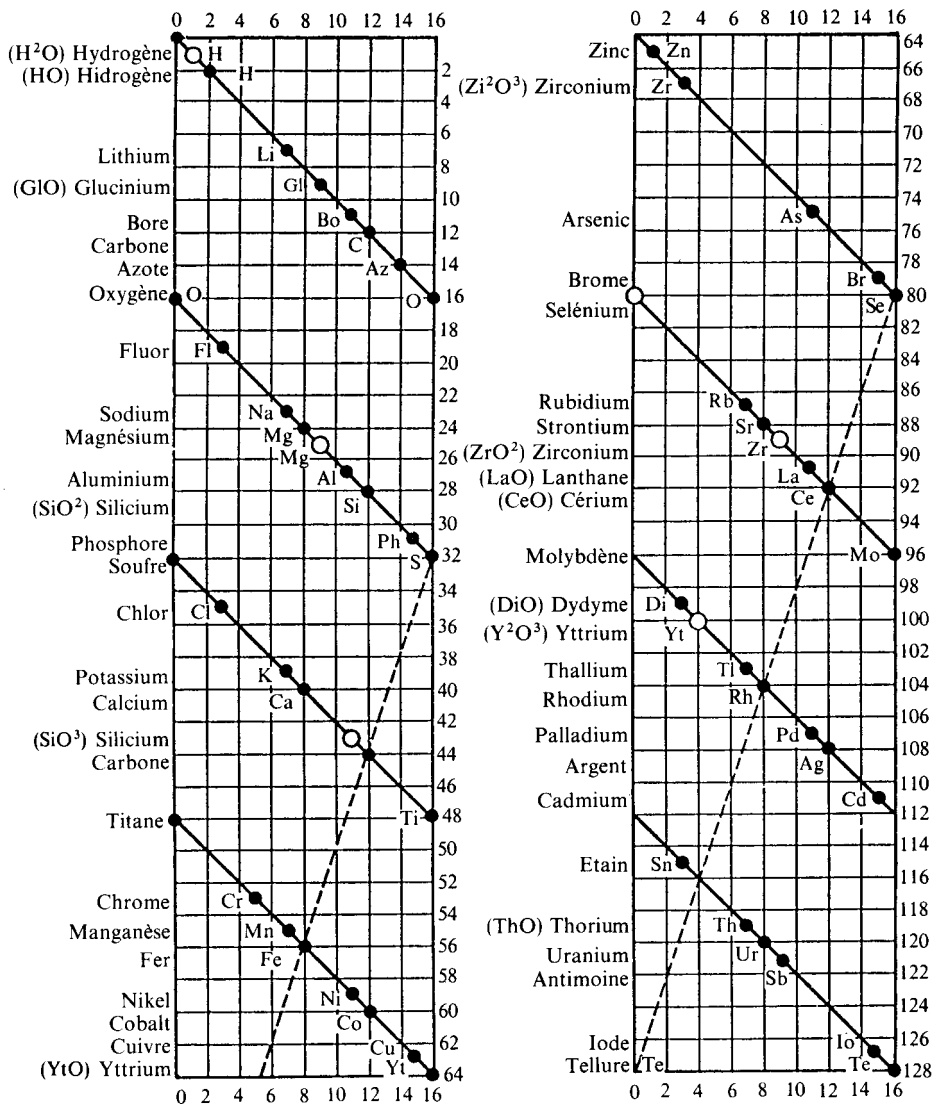
- b) Con los datos de análisis dados en la última columna de la tabla, calcule el peso atómico del hidrógeno.
- c) ¿Nota alguna contradicción con la suposición inicial?

PROBLEMA 1.23 a) Empleando el procedimiento que siguió Cannizzaro, calcule el peso atómico del oxígeno a partir de los datos:

GAS	DENSIDAD (g/dm <sup>3</sup> )	MASA DE O EN 100 g DEL GAS
Oxígeno	1.43	100.0
Agua	0.8	88.9
Monóxido de carbono	1.25	57.1
Trióxido de azufre	3.57	60.0
Oxido nítrico	1.34	74.1

- b) ¿Puede deducirse de estos datos que la molécula de oxígeno es diatómica?

ESQUISSE DE LA VIS TELLURIQUE



Nota.—On a entouré d'un cercle les poids correspondant aux caractères numériques dits secondaires.

Figura 1.6 Hélix telúrica de Chancourtois.

Vale la pena citar que dos años después del congreso de Karlsruhe, en 1860, la determinación de los pesos atómicos parecía un problema resuelto a nivel internacional.

### 1.3.2 Las primeras clasificaciones de los elementos

Una vez que los elementos pudieron ordenarse por sus pesos atómicos, hubo varios intentos para clasificarlos, siendo uno de los primeros el ordenamiento de tríadas de Döbereiner, citado al inicio de la sección 1.3.

En 1862, el geólogo francés A. E. Béguyer de Chancourtois (1819-1886), profesor de esta ciencia en la *Ecole des Mines* de París, colocó los elementos, ordenados por sus pesos atómicos, en una línea enrollada helicoidalmente a un cilindro e hizo notar que aquéllos que tenían propiedades semejantes quedaban colocados en una misma línea vertical. Efectivamente, los elementos que constituían las tríadas de Döbereiner se hallaban en dichas líneas, según puede observarse en la figura 1.6. Desafortunadamente, este trabajo permaneció ignorado muchos años.

**PROBLEMA 1.24** Verifique en la figura 1.6 que la ley de las tríadas de Döbereiner es satisfecha por la hélix telúrica.

*Respuesta* En efecto, excepción hecha del yodo.

**PROBLEMA 1.25** En la época de De Chancourtois no se habían descubierto aún los gases nobles. Si éstos se colocasen en la línea helicoidal de acuerdo con sus pesos atómicos, ¿quedarían en una línea vertical?

Dos años después, el inglés John Alexander Reina Newlands (1837-1898) corrió con más suerte, ya que su trabajo sobre la *ley de las octavas* tuvo una difusión más amplia. Esta ley, encontró Newlands, indica que:

*«...si se colocan los elementos en el orden de los pesos atómicos, el octavo elemento, a partir de uno dado, es una especie de repetición del primero, como la nota ocho en una escala de música»<sup>19</sup>.*

	No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.
H	1	F	8	Cl	15	Co } Ni }	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt } Ir }	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	53
Ga	3	Mg	10	Ca	17	Zn	25	Sr	31	Cd	38	Ba } V }	45	Pb	54
B	4	Al	11	Cr	19	Y	24	Ce } La }	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di } Mo }	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
										Te	43	Au	49	Cs	51
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh } Ru }	35						

**Figura 1.7** Ley de las octavas de Newlands.

<sup>19</sup> El ordenamiento de Newlands y su relación con la música se tomó inicialmente a broma. Sin embargo, posteriormente fue reconocido como uno de los antecedentes más importantes de la ley periódica, por lo que recibió la medalla Davy que otorga la *Chemical Society* inglesa, en 1887.

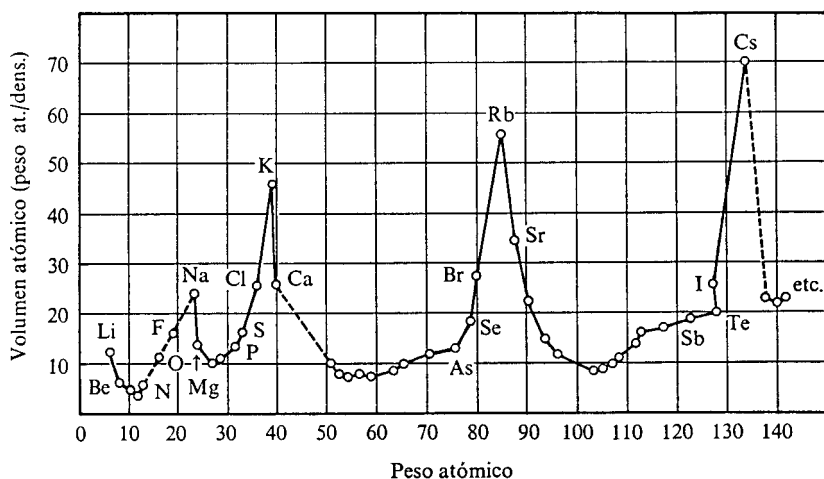
PROBLEMA 1.26 Basándose en su conocimiento de las propiedades químicas de los elementos, localice en la tabla de Newlands tres excepciones a la ley de las octavas.

*Respuesta* El fósforo y el manganeso son un par de ellas.

### 1.3.3 La ley periódica

La ley periódica fue enunciada como consecuencia de la labor independiente de dos hombres: el ruso Dimitri Ivanovich Mendeleiev (1834-1907), en 1869, y el alemán Julius Lothar Meyer (1830-1895), un año más tarde. Ambos desarrollaron sus ideas mientras preparaban sendos textos. Mendeleiev escribía sus *Principios de química* y Meyer *Modernas teorías de la química*. No cabe duda de que ambos son merecedores, por igual, del honor del descubrimiento<sup>20</sup>. A pesar de ello, la tabla propuesta por Mendeleiev tuvo una mayor aceptación, conforme se fueron cumpliendo espectacularmente sus predicciones de las propiedades de elementos entonces desconocidos.

El trabajo de Meyer se basó en el estudio de los llamados volúmenes atómicos (volumen ocupado por un mol de átomos en una muestra sólida o líquida). Al comparar éstos con los pesos atómicos obtuvo la ahora famosa *curva de Lothar Meyer* (Fig. 1.8).



**Figura 1.8** Curva de Lothar Meyer. El volumen atómico de las ordenadas se ha calculado dividiendo el peso atómico entre la densidad de una muestra sólida o líquida del elemento, mediante el empleo de valores modernos.

En la figura puede apreciarse que los volúmenes atómicos máximos se alcanzan para los metales alcalinos, y que entre Li y Na, así como entre Na y K existen seis elementos, como indica la ley de las octavas. Sin embargo, entre

<sup>20</sup> En 1882, la *Royal Society* concede a ambos la medalla Davy.

K y Rb hay más de seis elementos, al igual que entre Rb y Cs, lo que explica la falla existente en el trabajo de Newlands.

PROBLEMA 1.27 Basándose en las siguientes densidades para los gases nobles en estado sólido, analice la posición que tendrían en la curva de Meyer.

ELEMENTO	HELIO	NEON	ARGON	KRIPTON	XENON
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.126	1.204	1.402	2.6	3.06

Lothar Meyer señaló, también, que los elementos gaseosos (en condiciones ambiente), así como los sólidos con bajos puntos de fusión, se encuentran en las partes ascendentes de su curva o en los máximos de ésta. Por otra parte, aquéllos difíciles de fundir se presentan en los mínimos o en las porciones descendentes. De esta manera, se ve que esta curva también muestra la periodicidad de otras propiedades.

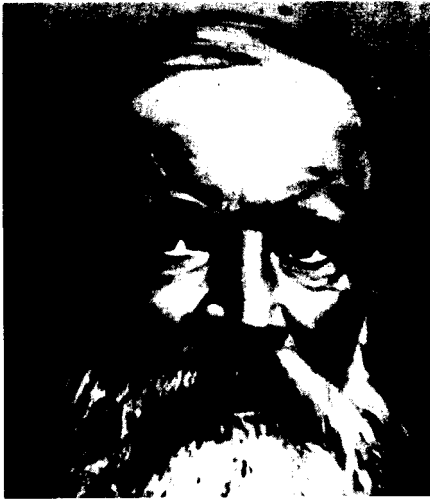
PROBLEMA 1.28

- Grafique los puntos de fusión de los elementos contra sus pesos atómicos. Cubra, al menos, el intervalo del hidrógeno al calcio.
- Repita el procedimiento empleando los calores de formación de los cloruros correspondientes. (Consulte algún manual de fisicoquímica, como el de L. C. Weast que se cita en la bibliografía al final del capítulo.)

Mendeleief, por otra parte, atacó el problema desde el punto de vista de la valencia. Su idea básica se encuentra en la siguiente cita:

*«...debe haber algún lazo de unión entre la masa y los elementos químicos; y, puesto que la masa de una sustancia finalmente se expresa en el átomo, debe existir una dependencia funcional (que debe descubrirse) entre las propiedades individuales de los elementos y sus pesos atómicos. Pero nada puede descubrirse sin buscar y experimentar, desde unas setas hasta la dependencia científica. Así pues, empecé a observar y a escribir los elementos con sus pesos atómicos y a colocar en tarjetas por separado las propiedades típicas, elementos análogos y pesos atómicos semejantes. Esto pronto me convenció de que las propiedades de los elementos están en dependencia periódica de sus pesos atómicos; a pesar de que tuve mis dudas sobre algunos puntos poco claros, no dudé nunca, ni una sola vez, de la universalidad de esa ley, porque ésta no podía ser resultado del azar.»*

Mendeleief utilizó su información para construir no una gráfica, como lo habían hecho Meyer y Chancourtois, sino una tabla, como la de Newlands, pero evitando el error que éste había cometido al insistir en hacer agrupamientos de ocho elementos.



DIMITRI I. MENDELEIEF (1834-1909)  
 (Tomada de Hecht, Physics in perspective,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía del Departamento de Información,  
 Embajada Soviética en Estados Unidos.  
 Novosti Photo.)

PROBLEMA 1.29 En la figura 1.9 existen interrogaciones, ya referentes al peso de un elemento (Te = 128?, por ejemplo), o en lugares en los que únicamente se da el valor del peso atómico, sin que se conozca el elemento que debiera ocupar esa posición.

- a) Compare los valores de los pesos atómicos actuales para los elementos ausentes e identifique cuáles son éstos.
- b) Si el peso actual del Te es de 127.6 (muy cercano al que utilizaba Mendeleief), ¿por qué este elemento tiene una interrogación?

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.0
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.0
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.0
			Mu = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198.0
		Ni = Co = 59	Pl = 106.5	Os = 199.0	
		Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200.0	
		Zn = 65.2	Cd = 112		
		? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
		? = 70	Sn = 118		
		As = 75	Sb = 122	Bi = 210	
		Se = 79.4	Te = 128?		
		Br = 80	I = 127		
		Rb = 85.4	Cs = 138	Tl = 204	
		Sr = 87.4	Ba = 137	Pb = 207.0	
		Ce = 92			
		La = 94			
		Di = 95			
		Th = 118?			
H = 1	Be = 9.4	Mg = 24			
	B = 11	Al = 27.4			
	C = 12	Si = 28			
	N = 14	P = 31			
	O = 16	S = 32			
	F = 19	Cl = 35.5			
Li = 7	Na = 23	K = 39			
		Ca = 40			
		? = 45			
		?Er = 56			
		?Yt = 60			
		?In = 75.6			

Figura 1.9 Tabla de Mendeleief (1869).

Posteriormente, y con nuevos datos, colocó los elementos de una manera un poco diferente, donde los identificaba por grupos y series (véase Fig. 1.10).

Grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Oxidos e hidruros típicos	$R_2O$ —	RO —	$R_2O_3$ —	$RO_2$ $H_4R$	$R_2O_5$ $H_3R$	$RO_3$ $H_2R$	$R_2O_7$ HR	$RO_4$ —	
Serie	1	H(1)							
	2	Li(7)	Be(9.4)	B(11)	C(12)	N(14)	O(16)	F(19)	
	3	Na(23)	Mg(24)	Al(27.3)	Si(28)	P(31)	S(32)	Cl(35.5)	
	4	K(39)	Ca(40)	—(44)	Ti(48)	V(51)	Cr(52)	Mn(55)	Fe(56), Co(59), Ni(59), Cu(63),
	5	[Cu(63)]	Zn(65)	—(68)	—(72)	As(75)	Se(78)	Br(80)	
	6	Rb(85)	Sr(87)	?Yt(88)	Zr(90)	Nb(94)	Mo(96)	—100	Ru(104), Rh(104), Pd(106), Ag(108)
	7	[Ag(108)]	Cd(112)	In(113)	Sn(118)	Sb(122)	Te(125)	I(127)	
	8	Cs(133)	Ba(137)	?Di(138)	?Ce(140)	—	—	—	
	9	—	—	—	—	—	—	—	
	10	—	—	?Er(178)	?La(180)	Ta(182)	W(184)	—	Os(195), Ir(197), Pt(198), Au(199)
	11	[Au(199)]	Hg(200)	Tl(204)	Pb(207)	Bi(208)	—	—	
	12	—	—	—	Th(231)	—	U(240)	—	

Figura 1.10 Clasificación periódica de los elementos. Mendeleief (1872).

En este arreglo se presentan algunos huecos. Al respecto, Mendeleief sugirió que:

*«...los espacios vacantes pertenecen a elementos que se descubrirán quizá posteriormente.»*

Con referencia a algunos elementos del final de la tabla, cuyo comportamiento no era claro, dijo:

*«Los altos pesos atómicos pertenecen a elementos que se encuentran en muy pequeña cantidad en la naturaleza, no se encuentran en grandes yacimientos y, por tanto, han sido muy poco estudiados... Con respecto a la posición de estos elementos en la tabla, hay total incertidumbre.»*

En el centro de la tabla puede notarse la ausencia de tres elementos (con pesos atómicos estimados de 44, 68 y 72). Mendeleief mostró la utilidad de su clasificación atreviéndose a predecir las propiedades físicas y químicas de los mismos. Los «bautizó» como ekaboro, Eb; ekaaluminio, Ea, y ekasilicio, Es<sup>21</sup>. No pasó mucho tiempo para que se descubrieran los elementos con las propiedades predichas<sup>22</sup> (véase Fig. 1.4).

<sup>21</sup> Eka significa «uno» en sánscrito.

<sup>22</sup> En 1874, Lecoq de Boisbaudran (1838-1912), utilizando el espectroscopio, descubrió el galio (ekaaluminio). En 1879, Ian Frederik Nilson (1840-1889) hizo lo mismo con el escandio (ekaboro). Finalmente, en 1885, Klemens Alexander Winkler (1838-1904) aisló el germanio (ekasilicio).

## PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS EKAALUMINIO Y EKASILICIO

PROPIEDADES PREDICHAS	PROPIEDADES OBSERVADAS
<i>Ekaaluminio (1872)</i>	<i>Galio (1874)</i>
Peso atómico: 68	69.9
Peso específico: 5.9	5.94
Punto de fusión: bajo	30.15 °C
El hidróxido debe ser soluble en ácidos y álcalis.	El hidróxido se disuelve en ácidos y álcalis.
El H <sub>2</sub> S o el (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S deben precipitar al sulfuro.	El H <sub>2</sub> S y el (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S precipitan al sulfuro en condiciones especiales.
<i>Ekasilicio (1872)</i>	<i>Germanio (1885)</i>
Peso atómico: 72	72.32
Peso específico: 5.5	5.47
Volumen atómico: 13	13.22
Punto de ebullición del tetracloruro: 100 °C	86 °C

Tabla 1.3

Después de tan convincentes demostraciones, la tabla periódica fue aceptada universalmente y se reconoció su valor de sistematización química. Desde entonces ha constituido uno de sus pilares fundamentales.

En la tabla 1.3 se presentan, a manera de comparación, las propiedades predichas y observadas para el ekaaluminio y ekasilicio.

**Ejemplo 1.12** Investigue cómo pudo Mendeleief realizar sus predicciones cuantitativas de las propiedades de elementos desconocidos.

*Solución* El propio investigador indica:

*«Si en un determinado grupo se encuentran los elementos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> y si en la serie que contiene uno de estos elementos, por ejemplo R<sub>2</sub>, el elemento Q<sub>2</sub> le precede y el T<sub>2</sub> le sucede, entonces las propiedades de R<sub>2</sub> estarán determinadas por el promedio de aquéllas de R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, Q<sub>2</sub> y T<sub>2</sub>.»*

Siguiendo este procedimiento, a continuación se desarrollan algunos ejemplos para el ekasilicio.

- a) **Peso atómico.** Como Q<sub>2</sub> es el ekaaluminio (véase Fig. 1.9) de peso atómico desconocido, usaremos el zinc, corrigiendo posteriormente este hecho. Así, tenemos

$$\text{Peso atómico} = 1/4(28 + 118 + 65 + 75) = 71.5$$

Se prevé, entonces, que el peso atómico del ekasilicio sea de 72, aproximadamente (por haber introducido el zinc).

- b) **Punto de ebullición del cloruro.** Mendeleief tomó los datos de los puntos de ebullición de los cloruros, excepto el del zinc, y obtuvo

$$\text{Punto de ebullición del EsCl}_4 = 1/3(57 + 130 + 113) = 100 \text{ °C}$$



Como no se considera en este promedio el valor del derivado del zinc, la temperatura debe ser menor.

c) Volumen atómico. El resultado en este caso es

$$\text{Volumen atómico} = 1/4(11.7 + 16.2 + 13.1 + 9.2) = 12.55$$

Por la misma razón que en el apartado a), el valor debe ser un poco mayor, 13 en este caso.

**PROBLEMA 1.30** Contraste los valores predichos para algunas propiedades del ekaboro (empleando el método del Ejemplo 12) con los resultados experimentales actuales correspondientes.

**PROBLEMA 1.31** En 1830 empezaron a descubrirse varios elementos de minerales poco abundantes, por lo que se les dio el nombre de *tierras raras*. Así, Carl Gustav Mosander (1797-1858) descubrió el lantano, erbio, terbio y didimio (este último era, en realidad, una mezcla de praseodimio y neodimio). En 1907, cuando se descubrió el lutecio, las tierras raras sumaban 14 elementos. Todas tenían valencia tres. ¿Dónde se podrían colocar en la tabla de Mendeleief?

*Respuesta* Como todos estos elementos son trivalentes, podría pensarse en colocarlos en una sola columna, pero ninguna es tan larga en la tabla. Como sus pesos atómicos varían entre 139 y 175, sería más adecuado colocarlos en una fila horizontal, dentro de la octava serie. A pesar de esto, ninguna otra serie es tan numerosa. Por tal razón, hubo que esperar varios años para resolver este problema, que puso en duda la validez de la ley periódica. Este hecho quedó plenamente justificado con el desarrollo de la teoría cuántica del átomo, como se demostrará en los capítulos 4 y 8.

Un último descubrimiento importante habría de surgir a fines del siglo pasado, cuando lord Rayleigh (1842-1919) y William Ramsay (1852-1919) descubrieron el argón (de la palabra griega que significa «inerte»). Su peso atómico resultó ser 40, idéntico al del calcio, por lo que este factor no era útil para situarlo en la tabla periódica. Siguiendo la sugerencia de Mendeleief, quien proponía que la valencia era un factor más importante que el peso atómico, y en vista de que el argón no se combinaba con ningún otro elemento, se le asignó una valencia de cero. Ya que la valencia del azufre es dos, la del cloro uno, siendo el potasio univalente y el calcio divalente, acordaron colocar el argón en medio de estos cuatro elementos, en un nuevo grupo. De ser esto cierto, debería existir toda una familia de elementos aún no descubiertos, de la cual el argón formaba parte: los gases inertes. Tres años después se aislarían el neón (nuevo), el kriptón (oculto) y el xenón (extranjero) que, junto con el helio (véase Sec. 3.1), formarían el cuerpo de dicha familia. Por su trabajo, Ramsay recibió el premio Nobel de química, en 1904.

**Salvo la ausencia de unos cuantos elementos, el problema de colocar las tierras raras y algunos elementos pesados, así como la incierta posición del hidrógeno, la clasificación periódica había quedado lista en el siglo XIX. Lo que permanecía oscuro era la razón última de la periodicidad misma.**

Al encontrar los números atómicos, el trabajo de Mosely en 1915 (véase Sec. 3.5.3) resolvería las irregularidades presentes del ordenamiento respecto de los pesos atómicos.

Como veremos en los dos siguientes capítulos, el advenimiento de la teoría cuántica, y su aplicación al dominio del átomo, habría de resolver, parcialmente, la incógnita del comportamiento periódico. Después de la postulación de la mecánica cuántica (que trataremos en los cuatro últimos capítulos del texto) todas las dudas se disiparon. Entremos, pues, al relato de los hechos que, a comienzos del siglo XX, hicieron cimbrar a la física y fueron de tanta utilidad para alcanzar una mejor comprensión de los fenómenos químicos.

## 1.4 RESUMEN

Como resultado de la formulación de la teoría atómica de Dalton, en 1808, surgen dos grandes corrientes de investigación científica estrechamente relacionadas. La primera se dedica a la determinación de pesos atómicos y a estudiar las relaciones que guardan las propiedades de los elementos entre sí, trabajo que alcanza su culminación con la elaboración de la ley periódica por Mendeleief.

Por otro lado, el surgimiento del concepto de valencia lleva a la química estructural, de manera empírica, a comprender y predecir el comportamiento de los diferentes sistemas químicos.

## PROBLEMAS

- 1 Basándose en la teoría de Dalton, y consultando la bibliografía pertinente, explique:
  - a) La ley de las proporciones constantes.
  - b) La ley de las proporciones múltiples.
  - c) La ley de las proporciones equivalentes.
- 2 Berzelius, al igual que el químico inglés Humphry Davy, descubrieron y aislaron varios elementos. Enumere cuando menos cinco de éstos.
- 3 ¿Está de acuerdo la hipótesis de Prout con las ideas de Dalton sobre la estructura atómica?
- 4 En 1808, Davy reportó que al calentar azufre y fósforo bajo un arco eléctrico se producían diferentes gases que fueron identificados como  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{PH}_3$ . Estos resultados (junto con otros) fueron utilizados posteriormente para elaborar un modelo atómico.
  - a) ¿Cuál fue este modelo?
  - b) ¿Quién lo propuso?
  - c) ¿En qué consistía?
- 5 La hipótesis de Prout fue campo de fértiles especulaciones muchos años después de que Berzelius demostrara que los pesos atómicos son cantidades no múltiplos del peso del hidrógeno (1). Así, C. Marignac, en 1860, fue el primero que intentó

explicar la desviación de los valores enteros, sugiriendo una modificación en la ley de la gravitación. Sin embargo, es George Rudorf, un alumno de sir William Ramsay, quien, en 1904, «identifica» el origen de dicha modificación.

*«Nosotros sabemos que los átomos se atraen mutuamente en una molécula; si un átomo es un complejo de protilos\*, entonces debemos pensar que los protilos se atraen entre sí en un átomo. La fuerza de cohesión entre los protilos es muy grande comparada con su peso, por tanto, debe influir en el peso del sistema de protilos. Con cantidades molares esta atracción es extraordinariamente pequeña; sin embargo, considerando nuestra ignorancia sobre la naturaleza de la gravitación no tenemos derecho a asumir que el peso (como lo medimos) de  $n$  protilos es  $n$  veces mayor que el de un protilo. Es por esto que las leyes de Newton, que pueden aplicarse a cantidades molares, no se cumplen necesariamente cuando hablamos de moléculas.»*

- a) ¿Qué comentarios podrían hacerse sobre este texto a la luz de la pérdida de la masa y la energía de enlace en las reacciones nucleares?
- 6 Berzelius dedicó gran parte de su vida a demostrar la validez del trabajo de Jeremías Benjamin Richter y, gracias a esto, pudo elaborar su tabla de pesos atómicos, así como establecer, por primera vez, la diferencia entre peso atómico y peso equivalente.
- a) ¿Cuál es la aportación de Richter al desarrollo de la química?  
 b) ¿De qué manera Berzelius demostró la validez de su trabajo?  
 c) ¿Cuál es la diferencia entre peso atómico y peso equivalente?
- 7 ¿Cómo explicaría Berzelius la formación del alumbre a partir del sulfato de aluminio, del sulfato de potasio y agua?
- 8 Calcule el peso atómico del carbón a partir de la densidad de varios de sus compuestos.

DENSIDAD (g/l)

Acetaldehído	1.96
Tetracarbonilo de níquel	8.86
Cianuro de hidrógeno	1.20

- 9 Para un compuesto volátil de uranio se han propuesto las fórmulas siguientes:



¿Cuál es la correcta si sabemos que la densidad del gas es de 17 g/l y el calor específico del uranio 0.02765 cal/g °C?

- 10 Construya la sección de la curva de Meyer que va desde el Bi hasta el Ta (consulte los valores de densidad reportados en el *Handbook of Chemistry and Physics* de R. C. Weast) y observe si se cumple la tendencia general de la misma.
- 11 Grafique los valores de índice de refracción y susceptibilidad magnética contra peso atómico desde el H hasta el Ca y verifique el cumplimiento de la periodicidad en los mismos (use como referencia el libro de R. C. Weast que aparece en la bibliografía).

\* *Protilo* era, para los antiguos, aquella sustancia con la que se construían todas las demás (léase en este caso hidrógeno).

- 12 Durante varios años se discutió el valor del peso atómico del berilio, el cual podría ser nueve, si este átomo era bivalente, o 13.5, si era trivalente. Los datos que se manejaban en ese momento (1860-1870) se dan a continuación:

Calor específico: 0.425 cal/g °C.

El óxido de berilio (sistema hexagonal) cristaliza de manera semejante al óxido de aluminio y diferente al óxido de magnesio (sistema cúbico).

El cloruro de berilio y el cloruro de aluminio son volátiles, no así el de magnesio.

La densidad del cloruro de berilio gaseoso es de 3.57 g/dm<sup>3</sup>.

Identifique, con estas evidencias experimentales, el peso y la valencia de este elemento.

- 13 La síntesis de la urea realizada por Wöhler, es considerada como el experimento fundamental, gracias al cual se desechó la idea del vitalismo de Berzelius. Sin embargo, Wöhler, discípulo de Berzelius, al escribirle una carta comentándole dicha síntesis, dice:

*«¿Puede considerarse la producción artificial de urea como un ejemplo de la formación de sustancias orgánicas a partir de materiales inorgánicos? Hay que hacer notar que para producir el ácido ciánico (así como el amoniaco) siempre se parte de sustancias orgánicas. Un filósofo de la naturaleza podría decir que el carácter orgánico no ha desaparecido del carbón animal o del compuesto de cianógeno obtenido de él y, por esta razón, siempre puede producirse desde dicho carbón una sustancia orgánica.»*

- Como resultado de esto, ¿cuál fue en su tiempo la consecuencia más importante de dicha síntesis?
- Un importante golpe a la teoría vitalista fue dado por Kolbe en 1845. ¿En qué consistió?

- 14 La teoría de los radicales, desarrollada básicamente por Jean Baptiste André Dumas (1800-1884) y Liebig, los llevó a publicar, en 1837, un artículo en el que se daba respuesta final a los misterios de la química orgánica:

*«En la química mineral, los radicales son simples; en la química orgánica, los radicales son compuestos; ésta es toda la diferencia. Las leyes de la combinación y de la reacción son, por lo demás, las mismas en ambas ramas de la química.»*

- ¿En qué consistía dicha teoría?
- ¿Qué participación, en el desarrollo de esta teoría, tuvo la síntesis del cloroformo a partir del etanol?
- ¿Cuál es la objeción principal hecha por Berzelius a la «ley de la sustitución» de Dumas?
- ¿Cuál es la participación de Auguste Laurent (1808-1853), alumno de Dumas, en el desarrollo de la misma?

- 15 Desarrolle, empleando la teoría de los tipos, las fórmulas de las moléculas siguientes:

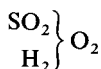
- |                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| a) etilamina     | d) acetato de potasio |
| b) ácido nítrico | e) sulfuro de etilo   |
| c) potasa        | f) acetonitrilo       |

- 16 Williamson, en 1852, propuso que los ácidos polibásicos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.) podrían representarse por un tipo de agua múltiple (si se suponía únicamente al tipo

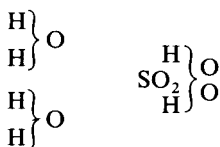
agua para el ácido sulfúrico, por ejemplo, éste se representaría como  $\left. \begin{matrix} \text{HSO}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ , sugiriendo una diferencia entre los dos hidrógenos, la cual no se encontraba experimentalmente, ya que ambos son reemplazados por sodio). Así, el tipo de Williamson se representa como



y para el ácido sulfúrico tenemos, entonces,



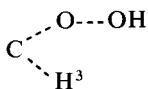
o, lo que es igual:



Desarrolle, empleando esta idea, las fórmulas siguientes:

- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| a) ácido carbónico        | d) ácido oxálico      |
| b) bicarbonato de potasio | e) oxalato de dietilo |
| c) carbonato de potasio   | f) oxamida            |

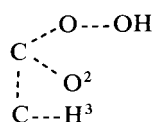
- 17 La teoría de los radicales, así como el trabajo de Robert Bunsen (1811-1899), con los compuestos de cacodilo, es la fuente indirecta de la síntesis de Frankland, en 1849, de uno de los primeros compuestos organometálicos (el  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$ ) y, posteriormente, del surgimiento de la idea de *valencia*. Investigue la validez de esta afirmación.
- 18 A continuación, se muestran algunas de las fórmulas propuestas por Couper para diferentes moléculas. ¿Qué diferencia encuentra con las actuales? ¿Podría identificar el origen de la misma?



metanol

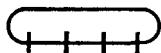


etano

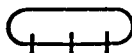


ácido acético

- 19 En 1865, Kekulé elaboró un sistema gráfico para representar las fórmulas de las diferentes moléculas. Partiendo de las siguientes figuras para el caso de los átomos,



Carbón



Nitrógeno



Oxígeno

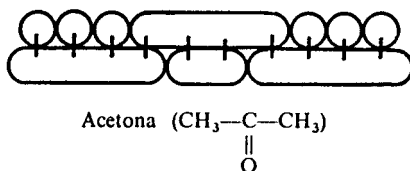


Hidrógeno

donde la longitud de las mismas es proporcional a su valencia, represente a las moléculas de la manera siguiente:

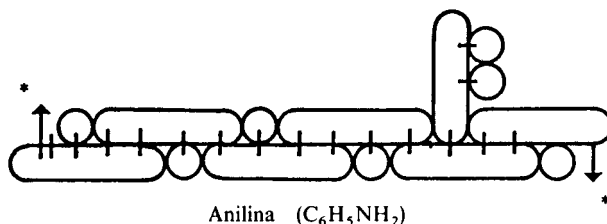


Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Acetona ( $\text{CH}_3\text{---C---CH}_3$ )





\* Las flechas indican que la cadena es cerrada.

Cómo representaría Kekulé lo siguiente:

- |             |                   |
|-------------|-------------------|
| a) amoniacó | d) benceno        |
| b) metano   | e) ácido benzoico |
| c) propanol | f) éter etílico   |

**20** La resolución (separación de los isómeros ópticos) del ácido racémico fue realizada exitosamente por Pasteur en 1844, empleando para ello medios mecánicos; sin embargo, posteriormente encontró otra técnica más simple para separar estos isómeros.

- ¿Cómo se realizó la resolución del ácido racémico?
- ¿En qué consiste la técnica alternativa de separación de los isómeros ópticos?

**21** Van't Hoff resumió la relación existente entre la actividad óptica y un átomo de *C asimétrico* en los tres teoremas siguientes:

- Todos los compuestos que son ópticamente activos en solución contienen un átomo de carbono asimétrico.
- La actividad óptica se pierde cuando la asimetría es eliminada.
- La inversa de a) no necesariamente es cierta.

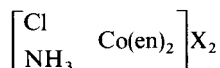
Verifique, con algunos ejemplos, la validez de los teoremas mencionados arriba.

**22** El aislamiento del argón por lord Rayleigh y Ramsay, en 1859 (como resultado del descubrimiento de diferentes valores en la densidad del nitrógeno molecular según que la fuente del mismo fuera un producto químico que lo contuviera o la atmósfera), trajo consigo una fuerte controversia sobre si este «gas» era o no un elemento, resultando que el mismo Mendeleief tomara parte en ella. Este último sugirió, tentativamente, que el argón era una molécula triatómica de nitrógeno.

¿Qué evidencias experimentales piensa que pudieron haber empleado en ese momento para resolver dicha controversia?

**23** En 1899, el químico alemán Johannes Thiele (1865-1918) propuso su teoría de las valencias parciales. ¿En qué consiste?

**24** Una de las aportaciones experimentales más espectaculares a la teoría de coordinación fue la preparación y separación por Werner, en 1911, de los isómeros ópticos de fórmula



- ¿De qué manera este trabajo apoyaba dicha teoría?
- ¿Por qué este compuesto presenta actividad óptica?

## BIBLIOGRAFIA

- Asimov, I.**, *Breve historia de la química*, Madrid, Alianza Editorial, 1975.
- Bargalló, M.**, *Tratado de química inorgánica*, México, Editorial Porrúa, 1962.
- «Las clasificaciones periódicas de D. I. Mendeléiev al cumplirse el primer centenario de su primera tabla», *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1969, 13, 27B.
- Bensaude-Vincent, B.**, «La genèse du Tableaux de Mendeleev», *La Recherche*, 1984, 15 (159), 1206.
- Benfey, O. T.**, *From Vital Force to Structural Formulas*, Washington, D. C., American Chemical Society, 1975.
- *Classics in the Theory of Chemical Combination*, Nueva York, Dover, 1963.
- «Prout's Hypothesis», *J. Chem. Ed.*, 1952, 29, 78.
- Berry, A. J.**, *From Classical to Modern Chemistry*, Cambridge University Press, 1954.
- Brown, H. C.**, «Foundations of the Structural Theory», *J. Chem. Ed.*, 1959, 36, 104.
- Cartmell, E.**, y **Fowles, G. W. A.**, *Valencia y estructura molecular*, Barcelona, Ed. Reverté, S. A., 1974.
- Causey, R. L.**, «Avogadro's Hypothesis and the Duhemian Pitfall», *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 365.
- De Destailats, L. H.**, *Teoría atómico-molecular Dalton-Avogadro-Ampère*, Ed. Universitaria de Buenos Aires, 1965.
- Foldwhite, H. J.**, «Mendeleev's other Prediction», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 35.
- Frey, J. E.**, «Discovery of the Noble Gases and Foundation of the Theory of Atomic Structure», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 371.
- Glasstone, S.**, «Oxidation Number and Valence», *J. Chem. Ed.*, 1948, 25, 278.
- Greenaway, F.**, «A Pattern of Chemistry. Hundred Years of the Periodic Table», *Chem. in Brit.*, 1969, 5, 97.
- Hall, M. B.**, «The Background of Dalton's Atomic Theory», *Chem. in Brit.*, 1966, 2, 341.
- Hartman, L.**, «Wöhler and the Vital Force», *J. Chem. Ed.*, 1957, 34, 141.
- Hiebert, E. N.**, «The Experimental Basis of Kekule's Valence Theory», *J. Chem. Ed.*, 1959, 36, 320.
- Holton, G.**, *Introduction to Concepts and Theories in Physical Science*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1952, caps. 15, 18, 19 y 20.
- , y **Roller, D. H. D.**, *Foundations of Modern Physical Science*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1965.
- Jensen, W. B.**, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Nueva York, John Wiley & Sons, 1980.
- «Chemical Satire and Theory, 1968», *Chem. in Brit.*, 1979, 15, 132.
- Karapetiants, M. J.**, y **Drakin, S. I.**, *Estructura de la substancia*, Moscú, Ed. MIR, 1974.
- Kauffman, G. B.**, *Classics in Coordination Chemistry*, Nueva York, Dover, 1968, parte I.
- «Werner, Kekule, and the Demise of the Doctrine of Constant Valency», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 813.
- «The Resolution of Racemic Acid», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 777.
- «Alfred Werner's Early Views of Valence», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 496.
- Kieffer, W. F.**, *Chemistry: A Cultural Approach*, caps. 1 a 6, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Klooster Van, H. S.**, «Bunsen, Berthelot, and Perkin», *J. Chem. Ed.*, 1951, 28, 359.
- Kolb, D.**, «But if Atoms are so Tiny...», *J. Chem. Ed.*, 1977, 54, 543.
- Knight, D. M.**, «The Atomic Theory in Chemistry», *Classical Scientific Papers*, Londres, Mills & Boon, 1968.

- Knight, D. M.**, «Papers on the Nature and Arrangement of the Chemical Elements», *Classical Scientific Papers*, Londres, Mills & Boon, 1970.
- Kurzer, F., y Sanderson, P. M.**, «Urea in the History of Organic Chemistry», *J. Chem. Ed.*, 1956, 33, 452.
- Larder, D. F., y Kluge, F. F.**, «Alexander Mikhailovich Butlerov's Theory of Chemical Structure», *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 287 y 289.
- Leicester, H. M.**, *Panorama histórico de la química*, Madrid, Ed. Alhambra, S. A., 1967.
- «Dumas, Davy, and Liebig», *J. Chem. Ed.*, 1951, 28, 352.
- Lewis, G. N.**, *Valence*, Nueva York, Dover, 1966.
- Lipeles, E. S.**, «The Chemical Contributions of Amadeo Avogadro», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 127.
- Lockeman, G.**, *Historia de la química*, México, UTEHA, 1960.
- Mackle, H.**, «The Evolution of Valence Theory and Bond Symbolism», *J. Chem. Ed.*, 1954, 31, 618.
- MacNevin, W. M.**, «Berzelius-Pionner Atomic Weight Chemist», *J. Chem. Ed.*, 1954, 31, 207.
- Madras, S.**, «The Historical Approach to Chemical Concepts», *J. Chem. Ed.*, 1955, 32, 593.
- Marmasse, C.**, «La paciente historia del átomo», *SEPsetentas*, México, Diana, 1979.
- McWeeny, R.**, *Coulson's Valence*, Oxford, Oxford University Press, 3.<sup>a</sup> ed., 1979.
- Mellor, J. W.**, *A Treatise in Theoretical and Inorganic Chemistry*, Londres, Longman, 1957.
- Nagel, M. C.**, «Frederick Soddy: From Alchemy to Isotopes», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 739.
- Nye, M. J.**, «The Nineteenth-century Atomic Debates and the Dilema of an Indifferent Hypothesis», *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 1976, 7, 245.
- Oldroyd, D. R.**, «Some Early Usages of Chemical Terms», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 450.
- Palmer, W. G.**, *A History of the Concept of Valency to 1930*, Gran Bretaña, Cambridge University Press, 1965.
- Partington, J. R.**, *Tratado de química inorgánica*, México, Ed. Porrúa, 1952.
- Pavlov, B., y Terentiev, A.**, *Curso de química orgánica*, Moscú, Ed. MIR, 1970.
- Pimentel, G., y Spratley, R.**, *Understanding Chemistry*, San Francisco, Holden Day, 1971.
- Rajan, R. G.**, «The First Chemist», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 126.
- Rhoda, R. N.**, «Properties and the Periodic Table», *J. Chem. Ed.*, 1953, 30, 260.
- Siegfried, R.**, «The Chemical Basis for Prout's Hypothesis», *J. Chem. Ed.*, 1956, 33, 263.
- Snelders, H. A. M.**, «The Reception of J. H. Vant't Hoff's Theory of the Asymmetric Carbon Atom», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 2.
- Spronsen van, J. W.**, «The Priority Conflict between Mendeleev and Meyer», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 136.
- Thayer, J. S.**, «Historical Origins of Organometallic Chemistry», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 764.
- Varios autores**, «Mendeleev Centennial», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46.
- Walden, P.**, «The Problem of Duplication in the History of Chemical Discoveries», *J. Chem. Ed.*, 1952, 29, 304.
- Wall, F. E.**, «Faraday, Hofmann, and Wurtz», *J. Chem. Ed.*, 1951, 28, 355.
- Weast, R. C.** (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Ratón, Fla., CRC Press, 1979.
- Winderlich, R.**, «History of the Chemical Sign Language», *J. Chem. Ed.*, 1953, 30, 58.
- Wolfenden, J. H.**, «The Noble Gases and the Periodic Table», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 569.



## 2

## Nacimiento de la teoría cuántica. Fines del siglo XIX y principios del XX

*Las leyes y los hechos más fundamentales de la ciencia física han sido todos descubiertos; están ahora tan firmemente establecidos que la posibilidad de ser suplantados —como consecuencia de nuevos descubrimientos— es remota. Nuestros futuros descubrimientos sólo buscarán obtener la sexta cifra decimal.*

ALBERT MICHELSON (1899)

Algunos de los participantes en la Primera Conferencia de Solvay en 1911. De pie se encuentran Plank (primero de izquierda a derecha), Einstein (segundo de derecha a izquierda) y Rutherford (cuarto de derecha a izquierda). El hombre joven, al lado de Rutherford, es Jeans. La única mujer presente es *madame* Curie. Thomson, aunque asistió, no aparece en la fotografía. (Tomada de Hetch: *Physics in perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de California Institute of Technology, Pasadena, Cal.)



## 2.1 INTRODUCCION

Durante los años de 1895 a 1905 apareció una serie de hechos y teorías que cambiaron radicalmente el rumbo de la física y contribuyeron al advenimiento de la química moderna. En esta época se dio el descubrimiento de los rayos X, la radiactividad y el electrón, así como la aparición de la teoría cuántica y la teoría especial de relatividad. No deja de ser sorprendente el hecho de que, en un intervalo tan corto, hayan ocurrido acontecimientos susceptibles de modificar, hasta sus entrañas, nuestra concepción del universo.

En este capítulo analizaremos algunos de los hechos mencionados anteriormente para poder visualizar el contexto bajo el cual nació la teoría cuántica, cuyas implicaciones químicas son el centro de atención de este libro. Vale la pena aclarar que este análisis no seguirá un curso cronológico estricto. Asimismo, cabe agregar que a lo largo del texto emplearemos las unidades del sistema internacional, por lo que hemos incluido la sección 2.2 para el lector que no está familiarizado con ellas.

Fundamentalmente, nuestro interés primordial es examinar aquellos resultados útiles para el químico, razón por la cual hemos dado énfasis a tres aspectos:

- 1) Descubrimiento del electrón (Sec. 2.4), debido al cual hemos introducido previamente algunos conceptos sobre campos eléctricos y magnéticos y su interacción con partículas cargadas (Sec. 2.3), para quien juzgue necesario revisarlos.
- 2) Ley de Planck (Secs. 2.7 y 2.8) y explicación del efecto fotoeléctrico (Sec. 2.9). Ya que estos hechos resultan ser las primeras manifestaciones de la cuantización y, por tanto, constituyen el inicio de la teoría cuántica, son de primordial importancia para el desarrollo ulterior del texto. Como ambos se refieren a problemas de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, hemos juzgado conveniente introducir previamente una sección (2.5) sobre movimiento ondulatorio y naturaleza de la luz, seguida de otra sobre la posibilidad de transferir energía a través de la radiación electromagnética (Sec. 2.6).
- 3) Modelo atómico de Rutherford. En esta última sección 2.10 se parte del descubrimiento de la radiactividad hasta llegar al del núcleo atómico.

Este capítulo constituye el antecedente necesario para empezar a comprender la intrincada naturaleza del átomo. Al concluirlo, contaremos con los «ingredientes» (electrones y núcleo) y la «receta» (teoría cuántica) para comprender la construcción del primer modelo cuántico del átomo introducido por Bohr, el cual será motivo del siguiente capítulo del texto.

## 2.2 EL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI)

Dado que cada día se generaliza más el uso del SI, hemos decidido emplear estas unidades a lo largo del texto. Sin embargo, no todos los científicos han adoptado este sistema. Emplear únicamente las unidades del SI trae un problema como consecuencia: la eliminación de varias unidades ampliamente utilizadas. Gran parte de los datos que aparecen en la bibliografía vienen dados en unidades no recomendadas por el SI.

UNIDADES DEL SI

	MEDIDA	UNIDAD	SIMBOLO
<i>Básicas</i>	Longitud	metro	m
	Masa	kilogramo	kg
	Tiempo	segundo	s
	Intensidad de corriente	amperio	A
	Temperatura	kelvin	K
	Cantidad de sustancia	mol	mol
	Intensidad luminosa	candela	cd
<i>Suplementarias</i>	Angulo plano	radián	rad
	Angulo sólido	estereorradián	sr

Tabla 2.1

Creemos, por consiguiente, que debe familiarizarse al estudiante con el uso tanto de las unidades «nuevas» como de las «viejas», cuando menos en este periodo de transición.

En el SI se tienen siete unidades básicas y dos más suplementarias (véanse Tablas 2.1 y 2.2, donde se encuentran las definiciones de las unidades básicas).

Los múltiplos o fracciones de las unidades básicas se indican con prefijos, representando cada uno cierta potencia de 10 (véase Tabla 2.3); esto nos permite ampliar o reducir a conveniencia las unidades básicas del SI.

En la figura 2.1<sup>1</sup> se presentan las magnitudes de algunas distancias mediante el empleo de estos prefijos. En la figura 2.2<sup>2</sup> se ejemplifica la misma situación pero utilizando, ahora, la masa de los cuerpos.

A partir de las unidades básicas pueden obtenerse múltiples unidades derivadas por combinación algebraica. Algunas de ellas reciben nombres especiales, los cuales vale la pena aprender.

<sup>1</sup> La idea fue tomada del libro *Chemistry*, de J. W. Moore, W. G. Davies y R. W. Collins, McGraw Hill Book Co., 1978.

<sup>2</sup> *Idem*.

## DEFINICIONES DE LAS UNIDADES BASICAS

<b>METRO</b>	Es la distancia que recorre una onda electromagnética en el vacío durante $\left(\frac{1}{299792458}\right)$ seg.
<b>KILOGRAMO</b>	Es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo de platino-iridio custodiado por el Comité Internacional de Pesos y Medidas, en Sèvres, Francia.
<b>SEGUNDO</b>	Es la duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de $^{133}\text{Cs}$ .
<b>AMPERIO</b>	Es la intensidad de una corriente constante que, mantenida en dos conductores paralelos de longitud infinita, de sección circular despreciable, colocados a una distancia de un metro entre sí, en el vacío, produciría entre ellos una fuerza igual a $2 \times 10^{-7}$ newtons por metro de longitud.
<b>KELVIN</b>	Es la fracción $\frac{1}{273.16}$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.
<b>MOL</b>	Es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kg de $^{12}\text{C}$ .
<b>CANDELA</b>	Es la intensidad luminosa, en dirección perpendicular, de una superficie de $\frac{1}{600\,000}$ de metro cuadrado de un cuerpo negro a la temperatura de solidificación del platino (2042 K) y bajo una presión de 101 325 newtons por metro cuadrado.

Tabla 2.2

PREFIJOS DEL SI

PREFIJO	SIMBOLO	FACTOR
exa	E	1 000 000 000 000 000 000 ó $10^{18}$
peta	P	1 000 000 000 000 000 ó $10^{15}$
tera	T	1 000 000 000 000 ó $10^{12}$
giga	G	1 000 000 000 ó $10^9$
mega	M	1 000 000 ó $10^6$
kilo	k	1 000 ó $10^3$
hecto	h	100 ó $10^2$
deka	da	10 ó $10^1$
—	—	1 ó $10^0$
deci	d	0.1 ó $10^{-1}$
centi	c	0.01 ó $10^{-2}$
mili	m	0.001 ó $10^{-3}$
micro	$\mu$	0.000 001 ó $10^{-6}$
nano	n	0.000 000 001 ó $10^{-9}$
pico	p	0.000 000 000 001 ó $10^{-12}$
femto	f	0.000 000 000 000 001 ó $10^{-15}$
atto	a	0.000 000 000 000 000 001 ó $10^{-18}$

Tabla 2.3

Las unidades derivadas más empleadas en el texto, así como algunas unidades básicas fuera del SI pero de uso práctico aceptado, son:

UNIDAD	COMBINACION ALGEBRAICA	SIMBOLO
Area	$m^2$	—
Volumen	$m^3$	—
(De uso aceptado)	$10^{-3} m^3$	l (litro)
Velocidad	m/s	—
Aceleración	$m/s^2$	—
Fuerza	$kg m/s^2$	N (newton)
Trabajo y energía	$kg m^2/s^2 = N\cdot m$	J (julio)
Potencia	$kg m^2/s^3 = J/s$	W (vatio)
Frecuencia	oscilaciones/s o $s^{-1}$	Hz (hertzio)
Carga eléctrica	A·s	C (coulombio)
Diferencia de potencial	$W/A = J/C$	V (voltio)
Campo magnético	N/A·m	T (tesla)
Presión	$N/m^2$	Pa (pascal)
(De uso aceptado)	101 325 Pa	atm (atmósfera)
(De uso aceptado)	$10^5 Pa$	bar
Temperatura (de uso aceptado)	K-273.15	°C (grado celsius)
Tiempo (de uso aceptado)	60 s	min (minuto)
(De uso aceptado)	3600 s	h (hora)
(De uso aceptado)	86 400 s	d (día)

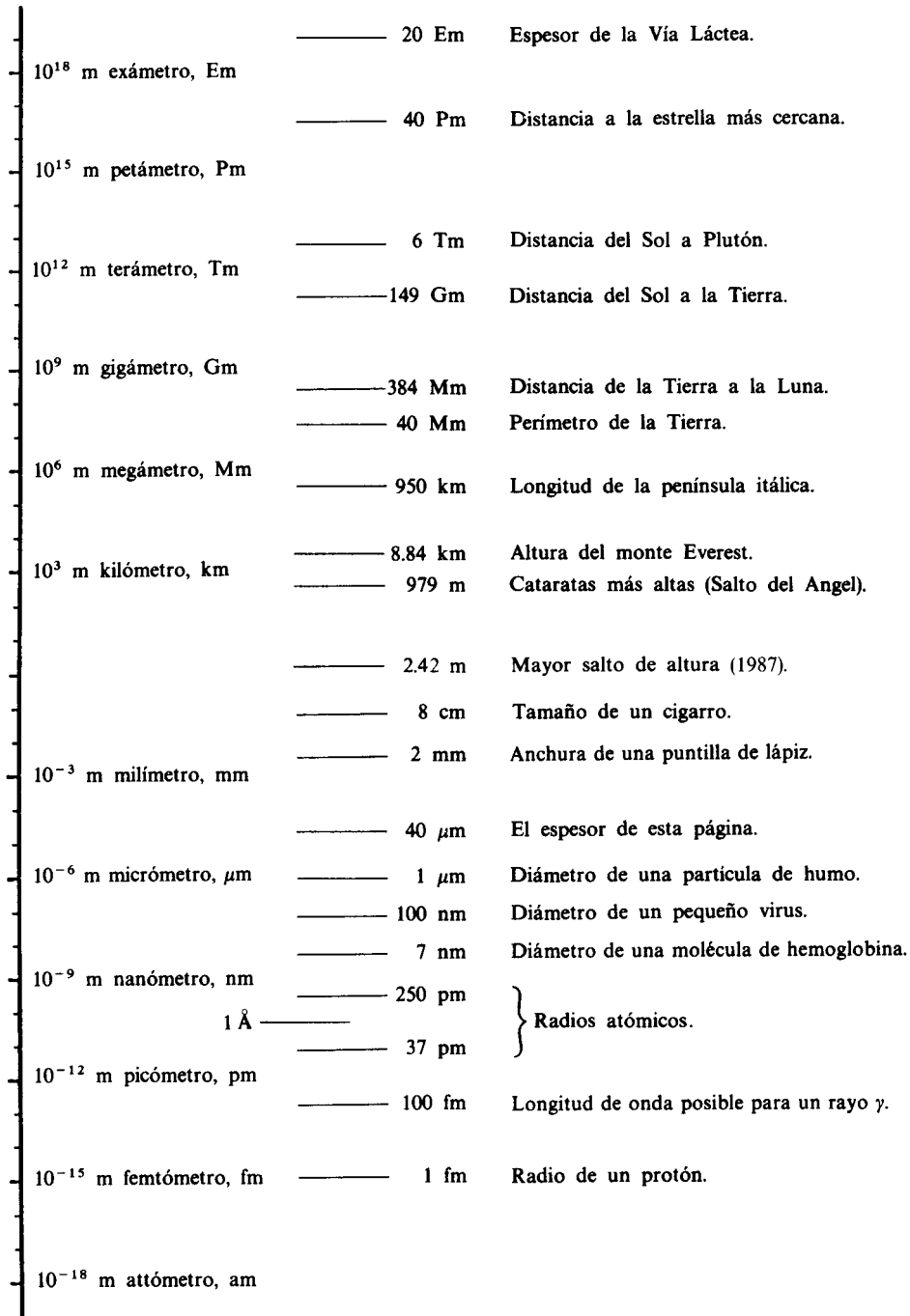
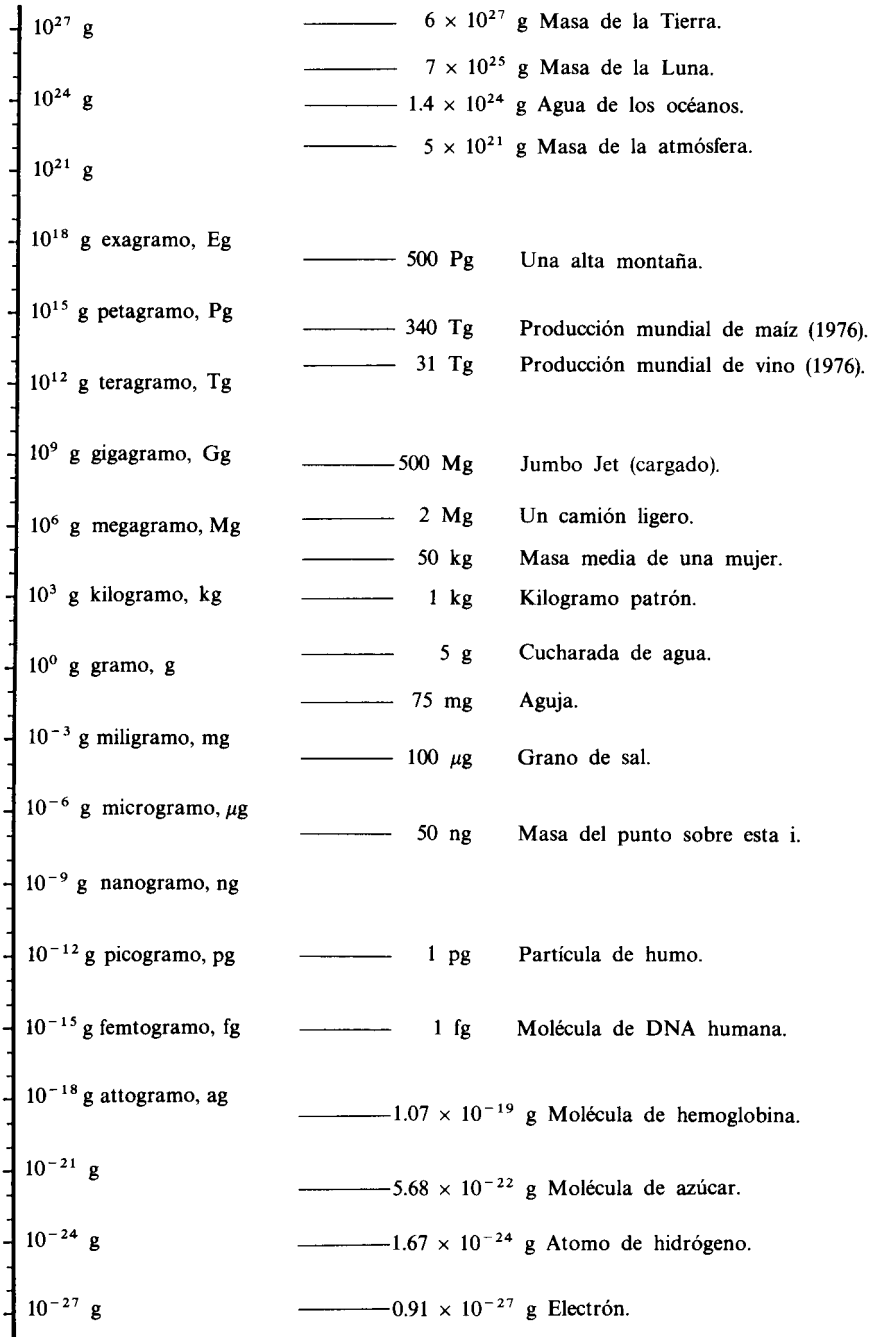


Figura 2.1 Comparación de algunas distancias representativas.



**Figura 2.2** Comparación de algunas masas representativas. Por encima de  $10^{18}$  g o debajo de  $10^{-18}$  g no existen prefijos y las cantidades se expresan como potencias de 10.

En la figura 2.3 se ha representado la relación entre algunas unidades básicas y las más importantes unidades derivadas. Para obtener unidades derivadas se procederá como sigue: se escoge la unidad derivada y se ve qué líneas *llegan* a ella. Una línea sólida indica multiplicación y una segmentada división.

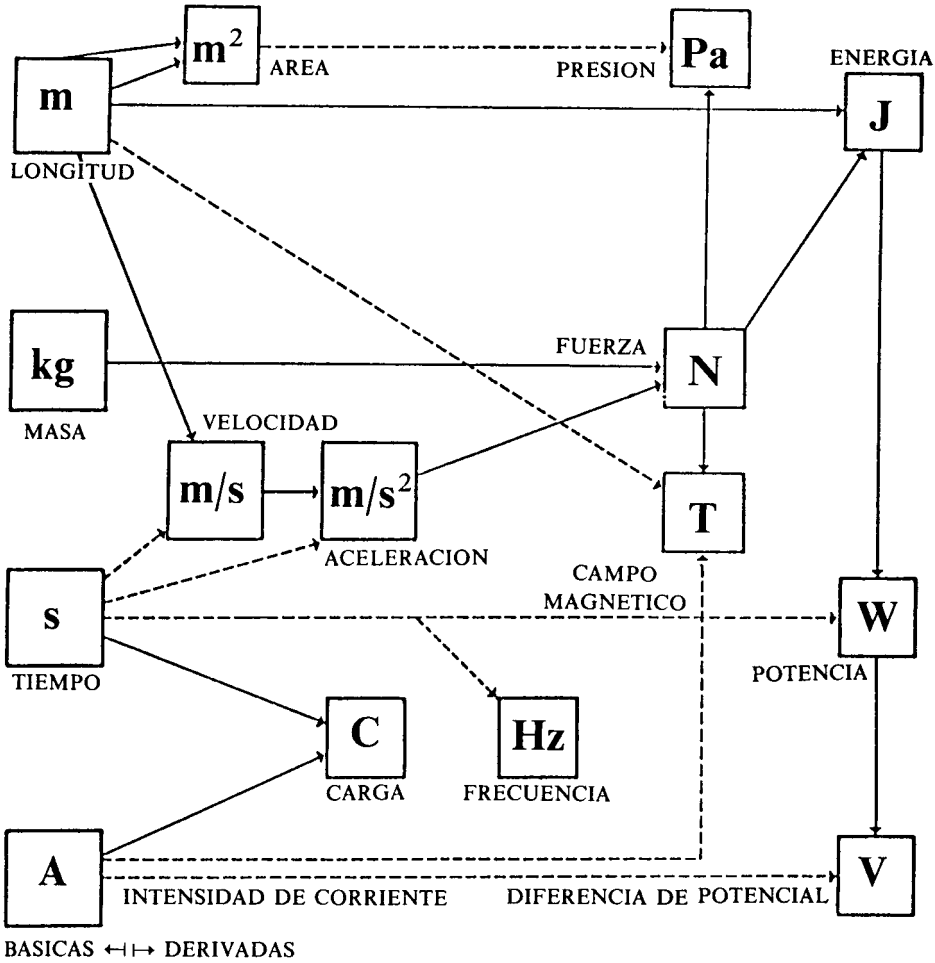
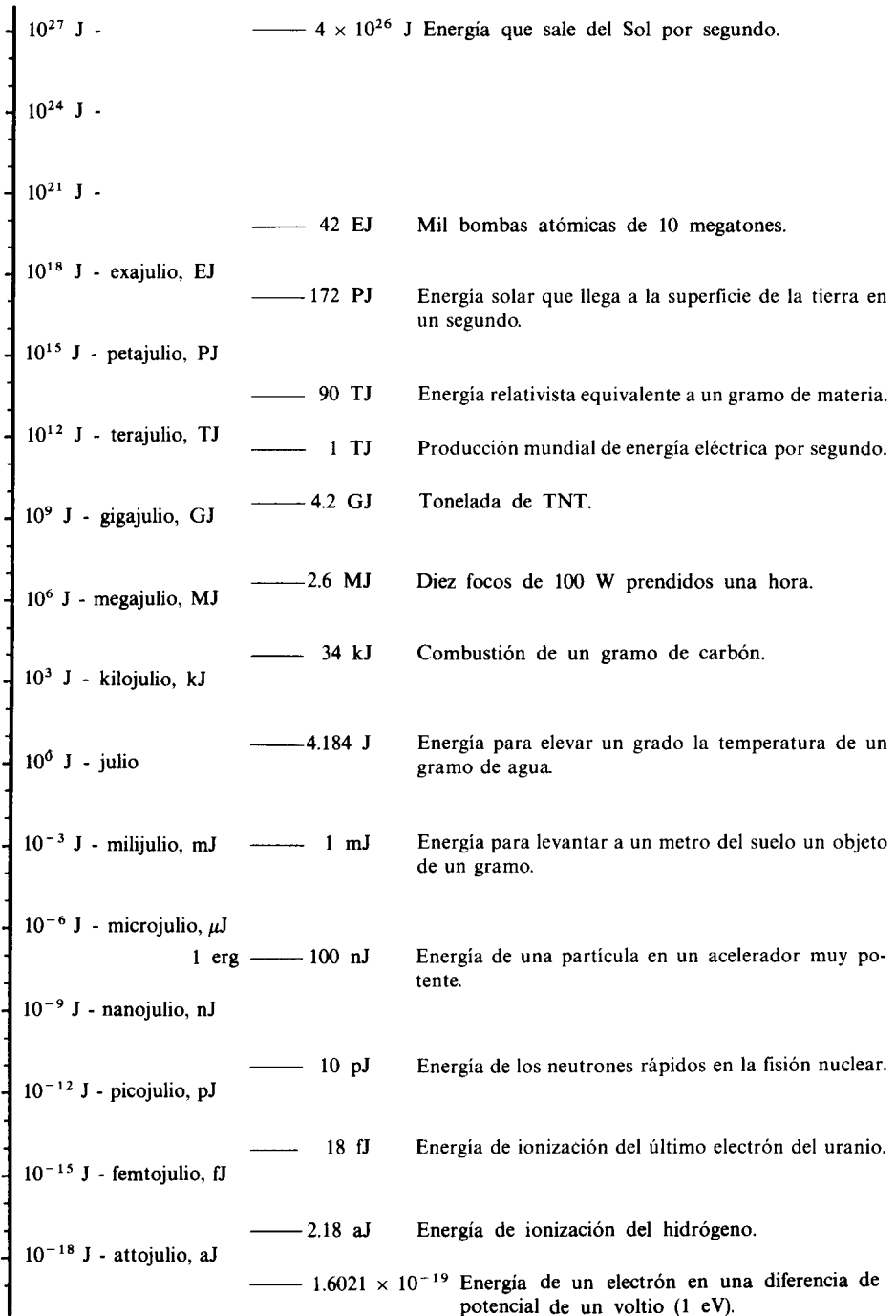


Figura 2.3

A lo largo del texto hemos empleado los prefijos de la tabla 2.3 para algunas de las unidades derivadas. Así, un attojulio (1 aJ) debe entenderse como  $1 \times 10^{-18}$  J.

En la figura 2.4 mostramos algunos valores de energías comunes expresadas con esta notación de prefijos.





**Figura 2.4** Comparación de algunos valores de energía.

**Para terminar, una recomendación al lector: use siempre las unidades del SI al sustituir en una ecuación. De esta manera, nunca podrá existir equivocación respecto al resultado obtenido. Si éste es una distancia, será obtenido automáticamente en metros. Si es una energía, se tendrá en julios, y así sucesivamente.**

Al sustituir valores, sólo se usarán los kilogramos como unidades con prefijo, todas las demás variables deberán sustituirse *sin prefijos*.

Si alguno de los datos no está dado con unidades del SI (litros, calorías, grados celsius, electrón-voltios, etc.) deberá hacerse (antes de sustituir) la transformación a las unidades del SI.

### 2.3 ALGO SOBRE CAMPOS ELECTRICOS Y MAGNETICOS<sup>3</sup>

Toda la materia está formada por cargas eléctricas, tanto positivas como negativas. A esto se debe que, antes de iniciar nuestro relato sobre el descubrimiento del electrón, resulte conveniente detenernos para analizar las fuerzas que aparecen en sistemas con cargas eléctricas. Estas son de dos tipos: las fuerzas eléctricas y las fuerzas magnéticas.

**Las primeras existen aun cuando las cargas estén en reposo; los estudios cuantitativos de ellas fueron realizados inicialmente por Charles Coulomb (1736-1806).**

**Las magnéticas aparecen cuando las cargas eléctricas se encuentran en movimiento; éstas fueron estudiadas en su interacción con las eléctricas primeramente, entre otros, por Ampère, Hans Christian Oersted (1777-1851) y Michael Faraday (1791-1867).**

Como dato curioso, Oersted descubrió un efecto trascendente del electromagnetismo mientras realizaba una experiencia de cátedra con sus alumnos.

#### 2.3.1 Fuerza coulombiana

Coulomb encontró que las fuerzas de atracción (entre cargas opuestas) y repulsión (entre cargas de igual signo) son proporcionales al producto de sus cargas y a la inversa del cuadrado de la distancia que las separa. Lo anterior queda expresado en la ecuación siguiente:

$$F_e = \kappa \frac{qq'}{r^2} \quad (2-1)$$

<sup>3</sup> Cualquier lector que tenga los conocimientos mínimos de electricidad y magnetismo que aquí se exponen, podría reiniciar la lectura en la sección 2.4. No obstante, a lo largo del texto se hará mención de esta sección cuando sean empleados dichos conocimientos.

donde  $\kappa$  es la constante de proporcionalidad. El arreglo de las cargas sería el mostrado en la figura 2.5. Cuando entre las cargas  $q$  y  $q'$  exista el vacío y éstas se expresen en coulombios (C) y la distancia entre ellas en metros, la constante toma el valor de  $\kappa = 8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2$ , y entonces la fuerza (2-1) en newtons, viene dada por

$$F_e = (8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2) \frac{qq'}{r^2}, \quad q \text{ y } q' \text{ en C, } r \text{ en m.} \quad (2-2)$$

**Ejemplo 2.1** Calcule la aceleración inicial que adquirirán dos cuerpos con masas de 1 kg y carga de 1 C que se encontrasen separados por una distancia de 1 m.

*Solución* La solución de este problema es trivial, pero ejemplifica muy bien lo grande (o pequeña) que es una carga de un coulombio. Al sustituir  $q = q' = 1 \text{ C}$  y  $r = 1 \text{ m}$  en la ecuación (2-2), obtenemos que la fuerza eléctrica ejercida sobre cada uno de los cuerpos es

$$F_e = 8.99 \times 10^9 \text{ N} = 8.99 \text{ GN}$$

donde hemos usado la abreviación G (giga) que representa  $10^9 = 1000\,000\,000$ . De acuerdo con la segunda ley de Newton, cuando una fuerza actúa sobre un cuerpo de masa  $m$ , éste experimenta un movimiento acelerado que satisface

$$F_e = ma \quad (2-3)$$

donde  $a$  es la aceleración. Despejando  $a$  de (2-3), obtenemos

$$a = F_e/m$$

Sustituyendo  $F_e$  y  $m = 1 \text{ kg}$  y recordando que  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ , tenemos

$$a = 8.99 \times 10^9 \text{ N}/1 \text{ kg} = 8.99 \times 10^9 \text{ m}/\text{s}^2$$

El resultado es realmente escalofriante: ¡nueve millones de kilómetros sobre segundo al cuadrado! Recordemos que la aceleración de la gravedad es  $9.81 \text{ m}/\text{s}^2$ , así que el valor obtenido es mil millones de veces mayor. Para dar un ejemplo, una partícula con una aceleración como la obtenida tardaría menos de dos segundos en llegar al Sol (la luz tarda ocho segundos) y alcanzaría la velocidad de la luz en 0.30 segundos partiendo del reposo. Lo anterior indica que una carga de un coulombio es una magnitud enorme. Obviamente, conforme se separaran las dos cargas, la fuerza que actuaría sobre ellas iría disminuyendo, pues aumentaría  $r$ . Sin embargo, a un kilómetro de distancia dicha fuerza aún sería de 8990 N.

**Ejemplo 2.2** Dos cargas iguales se encuentran separadas a una distancia de un centímetro. Si la fuerza de repulsión es de  $10^{-5} \text{ N}$  (1 dina), ¿cuál es la magnitud de la carga de cada una?



**Figura 2.5** Cargas separadas una distancia  $r$ .

**Solución** Haciendo  $q = q'$  en la ecuación (2-1) y despejando el valor de  $q$ , alcanzamos la expresión

$$q = r(F_e/\kappa)^{1/2}$$

Sustituyendo valores:

$$q = 1 \times 10^{-2} \text{ m} \left( \frac{1 \times 10^{-5} \text{ N}}{8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2} \right)^{1/2} \quad q = 3.335 \times 10^{-10} \text{ C}$$

Aprovechando que un pico coulombio es  $10^{-12}$  coulombios, podemos expresar esta carga como

$$q = 333.5 \text{ pC}$$

Este valor se suele denominar *unidad electrostática de carga* (u.e.s.), es decir,

$$1 \text{ u.e.s.} = 333.5 \text{ pC} = 3.335 \times 10^{-10} \text{ C} \quad (2-4)$$

**PROBLEMA 2.1** Hoy día se conoce que la carga del electrón es  $-1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ . Transforme este valor a attocoulombios (recuerde que 1 atto =  $10^{-18}$ ) y a u.e.s.

**Respuesta**  $-1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = -0.16021 \text{ aC} = -4.803 \times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$

**PROBLEMA 2.2** Suponga que en el núcleo de un átomo dos protones se encuentran separados a una distancia de  $1 \times 10^{-15} \text{ m}$  (1 femtómetro). La carga de un protón es de 0.16021 aC. *a)* Calcule la fuerza de repulsión entre ambos protones. *b)* Investigue por qué, si la fuerza de repulsión es tan grande, los protones permanecen fijos en el núcleo y éste no se desintegra por la repulsión coulombiana.

**Respuesta** *a)*  $F_e = 230.7 \text{ N}$ . *b)* Los protones permanecen unidos en el núcleo, junto con los neutrones, debido a que existe una fuerza de atracción que se opone a la de repulsión coulombiana. La fuerza de atracción nuclear no tiene ningún análogo clásico, pues sólo se hace presente a distancias muy pequeñas. A la interacción entre nucleones (protones y neutrones) que genera esta atracción se le conoce como interacción fuerte.

**PROBLEMA 2.3** Calcule la fuerza de atracción entre un protón y un electrón separados a 10 nm de distancia.

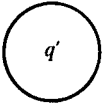
**Respuesta**  $F_e = 2.31 \times 10^{-12} \text{ N} = 2.31 \text{ pN}$ .

**PROBLEMA 2.4** ¿A qué distancia se encuentran separadas dos cargas, una de 1 nC y otra de 700 pC, si la fuerza de repulsión entre ellas es 6.3 nN?

**Respuesta**  $r = 1 \text{ m}$ .

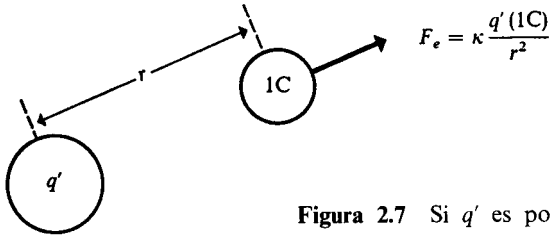
### 2.3.2 Campo eléctrico

Es claro que la fuerza de Coulomb actúa «a distancia»; es decir, dos partículas cargadas interactúan entre sí sin necesidad de tocarse, estando a una distancia  $r$  una de otra. Consideremos la partícula con carga  $q'$  de la figura 2.6. Podríamos decir que el espacio que rodea a la carga no puede considerarse como «vacío», ya que en el mismo momento en que colocáramos en él una segunda carga  $q$  (de un coulombio, por ejemplo) ésta se vería atraída o repelida



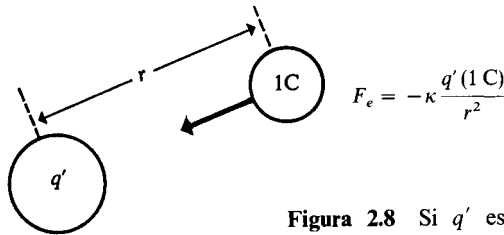
**Figura 2.6** ¿Qué caracteriza al espacio que rodea una carga eléctrica?

por la primera, según sea positiva o negativa. Si  $q'$  es positiva, la carga  $q$  de 1 C sería repelida, según se indica en la figura 2.7, y si  $q'$  fuese negativa, la carga prueba de 1 C sería atraída de acuerdo con la figura 2.8.



**Figura 2.7** Si  $q'$  es positiva, la carga prueba es repelida.

La fuerza eléctrica que se indica en las figuras 2.7 y 2.8 será diferente si la carga prueba de 1 C se coloca más o menos separada de la carga  $q'$ . Lo anterior puede ejemplificarse si, haciendo caso omiso de la carga prueba, dibujamos en un diagrama las fuerzas a las que se vería sometida de acuerdo con el punto donde se le situara, lo que se ha realizado en la figura 2.9 (a) y (b).



**Figura 2.8** Si  $q'$  es negativa, la carga prueba es atraída.

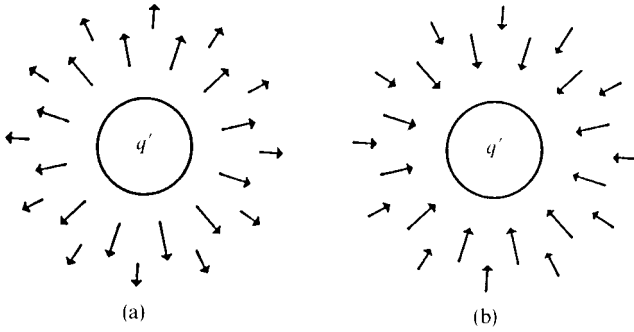
En la figura 2.9 sólo se presentan unas cuantas posibilidades para la posición de la carga de 1 C, pero de ellas se hace patente el hecho de que el espacio que rodea a cualquier carga  $q'$  es todo un campo de fuerzas potenciales que podrían actuar al hacerse presente la carga prueba, como se observa en la figura 2.10.

La elección de una carga prueba de un coulombio trae la siguiente ventaja: cualquiera de los vectores del campo de fuerzas tiene una magnitud de

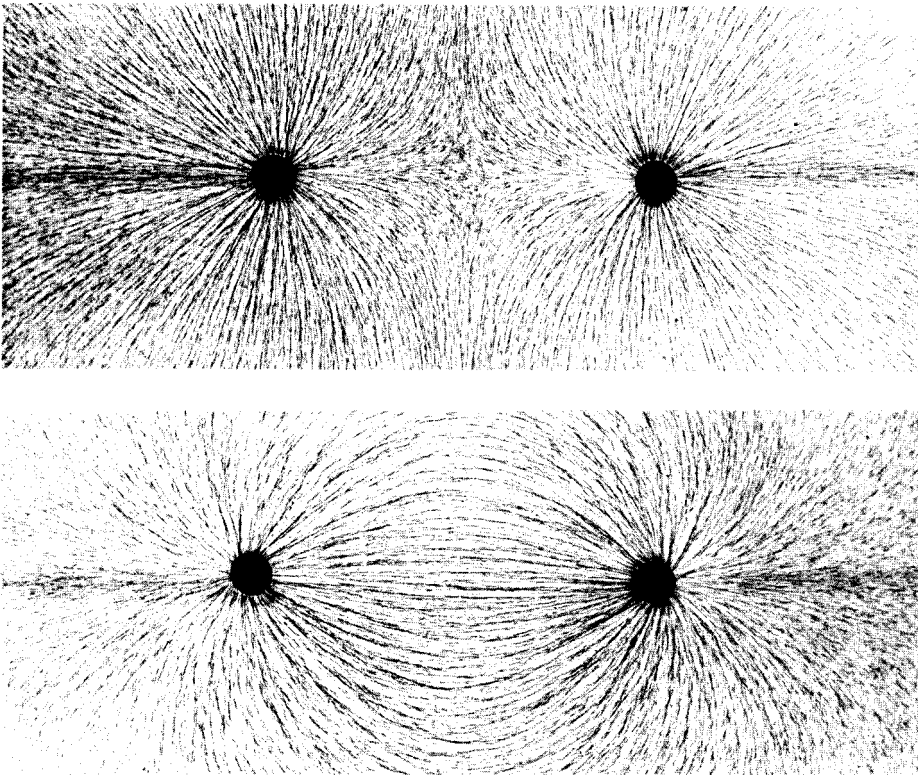
$$F_e = \kappa \frac{q'(1\text{ C})}{r^2}$$

y al dividir esta expresión entre 1 C, obtenemos la fuerza eléctrica por unidad de carga, la que se conoce como *campo eléctrico*,

$$E = F_e/(1\text{ C}) = \kappa \frac{q'}{r^2} \tag{2-5}$$



**Figura 2.9** (a) Campo de fuerzas para  $q'$  positiva. (b) Campo de fuerzas para  $q'$  negativa.



**Figura 2.10** Campos de fuerzas resultantes de la interacción de dos partículas. (Foto de limaduras de hierro, tomada de Hetch, Physics in perspective, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de Physics Department, Princeton University, Princeton, N. J.)

De la ecuación (2-5), la magnitud del campo eléctrico sería la misma que la de la fuerza eléctrica, así como su dirección. A esto se debe que los campos vectoriales de la figura 2.9 sean también correspondientes a vectores de campo eléctrico, con la diferencia de que éste tiene unidades de fuerza por unidad de carga, por ejemplo, newtons sobre coulombios (N/C).

En física, un campo es cualquier cantidad que puede tomar diferentes valores en cada punto del espacio. Así, la temperatura es un campo, pues puede variar dependiendo del punto  $(x, y, z)$  donde se la mida. Podemos hablar entonces de la temperatura como una función  $T(x, y, z)$ . Si la temperatura en cada punto del espacio varía conforme transcurre el tiempo, entonces hablaremos de  $T(x, y, z, t)$ .

La velocidad de un líquido es también un campo, pero ya que la velocidad es un vector, éste es un *campo vectorial*, a diferencia del campo de temperatura, que es un *campo escalar*. En un campo vectorial, las tres componentes del vector pueden cambiar dependiendo de la posición  $(x, y, z)$  y del tiempo. Las funciones  $v_x(x, y, z, t)$ ,  $v_y(x, y, z, t)$  y  $v_z(x, y, z, t)$  determinan el campo vectorial, pues dado un punto del espacio y un tiempo  $t$ , las tres funciones fijan el vector  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ .

**El campo eléctrico se define como la fuerza eléctrica (que es un vector) por unidad de carga  $q$ ,**

por tanto, es un campo vectorial, pues, de la figura 2.9 se desprende que la fuerza eléctrica varía de un punto del espacio a otro.

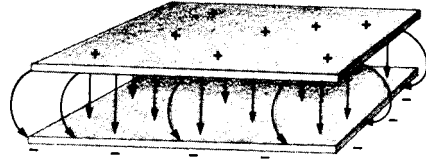
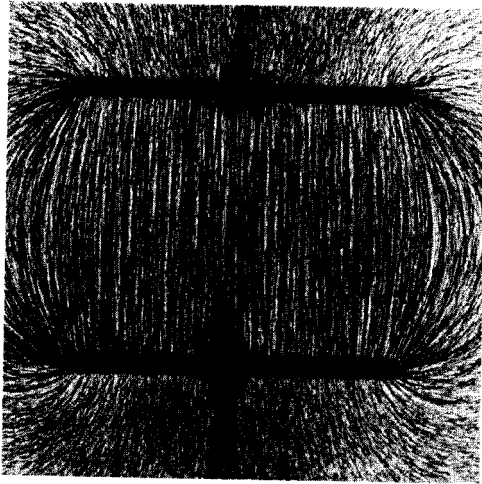
Vale la pena preguntarse cuál es la ventaja de haber creado el concepto de *campo eléctrico*. La respuesta es simple: contar con una expresión para la fuerza eléctrica ejercida por unidad de carga, lo cual permite, ahora, calcular aquélla que existe sobre cualquier otra carga  $q$ , como

$$F_e = qE \quad (2-6)$$

Por ejemplo, la sustitución del campo eléctrico  $E$  para una partícula de carga  $q'$  de la ecuación (2-5), en la (2-6) conduce directamente a la ley de Coulomb, de donde es clara la validez de (2-6) para este caso. Dicha expresión es, además, utilizable para cualquier otro campo eléctrico. Por ejemplo, cuando tenemos un par de placas paralelas cargadas, como se muestra en la figura 2.11, el campo eléctrico es ahora constante en el espacio que hay entre las placas. Esto quiere decir que una carga prueba de 1 C, colocada en cualquier punto, sentiría una fuerza hacia abajo cuya magnitud sería idéntica a la de los vectores de la figura.

Así, cuando una carga  $q$  se colocara entre las placas, la fuerza eléctrica ejercida sobre ella vendría dada por (2-6).

**PROBLEMA 2.5** Entre dos placas paralelas se tiene un campo eléctrico de 10 000 N/C. Calcule la fuerza eléctrica sobre una carga de un millón de electrones.



**Figura 2.11** Campo eléctrico entre dos placas paralelas cargadas. (Tomada de Hetch, Physics in perspective, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de Physics Department, Princeton University, Princeton, N. J.)

Respuesta  $F_e = 1.6 \times 10^{-9} \text{ N} = 1.6 \text{ nN}$ .

**Ejemplo 2.3** ¿Cuál es el campo eléctrico creado por un protón?

Solución Empleando la expresión (2-5) obtenemos

$$E = \frac{(8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)(1.6021 \times 10^{-19} \text{ C})}{r^2}$$

$$E = \frac{1.44 \times 10^{-9}}{r^2}$$

Como vemos, la magnitud del campo eléctrico depende de la distancia al protón. Cuando ésta se da en metros, el resultado para  $E$  se obtendría en N/C. A continuación tabulamos el valor del campo eléctrico para distancias desde un nanómetro hasta un metro, con lo que nos ejercitamos un poco en el sistema internacional de unidades.

DISTANCIA	CAMPO ELECTRICO (en N/C)
1 nm	$1.44 \times 10^9$
10 nm	$1.44 \times 10^7$
100 nm	$1.44 \times 10^5$
1 $\mu\text{m}$	$1.44 \times 10^3$
10 $\mu\text{m}$	$1.44 \times 10^1$
100 $\mu\text{m}$	$1.44 \times 10^{-1}$
1 mm	$1.44 \times 10^{-3}$
1 cm	$1.44 \times 10^{-5}$
1 dm	$1.44 \times 10^{-7}$
1 m	$1.44 \times 10^{-9}$

Obviamente, como podemos ver en la figura 2.9, la dirección del vector campo eléctrico es hacia afuera del protón.



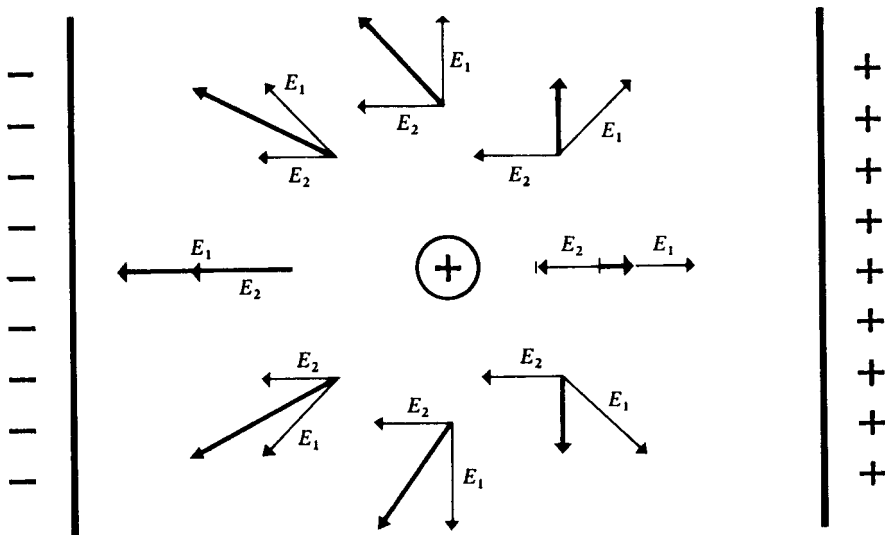
**Ejemplo 2.4** Encuentre gráficamente el campo eléctrico a una distancia de 1 mm para un protón que se encuentra dentro de dos placas paralelas. El campo eléctrico entre las placas en ausencia del protón es de 0.001 N/C.

*Solución* Con este problema se trata de ejemplificar la adición de dos campos eléctricos. Al colocar la carga prueba de 1 C a una distancia de 1 mm del protón, ésta sentirá dos fuerzas: una que lo tiende a separar del protón, con una magnitud  $E_1 = = 1.44 \times 10^{-3}$  N (véase el ejemplo anterior) y otra que lo tiende a llevar a la placa negativa, con una magnitud de  $E_2 = 1 \times 10^{-3}$  N. La fuerza resultante sobre la carga prueba, o sea, el campo eléctrico total, será igual a la suma de ambos campos considerados como vectores. En la figura 2.12 hemos realizado dicha suma vectorial para algunos puntos alrededor del protón.

Los vectores resultantes de la figura 2.12 muestran la magnitud y dirección de la fuerza eléctrica que «sentiría» una carga de 1 C si fuera colocada en algunos de los ocho puntos mostrados.

Hemos visto que el campo eléctrico puede variar de un punto a otro del espacio. En aquellos lugares donde el campo eléctrico adquiere un valor elevado, una partícula cargada sufrirá una fuerza grande y en aquellos donde el campo sea pequeño, la fuerza eléctrica será también pequeña.

Como en la definición de campo eléctrico se ha usado una carga positiva como referencia; es decir, se ha definido a éste como la fuerza por unidad de carga positiva, la dirección de la fuerza ejercida sobre una carga  $q$  será la misma que la del campo eléctrico  $E$  en ese punto si  $q$  es positiva; ambos vectores ( $F_e$  y  $E$ ) tendrán direcciones opuestas si  $q$  es negativa. Lo anterior

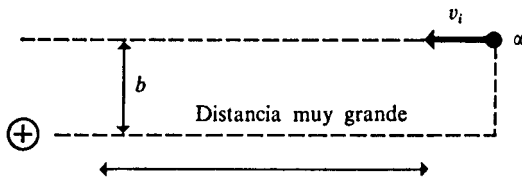


**Figura 2.12** Adición vectorial del campo  $E_1$  producido por el protón y el campo  $E_2$  producido por las placas cargadas para los ángulos 0, 45, 90, 135 y 180° entre ambos. La resultante está representada por la línea más gruesa.

queda claro al observar la fórmula (2-6). Es decir, el campo eléctrico especifica la dirección en la cual se movería una partícula cargada positivamente que fuera colocada en ese punto como resultado de la fuerza que actúa sobre ella. Si la partícula es negativa, ésta se moverá en dirección contraria al campo eléctrico cuando fuera colocada en ese lugar. Para que esto quede claro, nos referiremos a la figura 2.11. Un protón colocado en medio de dos placas paralelas tenderá a moverse en la dirección especificada por el campo, es decir, hacia la placa negativa, mientras que un electrón lo haría en el sentido inverso, hacia la positiva.

**Ejemplo 2.5** Estime la trayectoria que seguiría una partícula  $\alpha$  (formada por dos protones y dos neutrones) cuando es enviada sobre un protón con las condiciones iniciales especificadas en la figura 2.13.

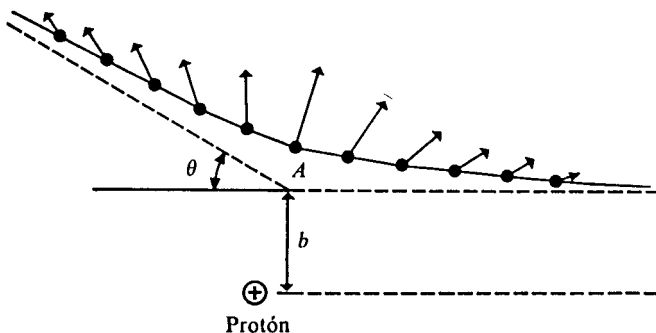
*Solución* Recordemos, para empezar, que los vectores del campo eléctrico creado por el protón apuntan hacia afuera de éste. Como la partícula  $\alpha$  es positiva, la fuerza que ejerce el protón tendrá la misma dirección que el campo eléctrico, por lo que existirá una fuerza de repulsión, la cual irá en aumento conforme la partícula  $\alpha$  se acerque. Dicha fuerza producirá una desaceleración sobre la partícula.



Condiciones iniciales

**Figura 2.13**  $v_i$  es la velocidad inicial de la partícula  $\alpha$  y  $b$  es el llamado «parámetro de impacto» que se supone pequeña para que exista una interacción apreciable. Supóngase, durante todo el experimento, que el protón permanece fijo en el espacio.

En la figura 2.14 se ha esquematizado la posición de la partícula  $\alpha$  a iguales intervalos de tiempo. La máxima fuerza de repulsión se tiene en el punto  $A$  de la trayectoria; después de un tiempo considerable, la partícula se alejaría del protón en la dirección especificada por el ángulo  $\theta$  a la velocidad  $v_i$ .



**Figura 2.14** Trayectoria estimada para una partícula  $\alpha$  que se lanza contra un protón. En el punto  $A$ , la fuerza de repulsión es perpendicular a la trayectoria. Al ángulo  $\theta$  se le conoce como ángulo de dispersión.

PROBLEMA 2.6 ¿Cómo se modificaría el ángulo  $\theta$  del ejemplo anterior si

- a) en lugar del protón se tiene un núcleo pesado?
- b) el parámetro de impacto es cero?
- c) el parámetro de impacto aumenta?
- d) la velocidad inicial de la partícula  $\alpha$  es mayor?

### 2.3.3 Potencial eléctrico

En esta sección nos preguntaremos cuál es la energía necesaria para llevar una carga  $q$  de un punto a otro del espacio. Por simplicidad, supondremos que  $q$  es una carga positiva.

De acuerdo con la ley de conservación de la energía, cuando se transporta una carga desde el punto uno hasta el punto dos, se realizará un trabajo  $\omega$  que deberá ser igual a la diferencia de energías potenciales en uno y dos:

$$V_2 - V_1 = \Delta V = \omega \quad (2-7)$$

Si se desarrolla un *trabajo sobre la carga*<sup>4</sup>, su energía potencial en dos debe ser mayor que en uno, es decir,

$$\omega > 0 \rightarrow V_2 > V_1 \quad (2-8)$$

Por el contrario, si la carga hace *trabajo sobre su entorno*, entonces alcanza un punto con menor energía potencial que al principio:

$$\omega < 0 \rightarrow V_2 < V_1 \quad (2-9)$$

Estas implicaciones y la ecuación (2-7) son válidas también para el caso del campo gravitacional. Cuando una masa  $m$  aumenta su energía potencial al ser elevada de  $h_1$  a  $h_2$  ( $h_2 > h_1$ ) se necesita hacer un trabajo sobre ella. El trabajo empleado hace aumentar la energía potencial de la masa. En este caso tenemos

$$\omega = \Delta V = mg(h_2 - h_1) > 0$$

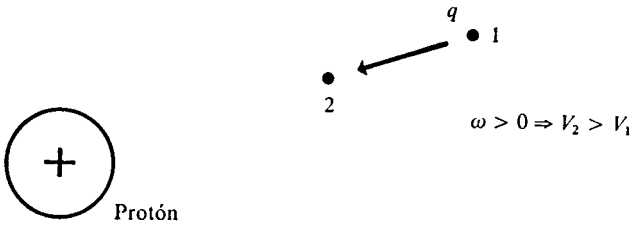
En cambio, cuando  $h_2 < h_1$ , la masa desciende, disminuyendo su energía potencial, pudiendo realizar sobre su entorno un trabajo. Ahora tanto  $\omega$  como  $\Delta V$  son negativos.

En el caso eléctrico, el campo que hace variar la energía potencial de un punto a otro es el campo eléctrico y no el gravitacional, como en los ejemplos anteriores<sup>5</sup>.

Consideremos que la carga  $q$  positiva se desee aproximar a un protón desde el punto uno al punto dos (véase Fig. 2.15). Para ello será necesario realizar un

<sup>4</sup> En este caso hablaremos de un *trabajo positivo*, convención que no es la usualmente empleada en termodinámica. Para emplear la misma convención que en termodinámica, la fórmula (2-7) debería escribirse  $\Delta V = -\omega$ .

<sup>5</sup> Las interacciones electromagnéticas ocupan el tercer lugar en la naturaleza en cuanto a su magnitud. Son mayores que las gravitacionales (véase Ejemplo 9), pero menores que las que ocurren en el decaimiento radiactivo  $\beta$  (interacciones débiles, véase Sec. 2.10) y en el núcleo atómico (interacciones fuertes).

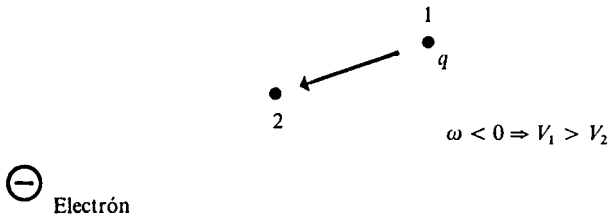


**Figura 2.15** La energía potencial de una carga positiva es mayor cerca que lejos de un protón.

trabajo sobre la carga, pues intentamos llevarla de un lugar donde experimenta menos repulsión a otro donde existe mayor repulsión, es decir,  $\omega$  es positivo. Debido a esto, y de acuerdo con (2-8),  $V_2 > V_1$ .

En este caso, la trayectoria de la carga  $q$  tiene dirección opuesta al campo eléctrico producido por el protón (véase Fig. 2.9). Por tanto, de acuerdo con (2-6), una fuerza eléctrica de magnitud  $Eq$  se opone al movimiento de la partícula de uno a dos.

Por el contrario, si la carga positiva  $q$  se acerca a un electrón, el campo eléctrico (véase Fig. 2.10) y, por tanto, la fuerza eléctrica actúa a favor de su movimiento, por lo que se puede realizar un trabajo ( $\omega < 0$ ), disminuyendo con ello su energía potencial (Fig. 2.16).



**Figura 2.16** La energía potencial de una carga positiva es menor donde mayor es la atracción.

Al igual que en un campo gravitacional, se escoge arbitrariamente el cero de la energía potencial gravitacional (el plano para el cual  $h = 0$ ), lo mismo debe hacerse en un campo eléctrico para la energía potencial eléctrica.

**Por convención,  $V = 0$  para los puntos donde no se ejerza ni atracción ni repulsión sobre la carga  $q$ , lo cual siempre ocurre si se encuentra a una distancia infinita de cualquier otra carga eléctrica.**

La energía potencial en cualquier punto  $V(x, y, z)$  se calcula por el trabajo realizado para llevar la carga  $q$  desde el infinito (punto uno) hasta el punto  $(x, y, z)$  en cuestión. Lo anterior es claro si, empleando (2-7),

$$V(x, y, z) - V_1(\infty) = \omega$$

recordamos que  $V_1(\infty) = 0$ , por convención, y entonces

$$V(x, y, z) = \omega \tag{2-10}$$

Así como al campo eléctrico se le definió como la fuerza por unidad de carga, a la energía potencial por unidad de carga se le conoce como *potencial eléctrico*,  $\phi$ ,

$$\phi = \frac{V}{q} \tag{2-11}$$

De (2-10) y (2-11) se desprende que si  $q = 1$  C, el potencial  $\phi$  en un punto puede interpretarse como el trabajo para llevar una carga unitaria desde el infinito hasta el punto en cuestión. Las unidades del potencial eléctrico son de energía sobre carga. Un potencial de un voltio (V) se tendría cuando una carga de 1 C tuviera una energía potencial de 1 J:

$$1 \text{ V} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}}$$

O sea, que un voltio por un coulombio es igual a un julio. La diferencia de potenciales en dos puntos dados del espacio sería

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 = \frac{1}{q}(V_2 - V_1) \tag{2-12}$$

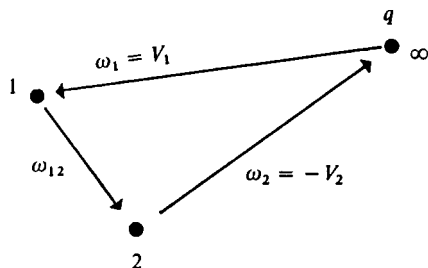
Pero como  $V_2$  es el trabajo para llevar a  $q$  del  $\infty$  a 2 y  $V_1$  del  $\infty$  a 1,  $V_2 - V_1$  es precisamente el trabajo para llevar a  $q$  de 1 a 2 (véase Fig. 2.17):

$$\omega_{12} = V_2 - V_1 \tag{2-13}$$

Sustituyendo (2-13) en (2-12),

$$\Delta\phi = \frac{\omega_{12}}{q} \tag{2-14}$$

Podemos decir, entonces, que la diferencia de potencial entre los puntos 1 y 2 es el trabajo necesario para llevar la unidad de carga de 1 a 2.



**Figura 2.17** Dado que en el ciclo especificado se parte de  $\infty$ , se llega a 1, luego a 2 y se retorna a  $\infty$ , el trabajo total del ciclo es cero y entonces  $\omega_1 + \omega_{12} + \omega_2 = 0$ , por lo que  $V_1 + \omega_{12} - V_2 = 0$ ;  $V_2 - V_1 = \omega_{12}$ .

Rearreglando (2-11) y (2-14), tenemos

$$V = \phi q \tag{2-15}$$

$$\omega_{12} = (\Delta\phi)q \tag{2-16}$$

Dichas fórmulas son válidas para cualquier carga  $q$  y se leerían como sigue:

- La energía potencial eléctrica de una carga  $q$  en un punto dado es igual al producto de  $q$  por el potencial eléctrico en el punto.
- El trabajo necesario para llevar una carga  $q$  de un punto a otro es igual al producto de  $q$  por la diferencia de potencial entre ambos puntos.

Así como los cuerpos tienden espontáneamente a caer desde puntos de mayor potencial gravitacional a otros de menor potencial, debido a que en este proceso  $\omega$  es negativo, la fórmula (2-16) puede interpretarse de la misma forma para sistemas con cargas eléctricas.

Si  $q$  es positiva, ésta tenderá espontáneamente a viajar hacia puntos con menor potencial eléctrico, ya que así  $\Delta\phi < 0$  y  $q\Delta\phi = \omega < 0$ .

Si  $q$  es negativa, ésta tenderá espontáneamente a pasar hacia puntos con mayor potencial eléctrico, ya que  $\Delta\phi > 0$  y  $q\Delta\phi = \omega < 0$ .

**Ejemplo 2.6** Calcule la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre dos placas cargadas separadas a una distancia  $d$ , con un campo eléctrico  $E$  constante en su interior.

*Solución* La ecuación que vamos a emplear es la (2-14), que indica que  $\Delta\phi$  es el trabajo necesario para llevar una carga de 1 C de una placa a la otra  $\Delta\phi = \omega_{12}/1$  C. El proceso se indica en la figura 2.18.

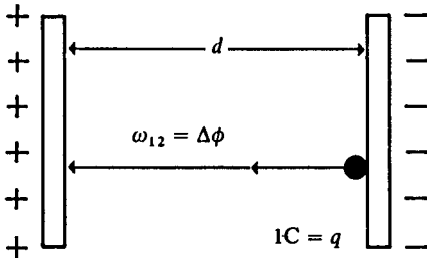
La fuerza entre placas es una constante igual al producto de carga por campo eléctrico [Ec. (2-6)] y, como el trabajo es fuerza por distancia, tenemos

$$\omega_{12} = F_e d \quad \text{y} \quad F_e = E(1 \text{ C})$$

entonces,

$$\Delta\phi = \omega_{12}/1 \text{ C} = \frac{F_e d}{1 \text{ C}} = \frac{(1 \text{ C})Ed}{(1 \text{ C})} = Ed$$

Como puede observarse, la elección arbitraria del valor de la carga (1 C) es intrascendente, pues finalmente no interviene en las ecuaciones, por cancelación.



**Figura 2.18** La diferencia de potencial entre las placas se obtiene del trabajo necesario para transportar 1 C de la placa negativa a la positiva.

Normalmente, la diferencia de potencial en voltios es una cantidad medible, así que la ecuación

$$E = \frac{\Delta\phi}{d} \tag{2-17}$$

permite calcular el campo eléctrico entre dos placas.

**Ejemplo 2.7** Calcule el cambio en la energía potencial cuando un electrón se transporta de un punto a otro, entre los cuales existe una diferencia de potencial igual a un voltio.

*Solución* Si despejamos  $V_2 - V_1$  de la ecuación (2-12), colocando  $e$  en el lugar de  $q$ , obtenemos

$$V_2 - V_1 = e\Delta\phi$$

Sustituymos los valores

$$V_2 - V_1 = -1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = -1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$$

al valor absoluto de esta energía se le conoce comúnmente como un *electrón-voltio* (eV), es decir,

$$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J} \tag{2-18}$$

**PROBLEMA 2.7** La energía potencial necesaria para llevar un electrón de la superficie del sodio metálico hasta el infinito es 2.28 eV. Transforme este valor a *ergios* (1 erg =  $10^{-7}$  J).

*Respuesta*  $3.653 \times 10^{-12}$  erg.

**PROBLEMA 2.8** Por medio de calentamiento es posible dar la energía necesaria para sacar un electrón de la plata (efecto termiónico). Sólo basta dar al electrón una energía de 0.730 aJ a 600 °C. Transforme este valor a electrón-voltios.

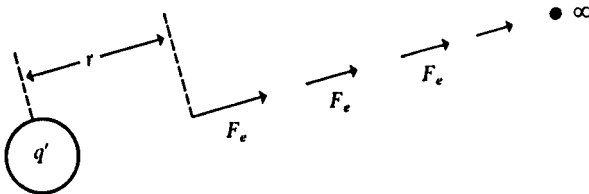
*Respuesta* 4.56 eV.

**Ejemplo 2.8** Obtenga una expresión para el potencial a una distancia  $r$  de una carga  $q'$ .

*Solución* Se calculará  $\phi$  a partir de (2-11). Escogiendo  $q = 1 \text{ C}$ , y de acuerdo con (2-10), el potencial a una distancia  $r$  es igual al trabajo realizado para llevar la carga prueba desde el infinito hasta una distancia  $r$  de la carga  $q'$ .

$$\phi = \frac{\omega}{1 \text{ C}} \tag{2-19}$$

Ahora bien, el trabajo  $\omega$  no es simple de calcular, pues la fuerza eléctrica varía mientras la carga prueba se acerca a  $q'$  (Fig. 2.19).



**Figura 2.19** Fuerzas eléctricas a lo largo de la trayectoria de la carga unitaria desde el infinito (donde  $F_e = 0$ ) hasta  $r$ ,

$$\text{donde } F_e = \frac{\kappa(1 \text{ C})(q')}{r^2}.$$

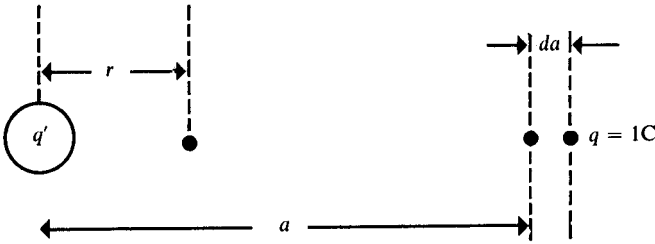


Figura 2.20

Cuando la carga unitaria se desplace una diferencial de distancia desde  $a$  hasta  $a - da$  (Fig. 2.20), la fuerza eléctrica es constante e igual a

$$F_e = \kappa \frac{(1 \text{ C})(q')}{a^2} \tag{2-20}$$

por lo que la diferencial de trabajo que se realiza en este proceso es el producto de fuerza por distancia:

$$d\omega = -F_e da \tag{2-21}$$

donde el signo menos aparece porque la fuerza y la trayectoria tienen direcciones opuestas.

Sumar todas estas diferenciales de trabajo, desde que  $a \rightarrow \infty$  hasta que  $a = r$ , significa integrar la ecuación (2-21) con estos límites, obteniéndose el trabajo

$$\omega = - \int_{a \rightarrow \infty}^{a=r} F_e da \tag{2-22}$$

Sustituyendo (2-20) en (2-22):

$$\omega = -\kappa(1 \text{ C})q' \int_{\infty}^r \frac{da}{a^2}$$

Realizando la integral:

$$\begin{aligned} \omega &= -\kappa(1 \text{ C})q' \left[ -\frac{1}{a} \right]_{\infty}^r = -\kappa(1 \text{ C})q' \left[ -\frac{1}{r} \right] \\ \omega &= \frac{\kappa(1 \text{ C})q'}{r} \end{aligned} \tag{2-23}$$

Finalmente, sustituyendo (2-23) en (2-19):

$$\boxed{\phi = \kappa \frac{q'}{r}} \tag{2-24}$$

**Ejemplo 2.9** Obtenga la expresión de la energía potencial para una carga  $q$  situada a una distancia  $r$  de una carga  $q'$ .



*Solución* Una vez obtenido el potencial (2-24), basta usar (2-15) para alcanzar el resultado deseado. La razón es que  $\phi$  ha sido calculado como la energía potencial por unidad de carga y para calcular  $V$  sólo es necesario multiplicar  $\phi$  por la carga en cuestión. Sustituyendo (2-24) en (2-15) obtenemos

$$V = \kappa \frac{qq'}{r} \tag{2-25}$$

$V$  sería, precisamente, el trabajo para llevar la carga  $q$  desde el infinito hasta una distancia  $r$  de  $q'$ . Como vemos, si  $q$  y  $q'$  tienen iguales signos, la energía potencial es positiva, lo mismo que  $\omega$  [véase Ec. (2-10)]. En cambio, si  $q$  y  $q'$  tienen signos opuestos,  $V$  y  $\omega$  son negativos.

**PROBLEMA 2.9** Cuál sería la energía potencial de un electrón a una distancia de un armstrong (Å) de un protón ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

*Respuesta.*  $V = -2.31 \times 10^{-18} \text{ J} = -2.31 \text{ aJ}$ .

**PROBLEMA 2.10** Una partícula  $\alpha$  se lanza frontalmente sobre un protón a una velocidad de  $2 \frac{\text{Mm}}{\text{s}}$  ( $\text{M} = \text{mega} = 10^6$ ). La repulsión hace que la partícula  $\alpha$  se frene a cierta distancia  $r$  del protón. En ese punto toda su energía cinética se habrá transformado en energía potencial. Calcule la distancia  $r$ . La masa de una partícula  $\alpha$  es 4.00278 u.m.a. ( $1 \text{ uma} = 1.66043 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ).

*Respuesta*  $r = 3.47 \times 10^{-14} \text{ m}$ .

**PROBLEMA 2.11** Calcule la diferencia de potencial que existe entre un punto a una distancia de 1 nm de un protón y otro a una distancia de 10 nm.

*Respuesta*  $\Delta\phi = -1.296 \text{ V}$ .

### 2.3.4 Campo magnético

El tema de la electrodinámica es el estudio de las cargas en movimiento. Cuando dos cargas eléctricas están quietas (electrostática), la fuerza es proporcional a  $1/r^2$  (ley de Coulomb), pero esto deja de ser cierto cuando hay movimiento relativo entre ellas. En este caso, la fuerza no depende sólo de  $1/r^2$ , sino, además y de un modo complicado, del movimiento de las mismas. Sin embargo, hay un principio general que hace posible tratar la fuerza de una forma simple, que indica

$$F = F_e + F_m \tag{2-26}$$

El primer término o fuerza eléctrica,

$$F_e = qE \tag{2-27}$$

es la componente de la fuerza que es independiente del movimiento de la carga  $q$ , lo cual implica que (2-6) puede emplearse en electrostática o en electrodinámica.

$E$  sería el campo eléctrico dentro del cual está inmersa  $q$ . El segundo término o fuerza magnética vale cero si no hay movimiento entre las cargas, y sólo aparece en electrodinámica, y es la componente de la fuerza  $F$  que depende del movimiento de la carga  $q$ .

Así, cuando una o más cargas se encuentran en movimiento, decimos que crean un campo magnético que hace que otra carga sienta una fuerza adicional  $F_m$  que depende de la carga misma, de su velocidad y de la magnitud y dirección del campo magnético, que denominaremos  $B$ .

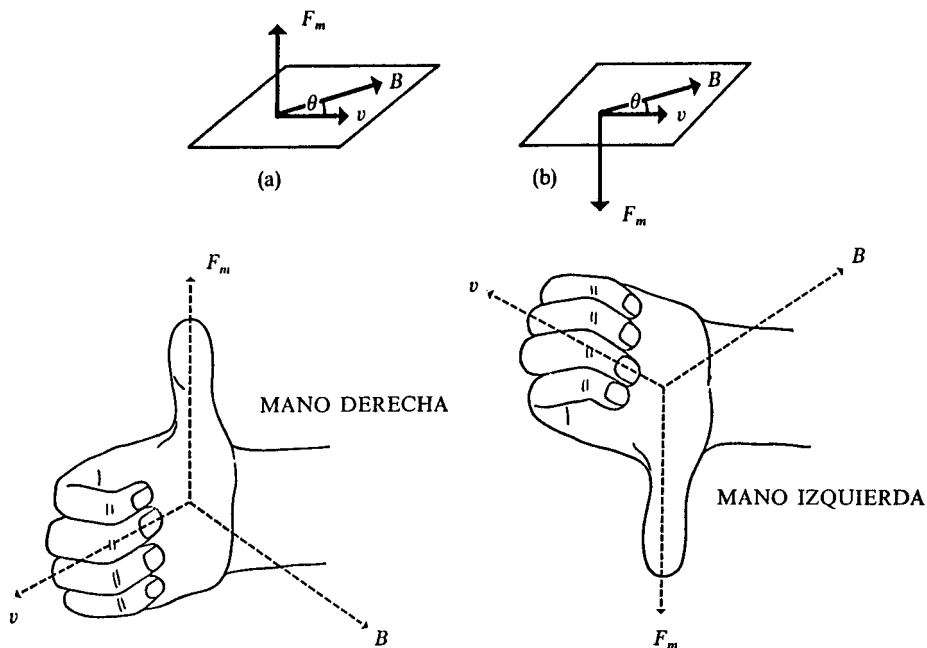
Se ha encontrado que  $F_m$  es perpendicular tanto a la velocidad  $v$  como al campo magnético  $B$  y su magnitud es (véase Fig. 2.21)

$$F_m = qvB \text{ sen } \theta \quad (2-28)$$

siendo  $\theta$  el ángulo que forman los vectores  $\vec{v}$  y  $\vec{B}$ .

En notación vectorial, empleando el producto cruz de vectores

$$\vec{F}_m = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2-29)$$



**Figura 2.21** La dirección del vector  $F_m$  siempre es perpendicular a  $v$  y  $B$ , pero existen las posibilidades (a) y (b). Para las cargas positivas, empleando la regla de la mano derecha, se fija (a) como la dirección correcta.

Como  $F_m$  para cargas negativas es  $-F_m$  para positivas, debe usarse la mano izquierda, siendo (b) el diagrama correcto.

De esta fórmula, las unidades de  $B$  deben ser de fuerza sobre carga y velocidad, por ejemplo  $\frac{\text{N}}{\text{Cm/s}}$ , pero ya que  $\frac{\text{C}}{\text{s}} = \text{A}$  (amperios), sus unidades podrían ser  $\frac{\text{N}}{\text{A}\cdot\text{m}} = \text{T}$  [tesla, en honor del ingeniero yugoslavo Nicholas Tesla (1856-1943)]. Si  $v$  y  $B$  son vectores perpendiculares ( $\theta = 90^\circ$ ), entonces

$$F_m = qvB \tag{2-30}$$

La fuerza electromagnética que actúa sobre la carga  $q$  es, entonces, con la sustitución de (2-27) y (2-29) en (2-26),

$$F = q(E + v \times B) \tag{2-31}$$

expresión conocida como fuerza de Lorentz, en honor de Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928), quien compartió el premio Nobel de física en 1902 con Pieter Zeeman (1865-1943), por sus trabajos en la influencia del magnetismo en los fenómenos de radiación.

Es curioso, pero los fenómenos magnéticos fueron en un principio más conocidos por el hombre que los eléctricos, debido a que en la antigüedad se hallaron minerales de hierro que creaban campos magnéticos. En la actualidad, además de los imanes naturales, el hombre emplea imanes artificiales en multitud de aplicaciones de la técnica.

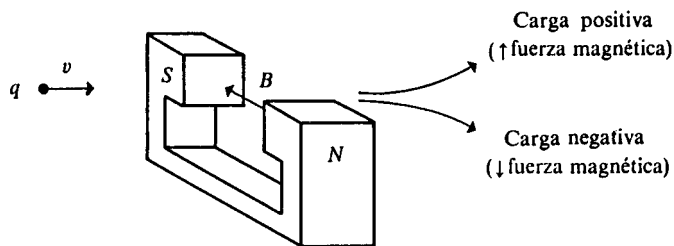
No es perfectamente conocido qué hace que un pedazo de hierro se imante y produzca un campo magnético que pueda afectar la trayectoria de partículas cargadas que lo atraviesan. La respuesta parece residir en el espín de los electrones de los átomos que componen el material, tema que abordaremos con más profundidad en el capítulo 5 de este texto. Sin embargo, aún no es claro por qué en un imán permanente (*ferromagneto*) los espines, en gran cantidad de átomos, se encuentran alineados en la misma dirección.

La Tierra misma es un gran imán; a esto se debe que las brújulas se orienten de Norte a Sur. La intensidad del campo magnético de la Tierra es, en el Ecuador, de  $1.3 \times 10^{-7}$  T.

Con un material ferromagnético puede estudiarse la interacción que sufre una partícula cargada cuando atraviesa el espacio entre sus polos norte y sur. La dirección de  $B$  es del polo norte hacia el sur, así que una partícula positiva se desvía hacia arriba (mano derecha) y una negativa hacia abajo (mano izquierda) en el arreglo de la figura 2.22.

Mientras atraviesan un campo magnético homogéneo<sup>6</sup>, las cargas describen trayectorias circulares. Esto ha hecho factible la construcción de cierto tipo de aceleradores de partículas en los que se estudian actualmente colisiones de muy alta energía entre partículas subatómicas, intentando descubrir su naturaleza y estructura.

<sup>6</sup> Un campo magnético es homogéneo cuando su magnitud no cambia en el espacio que hay entre los polos, e inhomogéneo cuando varía con la distancia.



**Figura 2.22** Fuerza magnética sobre una partícula cargada que atraviesa un imán.

**Ejemplo 2.10** Estime la fuerza que siente un protón que llega a la Tierra, perpendicular al Ecuador, proveniente de los rayos cósmicos (véase el espectro electromagnético en Sec. 2.5), a una velocidad de  $2 \times 10^7$  m/s. Compare esta fuerza con la de atracción gravitacional sobre el protón

$$(m_p = 1.67252 \times 10^{-27} \text{ kg}) \quad (q = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C})$$

*Solución* Empleando la ecuación (2-30) tenemos

$$F_m = (1.6021 \times 10^{-19} \text{ C})(2 \times 10^7 \text{ m/s})(1.3 \times 10^{-7} \text{ T})$$

$$F_m = 4.17 \times 10^{-19} \text{ N}$$

Por otra parte, la fuerza gravitacional es

$$F_g = m_p g = 1.67252 \times 10^{-27} \text{ kg} (9.8065 \text{ m/s}^2)$$

$$F_g = 1.64 \times 10^{-26} \text{ N}$$

de donde deducimos que la fuerza magnética es varios millones de veces mayor que la gravitacional.

**PROBLEMA 2.12** Calcule la fuerza magnética que se ejerce sobre una partícula  $\alpha$  que atraviesa en perpendicular un campo magnético de 2 T a una velocidad de  $2.2 \times 10^7$  m/s.

*Respuesta*  $F_m = 1.41 \times 10^{-11} \text{ N} = 14.1 \text{ pN}$ .

**PROBLEMA 2.13** ¿Qué trayectoria sigue una partícula positiva que se mueve en la misma dirección que un campo magnético?

**Ejemplo 2.11** De la ecuación (2-30), si la fuerza magnética se tiene en dinas (1 dina =  $10^{-5}$  N), la carga está dada en *unidades electromagnéticas* (1 uem = 10 C) y la velocidad en cm/s, el campo magnético se obtiene en  $\frac{\text{dinas-s}}{\text{uem cm}}$  unidades conocidas como gauss en honor de Karl Friedrich Gauss (1777-1855), matemático y físico alemán. Transforme un tesla (T) a gauss.

*Solución* Por definición

$$1 \text{ T} = 1 \frac{\text{N}}{\text{A-m}} = \frac{1 \text{ N-s}}{\text{C-m}}$$

y

$$\text{gauss} = \frac{\text{dinas-s}}{\text{uem cm}}$$

como vemos, debemos incluir factores de transformación entre N y dinas, uem y C, cm y m:

$$1 \text{ T} = 1 \left( \frac{\cancel{\text{N}}\text{-s}}{\cancel{\text{C}}\text{-}\cancel{\text{m}}} \right) \left( \frac{10^5 \text{ dinas}}{1 \cancel{\text{N}}} \right) \left( \frac{10 \cancel{\text{C}}}{1 \text{ uem}} \right) \left( \frac{\cancel{\text{m}}}{10^2 \text{ cm}} \right) = \frac{10^4 \text{ dinas-s}}{\text{uem-cm}}$$

$$1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss}$$

## 2.4 EL ELECTRON

En esta sección describiremos el experimento que desembocó en el descubrimiento de la primera partícula, el electrón: su masa y su carga.

### 2.4.1 El descubrimiento del electrón

El descubrimiento, en 1897, de la primera partícula, el electrón, fue un hecho experimental inesperado.

Hay que remontarse a principios del siglo XIX para darse cuenta de que, por esas fechas, se empieza a pensar que la materia está compuesta de cargas eléctricas. Por ejemplo, como se mencionó en la sección 1.1, a principios del siglo XIX los experimentos de electrólisis eran comunes.

De alguna forma, la corriente eléctrica debe interactuar con los componentes de la materia, la cual debe contener cargas eléctricas tanto positivas como negativas.

Son bien conocidas las leyes electroquímicas de Faraday, quien, en 1834, estudió la electrodeposición en celdas y halló que el paso de  $F = 96\,490 \text{ C}$  (un faradio de carga) deposita siempre un equivalente químico de sustancia. Con la teoría de Arrhenius, en 1884 y 1887, en la que se proponía la idea de que las sales en disolución acuosa se disociaban en iones positivos y negativos, se interpretan las leyes de Faraday desde este punto de vista, encontrándose que los iones en solución tienen cargas siempre múltiplos de una unidad fundamental, para la cual G. Johnstone Stoney propone, en 1891, el nombre de electrón<sup>7</sup>.

Sin embargo, nadie esperaba que estos electrones fueran a aparecer en un experimento donde la electricidad pasara a través de un gas.

Bajo condiciones normales, los gases son muy malos conductores de la electricidad. Sólo una alta diferencia de potencial logra que una chispa

<sup>7</sup> Estudios teóricos recientes han revelado que es factible que existan partículas (los cuarks) con menos carga que el electrón. En ese caso, la unidad fundamental de carga no sería  $e$ . Mientras esto no se demuestre experimentalmente,  $e$  seguirá siendo considerada como la porción más pequeña de carga eléctrica.

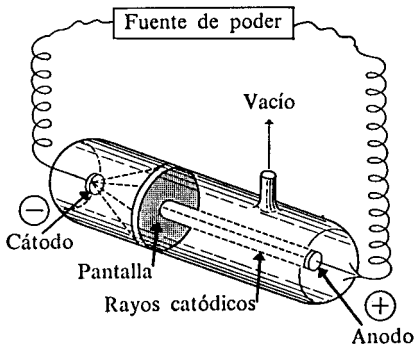


Figura 2.23 Tubo de rayos catódicos.

atraviese el espacio entre dos electrodos. Sin embargo, a baja presión, la conducción ocurre más fácilmente y está asociada con ciertos fenómenos luminosos interesantes. Este hecho fue observado en los llamados tubos de descarga, como el de la figura 2.23.

Cuando las técnicas experimentales hicieron posible disminuir la presión dentro del tubo hasta 0.01 ó 0.001 mm Hg, aparece una corriente de rayos, conocidos como *rayos catódicos*, que producen *fluorescencia* (véase Seybold en la bibliografía de este capítulo) en las paredes del tubo.

Pronto se encontró que los rayos catódicos viajaban en línea recta, y eran desviados por campos eléctricos y magnéticos (véanse Figs. 2.24, 2.25 y 2.26<sup>8</sup>).

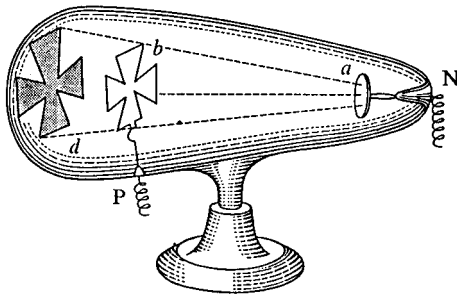


Figura 2.24 Los rayos catódicos viajan en línea recta. Observe la sombra producida cuando se coloca un objeto en su camino.

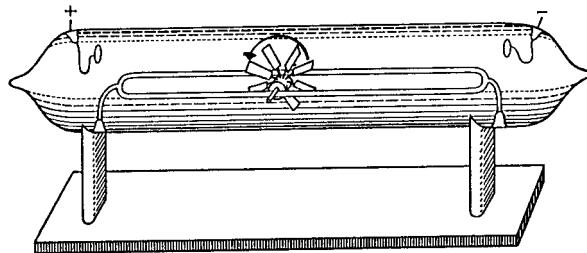
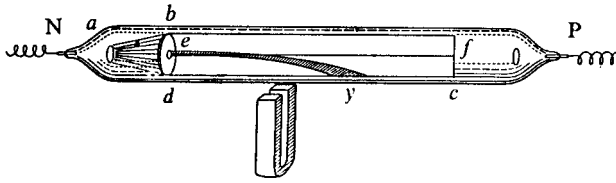


Figura 2.25 Los rayos catódicos poseen masa, ya que hacen girar al pequeño molinete que se encuentra en su trayectoria.

<sup>8</sup> Todas las figuras se han adaptado de las que empleó el físico inglés sir William Crookes (1832-1919) para explicar, en sus artículos aparecidos en 1879, lo que él llamó la naturaleza de la «materia radiante».



**Figura 2.26** Los rayos catódicos tienen carga, ya que los desvía un campo magnético.

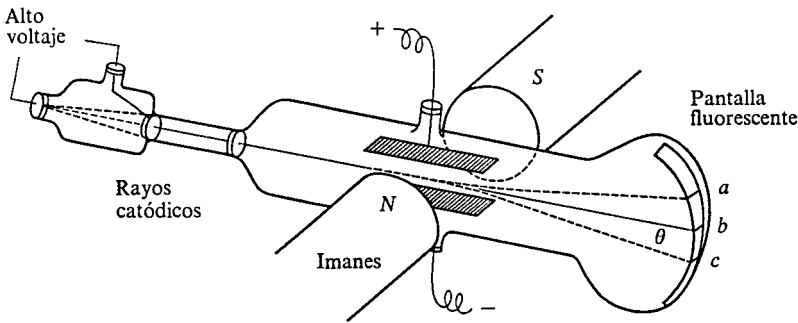
Los primeros estudios cuantitativos sobre los rayos catódicos fueron publicados en 1897, casi simultáneamente, por E. Wiechert (enero), W. Kaufmann (julio) y Joseph John Thomson (1856-1940) (octubre). En lo que sigue nos ocuparemos de este último, pues fue quien indicó que dichos rayos no eran más que los electrones de Stoney viajando del cátodo al ánodo a grandes velocidades.

Los contemporáneos de J. J. Thomson pensaban que los rayos catódicos eran torrentes de moléculas ionizadas o bien fluctuaciones producidas en el *éter*, el medio inmaterial que llenaba el espacio y era responsable de la propagación de la luz de un lugar a otro. La respuesta de Thomson fue sorprendente; no son ni uno ni otro, sino una nueva forma de materia a la que curiosamente llamó «corpúsculos» y no electrones, pues este último término era conocido sólo por los especialistas en el estudio de las disoluciones.

Procedamos a explicar en qué consistió el experimento de Thomson, para lo cual presentamos, en la figura 2.27, el aparato que empleó. Desde el cátodo se emiten los electrones, con masa  $m$  y carga  $e$ . Algunos pasan por el orificio existente en el ánodo a cierta velocidad  $v$ . En ausencia de otra interacción, su trayectoria rectilínea los hacía incidir en  $b$ .



Sir J. J. THOMSON (1856-1940).  
(Tomada de Hecht, *Physics in perspective*,  
© 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
Cortesía de Cavendish Laboratory,  
Universidad de Cambridge, Inglaterra.)



**Figura 2.27** Aparato con el cual Thomson descubrió el electrón.

Si sólo el campo eléctrico actúa sobre ellos, entonces de acuerdo con (2-6), la fuerza eléctrica

$$F_e = Ee \tag{2-32}$$

los desvía hacia arriba, alcanzando la pantalla en el punto *a*.

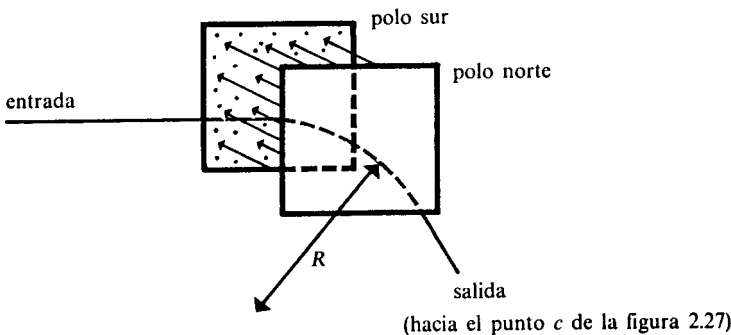
El campo magnético puede ejercer también una fuerza sobre los electrones. Conforme a lo estudiado en la sección 2.3.4, aplicando la regla de la mano izquierda (partículas con carga negativa), la fuerza magnética sería hacia abajo y de magnitud

$$F_m = Bve \tag{2-33}$$

y forzaría a los electrones a describir una trayectoria circular, de radio *R*, mientras pasan por el campo (véase Fig. 2.28) alcanzando la pantalla en el punto *c*.

En el movimiento circular, la partícula tiene una aceleración centrípeta

$$a = v^2/R \tag{2-34}$$



**Figura 2.28** Trayectoria descrita por una partícula eléctrica al atravesar un campo magnético.



Aplicando la segunda ley de Newton, la fuerza magnética de la ecuación (2-33) debe igualarse a la masa  $m$  multiplicada por la aceleración (2-34):

$$Bve = \frac{mv^2}{R} \quad (2-35)$$

Rearreglando esta expresión obtenemos que la relación  $e/m$  para las partículas que constituyen los rayos catódicos es

$$e/m = \frac{v}{BR} \quad (2-36)$$

Desgraciadamente, la velocidad  $v$  inicial es una variable desconocida, así que no basta la aplicación del campo magnético para determinar  $e/m$ .

El haz que incide en el punto  $c$  puede retomar la trayectoria rectilínea que incide en  $b$  de la figura 2.27 si se aplica poco a poco el campo  $E$ . Cuando se logre esto, la fuerza eléctrica habrá cancelado a la magnética, es decir,

$$F_e = F_m \quad ; \quad Ee = Bve$$

de donde podemos despejar a la velocidad en función de variables conocidas como

$$v = \frac{E}{B} \quad (2-37)$$

La relación  $e/m$  puede determinarse si sustituimos (2-37) en (2-36), de lo que obtenemos

$$e/m = \frac{E}{B^2R} \quad (2-38)$$

**Ejemplo 2.12** Supongamos que en el experimento de Thomson se aplicó un campo magnético de 1.5 mT que produjo un radio de curvatura de 5.1 cm. El campo eléctrico necesario para que el haz de rayos catódicos viajara en línea recta se obtuvo aplicando una diferencia de potencial de 200 V entre dos placas separadas por una distancia de 1 cm. Determine la relación  $e/m$ .

*Solución* Si hacemos uso de la ecuación (2-17) para calcular el campo eléctrico entre las placas, obtenemos

$$E = \frac{\Delta\phi}{d} = \frac{200 \text{ V}}{0.01 \text{ m}} = 20\,000 \frac{\text{N}}{\text{C}}$$

el resultado del campo eléctrico en  $\frac{\text{N}}{\text{C}}$  proviene de que

$$1 \text{ J} = (1 \text{ V})(1 \text{ C}) \quad \text{y} \quad 1 \text{ J} = (1 \text{ N})(1 \text{ m})$$

Sustituyendo  $E$ ,  $B$  y  $R$  en la ecuación (2-38) se alcanza

$$\frac{e}{m} = \frac{2 \times 10^4 \text{ N/C}}{(1.5 \times 10^{-3} \text{ T})^2 5.1 \times 10^{-2} \text{ m}} = 1.743 \times 10^{11} \text{ C/kg}$$

PROBLEMA 2.14 Verifique si en el último paso del ejemplo 2.12 hay congruencia de unidades.

De acuerdo con el trabajo experimental más reciente, el valor de  $e/m$  es

$$e/m = 1.7588 \times 10^{11} \text{ C/kg} \quad (2-39)$$

PROBLEMA 2.15 ¿Cuál es la velocidad de un electrón al entrar en un campo magnético de 2 mT si la fuerza magnética lo hace girar con un radio de 2 mm?

Respuesta  $v = 7.03 \times 10^5 \text{ m/s}$ .

Esta relación puede compararse con aquella correspondiente a un ion  $\text{H}^+$  en disolución. Un equivalente de  $\text{H}^+$  pesa 1.008 g y transporta, de acuerdo con Faraday, una carga de 96 490 C, por lo que su relación  $e/m$  es de  $95\,724 \text{ C/g} = 9.5724 \times 10^7 \text{ C/kg}$ . Vemos que el valor de  $e/m$  para el protón es 1837 veces menor que aquél para el electrón. Así, si ambos tuvieran la misma masa, la carga del electrón sería 1837 veces mayor que la del ion  $\text{H}^+$ , lo que viola que  $e$  es la carga fundamental. Por otra parte, si protón y electrón tuvieran igual carga, la masa del electrón sería  $\frac{1}{1837}$  la del protón, lo cual resulta, como veremos, cierto. En 1906, J. J. Thomson se hace merecedor del premio Nobel de física.

En 1912, el mismo Thomson hizo interactuar iones positivos con campos eléctricos y magnéticos. El arreglo instrumental consiste en acelerar al ion mediante un campo eléctrico y hacerlo pasar por un campo magnético. Resulta claro de la fórmula (2-36) que si dos iones unipositivos que tienen diferentes masas entran al mismo campo magnético a idénticas velocidades, deben tener radios de curvatura diferentes. Mediante esta técnica, Thomson detectó dos diferentes radios de curvatura y, por tanto, dos diferentes masas para los átomos de neón, actualmente conocidos como isótopos  $^{20}\text{Ne}$  y  $^{22}\text{Ne}$ . En 1919, Francis William Aston (1877-1945) perfeccionó el aparato de Thomson, llamándole *espectrógrafo de masas*, mediante el cual logró determinar las masas atómicas con una certidumbre de cuatro cifras significativas; esto le valió ganar el premio Nobel de química en 1922.

**Ejemplo 2.13** Dos iones de boro ( $\text{B}^+$ ) entran a un campo magnético a la misma velocidad. Se sabe que uno de ellos es  $^{10}\text{B}$ , con masa de 10.0129 uma, el que describe una trayectoria circular de radio  $R = 20.02 \text{ cm}$ . El otro ion se mueve en una órbita mayor, con  $R = 22.01 \text{ cm}$ . ¿Cuál es la masa de este último?

*Solución* En este caso podemos usar la ecuación (2-35), siendo  $m$  la masa del ion y  $e$  su carga (en valor absoluto). Rearreglando dicha ecuación tenemos

$$\frac{R}{m} = \frac{v}{eB}$$

y ya que  $v$ ,  $B$ ,  $e$  son las mismas para ambos iones de boro, sus relaciones  $R/m$  deben serlo también. Es decir,

$$R_1/m_1 = R_2/m_2$$

Despejando la masa ( $m_2$ ):

$$m_2 = \frac{R_2 m_1}{R_1} = \frac{(22.01 \text{ cm})(10.0129 \text{ uma})}{20.02 \text{ cm}}$$

$$m_2 = 11.008 \text{ uma}$$

## 2.4.2 Determinación de la carga del electrón

Una vez conocida la relación  $e/m$  de Thomson, sólo bastaba medir  $e$  para obtener  $m$  o medir  $m$  para obtener  $e$ . Muchos científicos se lanzaron a esta búsqueda. El mismo J. J. Thomson, en 1899, había medido la carga del electrón, obteniendo el resultado  $e^* = 2.17 \times 10^{-19} \text{ C}$  (\* a sabiendas de que la carga del electrón es negativa, en lo sucesivo llamaremos  $e$  a su valor absoluto), el cual sólo es un valor aproximado, pero no correcto. Otros investigadores intentaron realizar, cuando menos, una medición indirecta de  $e$ . Como veremos, el valor obtenido de esta forma por Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), en 1900, no fue malo ( $e = 1.56 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).

**La primera medición directa y exacta de la carga del electrón fue hecha por Robert Andrews Millikan (1868-1953) en el periodo que va de 1909 a 1913.**

El experimento de Millikan es un ejemplo claro de paciencia científica, pues involucraba mediciones sumamente delicadas que debieron repetirse una gran cantidad de veces. Millikan observaba el movimiento de pequeñas gotas de aceite cargadas eléctricamente y suspendidas en el aire. Las gotitas eran



ROBERT A. MILLIKAN (1868-1953)

influidas por un campo eléctrico que tendía a hacerlas subir, así como por el campo gravitacional de la Tierra, que las hacía caer. En el momento en que ambas fuerzas están balanceadas, se cumple  $F_e = F_g$ , es decir, empleando (2-6),

$$|Eq| = Mg$$

donde  $q$  y  $M$  son la carga y la masa de una gotita y  $E$  la magnitud del campo eléctrico aplicado. En todos los casos, Millikan encontró que la carga de las gotitas era siempre un múltiplo de

$$e = 1.591 \times 10^{-19} \text{ C, o sea,} \\ q = ne, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2-40)$$

Por tanto, este resultado indica que la gota de aceite toma una carga igual al número de electrones adicionales o el número de electrones faltantes en la misma y entonces  $e$  es la carga de un electrón. El valor actualmente aceptado es

$$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

lo que sustituido en (2-39) nos lleva a una masa para el electrón de

$$m = \frac{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{1.7588 \times 10^8 \text{ C/g}} = 9.1095 \times 10^{-28} \text{ g}$$

La ecuación (2-40) es aplicable para cualquier cuerpo cargado, lo cual nos indica que no cualquier valor de carga eléctrica es permitido, sino múltiplos enteros de la carga (o cuanto) fundamental  $e$  (véase Fig. 2.29).

Decimos entonces que la carga eléctrica está cuantizada.

Otro ejemplo de cuantización (aunque en este caso aproximada) lo constituyen las masas atómicas que, expresadas en una, son prácticamente números enteros (véase Tabla 2.4).

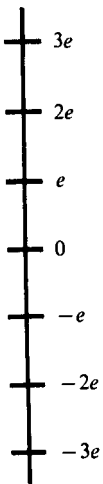


Figura 2.29 Posibles valores para la carga de un cuerpo.

NUM. DE MASA		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ATOMO	NUMERO ATOMICO										
Hidrógeno	1	1.007825	2.014	3.01605	—	—	—	—	—	—	—
Helio	2	—	—	3.01603	4.00260	5.0123	6.01888	—	8.0375	—	—
Litio	3	—	—	—	—	5.0125	6.01512	7.01600	—	—	—
Berilio	4	—	—	—	—	—	6.0197	7.0169	8.0053	9.01218	10.0135
Boro	5	—	—	—	—	—	—	—	8.0246	9.0133	10.0129

**Tabla 2.4** Masas de los átomos (en uma) con un máximo de 10 partículas en su núcleo.

En lo que resta de este capítulo analizaremos cómo fueron introducidas cuantizaciones similares para otras variables fundamentales de la física, lo que dio a luz a la teoría cuántica.

### 2.5 LA RADIACION ELECTROMAGNETICA COMO MOVIMIENTO ONDULATORIO

Ya que la presentación de la teoría cuántica tiene lugar en fenómenos donde la luz interactúa con la materia, conviene analizar lo que entendemos por «naturaleza ondulatoria de la luz».

En el año 1864, James Clerk Maxwell (1831-1879) encontró una teoría dinámica del campo electromagnético que unificaba varias leyes existentes sobre la electricidad, las cuales conviene comentar.

En la sección 2.3 apenas tocamos el punto referente a la dinámica de un sistema de cargas cuando hablamos del concepto de campo magnético. Resulta obvio que cuando una carga se mueve, el campo eléctrico que produce (véanse Figs. 2.9 y 2.10) también se traslada con ella. Debido a esto, a cada momento, en cada punto del espacio va variando el campo eléctrico. Es decir, en electrodinámica,  $E$  se convierte en una función de las coordenadas espaciales y del tiempo:  $E(x, y, z, t)$ . Ahora bien, un campo eléctrico que cambia con el tiempo produce un campo magnético (ley de Ampère); de allí que una brújula se oriente en la cercanía de un cable conductor. En forma similar, un campo magnético cambiante crea un campo eléctrico (ley de Faraday). Ambas leyes estaban incluidas en la teoría de Maxwell.

Lo que aquí nos interesa es que las ecuaciones de Maxwell predecían la existencia de ondas electromagnéticas que viajarían a la velocidad de la luz ( $c = 2.997925 \times 10^8$  m/s). Dichas ondas fueron observadas, por primera vez en laboratorio, 23 años más tarde por Heinrich Hertz (1857-1894). Pero debemos preguntarnos:

#### 2.5.1 ¿Qué es una onda electromagnética?

Estamos familiarizados con otros movimientos ondulatorios cotidianos, como pueden ser la onda creada por una piedra lanzada a un estanque o aquella donde una cuerda vibra al ser pulsada e induce una onda sonora.

En ambos casos, se presentan dos características:

- 1) Se propaga energía a puntos distantes; y
- 2) la perturbación viaja a través del medio sin desplazarlo en la dirección de su movimiento.

En el caso del estanque, la perturbación es la altura del nivel del agua respecto a su nivel normal. En la cuerda es la amplitud de la vibración.

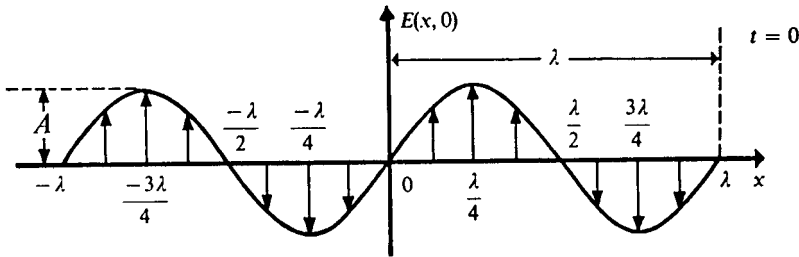
Reformulando nuestra pregunta: ¿Cuál es la perturbación ondulatoria en el caso de una onda electromagnética? La respuesta es: *un campo eléctrico y un campo magnético*. Una onda electromagnética no mueve un medio como el agua o la cuerda, sino simplemente, consiste en un campo eléctrico y uno magnético oscilantes. Supongamos, por ejemplo, que el campo eléctrico sólo oscila a lo largo de la dirección  $x$  (en el plano del papel). Entonces,  $E(x, t)$  tomaría diferentes valores en cada punto y a cada momento. Para un tiempo  $t = 0$ , imaginemos que  $E(x, 0)$  fuese una onda tipo seno (véase Fig. 2.30).

De acuerdo con la figura, el vector campo eléctrico sería máximo para los puntos  $x = \frac{\lambda}{4}, -\frac{3\lambda}{4}$  y, por tanto, de existir alguna carga positiva en estos puntos, ésta sentiría una fuerza eléctrica máxima hacia arriba. Por el contrario, si la carga estuviera en  $x = -\frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}$  la fuerza sería de la misma magnitud pero hacia abajo. Finalmente, una carga en  $x = 0, \pm\frac{\lambda}{2}, \pm\lambda$  no sentiría fuerza alguna, pues allí el campo eléctrico es nulo.

La ecuación matemática de la senoide de la figura 2.30 es

$$f(x) = E(x, 0) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \tag{2-41}$$

donde  $A$  es la amplitud de la onda y corresponde al valor máximo del campo eléctrico.  $\lambda$  es la longitud de onda, la distancia en la que la onda tiene una oscilación completa.



**Figura 2.30** Onda sinusoidal.  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda y  $A$  a la amplitud de la misma.

Hay que recordar que la onda se mueve, así que transcurrido cierto tiempo,  $t$ , dado que viaja a la velocidad  $c$ , se habrá desplazado una distancia  $ct$  (véase Fig. 2.31).

Respecto al origen  $O'$ , la ecuación de la onda  $E(x, t)$  es una senoide. Representando por  $X$  a la coordenada de cualquier punto medida desde  $O'$ , tenemos que

$$f(X) = E(x, t) = A \operatorname{sen} \frac{2\pi}{\lambda} X \tag{2-42}$$

Pero como

$$X = x - ct \tag{2-43}$$

la onda al tiempo  $t$  puede escribirse como función de  $x$  sustituyendo (2-43) en (2-42),

$$E(x, t) = A \operatorname{sen} \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) \tag{2-44}$$

En la figura 2.31 puede observarse que la traslación de la onda un poco más a la derecha lleva a que vuelvan a coincidir los perfiles. Al tiempo en el que esto ocurre, es decir, el tiempo para el cual la onda se ha movido una distancia  $\lambda$  a su derecha, se le conoce como periodo  $\tau$ . El periodo satisface la relación

$$c\tau = \lambda \tag{2-45}$$

Siendo  $\tau$  el tiempo que toma trasladarse una longitud de onda, su inversa es el número de longitudes de onda que se trasladan por unidad de tiempo, variable conocida como frecuencia,  $\nu$ :

$$\frac{1}{\tau} = \nu$$

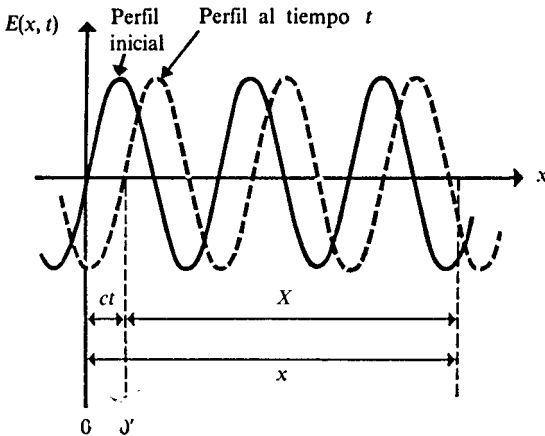


Figura 2.31 Movimiento de una onda después de un tiempo  $t$ .

donde  $\nu$  se expresa en ciclos por segundo (hertzio = Hz) o bien, simplemente, en  $s^{-1}$ .

Combinando la última ecuación con (2-45) obtenemos

$$c = \lambda \nu \quad (2-46)$$

Esta es una relación fundamental que indica que la velocidad de propagación es claramente igual a la distancia de un ciclo por el número de ciclos que se trasladan por segundo.

Sustituyendo (2-46) en (2-44), la ecuación para una onda sinusoidal de campo eléctrico en función de  $\lambda$  y  $\nu$  es

$$E(x, t) = A \operatorname{sen} 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (2-47)$$

**Ejemplo 2.14**  $\lambda$  es la distancia por cada oscilación, así que su inversa,  $\bar{\nu}$  (léase  $\nu$  con raya) es el número de oscilaciones en la unidad de distancia

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2-48)$$

donde  $\bar{\nu}$  se conoce como número de onda.

Calcule el número de onda y la longitud de onda para la radiación electromagnética con frecuencia  $\nu = 6 \times 10^{12} s^{-1}$  (o bien Hz).

*Solución* Despejando  $\lambda$  de (2-46):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2-49)$$

y sustituyéndola en (2-48) obtenemos que  $\bar{\nu}$  es proporcional a  $\nu$ :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (2-50)$$

Sustituyendo valores:

$$\bar{\nu} = \frac{6 \times 10^{12} s^{-1}}{3 \times 10^8 ms^{-1}} = 2 \times 10^4 m^{-1}$$

Cabrían entonces 20 000 oscilaciones (o ciclos) de esta onda en un metro.

La longitud de onda se obtendría de (2-48) como

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (2-51)$$

$$\lambda = \frac{1}{2 \times 10^4 m^{-1}} = 5 \times 10^{-5} m = 50 \mu m$$

**Ejemplo 2.15** Obtenga la ecuación de una onda eléctrica sinusoidal cuyo valor máximo es de  $2 \times 10^6 N/C$ , la cual tiene un millón de oscilaciones en 1 cm.

*Solución* La ecuación será la (2-47) con  $A = 2 MN/C$ , restando conocer  $\lambda$  y  $\nu$ . El dato del enunciado es el número de onda

$$\bar{\nu} = 1 \times 10^6 cm^{-1} = 1 \times 10^8 m^{-1}$$



De (2-51) y (2-50):

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\nu = c\bar{\nu} = (3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})(1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}) = 3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

Si sustituimos los resultados en (2-47), tenemos

$$E(x, t) = 2 \text{ sen } 2\pi \left( \frac{x}{10^{-8}} - 3 \times 10^{16} t \right)$$

Donde al sustituir  $x$  en metros y  $t$  en segundos se obtiene  $E$  en MN/C.

**PROBLEMA 2.16** Calcule la fuerza eléctrica que se ejerce sobre un electrón que se encuentra en la coordenada  $x = 1 \text{ \AA}$  después de un tiempo  $t = 20 \text{ as}$ , si  $E(x, t)$  está dado como en el ejemplo anterior.

*Respuesta*  $E = 1.07 \text{ MN/C}$ ,  $F_e = 1.714 \times 10^{-13} \text{ N}$  (opuesta al campo eléctrico).

**PROBLEMA 2.17** Cuando se aniquilan un electrón y un positrón, se emite una radiación electromagnética de muy alta frecuencia  $\nu = 2.5 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ . Calcule  $\lambda$ ,  $\bar{\nu}$  y  $\tau$  para esta radiación.

*Respuesta*  $\lambda = 0.012 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\nu} = 83.3 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\tau = 4 \times 10^{-21} \text{ s}$ .

**PROBLEMA 2.18** Un átomo de hidrógeno puede emitir radiación electromagnética después de que se le excita. Curiosamente, siempre emite ondas con ciertas longitudes de onda características, y no otras. Por ejemplo, un átomo de hidrógeno puede emitir radiación con longitudes de onda

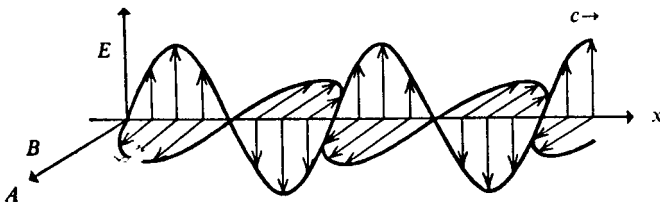
$$\lambda_1 = 1216 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \lambda_2 = 1026 \text{ \AA}$$

pero nunca valores intermedios. Calcule  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$  y  $\tau$  para estas ondas.

*Respuesta*  $\bar{\nu}_1 = 8.224 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 2.466 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 0.0406 \text{ as}$   
 $\bar{\nu}_2 = 9.747 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2.922 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 0.0342 \text{ as}$

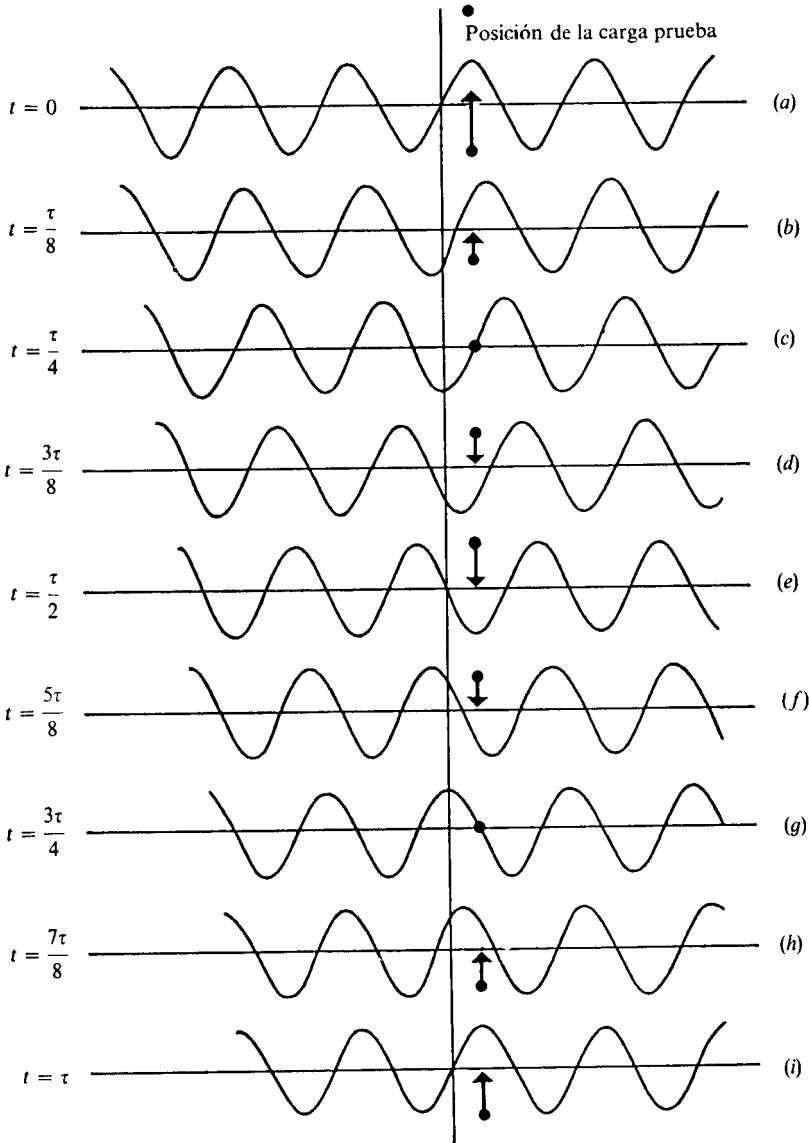
Aunque en la descripción previa hemos omitido el campo magnético oscilante, cabe aclarar que éste también oscila en una onda electromagnética con la misma frecuencia que el campo eléctrico, pero en una dirección perpendicular a éste, lo que se ilustra en la figura 2.32.

Vale la pena aclarar que la fuerza magnética producida sobre una carga es mucho menor a la eléctrica, de forma tal que su efecto frente a esta última puede despreciarse.



**Figura 2.32** Oscilación de los campos eléctrico y magnético en una onda electromagnética.

Veamos ahora el efecto que tiene una onda electromagnética sobre una carga prueba en cierta posición del espacio que atraviesa la onda. En la figura 2.33 se ha representado el movimiento de la onda  $E(x, t)$  desde el tiempo  $t = 0$  hasta el tiempo  $t = \tau$ , cuando el perfil de la onda vuelve a coincidir con el



**Figura 2.33** Periodo completo de oscilación de una onda de campo eléctrico. En cada punto se ha colocado sobre la carga prueba un vector cuya magnitud corresponde exactamente al campo en  $x = \lambda/4$ .  $\tau$  corresponde al periodo de oscilación.

inicial. La carga prueba se ha colocado en el punto  $x = \frac{\lambda}{4}$ , de tal manera que al tiempo  $t = 0$  experimenta una fuerza máxima hacia arriba (a). En (b) la carga se ha empezado a mover y sigue actuando sobre ella una fuerza menor, pero en la misma dirección. En el diagrama (c) la carga sigue subiendo, pero no actúa sobre ella ninguna fuerza eléctrica. A partir de este punto, la carga empieza a sentir una fuerza (d) que frena su trayectoria ascendente, la cual se detiene en (e), donde inicia su descenso hasta alcanzar en (i) su posición inicial.

En la figura 2.34 se especifican las posiciones de la carga durante el movimiento de la onda.

Por tanto, una carga entra en un movimiento oscilatorio en presencia de una onda electromagnética. Eso es, precisamente, lo que sucede en una antena de radio y televisión. Las ondas enviadas desde la emisora producen oscilaciones en los electrones del metal de la antena. Algo similar ocurre con un corcho que flota en la superficie del agua al pasar una onda en ella.

Es claro que una onda electromagnética transporta energía de un lugar a otro, pues puede producir movimiento sobre una carga eléctrica colocada a su paso.

El fenómeno inverso también ocurre; una carga oscilante produce en el espacio un campo eléctrico y un campo magnético que viajan a la velocidad de la luz, es decir, genera una onda electromagnética.

En general, cualquier carga bajo aceleración (por ejemplo, aquella a la que se somete a un movimiento circular) produce ondas electromagnéticas, con lo que pierde energía. Este es un principio importante de la electrodinámica clásica.

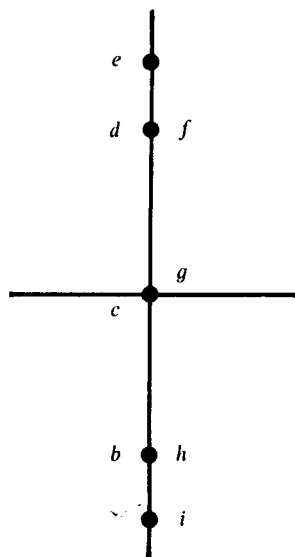


Figura 2.34 Movimiento oscilatorio de una carga con el paso de un periodo de una onda electromagnética.

## 2.5.2 Espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas cubren un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencia. Las hay desde aquéllas con  $\lambda$  de varios kilómetros ( $10^3$  m), hasta otras con  $\lambda$  del orden de picómetros ( $10^{-12}$  m). Debido a este amplio espectro de radiaciones y a las diferentes aplicaciones de acuerdo con sus frecuencias, se acostumbra clasificar a las ondas electromagnéticas en diversos grupos. La división entre cada grupo no es del todo precisa y cambia ligeramente de texto a texto.

A continuación presentamos una clasificación de las más usuales:

### a) Ondas de radiofrecuencia

Tienen longitudes de onda desde varios kilómetros hasta 0.3 m. Sus frecuencias, de acuerdo con (2-46), varían desde unos cuantos kHz hasta  $10^9$  Hz.

Estas son las ondas que se emplean en transmisiones de televisión y radio; son generadas electrónicamente, mediante circuitos donde oscila la corriente.

### b) Microondas

Intervalo de  $\lambda$ : de 0.3 a  $10^{-3}$  m.

Intervalo de  $\nu$ :  $10^9$  Hz a  $3 \times 10^{11}$  Hz.

Estas ondas son designadas también como de ultra alta frecuencia (siglas UHF en inglés, por comparación con las de radiofrecuencia) e igualmente, son producidas por dispositivos electrónicos. Se emplean en radares y otras formas de telecomunicación. Permiten el estudio del movimiento rotacional de las moléculas.

### c) Infrarrojo

Intervalo de  $\lambda$ : de  $10^{-3}$  m a  $7.8 \times 10^{-7}$  m (7800 Å).

Intervalo de  $\nu$ : de  $3 \times 10^{11}$  Hz a  $4 \times 10^{14}$  Hz.

Estas ondas son producidas por cuerpos calientes. Permiten el estudio de los movimientos vibracionales de las moléculas. Por comodidad se le acostumbra subdividir en

Infrarrojo lejano:  $\lambda$  de  $10^{-3}$  m a  $3 \times 10^{-5}$  m.

Infrarrojo medio:  $\lambda$  de  $3 \times 10^{-5}$  m a  $3 \times 10^{-6}$  m.

Infrarrojo cercano:  $\lambda$  de  $3 \times 10^{-6}$  m a 7800 Å.

### d) Visible

Lo constituye la radiación dentro de un pequeño intervalo de longitudes de onda, las que pueden ser detectadas por la retina humana. Comúnmente se le conoce como «luz».

Intervalo de  $\lambda$ : de  $7.8 \times 10^{-7}$  m a  $3.8 \times 10^{-7}$  m.

Intervalo de  $\nu$ :  $4 \times 10^{14}$  Hz a  $8 \times 10^{14}$  Hz.

Se produce por cambios en los estados de átomos y moléculas, principalmente debidos a rearrreglos electrónicos de baja energía. La importancia del estudio de este tipo de radiación es obvia. La óptica se encarga de buena parte de su estudio. La sensación producida en la retina se interpreta en el cerebro como color, el que varía de acuerdo con la longitud de onda.

En la tabla 2.5 presentamos una subdivisión de la luz visible en los colores percibidos por personas promedio, según su  $\lambda$  o  $\nu$ .

COLOR	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (Hz) $\times 10^{-14}$
Rojo	7800-6220	3.84-4.82
Naranja	6220-5970	4.82-5.03
Amarillo	5970-5770	5.03-5.20
Verde	5770-4920	5.20-6.10
Azul	4920-4550	6.10-6.59
Violeta	4550-3800	6.59-7.89

**Tabla 2.5** Colores y su intervalo de longitudes de onda y frecuencia.

e) Ultravioleta

Intervalo de  $\lambda$ :  $3.8 \times 10^{-7}$  m a alrededor de  $10^{-9}$  m.

Intervalo de  $\nu$ :  $8 \times 10^{14}$  Hz a  $3 \times 10^{17}$  Hz.

Las descargas eléctricas producidas sobre átomos o moléculas son una fuente de esta radiación. Permite el estudio de las transiciones electrónicas de energía media en sistemas atómicos o moleculares.

Proveniente del Sol, la radiación ultravioleta alcanza la Tierra. Gran parte de ella es absorbida en las capas más altas de la atmósfera, produciendo iones (de allí el nombre de ionosfera). A pesar de ello, cierta proporción alcanza la superficie terrestre, la que es responsable de las quemaduras producidas «por el sol». Es, por tanto, peligrosa para el hombre.

f) Rayos X

Intervalo de  $\lambda$ : desde aproximadamente  $10^{-9}$  m hasta alrededor de  $6 \times 10^{-12}$  m.

Intervalo de  $\nu$ : entre  $3 \times 10^{17}$  Hz y  $5 \times 10^{19}$  Hz.

Esta radiación fue descubierta en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), proveniente de los electrones más cercanos a los núcleos atómicos. Al final de la sección 2.8 se estudia una fuente de producción de rayos X, y en la sección 9.2.1 su empleo para obtener distancias interatómicas en sólidos. Sus aplicaciones en medicina son ampliamente conocidas, aunque debe tomarse en cuenta que sólo son factibles breves exposiciones a esta radiación, pues una exposición

prolongada puede destruir completamente los tejidos o provocar lesiones genéticas de consecuencias irreversibles.

g) Rayos  $\gamma$

En general, se acostumbra definir a esta radiación en un intervalo que se sobrepone al citado para los rayos X.

Intervalo de  $\lambda$ : desde aproximadamente  $10^{-10}$  m hasta por debajo de  $10^{-14}$  m.

Intervalo de  $\nu$ : de  $3 \times 10^{18}$  Hz a más de  $3 \times 10^{22}$  Hz.

Son producto de procesos nucleares. La absorción de rayos  $\gamma$  produce excitación y transformaciones en los núcleos. Se les conoció, como se verá en la sección 2.10, como producto del decaimiento radiactivo de ciertos núcleos inestables.

La radiación cósmica contiene ondas de mayor frecuencia, lo que puede provocar, de acuerdo con la teoría de la relatividad, que la energía de esta radiación se convierta en masa, produciéndose partículas y antipartículas. Debido a esto, los rayos cósmicos que llegan a la Tierra van acompañados de toda una lluvia de partículas. Para el hombre son aún más peligrosos que los rayos X. En la figura 2.35 se representa todo el espectro electromagnético en una escala logarítmica.

**PROBLEMA 2.19** Sitúe dentro del espectro electromagnético a las radiaciones con los siguientes periodos o números de onda. Si corresponden a la luz visible, indique el color.

a)  $\bar{\nu} = 10^{-4} \text{ m}^{-1}$   
b)  $\bar{\nu} = 10^4 \text{ m}^{-1}$

c)  $\bar{\nu} = 9 \times 10^5 \text{ m}$   
d)  $\tau = 2 \times 10^{-15} \text{ s}$

e)  $\tau = 10^{-21} \text{ s}$   
f)  $\tau = 10^{-13} \text{ s}$

## 2.6 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA A TRAVÉS DE LA RADIACION

El hecho de que la energía térmica puede transferirse en forma radiante es un fenómeno común para cualquiera que haya observado un calentador o parrilla eléctrica. Aun un momento después de ser conectado, cuando la resistencia no ha tomado su coloración rojiza o naranja característica, el tacto basta para detectar el calor emitido en forma de radiación. Este fenómeno se produce aunque entre la fuente de radiación y el detector no exista más que el vacío, es decir, se elimine el aire (que pudiera suponerse como el medio transmisor).

Supongamos un cuerpo caliente que se coloca dentro de un recipiente cerrado y aislado, según se indica en la figura 2.36, el cual se ha evacuado completamente. El cuerpo y el recipiente, inicialmente más frío, no se encuentran en contacto directo si la cuerda de la que pende el primero es perfectamente aislante. Bajo estas circunstancias, el calor no puede transmitirse ni por conducción (requiere contacto directo a través de un sólido), ni por convección (a través del flujo generado en un líquido o en un gas al variar localmente su

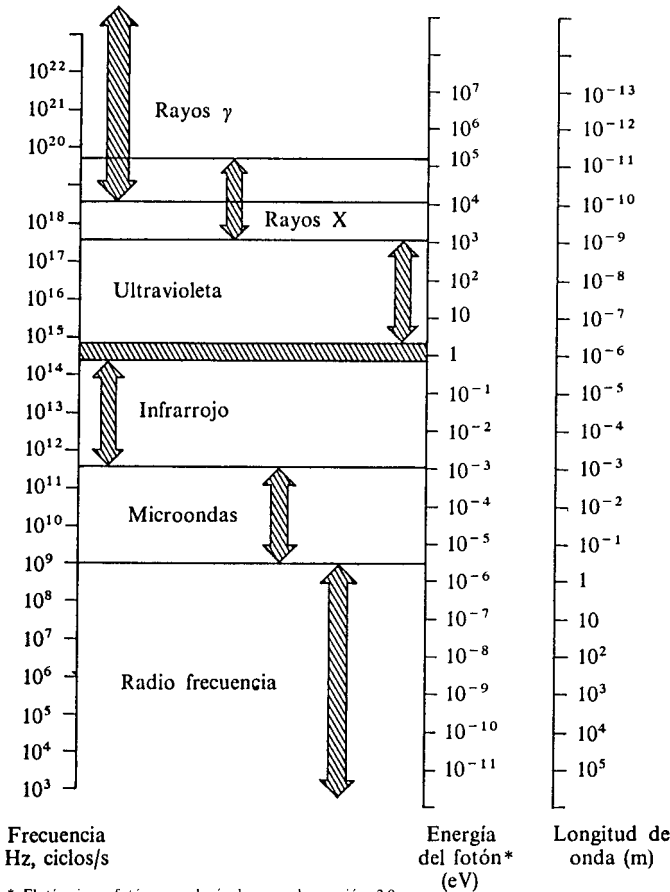


Figura 2.35 Espectro electromagnético.

densidad por el calentamiento). A pesar de esto, esperando el tiempo suficiente, se encuentra que, al estado final, los dos cuerpos poseen la misma temperatura. Esta es, además, intermedia entre las temperaturas iniciales del cuerpo caliente y el recipiente. Entonces, ha habido transferencia de calor mediante otro

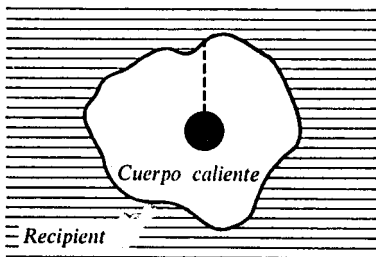


Figura 2.36 Un cuerpo caliente emite energía en forma de radiación, la cual atraviesa el vacío, hasta que se alcanza el equilibrio térmico con la pared del recipiente.

proceso diferente a conducción o convección. A éste se le conoce como emisión y absorción de *radiación* electromagnética.

El fenómeno descrito no fue descubierto sino hacia principios del siglo XIX, cuando empezó a ser investigado. Su importancia es fundamental, pues constituye una forma de transportar energía.

Hay que tener presente que sólo existen dos formas de enviar energía de un punto a otro del espacio, ya sea mandando una partícula o una onda. Si deseamos llamar la atención a otra persona alejada de nosotros podemos lanzarle un objeto (partícula), gritarle (ondas de sonido), hacerle señas (ondas luminosas) y, si es posible, telefonearle (ondas eléctricas a través de un cable) o enviarle un mensaje por radio (ondas electromagnéticas). Vemos, pues, que las partículas y las ondas constituyen las únicas formas clásicas para comunicarse. Hay que recalcar que los medios modernos de comunicación existen gracias a los estudios iniciados el siglo pasado sobre la radiación electromagnética, siendo fundamental, como ya se ha citado en la sección 2.5, la contribución de Maxwell, en 1864.

En esta sección y la siguiente dirigiremos la atención hacia las investigaciones que se realizaban sobre la interacción radiación-materia: la absorción y emisión de radiación electromagnética.

En 1860, Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) demostró un teorema sobre la energía absorbida y emitida por los cuerpos y lanzó un reto a los científicos de su tiempo. Esto es de particular interés para nosotros, pues la respuesta al reto de Kirchhoff fue obtenida en 1900 por Max Planck, que dio origen a la *teoría cuántica*. Cuando Max Planck ingresó en la Universidad de Munich, en 1875, no estaba seguro si estudiaría música, física o idiomas. Un profesor le aconsejó que evitara la física puesto que ya nada nuevo podía ser descubierto. ¡Qué equivocado estaba dicho profesor!

Cualquier sólido absorbe cierta fracción,  $a_\lambda$ , de la radiación de cierta longitud de onda  $\lambda$  que incide sobre su superficie y refleja el resto.  $a_\lambda$  se conoce como el coeficiente de absorción del sólido y depende del material en cuestión y las características de su superficie.

**Kirchhoff reconoció la importancia de cualquier cuerpo para el cual  $a_\lambda = 1$ , pues en este caso la totalidad de la radiación incidente sería absorbida, para cualquier longitud de onda. A un objeto con esta característica se le conoce como *cuerpo negro*.**

Kirchhoff estaba interesado en el estudio de sistemas donde los cuerpos estuvieran en equilibrio con la radiación a cierta temperatura  $T$ . Dicho equilibrio implica que la radiación absorbida fuera idéntica a la emitida (en el mismo tiempo) conservándose el sistema a temperatura constante. Denominaremos  $E_\lambda$  a la energía radiante emitida por unidad de área, tiempo y unidad de intervalo de  $\lambda$ . Es decir,  $E_\lambda$  es grande para las longitudes de onda que se emitan preferentemente y pequeña para aquellas radiaciones de longitud de onda emitidas en menor proporción. Para aclarar más aún este concepto, vale



la pena indicar que el color de la resistencia de una parrilla es rojo-naranja porque, de la luz visible, se emite sobre todo radiación correspondiente a esas longitudes de onda. Un metal se pone «al rojo vivo» por la misma razón y, cuando se aumenta más la temperatura, llega a verse blanco, lo que indica que se están emitiendo por igual todas las longitudes de onda del espectro visible. Desde un punto de vista matemático, más formal,  $E_\lambda d\lambda$  corresponde a la energía emitida, por unidad de área y tiempo, como radiación con longitudes de onda entre  $\lambda$  y  $\lambda + d\lambda$ .

Pues bien, el teorema de Kirchhoff de 1860 indica que el cociente

$$\frac{E_\lambda}{a_\lambda} = J(\lambda, T) \tag{2-52}$$

donde  $J(\lambda, T)$ , conocida como *potencia emisiva de la longitud de onda  $\lambda$  a la temperatura  $T$* , no depende en absoluto de las características del cuerpo emisor.

Indicaba Kirchhoff:

*«Hallar esta función (J) es una tarea sumamente importante. Se prevén grandes dificultades en el proceso de su obtención experimental. Sin embargo, existen razones para esperar que pueda ser determinada por el experimento, ya que sin duda tiene una forma simple como la de todas las funciones que no dependen de las propiedades particulares de los cuerpos con las que nos hemos topado hasta la fecha.»*

Para un cuerpo negro, un perfecto absorbente de radiación, como  $a_\lambda = 1$ , resulta que la energía  $E_\lambda$  dependería sólo de la longitud de onda (para una temperatura fija):

$$E_\lambda = J(\lambda, T) \tag{2-53}$$

El reto de Kirchhoff había sido planteado: *encuéntrese  $E_\lambda$  para un cuerpo negro*. Como se previó, las dificultades experimentales fueron enormes.

En 1879, Josef Stefan (1835-1893) sugirió, a partir de datos obtenidos, que la energía total irradiada por cuerpos calientes es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura. Cinco años más tarde, Ludwig Boltzmann (1844-1906) demostró que la conjetura de Stefan era cierta sólo para el cuerpo negro. La ecuación

$$J_t = \sigma T^4, \tag{2-54}$$

donde  $J_t$  es la energía total irradiada por unidad de área y tiempo (también llamada potencia emisiva)<sup>9</sup> y  $\sigma$ , una constante de proporcionalidad ( $\sigma = 5.6728 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ), se conoce como la *ley de Stefan-Boltzmann*.

<sup>9</sup> Poder se define como energía por unidad de tiempo. De aquí que la potencia emisiva tenga las unidades de potencia (1 W = 1 J/s) por unidad de área.

**Ejemplo 2.16** Encuentre la potencia emisiva de un cuerpo negro para: a) 100 K; b) 1000 K, y c) 2000 K.

*Solución*

a) Por la ley de Stefan-Boltzmann [Ec. (2-54)]

$$J_t = (5.6728 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4})(100 \text{ K})^4$$

$$J_t = 5.6728 \text{ Wm}^{-2}$$

b) Para 1000 K el resultado es 10 000 veces mayor:

$$J_t = 56\,728 \text{ Wm}^{-2}$$

c) Para 2000 K:

$$J_t = 907\,648 \text{ Wm}^{-2}$$

**PROBLEMA 2.20** Para darnos una idea de la magnitud de los resultados del ejemplo, supóngase que la radiación emitida en un segundo por un área de 1 m<sup>2</sup> se emplea para dar energía cinética a un coche con masa de una tonelada. ¿Hasta qué velocidad se podría llevar el coche para cada una de las emisiones a 100, 1000 y 2000 K?

*Respuesta*

a)  $v = 0.107 \text{ m/s} = 0.385 \text{ km/h}$

b)  $v = 10.7 \text{ m/s} = 38.5 \text{ km/h}$

c)  $v = 42.6 \text{ m/s} = 153.4 \text{ km/h}$

Es claro que una superficie de 1 m<sup>2</sup> emite por segundo una gran cantidad de calor como energía radiante a 2000 K.

**Ejemplo 2.17** Para cuerpos diferentes al negro se establece un factor de relación, al que se denomina emisividad  $\epsilon$  ( $\epsilon = 1$  para el cuerpo negro) y nos indica qué tan cerca o alejado es el comportamiento de un objeto respecto al modelo teórico. Así, tenemos la siguiente tabla con las emisividades de algunos objetos.

	T (°C)	( $\epsilon$ )
Papel	20	0.93
Agua	20	0.95
Filamento de tungsteno	2600	0.39
Piel humana	37	0.97

De acuerdo con esto, siempre y cuando el objeto que emite energía sea pequeño en comparación con su contorno, se puede calcular  $J_t$  como la potencia de emisión del cuerpo menos la de su entorno (que es la que el cuerpo absorbe). Suponiendo la misma emisividad para el objeto y sus alrededores, tenemos

$$J_t = \epsilon\sigma(T_1^4 - T_2^4)$$

donde  $T_1$  es la temperatura de emisión (K) y  $T_2$  la del receptor (K). Así, por ejemplo, podemos conocer la intensidad de la radiación emitida por el cuerpo humano si éste se encuentra en una habitación a 10 °C. Entonces,

$$T_1 = 37^\circ\text{C} = 410 \text{ K}, \quad T_2 = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \text{ y}$$

$$J_t = \epsilon\sigma(T_1^4 - T_2^4) = 0.97 (5.6728 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4) \times \\ \times [(310 \text{ K})^4 - (283 \text{ K})^4] = 155.22 \text{ W/m}^2$$

El área de una persona (70 kg de peso y 1.70 m de altura) es aproximadamente 1.53 m<sup>2</sup>; por tanto, tenemos que la energía emitida por unidad de tiempo es

$$P_t = 155.22 \text{ W/m}^2 (1.53 \text{ m}^2) = 237.5 \text{ W}$$

Ya que para un cuerpo negro  $E_\lambda d\lambda$  es la potencia emisiva de la radiación con longitud de onda en el intervalo entre  $\lambda$  y  $\lambda + d\lambda$ , la suma de estas cantidades para toda  $\lambda$  será la potencia emisiva total. Dicha suma se expresaría por la integral

$$J_t = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda \tag{2-55}$$

Como vemos, la ley de Stefan-Boltzmann daba una característica importante de la función buscada: su integral debía ser igual a  $\sigma T^4$ , lo que es claro al combinar las ecuaciones (2-54) y (2-55).

Una de las mayores dificultades experimentales para hallar la función de Kirchhoff consistió en encontrar un cuerpo negro, lo cual no fue enteramente posible sino hacia 1895.

**Una muy buena aproximación a un cuerpo negro es una cavidad completamente cerrada excepto por una pequeña apertura, de área conocida, a través de la cual la radiación puede entrar o salir.**

La radiación que entrase tendría muy poca probabilidad de ser reflejada inmediatamente, lo cual implicaba que  $a_\lambda \simeq 1$ . En el interior de la cavidad, la radiación podría absorberse o reflejarse en las paredes repetidas veces. Como el cuerpo se mantiene a una temperatura fija, las paredes estarían absorbiendo radiación a la misma rapidez que emitiéndola, o sea, que existiría equilibrio entre la radiación y las paredes de la cavidad. Así, la radiación que saliera por la apertura, la cual se mediría, sería representativa de la que se encontrase en el interior (véase Fig. 2.37).

Para un cuerpo negro con esas características, podría hablarse de la energía radiante por unidad de volumen o *densidad de energía*  $u$ , la cual está conectada con la potencia emisiva por una relación simple:

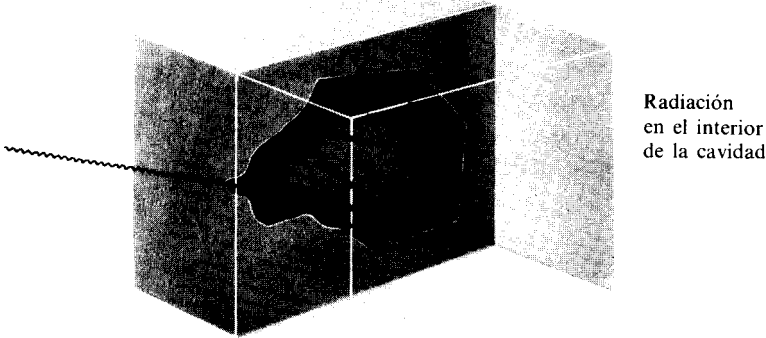
$$u = \frac{4J_t}{c} \tag{2-56}$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz. Sustituyendo (2-54) en (2-56), la ley de Stefan-Boltzmann quedaría expresada como

$$u = \frac{4}{c} \sigma T^4 = \alpha T^4 \tag{2-57}$$

donde se ha definido

$$\alpha = \frac{4}{c} \sigma = 7.5688 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$



**Figura 2.37** Una cavidad es una buena aproximación a un cuerpo negro.

Como es más cómodo y entendible este concepto de la densidad de energía en la cavidad, usaremos también la densidad de energía por unidad de intervalo de  $\lambda$ :

$$u_\lambda = \frac{4E_\lambda}{c} \tag{2-58}$$

en lugar de la potencia emisiva  $E_\lambda$ . El problema planteado por Kirchoff se reduce entonces a hallar la forma funcional para la densidad de energía  $u_\lambda$ .

### 2.7 SOLUCION PARA EL PROBLEMA DE LA RADIACION DEL CUERPO NEGRO

En 1893, Wilhelm Wien (1864-1928) encuentra que  $u_\lambda$  es una función que tiene un valor máximo para una longitud de onda inversamente proporcional a la temperatura:

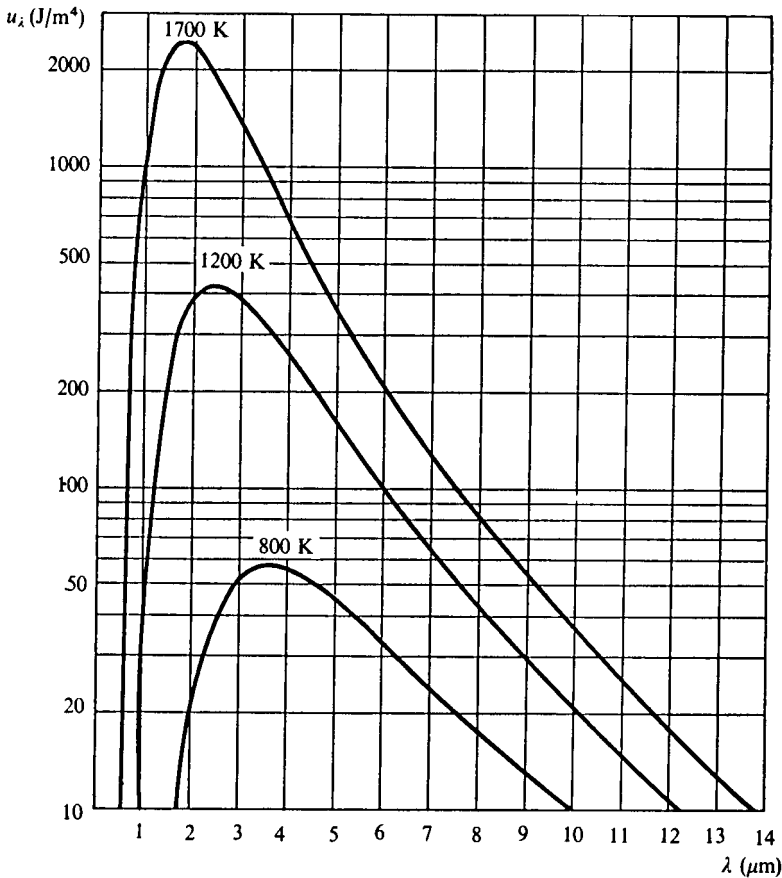
$$\lambda_m = \frac{\beta}{T} \tag{2-59}$$

relación que se conoce como *ley de desplazamiento de Wien*. La figura 2.38 muestra la forma que toma la función  $u_\lambda$  a tres diferentes temperaturas.

Además, en 1896, Wien propone la siguiente forma para  $u_\lambda$ :

$$u_\lambda^W = C_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{C_2/\lambda T}} \tag{2-60}^*$$

\*  $u_\lambda^W$  corresponde a la densidad de energía de Wien; asimismo,  $u_\lambda^P$  será la de Planck y  $u_\lambda^R$  la de Rayleigh-Jeans.

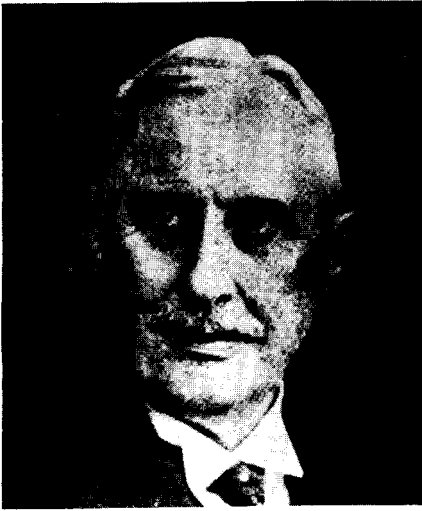


**Figura 2.38** Distribución de longitudes de onda para la densidad de energía a 800, 1200 y 1700 K. Nótese que el máximo se corre hacia menor  $\lambda$  al aumentar  $T$ . Véase además que la integral de  $u_\lambda$ , a mayor temperatura, es más grande, lo que es congruente con la ley de Stefan-Boltzman.

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes. Su proposición resultó estar bastante de acuerdo con los resultados obtenidos en ese mismo año por Friedrich Paschen (1865-1947), quien analizó la distribución de longitudes de onda ( $\lambda$  entre 1 y 8  $\mu\text{m}$ ) emitidas por la cavidad a temperaturas entre 390 y 1397 K. De esos experimentos se obtuvieron las constantes  $C_1$  y  $C_2$ , así como la  $\beta$  de la ley de Wien (el valor actualmente aceptado es  $\beta = 2.898 \times 10^{-3} \text{ mK}$ ).

**PROBLEMA 2.21** ¿Cuál es la longitud de onda donde  $u_\lambda$  presenta su máximo para: a)  $T = 500 \text{ K}$ , b)  $T = 1000 \text{ K}$ , c)  $T = 1500 \text{ K}$ , d)  $T = 2000 \text{ K}$ .

**Respues..** a)  $\lambda_m = 5.8 \mu\text{m}$ , b)  $2.9 \mu\text{m}$ , c)  $1.93 \mu\text{m}$ , d)  $1.45 \mu\text{m}$ .



WILHELM WIEN (1864-1928).  
Galardonado con el premio Nobel de  
física en 1911. (*Tomada de D'Abro, The  
Rise of the New Physics, Dover  
Publications.*)

Parecía que Wien había resuelto el problema, pero tres años después, la demostración de que la densidad de energía de Wien no era correcta se dio en Berlín. Allí mismo, Max Planck encontró la solución definitiva. Dos equipos se encontraban realizando experimentos sobre la radiación del cuerpo negro. En el primero de ellos, Otto Lummer (1860-1925) y Ernst Pringsheim (1859-1917) exploraban la región entre 12 y 18  $\mu\text{m}$  para  $\lambda$ , a temperaturas entre 287 y 1772 K. Sus resultados, en 1900, indicaron que la expresión (2-60) fallaba sobre todo a alta temperatura. El segundo grupo, compuesto por Heinrich Rubens (1865-1922) y Ferdinand Karlbaum (1857-1927), trabajaba a mayores longitudes de onda de (24 a 51  $\mu\text{m}$ ) y a temperaturas entre 85 y 1773 K, llegando también a la misma conclusión en 1900. Max Planck, quien se mantenía en estrecho contacto con los dos grupos experimentales citados, el 19 de octubre de 1900 propuso una nueva expresión para la densidad de energía:

$$u_{\lambda}^P = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (2-61)$$

Rubens y Karlbaum expusieron sus resultados el 25 de octubre, mostrando que la expresión presentada por Max Planck seis días antes, concordaba perfectamente.

Todas las mediciones experimentales posteriores no hicieron más que confirmar que la fórmula (2-61) seguía estrictamente los resultados reales. Planck había encontrado, 40 años después, la solución para el problema de la radiación del cuerpo negro.

Hay que hacer notar en este punto que (2-61) y (2-60) sólo difieren por el uno que está restado en el denominador de la expresión de Planck. Claro que para  $\lambda$  y  $T$  altas,  $e^{c_2/\lambda T}$  se vuelve un número más pequeño, y el restar el

uno o no hacerlo, se vuelve crítico. Eso sí, para  $\lambda$  o  $T$  muy pequeñas ambas expresiones dan casi los mismos resultados.

**PROBLEMA 2.22** Tomando  $c_1 = 4.992 \times 10^{-24}$  J-m y  $c_2 = 0.014388$  m-K, obtenga  $u_\lambda^W$  y  $u_\lambda^P$  para los siguientes valores de  $\lambda$  y  $T$ :

- a)  $\lambda = 5 \mu\text{m}$ ,  $T = 500$  K
- b)  $\lambda = 15 \mu\text{m}$ ,  $T = 1000$  K
- c)  $\lambda = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1800$  K

*Respuesta*

- a)  $u_\lambda^W = 5.058$  J/m<sup>4</sup>,  $u_\lambda^P = 5.074$  J/m<sup>4</sup>
- b)  $u_\lambda^W = 2.519$  J/m<sup>4</sup>,  $u_\lambda^P = 4.084$  J/m<sup>4</sup>
- c)  $u_\lambda^W = 0.157$  J/m<sup>4</sup>,  $u_\lambda^P = 0.673$  J/m<sup>4</sup>

Vale la pena citar que en junio de 1900, unos meses antes de la aparición de la ley de Planck, *lord* Rayleigh propuso una teoría acerca de la emisión de radiación por el cuerpo negro. Rayleigh asumió que las ondas eran producto de las vibraciones de partículas cargadas (osciladores) del cuerpo negro y repartió la energía de vibración equitativamente entre los diversos modos de vibración de dichos osciladores. Esta hipótesis, conocida como *principio de equipartición*, había sido usada extensamente por Boltzmann en sus tratamientos de termodinámica estadística. A partir de estos postulados, Rayleigh obtiene

$$u_\lambda = bT/\lambda^4 \tag{2-62}$$

donde  $b$  es una constante. La expresión (2-62) es inaceptable, pues al disminuir  $\lambda$  la densidad de energía crecería y crecería sin límite, lo cual no concordaba con el experimento ni con la ley de Stefan-Boltzmann. Posteriormente, se denominó *catástrofe del ultravioleta* a este comportamiento singular de  $u_\lambda$  a longitud de onda corta.

Dándose cuenta de que algo andaba mal (como veremos, lo que estaba mal era la física clásica), Rayleigh entendió su resultado como válido en el límite de longitud de onda larga e introdujo una exponencial que corrigiera la catástrofe del ultravioleta, es decir, propuso

$$u_\lambda^R = \frac{bT}{\lambda^4} \frac{1}{e^{d/\lambda T}} \tag{2-63}$$

siendo  $d$  otra constante.

Lo curioso es que la fórmula de Rayleigh es igual a la de Wien [Ec. (2-60)], excepto por la potencia de  $\lambda$  en el denominador y que resulta más apropiada que (2-60) para representar los resultados a longitud de onda larga, debido a que no decae tan rápidamente como la de Wien, que, según demuestran el ejemplo 2.18 y el problema 2.23, da resultados menores a los experimentales.

No es sino hasta 1905 cuando Rayleigh reconoce que, desde el punto de vista clásico, no hay ningún error en la ecuación (2-62) y encuentra el valor de

b, el cual es corregido en una publicación posterior por James Hopwood Jeans (1877-1946), razón por la cual la relación

$$u_{\lambda}^{RJ} = 8\pi kT/\lambda^4 \quad E_{\lambda}^{RJ} = 2\pi kC/\lambda^4 \quad (2-64)$$

(k es la constante de Boltzmann,  $k = 1.38066 \times 10^{-23}$  J/K) es conocida como *distribución de Rayleigh-Jeans*, a pesar de que en el mismo año fue también obtenida por Albert Einstein (1879-1955).

PROBLEMA 2.23 Calcule  $u_{\lambda}^{RJ}$  para los incisos del problema 2.22.

Respuesta

- a)  $u_{\lambda}^{RJ} = 277.55 \text{ J/m}^4$
- b)  $u_{\lambda}^{RJ} = 6.853 \text{ J/m}^4$
- c)  $u_{\lambda}^{RJ} = 0.771 \text{ J/m}^4$

Los resultados demuestran que  $u_{\lambda}^{RJ}$  se acerca a  $u_{\lambda}^P$  para  $\lambda$  y  $T$  grandes.

**Ejemplo 2.18** Incluya en una misma gráfica las funciones  $u_{\lambda}^W$ ,  $u_{\lambda}^P$  y  $u_{\lambda}^{RJ}$  para una temperatura de 1500 K. Los valores de  $C_1$  y  $C_2$  para la distribución de Wien son  $C_1 = 5.5594 \times 10^{-24}$  Jm y  $C_2 = 1.4489 \times 10^{-2}$  mK y los de la de Planck son  $c_1 = 4.992 \times 10^{-24}$  Jm y  $c_2 = 0.014388$  mK.

*Solución* Sustituyendo  $T = 1500$  K en (2-60), (2-61) y (2-64), las funciones por graficar son, en  $\text{J/m}^4$ :

$$u_{\lambda}^W = 5.5594 \times 10^{-24} \frac{1}{\lambda^5 [e^{9.659 \times 10^{-6}/\lambda}]}$$

$$u_{\lambda}^P = 4.992 \times 10^{-24} \frac{1}{\lambda^5 [e^{9.592 \times 10^{-6}/\lambda} - 1]}$$

$$u_{\lambda}^{RJ} = 5.204 \times 10^{-19}/\lambda^4$$

Agrupamos los resultados, para un conjunto de longitudes de onda, en la siguiente tabla:

	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$u_{\lambda}^W$	$u_{\lambda}^P$	$u_{\lambda}^{RJ}$
Ultravioleta	0.8	96.8	94.5	$1.27 \times 10^6$
	1.0	354.9	340.8	$5.27 \times 10^5$
	1.5	1169.5	1100.0	$1.03 \times 10^5$
	2.0	1388.2	1299.7	32 525.0
	3.0	914.4	875.4	6425.0
Visible	4.0	485.3	487.4	2033.0
	5.0	257.8	274.9	832.6
	6.0	142.9	162.7	401.5
	8.0	50.7	65.8	127.1
	10.0	21.2	31.0	52.0
Infrarrojo	20.0	1.1	2.5	3.3
	30.0	0.17	0.54	0.64
	40.0	0.04	0.18	0.20

0.00



De esta tabulación hemos obtenido la gráfica de la figura 2.39, de donde podemos resumir lo indicado respecto a las distribuciones de Wien, Planck y Rayleigh-Jeans:

- 1) La distribución de Planck reproduce los resultados experimentales de Paschen, Lummer-Pringsheim y Rubens-Karlbaum.
- 2) La función de Wien es muy razonable para la distribución de longitudes de onda en el ultravioleta, pero da resultados por debajo de lo esperado a mayor  $\lambda$ .
- 3) La relación de Rayleigh-Jeans diverge a longitud de onda corta, de allí la catástrofe del ultravioleta, pero se acerca a la realidad conforme  $\lambda$  crece (infrarrojo).

**PROBLEMA 2.24** Repita la tabulación del problema anterior pero ahora a  $T = 2000$  K. ¿Qué puede añadirse a las conclusiones del ejemplo anterior?

Lo más interesante de todo el proceso de encontrar la ley de radiación es que la fórmula de Planck fue propuesta a partir de los resultados de Rubens y Karlbaum; es decir, a longitud de onda larga y alta temperatura, condiciones a las cuales la ley de Rayleigh-Jeans es correcta. Como veremos en la siguiente sección, la propuesta de Planck daría nacimiento a la teoría cuántica, echando por tierra las consideraciones de la física clásica. Resulta paradójico que la teoría cuántica se creara a partir de resultados experimentales, donde la teoría clásica (ley de Rayleigh-Jeans) es totalmente aplicable.

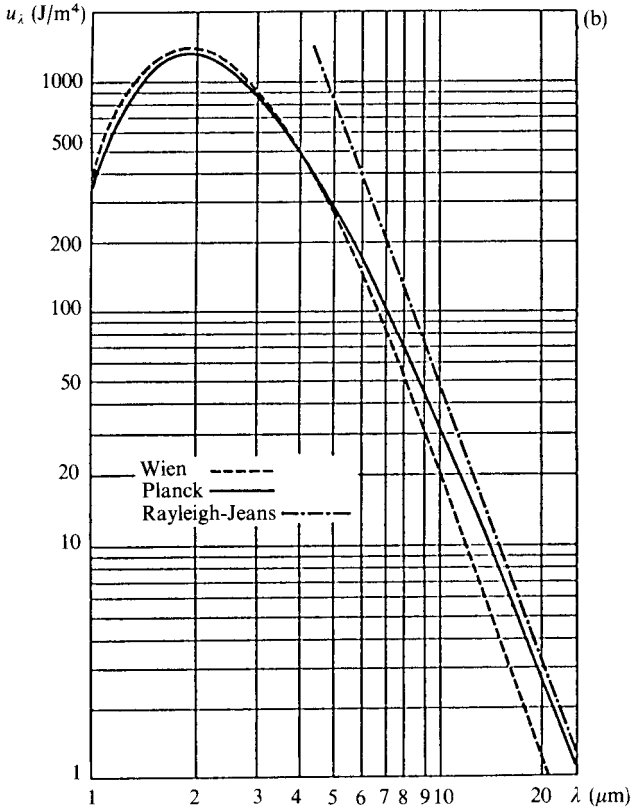
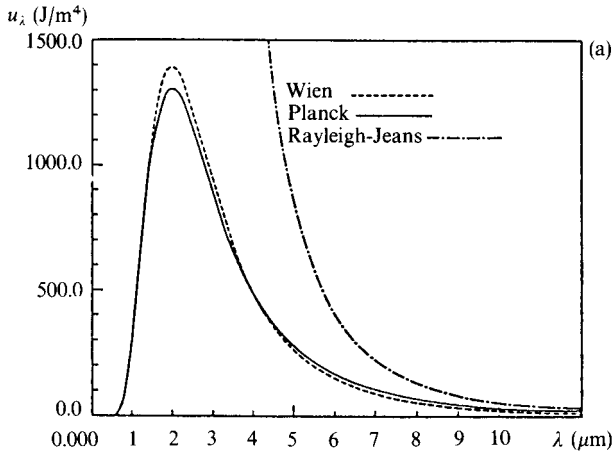
## 2.8 NACIMIENTO DE LA TEORÍA CUÁNTICA

En la sección anterior vimos que la aplicación de la mecánica clásica a los osciladores del cuerpo negro conduce a la catástrofe del ultravioleta. Entonces, ¿bajo qué suposiciones teóricas se alcanza la fórmula de Planck [Ec. (2-61)]? La respuesta a esta interrogante la dio el mismo Max Planck dos meses después de la presentación de su ley de radiación para  $u_{\lambda}^p$ , es decir, en diciembre de 1900. Planck empleó tres ingredientes para su derivación: (1) la teoría electromagnética de J. C. Maxwell; (2) la termodinámica clásica, y (3) la termodinámica estadística.

Aunque no consideraremos aquí con toda precisión la derivación de Planck, trataremos de dar una idea clara de lo que obtuvo, ya que de esas consideraciones nació la teoría cuántica. Para ello, substituiremos la relación

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2-65)$$

en la ecuación de Planck (2-61) para tener la ley de radiación en función de la



**Figura 2.39** (a) Densidad de energía de Wien, Planck y Rayleigh-Jeans. (b) Gráfica log-log idéntica a (a) donde se muestra que para valores grandes de  $\lambda$ , la densidad de energía de Rayleigh-Jeans tiende a la de Planck.



MAX K. E. L. PLANCK (1858-1947). Galardonado con el premio Nobel de química en 1918. (Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

frecuencia  $\nu$ , pues Planck siempre empleó ésta en lugar de la longitud de onda. El resultado de la substitución es

$$u_{\lambda}^P = \frac{c_1 \nu^5}{c^5} \frac{1}{e^{c_2 \nu / cT} - 1} \tag{2-66}$$

Al igual que Rayleigh, Planck consideró la interacción entre la radiación electromagnética y los osciladores del cuerpo negro. Empleando la teoría maxwelliana de la radiación, encontró una relación entre  $u_{\lambda}$  y la energía del conjunto de osciladores,  $U$ :

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} U = 8\pi \frac{\nu^4}{c^4} U \tag{2-67}$$

**En segundo lugar, y éste es el paso trascendente, Planck supuso que la energía de los osciladores se encontraba repartida entre ellos en porciones finitas, de magnitud  $\epsilon$ .**

Mediante argumentos estadísticos, puede obtenerse entonces que la energía interna toma la forma

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} \tag{2-68}$$

De las ecuaciones (2-68) y (2-67) obtenemos

$$u_{\lambda} = 8\pi \frac{\nu^4}{c^4} \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} \tag{2-69}$$

Finalmente, comparando esta ecuación teórica con la que Planck propuso, en octubre de 1900, para la radiación del cuerpo negro [Ec. (2-66)], es claro que la

energía  $\varepsilon$  debe ser proporcional a la frecuencia, pues sólo así se obtiene la potencia correcta ( $\nu^5$ ) en el numerador y se introduce una  $\nu$  en la exponencial. Llamando  $h$  a la constante de proporcionalidad, es decir,

$$\varepsilon = h\nu \quad (2-70)$$

y sustituyendo esta ecuación en (2-69) se obtiene

$$u_\lambda = \frac{8\pi h}{c^4} \nu^5 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2-71)$$

Comparando (2-71) con (2-61), ambas expresiones serían idénticas si

$$c_1 = 8\pi hc \quad (2-72)$$

$$c_2 = \frac{hc}{k}$$

Empleando estas fórmulas para  $c_1$  y  $c_2$  en la fórmula (2-61) obtenemos para  $u_\lambda$ :

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k\lambda T} - 1} \quad (2-73)$$

Lo sorprendente es que para arribar a la distribución de Planck haya que suponer que los osciladores sólo pueden intercambiar energía con la radiación en porciones de magnitud finita,  $\varepsilon$ . Es decir, al repartir  $U$  entre los osciladores, a cada uno le corresponde ya sea 0,  $\varepsilon$ ,  $2\varepsilon$ ,  $3\varepsilon$ , ... energía. Y de acuerdo con (2-70), la energía de cada oscilador se convierte en  $nh\nu$  (con  $n = 0, 1, 2, \dots$ ), no siendo factible otro valor diferente. Al ceder o absorber energía de la radiación, los osciladores sólo podrán hacerlo en múltiplos de  $h\nu$ . Esto está absolutamente en contra de la mecánica clásica, donde un oscilador (o cualquier partícula) puede tener cualquier valor de la energía entre 0 y  $\infty$  (tal cual fue supuesto por Rayleigh y Jeans en su deducción).

**Decimos entonces que la energía que intercambian los osciladores en equilibrio térmico con la radiación del cuerpo negro está *cuantizada*, sólo puede valer un número de veces el *cuanto* (o cantidad) fundamental  $h\nu$ .**

Por otra parte, en la deducción de Planck nunca se introduce la ley de equipartición de la energía, a diferencia de Rayleigh, lo que representa otro aspecto clásico no considerado. Planck conocía los valores numéricos de  $c_1$  y  $c_2$  que mejor se ajustaban a los datos experimentales. Con ellos y las ecuaciones (2-72) estimó el valor de la constante  $h$ , conocida desde entonces como constante de Planck, en  $6.55 \times 10^{-34}$  J-s. El valor actualmente aceptado es

$$h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J-s} \quad (2-74)$$

Además, como en  $c_2$  se encuentra involucrada la constante de Boltzmann, Planck obtuvo, también, un valor de  $k = 1.34 \times 10^{-23}$  J/K, que también es cercano al valor actual de  $1.38066 \times 10^{-23}$  J/K. Y ya que  $k$  resulta ser la constante de los gases dividida entre el número de Avogadro,

$$k = \frac{R}{N_o} \quad (2-75)$$

la deducción de Planck permite estimar un valor muy adecuado para  $N_o$ , pues  $R$  era conocida. Finalmente, ya que de los experimentos de electroquímica realizados en el siglo XIX se conocía la cantidad de carga necesaria para depositar un equivalente químico ( $F = 96\,490$  C), y que esa cantidad debía de implicar un número de Avogadro de electrones

$$F = N_o e \quad (2-76)$$

Planck pudo determinar de esta forma indirecta la carga del electrón. Su resultado fue  $e = 4.69 \times 10^{-10}$  ues =  $1.56 \times 10^{-19}$  C, la cual es una magnífica estimación del valor actual de  $e = 4.803 \times 10^{-10}$  ues =  $1.6022 \times 10^{-19}$  C.

Naturalmente, la exactitud de estos valores no podía ser aquilata en aquella época, así que la teoría cuántica tuvo problemas para ser aceptada.

Obviamente, no fue simple que los científicos coetáneos a Planck aceptaran que la física clásica debía ser abandonada para explicar la radiación del cuerpo negro. Entre 1900 y 1905, la ley de Planck no se consideró más que una forma exitosa para la presentación de datos experimentales.

En aquella época se pensaba que así como el agua es un medio donde se propagan ondas, o el aire propicia la transmisión del sonido, debía existir un medio que permitiera la propagación de las ondas electromagnéticas, al cual se le dio el nombre de *éter*. Muchos de los científicos de entonces consideraban la ley de radiación como un problema de emisión originado por las vibraciones inducidas en el éter por las cargas eléctricas de las moléculas del radiador. Sin embargo, en la teoría de Planck no se había considerado el mecanismo de interacción entre el éter y la materia, y ésta fue una de las razones por las que muchos de sus contemporáneos ignoraron su solución.

La interpretación cuántica de Planck fue muy discutida durante la primera década del siglo, principalmente por Hendrik Antoon Lorentz, J. J. Thomson y Jeans. El principal punto de ataque era el referente a sus consideraciones estadísticas, las que no fueron adecuadamente fundamentadas, sino hasta 1924, con el trabajo del hindú Satyendra Nath Bose (1894-1974) complementado por Einstein, quienes crearon la estadística cuántica. Incluso Wien, en 1909, cuando publicó un artículo de revisión sobre radiación, dio igual espacio y consideraciones a Planck, Lorentz, Thomson y Jeans, sin tomar partido por ninguna teoría.

Las primeras reacciones positivas hacia la teoría cuántica empezaron a manifestarse después de 1905, cuando Einstein recurrió por segunda ocasión a considerar ondas cuánticas, lo que será el tema de nuestra siguiente sección. La

proposición del mismo Einstein sobre la teoría especial de la relatividad vino a borrar de la física el concepto de éter. En 1907 vuelve a escena el propio Einstein para proponer una nueva teoría sobre las capacidades caloríficas de los sólidos, y al introducir la cuantización de las oscilaciones de las moléculas de los sólidos alcanza una expresión que explica el comportamiento no clásico del calor específico a bajas temperaturas.

Al final de la década, personalidades científicas como Herman Walter Nernst (1864-1941), quien postuló el tercer principio de la termodinámica, el mismo Lorentz, *madame* Marie Sklodowska-Curie (1867-1934), ampliamente conocida por sus trabajos sobre radiactividad, y Niels Hendrik David Bohr (1885-1962), sobre quien también hablaremos posteriormente, empezaron a manifestarse en favor de la teoría cuántica. No fue sino hasta 1912, después del primer congreso Solvay, donde el tema se abordó intensamente, cuando Rayleigh comentó su «*gran interés por la teoría cuántica*» y Jeans aceptó que «*la física clásica no puede resolver el problema de la radiación del cuerpo negro*». Así, después de 1913 es raro encontrar artículos «*anticuánticos*» en las revistas científicas, lo que significa que los editores estaban convencidos de la validez de la teoría cuántica.

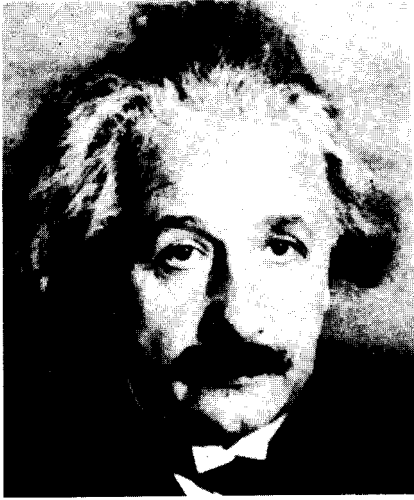
Al fin, en 1918, Max Planck es laureado con el premio Nobel de física, 18 años después de su propuesta inicial sobre la cuantización.

Ciertamente, Planck debe ser considerado el padre de la teoría cuántica. Y si es así, Kirchoff es su abuelo, ¿o no?

## 2.9 EINSTEIN Y EL EFECTO FOTOELÉCTRICO. CUANTIZACION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA

Después de la proposición de Planck, en 1900, hubo que esperar cinco años para ver aparecer nuevamente a la constante  $h$  en un artículo científico. Dicho artículo iba firmado por Albert Einstein, quien en 1905, además de publicar este trabajo, que ahora discutiremos, también dio a la luz otras dos contribuciones: en la primera daba explicación al movimiento browniano y en la segunda proponía su teoría especial de la relatividad. La parte más importante de su artículo sobre teoría cuántica se refiere a su interpretación del efecto fotoeléctrico. En 1921, cuando recibe el premio Nobel, se juzgó inclusive que este trabajo era más relevante que el de la *teoría de la relatividad*, ya que se le otorgó «*por sus servicios a la física teórica y especialmente por su descubrimiento del efecto fotoeléctrico*».

Pero, ¿qué es el efecto fotoeléctrico? Abordaremos aquí la explicación siguiendo dos rutas. Primero hablaremos de la fotoelectricidad como la conocemos hoy, y veremos cómo la interpretó Einstein. Posteriormente, seguiremos un relato rigurosamente histórico donde podremos aquilatar en toda su magnitud lo trascendente de la contribución einsteniana: proponer por vez primera la existencia de una partícula (el fotón) 18 años antes de su verificación experimental.



ALBERT EINSTEIN (1879-1955).  
(Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

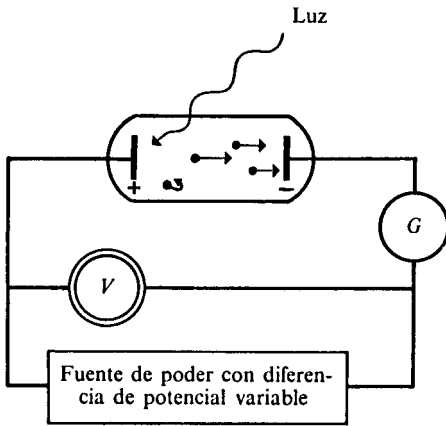
### 2.9.1 El efecto fotoeléctrico. Interpretaciones clásica y cuántica

El efecto fotoeléctrico es uno de varios procesos mediante los que pueden emitirse electrones de la superficie de un metal.

La emisión de electrones puede lograrse:

- 1) Calentando lo suficiente al metal para que la energía térmica permita que los electrones salgan de la superficie (*Emisión termiónica*).
- 2) Colocando un campo eléctrico lo suficientemente grande como para extraer los electrones de la superficie del metal (*Emisión por campo*).
- 3) Lanzando una partícula sobre el metal, de tal forma que su energía cinética sea transferida a los electrones, lo que les permite abandonar la superficie (*Emisión secundaria*) y, finalmente, aquélla en la que estamos interesados.
- 4) Haciendo incidir luz sobre la superficie del metal, en cuyo caso los electrones emergentes se denominan fotoelectrones (*Emisión fotoeléctrica*).

Como veremos, siempre es necesario proporcionar energía a los electrones para que éstos puedan abandonar la superficie del metal. Es decir, los electrones se encuentran de alguna forma «ligados» al metal. Llamaremos  $\omega$  a la energía de enlace electrón-metal. Para que exista la emisión, la energía absorbida por el electrón deberá ser mayor o igual a  $\omega$  para que éste se emita.  $\omega$  se conoce también como *función trabajo*, o energía mínima para extraer al electrón de la superficie, y depende del metal bajo consideración. En el efecto fotoeléctrico es la luz la que se encarga de proporcionar dicha energía mínima. Mientras más energía absorba un electrón (por encima de  $\omega$ ), su energía cinética de emisión será mayor, de acuerdo al principio de conservación de la energía. Medir la



**Figura 2.40** Dispositivo experimental para estudiar el efecto fotoeléctrico.

energía cinética de los fotoelectrones es factible en un dispositivo como el que se muestra en la figura 2.40.

El metal fotoemisor se coloca como ánodo. La incidencia de la luz provoca la emisión de electrones a diferentes velocidades y direcciones. Aquéllos con mayor velocidad superan la fuerza eléctrica que los frena (nótese que viajan en la dirección del campo eléctrico, lo que genera una fuerza en contradirección para partículas negativas) y logran alcanzar el cátodo, formando parte de la corriente que circula por el galvanómetro  $G$ . Mientras más alta sea la diferencia de potencial,  $\Delta\phi$ , menos electrones llegarán al galvanómetro, así que cuando éste marque cero corriente los electrones más veloces habrán sido frenados justo antes de arribar al cátodo. En este punto, la energía cinética de los fotoelectrones con velocidad máxima,  $v_{\text{máx}}$ , se convierte en energía potencial eléctrica, la que se calcula de la fórmula (2-11). El balance de energía referido sería

$$e(\Delta\phi_0) = \frac{1}{2}mv_{\text{máx}}^2 \quad (2-77)$$

donde  $\Delta\phi_0$  sería la diferencia de potencial que provocó la anulación de corriente a través del galvanómetro.

Las variables susceptibles de modificar en el experimento son:

- 1) La diferencia de potencial  $\Delta\phi$  (por debajo de  $\Delta\phi_0$ ) que provoca la corriente  $i$ . (Proporcional al número de fotoelectrones que llegan al cátodo.)
- 2) La intensidad de iluminación del ánodo,  $I$ .
- 3) La frecuencia de la luz incidente,  $\nu$ .
- 4) La naturaleza del metal del ánodo.

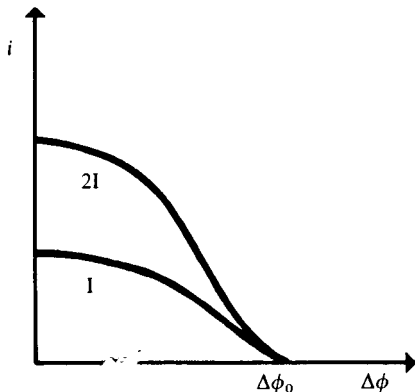
En el principio de la fotoemisión se basan muchas innovaciones en la técnica. Bastante mencionar las fotoceldas, que son empleadas desde para contro-



lar la puerta de un elevador, hasta para alimentar de energía solar a un satélite artificial.

A continuación presentamos los resultados típicos de un experimento de fotoemisión, indicando por qué la física clásica no proporciona una base razonable para entenderlos.

- a) La emisión ocurre casi instantáneamente después de la incidencia de la luz sobre la superficie, no importa qué tan baja sea la intensidad de iluminación. Basta la intensidad producida por la luz de un foco de 100 W a 300 km de distancia para producir la fotoemisión.  
De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, la energía absorbida por la superficie debe ser proporcional a la intensidad de la luz, el área iluminada y el tiempo de iluminación. Como todos los electrones libres en el metal deben ser considerados equivalentes, *todos* ellos irían absorbiendo luz hasta que eventualmente se alcanzara la energía necesaria para abandonar la superficie. Es decir, la física clásica no estaría de acuerdo con la emisión instantánea. Para una intensidad baja de iluminación sería necesario esperar unos cuantos miles de años para que se produjera la fotoemisión. ¡Los resultados experimentales revelan que ello ocurre en  $10^{-9}$  segundos!
- b) Para una frecuencia  $\nu$  y una diferencia de potencial  $\Delta\phi$  fijos, la intensidad  $i$  de la fotocorriente es proporcional a la intensidad luminosa. Ya que  $i$  no es más que una medida del número de fotoelectrones, este resultado indica que la intensidad  $I$  sí influye, pero en la cantidad de electrones emitidos. Este resultado es compatible con la mecánica clásica.
- c) Fijando las características de la luz (frecuencia  $\nu$  e intensidad  $I$ ), la fotocorriente depende de la diferencia de potencial  $\Delta\phi$ , y se vuelve cero para  $\Delta\phi_0$ . Aun variando la intensidad de la luz, el potencial de frenado  $\Delta\phi_0$  es invariante. Lo anterior se ilustra en la figura 2.41.



**Figura 2.41** Al doblar la intensidad se dobla la fotocorriente, permaneciendo fijo el valor de  $\Delta\phi_0$ .

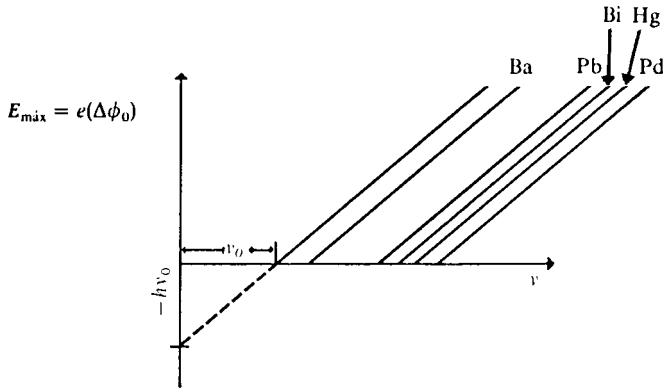


Figura 2.42 Emisión fotoeléctrica para varios metales.

- La teoría clásica no prediría este efecto, pues al doblarse la intensidad podría aumentar la velocidad máxima de los electrones emitidos, lo que haría aumentar el potencial de frenado.
- d) La fotoemisión sólo se logra cuando la frecuencia de la luz es mayor que un valor límite  $\nu_0$ . No obstante que la iluminación sea intensa, si se hace con luz de frecuencia  $\nu < \nu_0$  no hay registro de fotocorriente y, por tanto, no hay emisión,  $\nu_0$  se conoce como *frecuencia umbral* y es característica de cada metal. Aquí vuelve a fallar la física clásica, pues según ésta sería la intensidad y no la frecuencia la que determinaría la emisión.
  - e) Para cualquier intensidad  $I$  o fotocorriente  $i$ , la energía cinética máxima de los electrones depende linealmente de la frecuencia, para  $\nu > \nu_0$ . Para diferentes metales, la pendiente de una gráfica de  $E_{\text{máx}}$  contra  $\nu$  es la misma, o sea, es una constante universal (véase Fig. 2.42). Por teoría clásica ni siquiera la emisión puede entenderse como función de  $\nu$ , así que menos su relación con la energía de los fotoelectrones. La presencia de una constante universal como pendiente no puede tampoco entenderse en términos de cualquier constante del electromagnetismo clásico.

Dando el nombre de  $h$  a la pendiente de estas rectas, la ecuación de las mismas sería

$$E_{\text{máx}} = h\nu - h\nu_0 \tag{2-78}$$

así que  $h\nu$  debe tener unidades de energía y entonces  $h$  los tendrá de energía por tiempo, ¡como la constante de Planck!

Rearreglando (2-78)

$$\boxed{h\nu = E_{\text{máx}} + h\nu_0} \tag{2-79}$$

La solución al dilema planteado por el efecto fotoeléctrico resulta, después de todo lo explicado, aparentemente simple. Sólo hay que considerar dos casos para llegar a la ecuación (2-79):

1) En el efecto fotoeléctrico las ondas electromagnéticas, aparentemente continuas, se comportan como partículas (que llamaremos *fonones*), con energía  $h\nu$ :

$$\varepsilon_f = h\nu, \tag{2-80}$$

( $h$  sería la constante de Planck.)  
 las que inciden sobre *un solo* electrón de la superficie.

2) La frecuencia debe ser lo suficientemente alta para que la energía del fotón logre vencer la energía de enlace del electrón,  $\omega$ . La frecuencia límite  $\nu_0$  para la cual puede darse la emisión sería aquella donde la energía del fotón sea exactamente  $\omega$ :

$$h\nu_0 = \omega \tag{2-81}$$

La ecuación (2-79) puede ahora interpretarse a partir de estas dos consideraciones como un simple balance de energía

$$\varepsilon_f = E_{\text{máx}} + \omega \tag{2-82}$$

La energía del fotón, además de arrancar al electrón de la superficie, le daría energía cinética para abandonarla.

Por supuesto que las consideraciones que resuelven el problema violan flagrantemente la teoría clásica. Se propone la existencia de partículas para algo considerado clásicamente como una onda: la radiación electromagnética. Y no sólo eso, se indica que la energía de esas partículas es proporcional a la frecuencia ¡de la onda!

Por si fuera poco, la velocidad a la que se mueven los fonones sería la de la luz misma y, de acuerdo a la teoría de la relatividad, ello es imposible a menos de que su masa en reposo sea nula. Si un fotón se detuviese, su masa sería cero, dejaría de existir. O sea, que los fonones sólo existen en tanto se mueven a la velocidad de la luz. Cuando el fotón colide con un electrón, puede transferir toda su energía  $h\nu$  a éste, pero queda aniquilado, desaparece.

La existencia de una frecuencia umbral para la fotoemisión es entendible si la comparamos con un hecho similar, donde las ondas electromagnéticas de longitud de onda larga no produzcan ningún efecto, mientras que ondas de longitud de onda corta, sí. Por ejemplo, las ondas de radio con potencia del orden de kilovatios no afectan en absoluto una película fotográfica. Sin embargo, la radiación visible y ultravioleta, sí, aunque su intensidad sea pequeña. También sabemos que no toda la luz proveniente del Sol puede producir el bronceado de la piel, iniciar la fotosíntesis de las plantas o blanquear la ropa colgada.

Esta es a grandes rasgos, la contribución de Einstein, pero, como veremos en la siguiente sección, la cuantización de la radiación electromagnética fue

propuesta por Einstein casi a ciegas, y no fue aceptada por la comunidad científica sino muchos años después de su planteamiento.

**PROBLEMA 2.25** Empleando calcio como metal en un experimento de efecto fotoeléctrico se encontraron los siguientes potenciales de frenado (expresados como la energía cinética máxima de los fotoelectrones al variar la frecuencia de la luz incidente).

$\nu$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-15}$	1.18	0.96	0.82	0.74
$E_{\text{máx}}$ (eV)	0.312	0.157	0.080	0.022

Calcule, con estos datos, el valor de la constante de Planck, así como la frecuencia umbral.

*Respuesta*  $h = 6.59 \times 10^{-34}$  J;  $\nu_0 = 7.07 \times 10^{14}$   $\text{s}^{-1}$ .

**Ejemplo 2.19** La frecuencia umbral del tungsteno es  $1.3 \times 10^{15}$   $\text{s}^{-1}$ . Determine la energía de los fotoelectrones emitidos de su superficie cuando son irradiados con luz de longitud de onda igual a 2000 Å.

*Solución* Este problema tiene solución inmediata cuando hacemos uso de la ecuación (2-79):

$$h\nu = E_{\text{máx}} + \omega$$

Despejemos  $E_{\text{máx}}$ :

$$E_{\text{máx}} = h\nu - \omega = h(\nu - \nu_0)$$

Sustituyendo valores:

$$E_{\text{máx}} = (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \left[ \frac{2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}}{2000 \times 10^{-10} \text{ m}} - 1.3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \right]$$

$$E_{\text{máx}} = 1.318 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**PROBLEMA 2.26** En el ejemplo anterior, la luz incidente tiene una intensidad de  $3 \text{ Wm}^{-2}$ . Calcule la cantidad de fotoelectrones emitidos por unidad de área y tiempo.

*Respuesta* Se emiten  $3.02 \times 10^{18}$  fotoelectrones.

**Ejemplo 2.20** La intensidad mínima de luz que puede ser percibida por el ojo humano es de aproximadamente  $10^{-10} \text{ Wm}^{-2}$ . ¿Cuántos fotones por segundo de longitud de onda igual a 600 nm interactúan con la pupila? (Área de la pupila  $\approx 0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

*Solución* Podemos calcular la energía que tienen los fotones con  $\lambda = 600 \text{ nm}$  si utilizamos la ecuación (2-80):

$$\epsilon_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Sustituyendo valores:

$$\epsilon_f = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}}{600 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.311 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}$$

La energía luminosa que alcanza la pupila en un segundo se obtiene:

$$E = (10^{-10} \text{ Wm}^{-2})(0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2)$$

$$E = 0.5 \times 10^{-14} \text{ J/s}$$

Dividiendo  $E/\varepsilon_f$ , tenemos el número de fotones que llegan al ojo:

$$\frac{E}{\varepsilon_f} = N \quad ; \quad N = \frac{0.5 \times 10^{-14} \text{ J/s}}{3.311 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}} = 1.5 \times 10^5 \text{ fotones/s}$$

### 2.9.2. Un poco de historia: del efecto fotoeléctrico a los fotones

Fue Heinrich Hertz (1857-1894), en 1887, el primero en observar el efecto fotoeléctrico. Esto ocurrió, casualmente, mientras realizaba sus investigaciones para demostrar la naturaleza electromagnética ondulatoria de la luz. Otra paradoja en la historia de la ciencia: tratando de demostrar que la luz era una onda, Hertz observó un fenómeno que muestra la luz como si estuviera compuesta de partículas.

Hertz estudiaba la chispa eléctrica producida por una descarga entre dos placas metálicas y observó que la descarga desde la primera placa producía una segunda chispa en la segunda. Pronto se convenció que era la luz de la primera chispa la que generaba la segunda por fotoemisión.

J. J. Thomson, en 1899, demostró que el fotoefecto inducido por la luz ultravioleta consistía en electrones. Para ello midió la relación  $e/m$ , resultando idéntica a la de los rayos catódicos.

En 1902, Philipp Lenard (1862-1947) estudió el efecto e hizo el crucial descubrimiento de que la energía del fotoelectrón depende de la frecuencia, y crece si ésta crece. Eso era todo lo que se sabía en 1905, cuando Albert Einstein entra en escena. Para empezar, establece una analogía termodinámica entre la radiación y un gas de partículas clásicas que no interactúan y plantea su hipótesis del cuanto de luz<sup>10</sup>: «La radiación monocromática se comporta termodinámicamente como si consistiera en cuantos de energía mutuamente independientes de magnitud  $h\nu$ .» El siguiente paso que tomó le valió el premio Nobel en 1921, el principio heurístico<sup>11</sup>:

*«Si la radiación monocromática se comporta como un medio discreto consistente de cuantos de energía  $h\nu$ , es sugestivo preguntarse si también las leyes de la generación y conversión de la luz están constituidas como si la luz consistiera de cuantos energéticos de este tipo.»*

En otras palabras, la hipótesis del fotón es una aseveración acerca de una propiedad cuántica de la radiación electromagnética y el principio heurístico es una extensión tentativa de estas propiedades de la luz a la interacción luz-

<sup>10</sup> El término *fotón* no se usó sino hasta 1926.

<sup>11</sup> *Heurístico*: hecho propuesto a partir de hipótesis que, aun no siendo verdaderas, estimulan la investigación.

materia. Aplicando ambos al efecto fotoeléctrico le dio interpretación y propuso, ya que nadie lo había comprobado experimentalmente, que las gráficas de  $E_{\text{máx}}$  contra  $\nu$  resultarían como las de la figura 2.42, de donde podría medirse la constante de Planck.

El primer experimentador que encontró una relación lineal  $E_{\text{máx}} - \nu$  fue Arthur Llewellyn Hughes (1883-1978), el último de los alumnos de J. J. Thomson, en 1912. Sin embargo, Millikan, en 1915, después de otro periodo de años de investigación acuciosa, obtiene unas rectas casi perfectas, que le permiten determinar  $h$  con una certidumbre del 99.5%. Años más tarde, Millikan indicaba:

*«Me tomó 10 años de mi vida poner a prueba aquella ecuación de Einstein, de 1905, y, contrariamente a mis suposiciones, en 1915 estuve obligado a declarar su verificación certera a pesar de su irracionalidad, dado que parecía violar todo lo que sabíamos acerca de la interferencia de la luz.»*

La hipótesis del fotón habría de ser recibida aún con más reservas que la proposición inicial de Planck, en 1900. Veamos qué escribieron Planck, Nernst, Rubens y Warburg cuando analizaron, en 1913, lo realizado por Einstein para decidir su entrada como miembro de la Academia Prusiana:

*«Podemos decir que es difícil encontrar uno, entre los grandes problemas de la física moderna, en el cual Einstein no haya hecho una contribución notable. El que haya algunas veces perdido el blanco, como por ejemplo en su hipótesis del cuanto de luz, no lo perjudica demasiado, pues, sin riesgos, es imposible introducir realmente nuevas ideas aun en las ciencias exactas.»*

Las razones del rechazo a la hipótesis del fotón son varias. Sin duda la más importante fue el desarrollo lento de los experimentos que la verificaron, aunque también habría que tomar en cuenta la misma precaución de Einstein, quien también insistió en el «carácter provisional» de su hipótesis, así como el arraigo de las ecuaciones de Maxwell, las que se creía eran la última palabra respecto a la radiación electromagnética.

Nunca la idea de una nueva partícula se encontró por tanto tiempo con tal resistencia como la del fotón. Fue la más discutida de las primeras ocho partículas ya descubiertas (electrón, protón, neutrón y muón) o propuestas antes de su confirmación experimental (fotón, positrón, neutrino y mesón).

En 1916 y 1917 Einstein publica unos espléndidos artículos sobre las leyes de absorción y emisión de radiación, donde incluye otro resultado nuevo respecto a los fotones: poseen una cantidad de movimiento

$$p_f = \frac{h}{\lambda} \quad (2-83)$$

Esta conclusión puede obtenerse fácilmente considerando la energía del fotón propuesta en 1905:

$$\varepsilon_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-84)$$

combinada con su energía relativista:

$$\varepsilon_f = mc^2 \tag{2-85}$$

Igualando ambas expresiones:

$$h\nu = mc^2 \tag{2-86}$$

y rearreglando para introducir  $p_f = mc$ , obtenemos:

$$p_f = \frac{h\nu}{c} \tag{2-87}$$

que no es más que (2-83), pues  $\lambda = c/\nu$ .

Es curioso que el padre de la relatividad especial haya tardado 12 años en darse cuenta que no sólo la energía, sino también la cantidad de movimiento del fotón dependen de la frecuencia (o la longitud de onda). Es como si Einstein considerara separados sus trabajos en relatividad y en teoría cuántica.

**PROBLEMA 2.27** Calcule la masa de un fotón: a) de luz visible, con  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ , y b) de rayos  $\gamma$ , con energía de 1.46 MeV. Expresé ambas con relación a la masa de un electrón.

*Respuesta*

a)  $4.42 \times 10^{-36} \text{ kg} = 4.85 \times 10^{-6} m_e$

b)  $2.60 \times 10^{-30} \text{ kg} = 2.86 m_e$

**Ejemplo 2.21** ¿Podría un rayo  $\gamma$  con energía de 6 MeV transformarse en un electrón?

*Solución* La respuesta es *no*, pero vale la pena analizarla.

Calcularemos la masa que equivale a una energía de 6 MeV, de acuerdo con la ecuación relativista (2-85):

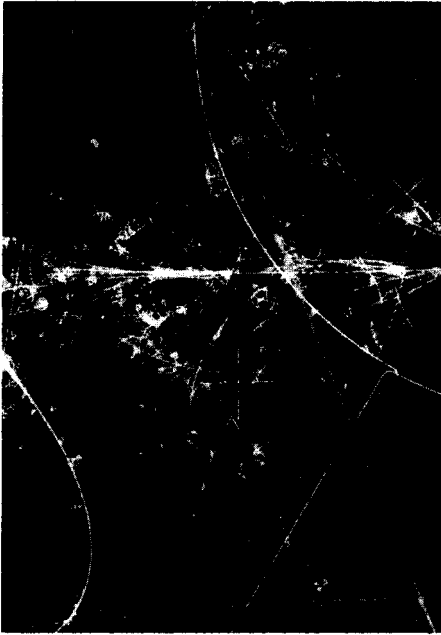
$$\varepsilon_f = mc^2 \quad ; \quad m = \frac{\varepsilon_f}{c^2}$$

$$m = \frac{(6 \times 10^6 \text{ eV})(1.6022 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2} = 1.07 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

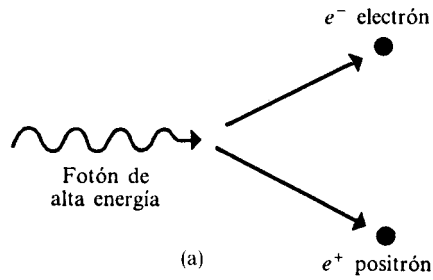
La masa de un electrón es  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , así que la masa equivalente del fotón es 11.74 veces la de un electrón. Desde este punto de vista, un fotón con tal energía podría crear hasta 11 electrones, pero, de esta manera, se violaría un principio fundamental en el universo: se crearía carga eléctrica negativa a partir de una radiación, que es eléctricamente neutra.

Sin embargo, puede suceder (y de hecho sucede) que a partir del fotón se cree un electrón y un *positrón*<sup>12</sup> (partícula con igual masa pero carga opuesta a la del electrón). De esta forma no se viola el *principio de conservación de la carga*, pues la carga neta del sistema electrón-positrón es cero. Este fenómeno se conoce como *creación de pares* y ha sido observado múltiples veces en el laboratorio [véanse Figs. 2.43 (a) y (b)].

<sup>12</sup> La existencia del positrón fue predicha en 1928 por Paul Adrien Maurice Dirac (1902- ) y demostrada experimentalmente por Carl David Anderson (1905- ) en 1932.



(b)



**Figura 2.43** (a) Creación de un par electrón-positrón. (b) Fotografía de una cámara de burbujas en la que se muestra la «creación de pares» a partir de fotones. Los electrones y los positrones dejan marcada su trayectoria a través del hidrógeno líquido de la cámara, los cuales, al ser sometidos a un campo magnético, toman direcciones opuestas. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

A partir de 1917, Einstein adquiere absoluta certeza de la validez de su hipótesis del fotón. Seis años más tarde, esto era confirmado experimentalmente por Arthur Holly Compton (1892-1962).

**PROBLEMA 2.28** Calcule la cantidad de movimiento de un fotón que tiene una longitud de onda de  $60 \mu\text{m}$ .

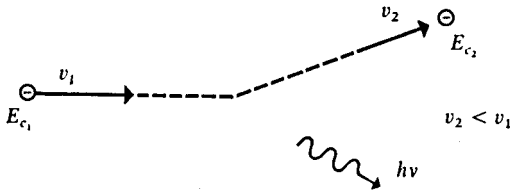
*Respuesta*  $p_f = 1.1 \times 10^{-29} \text{ kg m/s}$ .

### 2.9.3 Rayos X

Antes de entrar al experimento de Compton, por el que se demostró la naturaleza corpuscular de la radiación, describiremos brevemente otro de los grandes descubrimientos de finales del siglo pasado: el de los rayos X.

En 1895, Roentgen se encontraba a oscuras en su laboratorio estudiando los rayos catódicos. Observó, entonces, que una placa recubierta con cianoplatinato de bario, la que había empleado para otros experimentos, emitía una fluorescencia verdosa. Ello no podía deberse a los rayos catódicos, pues no podían salir del tubo. Otro tipo de rayos alcanzaban la placa y producían que ésta emitiera luz visible. Estudiando sus propiedades, pronto encontró que esta radiación atravesaba materiales que eran opacos a la luz visible. Había descubierto los rayos X. Por ello, tuvo el honor de recibir el primer premio Nobel de física, que fuera otorgado en 1901.





**Figura 2.44** Producción de un fotón al frenarse un electrón de alta velocidad.

El fenómeno por el cual se producen los rayos X está relacionado con el del efecto fotoeléctrico, y por eso hemos dejado este punto hasta ahora. En la fotoemisión, la energía electromagnética se transfiere a un electrón, pudiendo éste deslizarse de la superficie y adquirir energía cinética. Por el contrario, cuando un electrón rápido pierde energía cinética, puede emitir uno o varios fotones. Esto es precisamente lo que sucede cuando los electrones de los rayos catódicos alcanzan la pantalla del tubo de Roentgen. Al ser frenados (desacelerados), de acuerdo con el electromagnetismo clásico, emitirían radiación. Pero, según requiere la teoría cuántica, la energía electromagnética de la radiación debe presentarse como cuantos o fotones. En la figura 2.44 se presenta la producción de un fotón cuando un electrón pierde energía cinética.

Un balance de energía revela que

$$E_{c_1} = E_{c_2} + h\nu \quad (2-88)$$

**PROBLEMA 2.29** Calcule la pérdida de energía cinética de un electrón (en femtojoules) para producir un fotón de rayos X con  $\lambda = 1 \times 10^{-11}$  m.

*Respuesta*  $\Delta E_c = 19.9$  fJ

Hay que tener presente que en el proceso de la figura 2.44 no sólo hay que plantear un balance de energía como el de (2-88), sino también debe conservarse la cantidad de movimiento, lo que se satisface en la ecuación vectorial.:

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_f \quad (2-89)$$

La magnitud de la cantidad de movimiento del fotón es, según (2-83), igual a  $h/\lambda$ .

**PROBLEMA 2.30** ¿Puede un electrón que se desacelera y emite un fotón continuar con su trayectoria rectilínea?

*Respuesta* Sí, siempre que emita el fotón en la misma dirección de su movimiento. En ese caso, las magnitudes de los vectores cantidad de movimiento deben satisfacer

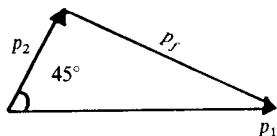
$$m_e v_1 = m_e v_2 + \frac{h}{\lambda}$$

**Ejemplo 2.2** Mediante el principio de conservación de la cantidad de movimiento, indique en qué dirección se emitirá un fotón y cuál será su longitud de onda, cuando un

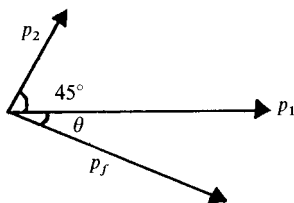
electrón con  $v_1 = 6 \times 10^7$  m/s se desvía 45 grados de su trayectoria disminuyendo su velocidad hasta  $v_2 = 2 \times 10^6$  m/s.

*Solución* Haciendo un diagrama donde los dos vectores de cantidad de movimiento del electrón se colocan con un origen común, el del fotón puede obtenerse

como  $p_1 - p_2$



Colocando ahora los tres vectores en el origen



Para que  $p_1 = p_2 + p_f$ , las componentes y de  $p_2$  y  $p_f$  deben cancelarse, y sus componentes x deben sumar la magnitud de  $p_1$ , es decir:

$$p_2 \text{ sen } 45^\circ = p_f \text{ sen } \theta \quad (1)$$

$$p_2 \text{ cos } 45^\circ + p_f \text{ cos } \theta = p_1 \quad (2)$$

$$p_f = p_2 \frac{\text{sen } 45^\circ}{\text{sen } \theta} \quad (3)$$

lo que sustituido en (2) lleva a  $p_2 \text{ cos } 45^\circ + p_2 \text{ sen } 45^\circ \cot \theta = p_1$ . Por tanto,

$$\cot \theta = \frac{p_1 - p_2 \text{ cos } 45^\circ}{p_2 \text{ sen } 45^\circ} = \frac{\hbar v_1 - v_2 \text{ cos } 45^\circ}{\hbar v_2 \text{ sen } 45^\circ}$$

Sustituyendo los datos,

$$\cot \theta = \frac{[6 \times 10^7 - 2 \times 10^6(\sqrt{2}/2)]}{2 \times 10^6(\sqrt{2}/2)} = 41.43,$$

de donde  $\theta = 1.383^\circ$ , lo que sustituido en (3) lleva a

$$p_f = \frac{h}{\lambda} = (9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(2 \times 10^6 \text{ m/s}) \frac{\sqrt{2}/2}{\text{sen } 1.383}$$

$$\frac{h}{\lambda} = 5.34 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

Finalmente, la longitud de onda del fotón se despeja como

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{5.34 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m/s}} = 1.241 \times 10^{-11} \text{ m}$$

correspondiente a la región de rayos X del espectro electromagnético.

Aparte de su trascendente aplicación en medicina, los rayos X tienen una gran importancia en la elucidación de la estructura de los sólidos cristalinos. Un cristal perfecto es un arreglo periódico de átomos o moléculas. Al hacer incidir radiación electromagnética sobre él, las cargas eléctricas en el sólido son afectadas por las fuerzas de Lorentz [Ec. (2-31)] y describen movimientos oscilatorios forzados, lo que las convierte, a su vez, en fuentes de radiación electromagnética. Un observador colocado fuera del cristal recibe una onda electromagnética complicada, producto de la sobreposición de todas aquellas emitidas por cada átomo, fenómeno conocido como *interferencia*. Como resultado, el observador recibe un patrón de interferencia (o de difracción) del cual puede inferir las posiciones de los átomos en la red cristalina. Esta es, de hecho, la forma en la que se obtienen las estructuras de los sólidos, lo cual incluye la medición de las distancias y los ángulos entre los átomos que los componen.

Para producir un *patrón de difracción* adecuado es necesario que la longitud de onda de la radiación incidente sea del orden de la distancia entre los átomos. Sabemos que dicha distancia es de uno a varios Å, y es por ello que los rayos X tienen la longitud de onda apropiada para interferir con un arreglo periódico de átomos (véase Sec. 9.2.1).

**PROBLEMA 2.31** En algunos aparatos de televisión se emplean bulbos en los que los electrones son acelerados de un cátodo a un ánodo bajo una diferencia de potencial de 20 000 V, para ser bruscamente detenidos por una placa de aluminio. ¿Se producirán rayos X en estos bulbos?

*Respuesta* Sí, como puede comprobarse al observar las indicaciones de seguridad que se encuentran en la parte interior de un aparato viejo de televisión.

## 2.9.4 El efecto Compton

En la interacción de los rayos X (de cierta longitud de onda) con la materia, se había encontrado que la radiación dispersada consistía en dos longitudes de onda; la original  $\lambda_i$  más otra,  $\lambda_d$ , muy similar a ésta, aunque ligeramente mayor. En principio se pensó que  $\lambda_d$  era producida por la fluorescencia del material irradiado. Esta idea hubo de abandonarse, pues  $\lambda_d$  no dependía en absoluto de la substancia escogida, sino sólo del ángulo  $\theta$  (respecto a la dirección de incidencia), en el que era dispersada la onda inicial.

Desde el punto de vista clásico este fenómeno es inexplicable, pues la radiación produce en una carga una oscilación de la misma frecuencia que la de la onda incidente (véase Sec. 2.5.1). El movimiento armónico de la carga, por ser un movimiento acelerado, hace que ésta emita radiación en todas direcciones, con frecuencia idéntica a la del movimiento oscilatorio. Por tanto, la teoría clásica predice que la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la incidente. La carga sólo desempeña el papel de agente transmisor. Absorbe la onda incidente y genera la dispersada sin ganar o perder energía. Para radiación visible, o de menor frecuencia, los resultados experimentales

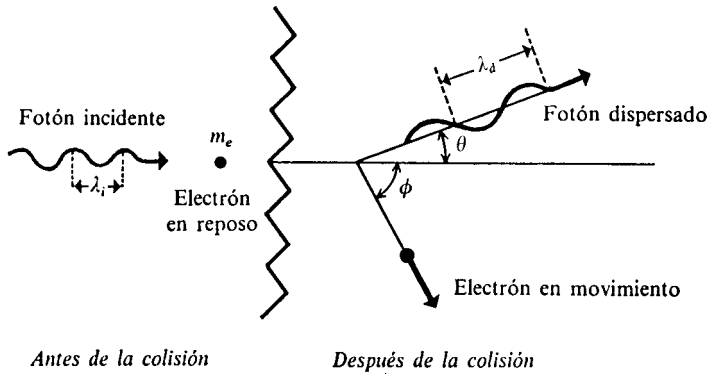


Figura 2.45 Colisión entre un fotón y un electrón.

coinciden con esta concepción clásica, pero ella falla para el ultravioleta, los rayos X y los rayos  $\gamma$ . La explicación de estas desviaciones fue dada en 1923, cuando se demostró la validez de la teoría cuántica de la dispersión de ondas electromagnéticas, conocida como *efecto Compton*.

Compton consideró la hipótesis de Einstein sobre los fotones. Así, un fotón incidente con energía dada por (2-84) y cantidad de movimiento según (2-83), podría transferir energía a un electrón, reduciendo con ello su frecuencia (el fotón dispersado tendría con ello menor energía y cantidad de movimiento). El proceso se ha representado en la figura 2.45.

Usando los principios de conservación de la energía y de la cantidad de movimiento, como se realizó en el ejemplo 2.22 para la producción de rayos X, Compton obtuvo que la relación entre  $\lambda_i$  y  $\lambda_d$  venía dada por la ecuación

$$\lambda_d - \lambda_i = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \tag{2-90}$$

lo que fue fielmente certificado por sus investigaciones. Con ello, se confirmó experimentalmente la hipótesis del fotón.

**PROBLEMA 2.32** Emplee (2-90) para demostrar que la luz visible no produce un cambio apreciable entre  $\lambda_i$  y  $\lambda_d$ .

*Respuesta* La longitud de onda de Compton, definida como  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$  vale 0.02426 Å, la que es muy pequeña comparada con la longitud de onda del visible (3800 Å-7800 Å).

### 2.9.5 La naturaleza dual de la luz

De la explicación dada por Einstein al efecto fotoeléctrico resulta que la luz, en su interacción con la materia, parece comportarse *como si* estuviera compuesta de corpúsculos. Sin embargo, la propagación de la radiación puede ser descrita

completamente en términos de la teoría ondulatoria electromagnética, es decir, *es como si fuera una onda*.

**En realidad, lo que sucede es que no contamos con un único modelo satisfactorio para la radiación. Pensar que la luz es sólo «corpúsculo» o sólo «onda», nos lleva a contradicciones insalvables, pues eliminando alguno de los dos modelos no podemos explicar cabalmente su comportamiento.**

Claramente, el problema no es de la luz, sino nuestro. El lenguaje ordinario está establecido para comunicar experiencias comunes de nuestra vida. Desgraciadamente, el mundo microscópico se comporta de una forma enteramente diferente a la que estamos acostumbrados, y es entonces cuando el uso del lenguaje se vuelve complicado y peligroso. Esta afirmación es particularmente válida cuando tratamos de extender y extrapolar términos usados para sucesos cotidianos a aquellos de un mundo que nos es ajeno. Debido a esto, se habla de la *naturaleza dual corpúsculo-onda* de la luz, tratando de decir, con palabras comunes, algo que realmente no acepta vocablos usuales para su descripción.

La luz es lo que es, y no podemos forzarla a que se adapte a nuestras ideas acerca de cómo debe comportarse. Si no puede describirse completamente como lo que entendemos por corpúsculo o por onda, qué lástima: pero así es.

En lo particular, no tenemos inconveniente en hablar de la naturaleza dual de la luz, pero el lector no debe olvidar que nos referimos a un modelo y usamos una semántica que no son completos para describir la realidad.

Como veremos, lo que hemos hallado para la radiación electromagnética ocurre en todo el mundo microscópico, en electrones, átomos, moléculas, etc. Por ello, creemos que vale la pena reproducir, textualmente, una frase de Richard P. Feynman (1918- ), premio Nobel de física en 1965:

*«Debido a que el comportamiento atómico difiere de la experiencia ordinaria, es muy difícil acostumbrarse a él, así que parece peculiar y misterioso a cualquiera, ya sea novato o físico experimentado. Aún los expertos no lo entienden como quisieran, y es perfectamente razonable que así suceda, pues toda la experiencia y la intuición humanas son aplicables a objetos macroscópicos. Sabemos cómo se comportan los objetos grandes, pero las cosas a pequeña escala simplemente no actúan de esta forma.»*

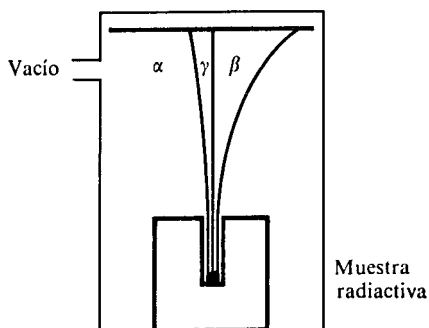
## 2.10 DESCUBRIMIENTO DEL NUCLEO ATOMICO

Casi paralelamente al descubrimiento de los rayos X y del electrón, aparece en el panorama científico la radiactividad. Los experimentos en este campo llamaron la atención de multitud de investigadores, y una de las consecuencias de tantos estudios fue el descubrimiento del núcleo atómico. En esta sección relataremos los hechos relevantes en este proceso haciendo un pequeño alto para analizar el modelo atómico propuesto por J. J. Thomson.

### 2.10.1 Radiactividad

En la primavera de 1896, Henri Becquerel (1852-1908) observó que algunas sales de uranio emitían radiaciones que hacían ennegrecer las placas fotográficas, y por ese descubrimiento recibió el premio Nobel de física en 1903 compartido con Marie<sup>13</sup> y Pierre Curie (1859-1906), quienes descubrieron otros dos elementos radiactivos de poder más intenso; el polonio y el radio, así como el radón, producto del decaimiento radiactivo. El entendimiento de la naturaleza de las radiaciones emitidas por las sustancias radiactivas habría de tomar varios años.

Puede demostrarse, mediante experimentos con un campo magnético (véase Fig. 2.46), que hay tres tipos de radiación en las emisiones radiactivas de las sustancias naturales.



**Figura 2.46** Trayectorias seguidas por las tres radiaciones provenientes de materiales radiactivos en presencia de un campo magnético que apunta hacia adentro del plano de papel. Se ha exagerado la desviación relativa de las radiaciones  $\alpha$  y  $\beta$  (la partícula  $\alpha$  es aproximadamente 7000 veces más masiva que un electrón).

El experimento revela la existencia de partículas positivas (*rayos  $\alpha$* ) con una masa mucho más alta que las partículas negativas (*rayos  $\beta$* ), así como una radiación sin carga, que sigue un camino rectilíneo (*rayos  $\gamma$* ).

Los tres tipos de radiación no son emitidos simultáneamente por todas las muestras radiactivas. En algunos casos sólo se produce radiación  $\alpha$  y en otros  $\beta$ , ambos acompañados de radiación  $\gamma$ .

La relación  $e/m$  pudo determinarse para los rayos  $\beta$ , siendo muy similar<sup>14</sup> a la de los electrones de los rayos catódicos<sup>15</sup>.

Para los rayos  $\alpha$ , la relación  $e/m$  es igual a la mitad de la del ion  $H^+$  (véase Sec. 2.4). La naturaleza exacta de la *partícula  $\alpha$*  se conoció en 1908, cuando

<sup>13</sup> Quien recibiera también en 1911 el premio Nobel de química, convirtiéndose en el primer científico que obtiene dos veces dicho premio. Luego le seguirían Linus Carl Pauling (1901- ), Nobel de química (1954) y de la paz (1962), John Bardeen (1908- ), quien es el único que ha obtenido dos premios Nobel en física, en 1956 y 1972, por su descubrimiento del transistor y su teoría de la superconductividad, respectivamente; y, finalmente, Frederick Sanger (1918- ), bioquímico inglés, que ha recibido dos premios Nobel en química, en 1958 y 1980, por descifrar la estructura de la insulina y de los ácidos nucleicos.

<sup>14</sup> Los electrones emitidos radiactivamente llevan velocidades cercanas a la de la luz, así que, de acuerdo con la relatividad, tienen masas mayores que aquéllos, más lentos, de los rayos catódicos.

<sup>15</sup> En efecto, la radiación  $\beta$  está constituida de electrones, pero se sabe actualmente que su origen es nuclear, es decir, que son emitidos desde el núcleo, aumentando en una unidad la carga de éste.

Ernest Rutherford (1871-1937) y Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882-1945) (el mismo del contador Geiger) determinaron su carga como  $9.3 \times 10^{-10}$  ues ( $3.1 \times 10^{-19}$  C), o sea, aproximadamente igual a dos cargas electrónicas. Se supo entonces que su masa era de alrededor de cuatro veces la del  $H^+$ , por lo que se concluyó que eran núcleos de helio. En realidad se esperaba esta respuesta, pues en 1903 el mismo Rutherford y Frederick Soddy (1887-1956), mediante un ingenioso experimento, obtuvieron gas helio a partir de una muestra de radón radiactivo. Además, contando las desintegraciones radiactivas y el helio obtenido, encontraron el primer valor casi exacto del número de Avogadro ( $6.04 \times 10^{23}$ , siendo  $6.022 \times 10^{23}$  el actualmente aceptado).

**La radiactividad inició una completa revolución en las hipótesis sobre el comportamiento de la materia. El axioma de la indestructibilidad del átomo debió ser abandonado, pues se había demostrado que el viejo sueño de los alquimistas, la transmutación de los elementos, se efectuaba realmente en la naturaleza.**

En 1908, Rutherford obtuvo el premio Nobel de química, al igual que Soddy, en 1921 (este último por su contribución al descubrimiento de los isótopos). Finalmente, se encontró que los rayos  $\gamma$  eran casi idénticos a los rayos X de Roentgen, es decir, radiación electromagnética de alta frecuencia.

**PROBLEMA 2.33** La energía cinética de una partícula  $\alpha$  (supóngase  $m = 4.0026$  uma) emitida por el polonio  $^{214}\text{Po}$  es de 7.68 MeV. ¿Cuál es su velocidad comparada con la de la luz? ( $1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) ( $1 \text{ uma} = 1.66056 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ).

*Respuesta*  $v = 1.924 \times 10^7 \text{ m/s} = 0.064 c$

### 2.10.2 El modelo atómico Kelvin-Thomson

El primer modelo atómico propuesto en este siglo es aquél de *lord* William Thomson Kelvin (1824-1907) y J. J. Thomson. En él fueron tomados en cuenta tanto la existencia de los electrones como la inestabilidad atómica mostrada en las emisiones radiactivas.

La mayoría de los autores de los libros modernos dedican una o dos líneas para describir este modelo. Sin embargo, creemos que contiene varios aspectos interesantes para discutir:

- 1) Ejemplifica muy bien lo que significa modelar.
- 2) Constituye el primer intento de explicar el concepto de valencia en función de diferentes arreglos electrónicos en los átomos.
- 3) Predice el decaimiento radiactivo  $\beta$ .
- 4) De 1902 a 1906 fue considerado por la comunidad científica como un modelo adecuado.
- 5) Su verificación experimental conduce a la realización de investigaciones que conllevan a la proposición de modelos superiores, al descubrirse el núcleo del átomo.

Pasemos entonces a la descripción del modelo. En 1902 *lord Kelvin*, cuyo nombre era *William Thomson*, propuso que el átomo estaba constituido de una esfera de una «sustancia» con carga positiva uniforme dentro de la cual se encontraban inmersos electrones, de tal forma que el átomo, como un todo, era eléctricamente neutro. La esfera de carga positiva tenía un radio del orden de  $10^{-10}$  m, el que se sabía debía ser el tamaño de los átomos.

**Ejemplo 2.23** La densidad del aluminio metálico es de  $2.7 \text{ g cm}^{-3}$ . Sabiendo que un mol ( $6.022 \times 10^{23}$ ) de átomos tiene una masa de 26.9815 g (peso atómico), calcule el volumen que ocupa cada átomo de aluminio. Obtenga, finalmente, el radio de una esfera con ese volumen.

*Solución* A partir de la ecuación para la densidad

$$\rho = m/v$$

despejaremos  $v$  para obtener el volumen de 1 mol:

$$v_1 = m/\rho = (26.9815 \text{ g/mol})/(2.7 \text{ g cm}^{-3}) = 9.993 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Conocido el volumen de 1 mol de átomos, el volumen de cada uno se obtiene dividiendo entre el número de Avogadro,  $N_0$ , es decir:

$$v_{at} = \frac{9.993 \text{ cm}^3/\text{mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 1.659 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{átomo}$$

El radio de una esfera con este volumen se obtiene a partir de

$$v_{at} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

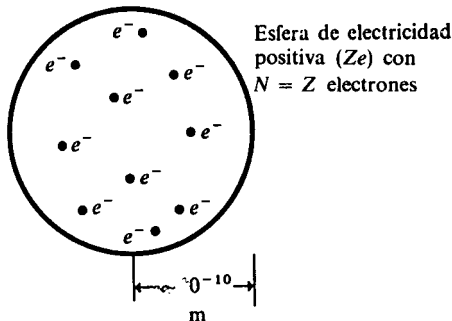
como

$$r = \left( \frac{3v_{at}}{4\pi} \right)^{1/3} = \left( \frac{3(1.659 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{átomo})}{4(3.1416)} \right)^{1/3}$$

$$r = 1.582 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Es claro que los tamaños atómicos son del orden de los *ångströms* ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}$ ).

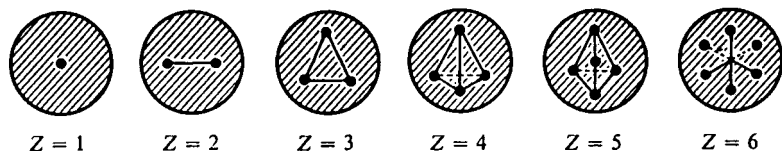
En la figura 2.47 presentamos esquemáticamente el modelo de *lord Kelvin*.



**Figura 2.47** Modelo de Kelvin-Thomson con  $Z$  electrones, conocido como «pudín con pasas».

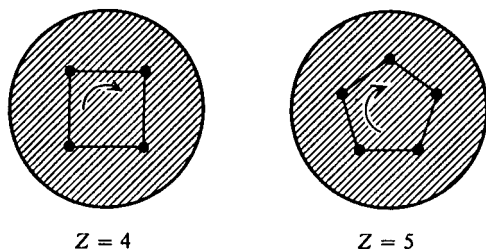


Lord Kelvin estudió bajo qué condiciones este átomo era estable cuando contuviera de uno a seis electrones. En 1904, J. J. Thomson redescubre el modelo (sin citar a lord Kelvin)<sup>16</sup> y lo extiende en 1907. Para los seis primeros átomos las configuraciones estables de los electrones se presentan en la figura 2.48.



**Figura 2.48** Disposición electrónica más estable para los primeros seis átomos.  $N = 4$  corresponde a un tetraedro al igual que  $N = 5$ , pero éste con un electrón en el centro. Para  $N = 6$ , los electrones están colocados en un octaedro regular.

Para mayor  $N$ , Thomson no pudo resolver el problema, pero propuso un modelo alternativo. Consideró que los electrones se encontraban siempre en un anillo con centro en el átomo. Descubrió, sin embargo, que para  $N > 4$  estos arreglos eran inestables, a menos de que se considerase que el anillo electrónico giraba alrededor del centro (Fig. 2.49).



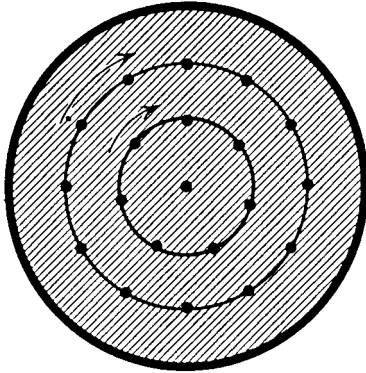
**Figura 2.49** Modelo atómico de Thomson. Se asegura la porción correspondiente a la carga positiva homogénea.

De acuerdo con lo discutido en la sección 2.5.1, los electrones acelerados por el movimiento circular reducirían su energía al emitir radiación electromagnética. A pesar de ello, la energía perdida por un anillo de electrones es mucho menor a la que perdería un solo electrón en movimiento circular (girando a 1/10 de la velocidad de la luz, seis electrones emiten  $1.6 \times 10^{-17}$  menos radiación que un electrón en la misma órbita a la misma velocidad). Aunque pequeña, esta pérdida constante de energía haría disminuir la velocidad poco a poco, así que después de un largo intervalo de tiempo alcanzaría una velocidad límite (por debajo de la cual el átomo es inestable), produciéndose la desestabilización del átomo, que llevaría a su destrucción. Según Thomson, esto explicaba el decaimiento radiactivo de los elementos, ya que una forma de estabilizarse era perder un electrón (emisión  $\beta$ ).

<sup>16</sup> Tal vez por ello múltiples textos hablan simplemente del «modelo de Thomson». Aunque el nombre no es del todo inadecuado, pues Thomson es también el apellido original de lord Kelvin.

Aunque girase, un número grande de electrones en un anillo no es un sistema estable. Debido a ello, Thomson propuso que varios anillos (con cierto número de electrones cada uno) girasen uno dentro de otro. Por ejemplo, para  $N = 20$ , se presenta en la figura 2.50 el modelo de Thomson.

En aquel tiempo no se sabía cuántos electrones tenía cada uno de los átomos conocidos, por lo que no era posible asignar al calcio la estructura de la figura 2.50. Se pensaba que el número de electrones debía ser proporcional a la masa atómica, pero nada más.



$$n_1 = 1, n_2 = 7, n_3 = 12$$

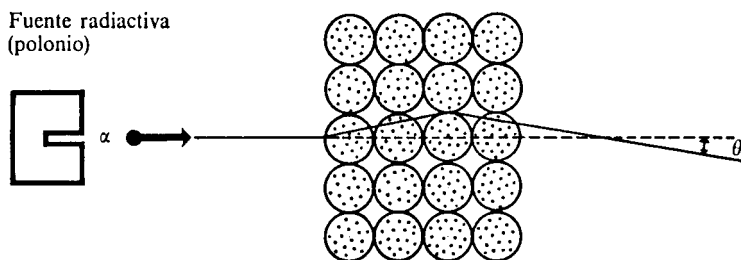
**Figura 2.50** Modelo de Thomson para  $Z = 20$ .  $n_1, n_2, n_3$  corresponden al número de electrones en cada anillo.

Sin embargo, Thomson propuso que en su estructura de anillos se encontraba la respuesta a la naturaleza de la valencia química. Realizó cálculos para átomos hasta con 90 electrones (los cuales ocupaban seis anillos concéntricos). Algunos de ellos quedarían estabilizados con la pérdida de un electrón y otros aceptando un electrón. Thomson introdujo las nociones de aceptores y donadores electrónicos. Intentó, afanosamente, obtener una correlación entre los elementos existentes y los obtenidos por su modelo para así intentar explicar la periodicidad de las propiedades químicas, pero falló. Como veremos, tenía algo de razón, pero su modelo no era correcto, como se verificó con los experimentos que se discuten en la siguiente subsección.

### 2.10.3 Experimentos de Geiger y Marsden. El modelo atómico de Rutherford

En 1909, Geiger y Ernest Marsden reportaron los resultados de «bombardear» con partículas  $\alpha$  de alta velocidad una delgada lámina de oro de 0.00004 cm de espesor, midiendo la desviación producida por su paso a través del material.

Por entonces, se sabía que la masa de una partícula  $\alpha$  era unas 7300 veces la del electrón, así que éstos no provocarían ninguna apreciable desviación del proyectil. Debido a ello, la interacción de la partícula  $\alpha$  con los demás constituyentes del átomo daría información acerca de su estructura.



**Figura 2.51** Siguiendo el modelo de Kelvin-Thomson se esperaban pequeños ángulos de dispersión. Geiger y Marsden encontraron que, en promedio,  $\theta = 0.87^\circ$ . (Los ángulos se han exagerado en la figura.)

De acuerdo con el modelo de Kelvin-Thomson, donde la carga positiva se encontraba dispersa en todo el átomo, se esperaban pequeñas deflexiones debidas a colisiones múltiples (véase Fig. 2.51).

El ángulo promedio de dispersión sería de unas 30 veces el provocado por un solo átomo, el que era mucho menor que un grado. Debido a esto, era casi imposible que una partícula  $\alpha$  se desviara un ángulo grande.

A pesar de ello, por sugerencia de Rutherford, Geiger y Marsden midieron la probabilidad de «rebote» del proyectil, colocando el detector entre la fuente y la laminilla de oro. El resultado fue positivo, algunas partículas  $\alpha$  tenían ángulos de dispersión mayores de  $90^\circ$ . Sobre esto, Rutherford hizo el siguiente comentario:

*«Fue el más increíble evento que ha ocurrido en mi vida. Es tan increíble como si al disparar una granada de 15 pulgadas sobre un papel higiénico, ésta rebotara y le golpeará a uno mismo.»*

El modelo de Kelvin-Thomson había muerto, no podía explicar este fenómeno.

**Rutherford, en 1911, propone un nuevo modelo atómico, en el cual la carga positiva del átomo ( $Z_e$ ) se coloca en un punto, el centro del átomo. Allí se encontraría la mayor parte de la masa del átomo. Así nació el concepto de núcleo atómico. Alrededor de éste, Rutherford supuso que se encontrarían los electrones.**

La existencia de un núcleo masivo y con alta carga eléctrica hacía factible que una partícula  $\alpha$  tuviera eventualmente grandes ángulos de dispersión, cuando se acercara lo suficiente al núcleo. Una «colisión» (dispersión simple) bastaba para explicar el fenómeno.

De acuerdo con su modelo, Rutherford estimó que para el oro,  $Z$  sería aproximadamente 100 (el valor real es 79) y propuso la realización de experimentos adicionales. En 1913, Geiger y Marsden reportaron que el



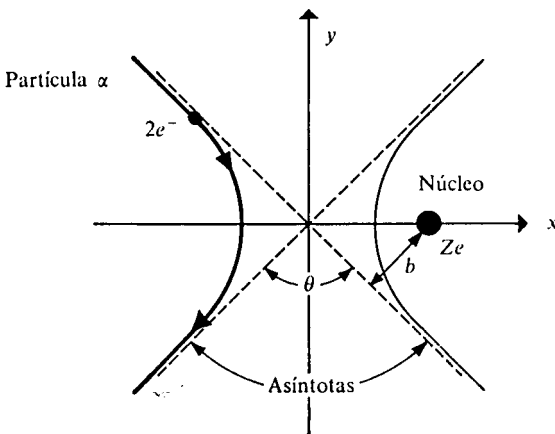
LORD ERNEST RUTHERFORD (1871-1937).  
 (Cortesía de Cavendish Laboratory,  
 Universidad de Cambridge, Inglaterra.)

modelo de Rutherford describía adecuadamente la dispersión de partículas  $\alpha$  por películas metálicas de oro, plata, cobre y aluminio.

La trayectoria de una partícula  $\alpha$ , siguiendo el modelo nuclear del átomo, se estimó en el ejemplo 5 de la sección 2.3. En la figura 2.52 se presenta dicha trayectoria, la cual es uno de los brazos de una hipérbola, siendo el núcleo el foco del segundo brazo.

**Ejemplo 2.4** Una partícula  $\alpha$  ( $q = 2e$ ,  $m = 6.646 \times 10^{-27}$  kg) con una energía cinética de 7.68 MeV es repelida a  $180^\circ$  después de una colisión frontal con el núcleo de oro ( $q' = 79e$ ).

- a) ¿Cuál es la máxima aproximación,  $D$ , entre ambas partículas?
- b) ¿Cuál es la máxima fuerza de repulsión?
- c) ¿Cuál es la máxima aceleración? Compárela con la de la gravedad.



**Figura 2.52** Trayectoria de una partícula  $\alpha$  al pasar muy cerca del núcleo.  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $b$  el llamado parámetro de impacto.

**Solución a)** La partícula  $\alpha$  alcanza el reposo (es totalmente frenada) a una distancia  $D$  del núcleo. En este punto, toda su energía cinética

$$E_c = \frac{1}{2} m_\alpha v^2$$

se convierte en energía potencial eléctrica:

$$V = \kappa \frac{qq'}{D}$$

(véase Ejemplo 2.8), es decir:

$$\frac{1}{2} m_\alpha v^2 = \kappa \frac{(2e)(Ze)}{D}$$

de donde

$$D = \frac{4Ze^2\kappa}{m_\alpha v^2}$$

Sustituyendo valores (tomamos  $v$  de la respuesta del problema 2.33) obtenemos

$$D = \frac{4(79)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2(8.99 \times 10^9 \text{ J-m/C}^2)}{(6.646 \times 10^{-27} \text{ kg})(1.924 \times 10^7 \text{ m/s})^2} = 2.96 \times 10^{-14} \text{ m}$$

¡La partícula  $\alpha$  se aproxima a casi 30 femtómetros del núcleo!

b) Empleando la ley de Coulomb, ecuación (2-1), para  $r = D$ , tenemos:

$$F_{\text{máx}} = \frac{\kappa(2e)(Ze)}{D^2} = \frac{(8.99 \times 10^9 \text{ J-m/C}^2)(2)(79)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(2.96 \times 10^{-14} \text{ m})^2}$$

$$F_{\text{máx}} = 41.61 \text{ N}$$

c) Empleando la segunda ley de Newton para la partícula  $\alpha$ ,

$$F_{\text{máx}} = m_\alpha a_{\text{máx}}$$

de donde

$$a_{\text{máx}} = \frac{F_{\text{máx}}}{m_\alpha} = \frac{41.61 \text{ N}}{6.646 \times 10^{-27} \text{ kg}} = 6.26 \times 10^{28} \text{ m/s}^2$$

Ya que la aceleración de la gravedad es  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ,

$$a_{\text{máx}} = 6.38 \times 10^{26}g$$

Lo anterior da una idea de la magnitud real que pueden alcanzar las fuerzas eléctricas.

**PROBLEMA 2.34** Calcule el número atómico de un núcleo que detiene a una partícula  $\alpha$  de 15.94 MeV a una distancia de 15 fm.

**Respuesta**  $Z = 83$  (bismuto).

**Ejemplo 2.25** La relación entre el parámetro de impacto,  $b$  y el ángulo de dispersión está dada por

$$b = \frac{\kappa Z e^2}{E_{c\alpha}} \cot \frac{\theta}{2}$$

Haga una gráfica de  $\theta$  contra  $b$  para una partícula  $\alpha$  con una energía de 4.19 MeV ( $^{238}\text{U}$ ) que incide sobre aluminio ( $Z = 13$ ).

*Solución* Sustituyendo valores,

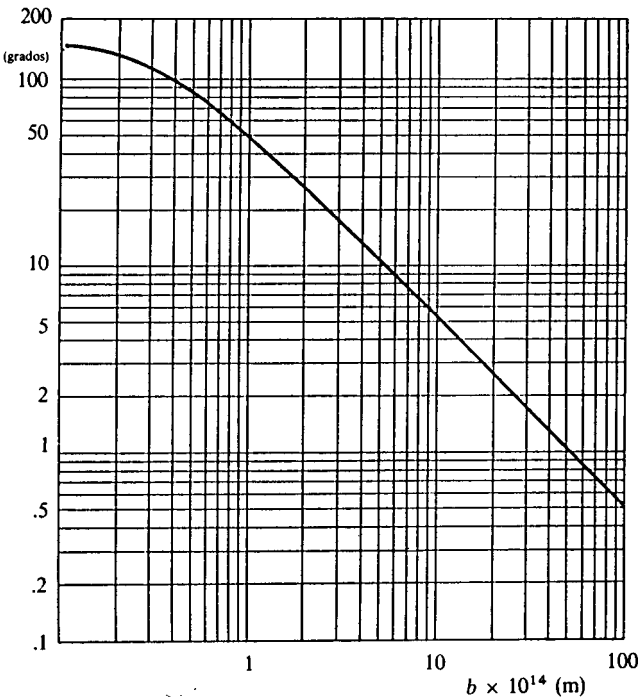
$$b = \frac{(8.99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2)(13)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(4.19 \times 10^6 \text{ eV})(1.6022 \times 10^{-19} \text{ J/eV})} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$b = 4.4687 \times 10^{-15} \cot \frac{\theta}{2}$$

Dando valores a  $\theta$  obtenemos la tabulación siguiente:

$\theta$ (grados)	$b$ (m) $\times 10^{14}$	$\theta$ (grados)	$b$ (m) $\times 10^{14}$
0	$\infty$	20	2.53
0.1	512.0	45	1.08
0.5	102.0	90	0.447
1	51.2	135	0.185
5	10.2		

La gráfica es la siguiente:



**Figura 2.53**

PROBLEMA 2.35 Si una partícula con  $E_c = 4.19$  MeV pasa a una distancia de un núcleo de cobre tal que  $b = 0.05$  Å, calcule el ángulo de dispersión,  $\theta$ .

Respuesta  $\theta = 0.114$  grados.

Hoy sabemos que los radios de los núcleos son de unos cuantos femtómetros (menos de 10). Así, el modelo nuclear de Rutherford propone que en un átomo con un radio alrededor de  $10^{-10}$  m el núcleo sólo ocupa unos  $10^{-14}$  m, es decir, es 10 000 veces menor (¡como una canica de 1 cm en una cancha de fútbol!).

Debemos agregar que la técnica de dispersión sólo permitió obtener valores aproximados para las cargas nucleares. No fue sino hasta 1920 cuando sir James Chadwick<sup>17</sup> (1891-1974), empleando técnicas mejoradas, logró obtener los valores siguientes:

$$Z_{\text{Cu}} = 29.3 \pm 0.5$$

$$Z_{\text{Ag}} = 46.3 \pm 0.7$$

$$Z_{\text{Pt}} = 77.4 \pm 1$$

los que están en buen acuerdo con los reales, de 29, 47 y 78, respectivamente.

Hay que hacer notar que Rutherford no se ocupa en su modelo de describir a los electrones. En su artículo original indica:

*«... la cuestión de la estabilidad del átomo propuesto no necesita ser considerada en este momento, pues dependerá obviamente de su estructura y del movimiento de las partes cargadas que lo constituyen.»*

Sin embargo, al final de su artículo, llama la atención sobre un modelo «saturniano», propuesto por Nagaoka en 1904, donde una carga central atraía a anillos de electrones girando.

**Una cosa es cierta, al situar al núcleo en el centro, el átomo con un electrón debería tener a éste a su alrededor girando. Como ya se ha discutido, una carga eléctrica acelerada emite radiación electromagnética (véase Sec. 2.5), de tal forma que el electrón iría disminuyendo su radio hasta terminar cayendo sobre el núcleo.**

**Entre 1911 y 1913 no se encontró la explicación de esta falla del modelo atómico.**

Fue necesario introducir consideraciones cuánticas para salvar el obstáculo. Por cuarta vez<sup>18</sup> la teoría cuántica resolvió otro problema fundamental en el que no había respuesta clásica. Este es el tema del siguiente capítulo: ¿cómo mezclar los ingredientes (electrones, núcleo y teoría cuántica) para obtener un modelo estable de átomo?

Para finalizar este capítulo, indicaremos que Rutherford no se detuvo allí. En 1919 llevó a cabo la primera reacción nuclear artificial: partículas  $\alpha + {}^{14}\text{N} \rightarrow$

<sup>17</sup> Quien en 1932 descubriera los neutrones y recibiera por ello el premio Nobel de física de 1935.

<sup>18</sup> Primero con la radiación del cuerpo negro (Planck), en segundo lugar con el efecto fotoeléctrico y, finalmente, con el calor específico de los sólidos a baja temperatura (Einstein).

→  ${}^1\text{H} + {}^{17}\text{O}$ . En ese mismo año pasó a dirigir el Laboratorio Cavendish, de Cambridge. Todo un honor, pues sus antecesores fueron J. C. Maxwell, lord Rayleigh y J. J. Thomson.

## 2.11 RESUMEN

En este capítulo hemos recorrido muchos y muy diversos caminos. En principio sin aparente conexión unos con otros, pero al final nos encontramos que todo aquello que parecía disímulo y distante, como es el caso de los campos eléctricos y magnéticos, los experimentos con tubos de rayos catódicos, el espectro electromagnético, la radiación del cuerpo negro, el efecto Compton, la radiactividad, así como los experimentos de Geiger y Marsden, nos van dando algunas respuestas al «cómo y de qué» está constituido el átomo, pieza fundamental de la estructura de la materia.

## PROBLEMAS

- 1 En la molécula  $\text{H}_2$ , los núcleos se encuentran separados a una distancia de  $0.74 \text{ \AA}$ .
  - a) Calcule la repulsión eléctrica entre ambos protones.
  - b) De acuerdo con la ley de Newton de la gravitación, la fuerza de atracción entre dos cuerpos de masas  $m$  y  $m'$  (kg), separados a  $r$  metros, está dada por

$$F_g = (6.67 \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2) \frac{mm'}{r^2}$$

Calcule la fuerza gravitacional entre los protones del  $\text{H}_2$  y compárela con la fuerza eléctrica en a). La masa del protón es de  $1.67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .

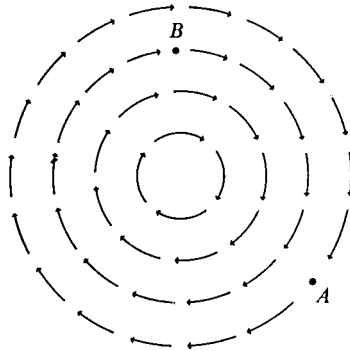
- 2 Recientemente, se han venido estudiando en aceleradores de partículas las colisiones entre iones pesados. La teoría predice que un par de iones de uranio (cuyo núcleo tiene 92 protones) que se acercasen a una distancia de 34 fm, permitirían la creación espontánea de un electrón y un positrón (véase Fulcher, L. P.; Rafelski, J., y Klein, A., «The decay of the vacuum», *Scientific American*, 1979, vol. 241, página 150).
 

Calcule la fuerza de repulsión y la energía potencial eléctrica de los núcleos de uranio a esa distancia.
- 3 Entre dos placas metálicas paralelas separadas 5 cm se tiene cierto campo eléctrico uniforme. De la placa negativa se desprende un electrón, inicialmente en reposo, viéndose sometido a un movimiento uniformemente acelerado que lo hace alcanzar la placa positiva en 25 ns. ¿Cuál es el campo eléctrico entre las placas?
- 4 El torio 232 ( $Z = 90$ ) es un núcleo radiactivo que emite partículas alfa ( $Z = 2$ ,  $m = 6.646 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ), convirtiéndose en radio 228. Suponga que, inicialmente, la partícula alfa se encuentra a una distancia de 50 fm del núcleo radiactivo. Calcule:

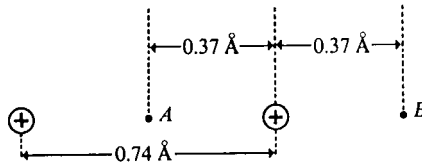


- a) la aceleración y energía potencial iniciales de la partícula, y
- b) la velocidad que alcanza cuando se encuentra muy alejada del núcleo de radón.

5 Para el campo eléctrico de la figura



- a) Indique qué trayectoria seguiría un electrón colocado en el punto A.
  - b) ¿Y un protón?
  - c) ¿Qué partícula sentiría una mayor fuerza: un electrón colocado en A o una partícula alfa situada en B?
- 6 Entre dos placas paralelas separadas 2 cm existe un campo eléctrico de 1000 N/C. ¿Cuánto trabajo debe realizarse para llevar un electrón desde la placa positiva hasta la mitad del espacio entre las placas?
- 7 a) Calcule la diferencia de potencial entre los puntos A y B de la figura, que corresponde al arreglo de dos protones a la distancia de equilibrio en el H<sub>2</sub>.

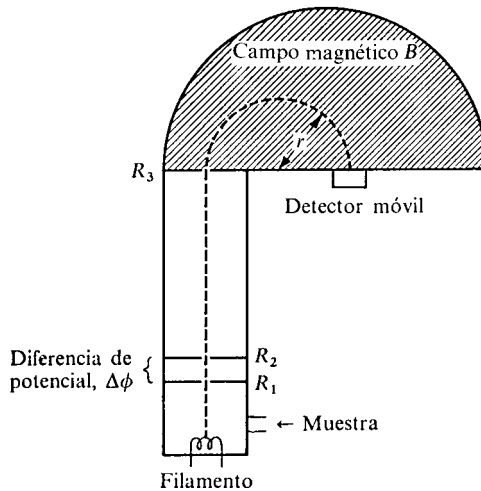


- b) ¿Cuál es el trabajo necesario para llevar un electrón de A a B?
  - c) ¿Para traerlo desde el infinito hasta A?
- 8 Cuando una partícula cargada entra a un campo magnético uniforme, adquiere un movimiento circular, de tal forma que la fuerza de Lorentz puede igualarse a la masa de la partícula por su aceleración centrípeta:

$$qBv \text{ sen } \theta = mv^2/r$$

Calcule el radio de giro y la velocidad angular de un protón que entra perpendicular a un campo magnético de 2 T a una velocidad de  $2 \times 10^6$  m/s.

- 9 Una partícula alfa tiene una trayectoria circular con radio  $r = 20$  cm en el interior de un campo de 0.5 T.
- Calcule la velocidad de la partícula.
  - Calcule la magnitud de la fuerza magnética sobre ella.
- 10 Una bola metálica con masa de 0.5 g y carga de  $3 \times 10^{-6}$  C es lanzada horizontalmente a una velocidad de 600 m/s. ¿Cuál sería el campo magnético mínimo que habría que aplicar para que la bola siguiera una trayectoria recta debido a un balance entre las fuerzas gravitacional y magnética?
- 11 Iones monovalentes de cierto elemento son acelerados hacia una región de campos eléctrico y magnético, como en el experimento de Thomson. Los iones inciden perpendicularmente a ambos campos. El campo magnético es de 0.5 T y el eléctrico consiste en dos placas separadas por 1 cm. Cuando sólo actúa el primero, el radio de curvatura de los iones es de 78.8 cm y al colocar una diferencia de potencial de 10 000 V entre las placas el haz recupera su trayectoria recta.
- ¿Cuál es la velocidad a la que los iones entran al sistema de campos?
  - ¿De qué elemento son los iones?
- 12 Un diagrama de un espectrógrafo de masas se muestra en la figura siguiente:

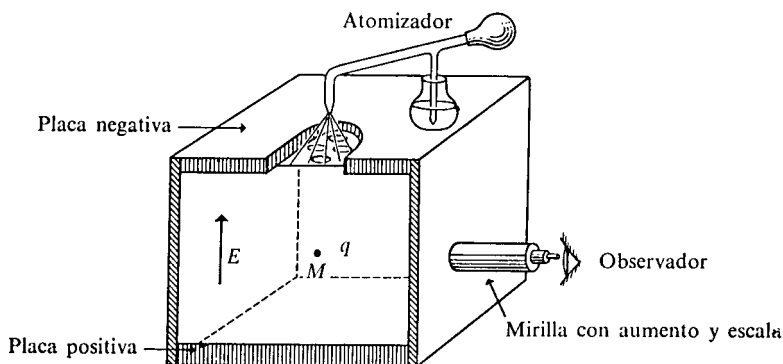


La muestra es ionizada por los electrones lentos emitidos por el filamento. Los iones que penetran por la ranura  $R_1$  son acelerados por la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  entre  $R_2$  y  $R_1$ .

- Halle una expresión para la velocidad de los iones al salir del campo eléctrico. Los iones que pasan por la ranura  $R_3$  entran en el campo magnético  $B$ , perpendicular a su trayectoria, describiendo una semicircunferencia de radio  $r$ , de acuerdo con la fórmula del enunciado del problema 8.
- Sustituya el resultado en  $a)$  en dicha fórmula y demuestre que la relación  $q/m$  para el ion depende del radio de curvatura  $r$  como se indica:

$$q/m = \frac{2\Delta\phi}{B^2 r^2}$$

- 13 En un espectrógrafo de masas se tienen  $B$  y  $\Delta\phi$  tales que el cociente  $\Delta\phi/B^2$  se mantiene constante e igual a  $25\,400\text{ Cm}^2/\text{kg}$ . ¿Cuál es la masa de un ion unipositivo que experimenta un radio de curvatura de  $11\text{ cm}$ ? ¿De qué ion se trata?
- 14 Una muestra de litio que contiene dos isótopos naturales ( ${}^6\text{Li}$ :  $6.01512\text{ uma}$ ;  ${}^7\text{Li}$ :  $7.01600\text{ uma}$ ) se introduce en un espectrómetro con  $\Delta\phi = 25\,000\text{ V}$  y  $B = 0.15\text{ T}$ . Suponiendo que sólo hay iones  $\text{Li}^+$ , calcule el radio de curvatura para cada isótopo.
- 15 La siguiente figura muestra el esquema experimental empleado por Millikan para determinar la carga del electrón.



La mayor parte de las gotitas de aceite se ionizan por la fricción al salir del atomizador. En ausencia del campo eléctrico  $E$ , el observador puede seguir la caída de una gota con carga  $q$ , masa  $M$  y radio  $r$ . Aunque en principio la gota cae aceleradamente, la fuerza de resistencia del aire, que vale

$$F_a = 6\pi\eta r v \quad (\text{ley de Stokes})$$

( $\eta$  es la viscosidad del aire y  $v$  la velocidad de caída), crece hasta igualarse con la fuerza de la gravedad:

$$F_g = Mg$$

- a) Iguale ambas fuerzas y despeje la velocidad final de caída o velocidad terminal.
- b) ¿Qué unidades tendrá en el SI la viscosidad  $\eta$ ?
- c) Obtenga la masa de la gota esférica como la densidad del aceite por su volumen y sustitúyala en el resultado de a) para obtener

$$M = \rho \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad ; \quad v = \frac{2r^2 g \rho}{9\eta}$$

- d) Una gota de aceite ( $\rho = 800\text{ kg/m}^3$ ) en un aparato de Millikan cae una distancia de  $2\text{ mm}$  en  $22.7\text{ s}$  en ausencia de campo eléctrico. La viscosidad del aire es  $1.7 \times 10^{-5}\text{ Ns/m}^2$ . Calcule el radio y la masa de la gota.

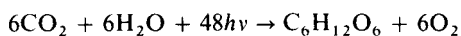
- e) Al aplicar un campo eléctrico de 7788 N/C, la gota del inciso anterior permanece quieta al igualarse las fuerzas eléctrica y gravitacional. Calcule la carga que porta la gota.
- f) ¿Cuántas veces supera  $q$  a la carga del electrón,  $e$ ?

- 16 Imaginemos que la carga fundamental no fuera la del electrón y que los resultados de un experimento de Millikan fueran, para varias gotitas,

$$\begin{aligned}q_1 &= 5.6 \times 10^{-19} \text{ C} \\q_2 &= 2.352 \times 10^{-18} \text{ C} \\q_3 &= 1.344 \times 10^{-18} \text{ C} \\q_4 &= 7.8 \times 10^{-19} \text{ C}\end{aligned}$$

¿Cuál sería la carga fundamental  $f$  de tal forma que las cuatro  $q_i$  pudieran expresarse como un múltiplo entero de  $f$ ?

- 17 ¿Cuál es la frecuencia de la radiación emitida por el hidrógeno con  $\lambda = 6252 \text{ \AA}$ ? ¿De qué color es?
- 18 Calcule la potencia emisiva de un foco que se encuentra en una habitación a  $20^\circ\text{C}$ , si la temperatura del mismo es de  $2600^\circ\text{C}$  y su área de  $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .
- 19 Para el foco del problema anterior, calcule en qué zona del espectro electromagnético irradiaría energía con máxima potencia.
- 20 Cuánta energía irradiaría una hoja de papel ( $20 \times 30 \text{ cm}$ ) si se encuentra en una habitación que está a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .
- 21 El radio del Sol es de  $6.96 \times 10^5 \text{ km}$ . Y la temperatura de su superficie es de  $6000 \text{ K}$ .
- Calcule la energía irradiada por él en un segundo.
  - Si la energía que llega a la Tierra (radio =  $6370 \text{ km}$ ) es  $1.49 \times 10^{22} \text{ J/día}$ , ¿a qué fracción del total corresponde?
  - La energía liberada por la bomba atómica que se arrojó sobre Hiroshima es aproximadamente  $10^{14} \text{ J}$ . ¿A cuántas bombas atómicas por segundo corresponde la luz que nos llega del Sol?
- 22 Para separar los átomos de carbono y oxígeno que forman el monóxido de carbono se requiere de una energía mínima de  $1.76 \text{ eV}$ . ¿Cuántos fotones y de qué longitud de onda se necesitan para romper un mol de  $\text{CO}$ ?
- 23 En el ejemplo 2.16, ¿cuál es la longitud de onda de la radiación que emite el cuerpo? ¿La podemos ver?
- 24 ¿Por qué el papel fotográfico se «vela» con luz verde y no con luz roja?
- 25 La conversión en la piel de 7-dihidroxocolesterol a vitamina D (la carencia de la misma produce raquitismo y el exceso la aparición de formaciones óseas en el tejido blando, como problemas renales y cáncer en la piel) se lleva a cabo con un requerimiento de energía de  $6.62 \times 10^{-19} \text{ J/molécula}$ .
- ¿De qué longitud de onda es la luz que produce dicha conversión?
  - ¿En qué parte del espectro electromagnético se localiza?
- 26 En la fotosíntesis, la energía proveniente del Sol se emplea para llevar a cabo la siguiente reacción:



en la cual el CO<sub>2</sub> se elimina de la atmósfera reemplazándolo el oxígeno. Si la longitud de onda de la luz necesaria para realizar dicha reacción es de 7500 Å, ¿cuánta energía proveniente del Sol (en kJ) se requiere para convertir un mol de CO<sub>2</sub> en un mol de O<sub>2</sub>?

- 27 ¿Cuál es la frecuencia de un fotón de rayos X cuya cantidad de movimiento es  $2.1 \times 10^{-23}$  kg m·s<sup>-1</sup>?
- 28 Suponga que una bola metálica caliente de 10 cm de radio irradia energía como si fuera un cuerpo negro.
- ¿Cuánta energía emitiría en una hora si su temperatura es de 1000 °C?
  - ¿Podría calentarse 15 °C una tonelada de agua con la energía calculada en a)?
  - Calcule la densidad de energía para este cuerpo negro.

- 29 Demuestre que la expresión de Wien (2-60)

$$u_{\lambda}^W = C_1 \lambda^{-5} e^{-C_2/\lambda T}$$

tiene un máximo que satisface la ley de desplazamiento de Wien:

$$\lambda_m = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}/T$$

pudiéndose obtener  $C_2 = 5(2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}) = 1.4489 \times 10^{-2} \text{ mK}$ .

*Sugerencia:* Una condición necesaria para un máximo es que

$$\frac{d}{d\lambda}(u_{\lambda}^W) = 0$$

- 30 Demuestre que también la densidad de energía de Planck (2-61)

$$u_{\lambda}^P = c_1 \lambda^{-5} / (e^{c_2/\lambda T} - 1)$$

satisface la ley de Wien si  $c_2 = 4.9651(2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}) = 1.4388 \times 10^{-2} \text{ mK} = hc/k$ .

- 31 Suponiendo que el Sol emitiera radiación como si fuera un cuerpo negro, indique cuál es la temperatura de su superficie sabiendo que la radiación con mayor intensidad es aquella con  $\lambda = 5000 \text{ Å}$ .
- 32 Experimentalmente se han medido las longitudes de onda de máxima emisión a las temperaturas siguientes:

T (K)	1000	1300	1600	2000	2300	2600	3000
$\lambda_m$ (nm)	2900	2230	1810	1450	1260	1110	970

- Verifique que la ley de Wien se satisface.
  - Emplee estos datos y el enunciado del problema 2.30 para determinar la constante de Planck a partir de la pendiente de una gráfica de  $\lambda_m$  contra  $1/T$ .
- 33 La «suma» de las densidades de energía por unidad de intervalo de longitud de

onda,  $u_\lambda$ , debe ser igual a la densidad total de energía (2-57) de la ley de Stefan-Boltzman. Es decir:

$$\int_0^\infty u_\lambda d\lambda = \alpha T^4$$

Demuestre que la expresión de Wien satisface esta igualdad usándose el valor de  $C_2$  del problema 29 y determine que  $C_1 = 5.5594 \times 10^{-24}$  Jm.

*Sugerencia:* Haga el cambio de variable  $x = 1/\lambda$  y use el hecho de que

$$\int_0^\infty x^3 e^{ax} dx = 6/a^4$$

- 34 De los problemas 29 y 33 anteriores:

$$u_\lambda^W = 5.5594 \times 10^{-24} \lambda^{-5} e^{-1.4489 \times 10^{-2}/\lambda T}$$

Además, de (2-73), según Planck,

$$u_\lambda^P = 4.9921 \times 10^{-24} \lambda^{-5} (e^{-1.4388 \times 10^{-2}/\lambda T} - 1)$$

y de acuerdo con (2-64), la expresión de Rayleigh-Jeans es

$$u_\lambda^{RJ} = 3.4697 \times 10^{-22} T/\lambda^4$$

Grafique estas tres funciones para  $T = 1800$  K contra  $\lambda$  para verificar que  $u_\lambda^W \simeq u_\lambda^P$  para  $\lambda$  pequeña y que  $u_\lambda^{RJ} \simeq u_\lambda^P$  para  $\lambda$  grande.

- 35 La expresión de Planck reproduce los resultados experimentales para la densidad de energía por unidad de intervalo de  $\lambda$ . Una cavidad esférica con un volumen de  $1 \text{ cm}^3$  se calienta a  $1600$  K. ¿Cuál es la energía transportada por la radiación con longitud de onda entre  $2000$  y  $2020 \text{ nm}$ ?

*Sugerencia:* Suponga que  $u_\lambda$  es prácticamente constante en este corto intervalo, de donde

$$u(2000 \text{ a } 2020) = \int_{2000 \text{ nm}}^{2020 \text{ nm}} u_\lambda d\lambda = u_\lambda \int_{2000 \text{ nm}}^{2020 \text{ nm}} d\lambda = u_\lambda(2020 - 2000) = u_\lambda \Delta\lambda$$

- 36 Albert Einstein aplicó, en 1907, la cuantización propuesta por Planck a las vibraciones de un sólido. Esto lo llevó a proponer una ecuación para la capacidad calorífica a volumen constante:

$$\bar{C}_v = 3R \frac{\Theta^2}{T^2} \left\{ \frac{e^{-\Theta/T}}{[1 - e^{-\Theta/T}]^2} \right\}$$

donde  $\Theta = h\nu/k$  se conoce como «temperatura característica» del sólido y depende de la frecuencia  $\nu$  de las oscilaciones cuantizadas de cada sólido.

- a) Para la mayoría de los elementos  $\Theta$  varía entre  $200$  y  $300$  K. Muestre que a temperatura ambiente y mayor, el  $\bar{C}_v$  satisface la llamada ley de Dulong y Petit:

$$\bar{C}_v = 3R$$

- b) Para el diamante,  $\Theta = 1220$  K. Grafique  $\bar{C}_v$  contra  $T$  para mostrar el valor al que tiende  $\bar{C}_v$  al aproximarse a  $T = 0$  K y la desviación a la ley de Dulong y Petit a temperatura ambiente.

- 37 ¿Cuál es la frecuencia y la longitud de onda de una radiación con una energía por fotón de  $5 \times 10^{-19}$  J? ¿A qué porción del espectro corresponde esta radiación?
- 38 En un experimento del efecto fotoeléctrico, luz con frecuencia de  $3 \times 10^{16}$  Hz produjo la emisión de electrones con energía cinética máxima igual a 18.8 aJ. Calcule la función trabajo del metal del ánodo.
- 39 La función trabajo para el cobre es  $7.288 \times 10^{-19}$  J. Halle la energía cinética máxima de los fotoelectrones emitidos por el cobre al incidir luz de 6000 Å.
- 40 Al irradiar cierto metal con luz de  $4.6 \times 10^{15}$  Hz, se emitieron electrones con energía cinética dos veces mayor que la de aquellos emitidos usando radiación con  $2.9 \times 10^{15}$  Hz de frecuencia. Calcule la frecuencia umbral del metal.
- 41 Cuando el vanadio metálico se bombardea con un haz de electrones de alta energía, se emiten rayos X de longitud de onda de 2.5 Å. ¿Cuál es la energía aproximada de un fotón de los rayos X generados?
- 42 ¿Cuál es la frecuencia de un fotón cuya cantidad de movimiento es de  $1.1 \times 10^{-23}$  kg m-s<sup>-1</sup>?
- 43 ¿Cuántos fotones emite en un segundo un foco de luz de sodio ( $\lambda = 5890$  Å) con una potencia de 100 W?
- 44 Una linterna con masa de 200 g y un foco de 10 W de luz monocromática ( $\lambda = 6000$  Å) se coloca en reposo en el espacio y se enciende, emitiendo luz en una misma dirección. ¿Qué velocidad adquiriría después de un año de mantenerse prendida?
- 45 Calcule la energía de un fotón que tiene la misma cantidad de movimiento que un protón con energía cinética de  $1 \times 10^{-18}$  J.
- 46 Un foco de luz de  $\lambda = 6000$  Å de 100 W de potencia, ¿cuántos fotoelectrones liberaría de una superficie de uranio ( $\omega = 2.21$  eV) en una hora?
- 47 Un experimento realizado, bombardeando con diferentes longitudes de onda una superficie de sodio, produjo los siguientes voltajes de frenado:

$\lambda$ (Å)	$\Delta\phi_0$ (volts)
3125	2.128
3650	1.525
4047	1.214
4339	1.025
5451	0.467

Con estos datos, calcule:

- a)  $v_0$ .      b)  $h$ .

- 48 En un experimento de Compton, un fotón de rayos X con frecuencia inicial de  $3 \times 10^{19}$  s<sup>-1</sup> colide con un electrón y es dispersado a 90°. Calcule la frecuencia del fotón después de la colisión.
- 49 Calcule la velocidad de una partícula  $\alpha$  que al incidir sobre un núcleo de plomo ( $Z = 82$ ) con parámetro de impacto de 0.01 Å, se desvía dos grados de su trayectoria.

## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973, parte II.
- Adamson, A., «SI units? A Camel is a Camel», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 634.
- «Response to Comments on SI Units? A Camel is a Camel», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 665.
- Alonso, M., y Finn, E. J., *Fundamental University Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1967, vol. II.
- Ander, P., y Sonnessa, A. J., *Principles of Chemistry. An Introduction to Theoretical Concepts*, Nueva York, The McMillan Company, 1965.
- Azorín, J., «El sistema internacional de unidades y sus aplicaciones en la industria nuclear», *Ciencia y Desarrollo*, 1984, 58, 91.
- Castellan, G. W., *Fisicoquímica*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1974, cap. 19.
- Clark, R. W., «La revolución nuclear», *Ciencia y Desarrollo*, 1979, 29, 125.
- Conacyt, «Tiende a generalizarse el SI de unidades», *Inv. Cient. y Técn.*, 1980, 25, 22.
- Cragg, R. H., «Lord Ernest Rutherford», *Chem. in. Brit.*, 1971, 7, 518.
- Davies, W. G.; Moore, J. W., y Collins, R. W., «SI Stands for Student Improvement», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 681.
- Davies, W. G., y Moore, J. W., «Adopting SI Units in Introductory Chemistry», *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 303.
- Dillard, C. R., y Goldberg, D. E., *Química, reacciones, estructuras y propiedades*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1977, cap. 9.
- Dougal, R. C., «The Presentation of the Planck Radiation Formula», *Phys. Ed.*, 1976, 11, 438.
- Feynman, R. P.; Leighton, R. B., y Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964, vol. II, caps. 1 y 2.
- Garber, E., «Some Reactions to Planck's Law, 1900-1914», *Studies on History and Philosophy of Science*, 1976, 7, 89.
- Gasiorowicz, S., *Quantum Physics*, Nueva York, John Wiley and Sons, 1974, cap. 4.
- Glasstone, S., *Textbook of Physical Chemistry*, Londres, MacMillan and Co., 1969, segunda edición, caps. 1 y 2.
- Heslop, R. B., y Dingley, D., «Letters on SI Units», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 665.
- Husovsky, A. A., «SI in Education», *Anal. Chem.*, 1979, 51, 521a.
- Hylleraas, E. A., *Mathematical and Theoretical Physics*, Nueva York, Wiley Interscience, 1970, parte III, caps. 1 y 3; parte IV, cap. 1.
- Kemp, M. K., *Physical Chemistry. A Step-by-step Approach*, Nueva York, Marcel Dekker Inc., 1979, cap. 1.
- Kern, D. Q., *Process Heat Transfer*, Tokio, McGraw Hill-Kogakusha, 1950, cap. 4.
- Lovett, C. B., *Los creadores de la nueva física*, México, Fondo de Cultura Económica, 1973, caps. 1 a 5.
- McCaughan, J. B. T., «Black-body Radiation», *Phys. Ed.*, 1979, 14, 332.
- McGlashan, M. L., *Physicochemical Quantities and Units*, Londres, Royal Institute of Chemistry, 1971.
- Moore, J. W.; Davis, W. G., y Collins, R. W., *Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978, cap. 1.
- Mora, R.; Pérez, B., y Valverde, C., «El sistema internacional de unidades y las ciencias de la salud», *Ciencia y Desarrollo*, 1981, 39, 113.



- Morrow, B. A.**, «On the Discovery of the Electron», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 584.
- Mortimer, C. E.**, *Chemistry. A Conceptual Approach*, Nueva York, D. Van Nostrand Co., 1979, cuarta edición, cap. 1.
- Morwick, J. J.**, «What is the Electron, really?», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 662.
- Navarrete, M.**, y **Cabrera, L.**, «Biografía de la radiactividad», *Ciencia y Desarrollo*, 1983, 48, 63.
- Nelson, R. A.**, «On Finding a Middle Ground for SI», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 661.
- «Nueva definición del metro», *Rev. Naturaleza*, 1982, 13, 205.
- Ogborn, J.**, «Introducing Quantum Physics», *Phys. Ed.*, 1975, 10, 436.
- Pais, A.**, «Einstein and the Quantum Theory», *Reviews of Modern Physics*, 1979, 21, 863.
- Seybold, P. G.**, «Luminiscence», *J. Chem. Ed.*, 1973, 46, núm. 2, 6.
- Socrates, G.**, «SI Units», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 711.
- Solache, M. J.**, «La radiactividad natural», *Ciencia y Desarrollo*, 1983, 48, 16.
- Stoever, H. J.**, *Applied Heat Transmission*, Nueva York, McGraw Hill, 1941, cap. 2.
- TerHaar, D.**, *The Old Quantum Theory*, Oxford, Pergamon, 1967.
- UNAM, «Nueva definición del metro», *Naturaleza*, 1982, 13, 205.
- Walton, A. J.**, «The Kelvin-Thomson Atom», *Phys. Ed.*, 1977, 12, 370.
- «The Kelvin-Thomson», *Phys. Ed.*, 1977, 12, 326.
- Warren, J. W.**, «Elementary Concepts of Quantum Theory», *Phys. Ed.*, 1975, 10, 444.
- Weidner, R. T.**, y **Sells, R. L.**, *Elementary Modern Physics*, Boston, Allyn and Bacon Inc., 1980, tercera edición, cap. 4.
- *Elementary Classical Physics*, Boston, Allyn and Bacon Inc., 1965, caps. 25, 26, 28 y 32.
- Whitaker, M. A. B.**, «History and Quasi-history in Physics Education», *Phys. Ed.*, 1979, 14, 108.
- Wright, P. G.**, «An Apologia for Accepting at least an Approximation to SI», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 663.

# 3

## Espectros atómicos, modelo de Bohr y vieja teoría cuántica

*A fin de alcanzar la Verdad, es necesario, alguna vez en la vida, poner todo en duda —hasta donde sea posible.*

R. DESCARTES

NIELS BOHR y MAX PLANCK. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de The Royal Danish Ministry for Foreign Affairs, Press Dept.)



### 3.0 INTRODUCCION

En este capítulo presentamos un análisis de la manera en que fue redondeándose el conocimiento de la estructura atómica debido al reforzamiento mutuo entre teoría y experimento.

La emisión y absorción de luz por los átomos, así como su comportamiento químico periódico, fueron evidencias experimentales que permitieron renovar, justificar y ampliar el modelo cuántico. De igual forma, éste permitió comprender el comportamiento de los sistemas atómicos y plantear mejor los experimentos.

La ciencia moderna es teoría más experimentación planeada, y eso es precisamente lo que puede apreciarse durante el desarrollo de este capítulo y los que le suceden.

Aquí analizamos el papel jugado por la espectroscopia (Sec. 3.1 y otras subsecciones posteriores), el fracaso del modelo clásico del átomo (Sec. 3.2) y cómo el modelo cuántico de Bohr resolvió el problema para el átomo de hidrógeno, pero falló en el intento para átomos multielectrónicos (Sec. 3.3). Continúa el estudio con las adiciones de Sommerfeld al modelo de Bohr (Sec. 3.4) y algunas de las consecuencias trascendentes de este modelo, tanto en el diseño de nuevos experimentos que mostrasen la cuantización, la interpretación de hechos espectroscópicos y la producción de rayos X, lo que condujo a la clasificación correcta de los elementos de acuerdo con su número atómico (Sec. 3.5).

### 3.1 ESPECTRO DE LOS ELEMENTOS

En el capítulo anterior (Sec. 2.5.2) describimos el espectro electromagnético como el conjunto de ondas de todas las frecuencias en las que se presenta la radiación electromagnética. Posteriormente, en las secciones 2.6 y 2.7, observamos que un cuerpo sólido caliente puede emitir y absorber todo tipo de radiación; es decir, tiene espectros de emisión y de absorción continuos. La interacción entre materia y radiación en un gas (a condiciones ordinarias) no sigue este mismo patrón de comportamiento, como se verá en esta sección.

La ciencia que se encarga del estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias, se conoce con el nombre de *espectroscopia*. Su importancia para el químico es actualmente indiscutible, pues se ha convertido en una herramienta insustituible para la identificación y caracterización de compuestos.

En esta sección y en las dos subsiguientes analizaremos el papel que desempeñó la espectroscopia en el desarrollo del primer modelo atómico cuántico: el de Niels Bohr.

### 3.1.1 Espectro de emisión

Desde hace mucho tiempo se conoce que los gases emiten luz cuando son excitados.

Algunos de los mecanismos para lograrlo son:

- a) Calentando el gas a alta temperatura.
- b) Colocando en la llama los vapores de una sustancia.
- c) Produciendo una descarga eléctrica en el interior del gas.
- d) Provocando la circulación de corriente eléctrica en un gas a baja presión.

La radiación emitida por los gases puede separarse en sus diferentes longitudes de onda por medio de un prisma, como lo muestra la figura 3.1. En un principio, se realizaron observaciones visuales y posteriormente se emplearon pantallas fluorescentes o placas fotográficas para analizar la naturaleza de la luz producida por emisión.

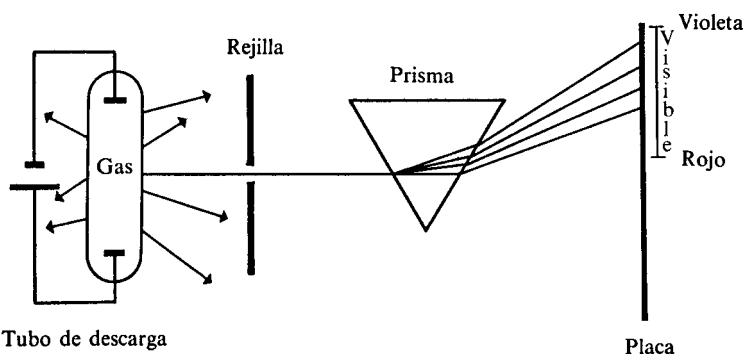
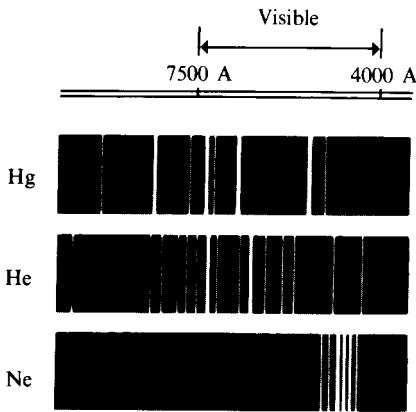


Figura 3.1 Diagrama de un espectrómetro de prisma.

Ejemplos familiares de emisión lo son las lámparas de neón o mercurio. En la naturaleza, las auroras boreales y australes son producto de la emisión (en la alta y enrarecida atmósfera) debida supuestamente al flujo de partículas cargadas provenientes del Sol.

En 1752, el físico escocés Thomas Melvill, al usar la excitación por llama, encontró que los espectros de los gases no presentaban todos los colores del visible (arco iris), como sucede en sólidos o líquidos, sino sólo parte de ellos, separados por intervalos ausentes de color.

Melvill también reconoció que cada sustancia mostraba diferentes señales brillantes. Por ejemplo, la sal común presenta una coloración amarilla característica cuando se le calienta a la llama. Actualmente se sabe que el vapor de



**Figura 3.2** Parte del espectro de emisión del mercurio, del helio y del neón.

sodio sólo presenta dos líneas prominentes en la porción visible del espectro, con longitudes de onda<sup>1</sup>:

$$\text{Na: } \begin{aligned} \lambda_1 &= 5889.95 \text{ \AA} \\ \lambda_2 &= 5895.92 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Otros elementos presentan un espectro de emisión más complejo, como se muestra en la figura 3.2. Por ejemplo, la radiación emitida por vapores de hierro está compuesta por más de 6000 líneas brillantes en la región visible.

**PROBLEMA 3.1** Investigue experimentalmente cuál es la coloración predominante cuando se exponen a la llama sales de los siguientes metales: sodio, potasio, calcio, estroncio, bario, cobre, hierro, cobalto y níquel.

Como vemos, aun elementos que presentan comportamientos químicos similares, como He y Ne, tienen un espectro de emisión radicalmente diferente. *Cada gas puede identificarse a partir de su espectro de líneas*, y ello puede hacerse con tanta precisión como la identificación de personas por sus huellas digitales.

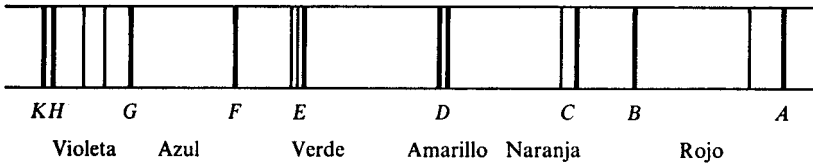
En 1860 y 1861 los trabajos de Kirchhoff y del químico Robert Bunsen, considerados como los creadores del espectroscopio, condujeron al descubrimiento de dos nuevos elementos: rubidio y cesio. Ello ocurrió al analizar el espectro de emisión del vapor de cierta agua mineral, cuando encontraron líneas no atribuibles a ningún otro elemento conocido.

El análisis espectroscópico de meteoritos reveló, en esa época, que estaban constituidos por elementos también existentes en la Tierra.

<sup>1</sup> Antes de tenerse un alto poder de resolución en los aparatos, sólo se identificaba una línea alrededor de los 5890 Å.

**3.1.2 Espectro de absorción**

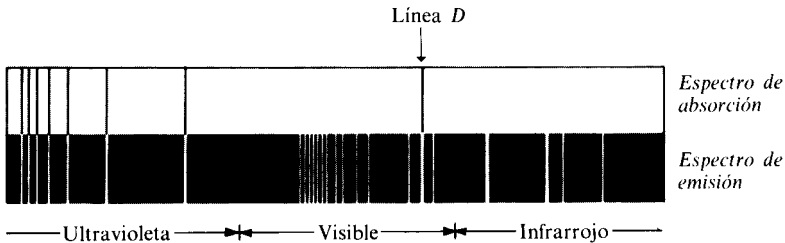
Desde los experimentos realizados por Isaac Newton (1642-1727) en 1666, al pasar la luz del Sol a través de un prisma, se pensaba que ésta consistía en un espectro continuo. En 1802, William Hyde Wollaston (1766-1828) halló siete líneas oscuras espaciadas irregularmente. Doce años más tarde, en 1814, Joseph von Fraunhofer (1787-1826) amplió esos experimentos con mejor instrumental, encontrando varios cientos de líneas oscuras. Algunas de las más importantes se muestran en la figura 3.3, a la que dio los nombres *A, B, C, etc.*



**Figura 3.3** Líneas oscuras de Fraunhofer en la parte visible del espectro solar. Actualmente se conocen más de 15 000 líneas oscuras, parte de las cuales corresponden al visible.

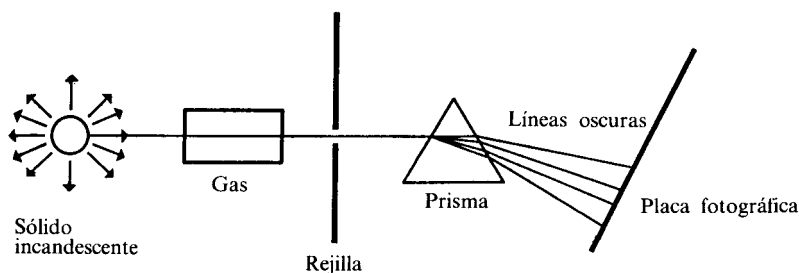
El análisis de la luz emitida por las estrellas muestra también líneas oscuras similares, muchas de las cuales corresponden casi exactamente a las del Sol, aunque la longitud de onda se mueve ligeramente hacia la región roja del espectro<sup>2</sup>.

Pronto se supo que las líneas *D* correspondían, precisamente, a la pareja de líneas brillantes del espectro de emisión del sodio de la ecuación (3-1). Fue Kirchhoff nuevamente quien contribuyó al esclarecimiento de la aparición de las líneas oscuras. En aquel tiempo se creía que la luz emitida por los sólidos incandescentes consistía en un espectro totalmente continuo. Kirchhoff interpuso vapor de sodio (a menor temperatura que la del sólido que producía la luz) y aparecieron, después del paso de la radiación por el prisma, las dos líneas *D* del espectro solar. En la figura 3.4 se muestra cómo coinciden otras líneas de los espectros de absorción y emisión del sodio.



**Figura 3.4** Comparación de los espectros de emisión y absorción del sodio.

<sup>2</sup> Este *corrimiento hacia el rojo* se debe a que las estrellas se alejan de la Tierra, confirmando que el universo se encuentra en un periodo de expansión. En 1842, Christian Johann Doppler predijo este cambio de longitudes de onda cuando la fuente de luz y el observador se encuentran en movimiento relativo.



**Figura 3.5** Espectrómetro para obtener el espectro de absorción de un gas.

La repetición del experimento con otros gases, colocados en el espectrómetro, como se indica en la figura 3.5, muestra las líneas de absorción características del mismo.

**La conclusión de Kirchhoff fue que los gases absorbían luz de longitudes de onda idénticas a algunas de las que emitían después de ser excitados. Propuso entonces que las líneas de Fraunhofer se debían a la existencia de sodio y otros gases en la atmósfera de las estrellas.**

Estos elementos absorbían ciertas frecuencias de la luz continua emitida por la estrella. Los espectros estelares dan, por tanto, la clave para obtener la composición química de las estrellas. A la fecha se sabe de esta forma la presencia de más de 60 elementos en la atmósfera solar. Por cierto, la existencia del helio (del griego *helios* = sol) se predijo porque algunas líneas oscuras del Sol no correspondían a ningún elemento conocido<sup>3</sup>. La espectroscopia es, como se ve, una herramienta tan potente que pudo encontrarse un elemento nuevo a ¡149 millones de kilómetros de distancia! Como este ejemplo, mucho de lo que sabemos del universo ha provenido del análisis espectroscópico de la radiación electromagnética que nos llega a la Tierra.

**PROBLEMA 3.2** Idee un experimento para conocer la composición de los gases de la atmósfera de Venus o la ausencia de atmósfera en la Luna.

### 3.1.3 La fórmula de Balmer

Hacia 1880 se había realizado una gran cantidad de mediciones de longitudes de onda e intensidades de la luz emitida y absorbida por multitud de gases. Sin embargo, no se había progresado en absoluto en la sistematización de toda esta avalancha de datos y mucho menos en la explicación de por qué los gases absorben o emiten en esa forma discontinua. Este periodo se caracterizó por la búsqueda obsesiva de relaciones numéricas entre las líneas espectroscópicas.

<sup>3</sup> El 18 de agosto de 1868, seis observadores, entre ellos Frankland (véase Sec. 1.1.4), descubrieron durante un eclipse solar la presencia de una línea amarilla desconocida. Frankland y Lockyer designaron como helio al nuevo elemento que la producía.

Al fin alguien tuvo éxito en 1885. El profesor de escuela Johann Jakob Balmer (1825-1898) había hallado una relación empírica para las longitudes de onda de las cuatro líneas brillantes del espectro visible de emisión del hidrógeno medidas por el espectroscopista Anders Jonas Ångström<sup>4</sup> (1814-1874).

La relación de Balmer es

$$\lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \tag{3-2}$$

con  $b = 3645.6 \text{ \AA}$ . Para  $n = 3, 4, 5$  y  $6$ , los resultados eran casi idénticos a los de Ångström.

PROBLEMA 3.3 Las líneas de emisión medidas por Ångström fueron:

Nombre de la línea	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>
Longitud de onda (Å)	6562.10	4860.74	4340.1	4102.2
Color	Rojo	Verde	Azul	Violeta

Calcule las previstas por la relación de Balmer, así como el porcentaje de error ( $|\lambda - \lambda_{\text{exp}}|/\lambda_{\text{exp}} \cdot 100$ ).

Respuesta

	Balmer	Porcentaje de error
H <sub>α</sub>	6562.08	0.0003
H <sub>β</sub>	4860.8	0.0012
H <sub>γ</sub>	4340	0.0023
H <sub>δ</sub>	4101.3	0.0024

En poco tiempo se ratificó que otras nueve líneas del hidrógeno encontradas en espectros estelares coincidían, con la misma precisión, con las previstas por (3-2) usando  $n \geq 7$ .

El mismo Balmer propuso que otras series de líneas de emisión se encontrarían sustituyendo el 2 del denominador de (3-2) por otros números enteros, pero, como veremos, se equivocó.

### 3.1.4 Otras series del hidrógeno

Johannes Robert Rydberg (1854-1919), en 1890, encontró dos generalizaciones fundamentales en los espectros de otros elementos. Dado que en su trabajo empleó números de onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{3-3}$$

<sup>4</sup> En honor de este científico se emplea la unidad de longitud  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . El pequeño círculo encima de la A se debe a la existencia de tal vocal en el alfabeto sueco (å), equivalente a la «o» del castellano.



y no longitudes de onda, vale la pena obtener en función de esta variable la fórmula de Balmer (3-2):

$$\bar{\nu} = \frac{4}{b} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \tag{3-4}$$

Rydberg encontró que la constante  $4/b$  aparecía también en expresiones aritméticas similares para otros elementos y halló ciertas relaciones entre las líneas correspondientes a diferentes series. En su honor, a  $4/b$  se le conoce como la constante de Rydberg,  $R_H$ :

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \tag{3-5}$$

El valor más reciente para  $R_H$  es

$$R_H = 109\,677.581 \text{ cm}^{-1} \tag{3-6}$$

Sobre la ecuación (3-5) sí resulta correcto aplicar la especulación de Balmer, reemplazando  $2^2$  por otro entero al cuadrado. Es decir, la expresión

$$\boxed{\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} \quad \text{con } n_1 > n_2 \tag{3-7}$$

resulta reproducir todas las líneas de emisión del hidrógeno. Los científicos que verificaron lo anterior se han incluido en la tabla 3.1.

NOMBRE DE LA SERIE	FECHA DE DESCUBRIMIENTO	VALORES DE $n_1$ Y $n_2$	REGION DEL ESPECTRO
Lyman	1906-1914	$n_2 = 1, n_1 = 2, 3, 4$	Ultravioleta
Balmer	1885	$n_2 = 2, n_1 = 3, 4, 5$	Ultravioleta-visible
Paschen	1908	$n_2 = 3, n_1 = 4, 5, 6$	Infrarrojo cercano
Brackett	1922	$n_2 = 4, n_1 = 5, 6, 7$	Infrarrojo intermedio
Pfund	1924	$n_2 = 5, n_1 = 6, 7, 8$	Infrarrojo lejano

**Tabla 3.1** Líneas de emisión del hidrógeno

**PROBLEMA 3.4** Calcule la longitud de onda de las primeras dos líneas y el límite ( $n_1 \rightarrow \infty$ ) de cada una de las cinco series del hidrógeno incluidas en la tabla 3.1.

*Respuesta* (En Å)

Lyman:	1215.68,	1025.73, ...,	911.76
Balmer:	6564.70,	4862.74, ...,	3647.05
Paschen:	18 756.3,	12 821.7, ...,	8205.59
Brackett:	40 522.8,	26 258.8, ...,	14 588.2
Pfund:	74 598.8,	46 537.9, ...,	22 794.1

Antes de que se verificara la existencia de otras series para el hidrógeno (exceptuando la de Balmer), en 1896, un astrónomo, Edward Charles Pickering (1846-1919), obtuvo otra relación empírica para las líneas de absorción de la estrella  $\xi$ -pupis:

$$\bar{\nu} = 4R_H \left[ \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right] = R_H \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right] \text{ con } n = 5, 6, 7, \dots \quad (3-8)$$

La semejanza de esta fórmula con la de Balmer (3.5) hizo pensar en la existencia de alguna «modificación celestial» del hidrógeno. Hubo que esperar hasta 1913 para encontrar la respuesta (esas líneas indican la presencia de  $\text{He}^+$  en las estrellas), pues hacía falta el desarrollo de dos esquemas conceptuales: el entendimiento de la naturaleza de la luz, proporcionado por Planck (1900) y Einstein (1905), y un modelo atómico acorde con la cuantización, pues ¿de qué otra manera podrían aparecer los números enteros en la fórmula de Rydberg (3-7)?

Por lo pronto, en la siguiente sección se evidencia el fracaso de la teoría clásica para obtener un modelo atómico que satisficiera los resultados descritos aquí.

### 3.2 EL MODELO ATOMICO PLANETARIO

El descubrimiento de Rutherford del núcleo atómico, a partir de los experimentos de Geiger y Marsden, puede emplearse como base de un modelo clásico del átomo el cual, como se indicó en la sección 2.10.3, sería inestable. En esta sección discutiremos dicha inestabilidad con base en resultados cuantitativos.

La fuerza de atracción entre núcleo y electrón en el más simple de los átomos, aquél con un solo electrón, sería la de Coulomb. La situación es similar a la que existe en nuestro sistema solar: el Sol, con una masa mucho mayor a la de los planetas, los atrae con una fuerza proporcional a  $1/r^2$ . De aquí el nombre de «modelo planetario».

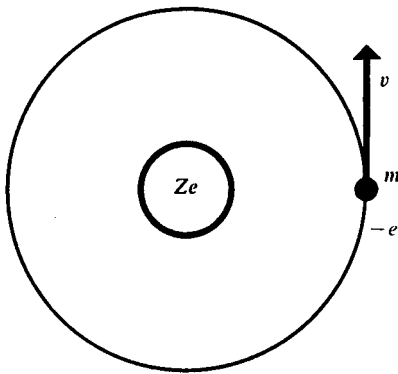
Supongamos que el electrón tiene una masa  $m$ , despreciable respecto a la del núcleo<sup>5</sup>, cuya carga es  $Ze$ . En ese caso, el núcleo permanece en reposo y el electrón gira alrededor de él en una órbita<sup>6</sup> de radio  $r$  con velocidad  $v$  (véase Fig. 3.6).

La energía total en este caso estaría compuesta por la cinética del electrón:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2, \quad (3-9)$$

<sup>5</sup> Posteriormente se corregirá esta aproximación en la sección 3.4, pues  $M = 1836.1m$ , y, en realidad, tanto el protón como el electrón girarían alrededor del centro de masa del sistema.

<sup>6</sup> Aunque sería factible que el electrón describiera elipses en su movimiento (como los planetas), hemos simplificado este análisis en órbitas circulares.



**Figura 3.6** Movimiento planetario de un electrón alrededor de un núcleo masivo.

más la energía potencial eléctrica, que se obtuvo en el ejemplo 9 del capítulo 2 (Sec. 2.3.3) como

$$V = \kappa \frac{qq'}{r} \tag{3-10}$$

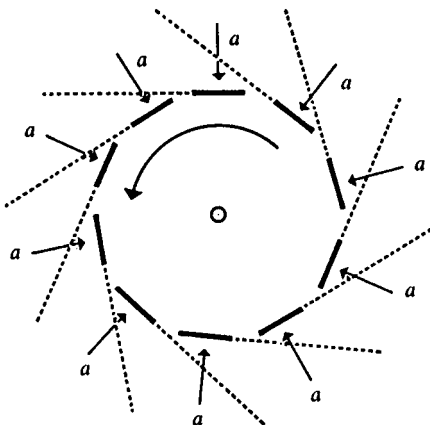
Reemplazando en (3-10)  $q = Ze$  y  $q' = -e$ ,

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \tag{3-11}$$

La energía total es entonces

$$E = E_c + V = \frac{1}{2}mv^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \tag{3-12}$$

El electrón gira alrededor del núcleo, ya que existe una aceleración (producto de la fuerza coulombiana) que lo hace cambiar continuamente de trayectoria (Fig. 3.7).



**Figura 3.7** Las líneas de puntos representarían el movimiento del electrón en ausencia de fuerzas (rectilíneo). Como en cada punto de su trayectoria se ejerce una fuerza central sobre él, se mueve en un círculo.

De acuerdo con la segunda ley de Newton, la fuerza eléctrica sería igual a

$$F_e = ma \quad (3-13)$$

donde  $a$  es la aceleración centrípeta:

$$a = \frac{v^2}{r} \quad (3-14)$$

Sustituyendo la ley de Coulomb (2-1) en el lado izquierdo de (3-13), y (3-14) en su lado derecho, tenemos

$$\left| -\kappa \frac{Ze^2}{r^2} \right| = \frac{mv^2}{r} \quad (3-15)$$

Simplificando  $r$ , obtenemos

$$\frac{\kappa Ze^2}{r} = mv^2 \quad (3-16)$$

Comparando esta expresión con aquellas para las energías cinética (3-9) y potencial (3-11), es claro que

$$-V = 2E_c \quad (3-17)$$

Esta relación es conocida como *teorema virial* y es satisfecha por cualquier sistema donde la fuerza involucrada en las interacciones sea proporcional a  $1/r^2$ , como en nuestro caso.

La existencia de esta conexión entre  $V$  y  $E_c$  permite escribir la energía total en función de alguna de ellas. Es decir, de (3-17) y (3-12) podemos escribir, ya sea

$$E = -E_c = -\frac{1}{2}mv^2 \quad (3-18)$$

o bien

$$E = \frac{V}{2} = -\frac{\kappa Ze^2}{2r} \quad (3-19)$$

### Ejemplo 3.1

- Calcule la energía total, en aJ, para un átomo de hidrógeno si  $r = 1 \text{ \AA}$ .
- ¿Cuál sería la velocidad del electrón? Repita el problema para  $r = 2 \text{ \AA}$ .

*Solución*  $r = 1 \text{ \AA}$ .

- Empleando la ecuación (3-19),

$$E = -\frac{(8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)(1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2(1 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$E = -1.1537 \times 10^{-18} \text{ J} = -1.1537 \text{ aJ}$$

b) De (3-18),

$$v = \left( -\frac{2E}{m} \right)^{1/2}$$

$$v = \left( -\frac{2(-1.1537 \times 10^{-18} \text{ J})}{9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right)^{1/2} = 1.592 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Para  $r = 2 \text{ \AA}$  los resultados son:

$$E = -0.5769 \text{ aJ} \quad ; \quad v = 1.126 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Es claro que al crecer  $r$ , el electrón va más lento y su energía crece (es menos negativa), pues se acerca al cero.

Como vemos, la energía de nuestro modelo atómico es un número negativo. De (3-19), conforme  $r$  aumenta,  $E$  se aproxima a cero y, por (3-18),  $v$  disminuye también hacia cero. Por ello, los periodos de revolución de los planetas crecen al alejarse del Sol.

Preguntémonos ahora cuál es la frecuencia a la que gira el electrón, es decir, el número de ciclos que orbita por unidad de tiempo. Si  $\omega$  es su velocidad angular (radianes/segundo), como en un ciclo tenemos  $2\pi$  rad, la frecuencia  $f$  es

$$f = \frac{\text{rad/s}}{\text{rad/ciclo}} = \frac{\omega}{2\pi} \text{ (ciclos/s)} \quad (3-20)$$

Por otra parte, la velocidad angular  $\omega$  está relacionada con  $v$  de acuerdo con

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (3-21)$$

Una expresión para  $v/r$  puede obtenerse de (3-16) al dividirla entre  $r^2$ :

$$m \frac{v^2}{r^2} = \frac{\kappa Z e^2}{r^3}$$

Transportando  $m$  al lado derecho y extrayendo raíz cuadrada tenemos, de acuerdo con (3-21):

$$\omega = v/r = \left( \frac{\kappa Z e^2}{m r^3} \right)^{1/2} \quad (3-22)$$

Finalmente, sustituyendo (3-22) en (3-20), obtenemos una relación entre la frecuencia orbital,  $f$ , y el radio de la órbita,  $r$ :

$$f = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\kappa Z e^2}{m r^3} \right)^{1/2} \quad (3-23)$$

**Ejemplo 3.2** Calcule la frecuencia orbital de un electrón para  $r = 1 \text{ \AA}$  y  $r = 2 \text{ \AA}$ . De esta respuesta y la del ejemplo 3.1, indique qué sucede con  $r$ ,  $v$  y  $f$  si  $E$  decrece o si crece.

Solución Sustituyendo valores en (3-15):

a)  $r = 1 \text{ \AA}$ :

$$f = \frac{1}{2(3.1416)} \left( \frac{(8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)(1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg})(1 \times 10^{-10} \text{ m})^3} \right)^{1/2}$$

$$f = 2.533 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

b) Para  $r = 2 \text{ \AA}$ , obtenemos

$$f = 8.956 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Con estos resultados y aquéllos del ejemplo anterior alcanzamos la tabulación siguiente:

$E$ (aJ)	$r$ (Å)	$v$ (m/s) $\times 10^{-6}$	$f$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-14}$
-0.5769	2	1.126	8.956
-1.1537	1	1.592	25.33

De aquí que si  $E$  decrece (el átomo pierde energía),  $r$  también decrece (se acerca al núcleo),  $v$  y  $f$  crecen (gira más rápido). Por el contrario, si el átomo gana energía, el electrón se aleja del núcleo y orbita más lentamente.

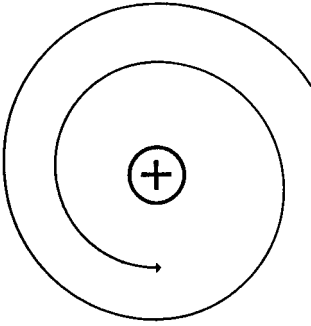
PROBLEMA 3.5 De los resultados del ejemplo anterior, es claro que debe existir una relación entre la energía del átomo y la frecuencia orbital del electrón. Despeje  $r$  de la ecuación (3-19) y sustitúyala en (3-23) para llegar a

$$f = \frac{2^{1/2}(-E)^{3/2}}{\pi\kappa Ze^2 m^{1/2}} \tag{3-24}$$

La falla en este modelo planetario del átomo (que fue ya apuntada al final de la sección 2.10.3) se encuentra en el hecho, previsto por la electrodinámica clásica, de que una carga acelerada emite radiación electromagnética cuya frecuencia  $\nu$  coincide con la del movimiento oscilante de la carga ( $f$ ). En nuestro caso, el electrón irradiaría con una frecuencia igual a la de su movimiento orbital, dada por las ecuaciones (3-23) ó (3-24). Del ejemplo 3.2, para  $r = 1 \text{ \AA}$ ,  $f$  resultó  $2.533 \times 10^{15} \text{ Hz}$ , por lo que  $\nu$  correspondería al ultravioleta.

Como resultado de la emisión de radiación ultravioleta, la energía del electrón se reduciría, lo que lo haría girar más cerca del núcleo y a mayor velocidad (véase Ejemplo 3.2). Así, el átomo seguiría irradiando continuamente. Al acercarse cada vez más al núcleo, su energía decrecería cada vez más y, según (3-24), la radiación sería de mayor frecuencia, acercándose paulatinamente a la región de rayos X del espectro electromagnético.

De acuerdo con lo anterior, la trayectoria del electrón sería una espiral como la de la figura 3.8 y disiparía cada vez más energía radiante en una forma continua. *El fracaso de este modelo es evidente, pues en la realidad ni los átomos son inestables ni tienen un espectro continuo*, como se discutió en la sección anterior.



**Figura 3.8** El modelo planetario clásico predice que el átomo es inestable.

En los años que van de 1911 a 1913 existió gran incertidumbre acerca de la estructura atómica. Se había descartado el modelo de Kelvin-Thomson (el cual predecía estabilidad para los átomos) por otro que estaba de acuerdo con los experimentos de dispersión de partículas  $\alpha$ , pero que, además de ser inestable, no concordaba con la espectroscopia atómica experimental.

### 3.3 EL MODELO ATOMICO DE BOHR

En 1913, Niels Bohr desarrolló un modelo atómico abandonando las consideraciones de la electrodinámica clásica y tomando en cuenta la cuantización de la energía en la interacción radiación-materia, introducida por Max Planck en 1900.



**NIELS BOHR** (1885-1962). Galardonado con el premio Nobel de física en 1922. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de The Royal Danish Ministry for Foreign Affairs, Press Dept.)

En la sección 3.3.1 hemos seguido la primera parte del artículo original de Bohr. Posteriormente, en la 3.3.2 se presenta el modelo siguiendo el procedimiento usual de introducir postulados, incluido el de la cuantización del momento angular y considerando que la masa del electrón no es infinitamente menor a la del núcleo. Con ello pretendemos presentar al lector dos formas de alcanzar el modelo atómico de Bohr para el hidrógeno. Tal vez la primera resulte más simple para quien ha seguido el desarrollo del texto hasta este punto, aunque hay que reconocer que el segundo enfoque está mucho más generalizado y resalta más claramente la condición de cuantización involucrada.

### 3.3.1 El tratamiento de Bohr

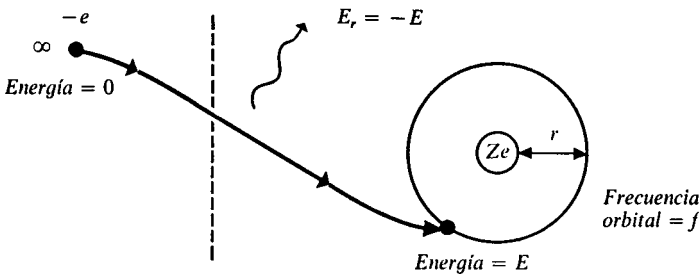
Niels Bohr no desechó totalmente el modelo planetario del átomo, sino que incluyó en él restricciones adicionales. Para empezar, consideró no aplicable el resultado clásico de que una carga acelerada emite radiación continuamente.

Según la ley de radiación de Planck, la absorción y emisión de energía (por los osciladores de un cuerpo negro) tiene lugar en forma cuantizada. *Bohr usó esta misma idea, pero aplicada al átomo. Es decir, indicó que el proceso de absorber o emitir radiación por un átomo sólo puede realizarse discontinuamente.* La cantidad de energía radiada,  $E_r$  (de frecuencia  $\nu$ ), en una emisión fundamental debe ser igual a  $nh\nu$ , siendo  $n$  un entero y  $h$  la constante de Planck:

$$E_r = nh\nu \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-25}$$

En segundo término, cuando el átomo no absorbiera ni emitiera radiación, se encontraría en un *estado estacionario*, con una energía  $E$  constante.

Bohr consideró un proceso en el que inicialmente núcleo y electrón se encontraban infinitamente separados y en reposo, hasta alcanzar, finalmente, un estado estacionario de energía  $E$  (Fig. 3.9).



**Figura 3.9** Al enlazarse un electrón desde el infinito hasta un estado estacionario, Bohr sugirió que se emitía una radiación homogénea cuya frecuencia  $\nu$  era igual a la mitad de la frecuencia orbital final del electrón  $f$ .



En este proceso la energía del átomo disminuiría desde  $E_i = 0$  hasta  $E$  (valor negativo), y como consecuencia, por un simple balance, se irradiaría luz con energía:

$$\begin{aligned} E_r &= -(E - E_i) \\ E_r &= -E \end{aligned} \quad (3-26)$$

**La siguiente suposición de Bohr fue que dicha energía radiante consistiría de una sola frecuencia  $\nu$ , que sería exactamente la mitad de la frecuencia a la que orbitaría el electrón en el estado final.**

Según la electrodinámica clásica, la emisión de radiación sería continua y con una frecuencia  $\nu$  idéntica a la del electrón. De la fórmula (3-23) vemos que  $f$  depende de la distancia al núcleo,  $r$ , así que al inicio del proceso, como  $r \rightarrow \infty$ , la frecuencia de emisión sería cero y al final sería  $f$ . Bohr abandonó estas consideraciones y supuso la emisión de radiación con una sola frecuencia, promedio tomado de los valores clásicos inicial y final, o sea,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{f_i + f_f}{2} = \frac{0 + f}{2} \\ \nu &= \frac{f}{2} \end{aligned} \quad (3-27)$$

Sustituyendo (3-27) en (3-25), la energía radiada sería

$$E_r = \frac{nhf}{2} \quad (3-28)$$

Empleando el balance energético (3-26):

$$E = -\frac{nhf}{2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-29)$$

Y tomando en cuenta que la frecuencia  $f$  del electrón en su órbita es una función de  $E$ , expresada por (3-24), tenemos

$$E = -\left(\frac{nh}{2}\right) \left[ \frac{2^{1/2}(-E)^{3/2}}{\pi\kappa Z e^2 m^{1/2}} \right]$$

Elevando al cuadrado ambos miembros,

$$E^2 = \frac{n^2 h^2 (-E)^3}{2\pi^2 \kappa^2 Z^2 e^4 m}$$

de donde  $E$  puede despejarse como

$$E = \frac{-2\pi^2 \kappa^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-30)$$

Vemos que la energía del átomo no puede tomar cualquier valor, dado que  $n$  es un entero. Es decir, no es posible cualquier estado estacionario para el átomo, sino sólo aquéllos con una energía total según (3-30).

**Ejemplo 3.3** Reemplace todas las variables conocidas en la ecuación (3-30) para hallar la energía total en función de  $n$  y  $Z$ .

$$E_n = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 \frac{2(3.1416)^2(8.98755 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2)^2(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^4(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})}{(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}$$

$$E_n = -2.18 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ aJ}$$

Para  $Z = 1$ , dando algunos valores a  $n$ :

$n$	1	2	3	4	5
$E_n$ (aJ)	-2.18	-0.545	-0.242	-0.136	-0.087

**PROBLEMA 3.6** Demuestre que

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -2.18/n^2 \text{ aJ} \tag{3-31}$$

Dado que la energía del átomo está cuantizada, sólo son posibles como *órbitas estacionarias* aquéllas cuyos valores de  $r$ ,  $v$  y  $f$  sean congruentes con la energía de la ecuación (3-10). Lo anterior puede verificarse resolviendo los siguientes problemas.

**PROBLEMA 3.7**

- a) A partir de la ecuación (3-19) que conecta a la energía total  $E$  con el radio  $r$  de la órbita, emplee (3-30) para demostrar que los posibles valores de  $r$  en el modelo de Bohr son

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \kappa Z e^2 m} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-32}$$

- b) Sustituya valores en esta ecuación para encontrar el valor de  $r$  en función de  $Z$  y  $n$ .

*Respuesta*

$$r_n = 52.92 \frac{n^2}{Z} \text{ pm} \tag{3-33}$$

**PROBLEMA 3.8**

- a) Emplee las relaciones (3-18) y (3-30) para demostrar que la velocidad en cada órbita estacionaria viene dada por

$$v_n = \frac{2\pi \kappa Z e^2}{nh} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-34}$$

b) Sustituya los datos conocidos en esta expresión para obtener la velocidad orbital en función de  $Z$  y  $n$ .

*Respuesta*

$$v_n = 2.188 \times 10^6 \left(\frac{Z}{n}\right) \text{ m/s} \quad (3-35)$$

**PROBLEMA 3.9** La cantidad de movimiento angular  $L$  del electrón en una órbita circular es un vector cuya magnitud es

$$L = mvr \quad (3-36)$$

Sustituya (3-32) y (3-34) para encontrar cuáles son los posibles valores de  $L$  en el átomo de Bohr.

*Respuesta* La cantidad de movimiento angular adquiere una forma muy simple:

$$L_n = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-37)$$

**PROBLEMA 3.10**

a) Reemplazando, ya sea (3-30) en (3-24) o bien (3-32) en (3-23), compruebe que la frecuencia orbital del electrón en sus órbitas estacionarias viene dada por

$$f_n = \frac{m(2\pi\kappa Ze^2)^2}{n^3 h^3} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-38)$$

b) Reemplace los datos en esta ecuación para encontrar  $f$  como función de  $Z$  y  $n$ .

*Respuesta*

$$f_n = 6.58 \times 10^{15} \frac{Z^2}{n^3} \text{ s}^{-1} \quad (3-39)$$

De las expresiones (3-31), (3-33), (3-35), (3-37) y (3-39) hemos obtenido los valores de la tabla 3.2 para las primeras cinco órbitas estacionarias en el átomo de hidrógeno ( $Z = 1$ ).

$n$	1	2	3	4	5
$r_n = 52.92n^2$ (pm)	52.9	211.6	476.2	846.7	1323
$E_n = -2.1797/n^2$ (aJ)	-2.18	-0.55	-0.2422	-0.1362	-0.0872
$v_n = 2.1876/n$ (Mm/s)	2.18	1.09	0.72	0.54	0.43
$L_n \times 10^{34} = 1.0545n$ (J-s)	1.0545	2.109	3.1635	4.218	5.2725
$f_n \times 10^{-12} = 6579.6/n^3$ (s <sup>-1</sup> )	6580.	822.5	243.7	102.8	52.64

**Tabla 3.2** Valores de energía total, radios, velocidades, momento angular y frecuencia orbital del electrón para las cinco primeras órbitas del hidrógeno.

El valor de  $r$  para la primera órbita del hidrógeno se conoce como  $a_0$ , o *radio de Bohr*,

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{h^2}{4\pi^2 \kappa e^2 m} = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m} \\ a_0 &= 52.92 \text{ pm} = 0.5292 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3-40)$$

**PROBLEMA 3.11** Para un electrón que orbita alrededor de un núcleo de flúor (ion  $F^{8+}$ ), ¿es posible que el radio de giro sea precisamente  $a_0$ ?

*Respuesta* Sí, para  $n = 3$ .

**PROBLEMA 3.12** ¿En cuáles iones hidrogenoides (en su estado basal) el electrón da más de un trillón ( $10^{18}$ ) de vueltas por segundo?

*Respuesta* Para  $Z \geq 13$ , es decir, del  $Al^{12+}$  en adelante.

**PROBLEMA 3.13** La teoría de Bohr no es relativista, por ello es factible rebasar la velocidad de la luz en su fórmula para la velocidad.

- Usando (3-35), indique cuál es la carga nuclear para la cual la velocidad electrónica es mayor a  $c$ .
- Calcule el cociente  $v/c$  para el electrón del ion  $U^{91+}$ .

*Respuesta* a)  $Z = 138$ ; b)  $v/c = 0.671$ .

La expresión para la energía total (3-30) puede expresarse como función de  $a_0$ , pues  $E$  acepta ser escrita como

$$E_n = - \left( \frac{4\pi^2 \kappa e^2 m}{h^2} \right) \left( \frac{\kappa Z^2 e^2}{2n^2} \right)$$

y reconocemos en el primer factor a la inversa de  $a_0$ , es decir,

$$E_n = - \frac{\kappa Z^2 e^2}{2a_0} \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (3-41)$$

Este resultado es importante, debido a que puede ser memorizado: la energía total para cada estado estacionario en el átomo de hidrógeno es, exactamente, la mitad (teorema virial) de la energía potencial eléctrica entre núcleo y electrón. Resulta simple observar que (3-41) es un producto de cargas ( $Ze$  y  $-e$ ) entre la distancia entre ellas ( $r_n = n^2 a_0$ ) multiplicada por un factor de 2.

El siguiente paso dado por Bohr fue el considerar la cantidad de energía radiada,  $E_r$ , cuando el átomo pasara de un estado estacionario con energía  $E_{n_1}$  a otro con  $E_{n_2}$ . Por medio de (3-30) es claro que

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 \kappa^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

y como la energía que el átomo pierde en el proceso es la que se emite como radiación, tenemos que

$$E_r = -\Delta E$$

o sea, que

$$E_{n_1} - E_{n_2} = E_r = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (3-42)$$

Al igual que en el desarrollo precedente, Bohr sugirió que la radiación emitida fuera monocromática (de una sola frecuencia  $\nu$  y con energía  $h\nu$ ),

$$E_r = h\nu = hc\bar{\nu}$$

Igualando esta última expresión con la (3-42),

$$hc\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

y despejando  $\bar{\nu}$  obtenemos

$$\boxed{\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{ch^3} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} \quad (3-43)$$

Esta ecuación es idéntica a la de Rydberg (3-7) para las líneas espectrales del hidrógeno, siempre que se identifique al factor multiplicativo con la constante de Rydberg y  $Z = 1$ .

Llamaremos  $R_\infty$  al factor

$$\boxed{R_\infty = \left( \frac{2\pi^2\kappa^2 e^4 m}{ch^3} \right)} \quad (3-44)$$

en vista de que, en todo este desarrollo, se ha supuesto que el núcleo tiene una masa infinita comparada con la del electrón. Esta aproximación se corregirá en la siguiente sección.

Así, de acuerdo con el modelo de Bohr, las líneas de emisión del hidrógeno e iones hidrogenoides tendrían números de onda

$$\bar{\nu} = R_\infty Z^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

El valor de  $R_\infty$  se obtiene, al sustituir las variables conocidas en (3-44), como<sup>7</sup>

$$R_\infty = \frac{2(3.1416)^2 (9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg})(8.98765 \times 10^9 \text{ J-m/C}^2)^2 (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{(2.99793 \times 10^8 \text{ m/s})(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J-s})^3}$$

$$R_\infty = 109\,737.32 \text{ cm}^{-1} \quad (3-45)$$

<sup>7</sup> Hemos sustituido las variables con varias cifras representativas para que la comparación entre  $R_\infty$  y  $R_H$  sea estricta.

Recordando, de (3-6), que la constante de Rydberg para el hidrógeno es  $109\,677.581\text{ cm}^{-1}$ , es claro que el valor de Bohr (3-45) es prácticamente igual. La diferencia entre  $R_\infty$  y  $R_H$  es de 0.054%. La ecuación (3-43) predice entonces, en una forma prácticamente exacta, los números de onda de las series espectrales del hidrógeno. Y ya que  $Z = 2$  para el ion  $\text{He}^+$ , el factor  $Z^2$  en (3-43) conduce a la predicción de que en las estrellas existe este ion, pues en este caso (3-43) es idéntica a la ecuación de Pickering, (3-8), para  $n_2 = 4$ . Debido a ello, la aceptación del modelo atómico de Bohr fue inmediata.

Desde un punto de vista histórico es interesante notar que un diagrama de estados de energía puede obtenerse a partir de datos espectroscópicos. Por ejemplo, el límite de la serie de Lyman corresponde a una transición electrónica desde el nivel con energía igual a cero ( $n \rightarrow \infty$ ) hasta aquél con  $n = 1$  y energía de  $-2.18\text{ aJ}$ . Así, empleando el dato experimental de  $\bar{\nu}_\infty$ ,  $-h\nu_\infty = h\bar{\nu}_\infty c$ , es precisamente la energía del primer nivel (aunque con signo cambiado).

Los demás niveles excitados pueden encontrarse, puesto que se conoce  $\bar{\nu}$  para todas las líneas de la serie de Lyman. Por ejemplo,  $\bar{\nu}_1$  para la primera línea de la serie (transición correspondiente del segundo al primer estado), puede servir para obtener  $E_2$  como

$$E_2 = E_1 + h\bar{\nu}_1 c$$

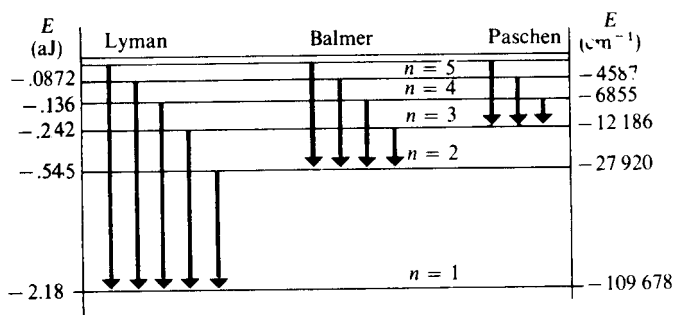
En forma general,

$$E_n = E_1 + h\bar{\nu}_n c$$

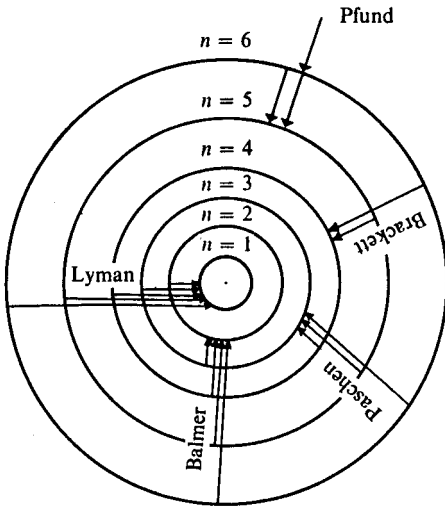
(donde  $\bar{\nu}_n$  corresponde al  $n$ -ésimo número de onda de dicha serie).

En la figura 3.10 está representado el diagrama de estados de energía para el átomo de hidrógeno a partir de la información espectroscópica.

El diagrama de la figura 3.11 es explicativo de las transiciones que generan las diferentes series de emisión del átomo.



**Figura 3.10** Diagrama de estados de energía para el hidrógeno. Las energías se muestran en dos escalas: una en julios, y la otra, directamente, en  $\text{cm}^{-1}$  (números de onda), unidad de uso común por los espectroscopistas.



**Figura 3.11** Según la teoría de Bohr, las líneas de emisión siguen la relación de Rydberg, pues  $n_1$  y  $n_2$  no son más que los estados inicial y final de transiciones electrónicas. En la figura no se ha conservado la escala, pues  $r_n = n^2 r_1$  no se satisface.

**PROBLEMA 3.14** Indique el color de la luz emitida cuando el electrón del átomo de hidrógeno desciende de la quinta a la segunda órbita. Para ello, use la tabla 2.5 del capítulo 2 (pág. 89), donde se especifican los rangos aproximados para cada color.

*Respuesta* Violeta (cercano al azul).

**PROBLEMA 3.15** Según el modelo de Bohr, ¿cuántos fotones de diferente energía serán emitidos por un mol de átomos de hidrógeno cuyos electrones han sido excitados a la órbita con  $n = 6$  en el proceso de realcanzar el estado basal?

*Respuesta* 15 fotones de diferente longitud de onda.

**PROBLEMA 3.16** Calcule la energía de ionización del ion  $\text{Li}^{2+}$  cuando el electrón se encuentra en  $n = 1, 2, 3$  y  $4$  y compare estos resultados con los del hidrógeno.

**PROBLEMA 3.17** En una escala en Å:

- a) Trace con tres diferentes colores las series de emisión del  $\text{Be}^{3+}$  para  $n_2 = 6, 7$  y  $8$ .
- b) Compare el número de líneas en el intervalo entre  $4300$  y  $6600$  Å para el átomo de hidrógeno y el  $\text{Be}^{3+}$ .

*Respuesta* a) Para H, caen en este intervalo las tres primeras líneas de la serie de Balmer. Sin embargo, para el  $\text{Be}^{3+}$  tenemos 12 líneas ( $n_2 = 6, n_1 = 8; n_2 = 7, n_1 = 10, 11; n_2 = 8, n_1 = 12, 13, \dots, 20$ ).

**PROBLEMA 3.18** Demuestre que cualquier ion hidrogenoide presenta entre sus líneas de emisión aquéllas del hidrógeno. [Sugerencia: Demuestre que las líneas con  $n_2 = Zn$  ( $n$  es un entero y  $Z$  la carga nuclear del ion) tienen números de onda que pueden escribirse como

$$\bar{\nu} = R_\infty \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n_1/Z)^2} \right]$$

donde  $n_1 > n_2$ .]

Respecto a la absorción de radiación, la teoría de Bohr justificaba la presencia de un menor número de líneas. En su estado más estable, el cual predomina a temperaturas moderadas, el átomo podría absorber energía para excitarse. Debido a ello, el estado inicial del átomo siempre sería aquél con  $n = 1$ , mientras que el final tendría cualquier número cuántico de 2 en adelante, por lo que en el espectro de absorción se presentarían las mismas líneas que tiene la primera serie de emisión (la serie de Lyman, en el caso del hidrógeno).

Al estado atómico con menor energía se le denomina *estado basal* o *fundamental* y a todos los restantes como *estados excitados*. Los espectros de absorción de átomos más complejos que el hidrógeno, como aquel de la figura 3.4 para el sodio, siempre presentan las líneas de alta frecuencia. Aquella línea a menor frecuencia (la línea *D* de Fraunhofer de la Fig. 3.3, en el caso del sodio) corresponde a la transición del estado basal al primer estado excitado.

Actualmente se conoce a qué elemento es atribuible cada línea oscura del espectro solar, según se muestra a continuación:

LÍNEA	LONGITUD DE ONDA APROXIMADA (nm)	ELEMENTO QUE LA ORIGINA
A	761	Oxígeno
B	687	Oxígeno
C	656	Hidrógeno
D	589	Sodio
E	527	Hierro
F	486	Hidrógeno
G	431	Calcio
H	397	Calcio

### 3.3.2 Los postulados del modelo atómico de Bohr

Aquí presentamos un enfoque diferente al de la sección precedente para abordar el modelo atómico de Bohr. Se enuncian una serie de postulados cuya validación es *a posteriori*, es decir, por la coincidencia de los resultados obtenidos a partir de ellos con las observaciones experimentales.

Desde el inicio del tratamiento se toma en cuenta que la masa del núcleo no es infinita comparada con la del electrón, evitándose la aproximación existente en todo el desarrollo anterior. Sin embargo, ello introduce cierto grado de complejidad, pues es necesario considerar el movimiento de dos partículas (núcleo y electrón) tomando como origen fijo al centro de masa del átomo. De cualquier forma, aunque el tratamiento es aparentemente más aparatoso, las ecuaciones finales son idénticas a las de la sección anterior, salvo por el reemplazo de la masa del electrón,  $m$ , por una ligeramente menor, la masa reducida del átomo,  $\mu$  [Ec. (3-52)].

En realidad, si se desea, esta sección puede ser evitada siempre y cuando se lean los postulados y se acepte, *a priori*, que los resultados son iguales salvo el



intercambio de  $\mu$  por  $m$ , como se indicó en la tabla 3.2. No obstante, con un conocimiento mínimo de mecánica y empleando álgebra simple, se demuestra aquí cómo el movimiento de dos partículas puede describirse mediante ecuaciones tan simples como aquéllas del movimiento de una sola, lo cual es altamente aleccionador.

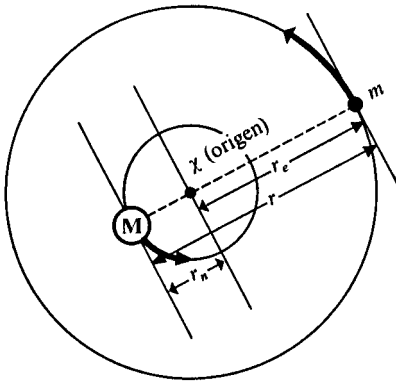
**a) PRIMER POSTULADO**

Los átomos monoeléctricos ( $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$ , ...) están constituidos por un núcleo, de carga  $Ze$ , con una masa  $M$  que es  $A$  veces mayor a la del electrón (para el átomo de hidrógeno  $A = 1836.1$ )

$$M_H = 1836.1m \tag{3-46}$$

el cual gira alrededor del núcleo en una órbita circular de radio  $r$ .

Antes del siguiente postulado, analicemos las consecuencias de éste, en el que la cuantización no hace su aparición. Al eliminarse la consideración inicial de Bohr<sup>8</sup> de que el núcleo es infinitamente más masivo que el electrón, tanto éste como el núcleo giran alrededor del centro de masa del sistema,  $\chi$ , lo que se representa en la figura 3.12, donde se ha exagerado la distancia del núcleo a  $\chi$ .



**Figura 3.12** Electrón y núcleo giran alrededor del centro de masa,  $\chi$ , del átomo.  $r_n$  y  $r_e$  son las magnitudes de las distancias de núcleo y electrón al centro de masa.

El *centro de masa*, que será considerado como origen, se define como el punto que satisface

$$\chi = 0 = \frac{Mr_N - mr_e}{M + m}$$

Por ello, las distancias de núcleo y electrón al centro de masa cumplen con

$$Mr_N = mr_e \tag{3-47}$$

y

$$r_N + r_e = r$$

<sup>8</sup> Fue Arnold J. M. Sommerfeld (1868-1951) quien por primera vez corrigió esta aproximación en el modelo de Bohr.

Resolviendo el sistema de ecuaciones (3-47) para  $r_N$  y  $r_e$ , obtenemos

$$r_e = \frac{M}{M + m} r \quad ; \quad r_N = \frac{m}{M + m} r \quad (3-48)$$

Las expresiones (3-48) son sumamente trascendentes, pues permiten expresar las variables dinámicas del átomo en función de la coordenada relativa  $r$  entre núcleo y electrón, en lugar de aquéllas de las partículas individuales  $r_e$  y  $r_N$ . Esto quedará claro inmediatamente.

La energía cinética del átomo consta de dos términos, aquélla del núcleo más la del electrón:

$$E_c = \frac{1}{2}(Mv_N^2 + mv_e^2) \quad (3-49)$$

De la relación entre velocidad angular y tangencial [véase Ec. (3-21)],

$$\omega_e = \frac{v_e}{r_e} \quad ; \quad \omega_N = \frac{v_N}{r_N},$$

de donde podemos despejar  $v_e$  y  $v_N$ , tomando en cuenta que  $\omega_e = \omega_N$ , pues ambas partículas describen órbitas en tiempos iguales. Es decir,

$$v_e = \omega r_e \quad ; \quad v_N = \omega r_N \quad (3-50)$$

Sustituyendo en (3-49) las expresiones (3-50) obtenemos la energía cinética del átomo como

$$E_c = \frac{\omega^2}{2}(Mr_N^2 + mr_e^2)$$

Finalmente, reemplazando  $r_e$  y  $r_N$  de (3-48) para dejar a  $E_c$  en función de la distancia  $r$  entre núcleo y electrón,

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} \left[ M \left( \frac{m}{M + m} \right)^2 r^2 + m \left( \frac{M}{M + m} \right)^2 r^2 \right]$$

En esta ecuación puede sacarse  $r^2 Mm/(M + m)^2$  fuera del paréntesis como factor común:

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} \frac{r^2 Mm}{(M + m)^2} (m + M)$$

y obtenemos

$$E_c = \frac{\mu}{2} (\omega r)^2 \quad (3-51)$$

En (3-51) se ha introducido

$$\mu = \frac{Mm}{M + m} \quad (3-52)$$

que se conoce como la *masa reducida* del sistema electrón-núcleo.

Ya que  $r$  es la distancia relativa entre el electrón y el núcleo, entonces

$$v = \omega r \quad (3-53)$$

es la velocidad relativa a la coordenada  $r$ . (3-53) sustituida en (3-51) lleva a que

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (3-54)$$

Este resultado indica que, al no despreciarse la masa del electrón frente a la del núcleo, la energía cinética tiene la misma forma funcional que para una partícula cuya masa es  $\mu$ , dada por (3-52), y cuya velocidad es la rapidez de cambio de la posición relativa entre núcleo y electrón.

El valor de  $\mu$  es muy cercano al de  $m$ . Sustituyendo (3-46) en (3-52) obtenemos, para el átomo de hidrógeno,

$$\mu_H = \frac{1836.1m^2}{1836.1m + m} = \frac{1836.1}{1837.1} m$$

$$\mu_H = 0.9994557m \quad (3-55)$$

Como vemos, sólo un pequeño error se comete al suponer un núcleo infinitamente más pesado que un electrón. Para este último caso,

$$\mu = 1.0m$$

Las ecuaciones desarrolladas en toda la sección anterior sólo son exactas bajo esta condición.

Por otra parte, la energía potencial eléctrica sigue siendo

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \quad (3-56)$$

pues depende de la separación núcleo-electrón y no de las coordenadas respecto al centro de masa.

Así, la energía total es, empleando (3-54) y (3-56),

$$E = \frac{\mu}{2} v^2 - \frac{\kappa Ze^2}{r} \quad (3-57)$$

Por otra parte, la fuerza eléctrica tiene una magnitud

$$F_e = \kappa \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3-58)$$

y produce el movimiento circular acelerado de ambas, con aceleraciones centrípetas

$$a_N = \frac{v_N}{r_N} \quad ; \quad a_e = \frac{v_e}{r_e}$$

Mediante (3-50), estas expresiones se transforman en

$$a_N = \omega^2 r_N \quad ; \quad a_e = \omega^2 r_e \tag{3-59}$$

Por la segunda ley de Newton,

$$F_e = M a_N + m a_e \tag{3-60}$$

Sustituyendo (3-58) y (3-59) en (3-60),

$$\frac{\kappa Z e^2}{r^2} = \omega^2 (M r_N + m r_e)$$

Finalmente, volviendo a introducir  $r$  al sustituir  $r_N$  y  $r_e$  de (3-48), obtenemos

$$\frac{\kappa Z e^2}{r^2} = \omega^2 \left( \frac{M m}{M + m} \right) r$$

Como vemos, vuelve a aparecer la masa reducida  $\mu$  [Ec. (3-52)]. Además, la expresión anterior puede reducirse mediante (3-53) a

$$\frac{\kappa Z e^2}{r} = \mu v^2 \tag{3-61}$$

la que puede compararse con la ecuación (3-16) del modelo planetario.

La relación (3-61) es la expresión del teorema virial, pues observando (3-56) y (3-54), vemos que

$$-V = 2E_c \tag{3-62}$$

y entonces,

$$E = -E_c = -\frac{1}{2} \mu v^2 \tag{3-63}$$

o bien

$$E = \frac{V}{2} = -\frac{\kappa Z e^2}{2r} \tag{3-64}$$

Todo lo que hemos mostrado hasta aquí es que mediante el primer postulado se obtienen idénticas ecuaciones a las del modelo planetario, excepto que  $\mu$  suple ahora a la masa del electrón,  $m$ .

**b) SEGUNDO POSTULADO**

La cantidad de movimiento angular,  $L$ , del átomo está cuantizada. De los infinitos movimientos orbitales existentes de acuerdo al primer postulado, sólo son posibles aquellos para los cuales el momento angular sea un múltiplo entero de

$$h/2\pi = \hbar \tag{3-65}$$

Dado un origen desde el cual se localice a una partícula por el vector de sus coordenadas  $\vec{r} = (x, y, z)$ , la *cantidad de movimiento angular* (o *momento angular*) de la misma se define como

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

De acuerdo con las propiedades del producto cruz de vectores,  $\vec{L}$  es un vector perpendicular tanto a  $\vec{r}$  como a  $\vec{p}$  (cantidad de movimiento lineal) con magnitud

$$L = rp \text{ sen } \theta \tag{3-66}$$

siendo  $\theta$  el ángulo formado por  $\vec{r}$  y  $\vec{p}$ .

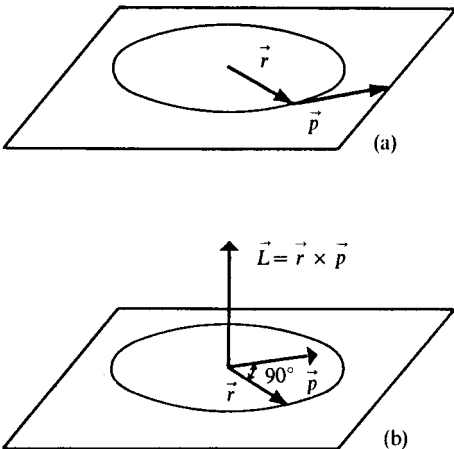
En un movimiento circular  $\theta = 90^\circ$  (cuando  $\vec{r}$  se mide desde el centro de giro), y entonces

$$L = rp \tag{3-67}$$

(véase Fig. 3.13).

En nuestro caso, el momento angular del átomo será la suma de aquél del electrón más el del núcleo. Como ambos apuntan en la misma dirección, sus magnitudes son aditivas,

$$L = L_e + L_N = r_e p_e + r_N p_N$$



**Figura 3.13** (a) Movimiento orbital de una partícula en un círculo donde se presentan los vectores posición,  $\vec{r}$ , y una cantidad de movimiento,  $\vec{p}$ . (b) Llevando  $\vec{p}$  al origen, el producto  $\vec{r} \times \vec{p} = L$  resulta dirigirse hacia arriba, perpendicularmente a la órbita.

y entonces,

$$L = r_e m v_e + r_N M v_N$$

Sustituyendo en esta ecuación (3-50) para  $v_e$  y  $v_N$ , tenemos que

$$L = \omega(mr_e^2 + Mr_N^2)$$

y usando (3-48) para  $r_e$  y  $r_N$  para introducir a la variable  $r$ , obtenemos

$$L = \omega r^2 \left[ \frac{mM^2}{(M+m)^2} + \frac{Mm^2}{(M+m)^2} \right]$$

Simplificando, vuelve a aparecer la masa reducida,  $\mu$ , y el resultado es

$$L = \mu \omega r^2 \tag{3-68}$$

Finalmente, de (3-53), se alcanza el resultado

$$L = \mu v r \tag{3-69}$$

idéntica expresión a (3-69), pero de nueva cuenta con  $\mu$  en lugar de  $m$ .

**El segundo postulado indica entonces que los posibles valores de  $L$  son**

$$L = \mu v r = n \frac{h}{2\pi}$$

O bien, empleando (por simplicidad) la definición de  $\hbar$  [Ec. (3-65)],

$$L = n\hbar \tag{3-70}$$

Una vez cuantizada una variable, en este caso la magnitud de  $\vec{L}$ , la cuantización de  $r$ ,  $v$  y  $E$  es automática. Es decir, este segundo postulado restringe el movimiento de electrón y protón a órbitas discretas.

De (3-61), un rearrreglo permite escribir

$$\mu v r = \frac{\kappa Z e^2}{v}$$

y por (3-70)

$$n\hbar = \frac{\kappa Z e^2}{v}$$

de donde

$$v_n = \frac{\kappa Z e^2}{n\hbar} \tag{3-71}$$

que es idéntica a (3-34).

$$r_n = a_0 \frac{n^2 m}{Z \mu} ; a_0 = 52.92 \text{ pm}$$

$$E_n = -2.18 \frac{Z^2 \mu}{n^2 m} \text{ aJ}$$

$$v_n = 2.18 \frac{Z}{n} \text{ Mm/s}$$

$$L_n = 1.0545 \times 10^{-34} n \text{ J} \cdot \text{s}$$

**Tabla 3.3** Ecuaciones fundamentales de Bohr para átomos monoeléctricos. Se muestra explícitamente la dependencia en  $n$ , el número atómico,  $Z$ , y la corrección a introducir por la finitud de la masa nuclear. En la tabla 3.2 se tienen estos valores para  $Z = 1$  y  $\mu = m$ .

Empleando ahora (3-54) y (3-71),

$$E_n = -\frac{\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{2n^2 \hbar^2} \quad (3-72)$$

que es igual a (3-30), salvo por  $\mu$ .

La cuantización de  $r$  puede obtenerse de (3-70), al sustituir (3-71), como

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu \kappa Z e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0 \left( \frac{m}{\mu} \right) \quad (3-73)$$

donde se ha hecho uso de la ecuación (3-40) que define a  $a_0$ . (3-73) es el equivalente a (3-32) con la corrección que  $m/\mu$  introduce.

Para el átomo de hidrógeno  $\mu_H$  está dada por (3-55), y entonces las expresiones correctas para  $E_n$  y  $r_n$  son

$$E_n = -2.1785/n^2 \text{ (aJ)} \quad (3-74)$$

$$r_n = 52.946n^2 \text{ (pm)} \quad (3-75)$$

En la tabla 3.3 se resumen los resultados para cualquier estado estacionario de un átomo o ion monoeléctrico.

### c) TERCER POSTULADO

Las órbitas determinadas por el segundo postulado son estacionarias, es decir, el átomo no radia cuando se encuentra en una de ellas. Sólo cuando el átomo cambia de un estado (1) con mayor energía a otro (2) con menor, se emite radiación monocromática cuya frecuencia viene dada por

$$\nu = \frac{E_{n1} - E_{n2}}{h} \quad (3-76)$$

Sustituyendo  $E_{n_1}$  y  $E_{n_2}$  según (3-72) y recordando que  $v = c\bar{\nu}$ , podemos despejar el número de onda de la radiación emitida como

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{ch^3} \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-77)$$

donde  $n_2 < n_1$ .

Reemplazando el valor de  $\mu$  como  $\left(\frac{M}{m+M}\right)m$ , aparece el factor  $R_\infty$  de la ecuación (3-44). Entonces, (3-77) puede reescribirse como

$$\bar{\nu} = \left(\frac{M}{m+M}\right) Z^2 R_\infty \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-78)$$

Para el hidrógeno,  $M/(M+m) = \mu/m$  vale 0.9994557, según (3-55); así que, denominando  $R_H$  a

$$R_H = 0.9994557 R_\infty = 109\,676.8 \text{ cm}^{-1} \quad (3-79)$$

y haciendo  $Z = 1$ , tenemos

$$\bar{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

que es precisamente la ecuación de Rydberg (3-7). La  $R_H$  teórica predicha por la teoría de Bohr (3-79) es prácticamente idéntica a la experimental (3-6), que es  $109\,677.581 \text{ cm}^{-1}$ . El porcentaje de error es de sólo 0.0002 % (dos al millón). (Advierta que al emplear  $m$  en lugar de  $\mu$ , el error fue de 0.054 %. Véase el final de la Sec. 3.3.1.)

Si se desea observar la dependencia de la constante de Rydberg en la masa reducida de los iones hidrogenoides, se presentan a continuación dos ejemplos y tres problemas sobre este punto.

**Ejemplo 3.4** Obtenga, mediante lo desarrollado en esta sección, una expresión para los números de onda,  $\bar{\nu}$ , de la emisión del ion  ${}^4\text{He}^+$ , cuyo núcleo tiene una masa  $M = 4.0026$  uma y compare con la ecuación empírica de Pickering (3-8).

Mediante (3-78), la transición de un estado estacionario con energía  $E_{n_1}$  a otro con  $E_{n_2}$  en el  ${}^4\text{He}^+$  conduciría a la emisión de un fotón con número de onda

$$\bar{\nu} = \left(\frac{\mu_{4\text{He}}}{m}\right) Z_{4\text{He}}^2 R_\infty \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

donde  $Z_{\text{He}} = 4$  y  $\mu_{\text{He}}$  se obtiene de (3-52) usando

$$M = 4.0026 \text{ uma} \left( \frac{1.66057 \times 10^{-27} \text{ kg}}{\text{uma}} \right) = 6.646 \times 10^{-27} \text{ kg}$$



Del cociente entre  $M$  y la masa del electrón, obtenemos que

$$M = 7296.06m$$

y entonces la masa reducida del ion  ${}^4\text{He}^+$  resulta

$$\mu_{\text{He}} = \frac{7296.06}{7297.06}m = 0.999863m$$

Sustituyendo datos en la ecuación para  $\bar{\nu}$ ,

$$\bar{\nu} = 0.999863(2)^2 R_{\infty} \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

La constante de Rydberg para el  ${}^4\text{He}^+$  es entonces

$$R_{\text{He}} = 0.999863R_{\infty} = 109\,721.5\text{ cm}^{-1} \quad (3-80)$$

y entonces obtenemos

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left[ \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-81)$$

que es precisamente la expresión de Pickering (3-8) si  $n_2 = 4$ , salvo que  $R_{\text{He}}$  en (3-80) es ligeramente diferente a  $R_H$ .

**Ejemplo 3.5** Dado que la constante de Rydberg es diferente para cada isótopo de un elemento, las líneas espectrales de  ${}^6\text{Li}^{2+}$  y  ${}^7\text{Li}^{2+}$  deben ser diferentes. ¿Podría detectarse la línea correspondiente a la transición de  $n_1 = 2$  a  $n_2 = 1$  para ambas especies si el espectrómetro disponible alcanza a resolver hasta las centésimas de Ångström?

*Solución* Las masas, en uma, para  ${}^6\text{Li}$  y  ${}^7\text{Li}$  son, respectivamente, 6.01512 y 7.01600. En kilogramos tenemos:

$$M_{{}^6\text{Li}} = 6.01512\text{ uma} (1.66057 \times 10^{-27}\text{ kg/uma}) = 9.9885 \times 10^{-27}\text{ kg}$$

$$M_{{}^7\text{Li}} = 7.016\text{ uma} (1.66057 \times 10^{-27}\text{ kg/uma}) = 1.165 \times 10^{-26}\text{ kg}$$

Sustituyendo estas masas nucleares en la relación

$$\mu/m = \frac{M}{M + m}$$

encontramos

$$(\mu/m)_{{}^6\text{Li}} = 0.9999088$$

$$(\mu/m)_{{}^7\text{Li}} = 0.9999218$$

Entonces, como la constante de Rydberg es  $(\mu/m)R_{\infty}$ , obtenemos para cada isótopo

$$R_{{}^6\text{Li}} = 109\,727.31\text{ cm}^{-1}$$

$$R_{{}^7\text{Li}} = 109\,728.74\text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, para la transición deseada, empleando  $\bar{\nu} = Z^2 R \left[ \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right]$ , encontramos

$$\bar{\nu}_{\infty, L_i} = 7.406538 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{\infty, L_i} = 135.0158 \text{ \AA}$$

$$\nu_{\infty, L_i} = 7.406635 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{\infty, L_i} = 135.0141 \text{ \AA}$$

Vemos que el espectrómetro no tiene el poder de resolución suficiente, puesto que  $\Delta\lambda = 0.0017 \text{ \AA}$ .

**PROBLEMA 3.19** Indique:

- las longitudes de onda del visible a las cuales presenta líneas de emisión el  ${}^4\text{He}^+$ , y
- ¿a qué valores de  $n_1$  y  $n_2$  corresponde cada una?

*Respuesta* a) 4687.2 Å en una serie y 6562.1, 5413.2, 4860.8, 4543.0, 4340.0, 4201.1, 4101.3 y 4026.8 Å en otra.

**PROBLEMA 3.20** Elabore una gráfica para la constante de Rydberg en función del peso atómico, considerando a éste como un número entero de una.

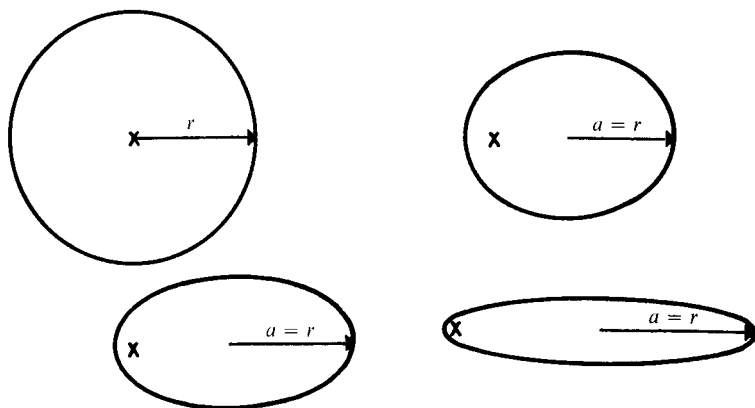
**PROBLEMA 3.21** Calcule la energía de ionización de  ${}^4\text{He}^+$  y  ${}^3\text{He}^+$ , cuyas masas, en una, son 3.01603 y 4.0026.

### 3.4 LAS ORBITAS ELIPTICAS DE SOMMERFELD

Como hemos visto, el movimiento planetario alrededor del Sol es similar al de un electrón en un átomo, salvo que, en este último caso, Bohr tuvo que negar ciertas consideraciones clásicas de la electrodinámica y postular la cuantización del momento angular. Desde principios del siglo XVII se conocía (Kepler) que los planetas tenían trayectorias elípticas. El tratamiento newtoniano del problema de Kepler, de una fuerza central inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, conduce a las siguientes trayectorias posibles, dependiendo de la energía  $E$  del sistema:

- $E > 0$  hipérbola (algunos cometas).
- $E = 0$  parábola.
- $E < 0$  elipse (planetas), siendo el círculo un caso especial.

Para el átomo, estamos interesados en energías negativas, por lo cual la trayectoria elíptica es la más general. Puede demostrarse que la energía  $E$  sólo depende del eje mayor de la elipse, lo cual fue contemplado por Bohr en 1913, y es un teorema de importancia en su teoría. Muchas fórmulas de la sección anterior conservan su validez si se reemplaza  $r$  por la mitad del eje mayor de una elipse. Es decir, la energía total en el modelo de Bohr no se afecta si el electrón gira en un círculo de radio  $r$  o en una elipse cualquiera (con el núcleo en un foco), con semieje mayor  $a = r$  (véase Fig. 3.14).



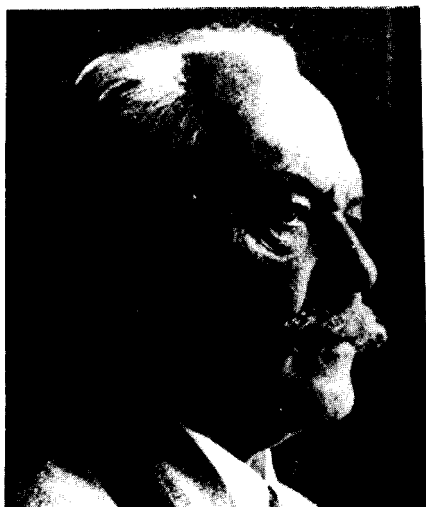
**Figura 3.14** La energía total del átomo de Bohr es la misma para cualquier trayectoria elíptica donde  $a = r$ . La posición del núcleo se representa con una cruz.

En esta sección analizaremos cómo A. Sommerfeld y W. Wilson introdujeron, simultánea aunque independientemente, reglas de cuantización adicionales a la de Bohr, en 1915. Ello conduce a que no cualquier trayectoria elíptica sea permitida.

### 3.4.1 Reglas de cuantización. Nuevos números cuánticos

Tanto en el trabajo de Planck como en el de Einstein, la energía cuantizada se expresa como un múltiplo entero del cuanto fundamental,  $h\nu$ ,

$$E_n = nh\nu$$



ARNOLD SOMMERFELD (1868-1951).  
(Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

Pasando  $v$  dividiendo al lado izquierdo,

$$E_n/v = nh \quad (3-81)$$

vemos que el cociente de energía entre frecuencia tiene iguales unidades que  $h$ , llamadas unidades de *acción*, es decir,

$$\text{acción} = \text{energía} \cdot \text{tiempo} = \text{energía/frecuencia}$$

Sustituyendo el hecho de que, dimensionalmente,

$$\text{energía} = \text{masa} \cdot \text{velocidad}^2 = \text{masa} \cdot \text{velocidad} \cdot \frac{\text{longitud}}{\text{tiempo}}$$

tenemos que

$$\text{acción} = \text{masa} \cdot \text{velocidad} \cdot \text{longitud} \quad (3-82)$$

o bien

$$\text{acción} = \text{cantidad de movimiento} \cdot \text{longitud} \quad (3-83)$$

Podemos decir entonces, de (3-81), que la acción es, en la teoría cuántica, un múltiplo entero de  $h$ .

Para el modelo de Bohr, aplicando (3-82) y teniendo en cuenta que el electrón recorre en un giro un perímetro de circunferencia, tenemos que el producto de cantidad de movimiento por longitud (acción) es

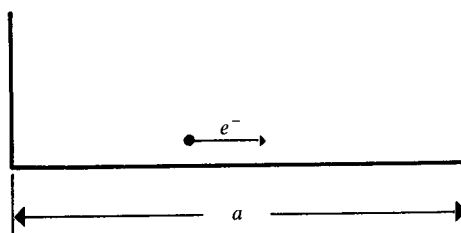
$$mv(2\pi r) = nh$$

Esta ecuación no es más que la cuantización del momento angular

$$L = mvr = nh/2\pi = nh$$

La igualdad (3-83) da entonces la pauta para introducir reglas de cuantización. Todo lo que hay que hacer es encontrar la acción total como la suma de los productos de cantidad de movimiento por coordenada para la trayectoria de la partícula. Estas reglas de cuantización fueron ideadas por Wilson y Sommerfeld en 1915. Cada coordenada del sistema, a la cual existe asociado un momento clásico, puede cuantizarse separadamente.

**Ejemplo 3.6** Aplique el principio de cuantización de Sommerfeld y Wilson a un electrón que se mueve en un segmento de recta de longitud  $a$ .



De (3-82), la acción es igual a  $p = mv$  por la longitud recorrida en un ciclo completo. Dicha longitud es  $2a$  para este ejemplo. Así,

$$\text{Acción} = mv(2a) = nh \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

De aquí, la velocidad del electrón está cuantizada, pudiendo tomar los valores

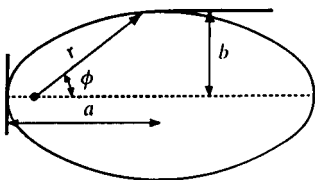
$$v = \frac{nh}{2am} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

La energía cinética estará, igualmente, cuantizada:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2} \frac{n^2h^2}{4a^2m^2}$$

$$E_c = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

En el caso de un movimiento elíptico (Fig. 3.15) son necesarias dos coordenadas para describir la posición del electrón: la distancia al núcleo,  $r$ , y el ángulo,  $\phi$ .



**Figura 3.15** Hay dos grados de libertad en el movimiento elíptico en un plano.

Así, la acción asociada al movimiento radial,  $A_r$ , sería un múltiplo entero de  $h$ :

$$A_r = n_r h \quad ; \quad n_r = \text{entero}, \tag{3-84}$$

al igual que la acción involucrada a la coordenada angular,  $A_\phi$ <sup>9</sup>,

$$A_\phi = k h \quad ; \quad k = \text{entero}, \tag{3-85}$$

donde  $k$  es denominado *número cuántico acimutal*.

El cálculo de las acciones  $A_r$ <sup>10</sup> y  $A_\phi$  de (3-84) y (3-85) lleva a que

$$A_\phi = 2\pi L = k h \tag{3-86}$$

y

$$A_r = 2\pi L \left( \frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h \tag{3-87}$$

donde  $L$  es la cantidad de movimiento angular.

<sup>9</sup>  $A_\phi = \oint L d\phi$ , donde  $L = mr^2 \frac{d\phi}{dt}$ .

<sup>10</sup> Para el interesado,  $A_r = \oint p_r dr$ , donde  $p_r = m \frac{dr}{dt}$ . El símbolo  $\oint$  indica que la integral debe hacerse en un ciclo completo (desde  $\phi = 0$  hasta  $\phi = 2\pi$ ).

De (3-86)

$$L = k\hbar \quad (3-88)$$

y entonces el momento angular resulta estar cuantizado, como en el modelo de Bohr<sup>11</sup>. Sustituyendo (3-88) en (3-87) obtenemos

$$2\pi k\hbar \left( \frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar$$

Rearreglando, alcanzamos una relación entre  $n_r$  y  $k$ , los números cuánticos, que es

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n_r + k} \quad (3-89)$$

Esta ecuación implica que  $k$  no puede valer 0, pues ello sería equivalente a tener una trayectoria elíptica sin eje menor ( $b = 0$ ), la cual es una recta. Esto queda descartado, pues habría colisión entre núcleo y electrón. Por ello,

$$k = 1, 2, 3, \dots \quad (3-90)$$

En  $n_r$  no existe esta restricción, o sea, que

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3-91)$$

La energía total en este modelo resulta ser

$$E = -\frac{\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 (n_r + k)^2}$$

que es idéntica a la de Bohr (3-72) si se define que

$$n = n_r + k \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-92)$$

Es costumbre emplear el número cuántico de Bohr,  $n$  (*número cuántico principal*), en lugar del radial,  $n_r$ . De (3-89) tenemos que

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n} \quad (3-93)$$

lo cual implica que sólo son trayectorias elípticas aceptables aquéllas que satisfacen esta ecuación. O sea, elipses cuyos ejes mayor y menor siguen una proporción como el cociente de dos enteros.

Para  $n = 1$  se tendría el estado con menor energía. Entonces,  $k$  sólo puede valer la unidad y  $n_r$  cero, de acuerdo con (3-92). Para otros valores de  $n$ , los posibles para  $k$  y  $n_r$  están en la siguiente tabla.

<sup>11</sup> Salvo que ahora depende del número cuántico acimutal.  $k$ .

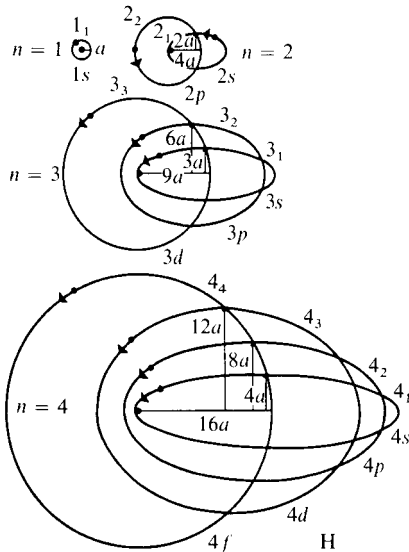
$n$	$k$	$n_r$	$b/a = k/n$
1	1	0	1
2	2	0	1
	1	1	1/2
3	3	0	1
	2	1	2/3
	1	2	1/3
4	4	0	1
	3	1	3/4
	2	2	1/2
	1	3	1/4

**Tabla 3.4** Posibles valores de  $k$  y  $n_r$  para una  $n$  dada desde 1 a 4. Se tabula también la relación de los semiejes menor a mayor de la elipse correspondiente.

Puesto que el semieje mayor,  $a$ , toma los mismos valores que los radios de las órbitas de Bohr (3-73), resulta que para el hidrógeno,

$$a_n = 52.946n^2 \text{ (pm)}$$

Con este dato y la relación  $b/a$  de la tabla 3.4 podemos dibujar las elipses (círculos cuando  $b/a = 1$ ) para los primeros cuatro valores de  $n$ , lo cual se ha hecho en la figura 3.16.



**Figura 3.16** Órbitas elípticas de Sommerfeld donde se ha empleado la notación  $n_k$ .  $a_0$  es el radio de Bohr para la primera órbita. (La nomenclatura  $s, p, d, f$  se discutirá posteriormente en la Sec. 4.3.)

PROBLEMA 3.22 ¿Existe diferencia entre la cuantización del momento angular en los modelos de Bohr y Sommerfeld?

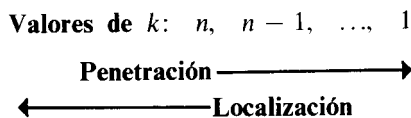
b) ¿Cuál de las órbitas del  $\text{Li}^{2+}$  tiene semieje menor,  $b = 105.89 \text{ pm}$ ?

Respuesta  $n = 3, k = 2$ , o bien,  $n = 6, k = 1$

Del modelo de Sommerfeld es claro que, aunque no introduce nuevos estados energéticos, el electrón puede moverse ahora en diferentes órbitas: desde la  $n_n$  (círculo) hasta la  $n_1$  (elipse más excéntrica). De ello se han generado algunos conceptos importantes:

- 1) **Penetrabilidad**  
Decimos que una órbita elíptica es más penetrante conforme más cerca del núcleo puede pasar el electrón. Por tanto, a mayor excentricidad de la elipse (menor valor de  $k$ ) tenemos órbitas más penetrantes.
- 2) **Localizabilidad**  
Decimos que una órbita elíptica está más localizada conforme menos varía la distancia al núcleo cuando el electrón gira. De aquí que las órbitas menos excéntricas (círculos, con valor de  $k = n$  máximo) son las más localizadas.

Penetrabilidad y localizabilidad son conceptos contrarios: las órbitas más penetrantes son las menos localizadas, y viceversa:



Aunque para una elipse el valor de  $r$ , la distancia núcleo-electrón, es variable, su valor promedio,  $\bar{r}$ , resulta depender tanto de  $n$  como de  $k$ :

$$\bar{r} = \frac{1}{Z} (a_0/2)(3n^2 - k^2) \tag{3-94}$$

Es claro que las órbitas con mayor valor de  $k$  están, en promedio, más cerca del núcleo. En la tabla 3.5 se encuentran los valores de  $\bar{r}/a_0$  para las órbitas de  $n = 1$  a 4 del hidrógeno ( $Z = 1$ ).

ORBITA $n_k$	$1_1$	$2_1$	$2_2$	$3_1$	$3_2$	$3_3$	$4_1$	$4_2$	$4_3$	$4_4$
$\bar{r}/a_0$	1	11/2	4	13	23/2	9	47/2	22	39/2	16

Tabla 3.5 Distancia promedio al núcleo en radios de Bohr.

Estos últimos conceptos jugarán un papel importante en el entendimiento de las propiedades de átomos polieletrónicos, como veremos más adelante.



### 3.4.2 La cuantización del espacio.

#### El momento angular del modelo de Bohr-Sommerfeld

En la sección anterior, el movimiento del electrón se ha restringido a un plano, como era el caso del modelo de Bohr. Con las reglas de cuantización de Wilson y Sommerfeld puede tratarse el caso tridimensional y, obviamente, aparece un tercer número cuántico: el llamado *número cuántico magnético*,  $m$ .

Para un  $k$  dado,  $m$  puede tomar los valores siguientes:

$$m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (3-95)$$

Todas las posibles órbitas que pueden trazarse escogiendo diferentes ángulos  $\theta$  (véase Fig. 3.17) se ven reducidas a unas cuantas, dependiendo del valor de  $m$ .

Por ejemplo, para  $k = 1$ , cuando  $m$  puede valer 1 ó  $-1$ , sólo es factible  $\theta = 0^\circ$  ó  $180^\circ$  (o lo que es igual, la rotación con  $\theta = 0^\circ$ , pero en sentido inverso).

En general, para una  $k$  dada,  $\theta$  sólo puede tomar los valores que satisfagan

$$\cos \theta = \frac{m}{k} \quad (3-96)$$

Lo que nos interesa anotar en esta sección es que, como  $k$  restringe los valores de la magnitud del momento angular,  $L$ , de acuerdo con (3-88), entonces  $m$  está relacionado también con  $L$ , según (3-96).

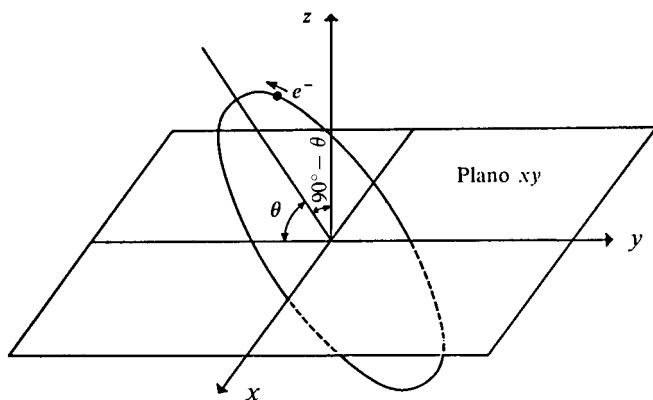
Multiplicando (3-96) lado a lado por (3-88), que indica

$$L = kh \quad ((3-88))$$

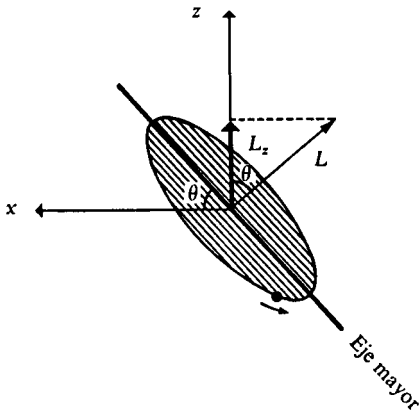
tenemos

$$L \cos \theta = mh \quad (3-97)$$

Sabemos que  $L$  es un vector perpendicular a la órbita y, como se muestra en la figura 3.18,  $L \cos \theta$  corresponde a la componente  $z$  del momento angular.



**Figura 3.17** Las posibilidades orbitales en tres dimensiones son infinitas, según se escoja el ángulo  $\theta$ .



**Figura 3.18** Ya que  $z$  es perpendicular a  $x$  y  $L$  al eje mayor de la elipse,  $\theta$  es también el ángulo formado entre  $L$  y el eje  $z$ , y entonces  $L_z = L \cos \theta$ .

Entonces, (3-97) puede escribirse como

$$L_z = m\hbar \tag{3-98}$$

y es claro que  $m$  introduce la cuantización a la componente  $z$  del momento angular orbital,  $L_z$ .

Analicemos la situación para casos particulares.

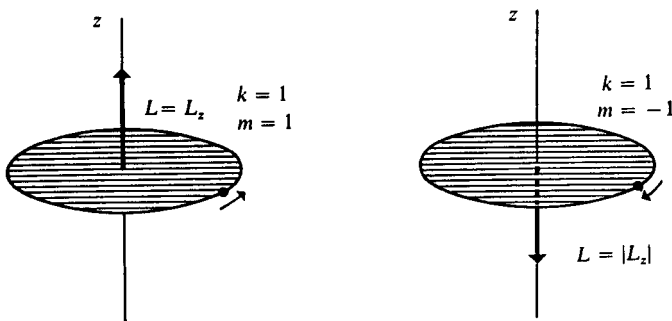
- 1) Si  $k = 1$ , de (3-88), la magnitud de  $L$  es

$$L = \hbar$$

Además, de (3-98), como  $m = 1$  o  $m = -1$ ,

$$L_{z_1} = \hbar \quad ; \quad L_{z_2} = -\hbar$$

correspondiendo  $L_{z_1}$  a  $\theta = 0^\circ$  y  $L_{z_2}$  a  $\theta = 180^\circ$ , según (3-96). Los dos posibles movimientos orbitales para  $k = 1$  corresponden a los de la figura 3.19.



**Figura 3.19** Para  $k = 1$ , el momento angular apunta precisamente hacia el eje  $z$ , y entonces  $|L_z| = L$ .

2) Si  $k = 2$ , de (3-88),

$$L = 2h$$

Pero  $m$  puede tomar cuatro valores:  $m = \pm 1, \pm 2$ . Los casos  $m = 2$  o  $m = -2$  corresponden al anterior, pues  $|L_z|$  vuelve a ser igual a  $L$  y  $\theta$  es  $0^\circ$  y  $180^\circ$ . Sin embargo, para  $m = \pm 1$  las componentes  $L_z$  son, según (3-98),

$$L_z = h \quad \text{y} \quad L_z = -h$$

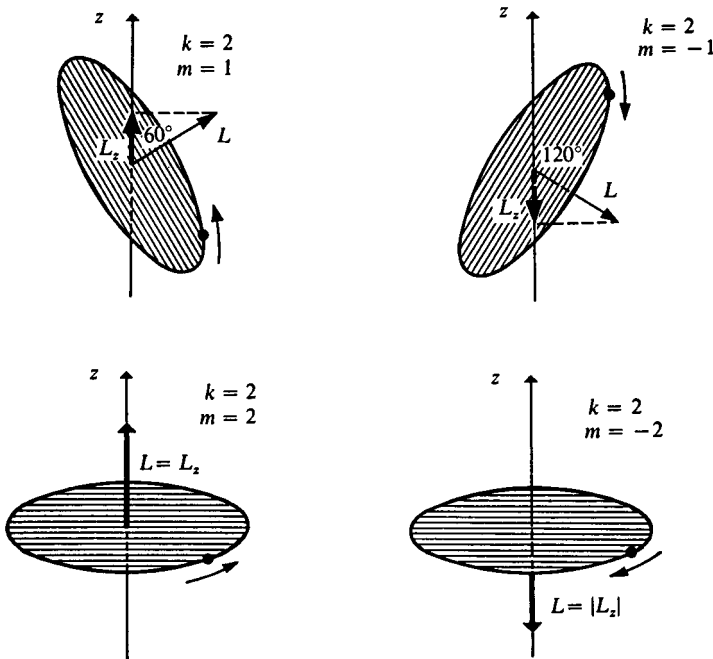
con

$$\theta = \arccos 1/2 = 60^\circ \quad \text{y} \quad \theta = \arccos -1/2 = 120^\circ$$

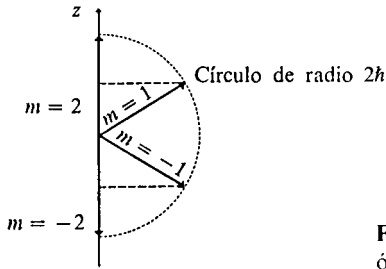
El vector  $L$  tiene entonces una magnitud doble de aquél de la figura 3.19, y las cuatro posibilidades orbitales se presentan en la figura 3.20.

**PROBLEMA 3.23** Haga un análisis similar a los anteriores para encontrar las seis posibles órbitas para  $k = 3$ .

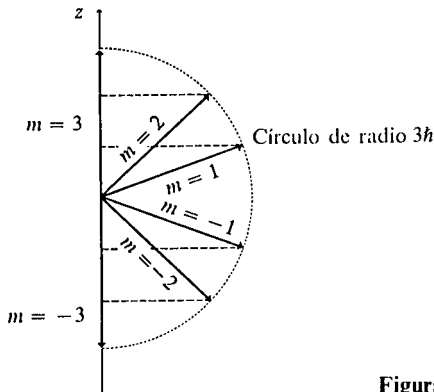
**PROBLEMA 3.24** ¿Es factible una órbita elíptica en el hidrógeno con una orientación tal que  $\theta = 78^\circ 27' 47''$  y semieje mayor  $a = 1.32365 \text{ nm}$ ?



**Figura 3.20** Cuantización de la componente en  $z$  de  $L$  para  $k = 2$ .



**Figura 3.21** Los cuatro vectores  $L$  de las diferentes órbitas para  $k = 2$ .



**Figura 3.22** Las seis posibilidades para  $L$  si  $k = 3$ .

Con objeto de simplificar, se acostumbra dibujar únicamente los vectores  $L$  de las diferentes órbitas en un solo plano. Para  $k = 2$ , el diagrama simplificado se presenta en la figura 3.21, y para  $k = 3$ , en la figura 3.22.

En la tabla 3.6 hemos incluido el número de posibles órbitas para cada valor de  $n$  y  $k$ .

Dejamos para el siguiente capítulo el análisis de estas diferentes posibilidades orbitales para el electrón, aunque podemos ir adelantando el resultado: si cada órbita pudiera albergar un electrón en un átomo polielectrónico, la configuración electrónica de los elementos no sería congruente con la ley periódica. Además, las cantidades de momento angular obtenidas aquí no están del todo de acuerdo con algunos resultados espectroscópicos. La razón

SUBCAPA $n_k$	1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub>	3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub>	4 <sub>3</sub>	4 <sub>4</sub>
Posibles órbitas (o diferentes valores de $m$ )	2	2	4	2	4	6	2	4	6	8
Total para cada $n$	2	6		12			20			

**Tabla 3.6** Órbitas posibles en el modelo de Bohr-Sommerfeld.

de este fracaso del modelo de Bohr-Sommerfeld es atribuible al número cuántico acimutal,  $k$ , el que sería corregido posteriormente por el mismo Sommerfeld (véase Sec. 5.1.1) al introducir un nuevo número cuántico,  $l = k - 1$ . Asimismo, hubo que esperar 10 años más para que el descubrimiento del espín electrónico (Sec. 5.1.3) proporcionara una comprensión más sólida del momento angular de los átomos. Todos estos problemas habrían de ser totalmente resueltos por la mecánica cuántica entre los años de 1926 a 1930.

A pesar de todo lo anterior, en la siguiente sección presentamos varias de las evidencias positivas de este modelo atómico.

### 3.5 ALGUNAS CONSECUENCIAS DEL MODELO BOHR-SOMMERFELD

Buena acogida tuvo el modelo atómico cuántico, pero aún era confusa su aplicación en átomos de más de un electrón. Apenas estaba aparentemente resuelta la estructura atómica y la interpretación del espectro del hidrógeno y los iones hidrogenoides.

En esta sección presentamos algunas evidencias que apoyaron la idea de la cuantización de los átomos complejos, como lo fueron los experimentos de excitación por colisiones (3.5.1). En la segunda sección se analiza cómo las adiciones de Sommerfeld al modelo de Bohr fueron empleadas para explicar la presencia de líneas espectrales dobles en el hidrógeno (3.5.2). Finalmente, se discuten los experimentos de Moseley, en 1913 y 1914, sobre la relación entre el número atómico y la emisión de rayos X, con lo que este tercer capítulo termina.

#### 3.5.1 Excitación de átomos por colisiones

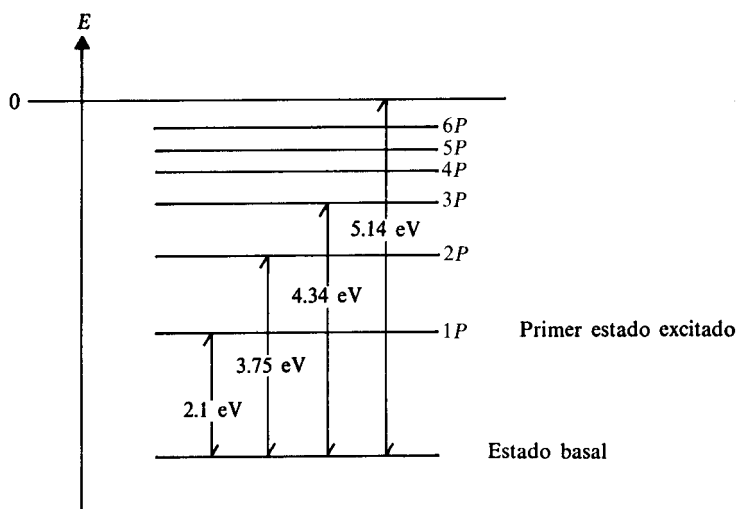
El modelo de Bohr, como fue propuesto originalmente, dio una explicación inequívoca y cuantitativa del espectro del hidrógeno y los iones hidrogenoides como  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , etc. Sin embargo, los espectros de emisión para átomos con más de un electrón no pudieron ser interpretados de igual forma. No obstante, como dichos espectros consistían también de líneas discretas, era obvio que los átomos más complejos presentaban también estados estacionarios y que al absorber radiación podían ser excitados empleando cantidades bien definidas de energía. Por ejemplo, para el sodio, las líneas del espectro de absorción, mostradas en la figura 3.4 que corresponden a la serie llamada *principal*<sup>12</sup>, se tabulan a continuación.

<sup>12</sup> Término acuñado por Rydberg. Las transiciones involucradas ocurren del estado basal a los estados llamados *P* (inicial de «principal»). En la sección 4.3.1 se incluye más sobre este punto.

LINEA	$\lambda$ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	ENERGIA DE LA RADIACION	
			(aJ)	(eV)
1	5897.56	16 956.16	0.3368	2.102
2	3303.90	30 267.26	0.6011	3.752
3	2853.63	35 043.09	0.6960	4.344
4	2681.17	37 297.15	0.7408	4.624
5	2594.67	38 540.55	0.7655	4.778
6	2544.49	39 300.61	0.7806	4.872
Límite	2412.54	41 450.083	0.8233	5.139

**Tabla 3.7** Longitudes de onda del espectro de absorción del sodio obtenidas por R. T. Birge en 1910. La primera corresponde a la llamada línea *D* de Fraunhofer.

A partir de estos datos (obtenidos antes del advenimiento de la teoría de Bohr), podemos construir el siguiente diagrama para las energías de los estados o términos *P* del sodio<sup>13</sup>.



**Figura 3.23** Diagrama de estados *P* para el sodio a partir de datos espectroscópicos.

La existencia de niveles cuantizados de energía en los átomos pudo verificarse mediante otros experimentos diferentes a los de absorción de luz. Sólo bastaba dar al átomo la energía necesaria para promoverlo a algún estado excitado. En 1914, James Franck (1882-1964) y Gustav Ludwig Hertz (1887-1975)<sup>14</sup> idearon un experimento de este tipo, que consiste en hacer colidir electrones con alta energía sobre átomos de un elemento en estado gaseoso.

<sup>13</sup> En la sección 4.3.1 se amplía la información respecto al espectro completo de los metales alcalinos.

<sup>14</sup> Se les otorgó el premio Nobel de física en 1925.

Cuando la energía cinética de los electrones sea menor a 2.1 eV (para el sodio, por ejemplo), la colisión no puede producir la excitación del átomo y sólo hay un intercambio de energía de traslación (*colisión elástica*).

En este caso, el cambio en la energía cinética del electrón que incide debe ser, en valor absoluto, idéntico al del átomo, pues de un simple balance de energía (1 indica antes y 2 después de la colisión)

$$E_{c1} + E'_{c1} = E_{c2} + E'_{c2} \quad ; \quad \Delta E_c = -\Delta E'_c$$

átomo
electrón
átomo
electrón

Sin embargo, para valores de energía cinética que superen el valor crítico de 2.1 eV, la colisión producirá un aumento en la energía interna del átomo mediante excitación, a expensas de la energía cinética del electrón (*colisión inelástica*) y no se da la igualdad de energías cinéticas del caso previo.

**Ejemplo 3.7** Efectúe el balance de energía para una colisión inelástica.

*Solución* En este caso hay que considerar que antes de la colisión el átomo tiene una energía interna determinada por el número cuántico  $n_1$ . Después de la colisión, como se ha producido la excitación, la energía interna dependerá de  $n_2$ .

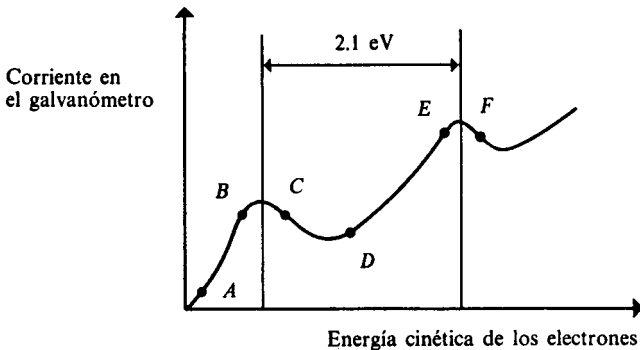
Igualando entonces las energías antes y después de la colisión tenemos

$$(E_{c1})_{\text{átomo}} + (E'_{c1})_{\text{electrón}} + E_{n1} = (E_{c2})_{\text{átomo}} + (E'_{c2})_{\text{electrón}} + E_{n2}$$

de donde, llamando  $\Delta E_{\text{excitación}} = E_{n2} - E_{n1}$ ,

$$(\Delta E_c)_{\text{átomo}} + (\Delta E'_c)_{\text{electrón}} = -\Delta E_{\text{excitación}}$$

La existencia de uno u otro tipo de colisión puede verificarse con el uso de un galvanómetro que registre la corriente de electrones después de someterse al impacto con los átomos. El resultado que se obtiene está esquematizado en la figura 3.24.



**Figura 3.24** Curva de energía crítica para el sodio (obtenida por vez primera por J. T. Tate y P. D. Foote en 1917).

La forma de esta curva puede explicarse de la siguiente forma:

- 1) Para bajas energías cinéticas, los electrones sufren colisiones elásticas, y si logran llegar al galvanómetro, lo hacen produciendo una pequeña corriente (punto *A* en la figura).
- 2) Mientras mayor es la velocidad de los electrones, más de ellos alcanzan el galvanómetro y producen, cada vez, mayor flujo de corriente (punto *B*).
- 3) Los electrones que coliden con átomos y poseen la energía cinética suficiente para excitarlos, transfieren toda su energía a éstos, lo que provoca que la intensidad de corriente empiece a disminuir (punto *C*).
- 4) Si la energía de los electrones es superior, éstos pueden colidir y aun conservar una buena velocidad para alcanzar el galvanómetro, por lo que la corriente vuelve a crecer (entre *D* y *E* en la figura).
- 5) Cuando los electrones tengan una energía suficiente como para, después de una primera colisión inelástica, lograr excitar a un segundo átomo, la corriente volverá a tener un máximo y disminuirá posteriormente (punto *F*).

Así, la distancia entre dos máximos de la figura corresponderá a la energía de excitación.

Por supuesto, si la energía cinética es muy grande, un electrón podrá producir una excitación (de 2.1 eV) y una ionización (de 5.14 eV), por lo que la forma de la curva de la figura 3.24 se complica posteriormente. Sin embargo, a partir de ella pueden también obtenerse valores de energías de ionización o de excitaciones complejas. Algunos potenciales<sup>15</sup> o energías de ionización de los primeros elementos, obtenidas de esta forma, se muestran en la tabla 3.8.

H	2.18
He	3.94
Li	0.86
Be	1.49
B	1.33
C	1.80
N	2.33
O	2.18
F	2.79
Ne	3.45
Na	0.82

**Tabla 3.8** Energías de ionización (aJ).

### Ejemplo 3.8

- a) La energía de ionización del mercurio es de 1.6721 aJ. ¿Cuál sería la velocidad de un electrón necesaria para que una colisión con Hg produjese  $\text{Hg}^+$ ?

<sup>15</sup> Como en el aparato la lectura corresponde a una diferencia de potencial, en voltios (que numéricamente coincide con la energía de ionización, en electrón-voltios), se usa también frecuentemente el término «potencial de ionización», aunque en el texto preferimos el de «energía de ionización».



- b) ¿Qué diferencia de potencial eléctrico,  $\Delta\phi$ , aceleraría el electrón hasta alcanzar esa velocidad?

*Solución* Para empezar, transformamos la energía de ionización  $E_I$  a eV para conocer su valor en estas unidades:

$$E_I = 1.6721 \text{ aJ} \frac{1 \text{ eV}}{0.16022 \text{ aJ}} = 10.437 \text{ eV}$$

- a) Por un simple balance energético, suponiendo que la energía cinética del electrón se emplea íntegramente para ionizar al Hg, obtenemos

$$E_I = \frac{1}{2}mv^2$$

Y de aquí despejamos la velocidad como

$$v = \sqrt{2E_I/m}$$

Reemplazando los datos en el sistema internacional de unidades:

$$v = [2(1.6721 \times 10^{-18} \text{ J})/(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})]^{1/2}$$

$$v = 1.916 \times 10^6 \text{ m/s}$$

- b) La energía potencial eléctrica, según se discutió en la sección 2.3.3, es

$$V = e(\Delta\phi)$$

y debe convertirse en la energía cinética del electrón que es igual, a su vez, a  $E_I$ , es decir,

$$e(\Delta\phi) = E_I$$

de donde

$$\Delta\phi = \frac{E_I}{e} = \frac{1.6721 \times 10^{-18} \text{ J}}{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}} = 10.437 \text{ V}$$

y vemos que, numéricamente, esta diferencia de potencial (en voltios) es idéntica a la energía de ionización expresada en electrón-voltios. Por esto, como lo que resulta medirse en el experimento es  $\Delta\phi$ , la lectura del voltímetro coincide con la energía de ionización, en eV (de ahí el nombre de «potencial de ionización»).

**PROBLEMA 3.25** Calcule la diferencia de potencial mínima necesaria para que un electrón adquiera una energía cinética capaz de producir, por impacto, la ionización de un átomo de hidrógeno y la primera excitación de otro.

*Respuesta*  $\Delta\phi = 13.6(1 + 3/4) = 23.8 \text{ eV}$ .

En resumen, el experimento de Franck y Hertz mostró que los sistemas atómicos están cuantizados no sólo como resulta aparente en procesos de absorción y emisión de fotones, sino también mediante bombardeo de partículas, lo que representa un punto a favor de la teoría de Bohr.

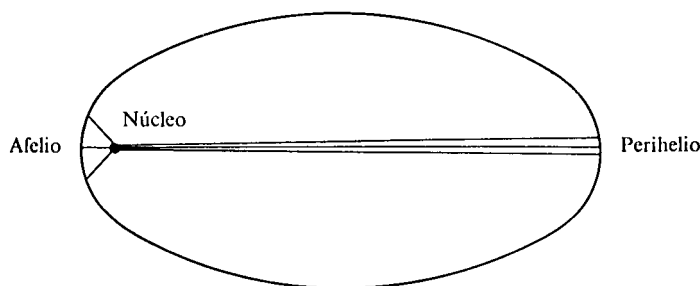
### 3.5.2 Estructura fina del espectro de hidrógeno

Algunos años después de que Balmer presentó su ecuación empírica sobre las líneas espectrales del visible para el hidrógeno, Albert Abraham Michelson (1852-1931)<sup>16</sup> encontró que las líneas  $H_\alpha$  y  $H_\beta$  eran en realidad dobles (*dobletes*) separadas apenas por 0.14 y 0.08 Å, respectivamente. Un resultado similar reportó Paschen para la línea a 4686 Å del  $\text{He}^+$  en 1915.

Si la línea  $H_\alpha$  era en realidad un doblete, ello implicaba que existían dos transiciones (de  $n_1 = 3$  a  $n_2 = 2$ ) con energía ligeramente diferente, lo cual no era previsto por el modelo de Bohr.

Un mes después de la publicación de Paschen, apareció el trabajo de Sommerfeld con la introducción de las órbitas elípticas, que dio una primera explicación a este fenómeno.

Para que el momento angular del electrón sea constante en una trayectoria elíptica es necesario que cuando  $r$  sea pequeña (afelio) la velocidad sea grande, y viceversa, al crecer  $r$  (perihelio),  $v$  debe disminuir. El símil planetario es la ley de Kepler, que indica que el radio vector del Sol a un planeta barre áreas iguales en tiempos iguales.



**Figura 3.25** La velocidad del electrón cerca del núcleo es mayor que en el perihelio, de tal manera que se «barran» áreas iguales en intervalos de tiempo iguales.

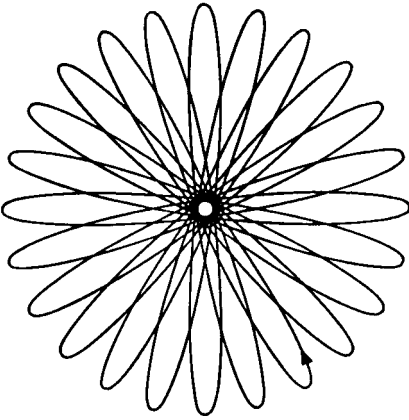
Como la velocidad de giro del electrón es cercana a la de la luz (para  $n$  pequeña), Sommerfeld empleó la teoría de la relatividad. Según ésta, para partículas con velocidad parecida a  $c$ , la masa varía de acuerdo con la ecuación

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

donde  $m_0$  es la masa en reposo de la partícula. Según esto, la masa del electrón en el afelio es mayor que en el perihelio, lo que provoca que el movimiento siga una trayectoria de roseta (véase Fig. 3.26).

Lo importante a señalar aquí es que este efecto no se da para órbitas circulares ( $k = n$ ) y se acrecienta conforme la elipse es más excéntrica ( $k \rightarrow 1$ ). De aquí, Sommerfeld concluyó que el estado  $n = 2, k = 1$  no tiene la misma energía que el  $n = 2, k = 2$ , lo cual pudo explicar los dobletes (o estructura fina) del espectro del hidrógeno.

<sup>16</sup> Premio Nobel de física en 1907 por sus estudios sobre la velocidad de la luz, los cuales contribuyeron a que Einstein ideara la teoría de la relatividad.



**Figura 3.26** Avance del perihelio debido a consideraciones relativistas.

La energía de las órbitas de Sommerfeld dependía entonces de  $n$  y  $k$ , según se indica:

$$E_{n,k} = \frac{2\pi^2 k^2 Z^2 e^4 \mu}{n^2 h^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (3-99)$$

donde

$$\alpha = \frac{2\pi k e^2}{hc} \simeq \frac{1}{137} \quad (3-100)$$

es llamada *constante de estructura fina*. Note que el factor fuera del paréntesis en (3-99) es la energía de Bohr.

**PROBLEMA 3.26** Demuestre que  $\alpha$  es adimensional.

**Ejemplo 3.9**

- a) Calcule las energías de los estados  $1_1$ ,  $2_1$  y  $2_2$  del  $\text{Li}^{2+}$  empleando el modelo de Sommerfeld.
- b) Obtenga las longitudes de onda de las transiciones  $2_2 \rightarrow 1_1$  y  $2_1 \rightarrow 1_1$ .

*Solución*

- a) De la fórmula (3-72), las energías de Bohr para  $n = 1$  y  $n = 2$  son  $-19.6066$  y  $-4.90165$  aJ, respectivamente.

Así, empleando (3-99) obtenemos:

$$E_{1_1} = -19.6066 \left[ 1 + \frac{9(1/137.04)^2}{1} \left( \frac{1}{1} - \frac{3}{4(1)} \right) \right]$$

$$E_{1_1} = -19.6066(1.00012) = -19.60895 \text{ aJ}$$

$$E_{2_1} = -4.90165 \left[ 1 + \frac{9(1/137.04)^2}{2} \left( \frac{1}{1} - \frac{3}{4(2)} \right) \right]$$

$$E_{2_1} = -4.90165(1.00015) = -4.90238 \text{ aJ}$$

$$E_{2_2} = -4.90165 \left[ 1 + \frac{9(1/137.04)^2}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4(2)} \right) \right]$$

$$E_{2_2} = -4.90165(1.00003) = -4.90180 \text{ aJ}$$

b) Para una transición  $-\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ , de donde

$$\lambda = \frac{hc}{-\Delta E}$$

como

$$E_{2_2} - E_{1_1} = -14.7071 \times 10^{-18} \text{ J}$$

y

$$E_{2_1} - E_{1_1} = -14.7066 \times 10^{-18} \text{ J},$$

obtenemos las longitudes de onda

$$\lambda_{2_2 \rightarrow 1_1} = 135.057 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{2_1 \rightarrow 1_1} = 135.062 \text{ \AA}$$

Por lo que la primera línea de Lyman para el  $\text{Li}^{++}$  sería un doblete con una separación de menos de  $0.01 \text{ \AA}$ .

**PROBLEMA 3.27** Calcule la  $\Delta\lambda$  para las transiciones  $4_1 \rightarrow 2_2$  y  $4_4 \rightarrow 2_2$  en el  $\text{He}^+$ .

La explicación de la estructura fina del hidrógeno significó un punto a favor de la teoría de Bohr-Sommerfeld, pero se supo posteriormente que los dobletes espectrales tenían otro origen: el espín electrónico, tema que se aborda en la sección 5.1.3.

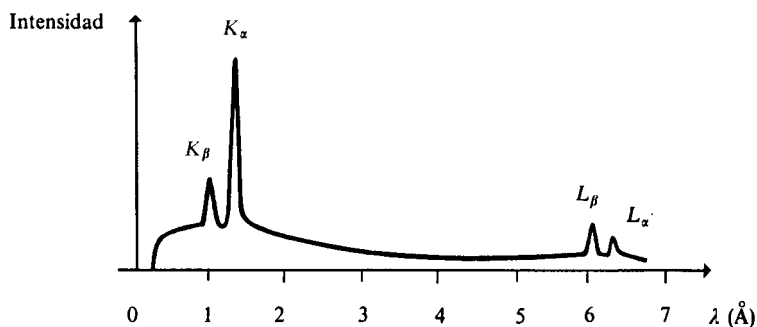
### 3.5.3 La ley de Moseley

Aquí describiremos la utilidad de la teoría de Bohr para interpretar los llamados «espectros de rayos X» de muchos elementos. Este es un caso insólito, pues, como ya hemos mencionado, la teoría atómica cuántica parecía ser utilizable solamente para átomos con un electrón.

En la sección 2.9.3 describimos el descubrimiento de los rayos X, en 1895. Estos son producidos cuando se hacen incidir electrones de alta energía sobre un blanco. Se habló allí de que la desaceleración de los electrones al pasar cerca de los núcleos atómicos era la responsable de la emisión de fotones de alta energía (véase Fig. 2.44).

Aunque los rayos X fueron empleados con motivos quirúrgicos desde tres meses después de su descubrimiento, su naturaleza no fue comprendida sino muchos años después. Antes de que se les considerara como radiación electromagnética, en 1909, se encontró que en la producción de rayos X existe una mayor abundancia de dos tipos de emisiones. La más penetrante (o *rayos X duros*) recibió posteriormente el nombre de *radiación K*, y la menos penetrante (o *rayos X blandos*), de *radiación L*. En la figura 3.27 presentamos una gráfica típica, de intensidad contra longitud de onda, en la producción de rayos X.

Estas curvas no pudieron obtenerse hasta que se demostró la naturaleza ondulatoria de los rayos X, en 1912, cuando, a sugerencia de Max von Laue (1879-1960), se obtuvieron los primeros patrones de interferencia de rayos X, usando un cristal como rejilla de difracción. Los trabajos que realizaron William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-



**Figura 3.27** Las radiaciones K y L son las más intensas en la producción de rayos X por bombardeo de un sólido con electrones de alta velocidad. En realidad, cada una consiste en dos emisiones con longitud de onda parecida a las que se les colocan los subíndices  $\beta$  y  $\alpha$ . La radiación K es más penetrante por su menor longitud de onda.

1971) sobre la estructura de los cristales los hizo merecedores, en 1915, del premio Nobel de física.

Unos meses después de la presentación de la teoría de Bohr, en 1913, un joven inglés, Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915), realizó un estudio sistemático sobre las líneas K de 10 elementos (Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn), el que amplió a más de 50 elementos en 1914. En la figura 3.28 se presentan los resultados de Moseley.

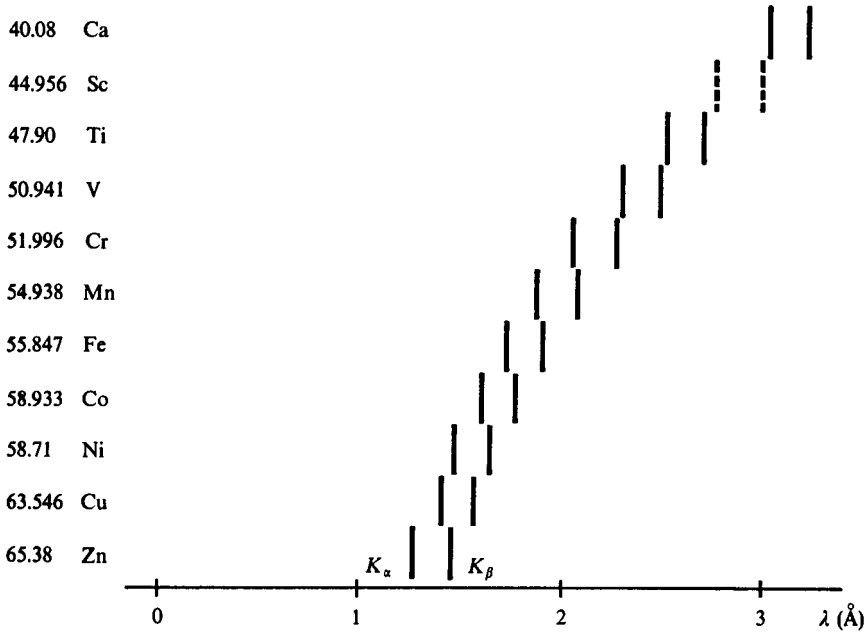
De la regularidad de sus resultados, Moseley destacó la ausencia de un elemento entre Ca y Ti, el escandio<sup>17</sup>, y remarcó el hecho de que los espectros



HENRY G. J. MOSELEY (1887-1915).  
(Cortesía del Museum of the History of Science, Oxford, Inglaterra.)

<sup>17</sup> Moseley no contaba con una muestra de escandio, pues es muy difícil separarlo de los metales con los que aparece conjuntamente en la naturaleza.

**PESOS ATOMICOS ACTUALES**



**Figura 3.28** Longitud de onda de las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  según Moseley.

de Co y Ni, con pesos atómicos semejantes, revelaban que el cobalto debía preceder al níquel en la tabla periódica. Otros resultados posteriores indicaron también la ausencia de otros elementos, como tecnecio, hafnio y prometio. A partir de sus datos, Moseley encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia en la emisión de rayos X y el número atómico,  $Z$ .

**PROBLEMA 3.28** A partir de los datos siguientes:

Elemento	Núm. atómico	$\lambda$ (Å)	
		$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$
Fe	26	1.94	1.75
Co	27	1.79	1.62
Ni	28	1.66	1.48
Cu	29	1.54	1.39

- Haga una gráfica de  $(\bar{\nu})^{1/2}$  contra  $Z$ .
- Haga otra de  $(\bar{\nu})^{1/2}$  contra el peso atómico.
- ¿Qué curva se asemeja más a una recta?
- ¿Cuál es la pendiente de la gráfica a)?

La hoy llamada ley de Moseley indica que

$$\bar{\nu} = AR(Z - \sigma)^2 \quad (3-101)$$

donde  $R$  es la constante de Rydberg. Para las líneas  $K_\alpha$ , Moseley encontró  $A = 3/4$  y  $\sigma = 1$ , es decir,

$$\bar{\nu}_K = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2 \tag{3-102}$$

PROBLEMA 3.29 ¿A qué longitud de onda se tendría la emisión  $K_\alpha$  del prometio ( $Z = 61$ ), elemento ausente en la naturaleza?

$A$  y  $\sigma$  tomaban otros valores para la radiación  $L$  ( $A = 5/36$ ,  $\sigma = 7.4$ ). Inclusive al encontrarse posteriormente otras líneas de emisión, llamadas  $M$ ,  $N$ ,  $O$ , etc., la relación (3-101) conservó su validez, aunque aproximada.

De acuerdo con (3-102), una gráfica de  $\sqrt{\bar{\nu}_K/R}$  (variable adimensional) contra  $Z$  es una línea recta con pendiente  $\sqrt{3/2} = 0.866$ . En la figura 3.29 puede constatarse este hecho. Nótese que para números atómicos grandes, además de haber cierto alejamiento de la tendencia recta, las líneas  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  son en realidad dobletes.

Vayamos ahora a la interpretación de la ley de Moseley. El primer hecho notable es que las líneas de rayos X no muestran la periodicidad característica de los elementos. Los resultados no son similares para los elementos de la misma familia, sino que dependen estrictamente del número atómico, o sea, del número de protones en el núcleo. Cualquiera que sea el fenómeno responsable de la emisión, no tiene que ver nada con los electrones más externos de los átomos, sino con aquéllos más cercanos al núcleo.

Fue J. J. Thomson quien apuntó que en este proceso los electrones de los anillos más internos eran ionizados, quedando una vacante.

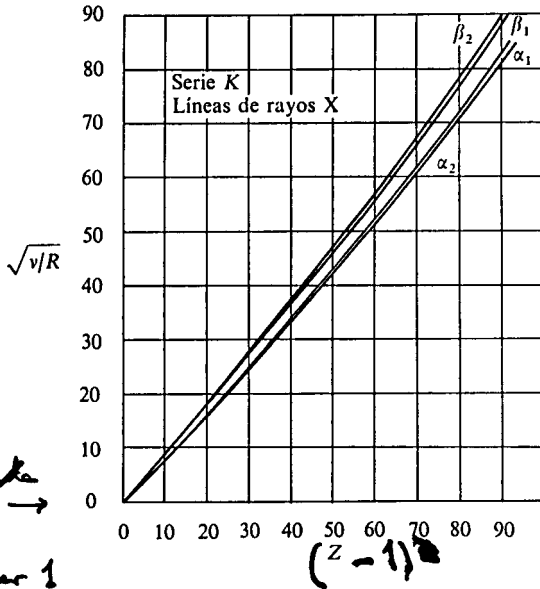


Figura 3.29 Gráfica de  $\sqrt{\nu/R}$  contra  $Z$  para las líneas  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  de la mayoría de los elementos.

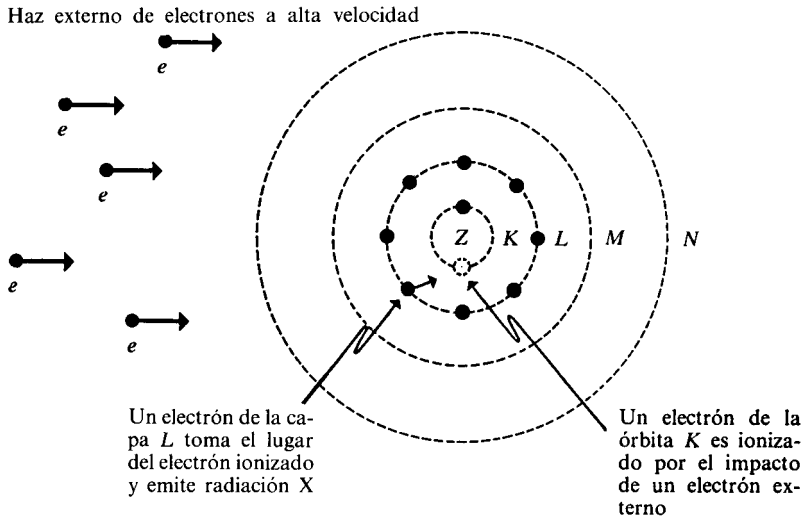


Figura 3.30 Órbitas de Bohr en la generación de rayos X. (No están a escala.)

Nombrando a los anillos de Bohr de acuerdo con lo expresado en la figura 3.30, pensemos que un electrón de la órbita K es ionizado al efectuarse una colisión con uno de los electrones del haz externo. Este estado excitado, con una vacante en la capa K, es altamente inestable, por lo que un electrón de la capa L puede ocupar este hueco, emitiendo con ello radiación electromagnética. El proceso es equivalente a una transición electrónica con  $n_1 = 2$  y  $n_2 = 1$ . El factor  $(Z - 1)$  en la fórmula de Moseley sugiere que en la transición el electrón «siente» una atracción de  $Z - 1$  protones.

Si suponemos, como lo hizo Bohr para los primeros elementos, que en la capa K un átomo siempre tiene dos electrones en su estado basal, al ser ionizado uno de ellos se queda sólo con uno. Por ello, el electrón que va a ocupar el lugar del que salió «siente» la atracción nuclear menguada, debido a la presencia de un electrón en la capa K, muy cercana al núcleo. Este fenómeno se conoce como *efecto pantalla*. Es decir, los electrones más internos «apantallan» (sirven de pantalla) la carga nuclear a los electrones más externos.

Suponiendo válida la fórmula de Bohr (3-78) para estas transiciones en átomos polielectrónicos, pero reemplazando a  $Z$  por  $Z - 1$ , tenemos

$$\bar{\nu} = (Z - 1)^2 \left( \frac{M}{M + m} \right) R_{\infty} \left[ \frac{1}{1} - \frac{1}{2^2} \right]$$

y llamando

$$R = R_{\infty} \left( \frac{M}{m + M} \right)$$



arribamos precisamente a la fórmula de Moseley:

$$\bar{\nu} = (Z - 1)^2 R(3/4)$$

Así, vemos que las líneas  $K_\alpha$  del espectro provienen de la ionización en la capa  $K$  y su subsecuente ocupación por un electrón de la  $L$ . Asimismo, la línea  $L_\alpha$  se produce al ionizarse un electrón de la capa  $L$  y ser ocupada la vacante por un electrón de la  $M$ .

En este último caso Moseley encontró  $\sigma = 7.4$  en (3-101), lo que puede interpretarse como si al electrón que pasa de  $M$  a  $L$  le fueran apantallados 7.4 protones del núcleo debido a los electrones presentes en las órbitas  $K$  y  $L$ .

A  $(Z - \sigma)$  se le ha venido a conocer como la *carga nuclear efectiva*, o sea, el número de protones que «siente efectivamente» un electrón en un átomo.

PROBLEMA 3.30 Las líneas  $L_\alpha$  experimentales de algunos metales se dan a continuación:

$\lambda$ (Å)	$Z$	ELEMENTO
5.712	41	Nb
5.395	42	Mo
4.836	44	Ru
4.588	45	Rh
4.359	46	Pd
4.145	47	Ag
3.948	48	Cd
3.764	49	In
3.592	50	Sn

Suponiendo que esas emisiones se tienen con una transición de  $n_1 = 3$  a  $n_2 = 2$ :

a) Encuentre si la ecuación de Bohr

$$\bar{\nu} = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

representa adecuadamente los datos para  $\sigma = 7.4$ .

b) ¿Puede hallar un valor de  $\sigma$  más adecuado?

c) El Tc ( $Z = 43$ ) es un elemento no presente en la naturaleza. ¿Cuál sería la longitud de onda aproximada de su emisión  $L_\alpha$ ?

A partir de la ley de Moseley pudieron conocerse con certeza los números atómicos de casi todos los elementos. Con ello, aunque el modelo de Bohr no era cuantitativo para átomos con más de un electrón, no hubo de pasar mucho tiempo para que se empezara a conocer la constitución electrónica de los elementos y se explicara su comportamiento periódico. En este proceso hubo de ser trascendental la contribución del mismo Bohr y de varios químicos, quienes propusieron sus propios modelos atómicos cualitativos para explicar el comportamiento químico de las sustancias, lo que constituye el tema del siguiente capítulo.

### 3.6 RESUMEN

El modelo atómico de Bohr, el primer modelo cuántico, es el resultado de la necesidad de explicar tanto los espectros de emisión y absorción de los elementos como la existencia del núcleo. Con el modelo de Bohr puede entenderse el comportamiento espectroscópico del átomo de hidrógeno y de los iones hidrogenoides, los resultados de los experimentos de Frank Hertz y el origen de los rayos X. Sin embargo, a pesar de que hay respuesta, aún hay muchas preguntas que no pueden responderse.

### PROBLEMAS

- 1 Transforme la ecuación de Balmer  $\lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$  en la forma de la de Rydberg, (3-4).
- 2 La quinta línea de emisión del átomo de hidrógeno en el visible-ultravioleta fue determinada experimentalmente en  $\lambda = 3971.24 \text{ \AA}$  una vez que Balmer había propuesto su relación empírica. Encuentre la predicción de Balmer para esta línea y el porcentaje de error respecto al valor experimental.
- 3 Balmer sugirió que las fórmulas para otras series espectrales del hidrógeno se podrían obtener reemplazando el 2 de su ecuación por otros números enteros. Por ejemplo:

$$\lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 1^2} \right) \quad \text{o} \quad \lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 3^2} \right)$$

Demuestre que, de esta manera, además de no obtenerse las series de Lyman, Paschen, etc., se tendría un límite común para todas las series al crecer  $n$ .

- 4 En la ecuación (3-1) se tienen las longitudes de onda de las dos emisiones del sodio en el visible. *a)* Desarrolle una ecuación para la diferencia de energía de dos fotones con longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , y *b)* aplíquela a las referidas líneas del sodio.
- 5 Sometiendo una sal a la llama en un mechero de Bunsen puede detectarse la presencia de bario, debido a la emisión de un color característico. La transición predominantemente responsable de esta emisión tiene una energía de 0.379 aJ. *a)* ¿De qué color se ve a la llama el bario? (emplee la Tabla 2.5 de la Sec. 2.5.2). *b)* La correspondiente energía para el calcio es de 0.319 aJ. ¿Qué color presenta a la llama una sal de calcio?
- 6 Un espectroscopista de un universo diferente al nuestro obtuvo experimentalmente la longitud de onda para las líneas de emisión del elemento «juliano». A partir de sus resultados encontró la siguiente relación simple de números enteros:

$$\bar{\nu} = a \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{m} \right) \quad \text{con} \quad n < m$$

Si la longitud de onda de la primera transición de la primera serie es de 2.075  $\mu\text{m}$  (unidad de longitud empleada en ese universo), calcule el valor de la constante  $a$  y los números de onda de las cuatro primeras líneas de las series con  $n = 1$  y  $n = 2$ .

- 7 a) ¿Cuál de los siguientes fotones es más energético: el que produce la segunda línea de la serie de Brackett o el de la novena de Pfund? b) ¿Cuál es la diferencia de energía entre ambos?
- 8 Suponga que el modelo planetario describe adecuadamente el movimiento del electrón alrededor de un protón en reposo. a) ¿A qué distancia del núcleo orbitaría si su velocidad angular fuera de  $1.6 \times 10^{16}$  rad/s? b) ¿A qué distancia del núcleo giraría el electrón si su velocidad fuese de 1.6 Mm/s? c) Si el electrón diera una revolución en un segundo, ¿qué tanto distarían electrón y núcleo?  
De la ecuación (3-77), la constante de Rydberg viene dada por

$$R = \frac{2\pi^2\kappa^2 e^4 \mu}{ch^3}$$

- 9 Demuestre que la energía de los posibles estados estacionarios del átomo de hidrógeno puede escribirse como:

$$E_n = (-hc/n^2)R$$

- 10 El cociente entre la velocidad del electrón en la primera órbita de Bohr y la velocidad de la luz es una constante adimensional llamada *constante de estructura fina*,  $\alpha$ . Demuestre: a) que  $\alpha = \kappa e^2/hc$  vale aproximadamente 1/137; b) que puede escribirse  $E_n$  en función de  $\alpha$  como

$$E_n = -\alpha^2 mc^2 / 2n^2$$

- 11 ¿Cuánta energía se requiere para ionizar al electrón del  ${}^4\text{He}^+$  cuando se encuentra en la órbita  $n = 6$ ?
- 12 ¿Cuál es el radio de la primera órbita del ion  ${}^6\text{Li}^{+2}$ ?
- 13 Suponiendo que el núcleo del tritio es exactamente tres veces más pesado que un protón, ¿en cuántos  $\text{\AA}$  diferirían las primeras líneas de Lyman y Balmer del hidrógeno y el tritio?
- 14 El electrón del hidrógeno sufre una transición desde la órbita con velocidad de  $3.125 \times 10^5$  m/s a aquella con momento angular de  $3.1635 \times 10^{-34}$  J·s. a) ¿Cuáles son los números cuánticos de estas órbitas? b) ¿Cuál es la frecuencia del fotón emitido?
- 15 ¿Qué transiciones electrónicas en el  $\text{He}^+$  tienen energías prácticamente iguales a la de los fotones correspondientes a la primera y segunda líneas de la serie de Balmer del hidrógeno?
- 16 Suponga que un átomo de hidrógeno excitado, con su electrón en la quinta órbita de Bohr, sólo se mantiene en ese estado durante  $10^{-7}$  s. Calcule cuántas veces orbita el electrón en ese lapso, antes de caer hacia un estado de menor energía.
- 17 a) Calcule la cantidad de movimiento del fotón emitido por el hidrógeno en la transición  $n_1 = 6$  a  $n_2 = 1$ . b) Como la cantidad de movimiento ha de conservarse en la emisión, el átomo debe sufrir un retroceso (movimiento en sentido contrario a la dirección del fotón emitido). Calcule la velocidad de retroceso.

- 18 La energía de los rayos cósmicos es tan enorme que pueden transformarse en partículas. La primera partícula elemental (más pesada que el electrón) que se detectó en la radiación cósmica fue el muón,  $\mu^-$ , el cual tiene la misma carga que el electrón, pero una masa 207.2 veces mayor. Un muón  $\mu^-$  puede ser atraído por un protón, formándose un «átomo de hidrógeno muónico», donde  $\mu^-$  reemplaza al electrón existente en el hidrógeno ordinario. a) Calcule la masa reducida del sistema muón-protón. b) ¿Cuál es el radio de la primera órbita del hidrógeno muónico? c) Obtenga la energía de ionización de este pseudoátomo. d) ¿Cuál es la longitud de onda de la primera línea de la serie de Lyman en este caso?
- 19 La tercera ley de Kepler para el movimiento planetario indica que «los cuadrados de los periodos de revolución son proporcionales a los cubos de los semiejes mayores de las órbitas». ¿Es válido lo anterior para el electrón en el modelo de Bohr, donde, por tenerse órbitas circulares, debe interpretarse al radio como el semieje?
- 20 En 1949, C. E. Moore reportó los siguientes valores experimentales de la constante de Rydberg para el hidrógeno, deuterio y tritio:

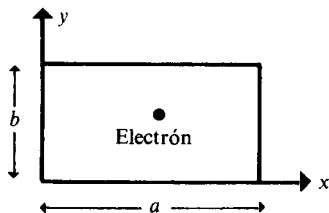
$$\text{H: } 109\,678.758\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{D: } 109\,708.596\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{T: } 109\,718.526\text{ cm}^{-1}$$

Calcule las masas de los núcleos de H, D y T a partir de estos datos y compárelas con las obtenidas por otros métodos ( $M_{\text{H}} = 1.007825$  uma,  $M_{\text{D}} = 2.0140$  uma,  $M_{\text{T}} = 3.01605$  uma).

- 21 Extienda el ejemplo 3.6 aplicando la regla de cuantización a un electrón dentro de un rectángulo como el que se indica.



- a) Cuantice separadamente las componentes  $x$  e  $y$  de la acción, mostrando los posibles valores de  $v_x$  y  $v_y$ .
- b) Encuentre los posibles valores de la energía cinética del electrón en el rectángulo.
- c) Con base en el resultado de b), extienda el mismo para un paralelepípedo con lados  $a$ ,  $b$  y  $c$ .
- 22 a) Calcule la distancia del semieje menor para las órbitas elípticas  $5_5$ ,  $5_4$ ,  $5_3$ ,  $5_2$  y  $5_1$  del átomo de hidrógeno, según Sommerfeld. b) Haga un diagrama que muestre dichas órbitas.
- 23 Indique los tres números cuánticos de Sommerfeld  $n$ ,  $k$ ,  $m$  que caracterizan a la órbita con orientación espacial dada por  $\theta = 66^\circ 25' 44''$ . ¿Son suficientes estos datos para calcular el momento angular de un electrón en esta órbita? Si es afirmativa la respuesta, calcúlelo.

- 24 ¿Qué diferencia de potencial debe aplicarse para acelerar un electrón y producir la ionización del flúor (véase Tabla 3.8) por colisión en un experimento de Franck-Hertz?
- 25 ¿Cuál es la energía cinética mínima para que un electrón logre colidir inelásticamente con un ion de  $\text{Li}^{2+}$ ?
- 26 a) ¿A qué velocidad deben viajar dos átomos de hidrógeno de tal forma que al colidir pueda producirse la ionización de uno de ellos?  
 b) La energía cinética media de una partícula en un gas, según la teoría cinético-molecular, es de  $3/2 kT$ . ¿A qué temperatura mínima se espera que las colisiones entre átomos de hidrógeno conduzcan a la ionización completa, creándose un plasma de protones y electrones? ( $k = 1.38054 \times 10^{-23}$  J/K).
- 27 Estime la longitud de onda y la energía del fotón de la emisión  $K_\alpha$  del Lr ( $Z = 103$ ).
- 28 La energía de emisión  $K_\beta$  es mayor que la  $K_\alpha$ , aunque de menor intensidad. ¿Podría interpretarse la emisión  $K_\beta$  en función del modelo de Bohr?
- 29 El principio general del experimento de Moseley puede servir para identificar los elementos que forman un cierto compuesto. Es de esperarse que, por ejemplo, en el NaCl los electrones más internos de sodio y cloro no difieren mucho de aquéllos en sus elementos puros. Es decir, los enlaces químicos modifican la estructura de los electrones externos, pero casi no afectan a los internos. Por ejemplo, se ha medido la emisión  $K_\alpha$  de cierto elemento en 50 diferentes compuestos donde aparece. Las longitudes de onda varían entre 5.388 Å y 5.412 Å. ¿De qué elemento se trata?

## BIBLIOGRAFIA

- Ayra, A. P., *Elementary Modern Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964.
- Bohr, N., «On the Constitution of Atoms and Molecules. Part II, Systems Containing Only a Single Nucleus», *Philosophical Magazine*, 1913, 26, 467.  
 ——— *Idem*, parte I, *Philosophical Magazine*, 1913, 26, 1.
- Brescia, F., «The Rutherford atom revisited», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 646.
- Cartmell, E., y Fowles, G. W. A., *Valencia y estructura molecular*, Barcelona, Ed. Reverté, S. A., 1970, caps. 1 y 2.
- Díaz-Peña, M., y Roig Mountaner, A., *Química-física*, Madrid, Ed. Alhambra, 1972, volumen I, cap. 1.
- Garret, A., «The Bohr Atomic Model: Niels Bohr», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 534.
- Haendler, B. L., «Presenting the Bohr Atom», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 372.
- Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Holton, G., y Roller, D. H. D., *Foundations of Modern Physical Science*, Reading, Mass., Addison-Wesley, tercera edición, 1965, caps. 33 a 35.
- Hylleraas, E. A., *Mathematical and Theoretical Physics*, Nueva York, Wiley Interscience, 1970, vol. II, parte IV, cap. 2.
- Huheey, J. F., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Nueva York, Harper and Row, 1972, cap. 1.

- Karplus, M.**, y **Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules. An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Menlo Park, W. A. Benjamin, 1970.
- Lovett Cline, B.**, *Los creadores de la nueva física*, México, Fondo de Cultura Económica, 1973, caps. 6 y 7.
- Mason, F. P.**, y **Richardson, R. W.**, «Why doesn't the electron falls into the nucleus», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 40.
- Sievers, D. R.**, «Niels Bohr», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 303.
- Smeaton, W. A.**, «Moseley and the Numbering of the Elements», *Chem. in Brit.*, 1965, 1, 353.
- Ter Haar, D.**, *The Old Quantum Theory*, Oxford, Pergamon Press, 1967.
- Van Spronsen, J. W.**, «Atomic Number before Moseley», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 106.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Japón, McGraw Hill, 1934, caps. 2, 3, 6, 7 y 16.

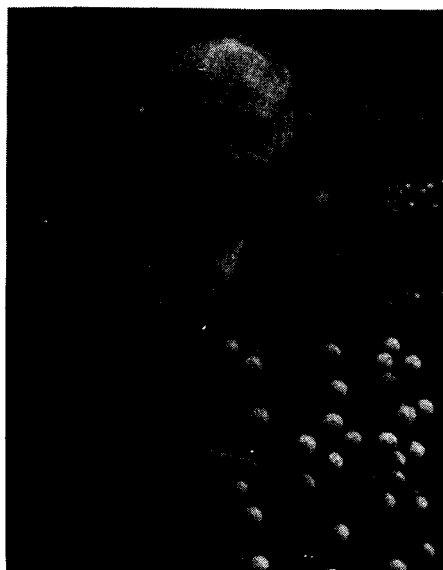
## 4

# Modelos químicos del átomo y sus enlaces

## El modelo de Bohr y la tabla periódica

*Probablemente haya sido desafortunado el hecho de que la física y la química estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre las interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe.*

JOHN C. SLATER (1939)



LINUS PAULING (1901- ). Galardonado con el premio Nobel de química en 1954. (© 1974 por Joseph Nordmann.)

## 4.0 INTRODUCCION

Por motivos de diversa índole, la historia de la ciencia reporta con demasiada frecuencia varios debates entre el punto de vista de los físicos y el de los químicos. Esto es una desgracia, pues ha conducido, desafortunadamente, a retardar la comprensión global de los fenómenos del mundo que nos rodea. Tal vez los físicos, al tener poca idea de química, menosprecian el trabajo de éstos, o viceversa. Lo cierto es que cada ciencia analiza de cada «hecho» lo que es propio dentro de su universo de discurso. Pero la comprensión global del «hecho» sólo se alcanza al sintetizar lo aportado por cada disciplina científica.

Dentro del tema que aquí nos interesa, el de la estructura atómica, tanto físicos como químicos desarrollaron sendas teorías. Niels Bohr, en 1913, presenta su primer modelo de átomo polieletrónico, para lo cual se apoya en sus conocimientos de química. Por otra parte, un físico y un químico, Kossel y Lewis, en 1916, proponen modelos atómicos basados, sobre todo el último, en una amplia experiencia química, aunque negando varios postulados esenciales de la física. Estos trabajos, así como la generalización hecha por Langmuir, se incluyen en la sección 4.2, donde puede palpase el antagonismo surgido entre físicos y químicos. Es nuevamente Bohr quien, tomando en cuenta tanto las ideas de los químicos como las obtenidas del análisis de los espectros atómicos, plantea por vez primera su *principio de construcción progresiva* (Sec. 4.3), con el cual encuentra exitosamente la relación entre la estructura electrónica de los átomos y sus propiedades periódicas. Para 1923, Lewis acepta que el átomo está mejor descrito por un modelo que contempla tanto sus propiedades químicas como sus manifestaciones espectrales, dándose por terminada la discrepancia.

Posteriormente, sería un químico con grandes conocimientos de física, Linus Pauling, quien unificaría los diferentes tipos de enlaces químicos con la introducción de la *electronegatividad*, parámetro periódico de gran utilidad (Sec. 4.4).

Así, con la fusión del trabajo de físicos y químicos, habría de nacer un modelo del átomo que, hasta la fecha, sigue siendo útil para predecir gran parte del comportamiento químico de las sustancias. Como ejemplo de ello, hemos reservado la última sección de este capítulo (4.5) para describir la forma en que esto es posible. En ese punto, se analizan diversos enfoques más modernos que intentan explicar la naturaleza del enlace covalente y electrovalente, y que no hacen uso de la mecánica cuántica para ello. A pesar del éxito de estos modelos simples, vale la pena dar una llamada de atención al químico para que no se detenga aquí, pues es de sobra conocido que sólo con la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de interés químico se logra comprender globalmente el comportamiento periódico y la naturaleza del enlace químico.



#### 4.1 EL MODELO INICIAL DE BOHR PARA ÁTOMOS CON MÁS DE UN ELECTRON

Después de su primer artículo, pero aún en 1913, Bohr publicó otros dos extensos trabajos: el primero sobre átomos polieletrónicos y el segundo sobre moléculas. Nos interesa destacar aquí algunas de las ideas plasmadas en el primero, pues aparecen algunos aspectos químicos de *la teoría de Bohr*.

Curiosamente, Bohr siguió los lineamientos del modelo de Thomson en cuanto a agrupar los electrones en anillos concéntricos (véase Sec. 2.10.2). La diferencia, nuevamente, es que la teoría clásica predice que dicho átomo es inestable. Entonces, Bohr vuelve a suponer la invalidez de la electrodinámica clásica y propone que, en el estado fundamental, cada uno de los electrones tiene una cantidad de movimiento angular igual a  $\hbar$  (el equivalente a  $n = 1$  para el hidrógeno).

A diferencia de Thomson, Bohr cuenta con una ventaja. Todo hacía suponer, en esas fechas, que el número de electrones en los átomos era idéntico al ordinal que corresponde a cada elemento al enlistarlos de acuerdo a su masa atómica. Es decir, Bohr supone que He (el segundo elemento más pesado, después del H) tiene dos electrones,  $Z = 2$ ; para el Li,  $Z = 3$ ; para el Be,  $Z = 4$ , y así sucesivamente. Como veremos, ésta era una importantísima información que Thomson no aprovechó.

Bohr trató con cierto detalle a los átomos más ligeros. Sobre ellos obtuvo:

##### 1) Helio

- La configuración más estable se tiene cuando los dos electrones giran en la misma órbita.
- Ambos electrones se encuentran más fuertemente ligados al núcleo que aquél del hidrógeno. Predice un potencial de ionización ( $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$ ) de 27 eV, siendo el valor actualmente aceptado de 24.6 eV. De ello, puede decirse que el helio es un pésimo donador de electrones.
- La energía del  $\text{He}^-$  resulta ser mayor que la del He neutro; así, el proceso  $\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^-$  resulta ser endotérmico, por lo cual el helio no tendría afinidad por otros electrones.
- De las dos consideraciones anteriores, un anillo con dos electrones es muy estable y ello explica la nula reactividad del helio.
- La primera excitación del helio se lograría con luz de frecuencia  $\nu = 6.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (10 % de error respecto al dato experimental conocido entonces).

##### 2) Litio

- Como resultado de sus cálculos, es más estable el litio con tres electrones en una sola órbita (3), que con dos electrones en una y el otro en una segunda órbita más externa (2, 1). Sin embargo, aquí Bohr abandona sus resultados numéricos y se guía por su conocimiento químico.

— En la configuración  $(2, 1)^1$ , el electrón más externo estaría menos enlazado al núcleo que aquél del hidrógeno. Con ello explica Bohr «*la tendencia aparente de los átomos de litio a tener una carga positiva en las combinaciones químicas con otros elementos*».

De ahí en adelante, los argumentos químicos inductivos desempeñan un papel preponderante frente a sus principios de teoría cuántica.

### 3) Berilio a carbón

— Las configuraciones propuestas son:

Be (2, 2)

B (2, 3)

C (2, 4)

todas ellas basadas en las valencias químicas mostradas por estos elementos: dos, tres y cuatro, respectivamente.

Como podemos observar, Bohr no pudo construir un modelo atómico cuantitativo para átomos polielectrónicos. No pueden obtenerse de sus proposiciones las series espectrales del helio ni de ningún otro elemento. Más bien, basado en su conocimiento químico sobre la periodicidad y la valencia, usa la idea de Thomson para agrupar los electrones en anillos e intenta asignar de esta forma unas configuraciones electrónicas congruentes con todo ello. Sus resultados (debiéramos decir estimaciones) los hemos colocado en la tabla 4.1.

---

H (1)	F (4, 4, 1)	Cl (8, 4, 4, 1)
He (2)	Ne (8, 2)	Ar (8, 8, 2)
Li (2, 1)	Na (8, 2, 1)	K (8, 8, 2, 1)
Be (2, 2)	Mg (8, 2, 2)	Ca (8, 8, 2, 2)
B (2, 3)	Al (8, 2, 3)	Sc (8, 8, 2, 3)
C (2, 4)	Si (8, 2, 4)	Ti (8, 8, 2, 4)
N (4, 3)	P (8, 4, 3)	V (8, 8, 4, 3)
O (4, 2, 2)	S (8, 4, 2, 2)	Cr (8, 8, 4, 2, 2)

---

**Tabla 4.1** Número de electrones en diferentes anillos, según Bohr<sup>2</sup>.

Nótese cómo fuerza Bohr, en N, O y F, para que el número de electrones en la órbita más externa coincida con la valencia del elemento. En el neón, los ocho electrones interiores están claramente tomados de la regularidad del sistema periódico, así como para que resten dos electrones, los que darían una estabilidad semejante a la del helio.

Los restantes elementos tienen las mismas configuraciones que los similares químicamente a ellos, salvo la inclusión de una o dos capas internas con ocho electrones cada una.

<sup>1</sup> Dos electrones en la primera órbita y uno en la segunda.

<sup>2</sup> En su artículo, Bohr no usa los símbolos de los elementos, sino simplemente coloca sus números atómicos.

A pesar de que Bohr se equivocó y de que su modelo para átomos polieletrónicos no tiene la fuerza predictiva de aquél para el hidrógeno, hay que reconocer que realizó un muy buen intento para explicar las propiedades periódicas de los elementos. Sus contribuciones más relevantes pueden resumirse como sigue:

- a) En los átomos, las propiedades químicas están determinadas por los electrones más alejados del núcleo (*electrones de valencia*) y no por los más internos (*electrones del corazón del átomo* o, simplemente, *electrones del core*<sup>3</sup>).
- b) Para elementos de la misma familia química, los electrones de valencia serán los mismos y la tendencia a ceder electrones será mayor conforme aumente el número de anillos en el átomo, pues los electrones externos estarán ligados más débilmente al núcleo.
- c) Los elementos del grupo del hierro (metales de transición), como muestran similares propiedades químicas, deberán diferir solamente en el arreglo de sus electrones de core.
- d) La emisión radiactiva  $\beta$  de electrones debe atribuirse a fenómenos nucleares. Es decir, los electrones  $\beta$  son expulsados por el núcleo y no corresponden a los electrones que orbitan en los anillos.

La solución definitiva al enigma acerca de la constitución de los átomos polieletrónicos habría de llegar más de una década después, con el advenimiento de la mecánica cuántica. Mientras tanto, continuaremos nuestro relato, pues varios hechos hubieron de descubrirse hasta ese entonces, muchos de ellos por las contribuciones de algunos químicos notables.

Antes de pasar a la siguiente sección, cabe anotar aquí algo sobre el destino de Bohr después de la postulación de su modelo. En 1916 fue nombrado profesor de física teórica de la Universidad de Copenhague y, poco después, la Academia Danesa de Ciencias le construyó su propio instituto para estudios atómicos. En él coincidieron en múltiples ocasiones grandes científicos de la época, de los que ya hablaremos, como Heisenberg, Dirac, Pauli, Ehrenfest, Gamow, Born, Jordan y otros. Es curioso, pero los fondos de la Academia Danesa provenían principalmente de la Cervecería Carlsberg, así que ésta fue en realidad la que apoyó el trabajo subsecuente de Bohr, quien, en los años de 1930, vivió inclusive en una mansión situada en la propia cervecería. Un ejemplo a seguir por las empresas, ¿o no?

Como muestra de la calidad de la investigación y de la tradición científica que generó en Dinamarca el Instituto Niels Bohr, valga mencionar que su propio hijo, Aagé Bohr (1922- ), quien fuera director del Instituto a la muerte de su padre, también obtuvo el premio Nobel de física, en 1975, por sus estudios sobre la estructura del núcleo atómico.

<sup>3</sup> En adelante adoptaremos este término del inglés, debido a su empleo común y a su raíz latina.

## 4.2 LOS PRIMEROS MODELOS QUÍMICOS DEL ÁTOMO

A partir de las propiedades químicas de las sustancias, la evidencia de la existencia del electrón y el núcleo, las teorías atómicas de Thomson y Bohr, así como su propia intuición, en 1916 se elaboraron dos modelos similares para el átomo: uno de ellos por el físico alemán Walther Kossel (1888-1956) y el otro por el químico norteamericano Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Antes de describir dichos modelos analizaremos un poco los antecedentes que los rodearon.

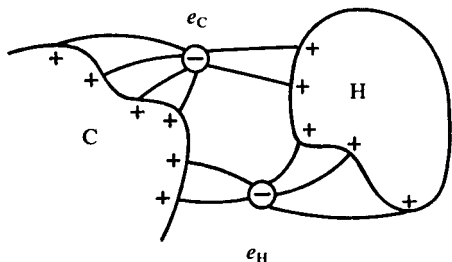
A diferencia del modelo de Bohr, el cual es un modelo que podríamos llamar «a primeros principios»<sup>4</sup>, los modelos químicos inferen la estructura de los átomos desde su comportamiento químico. Es decir, el modelo se construye para que satisfaga, de la mejor manera posible, las propiedades que el átomo presenta cuando se encuentra combinado con otros átomos. La suposición de partida es que las características de los átomos aislados pueden deducirse de la manera en la que forman compuestos. Por ello, gran parte del análisis de Kossel, Lewis y Langmuir, quien posteriormente generalizó las ideas de los dos primeros, se fundamenta en la naturaleza del enlace químico.

### 4.2.1 Antecedentes

A partir del descubrimiento del electrón, en 1897, las ideas electroquímicas del enlace vuelven a tomar auge (véase Sec. 1.1.2).

El mismo J. J. Thomson, después de proponer su modelo atómico (Sec. 2.10.2), sugiere que el enlace químico tiene lugar cuando las esferas correspondientes a dos átomos se interpenetran, situándose sus electrones simétricamente en la región común. Así, desde 1907, se propone por primera vez que la «compartición de electrones» por dos átomos es responsable de la formación de la unión entre ellos. Sir William Ramsay, quien descubrió varios de los gases nobles, habría de apoyar esta idea en 1908: «Ellos (los electrones) sirven como "lazo de unión" entre átomo y átomo.»

Johannes Stark (1874-1957) consideró que los electrones de valencia atraían simultáneamente las partes positivas de dos diferentes átomos.



**Figura 4.1** Modelo de Stark del enlace carbono-hidrógeno. Tanto el electrón correspondiente al carbono, como el del hidrógeno, enviaban líneas de fuerza a ambos núcleos, sirviendo como agentes enlazantes.

<sup>4</sup> En el modelo de Bohr no se hace ninguna suposición adicional, salvo la existencia del núcleo, el electrón y la fuerza coulombiana, así como de la condición de cuantización.

Stark consideraba a aquellos electrones situados entre dos átomos como el equivalente al enlace químico. Así, con su modelo de «átomo-dinámico», propuso las estructuras de varias moléculas.

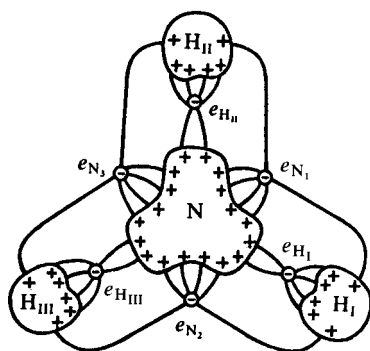


Figura 4.2 Modelo de Stark para la molécula del amoníaco, donde considera al nitrógeno con tres electrones de valencia y al hidrógeno con uno.

En noviembre de 1913, Niels Bohr publicó un tercer artículo donde proponía la estructura electrónica para sistemas moleculares. Allí presentó estructuras tentativas para  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  y  $C_2H_2$ . La única discutida en detalle fue la del hidrógeno, que suponía constituida por dos núcleos positivos, unidos por un anillo de dos electrones.

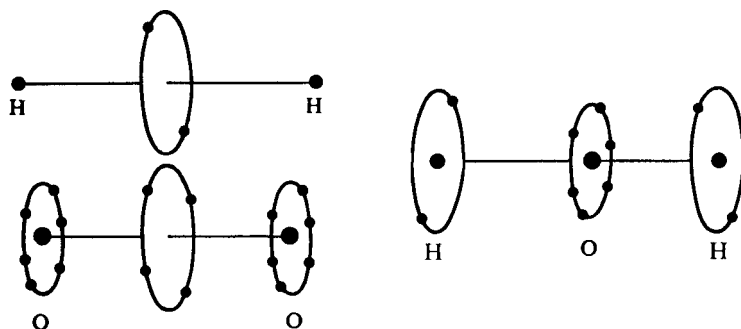


Figura 4.3 Modelos de Bohr para el hidrógeno, el oxígeno y el agua.

En todos los casos, el enlace químico estaba representado por un anillo de electrones que se movía en un plano perpendicular al eje internuclear. Para el hidrógeno, Bohr demostró su gran estabilidad y calculó su calor de formación en 264 kJ/mol (el valor real es de unos 430 kJ/mol).

Otro elemento importante, aprovechado para la construcción de modelos atómicos, fue la extraña carencia de reactividad mostrada por los gases nobles.

	Z	$\Delta Z$
He	2	
Ne	10	8
Ar	18	8
Kr	36	18
Xe	54	18
Rn	86	32

**Tabla 4.2** Números atómicos para los gases nobles. Nótese la regularidad de sus incrementos.

	Z
He	$2(1^2) = 2$
Ne	$2(1^2 + 2^2) = 10$
Ar	$2(1^2 + 2^2 + 2^2) = 18$
Kr	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2) = 36$
Xe	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2) = 54$
Rn	$2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2) = 86$

**Tabla 4.3** Relación matemática encontrada por Rydberg para los números atómicos de los gases nobles.

Esto sugería que la configuración electrónica en esta familia debía ser muy estable. En 1914, Rydberg propuso que existían 32 elementos entre el cesio (sucesor del xenón) y el nitón (hoy radón). Previamente se había supuesto un mayor número, probablemente de 36 elementos, para este periodo<sup>5</sup>. En ese caso, el número atómico del radón sería de 86, que lo llevó a encontrar una relación simple de los números atómicos para los gases nobles (véanse Tablas 4.2 y 4.3).

Extrañó a Rydberg el hecho de que en su relación sólo apareciera una vez el cuadrado de la unidad, siendo que dos y tres al cuadrado se repetían posteriormente. Debido a ello y a lo reciente del descubrimiento de esta familia, Rydberg sugirió que debería existir otro gas noble antes del helio. De ser cierto, existirían dos elementos entre hidrógeno y helio, con números atómicos 2 y 3, para que el helio tuviera entonces  $2(1^2 + 1^2) = 4$  protones, satisfaciéndose rigurosamente la relación de «los grupos cuadráticos». El trabajo de Moseley vendría pronto a echar por tierra esta hipótesis. Sin embargo, no faltó en aquella época quien asegurara haber encontrado los supuestos elementos faltantes al analizar los espectros estelares. ¡Inclusive fueron «bautizados» como nebulio y coronio!

Esta regularidad en los números atómicos de la tabla 4.2 habría de ser determinante en el desarrollo inmediato del modelo químico del átomo. De alguna manera, los dos electrones del helio conformaban una estructura estable. La subsecuente adición de otros ocho volvía a generar estabilidad en el neón, etc. Como todos estos gases eran parte de una misma familia, no había duda de que existían periodos con ocho elementos, otros con 18 y, al menos, otro más con 32.

#### 4.2.2 Ideas de Kossel del enlace iónico

Como se mencionó al inicio de la sección 4.2, W. Kossel sugirió un modelo de átomo que diera cuenta de la formación de enlaces químicos.

<sup>5</sup> Los experimentos de Moseley, en ese mismo año, dieron la razón a Rydberg.

Algunos puntos importantes en el trabajo de Kossel son:

*«Cada elemento sucesivo contiene un electrón y una partícula positiva más que su predecesor. El hecho de que la valencia cambie periódicamente es una prueba de que, al pasar de un elemento de menor a otro de mayor peso atómico, la configuración electrónica no cambia uniformemente... En lugar de ello, cada cierto tramo se alcanzan configuraciones para las cuales el número de electrones de valencia se repite: configuraciones asociadas con elementos inertes químicamente se encuentran regularmente: éstas son las de los gases nobles... Concebimos la propiedad de la valencia como un aspecto esencial del comportamiento de los electrones externos de un átomo.»*

Ai igual que Bohr, Kossel concebía a los electrones de un átomo localizados en anillos concéntricos, rotando en órbitas alrededor del núcleo. Pero, a diferencia de Bohr, Kossel pensaba que tanto el neón como el argón si tenían ocho electrones en la órbita más externa, como se muestra en la figura 4.4. Su modelo era sólo aplicable a los primeros 23 elementos.

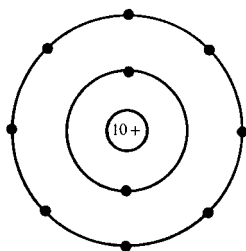


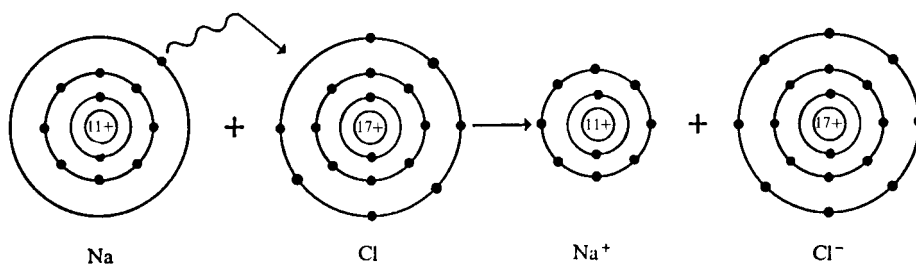
Figura 4.4 El modelo de Kossel para el neón.

Kossel razonó que, dada la estabilidad de los gases nobles y que éstos estaban flanqueados en la tabla periódica por los halógenos (con un electrón menos) y los metales alcalinos (con uno más), la transferencia de un electrón del metal alcalino al halógeno conducía a ambos a adquirir el mismo número de electrones que un gas noble, lo cual les daría estabilidad. Con ello, el halógeno adquiriría una carga negativa neta y el metal una positiva. La atracción electrostática entre ambos iones sería responsable de la formación del enlace químico (véase Fig. 4.5).

PROBLEMA 4.1 Con un diagrama similar al de la figura 4.5, explique la formación del  $MgCl_2$ .

Con posterioridad, Langmuir denominaría «*electrovalencia*» al enlace formado por la transferencia de electrones, como fue sugerido por Kossel.

Para moléculas formadas por átomos iguales, Kossel no sugiere la transferencia de electrones, pues ambos átomos presentan la misma afinidad por ellos.



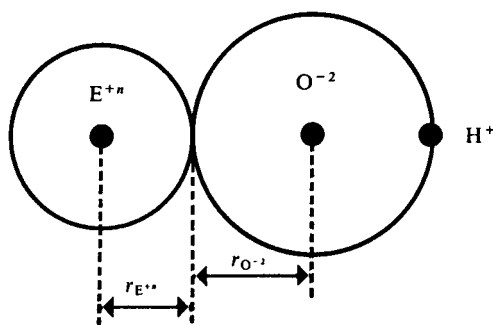
**Figura 4.5** Formación del cloruro de sodio a partir de sus átomos.

Debido a ello, acepta como válido el trabajo de Bohr y postula también la presencia de anillos perpendiculares al eje del enlace. Para  $H_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$  sugiere anillos con dos, cuatro y seis electrones, respectivamente.

Conviene hacer notar aquí que, en el modelo de Kossel, los electrones son entes dinámicos. Inmediatamente, veremos que los modelos propuestos por los químicos no tienen esta característica.

**Ejemplo 4.1** Mediante su modelo iónico, Kossel fue de los primeros que intentó explicar el comportamiento de los ácidos y las bases (según el modelo de Arrhenius). ¿En qué consisten sus sugerencias?

*Solución* Para la agrupación de átomos  $E-O-H$  se muestra, en la figura 4.6, el esquema de Kossel. Los iones  $E^{+n}$  y  $O^{-2}$  se presentan en forma de esferas, cuyos radios corresponden a los de los iones.



**Figura 4.6** Modelo de Kossel para el enlace  $E-O-H$  en un álcali o un oxígeno.

El radio del ion del hidrógeno (un protón) se considera infinitamente pequeño en comparación con el de los otros dos iones. Se supone, por tanto, que la distancia del protón al centro del anión  $O^{-2}$  es igual al radio de este último.

Kossel propone que, en disolución acuosa, se desprenderían iones  $H^+$  o  $OH^-$ , dependiendo de la fuerza relativa de los enlaces  $E-O$  y  $O-H$ . Así, cuando el  $E-O$  sea el



más fuerte, se rompería el enlace O—H durante la disolución, desprendiéndose un protón, con lo cual el compuesto actuaría como ácido. En caso contrario, si el más fuerte es el enlace O—H, entonces la disociación ocurriría en el E—O, desprendiéndose  $\text{OH}^-$ , como es de esperarse para una base. En el caso de que los dos enlaces sean aproximadamente equivalentes, el compuesto sería un anfótero, pudiendo presentar ambos comportamientos.

De acuerdo con la figura 4.6, el enlace E—O será tanto más fuerte cuanto mayor sea la carga y cuanto menor sea el radio del ion  $\text{E}^{+n}$ , lo que se desprende directamente de la ley de Coulomb. Estas mismas propiedades dan lugar a un debilitamiento relativo del enlace O—H y a que el protón sea repelido con mayor fuerza por el ion positivo del elemento E. Por esta razón, al aumentar el número de oxidación y disminuir el radio iónico de  $\text{E}^{+n}$ , el compuesto tiende a comportarse como ácido. En caso inverso, tenemos una base.

**PROBLEMA 4.2** Con lo indicado en el ejemplo 4.1, identifique cuál de los siguientes compuestos es básico y cuál ácido. Justifique su respuesta.

- a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- b)  $\text{B}(\text{OH})_3$ .
- c)  $\text{K}(\text{OH})$ .
- d)  $\text{P}(\text{OH})_3$ .

[Sugerencia: Utilice como medida aproximada del radio los valores del volumen atómico de la gráfica de Lothar Meyer (Fig. 1.8)].

### 4.2.3 Modelo de Lewis sobre el átomo y la formación de moléculas

G. N. Lewis, también en 1916, sugirió otra opción para que los átomos adquirieran, al combinarse, la estructura electrónica estable de los gases nobles. En lugar de la transferencia propuesta por Kossel, Lewis propuso que ello era factible al compartir un par o más electrones entre dos átomos. Langmuir sugeriría el nombre de *covalencia* para este tipo de enlace.

Lewis supuso que los electrones en los átomos están normalmente en posiciones estáticas, por lo cual tuvo que negar la validez de la ley de Coulomb. Varias evidencias químicas apoyaban esta hipótesis, así como los resultados de las primeras estructuras cristalinas determinadas con rayos X, donde los átomos mostraban arreglos en poliedros regulares o estructuras altamente simétricas.

Los electrones estaban arreglados en capas. La primera contenía dos electrones, mientras que el resto tendería a retener ocho, a excepción de la última (capa de valencia), la cual contendría entre uno y ocho electrones.

La teoría de Lewis de la valencia, además de basarse en la nula reactividad de los gases nobles, tiene como antecedente la ley de Abegg de la valencia y la contravalencia, quien, en 1904, indica que la diferencia entre el número de valencias positivas y negativas o «números polares»<sup>6</sup> de un elemento era

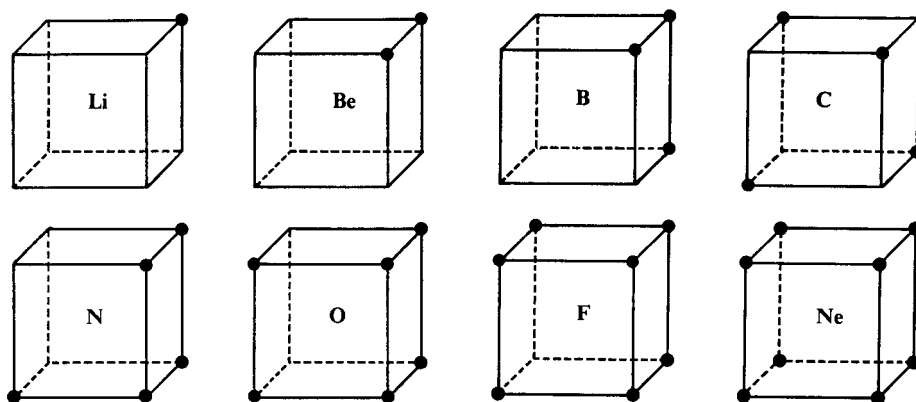
<sup>6</sup> Actualmente, *estado de oxidación*.



G. N. LEWIS. (*Edgar Fahs Smith Collection, University of Pennsylvania.*)

frecuentemente de ocho y nunca más de ocho. Es decir, si un átomo puede ceder  $n$  electrones, entonces debe poder aceptar  $8 - n$ , lo que es consistente con el hecho de que *en su capa de valencia puede albergar hasta ocho electrones*.

Según se indica en la figura 4.7, el modelo atómico de Lewis consideraba a los electrones de valencia colocados en los vértices de un cubo, por lo que el mismo llamó a su desarrollo como *la teoría cúbica del átomo*.



**Figura 4.7** Arreglo de los electrones de valencia, según Lewis, para los átomos del litio al neón.

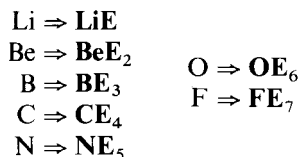
Para explicar una gran variedad de reacciones químicas, Lewis hace uso de los siguientes postulados, y emplea todos ellos en su modelo cúbico del átomo.

- 1) En cada átomo existe una parte esencial que permanece inalterada en todos los cambios químicos, llamada kernel<sup>7</sup> (en adelante usaremos el término core con el mismo sentido). En esta porción del átomo se encuentran el núcleo y los electrones más internos (electrones de core), los que no alcanzan a neutralizar la carga del primero. Por ello, el core tiene una carga neta positiva que corresponde al número de la familia a la que el elemento pertenece en la tabla periódica.
- 2) Adicionalmente al core, el átomo posee una capa externa, la cual, en el caso de un átomo neutro, contiene la cantidad de electrones<sup>8</sup> necesarios para neutralizar la carga positiva del core. Sin embargo, durante un cambio químico, los electrones en esta capa pueden variar entre cero y ocho.
- 3) En una combinación química, el átomo tiende a poseer un número par de electrones en la capa externa (de valencia) y, particularmente, ocho de ellos, los cuales se arreglan simétricamente en los vértices de un cubo.
- 4) Dos capas de valencia de diferentes átomos son mutuamente interpenetrables.
- 5) Los electrones pueden moverse con cierta facilidad de una posición a otra en la capa de valencia. No obstante, existen ciertas restricciones para este movimiento, determinadas por la naturaleza del átomo mismo, así como por la de aquellos otros combinados con él.
- 6) Las fuerzas eléctricas entre las partículas que están muy cerca (como en el átomo) no obedecen la ley de Coulomb.

PROBLEMA 4.3 Establezca las similitudes y diferencias entre los modelos atómicos de Bohr y Lewis.

En su simbología, Lewis diferenciaba un elemento de su core positivo. Por ejemplo, Li representaba al core de un átomo de litio, o sea, el equivalente al ion  $\text{Li}^+$ . Por ello, en la figura 4.7 se representan los cores con letra **negrita**.

Como los átomos estaban constituidos por el core y los electrones de valencia (E), los átomos adquirirían la representación:



La fórmula  $\text{NE}_8$  correspondía, por ejemplo, al ion  $\text{N}^{-3}$ .

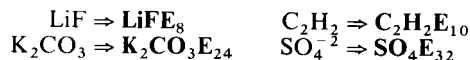
**Ejemplo 4.2** Escriba las especies  $\text{LiF}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando la notación de Lewis.

<sup>7</sup> Del alemán «corazón».

<sup>8</sup> Estos electrones son responsables del comportamiento químico del átomo y se denominan *electrones de valencia*.

**Solución** Lewis colocaba en sus fórmulas los cores de los átomos involucrados seguidos del número total de electrones de valencia.

Así, tenemos:



**PROBLEMA 4.4** Identifique al menos tres moléculas con un número impar de electrones.

**Respuesta**  $\text{NOE}_{11}$ ,  $\text{NO}_2\text{E}_{17}$ ,  $\text{ClO}_2\text{E}_{19}$ .

**PROBLEMA 4.5** La gran mayoría de los compuestos químicos presenta un número par de electrones de valencia. ¿Tendrá ello algún significado particular respecto a su reactividad o estabilidad?

**PROBLEMA 4.6** Indique el nombre de las especies a las que corresponden las siguientes fórmulas de Lewis:

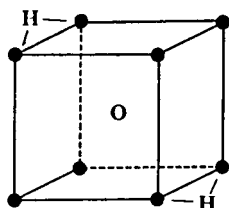
a)  $\text{Ca}$ . b)  $\text{ClE}_8$ . c)  $\text{B}_2\text{H}_6\text{E}_{12}$ . d)  $\text{NH}_3\text{E}_8$ . e)  $\text{NaNO}_3\text{E}_{24}$ .

**Ejemplo 4.3** Según el modelo del átomo cúbico, ¿cuáles serían las estructuras de las siguientes especies químicas?

a)  $\text{H}_2\text{O}$ . b)  $\text{CCl}_4$ . c)  $\text{O}_2$ .

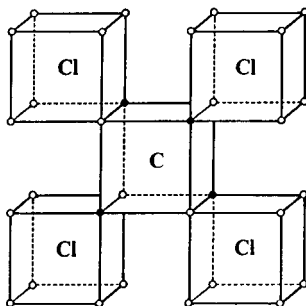
**Solución**

a) En agua, únicamente el oxígeno ocuparía un cubo, ya que el hidrógeno puede tener, como máximo, dos electrones en su capa de valencia. Así, tendríamos:



- Electrón de valencia del H.
- Electrones de valencia del O.

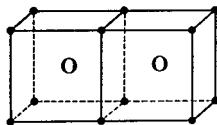
b) La compartición de un electrón de cada cloro con uno del carbono permite a ambos alcanzar una estructura de gas noble.



- Electrones de valencia del cloro.
- Electrones de valencia del carbono.

Sin embargo, esta estructura no satisface la naturaleza tetraédrica del átomo de carbono (véase Sec. 1.1.4).

- c) Aquí se formaría un doble enlace, al compartirse una cara de los cubos de cada átomo de oxígeno:



**PROBLEMA 4.7** ¿Cuál sería la estructura de las siguientes moléculas?

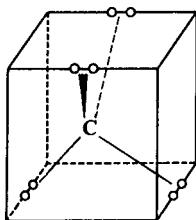
- a)  $\text{BF}_3$ .    b)  $\text{CO}_2$ .    c)  $\text{NH}_3$ .

**Ejemplo 4.4** ¿Cómo explicaba Lewis el hecho propuesto por Le Bel y Van't Hoff de que el carbono es tetraédrico, a partir del cual explicaban su estereoisomería?

**Solución** Una cita textual de Lewis indica:

*«...cuando consideramos únicamente fenómenos químicos, así como su mejor interpretación en términos de la estructura atómica, debemos asumir un arreglo diferente del grupo de los ocho electrones, al menos en el caso de sustancias no polares, cuyas moléculas generalmente están compuestas de átomos de volumen pequeño.»*

El arreglo propuesto por Lewis se muestra en la figura 4.8 y corresponde a los electrones de unión entre el carbono y sus cuatro sustituyentes. Según Lewis, «los electrones se unen, quizá, por fuerzas magnéticas».



**Figura 4.8** Lewis abandona la estructura cúbica del átomo para los compuestos del carbono, proponiendo cuatro pares de electrones en un arreglo tetraédrico.

**PROBLEMA 4.8** ¿Puede explicar, mediante el modelo cúbico, la formación de un triple enlace? ¿Y la rotación independiente de cada enlace químico?<sup>9</sup>.

Finalmente, a Lewis debemos los conocidos diagramas o estructuras de puntos, donde dos de ellos ubicados entre dos átomos nos indican un enlace sencillo. Asimismo, si el par electrónico está más cerca de un átomo que de otro implica que la molécula es polar.

**Ejemplo 4.5** Represente, empleando los diagramas de punto, las moléculas siguientes:

- a) Acido clorhídrico.  
 b)  $\text{Br}_2$ .  
 c) Acetona.  
 d) Urea.

<sup>9</sup> Vale la pena aclarar que el mismo Lewis aceptó que su teoría no era completa, ya que no explicaba muchos fenómenos.

## Solución

a)  $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$  o bien  $\text{H}-\overline{\text{Cl}}$ , donde una raya sustituye a cada par de puntos. Los puntos cerca del átomo de cloro implican que la molécula es polar.

b)  $:\ddot{\text{Br}}:\ddot{\text{Br}}:$  o  $|\overline{\text{Br}}-\overline{\text{Br}}|$

c)  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\text{C}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \end{array}$  o  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad || \quad | \\ \text{H} \quad |\text{O}| \quad \text{H} \end{array}$

d)  $\begin{array}{c} \quad \text{:O:} \\ \quad | \\ \text{H}:\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  o  $\begin{array}{c} \quad |\text{O}| \\ \quad || \\ \text{H}-\overline{\text{N}}-\text{C}-\overline{\text{N}}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

donde las líneas que unen a los átomos o las que se colocan sobre ellos tienen un sentido diferente al que le dio originalmente Couper, ya que ahora implican la presencia de un par de electrones.

Como hemos podido observar en esta sección, los modelos químicos del átomo tomaron como base la no reactividad aparente de los gases nobles<sup>10</sup> y el gran cúmulo de evidencias experimentales, no importando que con ello se postulara la no validez de la repulsión coulombiana o la aparición de ciertas *fuerzas magnéticas* de atracción entre los electrones. Lo cierto es que el modelo funcionaba para predecir la existencia de nuevos compuestos, su estabilidad y reactividad, por lo que habría de ser seguido por los químicos de la época. Los físicos, por su parte, no podían aceptar esos principios y continuaron investigando la naturaleza del átomo por otras vías.

Por lo pronto, en la siguiente sección presentaremos la contribución al modelo químico de I. Langmuir, quien generalizó y extendió el trabajo de Kossel y Lewis. Con él se amplía aún más el divorcio entre los físicos, los químicos y sus modelos del átomo.

#### 4.2.4 La contribución de Langmuir

*«El problema de la estructura de los átomos ha sido estudiado principalmente por los físicos, quienes consideran de manera muy pobre las propiedades químicas, las que en última instancia deben ser explicadas por una teoría de la estructura atómica. La gran cantidad de conocimiento que sobre las propiedades químicas se tiene y las relaciones como las que resume la tabla periódica deben emplearse como un mejor fundamento para la teoría de la estructura atómica que los relativamente escasos datos experimentales obtenidos únicamente con ideas físicas.»*

<sup>10</sup> Durante muchos años se dio por un hecho que no podrían formarse moléculas con átomos de gases nobles, en parte por la demostración de la *regla del octeto* para muchas moléculas. Finalmente, en 1962, Bartlett sintetizó los primeros compuestos de xenón.



IRVING LANGMUIR (1881-1957).  
(Cortesía de General Electric,  
Centro de Investigación y Desarrollo.)

Con este párrafo, Irving Langmuir (1881-1957)<sup>11</sup>, en 1919, inicia uno de los artículos más importantes en el campo de la química: *The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules*, y da una clara idea de los diferentes puntos de vista con los que químicos y físicos abordaron la teoría atómica.

El modelo atómico de Langmuir considera que los electrones ocupan pequeñas celdas dentro de capas esféricas concéntricas (Fig. 4.9), dentro de

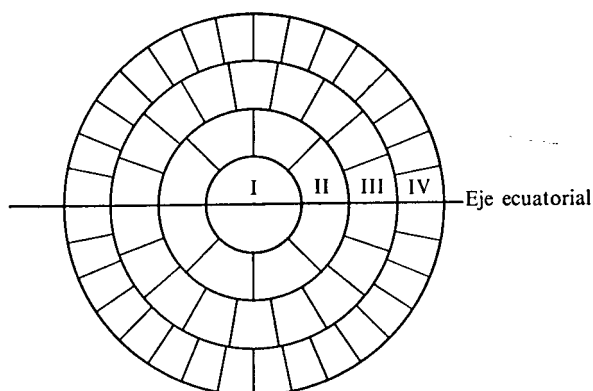
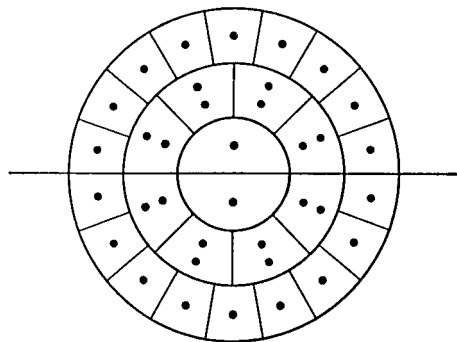


Figura 4.9 Símil bidimensional del modelo atómico de Langmuir.

<sup>11</sup> Galardonado con el premio Nobel de química en 1932.



**Figura 4.10** Disposición de los 36 electrones del kriptón, según Langmuir. (Nuevamente, esta figura es sólo una representación bidimensional.)

las cuales podrían rotar, oscilar o estar fijos en alguna posición particular. Las capas son de igual grosor, por lo que sus radios están en la relación 1:2:3:4 y sus áreas como  $1:2^2:3^2:4^2$ , o sea, 1:4:9:16. Nótese que el duplo de estos números (2, 8, 18, 32) corresponde exactamente a la periodicidad en el número atómico de los gases nobles (véase Tabla 4.2).

Para obtener capas completamente llenas para los gases nobles que fueran congruentes con su número atómico, Langmuir indica que, salvo las celdas de la primera capa, todas las demás pueden albergar dos electrones. De esta manera explica los números 2, 8, 8, 18, 18, 32 para la estructura de capa de los gases nobles. Cuando la segunda capa se llena por primera vez (neón), se llama IIa, y cuando vuelve a agregarse un electrón adicional en cada celda (argón), IIb. Así, el kriptón llenaría la IIIa y el xenón la IIIb (véase Fig. 4.10).

Para otros átomos diferentes a los de gases nobles, se indican tres postulados adicionales:

**a) PRIMER POSTULADO**

Dos electrones en la misma celda no se repelen ni se atraen con fuerzas intensas. Langmuir trata de justificar esto mediante argumentos parecidos a los de Lewis:

*«Esto probablemente se deba a la existencia de una atracción magnética que actúa en sentido contrario a la repulsión electrostática.»*

Los electrones en la capa más externa tienden a estar lo más separados que sea posible.

**b) SEGUNDO POSTULADO**

Cuando el número de electrones en la capa externa sea pequeño, el arreglo de éstos está determinado por la atracción magnética de los electrones más internos. Pero cuando el número de electrones se incrementa, especialmente cuando la capa está cerca de llenarse, la repulsión electrostática de los electrones internos, así como los de la misma capa, se vuelve dominante.

**c) TERCER POSTULADO**

Las propiedades de los átomos están determinadas, básicamente, por el número y arreglo de los electrones de la capa exterior y por la facilidad con la que el átomo es capaz de alcanzar formas más estables, ya sea tomando o cediendo electrones.



CAPA	$N$	$E = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I			H	He								
IIa	2	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
IIb	10	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A		
IIIa	18	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
			11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIa	28	Niβ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
IIIb	36	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	43	Ru	Rh	Pd
			11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIb	46	Pdβ	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
IVa	54	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	61	Sa	Eu	Gd

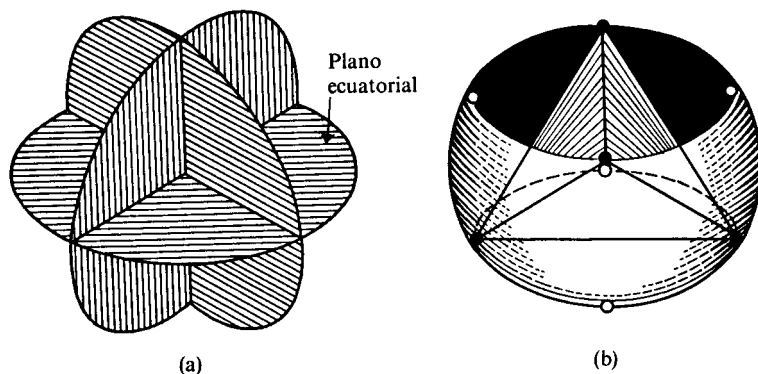
**Figura 4.11** Clasificación de los elementos de acuerdo con el arreglo de electrones, según Langmuir.

Langmuir diseñó una tabla periódica donde muestra cómo los electrones van ocupando las diferentes capas de su modelo (véase Fig. 4.11).

En la tabla de Langmuir tienen cabida, en forma natural, los elementos de transición.

**Ejemplo 4.6** Según la teoría de Langmuir, ¿cómo están distribuidos en el espacio los cuatro electrones de valencia del carbono?

De acuerdo con su primer postulado, los cuatro electrones de valencia del carbono tenderían a estar lo más separados posible, lo cual ocurre en un arreglo tetraédrico, según se indica en la figura 4.12.



**Figura 4.12** (a) Las ocho celdas de la capa II en el carbono. (b) En esta capa pueden arreglarse cuatro electrones por encima y cuatro por debajo del plano ecuatorial. En el carbono sólo existen los electrones marcados como puntos sólidos, los cuales están situados en los vértices de un tetraedro.

**PROBLEMA 4.9** Empleando la tabla de Langmuir, indique el número de electrones de la última capa para los siguientes átomos: a) boro; b) cromo; c) yodo; d) wolframio.

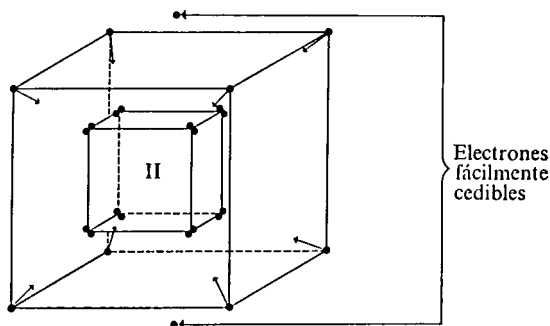
*Respuesta* a) tres electrones en la capa IIa; c) 17 electrones en la capa IIIb.

**PROBLEMA 4.10** Indique si la estructura electrónica del hierro, según Langmuir, consistiría de dos electrones internos y el resto colocado en los vértices de tres cubos concéntricos.

**Ejemplo 4.7** ¿Cómo empleó Langmuir el segundo de sus postulados para explicar la estructura electrónica de los metales de transición?

*Solución* V, Cr, Mn y Fe: Para estos elementos, sólo 5, 6, 7 y 8 de las 18 celdas de la capa IIIa están ocupadas, respectivamente. Según el segundo postulado, la atracción de estos electrones de valencia con aquellos del core se iría debilitando frente a la repulsión coulombiana. Por ello, Langmuir predice para ellos un delicado equilibrio de fuerzas que conlleva a que tengan propiedades similares. Entre ellas, podríamos citar su valencia común de 3 y la facilidad para que al absorber luz visible (la que provocaría que un electrón salte a una celda vacía dentro de la misma capa) se formen compuestos coloridos.

Ni: Aquí tendríamos 10 electrones en la capa IIIa. Según Langmuir, ocho de ellos serían atraídos por los ocho electrones de las capas IIa y IIb, quedando otros dos factibles de ser cedidos. Ello explicaría el estado de oxidación de dos en el níquel.



En forma similar, Langmuir da explicación a otras propiedades, como las magnéticas, las diferentes solubilidades de los compuestos, etc.

A partir del modelo atómico descrito, Langmuir incluye postulados adicionales para predecir la actividad química, la estructura y las propiedades de los compuestos. Para ello, vuelve a emplear la idea de Lewis de compartir un par (o más) de electrones entre dos átomos, a lo que denominó *enlace covalente*. Como ya veremos, su propia teoría predice la formación de otro tipo de unión, producto de la atracción electrostática entre cargas, al que llamó *enlace electrovalente*. De esta forma, Langmuir engloba las teorías de Lewis y Kossel, generalizándolas, al hacer un modelo aplicable a átomos de toda la tabla periódica.

Para los electrones externos, o de valencia, de un átomo en un compuesto químico, propone los siguientes cuatro postulados adicionales:

- 1) Los arreglos estables y simétricos de electrones corresponden a los gases inertes y están caracterizados por fuertes campos de fuerza interna (atracción) y débiles campos de fuerza externa (repulsión). A menor número atómico, más débil es el campo externo.
- 2) El arreglo más estable de electrones es el par en el átomo de helio.
- 3) El siguiente arreglo más estable de electrones es el octeto, el cual corresponde a un grupo de ocho electrones, como el que se encuentra en la segunda capa del átomo de neón. Cualquier otro átomo con número atómico menor de 20 y que tenga más de tres electrones en la capa externa, tenderá a ganar el número adecuado de electrones suficientes para compartir su octeto.
- 4) Dos octetos pueden tener uno, dos y en ocasiones tres pares de electrones en común. Un octeto puede compartir uno, dos, tres o cuatro pares de electrones con uno, dos, tres o cuatro octetos. No se pueden compartir más de dos octetos.

Desde estas consideraciones, Langmuir elabora su *teoría del octeto de valencia*. Los átomos en un compuesto tenderán a arreglarse de tal forma que todos ellos adquieran una configuración estable, la que para átomos con  $Z > 5$  corresponde al octeto. Así, con el número total de electrones de valencia se construirán tantos octetos como sea posible. Para un sistema con dos átomos (A y B), ello es posible de tres diferentes formas, según el cuarto postulado, como lo muestra la figura 4.13.

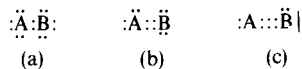


Figura 4.13 Arreglos posibles para dos octetos.

En el caso (a) es necesario que el número total de electrones de valencia sea 14 (dos electrones menos que los dos octetos aislados), 12 en el caso (b) (cuatro menos que en dos octetos) y 10 en el (c). De aquí es claro que si

$$e = \text{número total de electrones de valencia,}$$

entonces el número de electrones compartidos entre los dos octetos sea de  $8(2) - e$ , y el número,  $p$ , de enlaces covalentes entre A y B sería

$$p = 1/2[8(2) - e]$$

La ecuación anterior puede generalizarse para un número,  $n$ , arbitrario de octetos

$$p = 1/2[8n - e] \tag{4-1}$$

Según Langmuir, la ecuación (4-1) da la *información definitiva de la manera en la cual se pueden arreglar los octetos en una molécula*.

Para mostrar cómo esto es posible, presentaremos algunos ejemplos.

**Ejemplo 4.8** Determine la estructura de las moléculas siguientes:

- a)  $\text{Cl}_2\text{O}$ .   b)  $\text{CO}_2$ .   c)  $\text{H}_2\text{O}$ .   d)  $\text{N}_2\text{O}_3$ .   e)  $\text{N}_2\text{O}_7$ .

*Solución*

a) Para  $\text{Cl}_2\text{O}$  tenemos

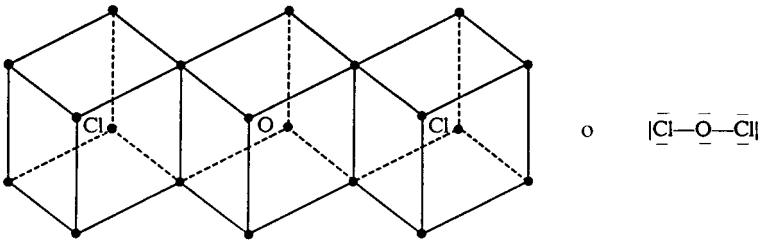
$n = 3$  (número de octetos) y

$e = 20$  (siete electrones de valencia de cada cloro y seis para el oxígeno).

Aplicando (4-1),

$$p = 1/2[8(3) - 20] = 2$$

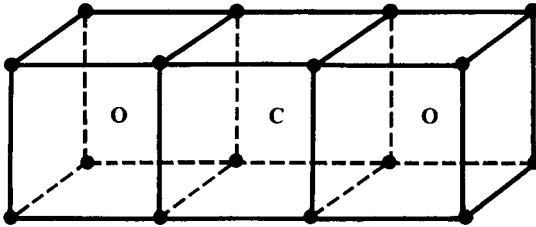
se formarían dos enlaces sencillos. Una estructura acorde sería:



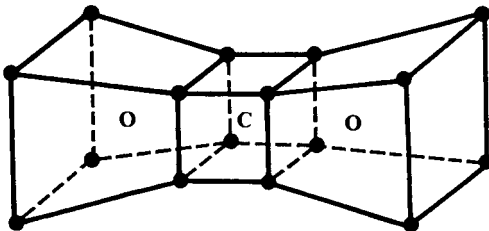
b) En este caso,  $n = 3$ , pero  $e = 16$ , de donde

$$p = 1/2[8(3) - 16] = 4$$

Puede proponerse entonces la existencia de dos dobles enlaces  $\text{C} = \text{O}$ . Empleando estructuras cúbicas, obtenemos



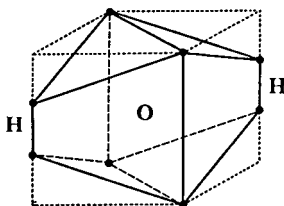
Langmuir predice una estructura donde los pares compartidos se encuentran más cerca entre sí:



- c) La existencia de hidrógeno en el H<sub>2</sub>O lleva a que sólo deba considerarse un octeto, el correspondiente al oxígeno. De ello resulta:

$$p = 1/2[8(1) - 8] = 0$$

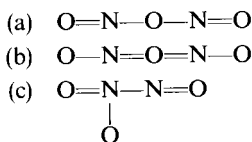
y, por tanto, existen cero pares compartidos entre octetos. Sin embargo, el hidrógeno adquiere la configuración de helio, que, según los postulados, es la más estable. Colocando a los electrones compartidos cerca entre sí, obtenemos



- d) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ahora tenemos  $n = 5$  y  $e = 5(2) + 6(3) = 28$ . Entonces,

$$p = 1/2[8(5) - 28] = 6$$

Varias son las estructuras posibles con seis enlaces; entre ellas tenemos a las siguientes:



Según los conceptos clásicos de valencia (N trivalente y O divalente), es viable únicamente la primera opción. Sin embargo, conociendo la facilidad con la que esta molécula se rompe en NO<sub>2</sub> y NO, Langmuir propone la estructura (c) como más adecuada. Adicionalmente, sugiere que las especies (a) y (c) pueden encontrarse en equilibrio<sup>12</sup>. Para aclarar esta idea presentamos la figura 4.14.

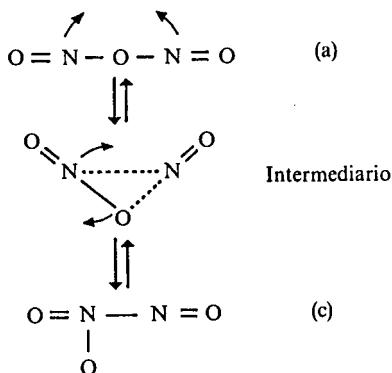
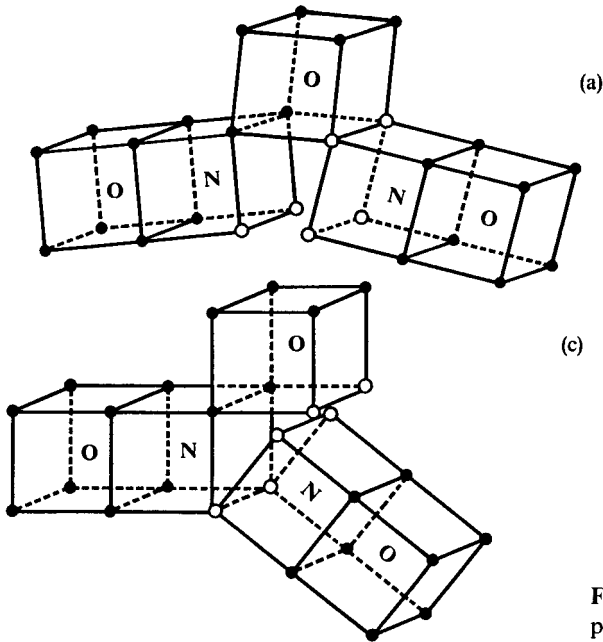


Figura 4.14 Equilibrio entre dos posibles estructuras del N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>12</sup> A este fenómeno se le conoce como *tautomerismo*. Las estructuras (a) y (c) corresponden a dos tautómeros.

Puede observarse que, al irse acercando los átomos de nitrógeno, empieza a formarse un enlace químico entre ellos, lo que debilita una de las ligaduras N—O en el intermediario, alcanzándose la estructura (c).

En la figura 4.15 presentamos los diagramas de octeto propuestos por Langmuir para (a) y (c). Allí hemos diferenciado a los electrones que intervienen en el equilibrio, representándolos por medio de círculos huecos.



**Figura 4.15** Diagramas cúbicos para el  $N_2O_3$ , según Langmuir.

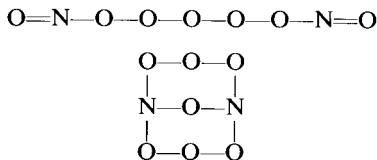
Nótese que en la estructura (a) se tienen dos electrones en la parte superior y cuatro en la inferior, mientras que en la (c) dos de los electrones inferiores se han trasladado hacia arriba.

Debido a este equilibrio, que involucra una transferencia electrónica, Langmuir intenta explicar el intenso color azul de este compuesto<sup>13</sup>.

e)  $N_2O_7$ . En este caso,  $n = 9$ ,  $e = 5(2) + 6(7) = 52$  y

$$p = 1/2[8(9) - 52] = 10$$

Dos de las posibilidades donde los nitrógenos se presentan trivalentes y los oxígenos divalentes son:



<sup>13</sup> El color, según este modelo —y siguiendo las ideas de Lewis—, se debe al paso de electrones de una celda a otra, como resultado de la absorción de luz del espectro visible.

Puesto que las cadenas de varios átomos de oxígeno no son frecuentes en química, puede adelantarse que dichas estructuras serían inestables (a la fecha no se ha encontrado ningún óxido de nitrógeno con esta fórmula).

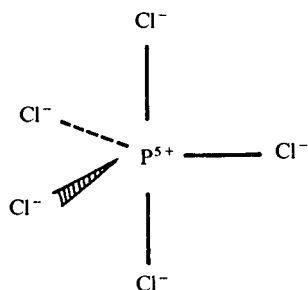
**PROBLEMA 4.11** Prediga la existencia de las siguientes moléculas y considere cuál sería su estructura: a)  $\text{PCl}_3$ ; b)  $\text{N}_2\text{O}$ ; c)  $\text{O}_3$ ; d)  $\text{C}_3\text{H}_2$ ; e)  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

*Respuesta* d) Posible sólo en un anillo. e)  $\text{H}-\text{O}-(\text{PH}_2)-\text{O}$  es una posibilidad, pero existe otra más consistente con las valencias de los átomos.

**Ejemplo 4.9** ¿Cómo explica la teoría del octeto la existencia de moléculas como el pentacloruro de fósforo,  $\text{PCl}_5$ ?

*Solución* Considerando cinco electrones de valencia para el fósforo y siete para cada cloro,  $e = 40$ , y como  $n = 6$ , obtenemos  $p = 4$ . Es obvio que con cuatro enlaces covalentes no puede construirse esta molécula de seis átomos. En todo caso, cuatro de los cloros podrían unirse al fósforo de esta manera, pero el quinto cloro no podría unirse al fósforo mediante un enlace covalente. Proponiendo un enlace iónico para este último, tendríamos:  $\text{PCl}_4^+ \cdots \text{Cl}^-$  unidos electrostáticamente.

Langmuir encontró otro tipo de explicación. Esta consiste en que el fósforo dona sus cinco electrones de valencia, uno a cada cloro, convirtiéndolos en cloruros. El compuesto se mantendría unido debido únicamente a fuerzas electrostáticas.



**Figura 4.16** Estructura del pentacloruro de fósforo de acuerdo con la teoría de Langmuir.

**Ejemplo 4.10** ¿Puede emplearse la teoría del octeto en los compuestos de coordinación estudiados por Werner?

*Solución* La teoría es practicable directamente a los compuestos donde el metal está rodeado de cuatro ligantes.

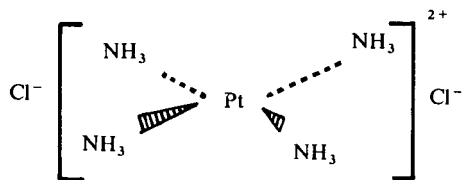
Para dar un ejemplo consideremos los compuestos de platino con amoníaco, en los que Werner se basó para proponer su teoría de valencia primaria y secundaria.

a)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ .

A efectos de contar el número total de electrones disponibles, el platino sólo contribuiría con dos electrones, por poseer una estructura similar a la del níquel (véase Ejemplo 4.7). Así,  $e = 48$  y el número de octetos es  $n = 7$ . Mediante el uso de (4-1) obtenemos  $p = 4$ , lo cual indica que las cuatro moléculas de amoníaco pueden unirse covalentemente al platino, pero los cloros sólo podrían mantenerse unidos por un enlace iónico (véase Fig. 4.17).

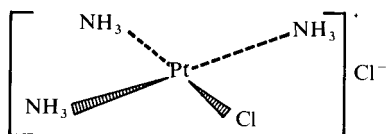
Esta estructura es consistente con la información obtenida por Werner para la conductividad eléctrica de la disolución acuosa de este compuesto.

b)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$ .



**Figura 4.17** Estructura del complejo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Como ahora tenemos un amoníaco menos que en el caso anterior,  $n = 6$  y  $e = 40$ , de donde  $p = 4$ . Tres de los cuatro enlaces serían formados por amoníacos y el cuarto por uno de los cloros. El cloro restante sólo podría estar unido al resto mediante una atracción electrostática, como se muestra en la figura 4.18.



**Figura 4.18** Estructura del complejo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ .

En vista de que ambos átomos de cloro se mantienen unidos al platino debido a dos enlaces de carácter diferente, se acostumbra no escribir la fórmula de este compuesto como se enunció al principio, sino como se escribió en el pie de la figura.

Este segundo compuesto conduce menos eficientemente la corriente eléctrica en disolución que aquél en (a), debido a que la disociación de (a) produce tres iones, mientras que la de (b) sólo dos.

**PROBLEMA 4.12** ¿Cuál de los siguientes compuestos conduciría la electricidad al disolverse en agua?

- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $n = 5$
- $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $n = 5$
- $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $n = 5$

Como es patente, después de poner atención a los últimos ejemplos y problemas, la teoría del octeto de valencia de Langmuir es una generalización a los trabajos de Kossel y Lewis sustentada en gran cantidad de información química. Al final de su trabajo de 1919, Langmuir enfatiza que la congruencia de sus propuestas con los resultados experimentales apoya la validez fundamental de sus postulados, haciendo notar que éstos no son totalmente reconciliables con la teoría de Bohr sobre el átomo, aunque admite que los estados estacionarios de Bohr tienen cierta similitud con su postulado de estructura celular de los átomos.

Para finalizar esta sección, consideraremos una última aplicación de la teoría de Langmuir al entendimiento del comportamiento químico de las moléculas, la que emplea el concepto de *isosterismo*. Se dice que dos compuestos son isostéricos cuando posean el mismo número de átomos y el mismo número total de electrones arreglados en forma similar.

Por ejemplo,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  son dos moléculas isostéricas, pues están constituidos de tres átomos y 16 electrones de valencia arreglados formando dos

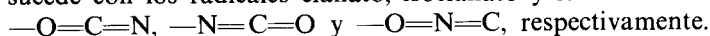


dobles enlaces. Según Langmuir, este tipo de compuestos tienen propiedades físicas similares, lo que se hace evidente en la tabla 4.4.

PROPIEDAD	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Presión crítica (atm)	75	77
Temperatura crítica (°C)	35.4	31.9
Viscosidad (poises)	148 × 10 <sup>-6</sup>	148 × 10 <sup>-6</sup>
Peso específico a -20 °C	0.996	1.031
Peso específico a 10 °C	0.856	0.856
Solubilidad en agua a 0 °C	1.305	1.780
Solubilidad en alcohol a 15 °C	3.25	3.13

Tabla 4.4 Algunas propiedades físicas de N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Estas dos moléculas no son sólo isostéricas, sino también isoelectrónicas (el mismo número de electrones totales, incluyendo los del core). Lo mismo sucede con los radicales cianato, isocianato y fulminato:



PROBLEMA 4.13 Verifique si el principio del isosterismo se cumple para los siguientes pares de especies:

- a) CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>                      c) BF<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>  
 b) SF<sub>6</sub>, PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>                      d) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>

### 4.3 EL PRINCIPIO DE CONSTRUCCION PROGRESIVA

En lo que va del capítulo hemos analizado tanto el modelo inicial de Bohr para átomos polielectrónicos como los modelos del átomo basados en el comportamiento químico de las sustancias. La naturaleza de ambos modelos ha sido atinadamente descrita por G. N. Lewis en el siguiente párrafo:

*«La idea de estructura electrónica y, de hecho, todas las ideas estructurales que son usadas por el químico, fueron obtenidas por un método que puede llamarse analítico, en el sentido que, a partir de una gran cantidad de material experimental, el químico intentó deducir un cuerpo de leyes simples que fueran consistentes con los fenómenos conocidos. El físico-matemático, por otra parte, postula leyes que gobiernan el comportamiento de las partículas e intenta entonces sintetizar un átomo o molécula. Cuando tiene éxito, el físico posee un arma de poder extraordinario que le permite responder interrogantes en una forma cuantitativa, las cuales en el mejor de los casos podrían ser resueltas cualitativamente por el primer método.»*

*Sin embargo, una inexactitud en uno solo de los postulados fundamentales puede invalidar por completo la síntesis, mientras que los resultados del método analítico nunca pueden estar equivocados por mucho, siendo que se fundamentan en numerosos hechos experimentales.»*

Los espectroscopistas también habían de desempeñar un papel importante en la elucidación de la estructura electrónica de átomos y moléculas. Fue muy grande el adelanto alcanzado en la interpretación espectral en los años que van de 1895 a 1920.

Este tercer ingrediente, junto con la teoría de Bohr para el hidrógeno y las aportaciones de los químicos, condujo al mismo Bohr a proponer su principio de construcción. Ello significó un avance notable hacia el entendimiento de la relación estructura electrónica-propiedades periódicas.

#### 4.3.1 Los espectros de los metales alcalinos

Vale la pena recordar que el éxito del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno se debió a que, en buena medida, a partir de él pudo alcanzarse la expresión empírica de Balmer para las líneas espectroscópicas en el visible.

Para los átomos con más de un electrón no fue simple alcanzar ecuaciones como las de Balmer. Los espectros eran demasiado complicados. Sin embargo, los espectroscopistas buscaban afanosamente ecuaciones empíricas que pudieran dar luz sobre la naturaleza de las transiciones electrónicas.

Desde el siglo pasado se sabía que los elementos que presentaban los espectros más sencillos eran los metales alcalinos. Fue Rydberg quien encontró que el espectro era analizable si se separaban las líneas en varios grupos o *series*. Por una parte, existían en los espectros líneas muy intensas, que llamó líneas *principales*. Además, las otras líneas menos intensas podían separarse en dos series: la serie *exacta* (con líneas a  $\lambda$  muy definidas) y la serie *difusa* (líneas más anchas, que tenían una estructura fina compleja). Con posterioridad se descubrió otro tipo de serie en el infrarrojo, que fue llamada *fundamental* (o de Bergmann). Por comodidad, las series eran llamadas como *s*, *p*, *d*, *f*, sus iniciales en inglés<sup>14</sup>.

Rydberg graficó  $\bar{\nu}_n$  para las series *s*, *p* y *d* del litio, contra un número entero *n*, hallando resultados como el de la figura 4.19.

De la figura, es evidente que las líneas en cada serie deben aceptar una relación que emplee números enteros. Rydberg sugirió, primero, que estas curvas eran hipérbolas, y propuso

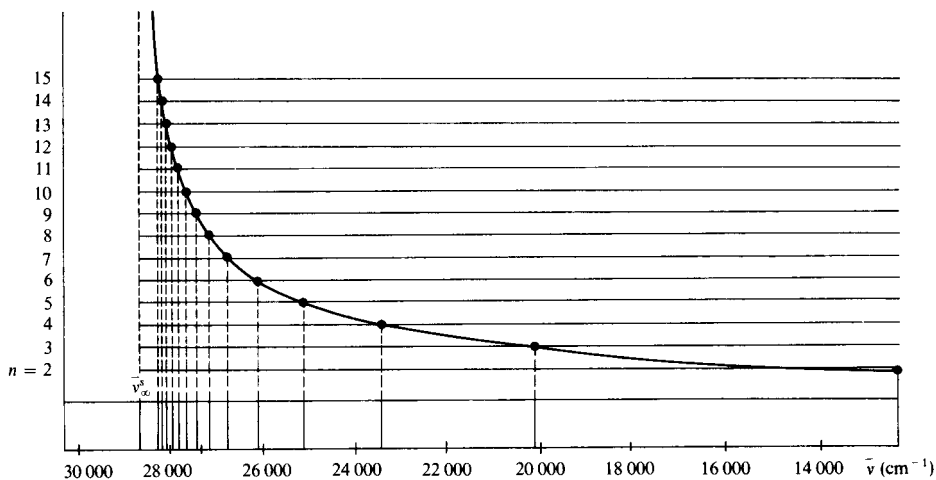
$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_\infty - \frac{C}{n + \mu} \quad n = 2, 3, 4, \dots, \infty$$

donde *C* y  $\mu$  son constantes, pero obtuvo mejores resultados para la expresión

$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_\infty - \frac{R}{(n + \mu)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots, \infty \quad (4-2)$$

siendo *R* la constante de Rydberg y  $\mu$  un parámetro menor que la unidad, que variaba de serie a serie (véase Tabla 4.5).

<sup>14</sup> *s* proviene de *sharp*: exacta, precisa.



**Figura 4.19** Número de onda para la serie *s* del litio graficado contra un número entero. Sólo se muestran las primeras 15 líneas y el límite,  $\bar{\nu}_\infty$ , de la serie.

**PROBLEMA 4.14** Demuestre que para las series del hidrógeno se obtiene una expresión idéntica a (4-2), pero con  $\mu = 0$ .

	<i>s</i>	SERIE <i>p</i>	<i>d</i>
$\bar{\nu}_\infty$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	28 601.6	43 487.7	28 598.5
$\mu$	0.5951	0.9596	0.9974
$n_{\text{inicial}}$	2	1	2

**Tabla 4.5** Valores de Rydberg para  $\bar{\nu}_\infty$  y  $\mu$  en las series *s*, *p* y *d* del litio.

**PROBLEMA 4.15** Emplee los datos de la tabla 4.5 y la fórmula (4-2) de Rydberg para elaborar el espectro completo *s*, *p* y *d* del litio desde 44 000 hasta 12 000  $\text{cm}^{-1}$ . Use un color diferente para las líneas de cada serie.

Después de la llegada del modelo de Bohr, se intentó dar una explicación a ecuaciones empíricas como la (4-2), pero ello no resultó fácil. Sin embargo, las órbitas elípticas de Sommerfeld arrojaron cierta luz sobre lo que podría ocurrir. Las diferentes series deberían aparecer por existir transiciones electrónicas desde órbitas con diferentes valores de *k*. Las líneas *s* provendrían de transiciones desde órbitas con  $k = 1$  (las más excéntricas y penetrantes), las *p* desde aquéllas con  $k = 2$  (menos excéntricas y por ello menos penetrantes), y así sucesivamente. Por ello se ha generado la notación de la tabla 4.6.

Valor de <i>k</i>	1	2	3	4
Orbita tipo	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

**Tabla 4.6** Notación de las órbitas de Sommerfeld.

Los metales alcalinos tienen un electrón más que los gases nobles, el que ocuparía una nueva órbita.

En cierto sentido, estos elementos se comportan, entonces, como si fueran átomos con un solo electrón, pues la estructura de sus electrones de core es sumamente estable. Dicho electrón podría excitarse hacia una capa superior, y al volver a disminuir su energía emitiría radiación. Por ejemplo, para el litio, el electrón ocuparía el nivel  $n = 2$  con  $k = 1$ , el que llamamos  $2_1$  y podríamos denominar  $2s$  ahora. Al excitarse, alcanzaría una órbita con  $n \geq 2$  y algún valor de  $k$ . En el proceso de retornar a su estado original, de baja energía, este electrón emitiría uno o más fotones.

Adicionalmente, se descubrió otro hecho, llamado *regla de selección*, que indicaba que la transición electrónica podría ocurrir sólo si  $k$  aumentaba o disminuía en una unidad. Entonces, el electrón podría alcanzar el nivel  $2_1$  (o  $2s$ ) siempre que partiera del  $2_2$  (o  $2p$ ),  $3_2$  (o  $3p$ ),  $4_2$  (o  $4p$ ), etc. Estas transiciones darían lugar a la serie  $p$  del espectro.

Ahora bien, si el estado final del electrón fuera el  $2_2$  ( $2p$ ), podría haber partido de órbitas con  $k = 1$ ;  $3_1$  ( $3s$ ),  $4_1$  ( $4s$ ),  $5_1$  ( $5s$ ), etc., generando la serie  $s$ , o bien, con  $k = 3$ ;  $3_3$  ( $3d$ ),  $4_3$  ( $4d$ ), etc., produciendo la serie  $d$ .

Como se analiza en el siguiente ejemplo, las energías de las órbitas pueden obtenerse a partir de datos espectroscópicos.

**Ejemplo 4.11** De acuerdo con (4-2), los números de onda de la serie  $p$  del litio vienen dados (usando  $R_\infty$ ) por

$$\bar{\nu}_n^p = 43\,487.7 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.9596)^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Sabiendo que  $n = 1$  corresponde a la transición  $2p \rightarrow 2s$ ,

$$n = 2 \text{ a } 3p \rightarrow 2s \quad \text{y en general} \quad n \text{ a } (n + 1)p \rightarrow 2s$$

- Obtenga la energía que separa a cada nivel  $p$  del  $2s$ .
- Encuentre la energía del nivel  $2s$  y de todos los  $p$ .

*Solución*

- Ya que la energía del fotón emitido

$$E_f = hv = hc\bar{\nu}$$

corresponde a la diferencia energética  $-(E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}})$  del átomo, tenemos que

$$-(E_{2s} - E_{(n+1)p}) = hc\bar{\nu}_n^p$$

Para obtener  $\bar{\nu}_n^p$ , y de ésta  $(E_{(n+1)p} - E_{2s}) = \Delta E$ , se dan valores a  $n$  en la siguiente tabulación:

$n$	$\bar{\nu}_n^p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (aJ)
1	14 910.7	0.296 = $E_{2p} - E_{2s}$
2	30 959.6	0.615 = $E_{3p} - E_{2s}$
3	36 488.5	0.725 = $E_{4p} - E_{2s}$
4	39 026.4	0.775 = $E_{5p} - E_{2s}$
5	40 398.0	0.802 = $E_{6p} - E_{2s}$
⋮		
∞	43 487.7	0.864 = $E_{\infty p} - E_{2s}$

- b) Puede decirse que el nivel  $\infty p$  está tan alejado del núcleo que un electrón en esta «órbita» no siente la atracción del núcleo y, por tanto,  $E_{\infty p} = 0$ . Del último resultado de la tabla obtenemos entonces que

$$E_{2s} = -0.864 \text{ aJ}$$

y de las otras igualdades, usando este valor como dato, encontramos

$$E_{2p} = -0.568 \text{ aJ}$$

$$E_{3p} = -0.249 \text{ aJ}$$

$$E_{4p} = -0.139 \text{ aJ}$$

$$E_{5p} = -0.089 \text{ aJ}$$

$$E_{6p} = -0.062 \text{ aJ}$$

PROBLEMA 4.16 Conociendo, del ejemplo anterior, que  $E_{2p} = -0.568 \text{ aJ}$ :

- a) Obtenga las energías de las órbitas 3s a 6s, sabiendo que las líneas de la serie s, con números de onda

$$\bar{\nu}_n^s = 28\,601.6 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.5951)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

corresponden a las transiciones  $(n + 1)s \rightarrow 2p$ .

- b) Encuentre las energías de las órbitas 3d a 6d sabiendo ahora que para la serie d

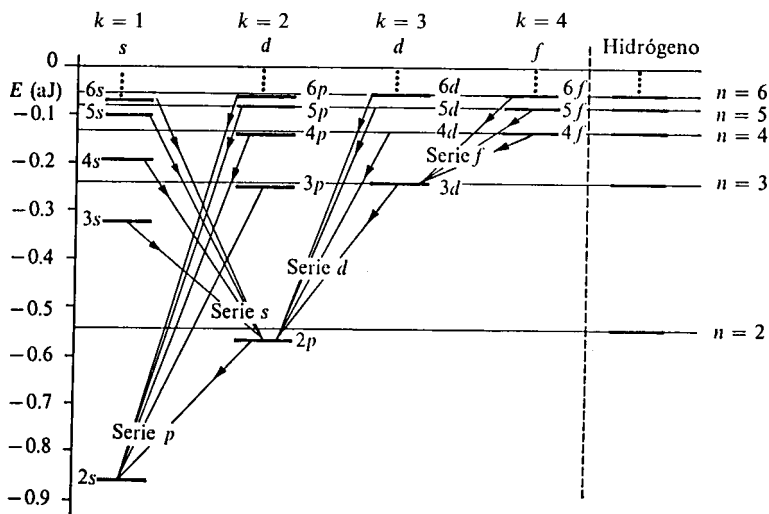
$$\bar{\nu}_n^d = 28\,598.5 - \frac{109\,737.3}{(n + 0.9974)^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

son los números de onda de las transiciones  $(n + 1)d \rightarrow 2p$ .

Respuesta

- a)  $E_{3s} = -0.324 \text{ aJ}$      $E_{4s} = -0.169 \text{ aJ}$      $E_{5s} = -0.103 \text{ aJ}$      $E_{6s} = -0.070 \text{ aJ}$   
 b)  $E_{3d} = -0.243 \text{ aJ}$      $E_{4d} = -0.136 \text{ aJ}$      $E_{5d} = -0.087 \text{ aJ}$      $E_{6d} = -0.061 \text{ aJ}$

De los resultados obtenidos en el ejemplo 4.11 y el problema 4.16, podemos trazar la figura 4.20, donde se presenta un diagrama de niveles energéticos para el electrón de valencia del litio y las posibles transiciones, siguiendo la regla de selección mencionada. En la figura se han incluido las transiciones de órbita  $f$  a la  $3d$ , correspondientes a la serie  $f$ . Se han omitido las líneas de órbitas  $p$  a  $3d$  o de órbitas  $d$  a  $4f$  debido a que, a pesar de satisfacer la regla de selección, son prácticamente imperceptibles en el espectro debido a su bajísima intensidad.



**Figura 4.20** Esbozo de un diagrama energético que muestra las posibles transiciones en las que el electrón de valencia del Li puede verse involucrado, produciendo las series espectrales de este elemento. A la derecha, se muestran las energías de Bohr para el átomo de hidrógeno ( $E_n = -2.18/n^2$  aJ).

De este diagrama energético son notables varios hechos:

- Para un mismo valor de  $n$ , las órbitas con la menor energía son aquellas tipo  $s$ , siguiéndoles las  $p$ , etc. Este hecho admite una explicación. Recordemos que las órbitas más penetrantes son aquellas con  $k = 1$ , las  $s$ . Ello implica que el electrón  $2s$  del litio se puede acercar mucho al núcleo, que contiene tres protones, penetrando inclusive más allá de la órbita más interna, con los dos electrones del core. Por el contrario, el electrón  $2p$  gira en una órbita circular y no penetra nunca el core. Por ello resulta que la mayor penetrabilidad trae apareada la menor energía, pues el electrón más penetrante sufre una mayor atracción efectiva del núcleo atómico.
- Para  $n$  grande, la energía corresponde casi exclusivamente al mismo valor que en el hidrógeno. El electrón de valencia se encuentra tan alejado, que detecta la atracción de una sola carga positiva. Es como si el núcleo con tres cargas y los dos electrones del core formasen una sola entidad con una carga neta de  $+1$  y eso fuera todo lo que el electrón de valencia pudiera «reconocer» a distancia.
- Debido a lo anterior, las series  $s$  y  $d$  tienen un límite común, como ya podía detectarse en la tabla 4.5. Además, como la órbita  $3d$  es circular y, por tanto, alejada del núcleo y no penetrante, tiene una energía parecida a la del hidrógeno con  $n = 3$ . De aquí que las líneas de la serie  $f$  (fundamental) sean prácticamente iguales a las de Paschen para el átomo de hidrógeno. Por ello se les dio ese nombre de líneas fundamentales, pues parecían ocurrir en todo átomo.

**PROBLEMA 4.17** Para el sodio (con 10 electrones de core y un electrón de valencia de tipo 3s), la energía de ionización del electrón 3s es de 0.8233 aJ. Las longitudes de onda que el sodio emite cuando su electrón de valencia sufre las transiciones indicadas son:

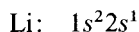
Serie p	$\lambda$ (Å)	Serie s	$\lambda$ (Å)
3p → 3s	5897.6	4s → 3p	11 384.7
4p → 3s	3303.9	5s → 3p	6155.9
5p → 3s	2853.8	6s → 3p	5150.2
6p → 3s	2681.2	7s → 3p	4749.2
Serie d	$\lambda$ (Å)	Serie f	$\lambda$ (Å)
3d → 3p	8197.0	4f → 3d	18 464.6
4d → 3p	5689.7	5f → 3d	12 682.7
5d → 3p	4984.1		
6d → 3p	4669.8		

- Construya un diagrama que muestre los estados atómicos y las transiciones.
- Compare el resultado en a) con el obtenido en el texto para el litio.

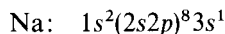
### 4.3.2 El principio de construcción de Bohr

Como podemos ver, los espectros de los metales alcalinos sugieren la estructura real de todo un conjunto de niveles energéticos disponibles para el electrón de valencia de estos átomos. Cada nivel correspondería a una de las órbitas elípticas de Sommerfeld.

En el litio, los electrones de core ocuparían la órbita con menor energía, la 1<sub>1</sub> (o 1<sub>s</sub>) y el siguiente nivel, el 2s, sería ocupado por el electrón de valencia. Así, la configuración electrónica del litio sería:

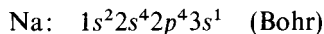


Para el sodio, con ocho electrones más en el core, tendríamos:



no pudiendo decidir cómo repartir los ocho electrones entre los niveles 2s y 2p.

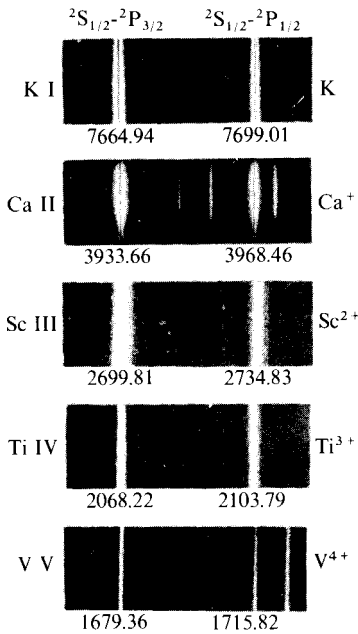
Bohr sugirió, en 1921, que estos ocho electrones se repartirían por igual, o sea,



La idea de Bohr era que los números «mágicos» 2, 8, 8, 18, 18, 32 de átomos de los gases nobles (véase Tabla 4.2) podían obtenerse como sumas repetidas de pares:

$$\begin{aligned} 2 &= 2 \\ 4 + 4 &= 8 \\ 6 + 6 + 6 &= 18 \\ 8 + 8 + 8 + 8 &= 32 \end{aligned}$$

De aquí que haya propuesto esa ocupación en el sodio.



**Figura 4.21** Primer doblete de la serie principal en K, Ca<sup>+</sup>, Sc<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> y V<sup>4+</sup>. Puede observarse que aunque se presenta a diferente longitud de onda en cada especie, en todos aparece, y con un desdoblamiento de unos 65 Å. (Tomada de H. E. White, Introduction to atomic spectra, © 1934. McGraw-Hill International Book Company, Nueva York.)

En breve veremos que la apreciación de Bohr era incorrecta. Sin embargo, su idea general era plausible, y consistía en suponer que cada uno de los electrones de un átomo neutro ( $Z$ , igual al número de protones) ocuparía uno de los estados cuánticos disponibles con la menor energía. La configuración electrónica del átomo con  $Z$  electrones en la tabla periódica se obtendría añadiendo un electrón adicional a la del átomo con  $Z - 1$  electrones. Esta hipótesis constituye el llamado *principio de construcción progresiva* o *principio de aufbau*<sup>15</sup>.

Los resultados espectroscópicos apoyaban al principio de construcción, pues era conocido ampliamente que el espectro del ion He<sup>+</sup> era similar al del hidrógeno o el del Be<sup>+</sup> al del litio, y el del Ca<sup>+</sup> al del potasio. En la figura 4.21 damos un ejemplo de este hecho.

En general, el ion unipositivo con  $Z$  protones tiene un espectro con los mismos patrones de líneas que el átomo neutro con  $Z - 1$  protones. Dado que ambas especies poseen  $Z - 1$  electrones, ello indica que un cierto átomo tiene a  $Z - 1$  de sus electrones con la misma configuración que el precedente y difiere de éste sólo por su electrón adicional o *electrón diferencial*.

En 1924, E. C. Stoner corrigió a Bohr en las ocupaciones de cada órbita atómica, proponiendo las que se incluyen en la tabla 4.7.

Podemos aplicar, entonces, el principio de construcción a los átomos más ligeros.

<sup>15</sup> Palabra del alemán con el mismo significado.

35

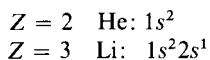


CAPA										
Número máximo de electrones	$n=1$ <i>K</i>	$n=2$ <i>L</i>		$n=3$ <i>M</i>			$n=4$ <i>N</i>			
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Según Bohr (incorrecta)	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8
Según Stoner (correcta)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Total	2	8		18			32			

**Tabla 4.7** Máximo número de electrones en cada subcapa, según Bohr y Stoner.

**Ejemplo 4.12** Emplee el principio de construcción para los átomos del helio al neón.

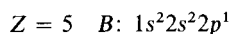
*Solución* El helio tendría a sus dos electrones en la capa 1s. Habiendo saturado el nivel con  $n = 1$ , el tercer electrón del litio empezaría a ocupar la subcapa 2s:



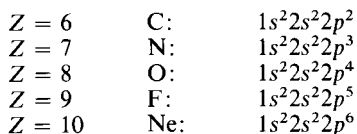
En el berilio, el cuarto electrón acabaría de llenar el nivel 2s:



Para el siguiente átomo (boro), el electrón diferencial ocuparía la subcapa 2p:



En adelante, hacia el neón, se seguiría ocupando la subcapa 2p, la que puede albergar hasta seis electrones:

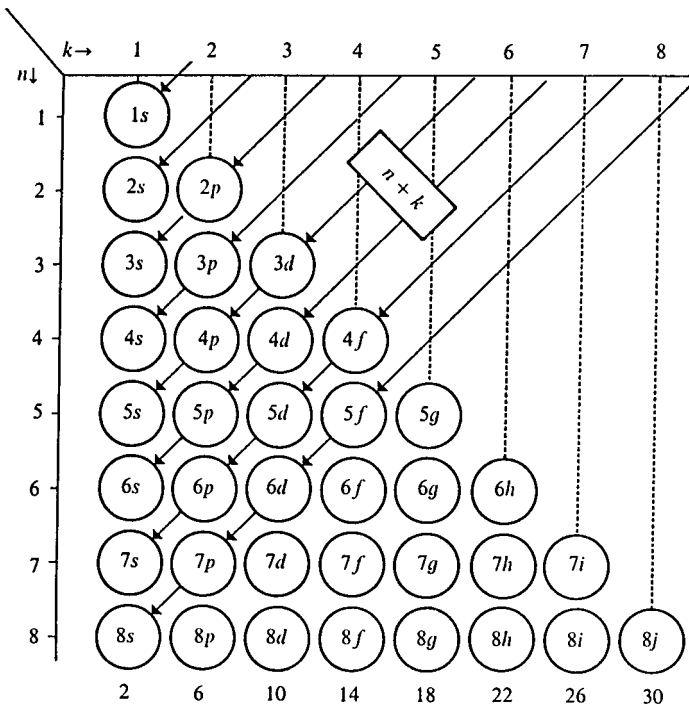


Conocidas las ocupaciones propuestas por Stoner, muy pronto fue evidente en qué orden progresivo serían ocupadas las subcapas por los electrones. La regla es como sigue:

- a) Se ocupan primeramente las subcapas con menor suma de  $n + k$ .
- b) Para subcapas con igual  $n + k$ , primero se ocupa aquella con menor  $n$ .

**PROBLEMA 4.18** Indique cuáles son las primeras nueve subcapas que serían ocupadas con electrones.

*Respuesta* 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s.



**Figura 4.22** Diagrama nemotécnico para el orden en el que deben ser llenadas las subcapas. Como puede verse, para valores de  $k$ , por arriba de cuatro se usan las letras  $g$ ,  $h$ ,  $i$ , etc., en orden alfabético. Un diagrama como éste fue propuesto, desde 1956, por el mexicano Jaime Keller (1936- ).

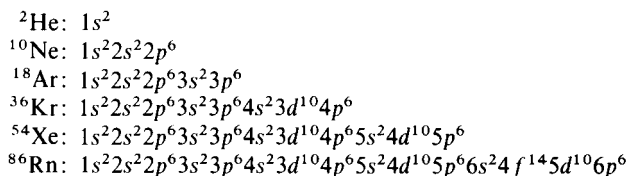
En la figura 4.22 se presenta un diagrama (en cuyas diagonales se tienen subcapas con la misma suma  $n + k$ ) que puede construirse fácilmente para recordar el orden progresivo de ocupación de los niveles.

**Ejemplo 4.13** A partir de sus números atómicos, indique las subcapas ocupadas en los gases nobles.

**Solución** Siguiendo el orden de la figura 4.21, podemos obtener para los gases nobles los siguientes niveles ocupados:

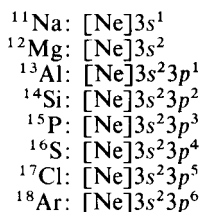
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p
Número de electrones en cada nivel	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14 10 6
Número atómico	2	10	18	36	54	86

Es común colocar como superíndice de la subcapa al número de electrones que la ocupan. Así, tendríamos las siguientes *configuraciones electrónicas* para los gases nobles:



**PROBLEMA 4.19** Siguiendo el principio de construcción, obtenga la configuración de los elementos del sodio al argón.

*Respuesta* Representemos por  $[\text{Ne}] = 1s^2 2s^2 2p^6$  a los electrones de core.



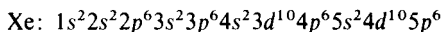
**PROBLEMA 4.20** Encuentre las configuraciones electrónicas de los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) a partir del principio de construcción y sus números atómicos (4, 12, 20, 38 y 56). ¿Da ello una explicación a la similitud de sus propiedades químicas?

*Respuesta* En todos los casos el último nivel ocupado es un  $ns^2$ .

**PROBLEMA 4.21** ¿Por qué razón los metales del escandio al cinc tienen propiedades parecidas?

**Ejemplo 4.14** Construya la configuración electrónica de los elementos de las tierras raras ( $Z = 57$  a  $70$ ) siguiendo el principio de construcción. Dé con ello una explicación de sus similares propiedades.

*Solución* Identificamos, antes que nada, al xenón ( $Z = 54$ ) como el gas noble precedente a estos elementos. Siguiendo el resultado del ejemplo 13, el xenón tiene una configuración



Para  $Z = 57$ , es necesario añadir tres electrones al Xe. Las subcapas inmediatamente disponibles son la  $6s$  (en la que pueden ponerse hasta dos electrones) y la  $4f$  (que acepta hasta 14). Es claro, entonces, que estos elementos van llenando la capa  $4f$ , como se observa en la tabla 4.8 de resultados:

Podría decirse que la similitud entre las propiedades químicas de estos elementos es un reflejo de que todos van llenando la misma subcapa. Pero ello no basta, pues, por ejemplo, B, C, N, O, F y Ne van llenando la  $2p$  y no poseen un comportamiento químico común. Lo que sucede es que la subcapa  $4f$ , por tener un número cuántico principal  $n = 4$ , está más cerca del núcleo que la  $6s$ . En la fórmula (3-94) de la sección 3.4.1 presentamos las distancias promedio al núcleo para cada órbita elíptica de

Z	ELEMENTO	SIMBOLO	CONFIGURACION
57	Lantano	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>
58	Cerio	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>
59	Praseodimio	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>
60	Neodimio	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>
61	Prometio	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>
62	Samario	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>
63	Europio	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
64	Gadolinio	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup>
65	Terbio	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>
66	Disprobio	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>
67	Holmio	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>
68	Erbio	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>
69	Tulio	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>
70	Iterbio	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>

**Tabla 4.8** Configuraciones (según el principio de construcción) de las tierras raras. [Xe] representa el arreglo de los 54 electrones más internos.

Sommerfeld en el hidrógeno. La órbita 4f ( $n = 4, k = 4$ ) es circular, con radio  $r = 16a_0$ , mientras que la 6s ( $n = 6, k = 1$ ) tiene  $\langle r \rangle = 53.5a_0$ . Así, después de llenar la subcapa 6s, muy externa, los siguientes electrones (4f) se acomodan junto con aquellos de las capas interiores. Ya que las propiedades químicas de los elementos dependen de los electrones más externos, todos los átomos de las tierras raras tienen eso en común: dos electrones de valencia en la subcapa 6s. En cierto sentido, puede decirse que los electrones 4f pertenecen al core del átomo.

De todos los problemas y ejemplos de esta sección resulta evidente que el principio de construcción es un principio teórico que permite conectar la estructura electrónica de los átomos con sus propiedades periódicas.

**Es importante destacar el hecho que yace detrás de esta conexión: Las propiedades químicas de los elementos dependen esencialmente del arreglo de los electrones en sus átomos.**

En la figura 4.23 presentamos una tabla periódica de la época que se asemeja a la hoy conocida con el nombre de «tabla *cei*ta».

Con la propuesta del principio de construcción habían de disiparse las discrepancias existentes entre físicos y químicos. Al respecto, escribe Lewis en 1923:

*«(Bohr) asigna a cada electrón una órbita separada y visualiza a éstas como arregladas en capas alrededor del centro atómico.*

*Me parece que con este paso Bohr ha eliminado el elemento esencial de conflicto entre el físico y el químico.»*

First Period	PERIODIC TABLE																2 He 1s <sup>2</sup>															
Second Period	3 Li 2s <sup>1</sup>	4 Be 1s <sup>2</sup>	5 B 2p <sup>1</sup>	6 C 2p <sup>2</sup>	7 N 2s <sup>2</sup>	8 O 2p <sup>2</sup>	9 F 2p <sup>3</sup>	10 Ne 2s <sup>2</sup>									18 Ar 3s <sup>2</sup>															
Third Period	11 Na 2s <sup>2</sup>	12 Mg 1s <sup>2</sup>	13 Al 2p <sup>1</sup>	14 Si 2p <sup>2</sup>	15 P 2s <sup>2</sup>	16 S 2p <sup>2</sup>	17 Cl 2p <sup>3</sup>	18 Ar 3s <sup>2</sup>									36 Kr 4s <sup>2</sup>															
Fourth Period	19 K 2s <sup>2</sup>	20 Ca 1s <sup>2</sup>	21 Sc 3d <sup>1</sup>	22 Ti 3f <sup>1</sup>	23 V 4f <sup>1</sup>	24 Cr 3s <sup>1</sup>	25 Mn 3s <sup>2</sup>	26 Fe 3d <sup>4</sup>	27 Co 4f <sup>1</sup>	28 Ni 3f <sup>4</sup>	29 Cu 2s <sup>1</sup>	30 Zn 1s <sup>1</sup>	31 Ga 4p <sup>1</sup>	32 Ge 3p <sup>1</sup>	33 As 4s <sup>1</sup>	34 Se 3p <sup>1</sup>	35 Br 2p <sup>3</sup>	36 Kr 1s <sup>2</sup>														
Fifth Period	37 Rb 2s <sup>2</sup>	38 Sr 1s <sup>2</sup>	39 Y 2d <sup>1</sup>	40 Zr 3f <sup>1</sup>	41 Nb 4d <sup>1</sup>	42 Mo 1s <sup>1</sup>	43 Mn 3s <sup>2</sup>	44 Ru 3f <sup>1</sup>	45 Rh 4f <sup>1</sup>	46 Pd 1s <sup>1</sup>	47 Ag 2s <sup>1</sup>	48 Cd 1s <sup>1</sup>	49 In 4p <sup>1</sup>	50 Sn 3p <sup>1</sup>	51 Sb 4s <sup>1</sup>	52 Te 3p <sup>1</sup>	53 I 2p <sup>3</sup>	54 Xe 1s <sup>2</sup>														
Sixth Period	55 Cs 2s <sup>2</sup>	56 Ba 1s <sup>2</sup>	57 La 3d <sup>1</sup>	58 Ce 3f <sup>1</sup>	59 Pr 4d <sup>1</sup>	60 Nd 3d <sup>1</sup>	61 Pm 3d <sup>1</sup>	62 Sm 3s <sup>2</sup>	63 Eu 3f <sup>1</sup>	64 Gd 2d <sup>1</sup>	65 Tb 1s <sup>1</sup>	66 Dy 2s <sup>1</sup>	67 Ho 4L <sup>1</sup>	68 Er 3L <sup>1</sup>	69 Tm 4K <sup>1</sup>	70 Yb 3H <sup>1</sup>	71 Lu 2D <sup>1</sup>	72 Hf 3f <sup>1</sup>	73 Ta 4d <sup>1</sup>	74 W 3d <sup>1</sup>	75 Re 3s <sup>2</sup>	76 Os 3f <sup>1</sup>	77 Ir 2d <sup>1</sup>	78 Pt 1s <sup>1</sup>	79 Au 2s <sup>1</sup>	80 Hg 1s <sup>1</sup>	81 Tl 2p <sup>1</sup>	82 Pb 3p <sup>1</sup>	83 Bi 4s <sup>1</sup>	84 Po 3p <sup>1</sup>	85 At 2p <sup>3</sup>	86 Rn 1s <sup>2</sup>
Seventh Period	87 Fr 2s <sup>2</sup>	88 Ra 1s <sup>2</sup>	89 Ac 1s <sup>2</sup>	90 Th 1s <sup>2</sup>	91 Pa 1s <sup>2</sup>	92 U 1s <sup>2</sup>												108 Hs 1s <sup>2</sup>														
	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B																	
	58 Ce 3H <sup>4</sup>	59 Pr 4K <sup>1</sup>	60 Nd 3L <sup>6</sup>	61 Pm 3L <sup>1</sup>	62 Sm 7K <sup>4</sup>	63 Eu 8H <sup>3</sup>	64 Gd 9D <sup>2</sup>	65 Tb 8H <sup>1</sup>	66 Dy 7K <sup>10</sup>	67 Ho 6L <sup>1</sup>	68 Er 3L <sup>10</sup>	69 Tm 4K <sup>1</sup>	70 Yb 3H <sup>6</sup>	71 Lu 2D <sup>3</sup>																		

Figura 4.23 Tabla periódica tomada del libro *Introduction to Atomic Spectra*, de H. E. White, publicado por McGraw-Hill en 1934. Como puede observarse, las líneas entre el tercer y el cuarto periodos conectan, por una parte, aquellos elementos que presentan la misma estructura electrónica en la capa de valencia (grupo A) y, por la otra, con los elementos del llamado grupo B. Vale la pena hacer notar ciertos símbolos diferentes a los actuales (números atómicos 43, 87 y 61), la ausencia del astatino y de los elementos transuránicos.

Hemos visto en esta sección qué evidencias químicas y datos espectroscópicos aclaran un poco el conocimiento de la estructura atómica. Gracias a ello, es explicable el comportamiento periódico de los elementos químicos y los espectros más sencillos.

Desde luego, entre otros, hay que destacar las contribuciones de Bohr.

Einstein conoció personalmente a Bohr en 1920. Desde entonces hasta su muerte mantendría una estrecha, aunque polémica, relación con él. Transcribiremos la opinión que Einstein expresó, en 1949, sobre las aportaciones de Bohr de 1913 a 1923:

*«El que la inseguridad y las bases contradictorias (de la vieja teoría cuántica) fueran suficientes para que un hombre, con el tacto e instinto únicos de Bohr, pudiera descubrir las leyes principales de las líneas espectrales y las capas electrónicas de los átomos, así como su significado para la química, me parece a mí como un milagro.»*

Sin embargo, debe quedar claro que el modelo de Bohr-Sommerfeld sólo es *cuantitativo* para un solo átomo: el hidrógeno. A partir de la teoría cuántica no

podía predecirse, digamos, el potencial de ionización del helio o las líneas del espectro del litio. Se suponía que los electrones debían girar en órbitas similares a las del hidrógeno, pero no podían realizarse cálculos para predecir sus propiedades.

Por otra parte, aunque el principio de construcción fue sumamente útil, como su nombre lo indica debió aceptarse como tal, como un principio que no tenía ninguna explicación o derivación previa. Sin embargo, el avance de los estudios empíricos de los espectros demostró que dicho principio era violado en la realidad por varios átomos. La última palabra sobre estructura atómica no había sido dicha aún.

Los espectros atómicos más complejos se siguieron estudiando. Por ejemplo, Paschen había podido analizar el espectro del neón, encontrando 130 diferentes series de líneas, en 1920. Estos estudios condujeron al descubrimiento de nuevos hechos en 1925: el espín electrónico y el principio de exclusión, que serán tema del siguiente capítulo. Por lo pronto, en las siguientes secciones de éste retomaremos el punto de vista de los químicos y, a la luz del principio de construcción, presentaremos el concepto de electronegatividad de Pauling y algunos modelos simples de los enlaces químicos.

## 4.4 LA ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD DE PAULING

Esta sección y la que le sigue pretenden redondear algo de la labor realizada por los químicos para comprender el origen y la naturaleza de los enlaces entre los átomos que conforman una molécula. Para empezar, se analiza la escala de electronegatividad de Pauling, que permitió unificar los conceptos de enlace covalente y electrovalente.

Vale la pena mencionar que en lo que resta del capítulo nos alejaremos un poco del relato cronológico. Lo que aquí se trata no fue propuesto inmediatamente después del principio de construcción, sino varios años después. Sin embargo, estas ideas son sumamente empleadas aún en la actualidad; y para desarrollarlas, no se requiere del conocimiento de la mecánica cuántica, al que entraremos a partir del capítulo sexto.

### 4.4.1 Momento dipolar y carácter iónico

Ya que la materia está compuesta de cargas eléctricas, conviene que profundicemos un poco en su comportamiento cuando se les hace interactuar con un campo eléctrico.

Para iniciar nuestro estudio, consideremos un arreglo peculiar de cargas conocido como dipolo eléctrico. Este consiste en dos cargas de igual magnitud y signos opuestos,  $+q$  y  $-q$ , separadas por una distancia  $d$  (véase Fig. 4.24).

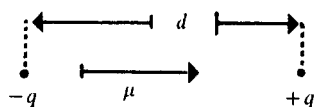


Figura 4.24 Dipolo eléctrico y vector momento dipolar.

El momento dipolar eléctrico,  $\vec{\mu}$ , se define como un vector que se dirige de la carga negativa a la positiva, con magnitud igual a

$$\mu = qd \tag{4-3}$$

Por supuesto, cuando la carga se expresa en coulombios y la distancia en metros, el momento dipolar se obtiene en unidades del sistema internacional, o sea, C·m.

**Ejemplo 4.15** Investigue qué es un debye (1 D), unidad de uso frecuente para el momento dipolar eléctrico.

*Solución* Cuando  $q$  se expresa en unidades electrostáticas, ues (véase Ej. 2.2) y la distancia  $d$  en centímetros, el momento dipolar  $\mu$  se obtiene en ues·cm. Un debye se define como

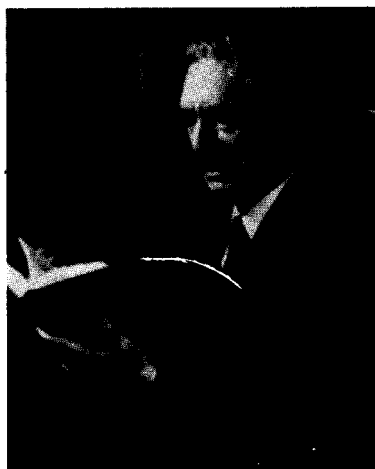
$$1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$

y es una unidad útil para medir  $\mu$  en moléculas polares, los que resultan del orden de magnitud de los debyes. Esta unidad lleva el nombre del físico Peter Debye (1884-1966), laureado con el premio Nobel de química en 1936 por su *contribución al conocimiento de la estructura molecular, a través de la investigación de sus momentos dipolares*.

**PROBLEMA 4.22** Convierta 1 D a C·m (unidades de SI).

*Respuesta*  $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

**PROBLEMA 4.23** Calcule el momento dipolar producido por un electrón y un protón que se encuentran a 1 Å de distancia.



PETER DEBYE (1884-1966).  
(Tomada de «Chemical and Engineering News»,  
19 de abril de 1954.)

Respuesta  $\mu = 4.8 \text{ D}$ .

PROBLEMA 4.24 ¿Cuál sería el momento dipolar del HCl suponiendo que éste se presenta como  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ ? (se ha transferido un electrón del hidrógeno al cloro). La distancia entre los núcleos es de  $1.28 \text{ \AA}$ .

Respuesta  $\mu = 6.15 \text{ D}$ .

El último problema sugiere la conexión entre este concepto de electricidad y la estructura molecular real. En una diatómica del tipo A-B resulta lógico suponer que uno de los átomos tiene mayor afinidad por los electrones del enlace. Debido a ello, en uno de los átomos existirá un déficit de carga electrónica y en el otro el exceso correspondiente. Este modelo del enlace A-B se presenta en la figura 4.25.



**Figura 4.25** Si el átomo B tiene mayor capacidad que A para extraer a los electrones del enlace, existirá un exceso de carga negativa en B ( $\delta^-$ ) y un defecto en A (y por ende una carga positiva  $\delta^+ = -\delta^-$ ). Tenemos entonces un dipolo eléctrico formado por las cargas  $\delta^+$  y  $\delta^-$  separadas una distancia  $d_{\text{AB}}$ .

Es claro que en una diatómica heteronuclear se presenta un momento dipolar de magnitud

$$\mu = \delta d_{\text{AB}} \quad (4-4)$$

Los momentos dipolares de moléculas pueden determinarse experimentalmente, lo mismo que sus distancias internucleares  $d_{\text{AB}}$ . De aquí que los desplazamientos de carga,  $\delta$ , de un átomo a otro puedan conocerse, a partir de (4-4),

$$\delta = \frac{\mu}{d_{\text{AB}}} \quad (4-5)$$

**Ejemplo 4.16** El momento dipolar experimental en el ácido clorhídrico es de  $1.03 \text{ D}$ .

- ¿Qué cantidad de carga se ha desplazado hacia el cloro?
- ¿A qué fracción de la carga del electrón corresponde?

*Solución*

- Como la distancia  $d_{\text{HCl}} = 1.28 \text{ \AA}$  y transformando

$$\mu = 1.03 \text{ D} = 1.03 \text{ D} \left( \frac{3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{1 \text{ D}} \right) = 3.436 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

podemos aplicar (4-5) para obtener

$$\delta = \frac{3.436 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{1.28 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2.684 \times 10^{-20} \text{ C}$$



b) El cociente  $\delta/e$  resulta

$$\delta/e = 2.684 \times 10^{-20} \text{ C} / 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = 0.1676$$

Es decir, apenas un 17% de electrón ha sido transferido del hidrógeno al cloro. Este mismo dato pudo haberse calculado directamente por el cociente entre el momento dipolar suponiendo la transferencia de un electrón (Problema 4.24) y el  $\mu$  experimental.

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{TI}}} = \frac{1.03 \text{ D}}{6.15 \text{ D}} = 0.1675$$

A este cociente se le conoce como *carácter iónico* del enlace, pues hemos visto que representa la fracción de electrón que se desplaza hacia el átomo más electroafín.

Si un enlace es totalmente iónico, entonces  $\mu_{\text{exp}} = \mu_{\text{TI}}$ .

Del problema anterior, vemos que es conveniente definir el carácter iónico de un enlace AB como:

$$CI = \frac{\mu_{\text{exp}}}{ed_{\text{AB}}} \quad (4-6)$$

pues, de (4-4), resulta que

$$CI = \delta/e$$

o sea, la fracción de electrón transferida.

**PROBLEMA 4.25** Calcule el carácter iónico de HF, HBr y HI, si sus distancias de enlace son 0.92, 1.43 y 1.62 Å y sus momentos dipolares experimentales 1.98, 0.79 y 0.28 D, respectivamente. (Cuidado con las unidades. Use el SI para sustituir en las fórmulas.)

*Respuesta*

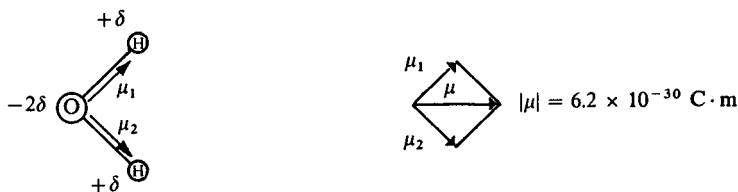
HF:	0.45
HCl:	0.17 (incluido por comparación)
HBr:	0.12
HI:	0.05

**De todo lo anterior, es claro que tenemos en el momento dipolar a un cuantificador de la naturaleza iónica de un enlace químico.**

Por ejemplo, en el CO el momento dipolar eléctrico vale apenas  $0.4 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  (0.12 D), por lo que podemos suponer que este enlace es prácticamente covalente o no polar.

Para moléculas poliatómicas puede obtenerse el momento dipolar total sumando los veciores del momento dipolar de cada enlace. En el agua, por ejemplo, donde el ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  es de  $105^\circ$ , el momento dipolar se obtiene de la suma vectorial de la figura 4.26.

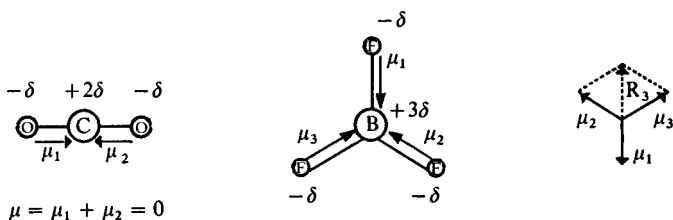
La presencia de enlaces polares en una molécula poliatómica no garantiza que tenga un momento dipolar, pues la polaridad de un enlace puede cancelar la de otro (véase Fig. 4.27). Este punto se discute más adelante, en la sección 5.2.2.



**Figura 4.26** El momento dipolar en una triatómica se obtiene sumando los momentos dipolares de cada uno de los enlaces.

**PROBLEMA 4.26** Indique para qué molécula se espera tener un momento dipolar diferente de cero.

- $\text{H}_2\text{S}$  (molécula angular).
- $\text{NH}_3$  (molécula piramidal).
- $\text{BeH}_2$  (molécula lineal).
- $\text{CCl}_4$  (molécula tetraedrica con el carbono en el centro).
- $\text{SF}_6$  (molécula octaédrica con el azufre en su centro).

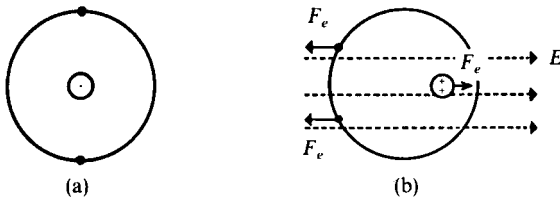


**Figura 4.27** (a) Los momentos dipolares de los enlaces se cancelan exactamente en el  $\text{CO}_2$ . (b) En el  $\text{BF}_3$ , la suma de los  $\mu$  de los enlaces es cero, pues la resultante de  $\mu_2$  y  $\mu_3$  es idéntica, aunque de sentido contrario, a  $\mu_1$ .

#### 4.4.2 Polarizabilidad

En la sección anterior tratamos el caso de los llamados *momentos dipolares permanentes*, que se presentan en ausencia de cualquier otra interacción. Existe otro tipo de momentos dipolares, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo,  $E$ , sobre un átomo o molécula.

En los átomos existen conjuntamente cargas eléctricas con signos opuestos. Sin embargo, el centro de masa de los electrones en movimiento coincide con el núcleo y, por tanto, el momento dipolar eléctrico promedio del átomo vale cero (los centros de la carga positiva y negativa coinciden,  $d = 0$ ). Algo similar ocurre en moléculas muy simétricas debido a la cancelación de sus momentos dipolares de enlace. Sin embargo, al aplicar un campo eléctrico externo, el movimiento electrónico se distorsiona y su centro de carga se desplaza a una distancia  $d$  del núcleo, induciéndose un momento dipolar (véase Fig. 4.28).



**Figura 4.28** (a) Átomo de helio (según Bohr) en ausencia de interacciones. (b) Ante un campo eléctrico, el núcleo siente una fuerza en la dirección del campo y los electrones en contra. Con esto, los centros de carga positiva y negativa ya no coinciden, creándose un momento dipolar inducido.

El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico aplicado,  $E$ , lo que acostumbra a escribirse como

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \epsilon_0 E \tag{4-7}$$

$\alpha$  se conoce como la polarizabilidad de la especie química, y  $\epsilon_0$ , llamada permitividad eléctrica en el vacío, está relacionada íntimamente a la constante  $\kappa$ , de proporcionalidad de la ley de Coulomb:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi\kappa} \tag{4-8}$$

$$\epsilon_0 = 1/(4 \times 3.1416 \times 8.98755 \times 10^9 \text{ Jm/C}^2) = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm} \tag{4-9}$$

Pero ya que  $J = V \cdot C$ ,  $C/J = V^{-1}$ , así que las unidades de  $\epsilon_0$  pueden expresarse como  $C/V \cdot m$ . La unidad  $C/V$  recibe en el sistema internacional el nombre de faradio y el símbolo  $F$ ; así que

$$\epsilon_0 = 8.8543 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

**Ejemplo 4.17**

- a) ¿Cuáles son las unidades de la polarizabilidad?
- b) ¿Cuál es su significado físico?

*Solución*

- a) Despejando de (4-7) a  $\alpha$ , tenemos

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{ind}}}{\epsilon_0 E}$$

En el sistema internacional,  $\mu_{\text{ind}}$  tiene unidades de  $C \cdot m$ ,  $\epsilon_0$  de  $C/V \cdot m$  y  $E$  de  $N/C$ , o bien  $V/m$ , de donde

$$[\alpha] = \frac{C \cdot m}{(C/Vm)(V/m)} = m^3$$

Vemos que  $\alpha$  tiene unidades de volumen.

- b)  $\alpha$  es un parámetro característico de cada átomo.

Para un mismo campo aplicado, puede verse de (4-7) que el átomo con mayor  $\alpha$  sufrirá un mayor momento dipolar inducido. Ello implica una mayor separación de cargas eléctricas.  $\alpha$  mide la mayor o menor facilidad para polarizar (separar electrones y núcleo) un átomo. Sus unidades (volumen) provienen del siguiente análisis: Cuando una muestra de un cierto elemento se coloque en un campo eléctrico, se inducirá en todos sus átomos un momento dipolar eléctrico  $\mu_{ind}$ . Si tenemos  $N$  átomos por unidad de volumen,  $N\mu_{ind}$  representa el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen,  $\bar{\mu}$ . De (4-7),

$$\bar{\mu} = N\mu_{ind} = N\alpha\epsilon_0 E$$

vemos que ( $N\alpha$ ) es adimensional y representa la *susceptibilidad eléctrica* del elemento. Cuanto más susceptible de polarizarse es un material, se induce en él un mayor momento dipolar por unidad de volumen.

En la tabla 4.8 presentamos unas polarizabilidades experimentales para los átomos de los gases nobles.

ATOMO	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )
He	0.2051
Ne	0.395
Ar	1.64
Kr	2.48
Xe	4.04

**Tabla 4.8** Polarizabilidades, en  $\text{\AA}^3$ , para los gases nobles.

MOLECULA	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )
HCl	2.6
HBr	3.6
HI	5.4

**Tabla 4.9** Polarizabilidades de las moléculas de ácido clorhídrico, bromhídrico e iodhídrico.

Allí vemos que cuanto mayor es el gas noble, más susceptible es de polarizar. Así, aunque todos estos átomos son muy pocos reactivos, las órbitas electrónicas del xenón son más fácilmente deformables que los de cualquier otro átomo. Ello implica que al crecer el átomo, aunque la estructura electrónica de valencia se conserve constante, más fácil será polarizarlo. Algo similar podríamos decir para los halógenos viendo la polarizabilidad de sus hidruros en la tabla 4.9.

De los datos de polarizabilidad de la tabla 4.10 para varias especies isoelectrónicas, podemos obtener nuevas conclusiones.

ESPECIE	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )	ESPECIE	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )
H <sup>-</sup>	13.8	F <sup>-</sup>	1.56
He	0.196	Ne	0.351
Li <sup>+</sup>	0.028	Na <sup>+</sup>	0.14
Be <sup>+2</sup>	0.00765	Mg <sup>+2</sup>	0.0695
B <sup>+3</sup>	0.00289	Al <sup>+3</sup>	0.0393
C <sup>+4</sup>	0.00132		

**Tabla 4.10** Polarizabilidades calculadas para átomos e iones.

- a) La polarizabilidad de dos electrones  $1s$  o del conjunto  $1s^2 2s^2 2p^6$  decrece notablemente al ir aumentando la carga nuclear.
- b) En general, es más fácilmente polarizable un core de neón que uno de helio.
- c) Salvo para los iones negativos, las polarizabilidades de las demás especies son pequeñas, o sea, son difícilmente susceptibles de polarizar.

Podríamos citar dos datos adicionales:

$$\alpha_{\text{Li}} \simeq 22 \text{ \AA}^3 \quad ; \quad \alpha_{\text{Be}} \simeq 7 \text{ \AA}^3$$

Concluimos que el electrón  $2s$  de litio y los del berilio son fácilmente polarizables.

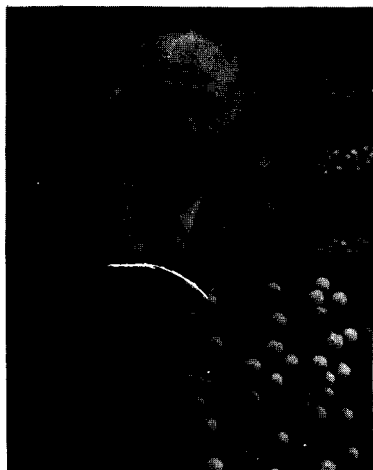
**PROBLEMA 4.27** Busque en la bibliografía datos de polarizabilidad para otros átomos. ¿Existe periodicidad para esta variable?

Podemos concluir que la polarizabilidad es un factor a tomar en cuenta, pues al formarse un enlace químico resulta apropiado pensar que el átomo más polarizable sea el que adquiera una carga neta positiva, debido a la facilidad con la que puede inducirse en él un momento eléctrico por la presencia de otro átomo.

#### 4.4.3 Calores de disociación y electronegatividad

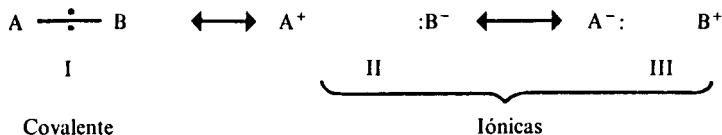
De lo plasmado en las dos secciones previas, es claro que al formarse una molécula a partir de sus átomos, algunos de ellos tendrán mayor tendencia a atraer hacia sí los electrones involucrados en los enlaces.

**En 1932, Linus C. Pauling propuso la primera escala de electronegatividad, o tendencia de los átomos a polarizar hacia sí los electrones de los otros átomos con los que se encuentran unidos en una molécula.**



LINUS PAULING (1901- ).  
Galardonado con el premio Nobel de química en 1954. (© 1974 por Joseph Nordmann.)

El origen del trabajo de Pauling es el cálculo de la energía de enlace para moléculas heteronucleares, del tipo A-B. Estas moléculas pueden representarse como un compromiso entre las estructuras de la figura 4.29.



**Figura 4.29** La estructura de una diatómica tendrá cierta influencia de cada una de estas especies hipotéticas.

Pauling propuso que el valor de la energía de enlace para esta molécula se puede calcular empleando

$$D_{\text{A-B}} = 1/2(D_{\text{A-A}} + D_{\text{B-B}}) + \Delta \quad (4-9)$$

donde  $D_{\text{A-A}}$  y  $D_{\text{B-B}}$  son las energías de enlace para las moléculas covalentes A-A y B-B, respectivamente;  $\Delta$  es la llamada *energía de resonancia iónica*. Si las estructuras II y III tienen poca importancia en la descripción de esta molécula,  $\Delta$  tendrá un valor cercano a cero y la energía de disociación se calcula empleando, únicamente, el promedio aritmético de los valores  $D_{\text{A-A}}$  y  $D_{\text{B-B}}$ . En la tabla 4.11 se muestran algunos resultados de estos cálculos.

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
Energía de enlace	436.0	153.1	242.7	192.9	151.0
Energía de enlace H-X	—	563.2	431.8	366.1	298.7
$1/2(D_{\text{H-H}} + D_{\text{X-X}})$	—	294.7	339.4	314.5	293.5
$\Delta$ (obtenida por diferencia)	—	268.5	92.4	51.6	5.2
	F-Cl	Br-Cl	I-Cl	I-Br	
Energía de enlace X-X'	253.6	218.8	210.5	177.8	—
$1/2(D_{\text{X-X'}} + D_{\text{X-X}})$	197.9	217.8	196.9	172.0	—
$\Delta$ (obtenida por diferencia)	55.7	1.0	13.6	5.8	—

**Tabla 4.11** Energía de resonancia iónica obtenida a partir de la energía de enlace de diferentes moléculas (kJ/mol). (Tomada de *The Nature of the Chemical Bond*, de L. Pauling.)

	H-H	Li-Li	Na-Na	K-K	Rb-Rb	Cs-Cs
Energía de enlace	436.0	110.9	75.3	55.2	51.9	44.8
	Li-H	Na-H	K-H	Rb-H	Cs-H	
Energía de enlace	244.8	201.7	182.4	167.4	175.3	
$1/2(D_{M-M} + D_{M-H})$	273.5	255.7	245.6	244.0	240.0	
$\Delta$ (obtenida por diferencia)	-28.7	-54	-63.2	-76.6	-65.1	
$(D_{M-M} - D_{H-H})^{1/2}$	219.9	181.2	155.1	150.4	139.8	
$\Delta'$ (obtenida por diferencia)	24.9	20.5	27.3	17.0	35.5	

**Tabla 4.12** Energía de enlace y de resonancia iónica para los hidruros alcalinos (kJ/mol).

**PROBLEMA 4.28** A partir de los valores de las energías de enlace para las siguientes moléculas, calcule la magnitud de la energía de resonancia iónica.

- a) I-F: 277.8 kJ/mol.  
 b) Br-F: 249.4 kJ/mol.

*Respuesta* a) 125.8 kJ/mol. b) 76.4 kJ/mol.

Como podemos ver en la tabla 4.11, los valores de  $\Delta$  para HF, HCl, HBr y HI siguen la misma secuencia que habíamos encontrado previamente para el porcentaje de carácter iónico (Problema 4.25); podemos suponer, en principio, que ambas cantidades están relacionadas.

Sin embargo, como aparece en la tabla 4.12, si empleamos la ecuación (4-9) para calcular  $\Delta$  en hidruros alcalinos, el valor de ésta es negativo, lo cual no tiene sentido, ya que la presencia de estructuras iónicas tiende a proporcionar una estabilidad adicional, como se discutirá en la sección 5.5.2, y no a desestabilizar a las moléculas como sugieren los valores negativos de  $\Delta$ . Por esta razón, se emplea en estos casos la media geométrica, y no la aritmética, para determinar la magnitud de la energía del enlace covalente<sup>16</sup>. Entonces, se prefiere la ecuación (4-10):

$$D_{A-B} = (D_{A-A} \cdot D_{B-B})^{1/2} + \Delta' \quad (4-10)$$

**PROBLEMA 4.29** Calcule los valores de energía de resonancia iónica empleando la media geométrica para las moléculas de la tabla 4.11 y compárelos con los valores de  $\Delta$  allí obtenidos.

<sup>16</sup> No obstante, hay ocasiones que ni aun así se resuelve el problema, lo cual puede deberse a errores experimentales en la determinación de las energías de enlace, o bien a un error de principio en las consideraciones iniciales.

*Respuesta* Algunos resultados son

$$\text{HF (304.8), HCl (106.5), FCl (60.8), BrCl (2.4)}$$

La media geométrica es siempre menor que la aritmética. Por tanto, los valores de  $\Delta'$  son mayores que los de  $\Delta$ .

**PROBLEMA 4.30** Demuestre que la media geométrica de dos cantidades  $(xy)^{1/2}$  es siempre menor que su media aritmética  $\frac{x+y}{2}$ . (*Sugerencia:* Parta del hecho de que  $(x-y)^2$  es siempre positivo.)

Pauling propone que los valores de  $\Delta$ , o de  $\Delta'$ , deben estar relacionados con una característica particular de los átomos que forman el enlace. Si esto es cierto, debe cumplirse una expresión del tipo

$$\Delta_{AB} \approx \Delta_{AC} + \Delta_{CB} \quad (4-11)$$

Basta revisar la tabla (4.11) o la (4.12) para observar que esta relación no es estrictamente cierta. Sin embargo, los valores de la raíz cuadrada de  $\Delta$ , o de  $\Delta'$ , sí se comportan de acuerdo con

$$\Delta_{AB}^{1/2} \approx \Delta_{AC}^{1/2} + \Delta_{CB}^{1/2} \quad (4-12)$$

**Ejemplo 4.18** Someta a prueba la validez de las ecuaciones (4-11) y (4-12) para el HF y HCl.

*Solución* Emplearemos tanto los valores de  $\Delta$  como los de  $\Delta'$ .

Para HF emplearemos como átomo C al cloro:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{HF}} &\approx \Delta_{\text{HCl}} + \Delta_{\text{ClF}} & ; & \quad (\Delta_{\text{HF}})^{1/2} \approx (\Delta_{\text{HCl}})^{1/2} + (\Delta_{\text{ClF}})^{1/2} \\ 268.5 &\neq (92.4 + 55.7 = 148.1) & ; & \quad 16.39 \approx (9.61 + 7.46 = 17.07) \\ \Delta'_{\text{HF}} &\approx \Delta'_{\text{HCl}} + \Delta'_{\text{ClF}} & ; & \quad (\Delta'_{\text{HF}})^{1/2} \approx (\Delta'_{\text{HCl}})^{1/2} + (\Delta'_{\text{ClF}})^{1/2} \\ 304.8 &\neq (106.5 + 60.8 = 167.3) & ; & \quad 17.46 \approx (10.32 + 7.80 = 18.12) \end{aligned}$$

Para HCl el átomo C será el bromo:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{HCl}} &\approx \Delta_{\text{HBr}} + \Delta_{\text{BrCl}} & ; & \quad (\Delta_{\text{HCl}})^{1/2} \approx (\Delta_{\text{HBr}})^{1/2} + (\Delta_{\text{BrCl}})^{1/2} \\ 92.4 &\neq (51.6 + 1.0 = 52.6) & ; & \quad 9.61 \approx (7.18 + 1.0 = 8.18) \\ \Delta'_{\text{HCl}} &\approx \Delta'_{\text{HBr}} + \Delta'_{\text{BrCl}} & ; & \quad (\Delta'_{\text{HCl}})^{1/2} \approx (\Delta'_{\text{HBr}})^{1/2} + (\Delta'_{\text{BrCl}})^{1/2} \\ 106.5 &\neq (76.1 + 2.4 = 78.5) & ; & \quad 10.32 \approx (8.72 + 1.55 = 10.27) \end{aligned}$$

Como vemos, la ecuación (4-12) se cumplió con mayor aproximación que la (4-11), ya sea para  $\Delta$  o  $\Delta'$ .

Ahora bien, la magnitud  $(\Delta_{AB})^{1/2}$  debe relacionarse con una característica particular de cada uno de los átomos que forman un enlace. Es aquí donde Pauling emplea el término electronegatividad ( $\chi$ ), al cual define como *el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él mismo*. Propone que los valores de  $\chi$  deben satisfacer

$$(\Delta_{AB})^{1/2} = k(\chi_A - \chi_B), \quad \text{donde } \chi_A > \chi_B \quad (4-13)$$



donde  $k$  puede ser igual a  $(96.49)^{1/2}$  si se usa  $\Delta$ , o  $(125.5)^{1/2}$  si se usa  $\Delta'$ :

$$k_{\Delta} = 9.82 \quad \text{ó} \quad k_{\Delta'} = 11.2$$

El valor de  $k = (96.49)^{1/2}$  corresponde a la conversión de eV a kJ/mol y el de  $k = (125.5)^{1/2}$  es arbitrario, y tiene como función que los resultados de  $\Delta\chi$  obtenidos empleando  $\Delta'$  no se alejen demasiado de los cálculos usando  $\Delta$ . Como vemos, Pauling propone que  $(\chi_A - \chi_B)^2$  corresponde exactamente a la energía de resonancia iónica expresada en eV.

**PROBLEMA 4.31** Empleando los valores de la tabla (4-12), así como los resultados del problema 4.29, calcule los valores de  $\Delta\chi$  para el HF, HBr, HI, ClF y IBr utilizando  $k_{\Delta} = 9.82$  y  $k_{\Delta'} = 11.2$ . Compare entre sí los resultados obtenidos.

*Respuesta* HF (1.67, 1.56), HBr (0.73, 0.78), HI (0.23, 0.58), ClF (0.76, 0.70) y IBr (0.25, 0.24). No hay diferencias notables, salvo en el caso del HI.

Una vez hecho esto, se fija un valor arbitrario de electronegatividad para un elemento (en primer lugar, Pauling empleó para este fin al H, pero posteriormente prefirió al F) y con él pueden calcularse los demás a partir de las  $\Delta\chi$ .

**Ejemplo 4.19** Empleando  $\chi_F = 4$ , calcule  $\chi_H$  y  $\chi_{Cl}$ .

Mediante (4-13), tenemos que

$$(\Delta'_{HF})^{1/2} = (125.5)^{1/2}(\chi_F - \chi_H)$$

Despejando  $\chi_H$ :

$$\chi_H = \chi_F - (\Delta'_{HF}/125.5)^{1/2}$$

$$\chi_H = 2.4$$

y para el Cl:

$$\chi_{Cl} = \chi_F - (\Delta'_{ClF}/125.5)^{1/2}$$

$$\chi_{Cl} = 3.3$$

Aquí hay que hacer notar dos hechos. Primero, el uso exclusivo de  $\Delta'$ , y segundo, la diferencia que hay entre los valores encontrados y los comúnmente aceptados para H (2.1) y Cl (3.0).

Se emplea  $\Delta'$ , ya que con ésta se puede trabajar con una menor dispersión en los resultados y el hecho citado respecto a la obtención de energía de resonancia generalmente positiva.

El que se tengan otros valores se debe a que Pauling escogió, después de realizar muchos cálculos, aquéllos que permitieran correlacionar una mayor cantidad de datos experimentales. Así, por ejemplo, para el berilio,  $\chi$  toma el valor de 1.5 cuando los resultados de cuatro cálculos similares al anterior dan 1.44, 1.47, 1.44 y 1.47 (el promedio está más cerca de 1.5 que de 1.4).

**PROBLEMA 4.32** Evalúe con qué grado de aproximación se cumple la ecuación (4-13) con los valores de  $\chi$  calculados en el ejemplo anterior para el HCl y con los reportados por Pauling.

H			
2.1			
C	N	O	F
2.5	3.0	3.5	4.0
Si	P	S	Cl
1.8	2.1	2.5	3.0
Ge	As	Se	Br
1.8	2.0	2.4	2.8
			I
			2.5

**Tabla 4.13** Valores de Pauling para la electronegatividad de algunos elementos.

PROBLEMA 4.33 Calcule el valor de  $\chi_I$  a partir de los valores de  $\chi_H$ ,  $\chi_{Cl}$  y  $\chi_F$ .

*Respuesta*  $\chi_I = 3$  (F),  $\chi_I = 2.91$  (Cl),  $\chi_I = 2.98$  (H).

En la tabla 4.13 se reportan los valores de electronegatividad calculados por Pauling, y en la 4.14 aparecen los más aceptados actualmente.

De esta manera, puede calcularse el valor de la energía de enlace para una molécula A-B, combinando las fórmulas (4-10) y (4-12), para obtener

$$D_{A-B} = [D_{A-A} \cdot D_{B-B}]^{1/2} + 125.5(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4-14)$$

donde  $\chi_A$  y  $\chi_B$  se obtienen de la tabla 4.14.

H																			
2.1																			
Li	Be										B	C	N	O	F				
1.0	1.5										2.0	2.5	3.0	3.5	4.0				
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl				
0.9	1.2										1.5	1.8	2.1	2.5	3.0				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
0.8	1.0	1.2	1.4	1.5	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No													
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3													

**Tabla 4.14** Tabla completa de los valores de la electronegatividad para todos los elementos. No todos los aquí reportados se obtuvieron por el método empleado por Pauling.

**PROBLEMA 4.34** La energía de enlace para la unión sencilla C—C es de 347.7 kJ/mol. Utilizando este valor, así como los de las tablas 4.11 y 4.13, calcule:

a)  $D_{C-H}$ .      b)  $D_{C-F}$ .      c)  $D_{C-Cl}$ .  
y compárelos con los valores experimentales (413.4, 441.0 y 328.4 kJ/mol, respectivamente).

*Respuesta*

a) 400.6.      b) 513.1.      c) 321.9.

Una de las aplicaciones inmediatas del concepto de electronegatividad consiste en identificar lo iónico que es un enlace. Como ya discutimos, el valor  $\Delta$  está relacionado con la contribución relativa de las estructuras iónicas. Siguiendo estas ideas, Pauling propone la siguiente ecuación para calcular el *porcentaje de carácter iónico*:

$$PCI_P = (1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2})100 \quad (4-15)$$

la cual fue corregida posteriormente por Hannay y Smyth, empleando para ello nuevos datos experimentales, quienes propusieron

$$PCI_{HS} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3.5(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4-16)$$

**Ejemplo 4.20** Grafique las ecuaciones (4-15) y (4-16), identificando los valores de  $\Delta\chi$  para los cuales  $PCI = 50\%$ .

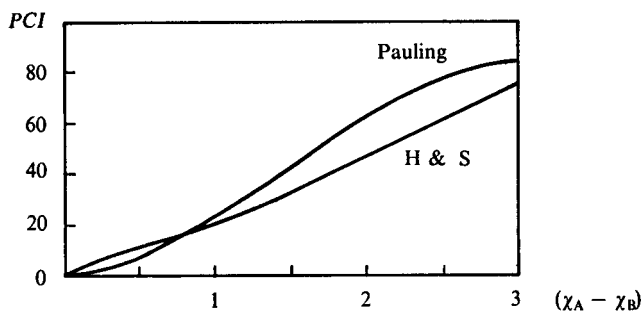
*Solución* Aplicando las fórmulas y tabulando los valores se obtiene:

$\Delta\chi$	$PCI_P$	$PCI_{HS}$
0	0	0
.3	2.2	5.12
.6	8.6	10.86
.9	18.33	17.24
1.2	30.23	24.24
1.5	43.02	31.88
1.8	55.51	40.14
2.1	66.80	49.04
2.4	76.31	58.56
2.7	83.84	68.72
3.0	89.46	79.50

Una gráfica de ambos porcentajes de carácter iónico resulta como la de la figura 4.30.

Estos valores del  $PCI$  nos llevan a la conclusión de que si la diferencia de electronegatividad entre dos átomos es mayor de 2.1, podemos considerar que el enlace formado entre ambos es básicamente iónico (electrovalente), y para valores menores a éste, el enlace es covalente. Por supuesto, esta tajante división es artificial, pues dos enlaces con 49 % y 51 % de carácter iónico serían muy similares.

**PROBLEMA 4.35** Empleando las ecuaciones (4-6) y (4-16), verifique, a partir de los valores de electronegatividad, los momentos dipolares de HF, HCl, HBr y HI, y compárelos con los experimentales (véase Problema 4.25).



**Figura 4.30** Porcentajes de carácter iónico según Pauling, Hannay y Smyth en función de la diferencia de electronegatividades,  $\Delta\chi$ .

Concluimos que el valor de la diferencia de electronegatividad para un par de átomos nos permite decidir, en principio, qué tipo de enlace se manifiesta entre ellos y saber de antemano cuáles serán algunas de las propiedades de los compuestos que formen.

Algo más sobre las ideas más modernas de electronegatividad se incluye en la sección 9.3.

#### 4.5 MODELOS SIMPLES PARA LOS ENLACES QUÍMICOS

Para intentar comprender las propiedades y el comportamiento de la materia, el químico acostumbra emplear modelos. Un modelo no es más que una construcción (conceptual, palpable o matemática), mediante la que pretende simularse algún ente o fenómeno real. El éxito de un modelo depende de la correspondencia entre las manifestaciones del sistema real que intenta representar y los resultados emanados del modelo mismo.

En lo referente al enlace químico, se acostumbra emplear términos como «enlace covalente» y «enlace electrovalente o iónico», y así los hemos venido empleando, de hecho. Sin embargo, debe quedar muy claro que, aunque de suma utilidad, dichas expresiones se refieren únicamente a modelos de situaciones extremas que, a final de cuentas, se refieren a un fenómeno concreto: el enlace químico.

Con objeto de sistematizar su estudio, el químico ha recurrido a estos conceptos y elaborado modelos teóricos sobre ellos. Gracias a ello, ha podido interpretar por qué cierto tipo de compuestos tienen tal o cual propiedad que no se manifiesta en otros tan marcadamente. Sin embargo, como no existe ninguna frontera evidente que permita separar los compuestos iónicos de los

covalentes, en muchos casos el empleo de uno de los dos modelos resulta francamente insuficiente, una pérdida de tiempo.

Por supuesto, se han propuesto modelos intermedios, que toman en cuenta ambos puntos de vista. Obviamente, éstos resultan aplicables a sistemas reales de tipo también «intermedio» entre los dos extremos.

Una vez aclarado lo anterior, en esta sección presentamos los modelos más simples, tanto del enlace covalente como del iónico. Respecto al primero, vale la pena mencionar que sólo puede ser entendido sólidamente empleando argumentos de mecánica cuántica. Como en este libro pretenden incluirse sólo los fundamentos cuánticos de la química, no cubriremos estos aspectos mecánico-cuánticos del enlace, aunque sí los correspondientes a estructura atómica y periodicidad. Sin embargo, en la segunda sección se discute el modelo de resonancia, el cual nació de la teoría llamada de unión-valencia, inscrita dentro de la mecánica cuántica aplicada a moléculas. Por otra parte, el enlace iónico puro puede tratarse clásicamente mediante un simple modelo electrostático, que se desarrolla en la tercera sección.

#### 4.5.1 El enlace covalente vía estructuras de Lewis

El modelo del átomo cúbico de Lewis, unido a la teoría del octeto de Langmuir, han sido, y siguen siendo, ampliamente utilizados en la descripción electrónica de las moléculas. Seguramente, gran parte de su éxito estriba en que estas ideas simples son capaces de dar explicaciones razonables a multitud de evidencias experimentales de tipo químico, sobre todo en lo que respecta a los compuestos del carbón. Para éste, la regla del octeto es fielmente satisfecha en la inmensa mayoría de las moléculas donde participa. Debido a esto, una buena proporción de la química orgánica puede abordarse con el uso exclusivo de este modelo.

Independientemente de que este tema comenzó a tratarse en la sección 4.2, presentamos aquí una generalización acerca de la construcción de las llamadas estructuras de Lewis<sup>17</sup>, así como algunas de las limitaciones de este mismo modelo, las que sólo pueden salvarse mediante el modelo químico-cuántico del enlace.

Para no insistir en lo ya expuesto con anterioridad respecto a la regla del octeto, desarrollamos en adelante una serie de ejemplos y problemas, destacando algunos aspectos de interés.

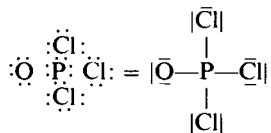
**Ejemplo 4.21** ¿Cuál sería la estructura de Lewis para la molécula  $\text{POCl}_3$ ?

*Solución* En esta molécula tenemos cinco octetos y un total de 32 electrones de valencia, por lo que aplicando la regla del octeto (4-1) obtenemos cuatro enlaces:

$$p = 1/2(8 \cdot 5 - 32) = 4$$

<sup>17</sup> Por lo ampliamente difundido que se encuentra, emplearemos aquí el término *estructura de Lewis*, aunque sería más apropiado decir «la representación de Lewis para la molécula...».

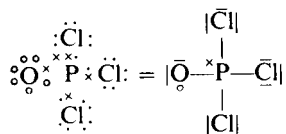
La estructura de Lewis sería entonces la siguiente:



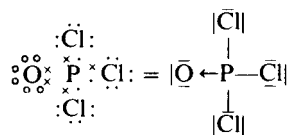
Lo notable en este ejemplo es que la estructura obtenida implica, como se verá inmediatamente, que el fósforo posee una carga neta positiva y el oxígeno una negativa. Para mostrar este hecho, consideremos como identificables a los electrones de cada especie atómica:



Si cada uno de los enlaces que se va a formar fuera covalente, estaría involucrado en él un electrón de cada átomo. Con esta consideración, obtenemos la estructura

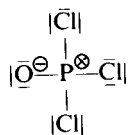


Vemos que ni el fósforo ni el oxígeno cumplen con la regla del octeto, ya que el primero tiene nueve electrones en su capa de valencia, y el segundo, siete. Obviamente, el problema se remedia si el fósforo transfiere uno de sus electrones al oxígeno. La estructura que resulta al realizar la transferencia es



Se ha indicado con una flecha el hecho de que ahora el enlace fósforo-oxígeno está constituido por dos electrones que originalmente pertenecían al primero. Este tipo de enlace donde una especie atómica aporta el par electrónico a compartir recibió el nombre de *covalencia coordinada*<sup>18</sup> y fue utilizado por G. N. Lewis, en 1923, para postular su teoría de ácidos y bases.

Podemos finalizar el ejemplo haciendo notar, en la estructura de Lewis, la transferencia electrónica propuesta, con la cual el oxígeno se carga negativamente y el fósforo positivamente:



Con lo anterior ha quedado ejemplificado el concepto de *carga formal*, que no es más que el número de electrones en exceso (o defecto) que adquiere un átomo en una estructura de Lewis. Su cálculo es sumamente simple. Sin

<sup>18</sup> La donación electrónica supuesta en un enlace covalente coordinado no debe entenderse literalmente. En la realidad, estos enlaces no son estrictamente covalentes ni de tipo electrostático. Simplemente, podemos decir que se trata de una interacción entre un átomo con cierta carga positiva y otro con carácter de donador de electrones.



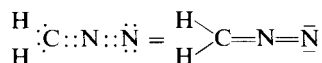
Las cargas formales resultan:

$$CF_C = 4 - (4 + 0) = 0$$

$$CF_F = 7 - (1 + 6) = 0$$

$$CF_O = 6 - (2 + 4) = 0$$

b) Aquí la regla del octeto predice dos enlaces dobles:



Las cargas formales resultan diferentes de cero para los nitrógenos:

$$CF_C = 4 - (4 + 0) = 0$$

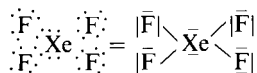
$$CF_{\text{N(central)}} = 5 - (4 + 0) = +1$$

$$CF_{\text{N(terminal)}} = 5 - (2 + 4) = -1$$

c) Para cinco octetos y treinta y seis electrones totales de valencia (considerando que el xenón tiene ocho y no cero), obtenemos un resultado absurdo para el número de pares de enlace:

$$p = \frac{8(5) - 36}{2} = 2$$

Este tipo de respuesta se obtiene cuando se desea aplicar la regla del octeto a los compuestos de los gases nobles, que se conocen desde 1962. Para explicar su estructura se supone que el xenón comparte un electrón con cada flúor, formándose en este caso cuatro enlaces<sup>19</sup>:



Es claro que el xenón tiene más de ocho electrones en su entorno. Este fenómeno recibe el nombre de *expansión del octeto* y es necesario echar mano de él para muchas moléculas.

**PROBLEMA 4.36** Escriba la estructura del  $\text{PCl}_5$  y el  $\text{SF}_6$  como otros ejemplos de expansión del octeto.

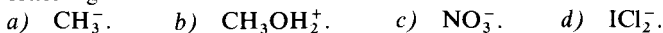
**PROBLEMA 4.37** Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes:

- $\text{CH}_3\text{N}_3$  (metilazida).
- $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (dimetilsulfóxido).
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  (óxido de piridina).
- $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .
- $\text{XeO}_2\text{F}_2$ .

<sup>19</sup> En adelante, cada par de electrones (sean de enlace o no) se representarán por una línea.



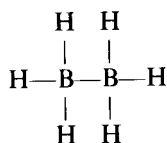
PROBLEMA 4.38 Diagrame las estructuras de Lewis y calcule las cargas formales para los iones siguientes:



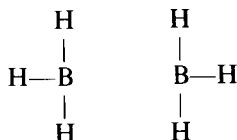
Además de la violación a la regla del octeto al ser necesario considerar su expansión, en otros átomos con pocos electrones de valencia es frecuente que no se complete un octeto. Tal es el caso del  $\text{BeH}_2$ :



Cuando se intenta describir una molécula como el diborano,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , también se presentan problemas. El considerar una estructura como la del etano:



implica involucrar 14 electrones en los enlaces, siendo que dos boros y seis hidrógenos sólo aportan 12. Una estructura con el número apropiado de electrones:



no explicaría la existencia de un dímero.

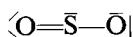
Este tipo de compuestos se conocen como «deficientes de electrones» y no aceptan interpretación consistente mediante este modelo.

En el modelo de Lewis se postula que los electrones tienden a aparearse, sin dar ninguna explicación para ello. Hoy sabemos que dicha tendencia no tiene una explicación clásica satisfactoria, sino que está relacionada con la *interacción* llamada de *intercambio*. Es más, para algunas moléculas, como la de  $\text{O}_2$ , Lewis predice una estructura donde todos los electrones están apareados:



siendo que existe evidencia experimental por la cual la molécula de  $\text{O}_2$  presenta dos electrones no apareados.

Citaremos, finalmente, otra limitación del modelo de Lewis. Para el caso, por ejemplo, del  $\text{SO}_2$ , la estructura que se postula es



lo que implica la existencia de dos tipos diferentes de enlace azufre-oxígeno. Es presumible que la distancia y la energía de un enlace sean diferentes a las del otro. Sin embargo, hoy sabemos que ambos enlaces son totalmente equivalentes. En la siguiente sección veremos cómo esta insuficiencia del modelo de

Lewis es superada en trabajos posteriores, con los que se gana generalidad sin sacrificar sencillez.

#### 4.5.2 El modelo de resonancia<sup>20</sup>

Hemos visto que, en ciertos casos, la aplicación del modelo de Lewis a moléculas con enlaces múltiples o a iones trae como consecuencia una descripción parcial de las mismas.

Consideremos, por ejemplo, al ion  $\text{CO}_3^{-2}$ , al cual representamos como I en la figura 4.31.

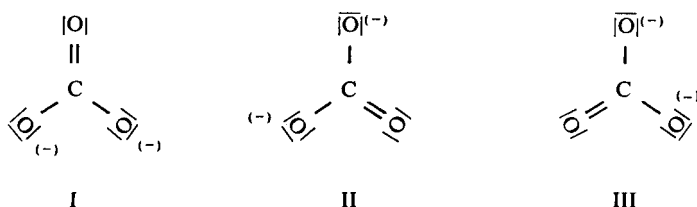


Figura 4.31 Formas resonantes del  $\text{CO}_3^{-2}$ .

Sin embargo, como vemos en la figura, II y III corresponden también a estructuras que identificamos con este ion. Así, al escoger únicamente I, II o III para describir al  $\text{CO}_3^{-2}$ , estamos dando una representación parcial del mismo.

Es aquí donde se emplea el concepto de resonancia, que se ha introducido en la química para describir la *deslocalización* de los electrones en una molécula o ion. Así, en el ejemplo que estamos dando, la representación adecuada sería aquélla en la que se considerarían, a la vez, las tres *estructuras resonantes*, con lo que obtendríamos un *híbrido de resonancia*, que, en este caso, lo identificaremos con el de la figura 4.32.

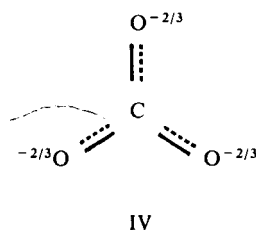


Figura 4.32 Híbrido de resonancia para el ión carbonato. Los enlaces C—O no serían simples ni dobles, sino tendrían un orden de  $1 \frac{1}{3}$  enlaces ( $2 \frac{2}{3}$  electrones).

<sup>20</sup> La idea de resonancia fue introducida en mecánica cuántica por Heisenberg en 1926. Sin embargo, no es sino hasta principios de los años 1930 cuando este concepto alcanza su máxima expresión con los trabajos de Slater y Pauling, que desarrollaron la tesis de unión valencia para el enlace químico. No obstante, el mismo Pauling ha afirmado que desde finales del siglo pasado diferentes investigadores (Thiele, Lowry, Ingold) han manejado esta idea basados únicamente en intuición química. Por esto, él sugiere que este concepto puede y debe considerarse como una parte de la teoría de la estructura química y no como una rama de la mecánica cuántica.

Hay que hacer notar que esta estructura no corresponde a la descripción de este ion según el modelo de Lewis, ya que aquí hay cargas fraccionarias y enlaces formados también por fracciones de electrones<sup>21</sup>.

De hecho, la naturaleza de un híbrido sólo puede comprenderse cabalmente con el empleo de la mecánica cuántica. Sin embargo, I, II y III sí son estructuras correctas desde el punto de vista de Lewis, por lo que podemos representar a este ion empleándolas únicamente a ellas en conjunto. Así, decimos que el  $\text{CO}_3^{-2}$  es un híbrido de resonancia que consta de tres estructuras contribuyentes, las cuales, repetimos, por sí solas son incapaces de describir correctamente al ion carbonato. Se ha comparado un híbrido de resonancia con una mula: la mula tiene características de burro y de caballo, pero no es lo uno ni lo otro.

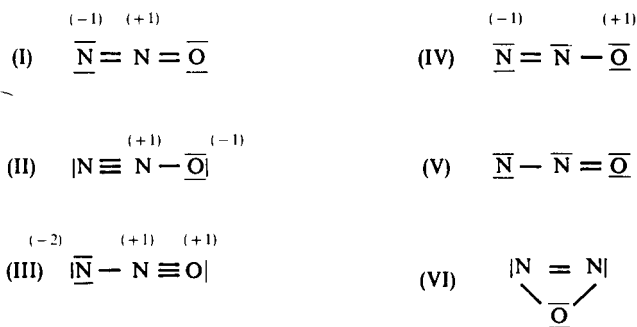
**PROBLEMA 4.39** Para la estructura IV:

- ¿Por qué la carga sobre los átomos de oxígeno es de 2/3?
- ¿Cuál sería el número de electrones que se encontrarían en cada enlace CO?
- ¿Cómo sería la longitud de este enlace con respecto a la longitud del  $\text{CO}_2$  y a la del C—O en el metanol?

**Ejemplo 4.22** ¿El empleo de la palabra resonancia indica que vibrando o resonando se puede pasar de una estructura a otra?

*Solución* Desafortunadamente, la palabra resonancia tiene un sentido muy claro en física y se asocia con la vibración de los cuerpos. Sin embargo, su uso en química *no tiene que ver* con esta idea física. Las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia no se convierten la una en la otra a través de «vibraciones». Más bien son descripciones parciales de un todo, el cual no podemos conocer si no «fusionamos» la totalidad de sus componentes.

En el ejemplo del  $\text{CO}_3^{-}$ , todas las estructuras contribuyentes son equivalentes, así que el híbrido de resonancia es un promedio entre las tres. Pero esta situación no es la más común. Así, para el  $\text{N}_2\text{O}$  tenemos las estructuras de la figura 4.33.



**Figura 4.33** Estructuras resonantes del  $\text{N}_2\text{O}$ .

<sup>21</sup> La raya punteada indica que dos electrones están deslocalizados (en este caso) entre tres enlaces.

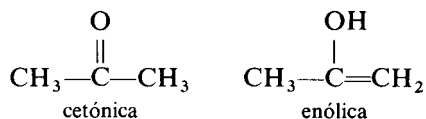
Como puede observarse, las seis estructuras contribuyentes son totalmente diferentes entre sí, y en este caso el híbrido de resonancia debe obtenerse por un promedio ponderado, ya que alguna o algunas de estas estructuras representan, más adecuadamente que el resto, las características de la molécula.

**PROBLEMA 4.40** ¿En cuál de las estructuras contribuyentes (I a VI) para el  $N_2O$  no se cumple la regla del octeto?

Cuando nos enfrentamos a un problema como éste, conviene saber qué condiciones debe cumplir una estructura resonante para que satisfaga dichas características. Estas son:

**a) Las posiciones relativas de todos los átomos en todas las estructuras deben ser prácticamente las mismas.**

Esta condición nos da la diferencia fundamental entre resonancia y tautomería. Así, la acetona se presenta en dos formas interconvertibles llamadas cetónica y enólica:



las cuales difieren en la posición del átomo de hidrógeno. No estamos, entonces, hablando de resonancia, sino de tautomería (en principio las diferentes formas tautoméricas pueden separarse, ya que corresponden a dos arreglos diferentes de la misma molécula que existen en equilibrio químico y, por tanto, con propiedades fisicoquímicas diferentes).

**PROBLEMA 4.41** ¿Se podrán separar por métodos físicos y químicos las estructuras resonantes? Justifique su respuesta.

Con esta condición podemos eliminar a VI como una estructura contribuyente<sup>22</sup> adecuada para el híbrido de resonancia.

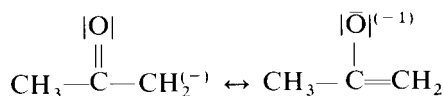
**b) Todas las estructuras resonantes deben tener el mismo número de electrones desapareados.**  
**c) Las cargas formales en átomos vecinos no deben ser iguales, y cargas desiguales no deben estar muy separadas.**

<sup>22</sup> Empleamos los términos de *estructura contribuyente* y *estructura resonante* como sinónimos.

El origen de esta condición es evidente; por esto, podemos pensar que la contribución de la estructura III al híbrido de resonancia es pequeña.

**d) Las estructuras contribuyentes en las que la carga formal positiva se encuentre en átomos poco electronegativos y la carga formal negativa en átomos muy electronegativos serán más importantes que aquéllas en las que esta situación sea a la inversa. Generalmente se preferirán aquellas estructuras que tengan las cargas formales iguales o lo más cercano a cero.**

Por ejemplo, cuando la acetona pierde un protón se tienen las siguientes estructuras resonantes:

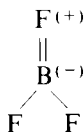


siendo la más importante de ellas la segunda.

En el caso del  $\text{N}_2\text{O}$ , la contribución de IV sería pequeña (véase Fig. 4.33).

**e) A mayor número de enlaces covalentes, mayor es la importancia de la estructura contribuyente.**

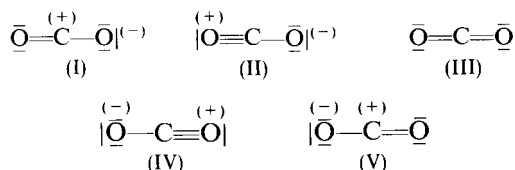
Así, la siguiente estructura para el  $\text{BF}_3$  es importante, no obstante que



se tenga una carga positiva sobre el F, puesto que se gana un enlace covalente. En una situación como ésta, hay que aplicar con cautela las condiciones de que estamos hablando, ya que habría que considerar cuál de ellas es más importante para representar adecuadamente a la molécula. Para saber esto de manera definitiva, tenemos que acudir a algunos parámetros experimentales (longitud de enlace, ángulo de enlace, momento dipolar) contra los cuales se comparan las diferentes estructuras, y es aquí donde se elimina o se acepta alguna de ellas que esté en duda.

Volviendo al  $\text{N}_2\text{O}$ , con esta última condición, IV y V serían poco importantes, por lo que tenemos que únicamente I y II cumplen adecuadamente con todas las restricciones que se han impuesto a las formas resonantes para que su híbrido represente lo más fielmente posible a una molécula.

PROBLEMA 4.42 ¿Cuáles de las siguientes cinco estructuras resonantes son más importantes para la representación del dióxido de carbono? Justifique su respuesta basándose en las condiciones anteriores.

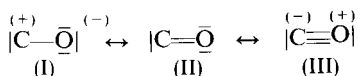


Respuesta III es la más importante. La decisión entre I-V y II-IV es difícil, ya que, por un lado tenemos un enlace de más, y por el otro, un oxígeno con carga positiva.

### Ejemplo 4.23

- a) ¿Cuál de las siguientes estructuras resonantes es la más adecuada en la representación del CO?
- b) Si el momento dipolar de esta molécula es de 0.112 D (dirigido hacia el carbono), reconsidere la respuesta anterior.

Las estructuras propuestas son

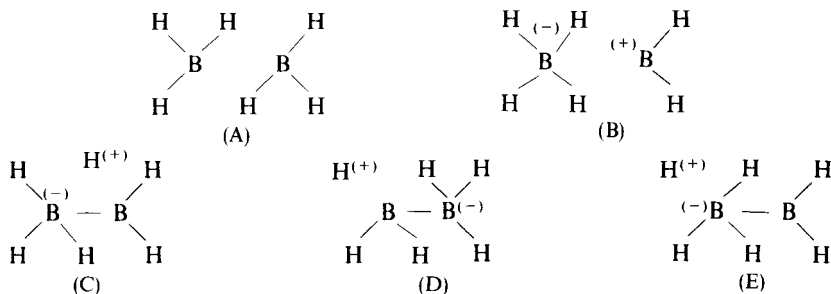


y de ellas II y III parecen ser las más adecuadas (condición e). Aunque III no va de acuerdo con d), el valor tan pequeño del momento dipolar, así como su dirección, nos indican que III será más importante que I.

PROBLEMA 4.43 El momento dipolar del CS es de 1.97 D y tiene la misma dirección que el del CO. a) ¿Cuáles serían las estructuras resonantes que contribuyen en mayor grado al híbrido de resonancia? b) ¿Qué podría decirse sobre la separación de cargas en esta molécula con respecto a la anterior (CO)?

Ejemplo 4.24 ¿Cómo explica el modelo de resonancia la molécula de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>?

Solución Ya discutimos anteriormente que el diborano es una especie considerada «deficiente de electrones» (en el sentido clásico de Lewis, de que se requieren dos electrones adicionales para formar un enlace covalente). Ante esta situación, el modelo de resonancia emplea para describir esta molécula una gran cantidad de estructuras resonantes, algunas de ellas iónicas.



Cuando se considera que todas las estructuras resonantes tienen la misma importancia en la descripción de la molécula, se encuentran distancias B—B y B—H alejadas de las experimentales, lo que se resuelve apropiadamente al suponer que la estructura A tiene un peso tres veces mayor al resto.

En este punto conviene aclarar que una de las mayores dificultades que uno enfrenta cuando se trabaja con estructuras resonantes, consiste en saber cuántas se tienen para que, una vez conocidas, y aplicando las cinco condiciones que ya hemos comentado, se les considere a todas o se elimine algunas en la representación del híbrido de resonancia.

Para calcular algunas de las estructuras contribuyentes más importantes, se cuenta con dos fórmulas de muy fácil aplicación, siempre y cuando los átomos que forman la molécula cumplan la regla del octeto:

$$v = (\sum \text{número de electrones de valencia}) - \text{carga} \quad (4-18)$$

$$p = 6n + 2 - v \quad (4-19)$$

donde  $v$  nos indica el número total de electrones de valencia que se tienen en la molécula,  $p$  corresponde al número de electrones que se emplearán en la formación de enlaces múltiple y  $n$  el número de átomos<sup>23</sup>.

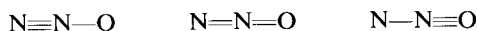
**Ejemplo 4.25** ¿Cuáles son las estructuras resonantes del  $\text{N}_2\text{O}$ ?

*Solución* No obstante que ya conocemos la solución a este problema, queremos aplicar en esta molécula las fórmulas (4-18) y (4-19) para mostrar su uso:

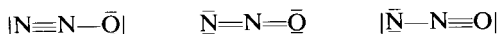
$$v = (5 + 5 + 6) - 0 = 16$$

$$p = 6(3) + 2 - 16 = 4$$

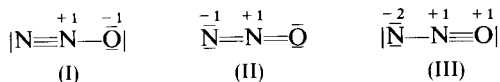
El valor de  $p = 4$  significa que se cuenta hasta con cuatro electrones para formar enlaces múltiples, uno triple o dos dobles. Así, tenemos



A continuación se colocan electrones hasta que todos los átomos cumplan la regla del octeto:



y finalmente se calcula la carga formal sobre cada átomo:



<sup>23</sup> Hay ocasiones en que deben hacerse consideraciones adicionales (véase Ejemplo 4.27 y el texto que sigue a los Problemas 4.47 y 4.48).

De las tres estructuras obtenidas, dos (I y II) son las que hacen una contribución mayor al híbrido de resonancia, y III, seguramente, es la que sigue en orden de importancia. Vemos así que el uso de estas fórmulas nos elimina automáticamente tres de las estructuras, y ya sabíamos que prácticamente no contribuían al híbrido de resonancia.

**PROBLEMA 4.44** ¿Por qué no puede considerarse para el  $N_2O$  una (o varias) estructuras lineales con el oxígeno unido a los dos átomos de nitrógeno?

*Respuesta* Tendríamos una carga formal de +2 sobre este átomo, lo cual, según la condición (d), es poco probable.

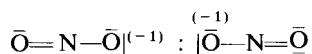
**Ejemplo 4.26** ¿Cuáles son las estructuras resonantes del  $NO_2^{-1}$ ?

*Solución* Empleando las fórmulas (4-18) y (4-19):

$$v = (5 + 6 + 6) - (-1) = 18$$

$$p = 6(3) + 2 - 18 = 2$$

Por tanto, tenemos únicamente la posibilidad de tener un doble enlace:



**PROBLEMA 4.45** Para el  $NO_2^{-1}$ , considere la posibilidad de que un átomo de oxígeno esté en el centro de la molécula.

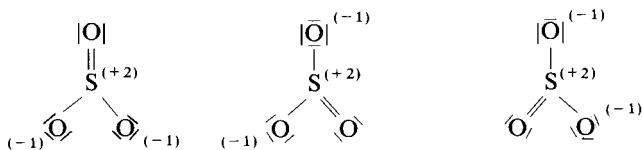
**Ejemplo 4.27** ¿Cuáles son las estructuras resonantes para el  $SO_3$ ?

*Solución* Tenemos que

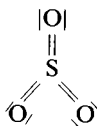
$$v = (6 + 6 + 6 + 6) = 24$$

$$p = 6(4) + 2 - 24 = 2$$

Por tanto, hay un doble enlace. Así,



Sin embargo, en este caso el azufre es de los elementos que pueden tener más de ocho electrones en su capa de valencia. Por tanto, se pueden generar dobles enlaces adicionales a partir de dos electrones de los oxígenos, con lo cual eliminamos la separación de cargas (condición (d)). Así, tenemos a todos los átomos con carga formal igual a cero:



**PROBLEMA 4.46** Represente tres estructuras resonantes para el ion  $IO_3^{-1}$ .



**PROBLEMA 4.47** Empleando las fórmulas (4-18) y (4-19) represente las estructuras resonantes (no cíclicas) para las moléculas siguientes:

- |                            |                                |
|----------------------------|--------------------------------|
| a) $\text{N}_3^-$          | f) $\text{SO}_4^{2-}$          |
| b) $\text{O}_3$            | g) $\text{BF}_3$               |
| c) $\text{NCO}^-$          | h) $\text{ClO}_2^-$            |
| d) $\text{CO}_3^-$         | i) $\text{CO}_2$               |
| e) $\text{S}_2\text{Cl}_2$ | j) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ |

**Ejemplo 4.28** ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las moléculas siguientes?

- a) NO.      b)  $\text{NO}_2$ .

*Solución* Aplicando (4-18) y (4-19) tenemos:

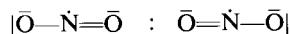
a)  $v = (6 + 5) = 11$ ;  $p = 6(2) + 2 - 11 = 3$ .

En este caso podemos utilizar únicamente dos de los tres electrones para formar un doble enlace, presentándose una única estructura:



b)  $v = (6 + 6 + 5) = 17$ ;  $p = 6(3) + 2 - 17 = 3$ .

La situación es similar a la anterior. Sin embargo, ahora podemos tener dos estructuras:



**PROBLEMA 4.48** ¿Por qué en el ejemplo anterior no se consideran como estructuras resonantes aquellas en las que se localizara al electrón desapareado sobre el oxígeno?

Para aquellas moléculas o iones que contienen H, no puede aplicarse directamente la ecuación (4-19), sino una ligeramente modificada. Ello se debe a que este átomo requiere únicamente dos electrones, en lugar de ocho, en su última órbita. Así, en estos casos tenemos

$$p = 6x + 2 - v \quad (4-20)$$

donde  $x$  es el número total de átomos excluyendo los hidrógenos.

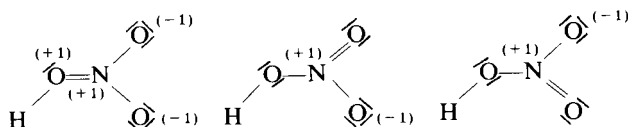
**Ejemplo 4.29** Determine las estructuras resonantes para el  $\text{HNO}_3$ .

*Solución*

$$v = (1 + 5 + 6 + 6 + 6) = 24$$

$$p = 6(4) + 2 - 24 = 2$$

Tenemos entonces un doble enlace y las siguientes estructuras:



siendo las más importantes las dos últimas.

PROBLEMA 4.49 ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las siguientes especies?

- a) HCN.      b)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .      c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Cuando se sabe que la molécula o ion es cíclica, se realiza una pequeña corrección en (4-19) y (4-20), a saber:

$$p = 6n - v \tag{4-21}$$

$$p = 6x - v \tag{4-22}$$

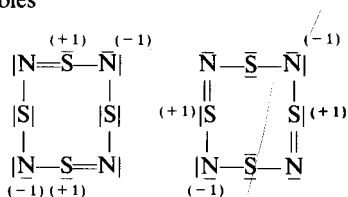
**Ejemplo 4.30** ¿Cuáles son las estructuras resonantes para  $\text{S}_4\text{N}_4$ ?

*Solución*

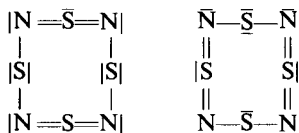
$$v = (6 \times 4 + 5 \times 4) = 44$$

$$p = 6(8) - 44 = 4$$

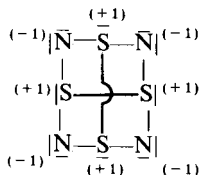
Tenemos la posibilidad de dos dobles ligaduras, que pueden colocarse de diversas formas, siendo las más estables



Pero como sabemos que el azufre es un átomo que puede tener más de ocho electrones en su capa de valencia, se presentan, también, las estructuras resonantes siguientes:



en donde la carga formal sobre todos los átomos es cero. Experimentalmente se sabe que la molécula no es plana y que las distancias S—S a través del anillo son relativamente pequeñas; por tanto, puede proponerse la siguiente estructura resonante, que explicaría la situación anteriormente citada a pesar de tener todos los átomos con cargas formales diferentes de cero.



Cálculos recientes, en los cuales se emplea la mecánica cuántica, apoyan esta estructura.

PROBLEMA 4.50 Para el  $\text{S}_4\text{N}_4$ , con cuatro electrones para formar dobles ligaduras, se pueden representar otras cinco estructuras resonantes (aparte de las ya mostradas). Identifícalas y observe por qué no son las más estables.

**PROBLEMA 4.51** ¿Cuáles serán las estructuras resonantes de las siguientes moléculas?

- $C_6H_6$  (benceno).
- $B_3N_3H_6$  (boraceno).
- $P_3N_3H_6O_6$  (el anillo está formado únicamente por N y P).
- $Se_4^{+2}$ .
- $C_4H_4S$  (tiofeno).

**Ejemplo 4.31** ¿Cuáles son las estructuras resonantes de las especies siguientes?

- $C_3H_5^+$  (ion alilo).
- $C_6H_5^-$  (ion fenóxido).
- $C_3H_7ON$  (N-metil acetamida).

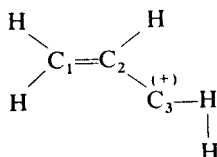
**Solución** En el caso de moléculas orgánicas, no siempre es posible la aplicación directa de las fórmulas que hemos empleado hasta ahora, siendo una de las razones de ello la gran cantidad de isómeros que pueden ser identificados con la misma fórmula mínima.

Se debe partir de un conocimiento de la especie con que se trabajará. Sin embargo, para este tipo de moléculas, pueden generarse las estructuras resonantes considerando únicamente tres factores:

- la existencia de enlaces múltiples o pares de electrones solitarios;
- la presencia de un átomo con la capacidad de recibir un par de electrones;
- el receptor debe estar unido directamente a la especie donadora del par de electrones.

A pesar de que el procedimiento es diferente, las estructuras resonantes deben cumplir con las condiciones que comentamos anteriormente.

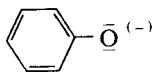
a) Ion alilo:



Cuando tenemos un catión es probable que uno de los átomos no cumpla con el octeto de Lewis (como es el caso de  $C_3$ ), y por esta razón puede aceptar un par de electrones del doble enlace, como puede observarse en el diagrama siguiente<sup>24</sup>:



b) Ion fenóxido:



<sup>24</sup> Es común encontrar en libros de química orgánica el esquema siguiente:

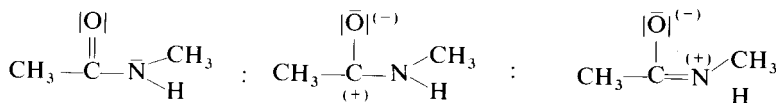
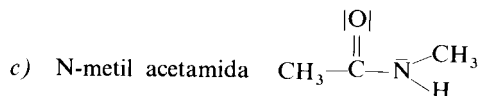
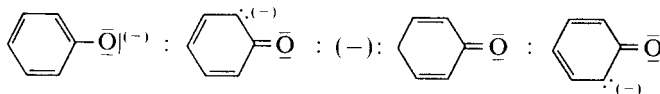


La flecha  $\curvearrowright$  indica que se ha transferido un par de electrones. Debe tenerse presente que esto es un recurso para justificar de dónde se obtienen las estructuras resonantes; no quiere decir que los electrones «brinquen» de un lugar a otro de la molécula o ion.

Este caso es un ejemplo del siguiente, más general:



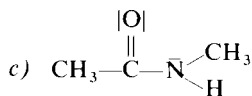
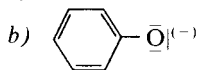
así, tenemos



PROBLEMA 4.52 Del ejemplo anterior, ¿cuáles de las estructuras resonantes son las más importantes?

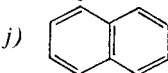
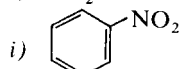
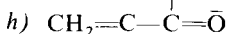
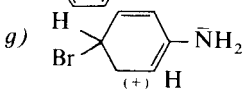
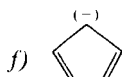
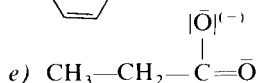
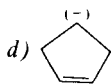
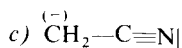
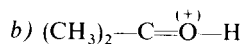
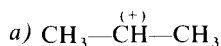
Respuesta

a) Ambas estructuras.



En moléculas neutras, las estructuras resonantes con separación de cargas juegan un papel de relativa importancia en la explicación de su reactividad. Sin embargo, su contribución es pequeña al híbrido de resonancia.

PROBLEMA 4.53 ¿Cuáles son las estructuras resonantes más importantes de las especies siguientes:



Como podemos ver con todo lo estudiado anteriormente, el modelo de Lewis con el concepto de resonancia es capaz de dar muchísima información sobre la estructura y el comportamiento de las moléculas. Ello hace que comúnmente se le utilice en la actualidad a pesar de que contemos con

modelos mucho más exactos (pero también más complejos), capaces de explicar una mayor cantidad de hechos experimentales.

#### 4.5.3. Estructura de los cristales iónicos

El enlace iónico es otro modelo donde se sobresimplifica la interacción real existente en ciertos compuestos mediante un símil electrostático. Este modelo resulta de utilidad para la representación de los compuestos formados entre átomos con una gran diferencia de electronegatividades.

Sea A el elemento de baja electronegatividad y B aquél de alta. El modelo iónico sugiere que A pierde, totalmente, un electrón (o más de uno) y lo cede a B. Con ello, se forman iones  $A^+$  y  $B^-$ , que son considerados en el modelo como cargas puntuales. Finalmente, muchos de estos iones conforman un arreglo geométrico tridimensional ordenado, llamado *red cristalina*.

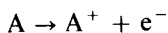
Volvemos a recalcar que modelo y realidad son asuntos diferentes. Si bien es cierto que existen buenas evidencias, tanto experimentales como resultantes de la teoría, que sugieren que en estos compuestos realmente existen iones, ninguna de ellas es totalmente conclusiva. Por ejemplo, al fundir un «cristal iónico» o disolverlo en algún agente polar, se encuentra una buena conducción eléctrica, lo cual es consistente con la presencia de iones, pero es algo aventurado suponer que ellos existen como tales en la fase sólida. Igualmente, el uso de la difracción de rayos X sobre ciertos halogenuros de metales alcalinos, ha sugerido que cada núcleo está rodeado de un número de electrones casi consistente con la presencia de iones.

Concluimos entonces que lo desarrollado en esta sección como modelo iónico es eso: un modelo. No hay elementos decisivos para considerar la presencia innegable de iones en los arreglos cristalinos de estos compuestos. Sin embargo, los resultados del modelo sugieren que éste es una buena aproximación en muchos casos, pero nada más.

Como ya mencionamos (Sec. 4.2), la primera proposición de la teoría iónica del enlace es atribuible a Kossel, quien explicó la formación de enlaces electrovalentes basándose en la atracción electrostática de iones con carga opuesta.

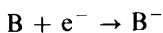
El proceso de formación de un cristal iónico AB a partir de A y B en estado elemental (y en fase gaseosa) consiste de tres pasos:

##### i) Ionización del átomo A

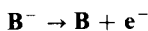


La energía involucrada en este proceso se conoce como *energía o potencial de ionización* de A. Con el símbolo  $I_A$ .

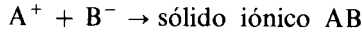
##### ii) Formación del ion negativo



Se conoce como *afinidad electrónica* de B,  $AE_B$ , a la energía de la reacción inversa:

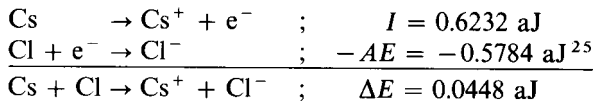


iii) Formación del cristal iónico



La energía de este proceso se denomina *energía de red cristalina*,  $U$ .

Respecto al primero y segundo pasos, el caso más favorable para la formación de un enlace de este tipo, es aquél donde uno de los átomos tiene bajo potencial de ionización, por ejemplo, el cesio ( $I = 0.6232 \text{ aJ}$ ), y el otro, una alta afinidad electrónica, como el átomo de cloro ( $AE = +0.5784 \text{ aJ}$ ). La energía neta para estos procesos es



Aunque el valor obtenido es positivo (proceso endotérmico), es de esperarse que la formación de la red de iones (iii) sea exotérmica. Empezaremos por presentar un ejemplo simplificado de esto.

**Ejemplo 4.32** Suponga que el cloruro de cesio existe simplemente como pares iónicos  $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$  separados por una distancia de  $3.5 \text{ \AA}$ . Calcule la energía necesaria para formar una de estas «moléculas iónicas».

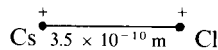
Al usar la ley de Coulomb, demostramos en los ejemplos 1.8 y 1.9 del primer capítulo que la energía potencial de un arreglo de dos cargas colocadas a una distancia  $r$  está dada por la ecuación (2-25). Cuando se aplica a este caso, obtenemos

$$V = kZ^+Z^-e^2/r \tag{4-23}$$

donde  $Z^+e$  y  $Z^-e$  son las cargas de catión y anión, de donde  $Z^+$  y  $Z^-$  son, en nuestro caso, los números enteros  $+1$  y  $-1$ . Sustituyendo los valores en (4-23) alcanzamos

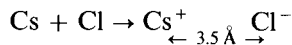
$$V = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} (+1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2 / 3.5 \times 10^{-10} \text{ m} = -6.591 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$V = -0.6591 \text{ aJ} \tag{4-24}$$



(Distancia de enlace entre los iones  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Cl}^-$ )

Habíamos calculado la energía neta de los procesos atómicos (ionización de A y afinidad de B) como  $0.0448 \text{ aJ}$ . Sumando el resultado del ejemplo 4.32, la energía de la reacción



será de

$$\Delta E = I - AE + V = 0.0448 - 0.6591 = -0.6143 \text{ aJ} \tag{4-25}$$

<sup>25</sup> La energía de esta reacción es el negativo de la afinidad electrónica (véase la definición en el párrafo anterior).

lo cual quiere decir que la energía del arreglo iónico es 0.6143 aJ (3.38 eV) más pequeña que la de los átomos neutros, lo que implica que su formación es energéticamente favorable.

**Ejemplo 4.33** El resultado de (4-25) representa la energía necesaria para formar un arreglo de dos iones. Calcule la energía de formación de un mol de ellos.

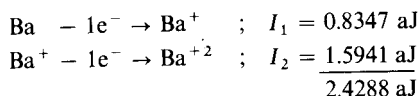
*Solución* Basta multiplicar (4-25) por el número de Avogadro:

$$\Delta E = (-0.6143 \times 10^{-18} \text{ J})(6.022 \times 10^{23}) = -370 \text{ kJ/mol}$$

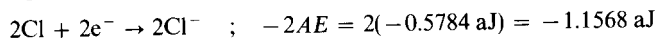
El proceso de formación de un mol de estos pares iónicos a partir de un mol de átomos de cesio y cloro está representado en la figura 4.34.

**Ejemplo 4.34** Considere la «molécula triatómica»  $\text{Cl}^- - \text{Ba}^{++} - \text{Cl}^-$  y calcule si este arreglo es favorable respecto a los átomos neutros. La distancia de enlace que se va a considerar es 3.15 Å.

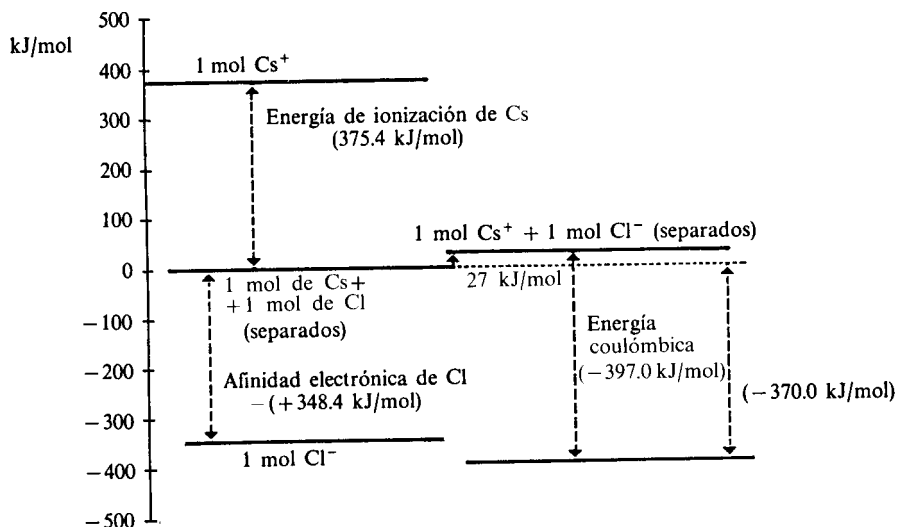
*Solución* Para obtener el  $\text{Ba}^{++}$  son necesarias dos ionizaciones sucesivas, cuyas energías son:



Similarmente, para la formación de los iones cloruro obtenemos:

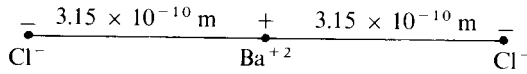


La energía neta de estos dos procesos es  $2.4288 \text{ aJ} - 1.1568 \text{ aJ} = 1.272 \text{ aJ}$ .



**Figura 4.34** Cambios de energía que ocurren cuando una mol de átomos de cesio y una mol de átomos de cloro se transforman en una mol de  $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$ .

El arreglo iónico es



La energía potencial consta ahora de dos términos atractivos y uno repulsivo. Mediante (4-23) el resultado para los primeros es

$$V^a = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times \frac{(+2)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{3.15 \times 10^{-10} \text{ m}} \times 2 = -2.9294 \text{ aJ}$$

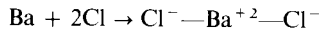
y para el repulsivo:

$$V^r = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times \frac{(-1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{6.3 \times 10^{-10} \text{ m}} = 0.3662 \text{ aJ}$$

La energía potencial total es

$$V = -2.5632 \text{ aJ}$$

El balance de energía total para la reacción



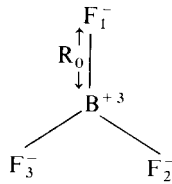
es, por tanto,

$$\Delta E = I_1 + I_2 - 2AE + V = 1.272 \text{ aJ} - 2.5632 \text{ aJ} = -1.2912 \text{ aJ}$$

Con lo que se concluye que el arreglo iónico es energéticamente favorable con respecto a los átomos neutros.

**Ejemplo 4.35** Como ya se mencionó anteriormente, el modelo de Kossel considera el enlace químico como resultado de la interacción de iones, los que poseen configuración de gas noble. Con lo discutido hasta este momento, ¿cómo explicaría Kossel la formación del  $\text{BF}_4^-$  a partir de  $\text{BF}_3$  y  $\text{F}^-$ ?

*Solución* El modelo de Kossel para el  $\text{BF}_3$  sería el siguiente:



Se considera al boro como  $\text{B}^{+3}$  y al flúor como  $\text{F}^-$ .

La energía potencial electrostática tendría varios términos, es decir,

$$V = V_{\text{BF}_1} + V_{\text{BF}_2} + V_{\text{BF}_3} + V_{\text{F}_1\text{F}_2} + V_{\text{F}_1\text{F}_3} + V_{\text{F}_2\text{F}_3}$$

Empleando la fórmula (4-23) tenemos

$$V = 3 \left( \frac{k(+3)(-1)e^2}{R_0} \right) + 3 \left( \frac{k(-1)(-1)e^2}{\sqrt{3}R_0} \right)$$



de donde

$$V = -\frac{7.27ke^2}{R_0}$$

considerando el valor  $R_0 = 1.54 \text{ \AA}$ :

$$V = -10.9 \text{ aJ}$$

lo cual nos indica que la formación del  $\text{BF}_3$  a partir de sus iones es un proceso factible.

Veamos qué sucede en el caso del  $\text{BF}_4^-$ , el cual posee una geometría tetraédrica. Denominaremos por  $R_1$  ( $1.63 \text{ \AA}$ ) a la distancia  $\text{B}^+ \text{F}^-$ . Así, tenemos

$$V = -\frac{12ke^2}{R_1} + \frac{3\sqrt{6}ke^2}{2R_1} = -\frac{8.33ke^2}{R_1} = -12.5 \text{ aJ}$$

Como podemos ver, la especie iónica  $\text{BF}_4^-$  es más estable que el  $\text{BF}_3$ , lo cual nos convence de que la reacción entre este último y el  $\text{F}^-$  está favorecida energéticamente.

**PROBLEMA 4.54** ¿Sería favorable el arreglo iónico para el cloruro de bario a una distancia de enlace de  $6.35 \text{ \AA}$ ? Argumente su respuesta.

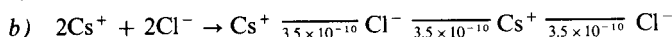
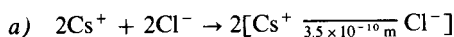
**Podemos concluir que el modelo iónico es aplicable a compuestos entre elementos metálicos muy reactivos (metales alcalinos y alcalino-térreos) y no metales también muy reactivos (halógenos, por ejemplo), pues los requisitos para que este enlace sea energéticamente favorable son:**

- Un elemento que pueda «perder» uno o dos electrones (raras veces, tres), sin consumir con ello gran cantidad de energía, y
- Un elemento que «accepte» uno o dos electrones (muy raras veces, tres) y ceda gran cantidad de energía.

Esto restringe la aplicabilidad del modelo iónico a los compuestos de los metales de primera, segunda y parte de la tercera familias (y algunos transicionales) con los no-metales de la sexta y séptima familias y el nitrógeno.

En realidad, los compuestos a los que mejor se ajusta el modelo iónico son sólidos con arreglos cristalinos bien definidos, por lo que existirá una múltiple interacción entre todos los iones que constituyen la red cristalina. Debido a ello, la energía potencial eléctrica no debe calcularse como en los ejemplos 4.32 a 4.34, donde se consideraron «moléculas iónicas». En lo que sigue discutiremos cómo debe calcularse dicha energía potencial; pero antes de entrar de lleno en ello, conviene tratar otros ejemplos más simples donde se calcule la energía potencial eléctrica para un arreglo con más iones.

**Ejemplo 4.36** Compare las energías coulombicas de las reacciones siguientes:



El caso *a*) se refiere a la energía de atracción entre dos parejas de iones (dos fórmulas unidad). La expresión para *V* sería

$$V = N \frac{(kZ^+Z^-e^2)}{r} \tag{4-26}$$

donde *N* es el número de fórmulas unidad Cs<sup>+</sup>—Cl<sup>-</sup>, en nuestro caso *N* = 2:

$$V_a = -\frac{2ke^2}{r}$$

En la segunda reacción, la energía coulombica será la interacción electrostática entre las cuatro cargas. Para simplificar el desarrollo que sigue numeraremos a los iones de la siguiente forma:

$$\begin{array}{cccc} + & - & + & - \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$$

La energía electrostática será la suma de aquéllas de atracción o repulsión entre todos los iones presentes, para lo cual debemos tener cuidado de no contar dos veces cada interacción, o sea,

$$V_b = V_{12} + V_{13} + V_{14} + V_{23} + V_{24} + V_{34} \tag{4-27}$$

Sustituyendo la ecuación (4-23) en (4-27) para cada uno de los términos, se tiene

$$V_b = \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{kZ^+Z^+e^2}{2r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{3r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{kZ^-Z^-e^2}{2r} + \frac{kZ^+Z^-e^2}{r}$$

Ahora podemos simplificar esta última relación, usando *Z*<sup>+</sup> = 1 y *Z*<sup>-</sup> = -1:

$$V_b = \frac{ke^2}{r} \left( -1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - 1 + \frac{1}{2} - 1 \right) = -\frac{ke^2}{r} \left( \frac{7}{3} \right)$$

Como el enunciado del ejemplo nos pide comparar ambas energías, calculemos la relación entre ellas:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{-7/3ke^2/r}{-2ke^2/r} = 7/6$$

El valor de 7/6 indica que el arreglo de los iones en *b*) tiene una energía más negativa que el de dos fórmulas unidad. A este factor se le denomina *constante de Madelung, A*; así que, para este caso, *A* = 7/6 = 1.16666.

Del ejemplo anterior, es claro que la energía potencial de cualquier arreglo finito de iones, *V<sub>AI</sub>*, puede escribirse como

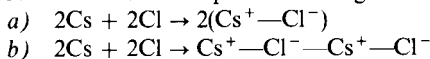
$$V_{AI} = NA \frac{kZ^+Z^-e^2}{r} \tag{4-28}$$

donde *A* (constante de Madelung) depende de parámetros geométricos de la disposición de los iones. Ya que el cociente entre esta energía (4-28) y la correspondiente a *N* pares iónicos aislados (4-26) es precisamente *A*, podemos

interpretar a la constante de Madelung como el número de veces que un arreglo iónico dado es más estable (o inestable) que  $N$  pares iónicos:

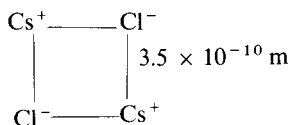
$A < 1$  El arreglo es menos estable que  $N$  pares iónicos.  
 $A = 1$  El arreglo es tan estable como  $N$  pares iónicos.  
 $A > 1$  El arreglo es más estable que  $N$  pares iónicos.

PROBLEMA 4.55 Compare las energías de las reacciones siguientes:



y demuestre que el segundo arreglo es energéticamente más estable.

PROBLEMA 4.56 Demuestre que en el arreglo



la constante de Madelung es  $A = 1.2929$ .

PROBLEMA 4.57 a) Establezca cuál de los siguientes arreglos (véase figura) con tres fórmulas unidad está más favorecido. b) Compare con los resultados previos para dos fórmulas unidad del ejemplo 4.36 y del problema 4.56, para llegar a concluir que los arreglos iónicos más estables se darán mientras más iones se encuentren y más compactos sean.



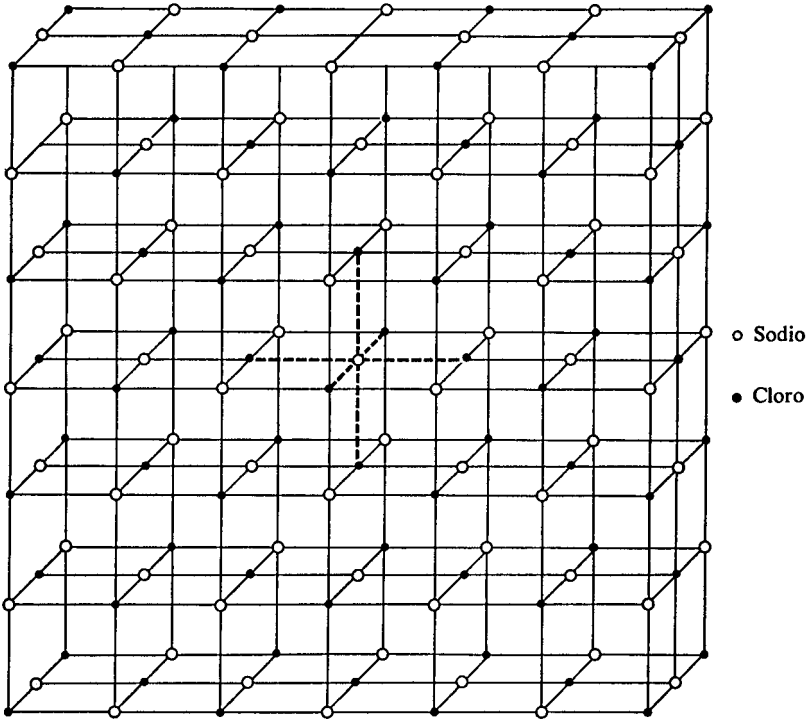
*Respuesta* Las constantes de Madelung son  $A_1 = 1.2333$  y  $A_2 = 1.3453$ , por lo que el segundo arreglo será el más factible.

El cálculo de  $A$  para un arreglo de un mol de iones no es nada simple. Analicemos primero cómo están dispuestos los iones en los compuestos de este tipo, es decir, la estructura de la red cristalina.

**La configuración geométrica regular de las unidades que forman un sólido cristalino se llama red cristalina. Una red es una disposición regular tridimensional de puntos equivalentes en el espacio.**

En una red cristalina todos los átomos, iones o moléculas que la forman están dispuestos en puntos equivalentes del espacio, y esto implica, por tanto, ambientes químicos iguales. Por ejemplo, un caso típico a tratar es el cloruro

de sodio. Cada ion sodio está rodeado de seis iones cloro, y de igual forma cada ion cloro tiene seis iones sodio como vecinos (Fig. 4.35).

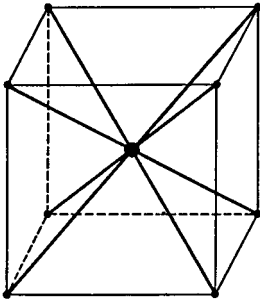


**Figura 4.35** Una porción de la red cristalina de NaCl y un cristal único del mismo. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

Se dice que el cloruro de sodio cristaliza en un sistema cúbico simple.

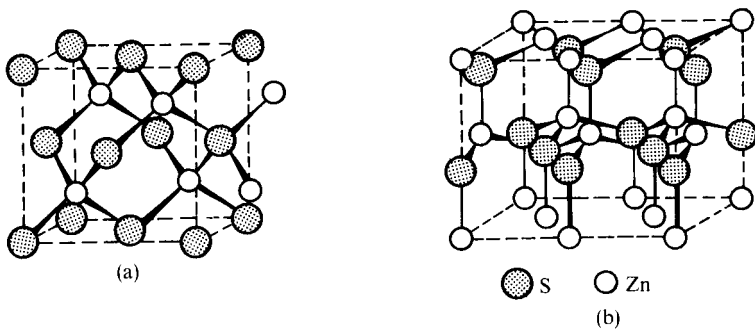
**El número de coordinación se refiere al número de contraiones que rodean a un ion dado en primera instancia. En la estructura de NaCl es seis.**

Otro tipo de estructura se presenta en el cloruro de cesio, que cristaliza en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (Fig. 4.36). Los iones cesio o cloro ocupan los ocho vértices del cubo.



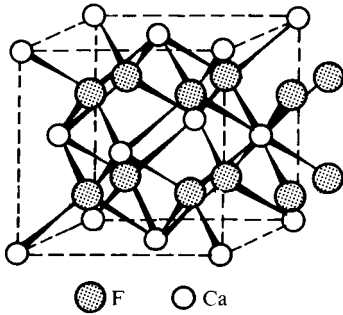
**Figura 4.36** Estructura cristalina del CsCl. La repetición periódica de esta celda conforma la red del CsCl.

El número de coordinación en ambos iones es ocho. Un ejemplo diferente de cristalización puede observarse en el sulfuro de zinc (ZnS), el cual presenta dos tipos de redes: la blenda de zinc [Fig. 4.37(a)] y la wurtzita [Fig. 4.37(b)]. En este caso, cada ion tiene número de coordinación cuatro.



**Figura 4.37** Estructura del sulfuro de zinc. (a) Blenda de zinc. (b) Wurtzita.

El fluoruro de calcio cristaliza con una estructura conocida como fluorita (Fig. 4.38). Los números de coordinación cambian en este caso. Cada catión



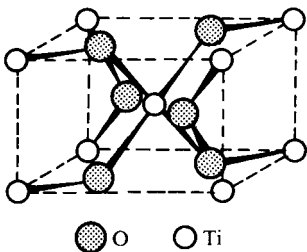
**Figura 4.38** Estructura de fluoruro de calcio y foto de un cristal. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

( $\text{Ca}^{+2}$ ) está rodeado de ocho iones fluoruro y cada flúor tiene como vecinos a cuatro iones calcio.

Finalmente, podemos pensar en la cristalización del óxido de titanio. Esta tiene una estructura conocida por el nombre de rutilo, donde el número de coordinación para el catión ( $\text{Ti}^{+4}$ ) es de seis y para el anión ( $\text{O}^{-2}$ ) es tres.

La energía para formar un cristal completo con las estructuras mínimas mostradas en las figuras 4.35 a 4.39, de forma que contenga un mol de fórmulas unidad, se conoce como energía de red cristalina. Los primeros científicos que abordaron este problema fueron E. Madelung, A. Landé y M. Born (1882-1970). El primero encontró que la ecuación (4-28) es perfectamente aplicable en este caso. Aquí, el problema grave resulta el cálculo de  $A$ , la constante de Madelung, en vista del enorme número de interacciones electrostáticas presentes. Este cálculo rebasa las intenciones de este texto, así que sólo presentamos en la tabla 4.15 los resultados para los cristales iónicos más representativos.

Vale la pena reflexionar que un modelo electrostático es el que conduce a la expresión (4-28). En realidad, debemos recordar que un ion (positivo o negati-



**Figura 4.39** Estructura del óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ .

ESTRUCTURA	NUMERO DE COORDINACION	A (CONSTANTE DE MADELUNG)
Cloruro de cesio	8:8	1.76267
Cloruro de sodio	6:6	1.74756
Blenda de zinc	4:4	1.63805
Wurtzita	4:4	1.64132
Fluorita	8:4	2.51939
Rutilo	6:3	2.3850

**Tabla 4.15** Constantes de Madelung para algunos cristales iónicos.

vo) no es una carga puntual, sino que posee estructura. Si pensamos de nuevo en el cloruro de cesio, cada ion tiene electrones que pertenecen al core; es decir, el ion  $\text{Cs}^+$  tiene la configuración del xenón y el ion  $\text{Cl}^-$  presenta la del argón. Por tanto, no son sólo cargas puntuales, sino que estos cores tienen estructura. Esto nos hace pensar que debe considerarse también un término adicional para la energía total, y éste se refiere a la repulsión de los electrones del core del anión con aquéllos del catión.

La energía repulsiva core-core fue sugerida por Born y puede expresarse como

$$E_r = \frac{B}{r^n} \tag{4-29}$$

$B$  es una constante,  $r$  la distancia entre los iones y  $n$  es el llamado *exponente de Born*. Experimentalmente, este exponente puede obtenerse a partir de datos de compresibilidad, esto es, una medida de la resistencia exhibida por los iones cuando se hace actuar una fuerza que tiende a aproximarlos.

Ahora, la energía de la red cristalina,  $U$ , puede expresarse como la suma de la energía electrostática (4-28) y energía de repulsión (4-29):

$$U = V_{Al} + E_r = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{4-30}$$

Cuando se forma un sólido iónico esperamos que la energía total sea mínima a cierta distancia.

**Ejemplo 4.37** Deduzca el valor de  $B$  en (4-30), minimizando la energía de la red cristalina.

*Solución* La solución de este problema se da calculando la variación de la energía con la distancia, e igualando a cero:

$$\frac{dU}{dr} = 0$$

sustituyamos  $U$  por su valor:

$$\frac{d(NkAZ^+Z^-e^2/r + B/r^n)}{dr} = 0$$

Resolvamos el problema lentamente. Como  $A, Z^+, Z^-, e$  y  $B$  son constantes, podemos sacarlas fuera de la derivada, obteniendo

$$NkAZ^+Z^-e^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dr} + B \frac{d\left(\frac{1}{r^n}\right)}{dr} = 0$$

Procediendo con la derivación:

$$- \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$$

Ahora es posible evaluar la constante  $B$ :

$$B = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n+1}}{nr^2} = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{n} (r^{-2})(r^{n+1}) = - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{n}$$

Sustituyamos en la ecuación (4-30) el valor de  $B$  y habremos obtenido la expresión para la energía de la red cristalina cuando es mínima:

$$U = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} - \frac{NkAZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{nr^n} = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} \left(1 - \frac{r^{n-1}}{nr^{n+1}}\right)$$

$$U = \frac{NkAZ^+Z^-e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4-31)$$

La ecuación (4-31) se conoce como de *Born-Landé* para la energía de la red cristalina de un sólido iónico. Para utilizarla se requiere sólo del conocimiento de la estructura cristalina, de la que dependen  $A$  y  $r$ , y del exponente de Born. Este último depende del ion involucrado. Iones grandes tienen muchos electrones de core y, por tanto, tienen mayor  $n$ . Después de muchos cálculos, Pauling propuso los valores de la tabla 4.16 para el exponente de Born, dependiendo de la configuración de los iones.

CONFIGURACION IONICA	$n$
He	5
Ne	7
Ar, Cu <sup>+</sup>	9
Kr, Ag <sup>+</sup>	10
Xe, Au <sup>+</sup>	12

**Tabla 4.16** Exponente de Born.



**Ejemplo 4.38** Calcule la energía de la red cristalina para el cloruro de cesio, sabiendo que la distancia interiónica es de  $3.5 \times 10^{-10}$  m.

*Solución* La solución es simple si se hace uso de la ecuación (4-31). Sólo debemos identificar los parámetros adecuados.

Los halogenuros de todos los elementos de la primera familia, a excepción del cesio, cristalizan como el cloruro de sodio. Los cristales iónicos de halogenuros de cesio cristalizan, todos ellos, como lo hace el fluoruro de cesio. Detectado esto, la constante de Madelung adecuada es la de la tabla 4.15,  $A = 1.76267$ . Por otro lado, necesitamos conocer el exponente de Born apropiado, para lo cual debemos saber la configuración electrónica de los iones. Para este caso,  $\text{Cs}^+ = \text{Xe}$  y  $\text{Cl}^- = \text{Ar}$ ; vemos que los valores de  $n$  para Kr y Ar (Tabla 4.16) son 12 y 9, respectivamente. ¿Cuál de ellos debemos utilizar? Lo que se recomienda es calcular un promedio aritmético de ambos, con lo que se obtiene  $n = 12 + 9/2 = 10.5$ .

Ahora tomamos todos los datos y podemos sustituirlos en (4-31) para obtener

$$U = 8.9876 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{fórmulas}}{\text{mol de fórmula}} \times$$

$$\times \frac{1.76267 (\text{fórmulas})^{-1} (+1)(-1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{C})^2}{3.5 \times 10^{-10} \text{m}} \left(1 - \frac{1}{10.5}\right)$$

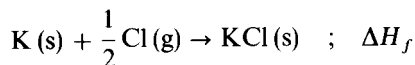
$$U = -6.331 \times 10^5 \text{ J/mol} = -633.1 \text{ kJ/mol}$$

**PROBLEMA 4.58** Calcule la energía de la red cristalina para el cloruro de sodio y compárela con la del cloruro de cesio.

#### 4.5.4 El ciclo de Born-Haber

En esta sección continuaremos el estudio de los cristales iónicos. Una aplicación importante del conocimiento de la energía de la red cristalina se alcanza en el ciclo de Born-Haber, que indica la energía requerida para pasar del cristal a los iones gaseosos, de éstos a los átomos gaseosos y de ahí a los elementos en su estado natural y, para finalizar el ciclo, formar el cristal iónico. El proceso puede ejemplificarse con el cloruro de potasio.

La entalpía de formación del KCl es, por definición, la involucrada en la reacción

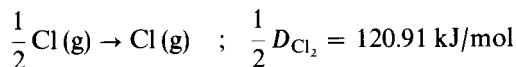


Esta puede alcanzarse indirectamente en tres pasos:

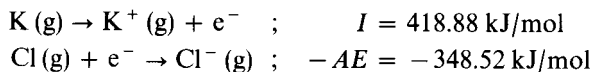
- i) Pasando de los estados estándar de los elementos a un sistema gaseoso de sus átomos. Para el potasio, este proceso es la sublimación:



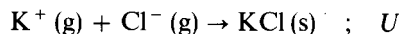
Para el cloro es la disociación:



ii) Obteniendo los iones correspondientes a partir de los átomos:



iii) Colocando los iones en la red cristalina, empleando para ello la energía  $U$ :



En la figura 4.40 se diagrama tanto el proceso directo como el que se realiza por pasos.

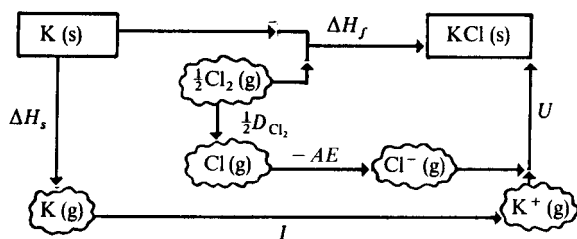


Figura 4.40 Ciclo de Born-Haber para el KCl.

De acuerdo con la ley de Hess, no importa que se realice en uno o varios pasos, debe tener el mismo cambio de entalpía, es decir,

$$\Delta H_f = \Delta H_s + I + \frac{1}{2} D - AE + U \quad (4-32)$$

Si queremos conocer la energía de formación del cloruro de potasio, debemos obtener la energía de la red cristalina,  $U$ , la cual se calcula fácilmente utilizando (4-31). El resultado es  $U = -6.8736 \times 10^5 \text{ J/mol}$ , y se obtiene sustituyendo el valor de la constante de Madelung para un arreglo 6:6, el exponente de Born para ambos iones, de 9, y la distancia interiónica de  $3.14 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

Ahora, si  $\Delta H_f$  resulta de (4-32), como

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= 89.99 \text{ kJ/mol} + 418.88 \text{ kJ/mol} + 120.91 \text{ kJ/mol} - 348.52 \text{ kJ/mol} - \\ &\quad - 687.36 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_f = -406.1 \text{ kJ/mol}$$

El valor obtenido es negativo y nos indica que, en la formación del sólido, el sistema da energía a los alrededores; es decir, el arreglo cristalino frente a los elementos en su estado estándar es energéticamente favorecido.

A partir del ciclo de Born-Haber puede calcularse cualquiera de los valores de alguno de los pasos, si se conocen los datos de todos los demás.

**Ejemplo 4.39** Calcule la energía de sublimación del cesio.

*Solución* A lo largo de esta sección hemos estado trabajando con el cloruro de cesio, por lo que conocemos muchos datos:

$$U = -676 \text{ kJ/mol}$$

$$I_{\text{Cs}} = 375.3 \text{ kJ/mol}$$

$$(1/2)D_{\text{Cl}} = 120.91 \text{ kJ/mol}$$

$$AE_{\text{Cl}} = +348.52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = 445.1 \text{ kJ/mol (de una tabla de entalpía de formación)}$$

Despejando  $\Delta H_s$  de la ecuación (4-32):

$$\Delta H_s = \Delta H_f - I - \frac{1}{2}D + AE - U$$

Sustituyendo valores:

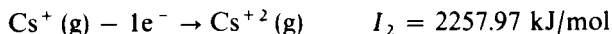
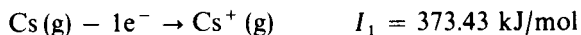
$$\begin{aligned} \Delta H_s &= 445.1 \text{ kJ/mol} - 375.3 \text{ kJ/mol} - 120.91 \text{ kJ/mol} + \\ &+ 348.52 \text{ kJ/mol} + 633.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_s = 40.31 \text{ kJ/mol}$$

**PROBLEMA 4.59** Calcule la afinidad electrónica del flúor a partir de los siguientes datos: en el fluoruro de litio.  $r = 1.96 \times 10^{-10} \text{ m}$  y  $\Delta H_f = -612.11 \text{ kJ/mol}$ ;  $I_{\text{Li}} = 520.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $D_{\text{F}_2} = 76.567 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta H_{s,\text{Li}} = 1555.10 \text{ kJ/mol}$ .

*Respuesta*  $AE_{\text{F}} = +331.62 \text{ kJ/mol}$ .

Una de las aportaciones más importantes del ciclo de Born-Haber es que nos ayuda a racionalizar la existencia de ciertos compuestos y la no existencia de otros. Por ejemplo, pensemos que el cloruro de cesio cristaliza con una relación de dos cloros por cada cesio, de la siguiente forma:  $\text{CsCl}_2$ . Esto quiere decir que el cesio tiene un estado de oxidación de +2. Vamos a suponer, por tanto, que cristaliza como la fluorita, cuya constante de Madelung es  $A = 2.51939$ . La energía de la red cristalina es entonces  $U = -1809.78 \text{ kJ/mol}$ . Si queremos conocer la energía de formación de este sólido hipotético, debemos utilizar el ciclo de Born-Haber, sabiendo que el cesio tiene un segundo potencial de ionización. Es decir:



Y el resultado final es

$$\Delta H_f = U + \Delta H_{s,\text{Cs}} + D_{\text{Cl}_2} + I_1 + I_2 - 2AE_{\text{Cl}}$$

$$\Delta H_f = -1809.78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 79.31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 241.822 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2631.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 697.04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f = 445.6976 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Del resultado podemos concluir que  $\text{CsCl}_2$  no existe, pues la energía de

estabilización de la red cristalina es insuficiente para compensar el enorme valor del segundo potencial de ionización del cesio.

**PROBLEMA 4.60** Calcular la energía de formación del cristal iónico hipotético  $\text{MgCl}$ , asumiendo que cristaliza como  $\text{KF}$  y su distancia iónica  $r = 2.18 \times 10^{-10}$  m. ¿Sería factible la existencia de este cristal?

*Respuesta*  $\Delta H_f = -2.1496$  kJ/mol.

#### 4.5.5 Enlaces iónicos con carácter parcialmente covalente. Reglas de Fajans

Pauling aborda el problema de tratar los compuestos «frontera», entre enlace covalente y electrovalente (iónico), empleando dentro del primero, como ya vimos en las secciones 4.4.1 y 4.4.3, el porcentaje de carácter iónico de un enlace covalente, relación que es muy útil en la predicción de la polaridad de los enlaces, y que puede conocerse fácilmente de manera experimental (en estructuras simples), por medio del valor de  $\mu$ .

**PROBLEMA 4.61** ¿Para qué par de átomos en un enlace covalente se tendrá mayor porcentaje de carácter iónico y cuál es el valor de éste según Pauling y Hannay-Smyth?

*Respuesta* Fluoruro de francio.

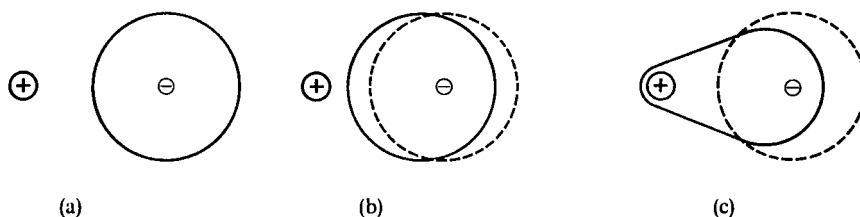
$$PCI_P = 95.76 \quad ; \quad PCI_{HS} = 90.91$$

Del resultado del problema anterior vemos que, a partir del modelo de enlace covalente, nunca se llega a encontrar un compuesto en el que se haya transferido totalmente un electrón, consideración de la que arranca el modelo iónico.

Kasimir Fajans, en 1923, estudió el mismo problema desde el otro extremo. De una manera menos cuantitativa, pero no menos útil, explica la covalencia de un enlace iónico basado en la polarización que sufren los iones de cargas opuestas al interactuar entre sí. En la sección 4.4.2 hemos esbozado el concepto de polarización. Allí nos referimos, únicamente, al efecto de un campo eléctrico homogéneo sobre un átomo o ion. En un enlace iónico existe un campo eléctrico (que sale del catión y penetra en el anión) que tiende a deformar, también, la distribución electrónica de los iones. Vimos, en la tabla 4.10, que para una misma configuración electrónica, un anión es más polarizable que un catión.

En la figura 4.41 se representa el efecto que sobre un anión tiene la presencia de un catión. Ambos iones se han modelado como esferas que simulan al conjunto de sus electrones de core.

En la figura 4.41(c), el electrón que inicialmente había sido transferido resulta estar parcialmente compartido por ambos átomos. Podemos hablar entonces del grado de covalencia de un enlace iónico, dependiendo de la polarización experimentada por el anión, entre las figuras 4.41(a) y 4.41 (c).



**Figura 4.41** Diferentes grados de polarización del anión por la presencia del catión. (a) Enlace iónico puro sin polarización. (b) Enlace iónico parcial (con polarización). (c) Enlace covalente polar.

Una situación más cercana a la realidad implicaría también una polarización, por pequeña que ésta sea, del catión (véase Fig. 4.42).

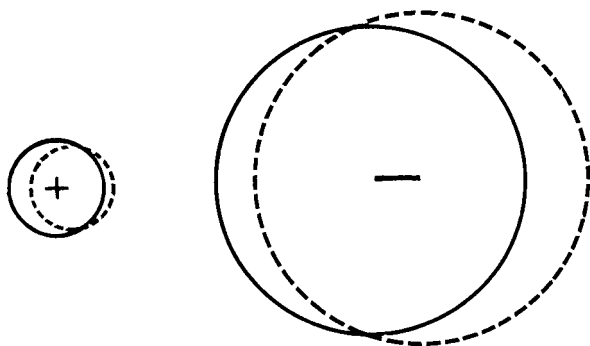
Como vemos, el resultado de la polarización de los iones da lugar a cierto grado de covalencia, lo que está favorecido por el número de factores, los cuales conforman lo que se conoce como

**REGLAS DE FAJANS**

El incremento en la polarización, y, por tanto, en la covalencia, es favorecido cuando:

- a) el anión o el catión tienen carga elevada;
- b) el catión es pequeño;
- c) el anión es grande;
- d) el catión no tiene una configuración del tipo de gas noble.

¿Cómo conocemos el grado de carácter covalente de un enlace iónico? Una diferencia fundamental entre un enlace covalente y uno iónico es su direccionalidad.



**Figura 4.42** Polarización mutua del catión y del anión (el diagrama exagera la del catión).

El enlace entre dos átomos de hidrógeno en el  $H_2$  es muy fuerte, por lo que son necesarios 436 kJ para romper un mol de enlaces H—H (véanse en la Tabla 4.11 otras energías de disociación de enlaces covalentes)<sup>26</sup>. Sin embargo, este tipo de enlace es unidireccional y existe entre cada par de átomos. La interacción entre dos moléculas de  $H_2$  es muy débil; por ello es que a condiciones ambientales existe como un gas, que sólo es posible licuar o solidificar cerca del cero absoluto. Esta es una característica de los compuestos covalentes: existen como moléculas muy estables, pero la influencia intermolecular es pequeña, de forma que sus temperaturas de fusión o vaporización son bajas.

Por otra parte, en un compuesto iónico existen enlaces multidireccionales. Cada ion está sujeto a multitud de fuerzas electrostáticas por la presencia de los demás iones, dominando las atractivas provenientes de los contra-iones. Romper un enlace iónico implica vencer este efecto omnidireccional separando a todos los iones entre sí. Ello consume, también, buena cantidad de energía, como se ejemplificó en las dos secciones anteriores, donde se obtuvieron energías de red cristalina del orden de los 600 kJ/mol y energías de formación de alrededor de 400 kJ/mol. Por esto, resulta que las temperaturas de fusión o vaporización resultan mucho mayores para estos compuestos que para los covalentes. Algo similar puede decirse de los calores latentes de fusión o vaporización.

Otro tipo de propiedades dependen también del carácter del enlace prevalente. Los compuestos iónicos son más solubles en disolventes polares y conducen la corriente eléctrica, como líquidos o en disolución, por ejemplo.

Es por ello que el grado de covalencia puede estimarse con la evaluación de éstas y otras propiedades físicas.

En el siguiente ejemplo se compara una propiedad particular de varios compuestos iónicos para estimar la covalencia parcial de su enlace. Cabe aclarar que este tipo de análisis comparativo es delicado y depende de muchos factores, siendo el geométrico muy importante. Por ejemplo, no pueden extraerse conclusiones definitivas al observar las propiedades del NaCl o CsCl, pues sus estructuras cristalinas son diferentes. Algo similar puede decirse de los arreglos en fase sólida para el  $CO_2$  y el  $SiO_2$ . Se recomienda prudencia al lector, pues lo que puede extraerse de un solo dato debe considerarse únicamente tentativo.

Como se emplearán a continuación valores cuantitativos de los radios iónicos, conviene hacer una aclaración. El concepto del radio iónico pretende estimar los alcances de catión y anión cuando éstos se consideran como esferas tangentes, para que la relación

$$d_{A^+ - B^-} \simeq r_{A^+} + r_{B^-}$$

sea satisfecha. La forma en la que se evalúan los radios iónicos se ampliará en la sección 9.2.2. Por ahora, basta que quede claro que un catión es más

<sup>26</sup> En los enlaces múltiples, las energías de disociación son aún mayores. Por ejemplo,  $D_{O_2} = 503$  kJ,  $D_{N_2} = 955$  kJ.

pequeño cuantos más protones que electrones posea, y que un anión es más grande conforme crezca su carga. Similarmente, es de esperarse que los radios crezcan conforme se avanza en una familia de la tabla periódica. Una tabla completa de radios iónicos está dada en la sección 9.2.

**Ejemplo 4.40** Verifique la validez de las reglas de Fajans empleando la temperatura de fusión como parámetro característico del grado de covalencia de los enlaces iónicos.

*Solución*

a) Efecto de la carga del catión sobre el carácter covalente:

CATION	RADIO DEL CATION (Å)	PUNTOS DE FUSION DEL CLORURO ANHIDRO (°C)
Na <sup>+</sup>	1.16	800
Ca <sup>+2</sup>	1.14	772
Mg <sup>+2</sup>	0.86	712
Al <sup>+3</sup>	0.68	Sublima

Los cationes con mayor carga son los más polarizantes.

b) Efecto del tamaño del catión sobre el carácter covalente:

CATION	RADIO DEL CATION (Å)	PUNTOS DE FUSION DEL CLORURO ANHIDRO (°C)
Be <sup>+2</sup>	0.59	405
Mg <sup>+2</sup>	0.86	712
Ca <sup>+2</sup>	1.14	772
Sr <sup>+2</sup>	1.32	872
Ba <sup>+2</sup>	1.49	960

Cuanto menor es el catión, mayor polarización se ejerce sobre el anión.

c) Efecto del tamaño del anión sobre el carácter covalente:

COMPUESTO	RADIO DEL ANION (Å)	PUNTOS DE FUSION (°C)
CaF <sub>2</sub>	1.19	1392
CaCl <sub>2</sub>	1.67	772
CaBr <sub>2</sub>	1.82	730
CaI <sub>2</sub>	2.06	575

El anión es más polarizable cuanto mayor es.

d) Efecto de la configuración electrónica sobre el carácter covalente:

$(n-1)s^2(n-1)p^6ns^0$			$(n-1)d^9ns^0$		
Catión	Radio del catión (Å)	Punto de fusión del cloruro anhidro (°C)	Catión	Radio del catión (Å)	Punto de fusión del cloruro anhidro (°C)
Na <sup>+</sup>	1.16	800	Cu <sup>+</sup>	0.91	422
K <sup>+</sup>	1.52	776	Ag <sup>+</sup>	1.29	455
Rb <sup>+</sup>	1.66	715	Au <sup>+</sup>	1.51	170 (descompone)

Son más polarizantes los cationes con configuración de un gas noble.

PROBLEMA 4.62 Explique los siguientes datos experimentales en términos del enlace formado por los cloruros de los siguientes cationes:

CATION	CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE EN EL PUNTO DE FUSION
Na <sup>+</sup>	133
Be <sup>+2</sup>	0.066
Mg <sup>+2</sup>	28.8
Ca <sup>+2</sup>	51.9
Al <sup>+3</sup>	$1.5 \times 10^{-5}$

Los efectos del tamaño y carga para los iones están muy relacionados entre sí, lo cual dio lugar a que se estableciera la siguiente relación empírica, donde se define el potencial iónico:

$$\text{Potencial iónico } (\phi) = \frac{\text{carga del catión } (q)}{\text{radio del catión } (r_{C^+})} \quad (4-33)$$

Así, las reglas de Fajans pueden simplificarse considerando que cuando  $\phi$  es grande, la polarización también lo será y los compuestos tendrán apreciable carácter covalente.

PROBLEMA 4.63 Calcule el valor de  $\phi$  para todos los cationes empleados en el ejemplo 4.40 y evalúe cuándo el solo empleo de éste es útil para explicar los resultados experimentales obtenidos.

PROBLEMA 4.64 Los potenciales iónicos de algunos cationes son:

Catión	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Be <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	B <sup>+3</sup>	Al <sup>+3</sup>	Ga <sup>+3</sup>
$\phi$	1.11	0.86	0.66	3.39	2.32	1.75	7.32	4.41	4.11



Consultando un libro de datos, haga una gráfica de  $\phi$  contra el calor de fusión, la solubilidad en agua o cualquier otra propiedad de algún halógeno de varios de estos cationes.

¿Encuentra alguna relación o tendencia entre  $\phi$  y la propiedad escogida?

## 4.6 RESUMEN

El modelo de Bohr era inaplicable a átomos con más de un electrón. En los años que siguieron, la tabla periódica fue una guía imprescindible para buscar las posibles configuraciones electrónicas de los átomos. La estabilidad de los gases nobles y la regularidad de sus números atómicos dieron la clave para que surgieran los primeros modelos químicos de Lewis, Kossel y Langmuir. Gracias a estas contribuciones y a la interpretación empírica de varios espectros, es nuevamente Bohr quien aparece en escena, proponiendo su principio de construcción progresiva.

En múltiples aplicaciones, los modelos surgidos en esa época, complementados por el trabajo de Pauling sobre electronegatividad, nos permiten interpretar, aunque sea parcialmente, la naturaleza del enlace químico.

## PROBLEMAS

- 1 ¿Cómo se explicarían, con el modelo de Kossel, los hechos siguientes?:
  - a) La inexistencia de compuestos de He, Ne y Ar.
  - b) La molécula de XeF<sub>2</sub>.
  - c) El anión Na<sup>-</sup>.
- 2 Lewis sugiere que el espectro del hidrógeno puede ser explicado de manera alternativa a la que lo hace Bohr, si se asume que el electrón puede estar en diferentes posiciones dentro del átomo, en cada una de las cuales tiene diferentes posibilidades de vibración. El paso de una posición a otra de mayor a menor energía estaría asociado a una línea característica del espectro. ¿Qué objeciones pueden hacerse a esta idea?
- 3 Lewis propuso, en 1923, su teoría ácido-base en los siguientes términos:
 

*«Me parece que de la manera más general podemos decir que una sustancia básica es aquella que tiene un par solitario de electrones, los cuales pueden ser usados para completar el grupo estable de otro átomo, y que una sustancia ácida es aquella que puede emplear el par solitario de otra molécula para completar el grupo estable de uno de sus propios átomos.»*

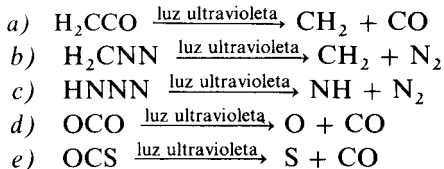
¿Es esta teoría consecuente con su modelo de átomo cúbico? De acuerdo con esta última, ¿qué especies serían ácidas y cuáles bases?
- 4 Desde los trabajos de Couper y Kekulé con el carbón, a éste se le atribuyó una valencia máxima de 4, idea que posteriormente fue reforzada por Lewis y Sidgwick,

que identificaron en este elemento la capacidad de formar precisamente cuatro enlaces covalentes. Según esto, ¿cómo podría explicarse la existencia de los compuestos organometálicos siguientes?:

- a)  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  (véase Purcell y Kotz).
- b)  $\text{CFe}_5(\text{CO})_{15}$  (ídem).
- c)  $\text{CRu}_6(\text{CO})_7$  (véase Wade).

- 5 Sugiera un experimento que verifique la validez del postulado 6 de Langmuir.
- 6 Aplicando la teoría del octeto, ¿cuál sería la estructura de las siguientes especies?:
- a)  $\text{P}_4$ .
  - b)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .
  - c)  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .
- 7 Langmuir propuso una ecuación análoga a la (4-1) para aquellas moléculas que tenían número de coordinación 6 (disexteto)  $p = 1/2[12m + 8n - e]$ , donde  $m$  es el número de disextetos en el compuesto. De acuerdo con ella, ¿cuál será la estructura de las moléculas siguiente?:
- a)  $\text{SF}_6$  (véase Purcell y Kotz).
  - b)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (véase Purcell y Kotz).
  - c)  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (véase Wade).

- 8 Sugiera una explicación común para la siguiente secuencia de reacciones:



- 9 Al igual que la regla de los ocho electrones es muy útil para describir los compuestos de los elementos representativos (básicamente aquellos que componen la química orgánica), hay otra regla, la de los 18 electrones, que tiene múltiples aplicaciones en la química organometálica. Investigue en qué consiste ésta.
- 10 Sidwick utiliza la siguiente serie de los valores del punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ) para los diferentes fluoruros de los elementos del tercer periodo como una ilustración del cambio de enlace iónico o covalente:

NaF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>
988	1266	1291	-90	-94	-50

Sin embargo, años antes Kossel había demostrado que la anterior secuencia podía explicarse perfectamente con su modelo. ¿Cuál podría ser esta explicación?

- 11 La primera energía de ionización del átomo de helio es de 3.939 aJ. A partir de los siguientes datos espectroscópicos para el número de onda de la radiación emitida en la transición de un estado excitado al basal ( $1s^2$ ), haga un diagrama de niveles de energía para el helio.

ESTADO EXCITADO	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	ESTADO EXCITADO	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
1s2s	166 271.7	1s3d	186 099.2
1s2p	171 129.15	1s4s	190 934.5
1s3s	184 859.1	1s4p	191 487.0
1s3p	186 203.6	1s4d	191 440.7

- 12 Empleando el principio de construcción, identifique:
- Cinco especies isoelectrónicas con el Xe.
  - La configuración del gas noble que sigue del radón.
  - A qué familia pertenecería el primer elemento que llenara la subcapa 5 g.
- 13 Supongamos, por un momento, que el principio de construcción progresivo es incorrecto y que el verdadero orden en el que las órbitas deben llenarse es idéntico al de las energías en el átomo hidrógeno: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, ...
- Muestre que, en este caso, el cobre ( $Z = 29$ ) y el prometio ( $Z = 61$ ) deberían tener propiedades químicas similares a las del litio ( $Z = 3$ ) y sodio ( $Z = 11$ ).
  - Encuentre las configuraciones electrónicas de los gases nobles y muestre que no se encuentra así una total explicación a su reactividad química pequeña o ausente.

- 14 La ecuación de Debye relaciona la polarización molar  $P_M = \left[ \frac{(\epsilon_r - 1)M}{(\epsilon_r + 2)\rho} \right]$  con la polarizabilidad  $\alpha$  y el momento dipolar  $\mu$  de la siguiente manera:

$$\left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N\alpha}{3} + \frac{N\mu^2}{9\epsilon_0 kT}$$

donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del medio (una cantidad adimensional),  $M$  la masa molecular,  $\rho$  la densidad,  $N$  el número de Avogadro,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ),  $k$  la constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura (K). Calcule con ella:

- La polarizabilidad del H<sub>2</sub> (a 373 K,  $\epsilon_r = 1.000264$  y  $\mu/\rho = 0.0306 \text{ m}^3/\text{mol}$ ).
  - La polarizabilidad del He (a 413.2 K,  $\epsilon_r = 1.00000684$ ).
- 15 Para una muestra de HCl, la gráfica de  $P_M$  contra  $1/T$  es una línea recta con pendiente igual a  $6.52 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Calcule el valor del  $\mu$  para esta molécula.
- 16 Para una muestra de alcanfor ( $M = 152.3 \text{ g/mol}$ ) se tienen los siguientes valores de  $\epsilon_r$  a diferentes temperaturas:

$t$ °C	0	40	80	120	160
$\epsilon_r$	12.6	10.8	9.5	8.1	7.1
$P(\text{g/cm}^3)$	0.99	0.99	0.99	0.97	0.95

Grafique  $P_M$  contra  $1/T$  para encontrar el  $\mu$  y la polarizabilidad de la molécula.

- 17 Utilizando los siguientes datos, calcule la energía de enlace para las moléculas que se dan a continuación: Si-I, Sn-I y B-I.

Energía de enlace kcal/mol			<i>Respuesta</i>
Si-Si	Sn-Sn	B-B	a) Si-I ( $57.3 \pm 8$ )
42.2	34.2	79.1	b) Sn-I ( $55 \pm 10$ )
			c) B-I ( $90 \pm 5$ )

- 18 A partir de los siguientes datos, calcule la electronegatividad del Xe.

Energía de enlace (kcal/mol)	
Xe-Xe	1.56
Xe-F	3.1
F-F	37.5

- 19 La longitud de enlace en el CO es de  $1.13 \text{ \AA}$ .
- ¿Cuál será su momento dipolar?
  - El valor experimental es de  $3.6 \times 10^{-31} \text{ Cm}$ . Sugiera una explicación a este hecho.
- 20 ¿Cuál es la razón por la que el  $\text{NH}_3$  tiene un  $\mu = 1.470$  y el  $\text{NF}_3$  de  $\mu = 0.230$  si las diferencias de electronegatividad entre los átomos de los enlaces respectivos son casi idénticas?
- 21 Se ha sugerido que en la mayoría de los casos la distancia de un enlace covalente heteronuclear A—B es, aproximadamente, la media aritmética de las distancias que corresponden a los enlaces homonucleares A—A y B—B. Empleando los datos de Weast (véase bibliografía al final del capítulo), verifique esta relación para los enlaces siguientes:
- Cl—O
  - Br—F
  - B—F
  - C—H
  - As—Cl
  - Si—N
- 22 La relación Schomaker-Stevenson se utiliza para calcular la longitud de un enlace covalente simple A—B entre dos átomos, empleando para ello los valores del radio covalente y la electronegatividad de los mismos:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09(\chi_A - \chi_B)$$

Verifique la validez de esta ecuación comparando los valores obtenidos con ella cuando se comparan con los experimentales de Weast para los enlaces siguientes:

- Cl—O
- Br—S
- B—F
- C—H
- As—Cl
- Si—N

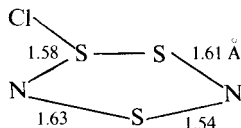
- 23 Escriba las estructuras de Lewis (si se puede) para las especies siguientes:

- $\text{FNO}_3$
- OF
- $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$
- $\text{ClF}_3$
- $\text{XeF}_2$
- $\text{O}_3^-$
- $\text{NCSSiH}_3$
- $\text{BH}_3\text{CO}$
- $\text{I}_3^+$
- $\text{I}_5^+$
- $[\text{X}_6\text{O}_6]^{-4}$
- $\text{S}_3^{2-}$
- $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$
- $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$

- 24 Proponga al menos seis de las ocho estructuras resonantes para el óxido de piridina, identificando de todas ellas cuál sería la más importante. ¿Es la adición del

átomo de oxígeno a la piridina una reacción ácido-base o de óxido-reducción? (Consulte el libro de Huheey: *Inorganic Chemistry*.)

- 25 Algunas de las distancias de enlace para el ion  $S_3N_2Cl^+$  se dan a continuación (35):



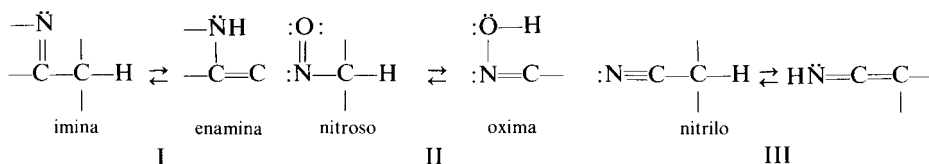
Dibujando al menos cuatro estructuras resonantes para este ion, identifique una de ellas que explique las distancias antes mencionadas.

- 26 Por orden de enlace se entiende el número de pares de electrones que comparten dos núcleos, así para las moléculas  $H-O$ ,  $O=O$  y  $N\equiv N$  el valor es, respectivamente, 1, 2 y 3. Sin embargo, cuando se tienen híbridos de resonancia, generalmente el valor del orden de enlace es un número fraccionario (en el  $CO_3$ , por ejemplo, es de  $1\frac{1}{3}$ , ya que se tienen cuatro pares de electrones formando tres enlaces). Teniendo esto presente, además del hecho de que a mayor orden de enlace menor distancia internuclear, justifique los siguientes datos experimentales (revise el problema 4.21).

- Distancia de enlace  $BF$  en el  $BF_3$  = 1.30 Å.
- Distancia de enlace  $SO$  en el  $SO_2$  = 1.43 Å.
- Distancia de enlace  $NO$  en el  $NO_2$  = 1.19 Å.
- Distancia de enlace  $NO$  en el  $NH_2OH$  = 1.46 Å.

- 27 Resultados de difracción electrónica (4-1) indican que la distancia carbón-carbón en el  $(CN)_2$  es, aproximadamente, 10% menor que en el etano. ¿Cómo podría explicarse este hecho?

- 28 A continuación se muestran algunos ejemplos de moléculas que presentan tautomería protónica:

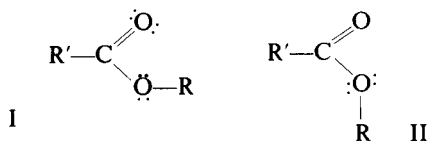


- ¿Cuál de los dos tautómeros es más estable? (Consulte a Hendrickson en la bibliografía de este capítulo.)
  - ¿Podrían estos tautómeros tener estructuras resonantes? ¿Cuáles serían?
- 29 Cuando el ácido metilbutanoico se calienta, su actividad óptica (Sec. 1.1.4) se pierde poco a poco, obteniéndose finalmente una mezcla racémica. ¿Cómo explicaría este hecho?

- 30 Empleando el concepto de resonancia, explique lo siguiente:

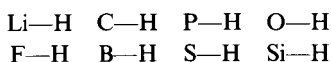
- Si tanto un ácido orgánico como un alcohol poseen el mismo grupo  $OH$ , ¿por qué el primero es muchísimo más ácido que el segundo?
- ¿Cuál es la razón por la que la anilina es una base más débil que las aminas alifáticas?

- 31 Señale cuáles son las estructuras resonantes para las especies siguientes:
- Metil fenil sulfuro.
  - Nitro benceno.
  - Reactivo de Wittig.
- 32 La orientación en las reacciones de sustitución electrofílica (orto, meta, para) en compuestos aromáticos se puede explicar empleando el modelo de resonancia. ¿De qué manera se hace esto?
- 33 Los ésteres de los ácidos carboxílicos formados a partir de un alcohol saturado ROH y de un ácido saturado R'CO<sub>2</sub>H tienen un momento dipolo de 1.7-1.9 D, resultando este valor independiente de la naturaleza de R y R', así como de la temperatura (si ésta es menor de 190 °C). Si se pretende tener libre rotación sobre todos los enlaces sencillos, un éster puede encontrarse en cualesquiera de las siguientes conformaciones:



así como en todas las posibles intermediarias entre ambas. Es evidente que el valor del momento dipolar en estas conformaciones es diferente, y va desde 1.53 D en I hasta 3.53 D para II. ¿Cómo explicaría el valor experimental de  $\mu$ ? (Consulte Wheeland, G., de la bibliografía.)

- 34 Arregle los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico:



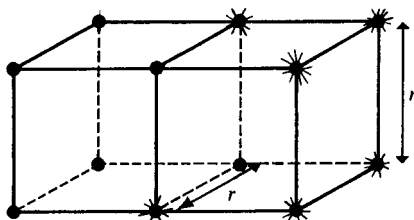
- 35 Explique por qué la constante de Madelung no depende de las cargas de los iones de un cristal.
- 36 Calcule la energía de la red cristalina del sulfuro de magnesio con las siguientes energías:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{MgS})} &= -82.2 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{s(\text{Mg})} &= 36.5 \text{ kcal/mol} \\ I_1 + I_2 &= 520.6 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{\text{disociación}} &= 133.2 \text{ kcal/mol} \\ AE_1 + AE_2 &= 72.4 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

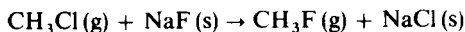
Transforme las unidades a kJ/mol.

- 37 Calcule la energía en función de  $ke^2/r$  de un arreglo iónico hipotético que consta de

seis iones potasio y seis iones cloruro ordenados como dos cubos adyacentes con una cara común.



- 38 Demuestre que para el arreglo del problema anterior la constante de Madelung es negativa; dé el significado de ésta, así como su valor.
- 39 Para el yoduro de plata ( $A = 1.638$ ,  $r = 2.8$  Å,  $n = 11$ ), calcule el valor de la energía de la red cristalina empleando la ecuación de Born-Lande y compárelo con el obtenido por medio del ciclo de Born-Haber (210 kcal/mol). Explique la razón por la cual se tiene esta diferencia de valores.
- 40 Calcule el  $\Delta H_f$  para la reacción



$$U(\text{NaCl}) = -768 \text{ kJ/mol}$$

$$U(\text{NaF}) = -894 \text{ kJ/mol}$$



- 41 Calcule la energía requerida para la formación del sólido hipotético  $\text{Na}^+\text{Na}^-$  (s) con estructura cristalina semejante al NaI, a partir de los siguientes datos:

$$\Delta H_s(\text{Na}) = 51.6 \text{ kcal/mol}$$

$$I = 118.5 \text{ kcal/mol}$$

$$AE = 12.6 \text{ kcal/mol}$$

$$U = -143.8 \text{ kcal/mol}$$

- 42 La tendencia a la descomposición de los carbonatos de los metales alcalinos según la reacción



está indicada por la temperatura a la que dicha reacción se lleva a cabo; así, tenemos  $\text{BeCO}_3$  (100 °C),  $\text{MgCO}_3$  (400 °C),  $\text{CaCO}_3$  (900 °C),  $\text{SrCO}_3$  (1290 °C),  $\text{BaCO}_3$  (1360 °C). Sugiera una posible explicación para este hecho.

- 43 Describa la estructura del ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  empleando:
- El modelo de Kossel
  - El modelo de Lewis
  - El modelo de Fajans
  - Resonancia
- y establezca una comparación entre ellos.

## BIBLIOGRAFIA

- Bohr, N.**, *Drei Aufsä über Spektren und Atomban*, Braunschweig, F. Viewegu, Sohn, 1922, 132.
- Bridgman, W. B.**, «Calculation of Madelung Constants by Direct Summation», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 592.
- Cartledge, G. H.**, «Studies on the Periodic System. The ionic Potential as a Periodic Function», *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2855.
- Clark, T. J.**, «Another procedure for writing Lewis structures», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 100.
- Darenport, D. A.**, «Gilbert Newton Lewis: 1875-1946», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 2.
- Day, M. C.**, y **Selbin, J.**, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand Reinhold, 1969.
- Douglas, B. E.**, y **McDaniel**, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Ma., Blaisdell, 1965.
- Dye, J. L.**, «Alkali Metal Anion», *J. Chem. Ed.*, 1977, 54, 332.
- Fajans, Kand Bauer, N.**, «Electronic Structure and Stability of Hydrogen Halides and of Complex Ion  $XO_4$ », *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 410.
- Gould, E. S.**, *Inorganic Reactions and Structure*, Nueva York, Holt Rinehart and Winston, 1966.
- Harvey, K. B.**, y **Porter, G. B.**, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
- Hendrickson, J. B.**; **Cram, D. C.**, y **Hammond, G. S.**, *Organic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, tercera edición, 1970.
- Herzberg, G.**, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1945.
- Heslop, R. B.**, y **Jones, K.**, *Inorganic Chemistry*, Amsterdam, Elsevier, 1976.
- Huheey, J. E.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
- Jensen, W. B.**, «Abegg, Lewis, Langmuir and the octet rule», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 191.
- Jolly, W. L.**, *The Principles of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1976.
- Karapetians, M. J.**, y **Drakin, S. I.**, *Estructura de la sustancia*, Moscú, Ed. MIR, 1974.
- Kasha, M.**, «The triplet state: an example of G. N. Lewis research style», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 204.
- Keller, J.**, «Configuración electrónica de los átomos», México, *Ciencia*, 1956, 16, 86.
- Kragh, H.**, «Chemical Aspects of Bohr's Theory», *J. Chem. Ed.*, 1977, 54, 208.
- Langmuir, I.**, «The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules», *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, 41, 868.
- Lever, M. I.**, «Lewis' Structure and the Octet Rule», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 819.
- Lewis, G. N.**, «The Chemical Bond», *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 17.
- «The Atom and the Molecule», *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 762.
- *Valence*, Nueva York, Dover, 1966.
- Lewis, R. N.**, «A pioneer spirit from a pioneer family», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 3.
- Mellor, J. W.**, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Londres, Longmans, 1957, vol. 1.
- Mitchell, P. R.**, y **Parish, R. V.**, «The 18 Electron Rule», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 811.
- Moeller, T.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 1952.
- Mortimer, Ch. E.**, *Chemistry. A Conceptual Approach*, Nueva York, Van Nostrand, 1979.
- Pauling, L.**, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Cornell University Press, 1939.
- «The Nature of the Chemical Bond IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms», *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3570.
- «G. N. Lewis and the chemical bond», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 201.



- Purcell, K. F., y Kotz, J. C.**, *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977.
- Quane, D.**, «Crystal Lattice Energy and the Madelung Constant», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 397.
- Reinmuth, O.**, «The Structure of Matter», *J. Chem. Ed.*, 1928, 5, 1155.
- Sanderson, R. T.**, «The Nature of "Ionic" Solids», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 516.
- Serros, J. W.**, «G. N. Lewis: The disciplinary setting», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 5.
- Sidwick, N. Y.**, «The Electronic Theory of Valency, Oxford, Oxford University Press, 1927.
- Stranges, A. N.**, «Reflections on the electron theory of the chemical bond: 1900-1925», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 185.
- Syrkin, Y. K., y Dyatkina, M. E.**, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Nueva York, Dover, 1964.
- Wade, K.**, «The Key to Cluster Shapes», *Chem. in Brit.*, 1975, 11, 177.
- Weast, Handbook of Chemistry and Physics**, Florida, CRC Press, sexagésima edición, 1979.
- Weeks, D.**, *Electron Movement*, Filadelfia, Saunders, 1976.
- Wheland, G. W.**, *Resonance in Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 1956.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw Hill, 1934.
- Zandler, M. E., y Talaty, E. R.**, «The  $6N+2$  rule for writing Lewis octet», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 124.

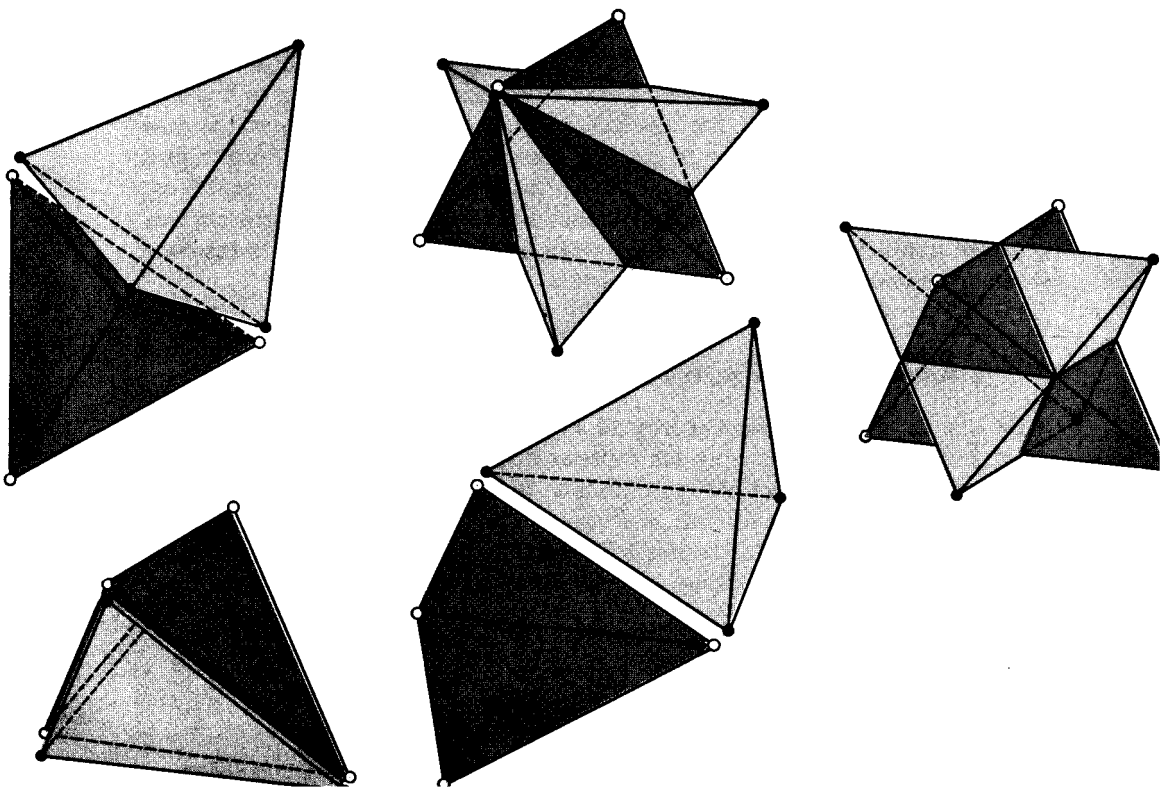
## 5

## Descubrimiento del espín electrónico y complementación del modelo de Lewis-Langmuir

*Hemos encontrado que, en todos los estados más estables que los átomos adquieren, existe un número par de electrones en las capas internas. Posteriormente mostramos que los electrones de valencia siguen la misma regla.*

*No existe nada en las leyes conocidas de la fuerza eléctrica, ni tampoco en la teoría cuántica de la estructura atómica, hasta donde han sido desarrolladas, para dar razón de tal apareamiento.*

GILBERT N. LEWIS (1923)



## 5.0 INTRODUCCION

Este capítulo es nuevamente de carácter mixto. En la primera sección presentamos dos contribuciones fundamentales hechas por físicos: el descubrimiento del espín<sup>1</sup> electrónico y del principio de exclusión. Posteriormente, en la segunda sección, analizamos cómo los químicos han complementado el modelo inicial del enlace covalente, introduciendo algunas características debidas a la presencia de espines opuestos. Aunque estas últimas aportaciones han sido bastante recientes, y a pesar de que sus autores —Linnett, Gillespie y Nyholm— han usado argumentos más modernos, las hemos incluido aquí debido a su naturaleza esencialmente cualitativa y a que pueden comprenderse aplicando simplemente el principio de exclusión.

El espín es un elemento fundamental para conocer la naturaleza de la materia. Sin él es imposible explicar los complejos espectros de la mayoría de los átomos, así como entender el comportamiento de los compuestos en presencia de un campo magnético, es decir, sus propiedades magnéticas. Sin embargo, su presencia en las partículas que constituyen la materia es aún relativamente oscura. De cualquier forma, su importancia es primordial, como podrá notarse tan pronto el lector finalice este capítulo.

### 5.1 EL ESPIN ELECTRONICO Y EL PRINCIPIO DE EXCLUSION

En 1925, la espectroscopia atómica estaba lejos de poder ser explicada. No se comprendía la presencia de múltiples líneas en lugares donde antes se pensaba que existía sólo una, como fue revelado cuando se emplearon aparatos más precisos. Más incomprensible aún era que cada línea espectral se transformara en tres o más al someter a los átomos a la acción de campos magnéticos.

En esta sección pretendemos discutir estos resultados espectroscópicos anómalos que llevaron, en 1925, al planteamiento del principio de exclusión y del espín electrónico.

#### 5.1.1 Multipletes en los espectros atómicos

Desde que los espectrómetros fueron lo suficientemente sensibles y se les dotó de un alto poder de resolución, los espectroscopistas se dieron cuenta de que muchas de las líneas espectrales no eran sino dos, tres o más líneas muy juntas. A estos grupos se les denominó *multipletes*.

Se ha mencionado en la sección 3.5.2 que las líneas del espectro visible del hidrógeno no eran simples, como se creía en la época de Balmer, sino un par

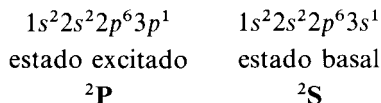
---

<sup>1</sup> Nos hemos permitido la castellanización, del inglés, *spin*.

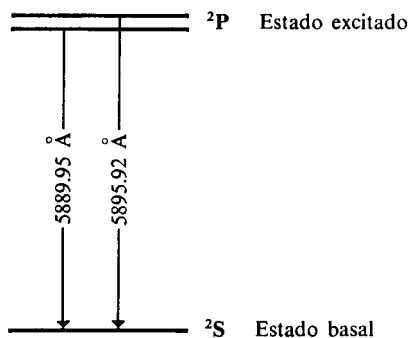
de líneas muy juntas (doblete). Aunque no lo mencionamos en la sección 4.3.1, algo similar ocurría en los metales alcalinos. En los alcalinotérreos, algunas líneas resultaban ser triplete. Después de 1922 se han encontrado quintupletes, hexapletes, etc., en los espectros de algunos metales.

¿Qué quería decir esta estructura múltiple de las líneas espectrales? La pregunta estaba presente en la mente de los científicos de aquella época. Su respuesta fue sugerida por A. Landé, quien indicó que en un átomo debería haber todo un conjunto de vectores de momento angular (tal vez los momentos angulares de cada electrón) que, al sumarse, darían un vector resultante. Como cada momento angular estaría cuantizado, la resultante también lo estaría. La interacción o acoplamiento entre los diferentes momentos angulares explicaría las diferencias de energía entre las líneas múltiples.

Pensemos en el átomo de sodio. La transición principal que ocurre cuando el electrón de valencia pasa de la subcapa  $3p$  a la  $3s$  aparece como un doblete. El átomo experimenta el cambio siguiente:



El superíndice a la izquierda de las letras **S** y **P** indica doblete<sup>2</sup>. A los símbolos  $^2P$  o  $^2S$  para los estados atómicos se les ha dado el nombre de *términos*. El doblete del sodio podía explicarse mediante el diagrama de la figura 5.1, donde se ha supuesto que el estado basal es único, pero el estado



**Figura 5.1** El doblete del sodio aparecería por la existencia de dos estados  $^2P$  de energía casi idéntica.

excitado  $^2P$  en realidad es un par. La separación energética entre ambos estados es mínima. De la figura, la diferencia en longitud de onda es apenas

$$\Delta\lambda = 5.97 \text{ \AA}$$

<sup>2</sup> Como se verá posteriormente, el término «doblete» se usa aquí para especificar los dos posibles estados del espín electrónico para el electrón de valencia.

El incremento de energía puede obtenerse como

$$\begin{aligned}\Delta E &= h(\nu_2 - \nu_1) = hc \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) \left( \frac{1}{5.88995 \times 10^{-7} \text{ m}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{5.89592 \times 10^{-7} \text{ m}} \right) \\ \Delta E &= 3.42 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.000341 \text{ aJ}\end{aligned}$$

La interacción que provocase la presencia de dos estados  $^2P$  debía ser entonces muy pequeña, pues unas cuantas diezmilésimas de attojulio los separan.

**PROBLEMA 5.1** En el decimotercer grupo de la tabla periódica tenemos a los átomos cuyos electrones de valencia presentan la configuración  $s^2p^1$ . La presencia de un electrón único en una subcapa  $p$  provoca, como ocurre en los metales alcalinos, la aparición de dobletes en el espectro.

Las longitudes de onda del primer doblete de la serie  $s$  para estos elementos son:

	$\lambda_1$ (Å)	$\lambda_2$ (Å)
B	2497.82	2496.87
Al	3961.68	3944.16
Ga	4172.22	4033.18
In	4511.44	4101.87
Tl	5350.65	3775.87

Calcule la separación entre las líneas, expresada en  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda), así como la diferencia de energía en aJ.

*Respuesta*

	$\Delta \bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
B	15.2
Al	112.1
Ga	826.3
In	2213.3
Tl	7794.6

Este hecho, aparentemente simple, permaneció mucho tiempo sin una explicación definitiva. Sin embargo, Landé generó una expresión que permitía obtener la separación entre las líneas de un multiplete, pero para ello abandonó los valores que el modelo de Bohr-Sommerfeld predecía para el momento angular de los electrones. De acuerdo con el modelo de Bohr-Sommerfeld, recordamos que

$$\begin{aligned}L &= kh \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \\ L_z &= mh \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k\end{aligned}$$

según lo indican las fórmulas (3-88) y (3-98) de la sección 3.4.2.

Landé obtuvo mejores resultados suponiendo

$$L = (k - 1/2)\hbar \quad (5-1)$$

aunque el introducir el  $1/2$  implica abandonar los números cuánticos enteros.

Por otra parte, el mismo Sommerfeld también llegó a la conclusión de que su modelo atómico no predecía adecuadamente el momento angular de los electrones. Propuso emplear otro número cuántico,  $l$ , en lugar del acimutal,  $k$ . Los valores de  $l$ , según Sommerfeld, serían:

$$l = k - 1 = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

en cuyo caso, el momento angular del electrón tomaría la forma

$$L = l\hbar \quad \text{con } l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (5-2)$$

y

$$L_z = m\hbar \quad \text{con } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (5-3)$$

Con esta modificación, Sommerfeld pudo explicar el comportamiento magnético de algunos átomos. Es de importancia notar que los posibles valores de  $m$  (véase Tabla 5.1) para cada  $l$  son precisamente la mitad del número de electrones que puede albergar cada subcapa (véase Tabla 4.7).

SUBCAPA	$l$	$m$	NUMERO DE POSIBLES VALORES DE $m = 2l + 1$
$s$	0	0	1
$p$	1	-1, 0, 1	3
$d$	2	-2, -1, 0, 1, 2	5
$f$	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

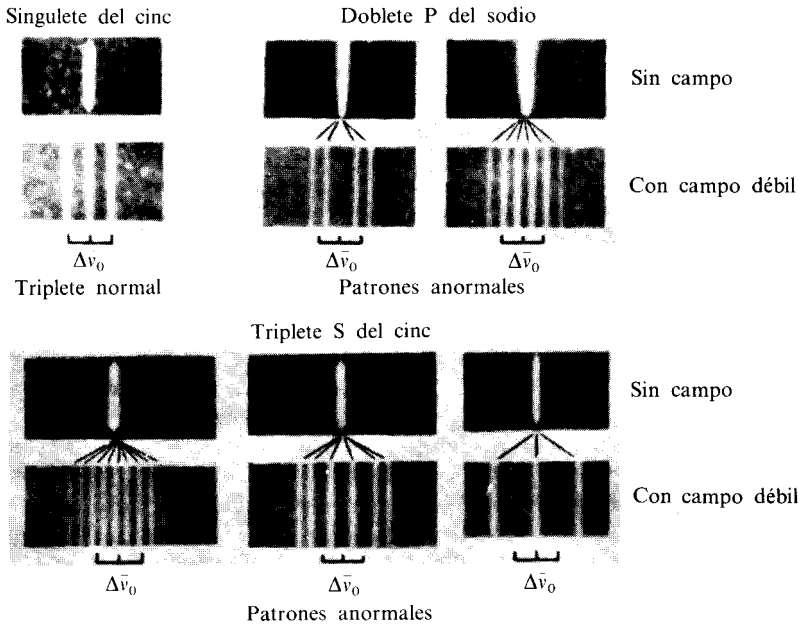
**Tabla 5.1** Los posibles valores de  $m$ , que son  $2l + 1$ , multiplicados por dos, corresponden al número de electrones que acepta cada órbita.

Ni la proposición de Landé ni la de Sommerfeld estaban totalmente en lo correcto, y una muestra de ello era el complejo desdoblamiento de las líneas espectrales cuando los átomos se sometían a un campo magnético externo.

### 5.1.2 El efecto Zeeman

En el año de 1896, Peter Zeeman encontró que al poner una llama de sodio en presencia de un campo magnético, la línea  $D$  de Fraunhofer (el primer doblete de la serie principal) se ensanchaba notablemente.

Con posterioridad se observó que las líneas espectrales se desdoblaban en multipletes cuando los átomos emitían estando sujetos al efecto de un campo magnético. Este fenómeno es el llamado *efecto Zeeman*. (Algunos ejemplos de este desdoblamiento se presentan en la Fig. 5.2.)



**Figura 5.2** Efecto Zeeman para algunas líneas espectrales. El singlete del Zn presenta un efecto normal, con una separación  $\Delta\bar{\nu}_0$ . El doblete del Na y el triplete del Zn presentan un desdoblamiento anormal. En estos casos se ha colocado  $\Delta\bar{\nu}_0$  bajo el espectro para poder llevar a cabo una comparación. (Tomada de H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, © 1934. McGraw-Hill International Book Company, Nueva York.)

Se conocen como normales a los patrones de Zeeman donde se presentan tripletes con una separación entre la primera y la tercera líneas (que depende del campo magnético,  $B$ ) igual a

$$\Delta\bar{\nu}_0 = \frac{e}{2\pi m_e c} B = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})B \tag{5-4}$$

( $m_e$  representa la masa del electrón, para no confundirla con el número cuántico  $m$ ).

En este caso se habla de un efecto normal de Zeeman. Cualquier otro grupo de líneas se dice que muestra un efecto anormal de Zeeman.

De (5-4) vemos que para campos magnéticos del orden de 1 tesla, el desdoblamiento es ligeramente menor a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Los nombres de efectos normal y anormal se generaron porque Lorentz, empleando argumentos clásicos, obtuvo la explicación de la presencia de tripletes con la separación (5-4), y por ello estos desdoblamientos se considera-

ron «normales». Entre tanto, el efecto anormal resultaba inexplicable. Inclusive el hidrógeno presentaba un comportamiento anormal.

**Ejemplo 5.1** La línea espectral con  $\lambda = 4227.91 \text{ \AA}$  para el calcio (transición  $4p \rightarrow 4s$ ) en un campo magnético sigue un patrón normal de Zeeman. Indique la longitud de onda de cada línea del triplete cuando  $B = 0.3 \text{ T}$ .

El desdoblamiento total es independiente de  $\lambda$  y vale, en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$\Delta\bar{\nu}_0 = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})(0.3 \text{ T}) = 0.28 \text{ cm}^{-1}$$

Para la línea del calcio:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4227.91 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto, el número y la longitud de onda de cada elemento del triplete es

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu} - \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.21 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_1 = 1/\bar{\nu}_1 = 4227.935 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_2 = 1/\bar{\nu}_2 = 4227.91 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu} + \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.49 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_3 = 1/\bar{\nu}_3 = 4227.885 \text{ \AA}$$

**PROBLEMA 5.2** Determinado espectroscopio puede resolver adecuadamente líneas separadas  $0.2 \text{ \AA}$ . Si en un experimento de Zeeman se aplica un campo de  $1 \text{ T}$ , demuestre que el desdoblamiento de una línea roja sería detectable, mientras que el de una violeta, no.

**PROBLEMA 5.3** El valor de  $e/m$  para el electrón puede obtenerse experimentalmente por medio del efecto normal de Zeeman. Encuentre este valor si la separación entre las líneas de un triplete es de  $1.26 \text{ cm}^{-1}$  en un campo de  $0.45 \text{ tesla}$ .

Los modelos atómicos existentes no eran capaces de dar explicación total al efecto Zeeman. Para mostrarlo, nos detendremos a analizar qué sucede cuando un átomo de hidrógeno se introduce en un campo magnético. Por simplicidad, supondremos que el electrón se mueve en una órbita circular (los resultados son idénticos para órbitas elípticas).

Un electrón que orbita es equivalente a una carga eléctrica que gira en una espira circular, creando una corriente eléctrica,  $I$  (carga por unidad de tiempo). Dicha corriente puede calcularse como la carga ( $e$  en nuestro caso) dividida entre el periodo,  $\tau$ , de revolución

$$I = \frac{e}{\tau} \quad (5-5)$$

Además, como el electrón recorre una distancia  $2\pi r$  a una velocidad  $v$ , el tiempo de una revolución es

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} \quad (5-6)$$



Sustituyendo (5-6) en (5-5) se obtiene

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \tag{5-7}$$

**PROBLEMA 5.4** Calcule la intensidad de corriente, en amperios, para el giro del electrón en la primera órbita de Bohr del hidrógeno.

*Respuesta*  $I = 1.05 \times 10^{-3} \text{ A} = 1.05 \text{ mA}$ .

Un resultado conocido del electromagnetismo es que una corriente circular genera un momento dipolar magnético,  $\vec{\mu}$ . Es decir, el electrón, al orbitar, crea un pequeño par de polos norte y sur (véase Fig. 5.3) cuya magnitud es la corriente por el área barrida:

$$\mu = IA \tag{5-8}$$

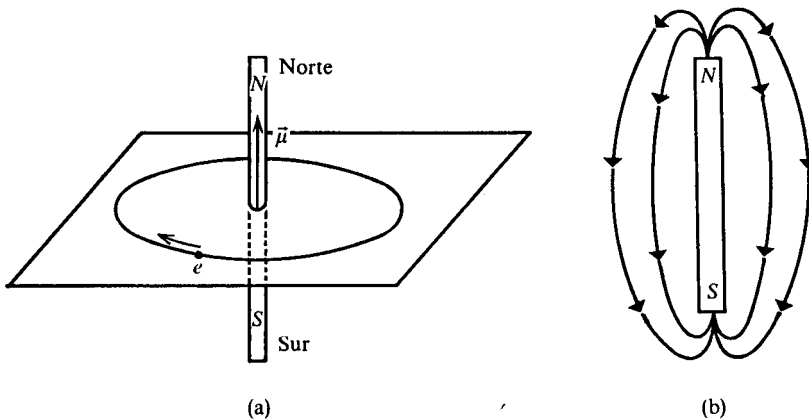
y cuya dirección es perpendicular al plano de la órbita.

Las unidades de  $\mu$  son, entonces, de  $\text{Am}^2$ . Para introducir unidades magnéticas resulta conveniente recordar la definición de un tesla (véase Sec. 2.2):

$$T = \frac{N}{A \cdot m}$$

de donde

$$A = \frac{N}{T \cdot m}$$



**Figura 5.3** (a) El giro del electrón en su órbita genera un par de polos magnéticos con momento dipolar  $\mu$ , cuya dirección es, por convención, de sur a norte. (b) Un ejemplo de dipolo magnético lo constituye una barra magnetizada, donde se genera un campo magnético.

Entonces, el momento magnético tendría las unidades

$$(\text{Unidades de } \mu) = \text{Am}^2 = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{T}} = \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

o sea, de energía sobre intensidad de campo magnético.

Sustituyendo  $A = \pi r^2$  e  $I$  de (5-7) en (5-8), el momento magnético en el átomo sería

$$\mu = \frac{evr}{2} \tag{5-9}$$

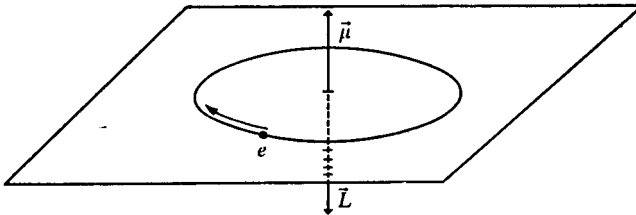
Recordando que el momento angular  $L$  es un vector también perpendicular a la órbita (véase Fig. 3.13b), conviene multiplicar y dividir a (5-9) por la masa del electrón, pues al hacerlo aparece  $L = m_e vr$ , y entonces

$$\mu = \frac{e}{2m_e} L \tag{5-10}$$

Esta relación es válida para las magnitudes de  $\vec{\mu}$  y  $\vec{L}$ . Sin embargo, como vectores, apuntan en dirección opuesta debido al signo de la carga del electrón. Es decir,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \tag{5-11}$$

En la figura 5.4 se presentan ambos vectores.

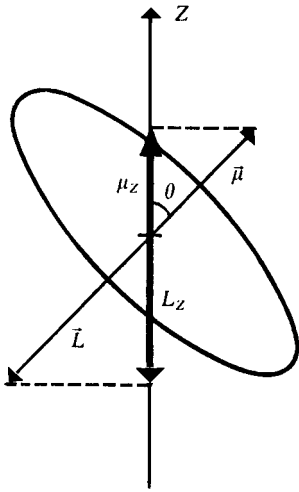


**Figura 5.4** El momento magnético y el momento angular de un electrón que orbita tienen la misma dirección, aunque sentido opuesto.

Si la órbita tiene cierta orientación en el espacio (véase Fig. 3.18) puede observarse en la figura 5.5 que las componentes en  $Z$  de  $\mu$  y  $L$  satisfacen

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m_e} L_Z \tag{5-12}$$

Ahora bien, ¿qué sucede cuando el átomo está inmerso en un campo magnético  $B$ ? Obviamente, existe una interacción entre el campo externo y



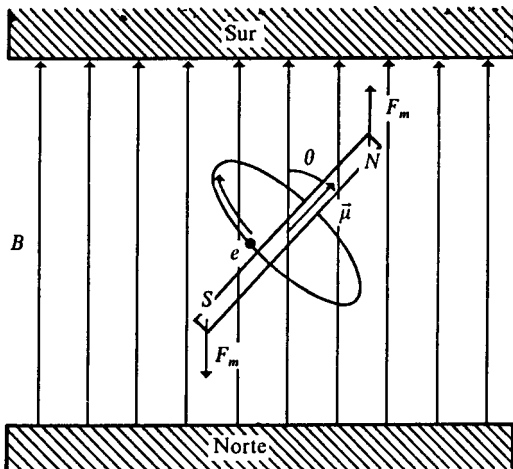
**Figura 5.5** Relación entre  $\mu$  y  $L$  para una órbita con una orientación, respecto al eje  $Z$ , definida por el ángulo  $\theta$ .

aquél creado por el momento magnético del átomo. De la figura 5.6 resulta claro que existe un par de fuerzas. Una tiende a que quede alineado el norte del dipolo con el sur del campo, y otra a que el sur del dipolo se oriente con el norte del campo.

Como consecuencia del par de fuerzas, se presenta un cambio de energía potencial  $\Delta E$  que depende de la orientación del dipolo y vale

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z) \quad (5-13)$$

Esta fórmula, resultado del electromagnetismo clásico, es comprensible si se recuerda que  $\mu$  es la energía por unidad de campo magnético, así que el



**Figura 5.6** Par de fuerzas que experimenta un dipolo magnético en un campo.

producto  $\mu B$  tiene unidades de energía. El signo menos indica que la posición más estable del dipolo se da cuando está alineado con el campo. Así,  $\Delta E$  es mínima cuando  $\vec{\mu}$  y  $\vec{B}$  apuntan en la misma dirección ( $\theta = 0^\circ$  en la figura), es cero para  $\theta = 90^\circ$  (en cuyo caso el giro del electrón no corta las líneas del campo magnético) y es máxima para  $\theta = 180^\circ$ .

Si se escoge la dirección del campo  $B$  como el eje  $z$ ,  $B = B_z$ , y tanto  $B_x$  como  $B_y$  valen cero, de donde (5-13) se simplifica a

$$\Delta E = -\mu_z B \quad (5-14)$$

Reemplazando  $\mu_z$  de (5-12), obtenemos a  $\Delta E$  en función del momento angular

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} L_z B \quad (5-15)$$

Hasta aquí se han usado argumentos clásicos en todo el análisis. La cuantización puede hacer su aparición introduciendo el hecho de que no cualquier valor del momento angular está permitido.

Empleando las relaciones originales del modelo de Bohr-Sommerfeld (3-88) y (3-98) en las ecuaciones (5-10) y (5-15), tenemos que

$$\mu = \frac{e}{2m_e} k h$$

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} m h B$$

Definiendo el *magnetón de Bohr*,  $\mu_B$ , como

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (5-16)$$

se alcanzan las relaciones

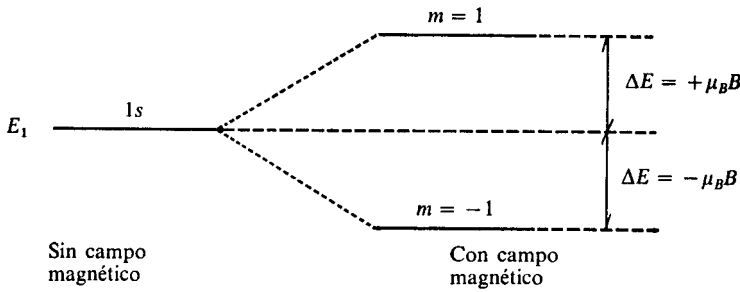
$$\mu = k \mu_B \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \quad (5-17)$$

$$\Delta E = m \mu_B B \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (5-18)$$

Por (5-17), el momento magnético resulta del orden del magnetón de Bohr. Por ello, se acostumbra medir  $\mu$  para átomos y moléculas en unidades de magnetones de Bohr.

En (5-18) vemos que, de acuerdo al modelo de Bohr-Sommerfeld, la energía del átomo de hidrógeno cambia en  $\Delta E$ , dependiendo del valor de  $m$  para el electrón (orientación espacial de la órbita). *De allí el nombre de número cuántico magnético dado a  $m$ .*

Por ejemplo, para  $k = 1$ ,  $m$  puede tomar dos valores diferentes ( $+1$  y  $-1$ ), de donde la energía de la capa  $1s$  se desdoblaría en presencia de un campo magnético (véase Fig. 5.7).



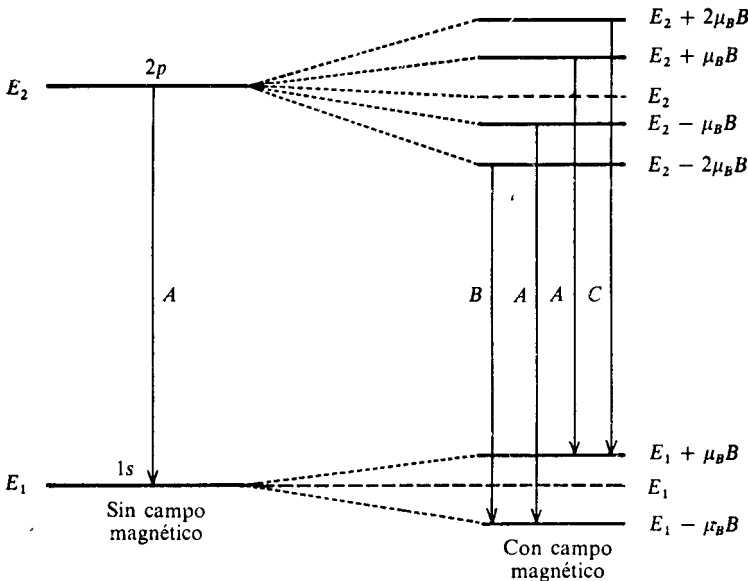
**Figura 5.7** Desdoblamiento previsto por la teoría Bohr-Sommerfeld para la subcapa 1s del hidrógeno en presencia de un campo magnético.

En forma similar, un estado excitado del hidrógeno donde el electrón gira en la órbita  $2p$  ( $k = 2$ ) se desdoblaría en cuatro niveles energéticos, pues  $m = \pm 1, \pm 2$ .

Así, si se toma en cuenta que en la transición  $2p \rightarrow 1s$  debe satisfacerse la *regla de selección*<sup>3</sup>:

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

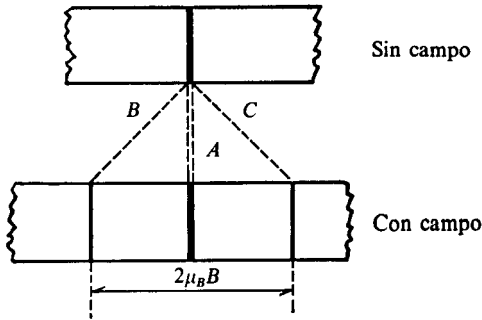
En la figura 5.8 se presentan las posibles maneras en que el electrón puede pasar del estado excitado al basal.



**Figura 5.8** Transiciones correspondientes a la primera línea de la serie de Lyman para el hidrógeno en presencia de un campo magnético, según el modelo de Bohr-Sommerfeld y la regla de selección  $\Delta m = 0 \pm 1$ .

<sup>3</sup> Este tipo de reglas para los números cuánticos de los estados inicial y final se generaron empíricamente, aunque posteriormente se encontró una fundamentación teórica para ellas.

De la figura 5.8 vemos que el modelo predice tres transiciones diferentes: la A, con  $\Delta E_A = E_2 - E_1$ , idéntica a la transición sin campo magnético; la B, con  $\Delta E_B = \Delta E_A - \mu_B B$ , y la C, con  $\Delta E_C = \Delta E_A + \mu_B B$ . Según esto, la primera línea de Lyman se presentaría como un triplete (Fig. 5.9).



**Figura 5.9** El modelo de Bohr-Sommerfeld predice un desdoblamiento de triplete para la primera transición en el hidrógeno, con  $\Delta E = \mu_B B$ .

Expresando  $\Delta E = 2\mu_B B$ , la diferencia total energética entre las líneas B y C, en número de onda, tenemos

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2\mu_B B}{hc}$$

Sustituyendo  $\mu_B$  de (5-16), el resultado es

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{e}{2\pi m_e c} B$$

relación idéntica a la correspondiente al efecto normal de Zeeman (5-4). *Ello está en absoluto desacuerdo con el resultado experimental real para el hidrógeno*, que indica: (a) en ausencia de campo magnético la línea espectral es un doblete; (b) con campo magnético, el primer elemento del doblete se desdobra en cuatro líneas, y el segundo, en seis. Una situación similar a la del sodio en la figura 5.2.

El efecto anormal de Zeeman no podía ser explicado, ni siquiera para el hidrógeno, por la teoría atómica existente. Los resultados para átomos polieletrónicos eran también erróneos. En todos los casos se predecían efectos normales, no anormales. Hacía falta considerar algún ingrediente adicional, o bien, suponer que alguno de los resultados del electromagnetismo clásico no podía aplicarse en este caso.

Según la física clásica, cualquiera que fuera el momento angular total de un átomo, el cociente  $\mu/L$  de las magnitudes de momento magnético y angular sería una constante, pues de (5-10) tenemos

$$\mu/L = \frac{e}{2m_e}$$

Multiplicando y dividiendo en el lado derecho por  $\hbar$ , introducimos el magnetón de Bohr  $\mu_B$  de (5-16), y entonces

$$\frac{\mu}{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (5-19)$$

Por tanto, la mecánica clásica siempre predice que  $\mu$  expresado en magnetones de Bohr y  $L$  en unidades de  $\hbar$  tienen un cociente unidad, es decir,

$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = 1 \quad (5-20)$$

Los desdoblamientos espectrales anormales podían entenderse sólo si el cociente (5-20) no fuera siempre la unidad, sino un número fraccionario, diferente para cada línea espectral, al que se le llamó *factor de Landé* o *giromagnético*,  $g$ . Es decir, resultados experimentales indicaban que

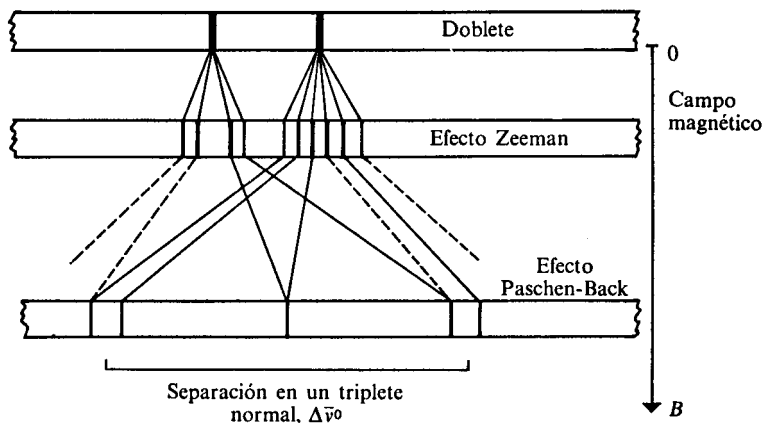
$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = g \quad g = \text{fracción menor o igual a } 2 \quad (5-21)$$

La relación entre los momentos magnéticos y angular sería entonces

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g \vec{L} \quad (5-22)$$

en lugar de (5-11), y no se conocía la razón de esta desviación del comportamiento clásico.

Por si fuera poco, F. Paschen y F. Back observaron, en 1921, que al aumentar lo suficiente el campo magnético aplicado, el efecto anormal de Zeeman desaparecía. Para el litio, aplicando 4.3 tesla, encontraron el desdoblamiento espectral de la figura 5.10.



**Figura 5.10** Efectos Zeeman y Paschen-Back para el primer doblete de la serie  $p$  del litio. Las líneas punteadas indican transiciones cuya intensidad decrece al aumentar el campo, hasta que desaparecen. El desdoblamiento vuelve a coincidir con el del efecto normal de Zeeman,  $\Delta\bar{\nu}_0$ .

Este fenómeno, llamado efecto Paschen-Back, vino a complicar adicionalmente el entendimiento del problema.

La teoría necesitaba de algo que remediara la inconsistencia de los momentos angulares y magnéticos previstos con aquéllos observados. La primera parte de la solución la dieron dos jóvenes científicos alemanes (siguiente sección), pero la respuesta definitiva hubo de llegar con la mecánica cuántica (Cap. 7).

### 5.1.3 El espín electrónico

En 1925, Wolfgang Pauli (1900-1958) propuso su famoso *principio de exclusión*. Un año antes, Stoner había encontrado las ocupaciones 2, 6, 10 y 14 para las subcapas *s*, *p*, *d* y *f* en un átomo. Con este acontecimiento y el de los trabajos de Landé en espectroscopia, Pauli indicó que eran necesarios *cuatro* números cuánticos para caracterizar a cada uno de los electrones de un átomo, estableciendo

**el principio de exclusión: Nunca puede haber dos o más electrones equivalentes en un átomo para los cuales... los valores de todos los números cuánticos sean los mismos.**

Más tarde, basándose en el trabajo de Pauli, dos jóvenes alemanes harían una gran contribución al entendimiento de la estructura atómica. Primero, Samuel Goudsmit (1902-1978) simplificó el argumento de Pauli, introduciendo como los cuatro números cuánticos a:



WOLFGANG PAULI (1900-1958). Galardonado con el premio Nobel de física, en 1945. (Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)



$n$ , el número cuántico principal, con valores de 1, 2, 3, ...

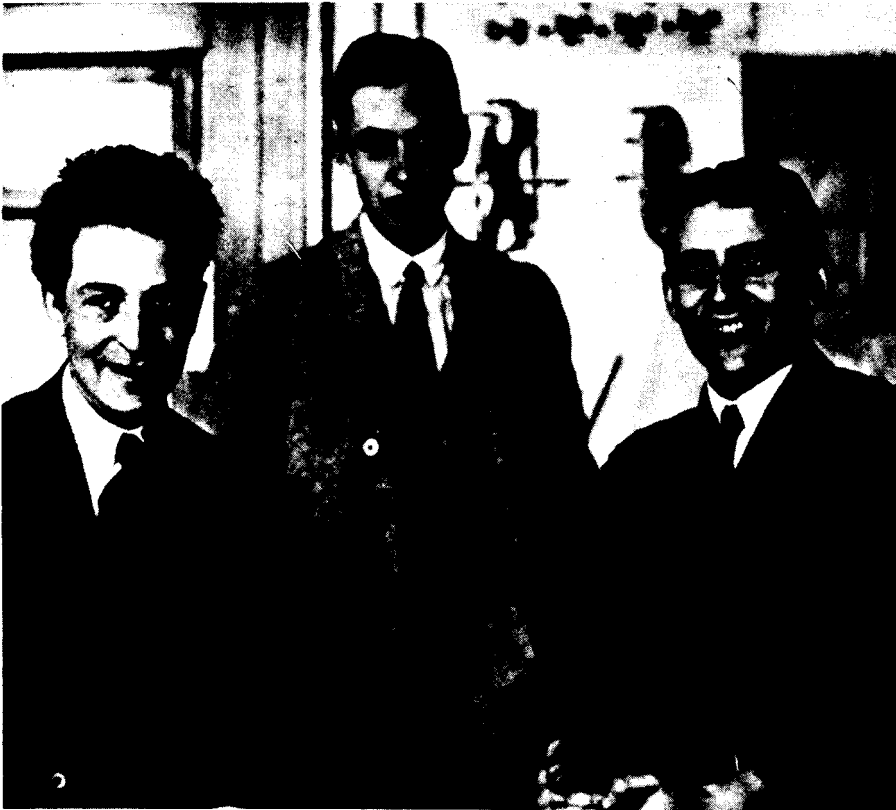
$l$ , el número cuántico acimutal modificado de Sommerfeld, con valores 0, 1, 2, ...,  $n - 1$ .

$m$ , el número cuántico magnético de Sommerfeld, con valores 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ...,  $\pm l$ , y

$m_s$ , un nuevo número cuántico, con dos valores,  $\pm 1/2$ .

En segundo lugar, George Eugene Uhlenbeck (1900- ), junto con su compañero Goudsmit, se dieron cuenta de que la existencia de un cuarto número cuántico indicaba la presencia de un grado de libertad adicional en el movimiento electrónico.

Hasta entonces, el electrón había sido considerado como una carga puntual, sin estructura. Por ello, su descripción completa dependía de sus tres coordenadas espaciales, y en ese caso tendría sólo tres números cuánticos. Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron el cuarto número de Pauli a un movimiento extra del

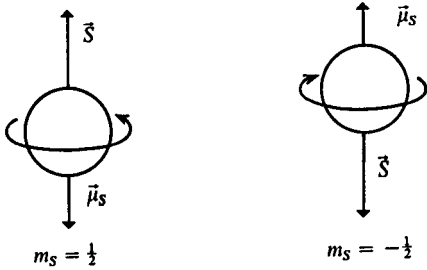


GEORGE UHLENBECK, SAMUEL GOUDSMIT y OSKAR KLEIN.

(Tomada de «Fifty Years of Spin», *Physics Today*, junio, 1976.)

electrón: la rotación alrededor de su propio eje (espín). Al rotar, el giro del electrón produciría un momento angular  $\vec{S}$  y la rotación de su carga daría lugar a un momento magnético,  $\vec{\mu}_s$ , adicional al producido por el movimiento orbital.

Como  $m_s$  sólo tenía dos valores, propusieron que cada uno de ellos indicaba el sentido de la rotación del electrón, como se indica en la figura 5.11.



**Figura 5.11** Según Goudsmit y Uhlenbeck, el giro de electrón produce un momento angular intrínseco,  $S$ , lo que trae aparejado un momento magnético,  $\mu_s$ , de sentido contrario.

La magnitud del momento angular del espín sería

$$S = |m_s \hbar| = \frac{1}{2} \hbar \tag{5-23}$$

De (5-22), el momento magnético asociado al espín tendría una magnitud

$$\mu_s = \frac{\mu_B}{\hbar} g S \tag{5-24}$$

de donde al sustituir (5-23) en (5-24):

$$\mu_s = \frac{1}{2} \mu_B g \tag{5-25}$$

Para el movimiento orbital  $g = 1$ , de acuerdo con (5-20). Sin embargo, Goudsmit y Uhlenbeck obtuvieron que para el espín  $g = 2$  (el valor actual es  $g = 2.0023193$ ), es decir,

$$\mu_s \simeq \mu_B \tag{5-26}$$

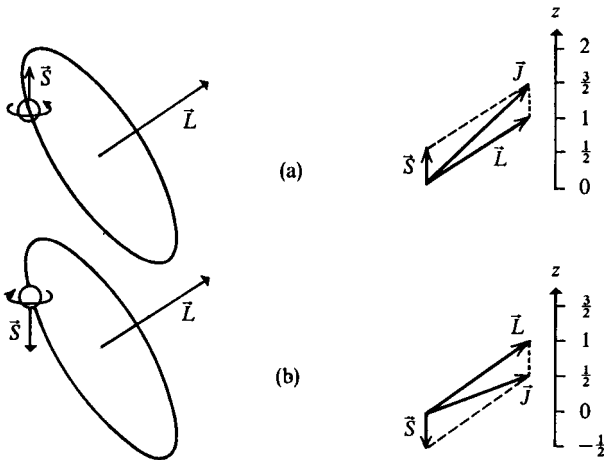
Así, cada electrón tendría dos momentos angulares: uno clásico, con factor giromagnético  $g = 1$ , por su movimiento alrededor del núcleo (momento orbital  $\vec{L}$ ), y otro no clásico, con factor de Landé  $g = 2$ , por la rotación alrededor de su eje (momento angular del espín,  $\vec{S}$ ).

El momento angular total del electrón, que recibe el símbolo  $\vec{J}$ , sería la suma de los dos anteriores:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5-27}$$

Por supuesto, la suma sería vectorial, como se ejemplifica en la figura 5.12.

Ya que  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  están cuantizados, lo mismo sucedería con  $\vec{J}$ .



**Figura 5.12** El momento angular total del electrón para una órbita con  $L$  dado depende del sentido del espín. En la escala de la derecha puede verse que tiene una componente en  $Z$  de  $3/2 \hbar$  y en (b) de  $1/2 \hbar$ . Es decir,  $J_z = (m + m_s)\hbar$ .

Para un átomo donde existieran varios electrones, el momento angular total sería la suma de las contribuciones de cada electrón.

En el hidrógeno y los metales alcalinos, el espín sería entonces el «culpable» de la presencia de dobletes en los espectros. Aunque esto no resulta fácil de entender, lo discutiremos en el siguiente ejemplo para aquellos interesados.

**Ejemplo 5.1** La primera línea de la serie de Lyman, de la cual es responsable la transición  $2p \rightarrow 2s$ , consiste en realidad de un doblete con números de onda de  $82\,259.272 \text{ cm}^{-1}$  y  $82\,258.907 \text{ cm}^{-1}$ .

- a) Calcule la diferencia de energía entre estas dos líneas.
  - b) Analice por qué la presencia del espín desdobra el estado inicial  $^2P$  (con el electrón en la órbita  $2p$ ).
- a) La diferencia de los números de onda es sólo de

$$\Delta\bar{\nu} = 0.365 \text{ cm}^{-1}$$

por lo que

$$\Delta E = hc\Delta\bar{\nu} = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})(36.5 \text{ m}^{-1})$$

$$\Delta E = 7.25 \times 10^{-24} \text{ J}$$

- b) Un electrón en la órbita  $2p$  presenta dos momentos angulares: el del espín (con  $m_s = +1/2$ ) y el orbital (con  $l = 1$  y  $m = -1, 0, 1$ ). Si nos situáramos con origen en el electrón, como si éste estuviera quieto, notaríamos que el núcleo se estaría «moviendo» alrededor de él. Este movimiento, como ya se ha discutido, produciría un momento magnético orbital, que llamaremos  $\vec{B}_0$ , el cual podría interactuar con el momento magnético del espín,  $\vec{\mu}_s$ . La energía de esa

*interacción espín-orbital* podría calcularse como  $\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$  y como  $\mu_s$  tiene sólo dos posibles orientaciones opuestas, una tendría la misma dirección que  $\vec{B}_0$ , estabilizando el átomo, y otra una dirección opuesta a  $B_0$ , con  $\Delta E$  positiva. Como resultado, existen en realidad dos estados  $^2P$ , separados por  $0.365 \text{ cm}^{-1}$ , producto de la interacción espín-orbital. Ello conduce a la presencia de dos transiciones, lo que explica el doblete espectral.

El efecto Zeeman anormal podía también explicarse debido a que los estados inicial y final se desdoblarían de acuerdo con las posibles componentes en  $Z$  del momento angular total, el que incluye al espín, no contemplado hasta entonces. El factor de Landé sería posiblemente diferente para los estados inicial y final, pues el valor de  $g$  dependería de la proporción en la que se combinase el momento angular orbital ( $g = 1$ ) con el momento angular del espín ( $g = 2$ ).

Volviendo al *principio de exclusión de Pauli*, cada electrón en un átomo podía etiquetarse con sus cuatro números cuánticos. Si dos electrones tenían  $n$ ,  $l$  y  $m$  iguales, sería forzoso que el espín de cada uno fuera diferente. Asimismo, dos electrones con igual espín y en la misma subcapa ( $n$  y  $l$  iguales), deberían girar en órbitas con diferentes orientaciones espaciales (diferente  $m$ ).

En la tabla 5.2 se ilustran los diversos arreglos de cuatro números cuánticos. Puede observarse la congruencia existente con las ocupaciones de cada subcapa sugeridas por Stoner en la tabla 4.7.

La idea del espín fue rápidamente aceptada por Bohr, pero Pauli y Lorentz expresaron sus reticencias. Por una parte, el factor giromagnético de 2 no tenía precedente en mecánica clásica; por otra, Lorentz estimó cuál sería la velocidad a la que debería girar la superficie del electrón para generar dicho momento angular, y encontró un valor mucho mayor a la velocidad de la luz, lo que era incompatible con la teoría de la relatividad, para la que  $c$  es una velocidad límite. A pesar de todo, Bohr expresó: «Ellos sólo evocan dificultades clásicas, las que desaparecerán cuando se encuentre la teoría cuántica real.»

**PROBLEMA 5.5** Si el radio del electrón fuese  $r_0 = e^2/mc^2$ , calcule la velocidad  $v$  a la que debería girar su superficie para producir un momento magnético  $\mu = evr_0/2$  igual al magnetón de Bohr, como propusieron Goudsmit y Uhlenbeck. Compare el resultado con la velocidad de la luz.

En efecto, estaba haciendo falta una teoría que diera un fundamento sólido a todo lo que se había descubierto. Era necesario un modelo donde el momento angular del átomo y los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $m_s$  fueran un resultado de la teoría misma y no un ajuste empírico en función de los valores de parámetros experimentales. Al difícil período de 1900 a 1926, que hemos relatado aquí, se le conoce como el de la *vieja teoría cuántica*.

No hubo que esperar mucho la llegada de la teoría cuántica moderna o «real», como la llamó Bohr: sus bases fueron sentadas en el mismo año de

$n$	$l$	$m$	$m_s$	NUM. DE POSIBLES CUARTETAS DE NUMS. CUANTICOS $= 2(2l + 1)$
1 1	0 0	0 0	+1/2 -1/2	1s 2
2 2	0 0	0 0	+1/2 -1/2	2s 2
2 2 2 2 2 2	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2	2p 6
3 3	0 0	0 0	1/2 -1/2	3s 2
3 3 3 3 3 3	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3p 6
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 1 1 0 0 -1 -1 -2 -2	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3d 10

**Tabla 5.2** De acuerdo con el principio de exclusión, en una subcapa con  $l$  dada podría haber hasta  $2(2l + 1)$  electrones.

1926, como se señala en el capítulo 6. Se analizará entonces, con algún detalle, la aparición de los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$  y la explicación posterior del espín, introducida por Dirac. Posponemos hasta entonces el análisis del acoplamiento de los momentos angulares en los átomos y la explicación de los espectros (Caps. 7 y 8).

Entre tanto, en la próxima sección se analizan algunos modelos del enlace químico que emplean el espín y el principio de exclusión.

## 5.2 ESTRUCTURA MOLECULAR. MODELOS QUE INVOLUCRAN AL ESPIN ELECTRONICO

El principio de exclusión de Pauli indica, como acabamos de ver, que dos electrones nunca pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. Si ambos se encuentran en la misma órbita ( $n$ ,  $l$  y  $m$  son iguales), es forzoso que tengan espines opuestos. Es decir, al tener un electrón con cierto espín en determinada región del espacio, queda excluida la posibilidad de que otro electrón con el mismo espín se encuentre cerca.

Esta idea de mantener separados a los electrones de espín idéntico, implícita en el principio de exclusión, llevó a los químicos, tiempo después, a considerar nuevos modelos para explicar la estructura molecular.

El primero que presentamos, debido a Gillespie y Nyholm, propone alejar lo más posible a los electrones con igual espín, pero procurando que cada uno tenga cerca a su pareja de espín opuesto. De esta forma, para una molécula con un número par,  $N$ , de electrones tendríamos  $N/2$  de cada espín. Así, el espín total (suma de todos los electrones correspondientes de aquél) sería cero, pues cada valor de  $1/2\hbar$  sería cancelado por un  $-1/2\hbar$ . Esto está en desacuerdo con varios experimentos donde se muestra que en algunos casos existen más electrones de un espín dado y menos del opuesto. Sin embargo, la teoría de Gillespie y Nyholm es muy certera para predecir el arreglo geométrico de los átomos en gran número de moléculas.

En el segundo modelo, el de Linnett, no sólo se toma en cuenta la «exclusión» de los electrones del mismo espín. Además, dada su carga negativa, aunque tengan espines opuestos, dos electrones no necesariamente tenderán a aparearse, pues existe una interacción coulombiana que lo previene. En esta teoría, por tanto, sí puede predecirse la existencia de una mayoría de espines con cierta orientación respecto a la opuesta.

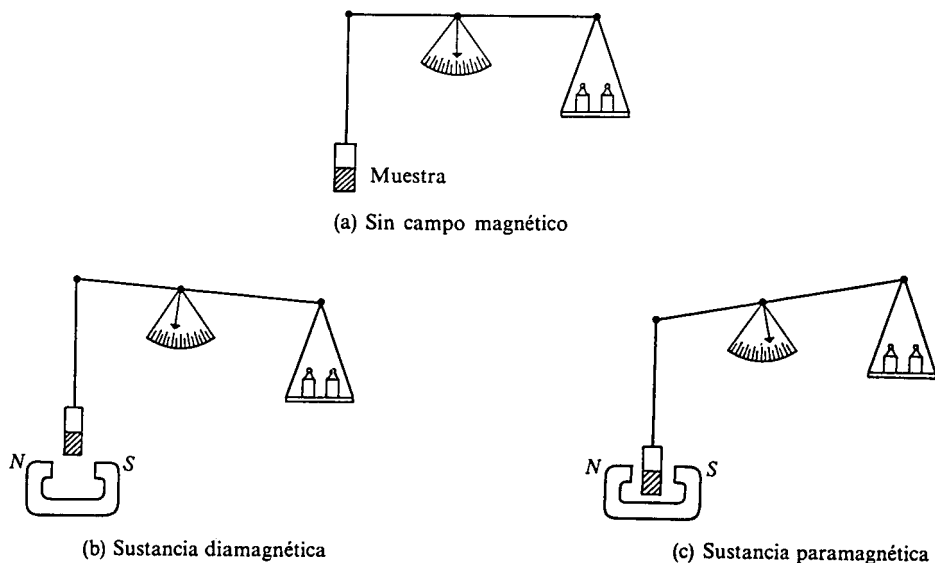
Experimentalmente, la forma de conocer si en un dado compuesto existe o no un espín neto consiste en hacerlo interactuar con un campo magnético.

Sustancias en cuyos átomos, moléculas o iones existan uno o más electrones no apareados son atraídas por un campo magnético. Este fenómeno se conoce como *paramagnetismo*<sup>4</sup> (véase Fig. 5.13).

La mayoría de los compuestos tienen a todos sus electrones apareados. Dichos materiales son muy levemente repelidos por un campo magnético y se dice que presentan *diamagnetismo* (véase Fig. 5.13).

La teoría de Linnett permite, entonces, predecir si una molécula dada es diamagnética o paramagnética.

<sup>4</sup> En otros materiales con espines no apareados existe una fuerte interacción magnética aún al dejar de aplicar el campo. Esto puede ocurrir como *ferromagnetismo* (Fe, Co, Ni, Gd), *antiferromagnetismo* (MnO, CoO, FeF<sub>2</sub>) y *ferrimagnetismo* (ferritas), dependiendo del arreglo de los átomos con espín neto en la estructura cristalina.



**Figura 5.13** Determinación experimental de la existencia de espines pareados mediante una balanza de Gouy. (a) En ausencia de campo se tara la balanza. (b) Si no tienen más que espines pareados, la muestra pesa ligeramente menos en presencia del campo. (c) Si se tiene uno o más espines no pareados por fórmula, la sustancia pesa un poco más al introducirla en el campo. Aunque en una sustancia paramagnética existen en general muchos electrones pareados, el efecto diamagnético de éstos es opacado por el paramagnetismo de los pocos espines no pareados.

Por supuesto, todas las moléculas con un número impar de electrones presentan paramagnetismo. Este fenómeno es también frecuente en moléculas que contienen átomos o iones de un metal o de transición, como los complejos obtenidos por Werner.

### 5.2.1 Modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV)<sup>5</sup>

Este modelo fue redondeado por R. J. Gillespie y R. S. Nyholm en 1957. Es extraordinariamente útil para predecir la estructura de cualquier molécula de fórmula general:



A = átomo central

X = átomos ligantes

S = par de electrones no enlazante, o solitario

<sup>5</sup> Comúnmente se le conoce por sus siglas en inglés: VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion Model*).

A debe ser, en general, un elemento no transicional (excepto los que tengan configuración  $d^0$ ,  $d^5$  y  $d^{10}$ ).

Desde un principio vale la pena aclarar que este modelo no es infalible, aunque cubre satisfactoriamente una gran cantidad de casos. La siguiente es una cita de Gillespie:

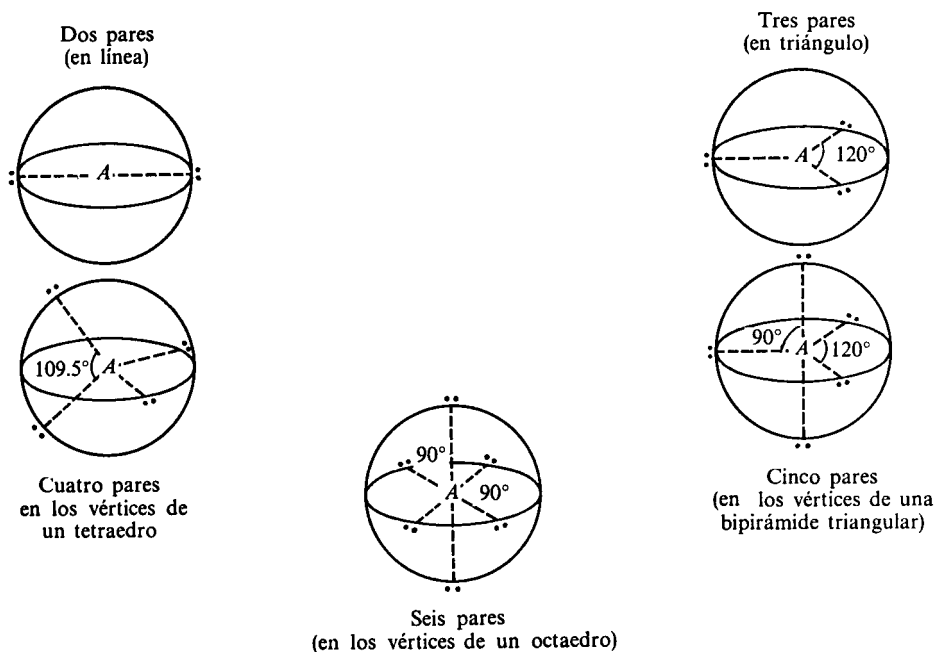
*«La validez de una teoría consiste en que sea útil y pueda dar lugar a predicciones correctas, o que al menos dé más predicciones correctas que las teorías rivales.»*

El modelo RPECV parte de la idea, como su nombre lo indica, de que los electrones alrededor de A están pareados (con espines opuestos). Los pares adquieren en el espacio una posición tal que cada uno esté lo más alejado posible de los demás, pues de esta forma los electrones del mismo espín quedarán distanciados, de acuerdo al principio de exclusión. En la figura 5.14 se presenta la mejor localización espacial para dos a seis pares de electrones de A.

En esta teoría se diferencian los pares electrónicos alrededor de A que forman enlaces con los ligantes, un número PC de ellos (*pares compartidos o de enlace*) y los pares no enlazantes o solitarios, E:

PC = número de pares compartidos

E = número de pares solitarios



**Figura 5.14** Geometrías óptimas para localizar lo más lejos posible de dos a seis pares electrónicos alrededor del átomo central.



Denominaremos  $P$  al número total de pares alrededor del átomo central. Es obvio que

$$P = PC + E \quad (5-28)$$

Estos electrones pueden provenir tanto de los ligantes, un número  $V_x$  de ellos, como del átomo central,  $V_a$ . Es decir,

$$P = 1/2(V_x + V_a) \quad (5-29)$$

Habiendo obtenido el número total de pares,  $P$ , éstos se arreglan alrededor de  $A$  como se sugiere en la figura 5.14. Sólo resta definir en qué lugares se colocan los pares compartidos (correspondientes a los enlaces  $A-X$ ) y los pares solitarios, para poder determinar la geometría de la molécula  $AX_n$ . Aunque en esta sección analizaremos seis reglas para tomar esa decisión, en la tabla 5.3 se han colocado las respuestas, dependiendo de los valores de  $PC$  y  $E$ . En la figura 5.15 se muestran las configuraciones geométricas de las moléculas de la

$P$	DISPOSICION DE LOS P PARES ELECTRONICOS	$PC$	$E$	GEOMETRIA DE LA MOLECULA (CONSIDERANDO LOS NUCLEOS ATOMICOS)	MOLECULA TIPO	EJEMPLOS
2	Lineal	2	0	Lineal	$AX_2$	$BeCl_2$ , $CO_2$ , $Ag(CN)_2^-$
3	Triangular	3	0	Triangular	$AX_3$	$BF_3$ , $GaI_3$ , $NO_3^-$
		2	1	Angular	$AX_2S$	$SnCl_2$ , $O_3$ , $PbBr_2$
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	$AX_4$	$CH_4$ , $NH_4^+$
		3	1	Piramidal	$AX_3S$	$SO_2Cl_2$
		2	2	Angular	$AX_2S_2$	$N(CH_3)$
5	Bipirámide triangular	5	0	Bipirámide triangular	$AX_5'$	$PCl_5$ , $SF_4O$
		4	1	Tetraedro irregular	$AX_4S$	$SF_4$ , $XeO_2F_2$
		3	2	Forma de T	$AX_3S_2$	$BrF_3$ , $C_6H_5ICl_2$
		2	3	Lineal	$AX_2S_3$	$I_3^-$ , $ICl_2^-$
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	$AX_6$	$SeF_6$ , $IOF_5$
		5	1	Pirámide cuadrada	$AX_5S$	$IF_5$ , $XeOF_4$
		4	2	Cuadrada	$AX_4S_2$	$BrF_4^-$ , $XeF_4$

Tabla 5.3 Diferentes geometrías para la molécula  $AX_nE_m$ .

**Ejemplo 5.3** Calcule  $V_a$ ,  $V_x$ ,  $P$ ,  $PC$  y  $E$  para las siguientes moléculas  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$ .

*Solución* Representando las moléculas de acuerdo con Lewis, tenemos:

	$V_a$	$V_x$	$P$	$PC$	$E$	Geometría (Tabla 5.3)
$:\ddot{\text{Cl}}:\text{Be}:\ddot{\text{Cl}}:$	2	2	2	2	0	Lineal
$:\ddot{\text{Cl}}:\text{B}:\ddot{\text{Cl}}:$ $:\ddot{\text{Cl}}:$	3	3	3	3	0	Triangular
$\text{H}:\ddot{\text{O}}:$ $\text{H}^+$	6	2	4	2	2	Angular

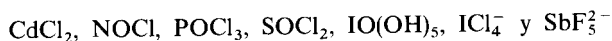
Si al lograr la representación de Lewis se obtienen enlaces múltiples, únicamente se cuenta un par para determinar  $V_a$  y  $V_x$ ; así tenemos para las moléculas restantes:

	$V_a$	$V_x$	$P$	$PC$	$E$	Geometría
$\text{H}:\text{C}:::\text{N}:$	2	2	2	2	0	Lineal
$\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}\overset{\times}{\underset{\times}{\text{S}}}\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}$	5	1	3	2	1	Angular
$\text{IO}_2\text{F}_2^-$	6	4	5	4	1	Tetraedro irregular

**PROBLEMA 5.6** Efectúe un desarrollo similar al del ejemplo 3 para las moléculas  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{XeO}_3$

*Respuesta* Tetraédrica, pirámide trigonal, triangular, angular, bipirámide trigonal y pirámide triangular.

**PROBLEMA 5.7** Determine la geometría de las moléculas e iones siguientes:

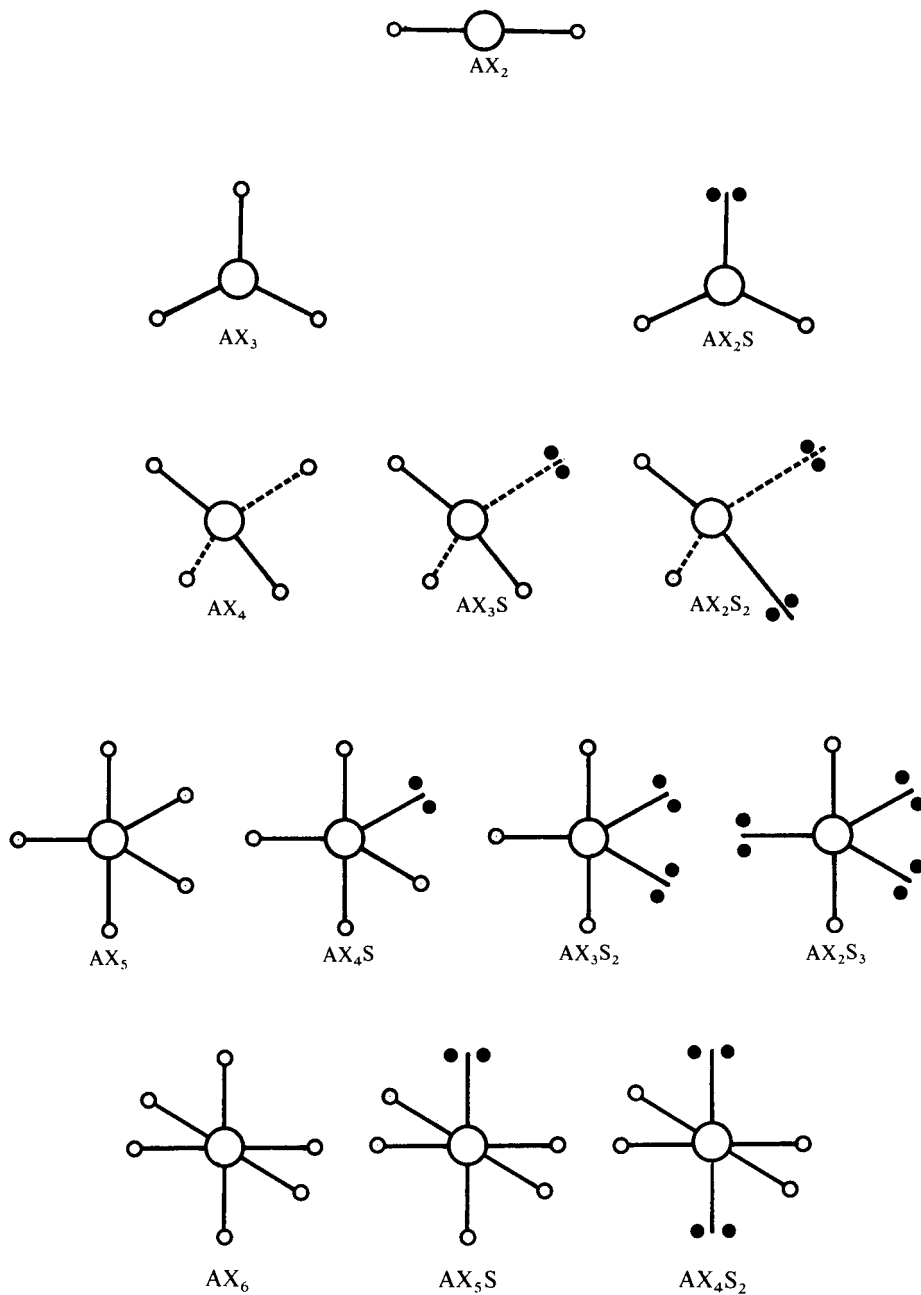


Una vez establecida la geometría de una molécula, pueden ser entendidas pequeñas diferencias en ángulos y distancias de enlace, siguiendo para ello seis reglas que enunciamos en lo que sigue, y que se refieren a interacciones entre los pares de electrones de valencia.

#### REGLA PRIMERA

Los pares solitarios repelen a otros pares electrónicos cercanos más fuertemente que los pares compartidos.

Esta regla puede comprenderse si se argumenta que un par solitario se encuentra bajo la influencia de un solo núcleo, mientras que un par enlazante está más deslocalizado, al ocupar el espacio entre dos núcleos.



**Figura 5.15** Forma general de las moléculas donde *A* contiene hasta seis pares de electrones en su capa de valencia.

Así, la repulsión entre pares decrece en el siguiente orden:

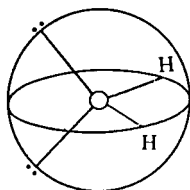
Par solitario-Par solitario	↑ REPULSION
Par solitario-Par compartido	
Par compartido-Par compartido	

Una vez determinada la geometría de la molécula (empleando la Tabla 5.3 y la Fig. 5.15), los ángulos formados entre dos pares electrónicos se distorsionarán al tomar en cuenta esta regla.

Dado que la repulsión decrece al aumentar la distancia, cuando los pares se encuentren formando ángulos mayores o del orden de  $120^\circ$ , el efecto de la repulsión puede despreciarse (en lo que se refiere a distorsiones geométricas apreciables).

**Ejemplo 5.4** ¿Qué ángulo  $\widehat{HOH}$  espera que se tenga en el agua?

*Solución* En este caso tenemos cuatro pares rodeando al oxígeno. Dos son de enlace y otros dos solitarios. En principio, colocaríamos todos en los vértices de un tetraedro.



Según esto, el ángulo  $\widehat{HOH}$  sería de  $109.5^\circ$ . Sin embargo, la repulsión entre par solitario-par de enlace (existen cuatro interacciones de este tipo) provocará que el ángulo referido se reduzca, pues es mayor que la repulsión par compartido-par compartido.

Así, esperamos que

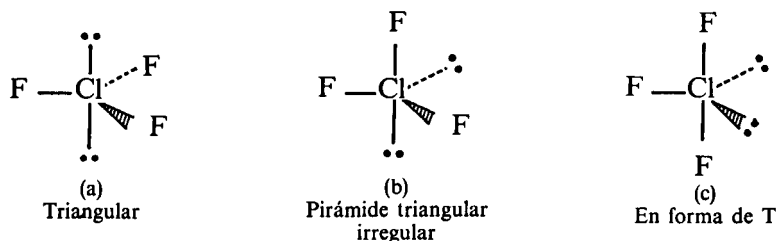
$$\widehat{HOH} < 109.5$$

El valor experimental es de  $104.5^\circ$ .

**PROBLEMA 5.8** En el  $\text{NH}_3$ , el ángulo  $\widehat{H\text{N}H}$  experimental es de  $107^\circ$ . ¿Está este resultado de acuerdo con la primera regla del modelo RPECV?

**Ejemplo 5.5** Analizando las diversas posibilidades de colocar a pares solitarios y compartidos, verifique que la geometría del  $\text{ClF}_3$  es en forma de T, como lo sugiere la tabla 5.3.

*Solución* Para el  $\text{ClF}_3$  tenemos  $p = (1/2)(7 + 3) = 5$ . De la figura 5.14, los cinco pares se colocarían en una bipirámide trigonal. Dado que dos de los pares son solitarios, tenemos las posibilidades de la figura 5.16.

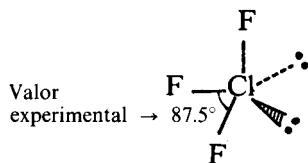


**Figura 5.16** Posibilidades de arreglo de los pares electrónicos y geometría posible de la molécula  $\text{ClF}_3$ .

El número de interacciones entre pares, sin cortar aquellas que ocurren a ángulos de  $120^\circ$  o más, son:

	ESTRUCTURA	(a)	(b)	(c)
REPULSIONES	Solitario-Solitario	0	1	0
	Solitario-Compartido	6	3	4
	Compartido-Compartido	0	2	2

Del análisis de esta tabla resulta claro que la estructura (c) es la más estable, por existir menor repulsión entre pares. En (c), la repulsión par solitario-par de enlace cerraría un poco el ángulo  $\text{FCIF}$ .



**PROBLEMA 5.9** Al igual que en el ejemplo anterior, diagrame todas las posibles estructuras e identifique la geometría de las moléculas siguientes:

- a)  $\text{XeF}_2$     b)  $\text{ICl}_4^-$     c)  $\text{Te}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

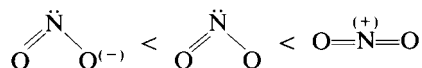
**Ejemplo 5.6** Coloque las moléculas  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_2^-$  en orden creciente según el ángulo  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ .

**Solución** La estructura de Lewis para el  $\text{NO}_2$  se obtuvo en el ejemplo 4.28 del capítulo anterior. Así que para estas especies tenemos:



Podemos observar que sobre el átomo de nitrógeno se tienen cero, uno y dos electrones respectivamente, lo cual nos sugiere que el  $\text{NO}_2^+$  será lineal y el  $\text{NO}_2^-$  angular (por la repulsión de este par solitario de electrones sobre los dos pares compartidos).

El ángulo para el  $\text{NO}_2$  será intermedio entre estos dos, ya que la repulsión de un electrón es menor que la de un par. Tenemos entonces la secuencia siguiente:

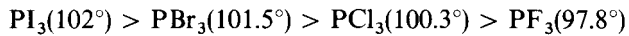
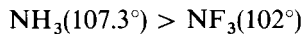
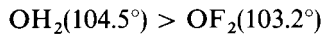


(valores experimentales:  $115^\circ$ ,  $134^\circ$ ,  $180^\circ$ ).

**REGLA SEGUNDA**

**La repulsión entre pares de electrones compartidos decrece con el incremento de la electronegatividad del ligante, X.**

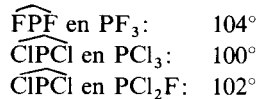
En la medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre el átomo central y el ligante, el par de electrones enlazante estará más cercano a este último. Ello produce, como ya dijimos anteriormente, que la repulsión entre los pares compartidos del átomo central sea menor. Esta es una posible explicación a las siguientes secuencias de ángulos de enlace:



**PROBLEMA 5.10** ¿Dónde esperaría un mayor ángulo: NBrO, NClO o NFO?

*Respuesta* Ángulos experimentales: 117°, 113°, 110°, respectivamente.

**PROBLEMA 5.11** Indique si los ángulos que se reportan son congruentes con las reglas 1 y 2:

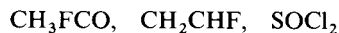
**REGLA TERCERA**

**La repulsión de pares de electrones compartidos que forman parte de un enlace múltiple es mayor que la de pares de electrones compartidos en enlaces simples.**

La explicación de esta regla es similar a la anterior, ya que un triple enlace, además de ocupar un espacio mucho mayor, contiene más electrones que uno doble, y éste, a su vez, que uno sencillo. Por tanto, la repulsión ejercida por el primero será mayor que la del segundo y el tercero. Así, podemos explicar los siguientes ángulos de enlace, en los cuales se observan notables desviaciones de los valores ideales de 109.5° (AX<sub>4</sub>) y de 120° (AX<sub>3</sub>).

**PROBLEMA 5.12** Utilizando los datos de la tabla 5.4, explique las diferencias en los ángulos de enlace para aquellos grupos de moléculas donde hay cambio de ligantes.

**PROBLEMA 5.13** ¿Qué valor aproximado para el ángulo  $\widehat{\text{XAX}}$  esperaría en las moléculas siguientes?:



*Respuesta* Datos experimentales ( $\widehat{\text{C-C-F}} \rightarrow 110^\circ$ ), ( $\widehat{\text{H-C-F}} \rightarrow 115.4^\circ$ ).

**REGLA CUARTA**

**Las repulsiones entre pares de electrones en capas llenas es mayor que aquella entre pares de electrones en capas incompletas.**

MOLECULA	ANGULO $\widehat{XPX}$	MOLECULA	ANGULO $\widehat{XSX}$	ANGULO $\widehat{XSO}$
O=PF <sub>3</sub>	102.5°	O=SF <sub>2</sub>	92.3°	106.8°
O=PCl <sub>3</sub>	103.5	O=SBr <sub>2</sub>	96	108
O=PBr <sub>3</sub>	106	O <sub>2</sub> SF <sub>2</sub>	96.1	124
S=PF <sub>3</sub>	100.3	O <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub>	112.2	110.8
S=PCl <sub>3</sub>	100.5			

MOLECULA	ANGULO $\widehat{XCX}$	MOLECULA	ANGULO $\widehat{XCX}$	ANGULO $\widehat{XCC}$
O=CH <sub>2</sub>	115.8	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	116	122
O=CF <sub>2</sub>	108	H <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub>	110	125
O=CCl <sub>2</sub>	111.3	H <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	114	123

**Tabla 5.4** Ángulos de enlace. En todos los casos X es halógeno o hidrógeno.

La capa de valencia de los elementos que forman el segundo periodo está completa con cuatro pares de electrones. Por tanto, para las moléculas de fórmula general AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>S y AX<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, donde A y X pertenecen a este periodo, los ángulos  $\widehat{XAX}$  están cerca del valor ideal para un tetraedro (109.5°).

Sin embargo, los elementos que constituyen el tercer periodo pueden tener en su capa de valencia hasta seis pares de electrones, encontrándose, sin embargo, muchas moléculas con sólo cuatro. Cuando esto suceda, diremos que su capa está incompleta, y así debe entenderse esta regla y la que sigue.

Si uno de estos átomos forma parte de una molécula en la cual se tienen seis ligantes, los ángulos  $\widehat{XAX}$  serán de 90° ( $p = 6$ , geometría octaédrica). Pero en el caso de que se tengan menos ligantes, como se cuenta con el mismo espacio sobre la superficie del átomo para acomodar seis pares, estos ligantes pueden guardar una geometría similar, dejando vacíos uno o más vértices del octaedro. Ello se interpreta como si la repulsión entre pares de electrones compartidos fuera menor, o la repulsión entre un par solitario y uno compartido fuera mayor, que es el caso de los elementos del segundo periodo.

Con esta regla podemos entender las secuencias de la tabla 5.5.

MOLECULA	ANGULO HXH	MOLECULA	ANGULO HXH
NH <sub>3</sub>	107.3	H <sub>2</sub> O	104.5
PH <sub>3</sub>	93.3	H <sub>2</sub> S	92.2
AsH <sub>3</sub>	91.8	H <sub>2</sub> Se	91.0
SbH <sub>3</sub>	91.3	H <sub>2</sub> Te	89.5

**Tabla 5.5** Algunos ángulos de enlace donde cambia el átomo central, conservándose su familia química.

**PROBLEMA 5.14** Una explicación alternativa para la regla anterior consiste en considerar únicamente los cambios en la diferencia de electronegatividad entre el átomo central

y el ligante según se va del segundo al tercer periodo (que es en realidad donde hay una mayor variación en el ángulo de enlace). ¿De qué manera afecta este cambio a la magnitud de la repulsión entre los pares compartidos y entre estos y el par solitario?

**PROBLEMA 5.15** Coloque los siguientes grupos de moléculas en orden creciente según el ángulo  $\widehat{XAX}$ :

- $\text{OH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{SH}(\text{CH}_3)$ .
- $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ .
- $\text{NF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ .

*Respuesta* Para los incisos *a*) y *b*) la secuencia es la esperada según la regla cuarta, pero en el caso de *c*), ésta no se cumple (véase regla quinta).

#### REGLA QUINTA

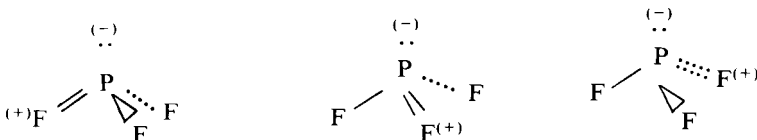
**Cuando un átomo con una capa de valencia completa y uno o más pares de electrones solitarios se une a otro átomo que tiene su capa de valencia incompleta, se presenta la tendencia de los pares de electrones solitarios a transferirse parcialmente de la capa llena a la incompleta.**

El origen de esta regla se encuentra en la anterior, es decir, en que la repulsión entre pares de electrones en una capa llena es mayor que en una capa incompleta, dando como resultado la transferencia mencionada.

Con el empleo de esta regla podemos explicar la anomalía en las siguientes parejas de ángulos de enlace:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3: 107.3^\circ \\ \text{NF}_3: 102.1^\circ \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{PH}_3: 93.3^\circ \\ \text{PF}_3: 97.8^\circ \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{AsH}_3: 91.8^\circ \\ \text{AsF}_3: 96^\circ \end{array} \right\}$$

De acuerdo con la segunda regla, se esperaría que el ángulo en  $\text{PF}_3$  fuera menor que el de  $\text{PH}_3$ , ya que al ser más electronegativo el F, los pares de electrones estarían más cerca de él, con lo que la repulsión disminuiría. Este mismo razonamiento es aplicable para el caso de los derivados del arsénico. Sin embargo, considerando la presente regla, el fósforo tiene una capa de valencia incompleta y el flúor posee pares de electrones solitarios, los que se transferirían parcialmente al primero, dando lugar a las estructuras resonantes siguientes:



La contribución de éstas hace que la repulsión entre el doble enlace y los enlaces sencillos sea la responsable del incremento en el valor del ángulo  $\widehat{FPF}$ .



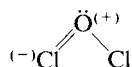
Otro ejemplo de la aplicación de esta regla se encuentra en la serie  $\text{OF}_2$ ,  $\text{OCl}_2$  y  $\text{OH}_2$ . Aquí ordenaríamos los ángulos  $\widehat{\text{XOX}}$  siguiendo la segunda regla como



Sin embargo, experimentalmente la secuencia correcta es



La explicación de la misma está en la estructura resonante:



la cual es imposible cuando  $\text{X} = \text{H}$  o  $\text{F}$  (ya que éstos tienen capas de valencia completas, por pertenecer al primero y segundo periodos).

**Ejemplo 5.7** ¿Cuál estima que sea la geometría del ion  $\text{O}(\text{HgCl})_3^+$ ?

*Solución* Se esperaría, en principio, que la forma de la molécula fuera la de una pirámide triangular (véase  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la Tabla 5.3), pues

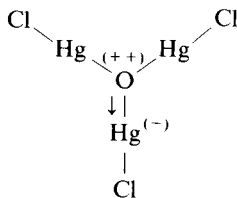
$$P = 1/2(V_a + V_x) = 1/2(5 + 3) = 4$$

y

$$PC = 3$$

$$E = 1$$

El ángulo  $\widehat{\text{HgOHg}}$  sería menor al tetraédrico ( $109.5^\circ$ ) debido a la repulsión  $E - PC$ . No obstante, como el  $\text{Hg}$  tiene su capa de valencia incompleta y el oxígeno un par de electrones solitarios, pueden ser transferidos, obteniéndose la siguiente (de las tres posibles) estructura resonante:



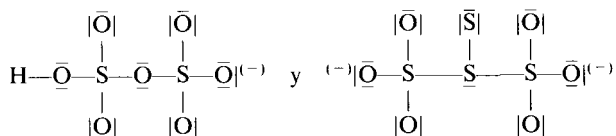
Como ya no se tiene un par solitario sobre el oxígeno, esta estructura contribuiría hacia una geometría triangular, por lo que esperaríamos un ángulo  $\text{HgOHg}$  más abierto que el supuesto inicialmente.

**Ejemplo 5.8** Entre los siguientes pares de moléculas elija aquellas que tengan el ángulo de enlace  $\widehat{\text{X—A—X}}$  mayor:

- $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ : ( $\text{S—O—S}$ ) y  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ : ( $\text{S—S—S}$ ).
- $\text{P}_4\text{O}_{10}$ : ( $\text{P—O—P}$ ) y  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ : ( $\text{P—S—P}$ ).
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ : ( $\text{C—O—C}$ ) y  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ : ( $\text{C—O—C}$ ).

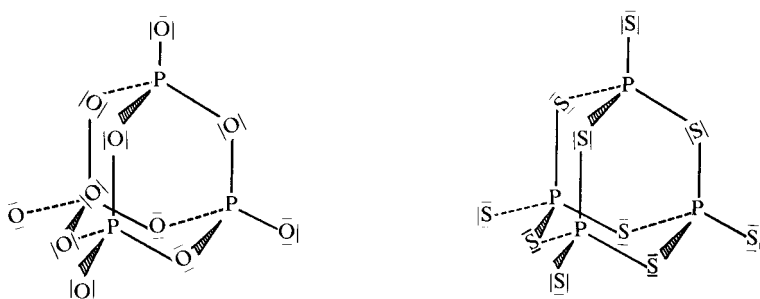
Solución

a) Las estructuras de Lewis para estos iones son

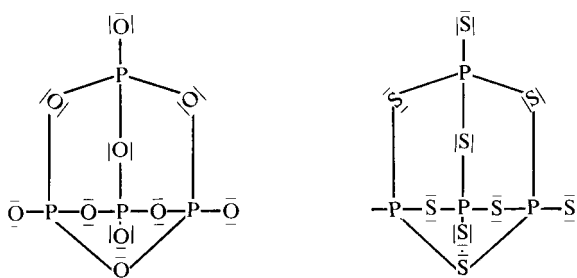


En ambos casos, el átomo central (O y S, respectivamente) tiene por lo menos un par solitario que puede transferir al S (átomo con capa incompleta). Sin embargo, en el segundo caso el átomo central (S) también tiene su capa incompleta, lo que origina que la tendencia de este átomo a transferir el par solitario sea menor, dando como resultado que este efecto tenga poca importancia. Esto ocurre, generalmente, en moléculas en las que tanto el átomo central como los ligantes tienen capas incompletas. En vista de esto, esperamos que el ángulo para el primer ion sea mayor de 109.5°, y para el segundo, de este orden de magnitud o menor (regla cuarta). Los valores experimentales son de 114° y 103°, respectivamente.

b) Las estructuras de estas moléculas son

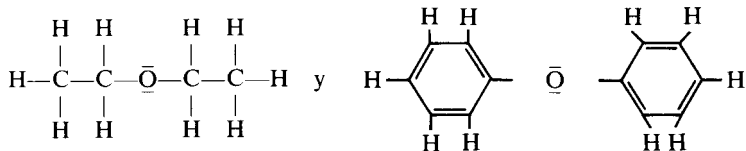


Las cuales se acostumbra representar en dos dimensiones de la siguiente manera:

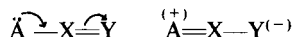


El análisis es similar al del caso anterior, por lo cual daremos únicamente los valores experimentales de los ángulos, que son 123.5 y 109.5, respectivamente.

c) Las estructuras de Lewis para estas moléculas son:

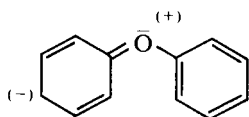


En este caso, aparentemente no hay ningún átomo con capa de valencia semicompleta, ya que ambos ligantes son carbonos. Sin embargo, en la segunda molécula este átomo está insaturado; es decir, tiene un enlace múltiple con otro átomo, lo que origina que pueda presentarse la siguiente estructura resonante:



lo cual da lugar a una variación en el ángulo de enlace, pues tenemos una doble ligadura sobre A.

De las moléculas que estamos analizando, únicamente en la segunda se puede presentar esta situación, dando lugar a una estructura como la siguiente:



Los ángulos encontrados son  $110^\circ$  y  $124^\circ$ , respectivamente. El que el último sea mayor que  $120^\circ$  ya no resulta tan explicable.

**PROBLEMA 5.16** ¿Qué valor aproximado del ángulo de enlace indicado esperaría usted para las moléculas siguientes?:

- $\text{HNO}_2$  (ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{N}$ ).
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ángulo  $\text{H}-\text{O}-\text{B}$ ).
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (ángulo  $\text{H}-\text{N}-\text{C}$ ).

**Respuesta** En todos los casos mayores de  $109.5^\circ$  y menores de  $120^\circ$ . Es importante hacer notar que el ácido nitroso se puede aislar en forma cis y trans.

**PROBLEMA 5.17** Justifique los valores de los ángulos de enlace siguientes:

- $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  ( $\text{Si}-\text{N}-\text{Si} = 120^\circ$ )
- $\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5$  ( $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru} = 180^\circ$ )
- $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{O}$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 137^\circ$ )
- $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\text{S}-\text{O}-\text{S} = 124^\circ$ )
- $\text{P}_4\text{S}_3$  ( $\text{S}-\text{S}-\text{S} = 102^\circ$ )

#### REGLA SEXTA

En una capa de valencia que contenga cinco pares de electrones (donde no todos son equivalentes), aquellos pares que tengan mayor número de vecinos cercanos estarán a una distancia mayor que los otros.

En una bipirámide triangular, los pares de electrones que se encuentran en posición axial interactúan (a  $90^\circ$ ) con tres pares de electrones vecinos, mientras que los ecuatoriales lo hacen únicamente con dos. De aquí que las distancias de enlace para los ligantes en estas diferentes posiciones sean también diferentes.

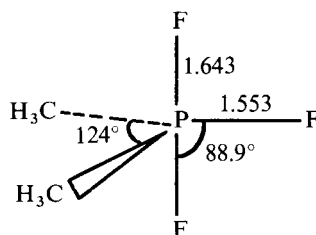
La tabla 5.6 es una muestra de ello.

MOLECULA	AXIAL	ECUATORIAL
PF <sub>5</sub>	1.657	1.534
SbCl <sub>5</sub>	2.43	2.31
SF <sub>4</sub>	1.646	1.545
ClF <sub>3</sub>	1.698	1.598

**Tabla 5.6** Longitudes de enlace para moléculas con cinco pares de electrones en el átomo central.

**PROBLEMA 5.18** Establezca una comparación para las longitudes y ángulos de enlace entre el PF<sub>5</sub> y el PF<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (en esta molécula el grupo metilo está en posición ecuatorial).

**PROBLEMA 5.19** Justifique los valores de los ángulos y longitudes de enlace para la molécula.



De manera general, podemos ver que detrás de estas seis reglas se encuentra básicamente la secuencia de repulsión explicada en la primera: la existencia de capas incompletas y el valor de la electronegatividad del ligante.

Con respecto a las moléculas que no cumplen las predicciones de este modelo debemos hacer una aclaración. Como la teoría RPECV asume que la geometría de una molécula está determinada básicamente por las interacciones entre pares de electrones, se considera implícitamente que las interacciones entre los ligandos no desempeñan un papel importante. Ello no necesariamente es cierto, dando lugar a estimaciones equivocadas (esto es muy claro cuando se consideran siete pares de electrones sobre el átomo central, como en el XeF<sub>6</sub>).

También hay compuestos halogenados de carbono cuya geometría no se puede explicar con este modelo (Gillespie comenta al respecto que no existe otra teoría cualitativa, como lo es ésta, para explicar este comportamiento).

Finalmente, otro grupo de moléculas que aparece como excepción lo constituye el de los derivados halogenados de los metales alcalinotérreos, para

los que se esperaría una geometría lineal (como es el caso del  $\text{BeCl}_2$ ), siendo que en realidad forman moléculas angulares ( $\text{BaF}_2$ ).

**PROBLEMA 5.20** ¿Por qué los siguientes ángulos de enlace constituyen una excepción al modelo de RPECV?

Molécula	Angulo X—C—X
$\text{CHF}_3$	$108.8^\circ$
$\text{CHCl}_3$	$110.4^\circ$
$\text{CHI}_3$	$113^\circ$

*Sugerencia* Considere las repulsiones (C—H frente a C—X) y (C—X frente a C—X) tomando en cuenta la naturaleza del halógeno.

## 5.2.2 Geometría molecular y momento dipolar

En la sección anterior se describió la geometría de las moléculas como si hubieran sido analizadas visualmente. Desgraciadamente, no es posible medir directamente las dimensiones moleculares. Sin embargo, muchas propiedades de las sustancias dependen de la estructura de sus moléculas, así que ésta puede determinarse indirectamente.

No existe una técnica única para deducir con certeza la geometría molecular. El químico debe combinar los resultados de varios experimentos para llegar a conclusiones acertadas.

Aquí describiremos una de las herramientas empleadas para estos fines: la medición del momento dipolar y su relación con la geometría molecular. Este tema empezó a tratarse en la sección 4.4.1. Ahora tenemos mayor información sobre la forma de las moléculas, después de presentar el modelo RPECV, y podemos profundizar un poco más en él.

Con una buena aproximación, el momento dipolar en una molécula puede obtenerse sumando vectorialmente el correspondiente a cada enlace. En la tabla 5.7 presentamos algunos de estos datos, en debyes (D).

C—H 0.4	N—H 1.31	C—NO <sub>2</sub> 2.7
C—F 1.19	N—F 0.17	C—CCl <sub>3</sub> 1.17
C—Cl 1.47		C—CN 3.07
C—Br 1.42	O—H 1.51	
C—I 1.25	O—C 0.74	

**Tabla 5.7** Valores selectos de momentos dipolares de enlace y grupo.

**PROBLEMA 5.21** ¿Puede explicar la extraña tendencia del momento dipolar del enlace carbono-halógeno mostrada en la tabla 5.7?

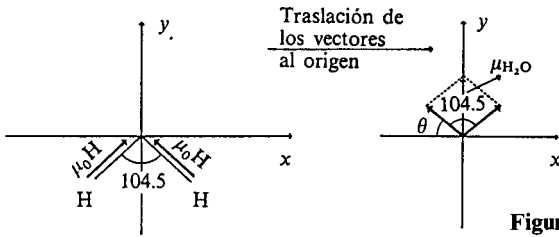
A continuación ilustramos cómo puede predecirse el momento dipolar a partir del conocimiento de la estructura molecular.

**Ejemplo 5.9** Utilizando los datos de la tabla 5.7, estime el  $\mu$  del agua y el clorometano.

*Solución*

a)  $\text{H}_2\text{O}$ .

El ángulo HOH es de  $104.5^\circ$ .



**Figura 5.17** Momento dipolar del agua.

El proceso a seguir se ejemplifica en la figura. El vector resultante puede obtenerse sumando las componentes de los dos vectores  $\mu_{\text{OH}}$ . Es claro que las componentes en  $x$  se cancelan, pero aquéllas en  $y$  no. Dado que  $\theta$  en la figura es  $37.75^\circ$ , tenemos para las componentes en  $y$ :

$$\mu_{\text{OH}}(y) = \mu_{\text{OH}} \text{ sen } 37.75^\circ = 1.51 \text{ D} (0.612)$$

$$\mu_{\text{OH}}(y) = 0.924 \text{ D}$$

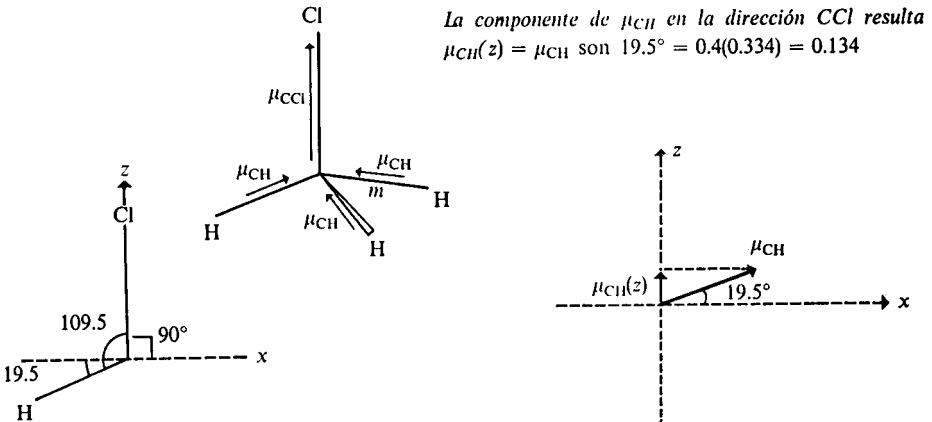
Finalmente, sumando ambas componentes:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0.924 + 0.924 = 1.848 \text{ D}$$

Este es, precisamente, el resultado experimental.

b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Supondremos todos los ángulos de enlace de  $109.5^\circ$ . En este caso el problema es tridimensional, aunque puede reducirse al notar que existen cancelaciones excepto en la dirección del enlace C—Cl.



La componente de  $\mu_{\text{CH}}$  en la dirección CCl resulta  $\mu_{\text{CH}}(z) = \mu_{\text{CH}} \text{ sen } 19.5^\circ = 0.4(0.334) = 0.134$

Sumando finalmente las tres componentes de cada  $\mu_{\text{CH}}$  con la del  $\mu_{\text{CCl}}$ , obtenemos

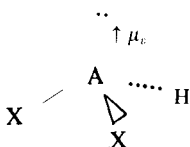
$$\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 3\mu_{\text{CH}}(z) + \mu_{\text{CCl}} = 3(0.134) + 1.47 = 1.872 \text{ D}$$

El momento dipolar experimental es de 1.87 D.

Es importante aclarar, para que no existan malas interpretaciones, que los excelentes resultados obtenidos en el ejemplo no constituyen una regla general. Los valores de la tabla 5.7 para los momentos dipolares de enlaces han sido obtenidos partiendo de los valores experimentales de moléculas sencillas, como los del ejemplo.

En general, el método de la adición vectorial sólo da una buena aproximación al momento dipolar de las moléculas, pues no se toman en cuenta otras contribuciones de importancia.

Entre ellas, podemos citar el efecto de la configuración<sup>6</sup> y la aportación de los pares solitarios al momento total, la que apunta en la dirección del par, como se muestra en la figura 5.18.



**Figura 5.18** Los pares solitarios también contribuyen al momento dipolar, pero su magnitud depende de diversos factores.

**PROBLEMA 5.22** Calcule el  $\mu$  de las moléculas e iones siguientes:

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| a) $\text{CH}_3^+$          | e) $\text{CH}_4$              |
| b) $\text{NH}_3$            | f) $\text{CCl}_4$             |
| c) $\text{CHCl}_2$          | g) $\text{CH}_3\text{NO}_2$   |
| d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | h) $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ |

Debe ser claro que la simetría de la molécula desempeña un papel importante para simplificar el proceso de adición vectorial. Un poco de práctica basta para asegurar si alguna molécula tiene un momento dipolar nulo o no.

**PROBLEMA 5.23** Indique, caso por caso, si las moléculas de los enunciados de los problemas 5.6 y 5.7 tienen un  $\mu$  diferente de cero.

*Respuesta* Algunas de ellas son  $\text{HOCl}$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ .

En ocasiones, la medición del momento dipolar da la pauta para decidir sobre una o más posibilidades estructurales. Tal es el caso del ejemplo siguiente.

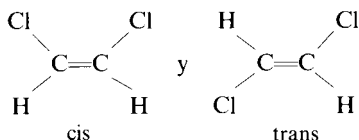
**Ejemplo 5.10** A partir de los  $\mu$  de las siguientes moléculas, prediga su geometría:

- |                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| a) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ | $\mu = 1.91 \text{ D}$ |
| b) $\text{PF}_3\text{Cl}_2$          | $\mu = 0.68 \text{ D}$ |
| c) $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$      | $\mu = 0 \text{ D}$    |

<sup>6</sup> Deslocalización electrónica, en general.

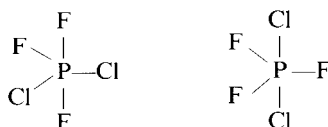
*Solución*

- a) Para el  $C_2H_2Cl_2$  tenemos dos posibles estructuras (isómeros):



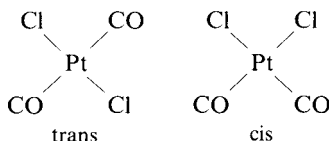
La molécula es plana y en principio los ángulos  $\widehat{C-C-Cl}$  y  $\widehat{Cl-C-H}$  son de  $120^\circ$ . Por tanto, los momentos dipolares de enlace resultantes se anulan para el isómero trans y no para el cis, por lo que la estructura correcta debe ser esta última.

- b) Para esta molécula también tenemos dos posibles estructuras:



La primera de ellas da lugar a un  $\mu$  neto por la misma situación que en el inciso a).

- c) Sin un conocimiento previo de la química de coordinación (revise, no obstante, el ejemplo 4.10) podría pensarse que la estructura más adecuada para esta molécula es la tetraédrica con el Pt en el centro. Sin embargo, si así fuera, tendríamos un  $\mu \neq 0$ . La siguiente opción sería un cuadrado, presentándose aquí dos posibilidades:



de las cuales únicamente la primera tendría  $\mu = 0$ . En esta molécula no se puede aplicar la teoría RPECV, pues sólo sirve en el caso de átomos centrales con configuraciones  $d^0$ ,  $d^5$  y  $d^{10}$ . El platino en esta molécula tiene una configuración  $d^8$ .

PROBLEMA 5.24 ¿Cuál sería la geometría de las siguientes moléculas?:

- a)  $PF_2Cl_3$   $\mu = 0$   
 b)  $SF_4$   $\mu = 0.63 \text{ D}$   
 c)  $C_2H_2ClH$   $\mu = 1.27 \text{ D}$   
 d)  $Fe(Cl)_2(H_2O)_2(NH_3)_2$   $\mu = 0 \text{ D}$

### 5.2.3 Modelo del doble cuarteto de Linnett

Cuarenta y tres años después de que Langmuir propuso la regla del octeto, J. W. Linnett propuso, en 1961, una seria extensión a este modelo del enlace químico. El resultado es una teoría más general que, además de abarcar todos



los casos donde la de Lewis-Langmuir es acertada, explica la presencia de especies paramagnéticas y considera importantes estructuras resonantes en moléculas con enlaces múltiples.

Linnett considera que la distribución de los electrones en un átomo está básicamente determinada por dos factores, que denomina correlación del espín y correlación de carga.

La correlación del espín, o *interacción de intercambio*, como se conoce actualmente, tiende a alejar lo más posible a los electrones del mismo espín, mientras que para, generalmente, a los de espines opuestos<sup>7</sup>.

La correlación de carga, o simplemente *correlación*, es resultado de la ley de Coulomb y se refiere a la repulsión que existe entre todos los electrones por poseer una carga eléctrica de igual signo.

Para electrones con el mismo espín, tanto la interacción de intercambio como la correlación de carga tienden a separarlos. Sin embargo, para los de espines opuestos, una tiende a unirlos (el apareamiento de espines) y otra a alejarlos (la correlación). Ambos efectos se cancelan aproximadamente, aunque alguno de ellos puede predominar.

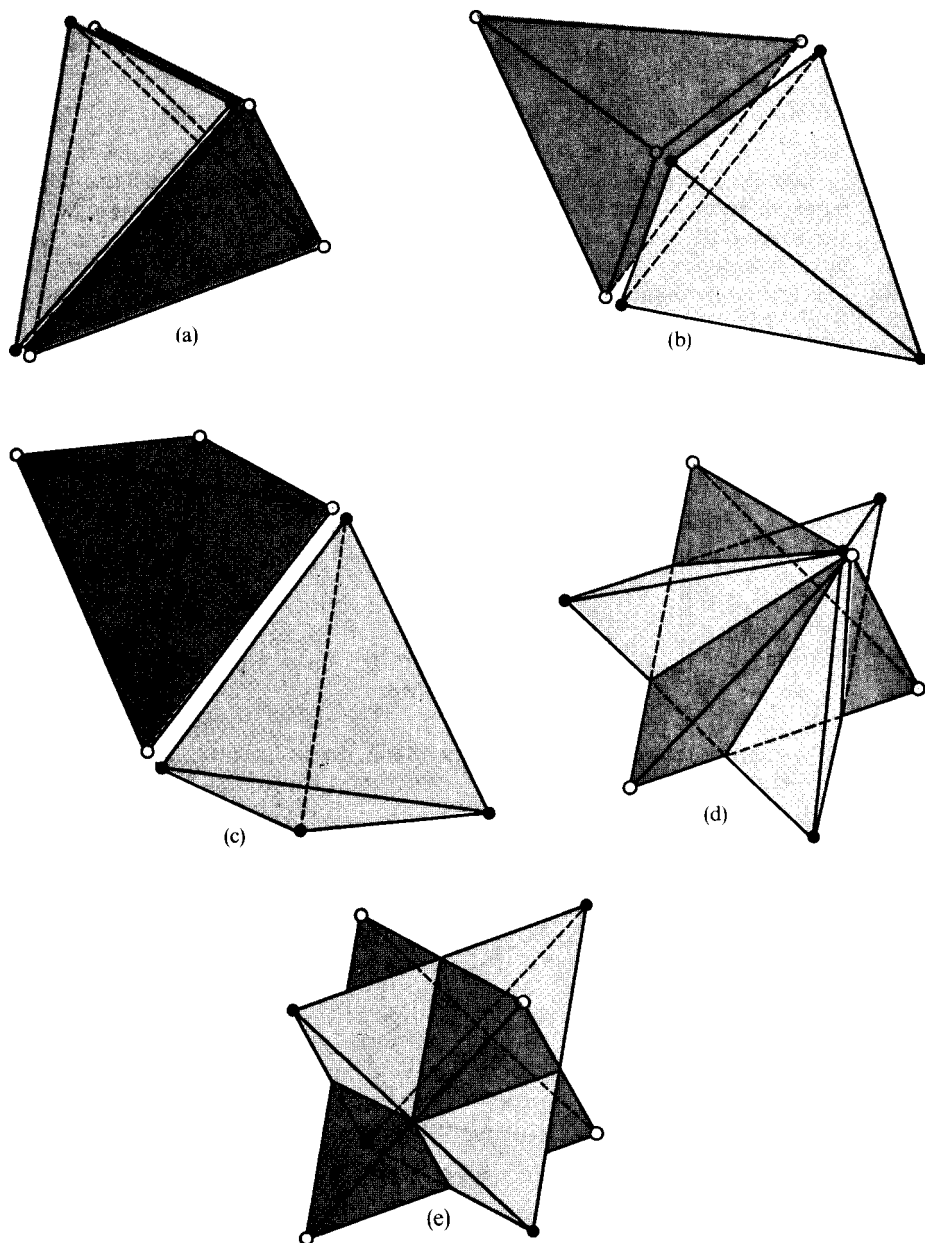
**Basándose en las consideraciones previas, Linnett sugiere que un octeto de valencia debe considerarse como dos cuartetos, cada uno con electrones del mismo espín. En todo cuarteto, por estar constituido por iguales espines, la menor repulsión se alcanza colocando a los electrones en un tetraedro.**

La posición relativa de los dos cuartetos que constituyen un octeto depende de cuál sea la interacción dominante. Si la tendencia al apareamiento es grande, se presentará la situación de la figura 5.19(a). Por el contrario, si la repulsión coulombiana domina, los electrones de ambos cuartetos tenderán a alejarse, formando un arreglo cúbico como el del inciso *e*) de la misma figura. Los incisos restantes representan situaciones intermedias, donde existe cierto número de apareamientos, permaneciendo los electrones restantes lo más alejados posible entre sí.

Cuando todos los átomos de una molécula adquieren la configuración electrónica de apareamiento, el modelo de Linnett coincide con la regla del octeto de Lewis-Langmuir.

Aunque no necesitamos considerar aquí esos casos, los revisaremos brevemente en unos ejemplos.

<sup>7</sup> En moléculas, la interacción de intercambio tiende generalmente a aparear los electrones de un enlace. Sin embargo, en sistemas atómicos dicha interacción actúa en el sentido opuesto, pues muchas veces es conveniente energéticamente contar con un mayor número de electrones de cierto espín. Algo similar sucede en multitud de compuestos de metales transicionales y en sólidos magnéticos. Estos ejemplos muestran cómo no es general, ni mucho menos, la regla de aparear electrones de espines opuestos. Muchas veces resulta preferible tener dos electrones del mismo espín que aportar la energía necesaria para aparearlos, venciendo la repulsión.



**Figura 5.19** Posibles arreglos entre dos cuartetos. (a) Total pareamiento. (b) Tres pareamientos. (c) Dos pareamientos. (d) Un pareamiento. (e) Repulsión total. Note que los ocho electrones están a la misma distancia del núcleo salvo en las figuras (b) y (c), donde los pares están más cerca. Como en estas dos estructuras los electrones no son equivalentes, no se considerarán en lo que sigue.

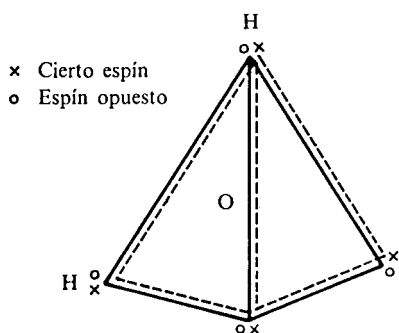
**Ejemplo 5.11** ¿Cuál sería la representación de Linnett para las moléculas siguientes?:

- a)  $\text{H}_2\text{O}$                       c)  $\text{C}_2\text{H}_4$   
 b)  $\text{HF}$                          d)  $\text{N}_2$

*Solución*

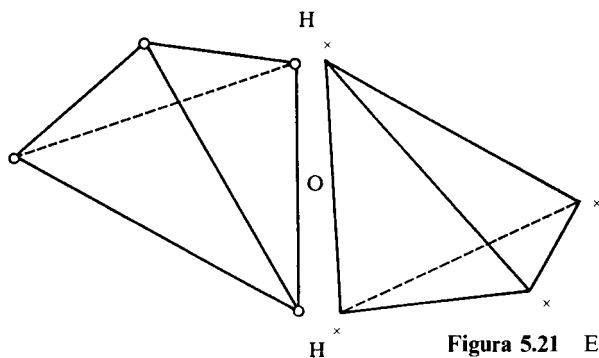
- a)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los electrones involucrados en los enlaces O—H deben considerarse como pares de espines opuestos. Ya se mencionó, en la última nota al pie, que los electrones de enlace tienden a presentarse pareados. Debido a lo anterior, los tetraedros correspondientes a los dos cuartetos del oxígeno tienen, al menos, una arista en común. Los electrones restantes podrían estar también pareados (Fig. 5.20), con lo que tendríamos el caso de la figura 5.19(a).



**Figura 5.20** Agua, estructura de cuartetos coincidentes.

Si se presentara el caso de la figura 5.19(c), donde los electrones no enlazantes están desapareados, tendríamos la estructura electrónica de la figura 5.21.



**Figura 5.21** Estructura de  $\text{H}_2\text{O}$  con cuartetos no coincidentes.

Descartaríamos esta posibilidad, pues, como señalamos, el núcleo no se encuentra en el centro de ambos cuartetos, sino desplazado hacia la arista, lo que hace no equivalentes a los ocho electrones de valencia. Además, en este caso se prediría que la molécula de agua es lineal, lo que no es cierto, en absoluto.

Siguiendo la notación de Linnett, la estructura correcta del agua podría escribirse así:



o bien,

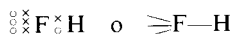


pues representaba por una raya a un par de electrones de espín opuesto ( $\times \circ$  es lo mismo que  $-$ ), ya fuera de enlace o solitario.

b) HF.

Al existir en este caso un único enlace sencillo, las alternativas para el octeto del flúor son las de los incisos (a) y (d) de la figura 5.19.

Linnett prefirió esta última, la cual representó como



Aquí se indica que ambos cuartetos tienen una base del lado izquierdo del núcleo y un vértice del lado derecho.

c)  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Este caso es similar al del agua, pues los enlaces C—H con electrones apareados fuerzan a que los cuartetos de diferentes espines coincidan (Fig. 5.22).

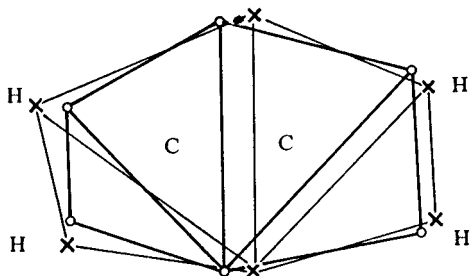
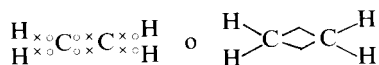


Figura 5.22 Estructura electrónica de los cuartetos coincidentes para el etileno.

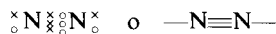
Linnett usaría cualquiera de las representaciones siguientes:



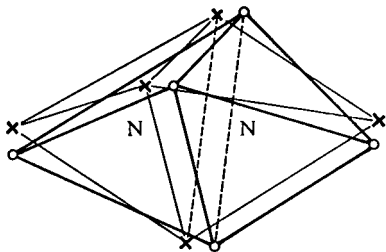
En la estructura de la derecha, Linnett introdujo la consideración de que un doble enlace poseía una cierta estructura angular, y en ello fundamentó parte de su análisis sobre la estabilidad de este tipo de compuestos.

d)  $N_2$ .

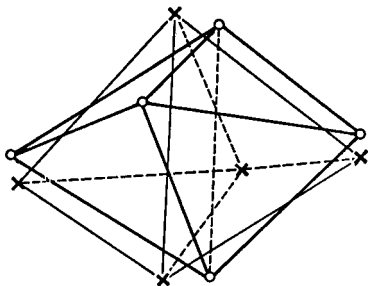
La única forma de completar los dos cuartetos para ambos nitrógenos es postular un triple enlace:



Se observa que cada cuarteto tiene su base en la zona del enlace. Existe la posibilidad de aparear a los electrones del triple enlace:



o de colocar los dos triángulos centrales no eclipsados:



**PROBLEMA 5.25** Diagrame las estructuras de Linnett para las moléculas a)  $F_2$ ; b)  $NH_3$ ; c)  $C_2H_2$ .

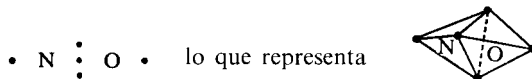
Hasta ahora, salvo la complicación geométrica introducida, el modelo de Linnett llega a los mismos resultados que los obtenidos por el octeto de valencia. Sin embargo, Linnett demuestra que, en otros casos, su modelo es el único satisfactorio para predecir ciertas propiedades, pues insiste en que la idea de aparear sistemáticamente a los electrones no siempre resulta conveniente.

En el óxido de nitrógeno,  $NO$ , encontramos una primera muestra de la mayor aplicabilidad del modelo de Linnett.

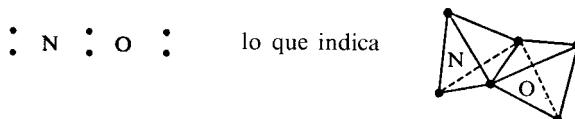
**Ejemplo 5.12** Analice la estructura del  $NO$  desde el modelo del doble cuarteto y evalúela, según el comportamiento real de la molécula.

**Solución** Dado que el nitrógeno contribuye con cinco y el oxígeno con seis, el número total de electrones de valencia es en este caso de 11.

Supongamos que existen cinco electrones de un espín y seis del espín opuesto. Los cinco electrones del espín minoritario deben repartirse entre los dos átomos de tal forma que cada uno tenga un cuarteto completo. La única posibilidad es:



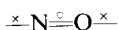
Por otra parte, para repartir los seis electrones de espín mayoritario, la alternativa también es única:



Representando como bolitas vacías a los primeros electrones y como cruces a los segundos, tenemos la siguiente estructura de doble cuarteto:



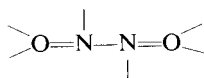
Finalmente, empleando una línea para cada par de espines adyacentes, obtenemos



de donde es claro que no todos los electrones están apareados.

Esta estructura sugiere un enlace con cinco electrones, lo cual parece correcto, pues la longitud de enlace (1.15 Å) y energía de enlace (677 kJ/mol) del NO resultan tener valores intermedios entre aquéllos de los dobles y triples enlaces<sup>8</sup>.

Se sabe, además, que el NO no tiende a dimerizarse. La estructura de Linnett para el dímero sería:



donde tendríamos un total de 10 electrones enlazantes, así que no habría una ganancia neta de electrones de enlace en el proceso de dimerización. Más aún, la estructura del dímero indica que los cuartetos de espines opuestos coinciden, mientras que en el monómero tenemos electrones no apareados.

Según Linnett, ello implica una reducción en la repulsión electrón-electrón en el monómero, y de allí su estabilidad frente a la dimerización.

Este es, de hecho, un ejemplo donde el apareamiento electrónico es contraproducente energéticamente.

**PROBLEMA 5.26** Obtenga la estructura de la molécula hipotética FO. ¿Cuál sería la carga formal sobre el átomo de flúor?

*Respuesta* CF = ±1/2.

<sup>8</sup> Para el N<sub>2</sub>, d<sub>N-N</sub> = 1.1 Å y D<sub>NN</sub> = 941 kJ/mol, y en el O<sub>2</sub>, d<sub>O-O</sub> = 1.21 Å y D<sub>OO</sub> = 493 kJ/mol.

Como se indicó al inicio de la sección 5.2, la teoría de Linnett logra explicar por qué algunas sustancias son paramagnéticas aún teniendo un número par de electrones en la molécula. Tal es el caso de la molécula de oxígeno, ya que en presencia de un campo magnético se comporta como lo indica el inciso (c) de la figura 5.13.

**Ejemplo 5.13** ¿Cómo explica la teoría de Linnett el paramagnetismo en O<sub>2</sub>?

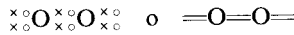
*Solución* Cada átomo de oxígeno cuenta con seis electrones de valencia, lo cual hace un total de 12 para la molécula.

a) Estructura diamagnética.

Aquí se tendrían seis electrones de cada espín. Cada grupo de seis tendría la distribución siguiente:



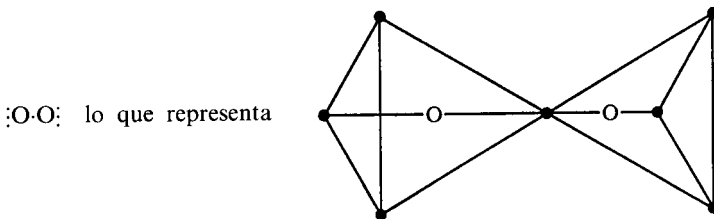
como en el caso del NO. Representando a los electrones de ambos espines, tendríamos:



lo que implica el apareamiento total.

b) Estructura paramagnética.

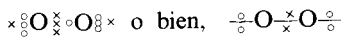
Invirtiendo el espín de un electrón alcanzamos una estructura con siete y cinco electrones de cada espín. Siete electrones pueden repartirse entre dos átomos logrando cuartetos completos sólo así:



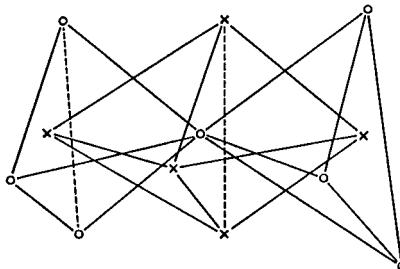
De igual forma, para cinco electrones, ya se vio en el NO que el arreglo debe ser:



Representando en conjunto ambos arreglos de espines tendríamos:



La estructura espacial sería la siguiente:



Puede observarse que en ambas estructuras se tiene un doble enlace. Sin embargo, Linnett atribuye la mayor estabilidad a la última, en vista de la mayor separación media de los electrones.

Actualmente se sabe que la molécula de  $O_2$  existe como diamagnética en un estado excitado, 94.5 kJ/mol por arriba del estado basal, que es paramagnético, con dos espines no apareados.

**PROBLEMA 5.27** Diagrame en el espacio la estructura de cuartetos del  $O_2$  diamagnético.

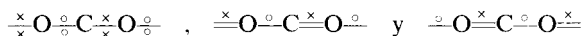
**PROBLEMA 5.28** ¿Puede existir la molécula de  $N_2$  paramagnética, con seis electrones de un espín, cuatro del otro y el mismo triple enlace que en el caso diamagnético?

*Respuesta* En  $\times N \times \times N \times$  un cuarteto no forma un tetraedro.

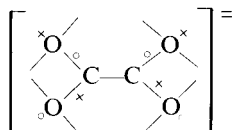
El modelo de resonancia de Linus Pauling (Sec. 4.5.2) se vio enriquecido con el empleo de nuevas estructuras resonantes, aquellas de Linnett que no corresponden a las obtenidas por la regla del octeto. Por ejemplo, para el  $CO_2$  tendríamos no sólo



como estructuras válidas, sino también a



**PROBLEMA 5.29** ¿Cree que la siguiente estructura resonante del ion oxalato  $C_2O_4^{2-}$  contribuiría sustancialmente al híbrido de resonancia?



¿Dónde estarían formalmente situadas las dos cargas negativas?

*Respuesta* Cada oxígeno tiene una carga formal de  $-1/2$ .

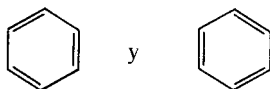
**PROBLEMA 5.30** ¿Son factibles las siguientes cuatro estructuras resonantes para el  $N_2O$ ?



*Respuesta* Sí. Linnett indicó que c) era la que más contribuye al híbrido de resonancia.

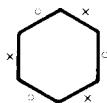
**Ejemplo 5.14** Muestre una estructura de Linnett para el benceno.

*Solución* Existe una estructura particularmente notable por tratarse de una intermedia entre las dos de Kekulé,

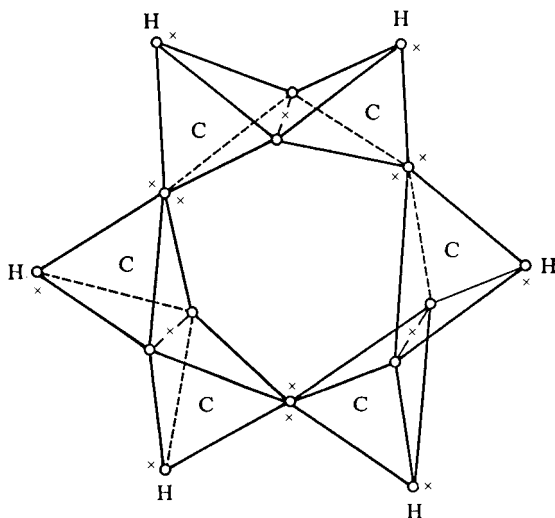




que es:



Escribiendo todos los átomos y electrones, tenemos la siguiente representación espacial, donde sólo se han trazado los tetraedros de los electrones de uno de los espines:



En esta estructura la carga formal de todos los átomos es cero y los enlaces C—C están formados por tres electrones, lo que es consistente con la distancia experimental de  $1.39 \text{ \AA}$  entre los átomos de carbono, que contrasta con el  $1.54 \text{ \AA}$  de un enlace sencillo (diamante) y el  $1.35 \text{ \AA}$  de uno doble (etileno).

**PROBLEMA 5.31** ¿Existe una estructura similar a la del ejemplo anterior, pero para el naftaleno,  $C_8H_{10}$ ?

### 5.3 RESUMEN

Los complejos espectros atómicos y el desdoblamiento de líneas en presencia de un campo magnético, así como otras evidencias, condujeron a Pauli a plantear su principio de exclusión. Bastaban cuatro número cuánticos para caracterizar a cada uno de los electrones de los átomos.

Dos jóvenes científicos proponen que el cuarto número cuántico de Pauli se debe asignar a un movimiento intrínseco del electrón. En ese momento nace el término *espín electrónico*. Su aparición logra que se comprenda mejor el princi-

pio de construcción de Bohr y las ocupaciones de las subcapas atómicas, así como múltiples propiedades magnéticas de la materia.

En época más actual, la tendencia general a que los electrones se presenten en pares en los enlaces químicos, cada uno de ellos con diferente espín, llevó a la presentación de un modelo simple que permite predecir geometría molecular y polaridad: el modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia. Otro modelo reciente, el de doble cuarteto, considera no sólo la posibilidad de apareamiento, sino también el efecto de repulsión que existe aun entre electrones de espines opuestos.

## PROBLEMAS

- 1 Demuestre que, para el desdoblamiento normal de Zeeman, la ecuación (5-4) puede escribirse en función de longitudes de onda como

$$\Delta\lambda_0 = (93.37 \text{ m}^{-1}/\text{T})B\lambda^2$$

*Sugerencia:* Ya que  $\frac{d(1/\lambda)}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2}$  y que  $\Delta\lambda_0$  es muy pequeña si se la compara con  $\lambda$ ,

$\lambda$ , use la aproximación  $\Delta(1/\lambda) \simeq -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ .

- 2 Para el berilio, la transición  $2p \rightarrow 2s$  produce una línea a  $\lambda = 2349.33 \text{ \AA}$ , la cual se desdobra en un triplete normal con  $\Delta\lambda_0 = 0.05 \text{ \AA}$ . Calcule la magnitud del campo magnético aplicado.
- 3 Calcule la longitud de onda de las tres líneas de desdoblamiento de la línea roja del cadmio ( $\nu = 4.6566 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ) cuando este átomo se sitúa en un campo magnético de 0.8 T.
- 4 Calcule la intensidad de corriente, en amperios, producida por el movimiento orbital del electrón en la primera órbita del ion  $\text{U}^{91+}$ .
- 5 En una sustancia magnética, la magnetización  $M$  se define como el momento magnético total por unidad de volumen. Suponga que en  $1 \text{ m}^3$  de hidrógeno existen 45 moles de átomos de hidrógeno y que todos ellos tienen alineados en la misma dirección sus momentos magnéticos del espín [Ec. (5-26)].
- Calcule la magnetización de esta muestra hipotética de hidrógeno.
  - La magnetización de un material induce un campo magnético,  $B$ , de magnitud

$$B = \mu_0 M$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  es la llamada «permeabilidad del vacío». Calcule el campo magnético inducido por el hidrógeno referido anteriormente.

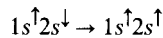
- 6 El hierro es un magneto permanente donde los átomos que lo componen tienen un cierto espín neto como resultado de la existencia de electrones no apareados.

- a) Si la densidad del hierro es  $\rho = 7.88 \text{ g/cm}^3 = 7.88 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  y su peso molecular es de 55.847 g/mol, calcule el número de átomos de hierro en  $1 \text{ m}^3$ .
- b) Cada átomo de hierro tiene cierto número  $N$  de electrones no apareados y cada uno de ellos contribuye al momento magnético en  $9.273 \times 10^{-24} \text{ A/m}^2$  (un magnetón de Bohr). Cuando todos y cada uno de los espines atómicos apuntaran en la misma dirección, el campo magnético inducido por la magnetización del hierro sería, como máximo, de 2.2 T. Calcule el número  $N$  de electrones desapareados por átomo de hierro (número de espines por átomo).

- 7 Cuando el helio se encuentra en la configuración excitada  $1s2s$  y pasa al estado basal  $1s^2$ , pueden emitirse dos diferentes fotones, cada uno asociado a las transiciones:

$$\begin{array}{l} 1s\uparrow 2s\uparrow \rightarrow 1s^2 \quad \bar{\nu} \\ 1s\uparrow 2s\downarrow \rightarrow 1s^2 \quad 166\,271.7 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Calcule, a partir de estos datos, la energía de inversión del espín



- 8 ¿Cuál será la geometría de las moléculas siguientes:

- |                       |                     |                    |
|-----------------------|---------------------|--------------------|
| a) $\text{HgBr}_2$    | e) $\text{SeCl}_2$  | i) $\text{XeO}_3$  |
| b) $\text{BO}_3^{3-}$ | f) $\text{IOF}_3$   | j) $\text{BF}_4^-$ |
| c) $\text{TiCl}_4$    | g) $\text{ClO}_2^-$ |                    |
| d) $\text{BrF}_5$     | h) $\text{WCl}_6$   |                    |

- 9 Hay una regla empírica propuesta por E. L. Muetterties que dice: «En una molécula con geometría de bipirámide triangular, el ligante más electronegativo ocupará la posición axial.» Así, en las siguientes moléculas es F, u otro halógeno, el que está presente en esta posición:  $\text{PF}_4\text{Cl}$ ,  $\text{R}_3\text{PF}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Justifique esta regla en términos del modelo RPECV.

- 10 Los ángulos reportados en el libro de Smith (véase Bibliografía de este capítulo) el enlace  $\text{ONO}$  son

$$\text{NFO}_2: 125^\circ \quad ; \quad \text{NClO}_2: 126^\circ$$

¿Están estos datos de acuerdo con las reglas de RPECV o constituyen una excepción?

- 11 Compare sus estimaciones usando el modelo RPECV con los resultados experimentales siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{SF}_2\text{O}: \quad \widehat{\text{FSF}} = 92.8^\circ \quad \widehat{\text{OSF}} = 106.8^\circ \\ \text{SF}_2\text{O}_2: \quad \widehat{\text{FSF}} = 92.8^\circ \quad \widehat{\text{OSO}} = 129.6^\circ \end{array}$$

- 12 El modelo de RPECV puede extenderse a compuestos con número de coordinación mayores de seis, empleando para ello el mismo criterio que se ha seguido hasta este momento. ¿Cuáles serían las geometrías más estables para las siguientes especies?:

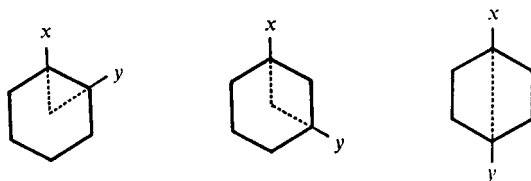
- $\text{AX}_7$
- $\text{AX}_6\text{L}$
- $\text{AX}_8$

- 13 Investigue en los libros de Fergusson y Gillespie (véase la Bibliografía de este capítulo) y dé ejemplos de especies que cumplan con las geometrías del problema anterior.

- 14 Se ha definido el número de repulsión electrostático (NRE) como una medida de la repulsión ejercida por los pares de electrones enlazantes, comparada con la de un par solitario, al que se le da el valor de la unidad. Algunos valores para los NRE se dan a continuación. Verifique si tienen alguna relación con las reglas del modelo de RPECV.

Elemento	NRE	
O	0.94	} Entrelazados a todos los elementos
S	0.94	
Cl	0.72	} Entrelazados a elementos del segundo periodo
F	0.63	
H	0.81	

- 15 Empleando el modelo RPECV, Gillespie ha podido explicar algunos aspectos estructurales de los compuestos deficientes de electrones ( $B_2H_6$ ), así como de los cúmulos metálicos ( $Mo_6Cl_8^{+4}$ ). Investigue en qué consiste dicha explicación.
- 16 Identifique alguna de las especies del problema 8 que presentan momento dipolar.
- 17 La adición vectorial de momentos dipolares grupales se puede realizar exitosamente en los derivados del benceno. Así, para los isómeros orto, meta, para



calcule el valor de  $\mu$  cuando:

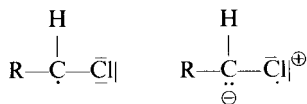
- a)  $X = Y = Cl$        $C-Cl = 1.55 D$   
 b)  $X = Cl, Y = NO_2$        $C-NO_2 = 3.8 D$

- 18 Diagrame la mayor cantidad de estructuras resonantes de Linnett para las siguientes especies:

- a)  $O_3$     b)  $FCN$     c) Radical alilo:  $CH_2=CH-CH_2$

- 19 Para Linnett, la carga formal de un átomo en una molécula se calcula de manera similar a la desarrollada en el capítulo 4, ecuación (4-17), pero se supone además que cada electrón de enlace aporta la mitad de su carga a los átomos enlazantes. De acuerdo con este modelo, calcule la carga formal de las especies del problema anterior.

- 20 Una manera de estabilizar radicales orgánicos es colocar átomos de S o Cl vecinos al C insaturado, explicándose este hecho por la presencia de las siguientes estructuras resonantes en las cuales no se cumple la regla del octeto:



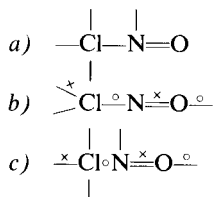
¿De qué forma el modelo del doble cuarteto justifica más apropiadamente esta observación?

- 21 Escriba cuatro estructuras resonantes para el  $NO_2$ .

22 A partir de los siguientes datos de distancia de enlace:

Molécula	$d_{N-Cl}$ (Å)	Molécula	$d_{N-O}$ (Å)
CINO	1.95	CINO	1.15
NHCl <sub>2</sub>	1.76	NO	1.15
NH <sub>2</sub> Cl	1.77	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.15
CINO <sub>2</sub>	1.79		

indique cuál de las siguientes estructuras del CINO contribuye más al híbrido de resonancia:



## BIBLIOGRAFIA

- Ayra, A. P., *Elementary Modern Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1976.
- Dahl, P., «The Valence-shell Electron-pair Repulsion Theory», *Chemistry*, 17 marzo 1973.
- Davies, M., *Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour*, Londres, Pergamon Press, 1965.
- Day, M. C., y Selbin, J., *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand Reinhold, 1969.
- Douglas, B. E., y McDaniel, D. H., *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Ma., Blaisdell, 1965.
- Drago, R., «A Criticism of the Valence-shell Electron-pair Repulsion Model as a Teaching Device», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 245.
- Eberlin, D., y Monroe, M., «A Different Approach to Hibridization and Geometric Structures of Simple Molecules and Ions», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 285.
- Exner, O., *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Stuttgart, Georg Thieme Publishers, 1975.
- Fergusson, J. E., *Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1974.
- Firestone, R. A., «Application of the Linnett Electronic Theory to Organic Chemistry», *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 2621.
- Gillespie, R. J., y Nyholm, R. S., «Inorganic Stereochemistry», *Quarter Rev.*, 1957, XI 4, 339.
- Gillespie, R. F., «The Valence-shell Electron-pair Repulsion (VSEPR) Theory of Directed Valency», *J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 295.
- «The Electron-pair Repulsion Model for Molecular Geometry», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 18.
- «A Defense of the Valence-shell Electron-pair Repulsion (VSEPR) Model», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 367.
- Goudsmith, S. A., «Fifty Years of Spin. It Might as Well be Spin», *Phys. Today*, junio 1976, 40.
- Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Hochstrasser, R. M., *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1964.

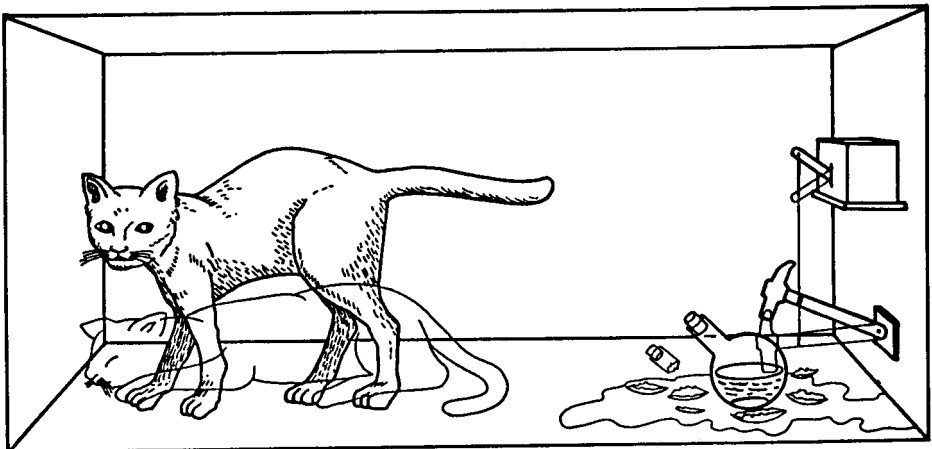
- Huheey, J. E.**, *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
- Karplus, M.**, y **Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1971.
- Levy, J. B.**, «Electron-dot structures for O<sub>2</sub> and NO: Ignored gems from the work of J. W. Linnett», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 404.
- Lewis, G. N.**, *Valence*, Nueva York, Dover, 1966.
- Linnett, J. W.**, «A Modification of the Lewis-Langmuir Octet Rule», *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2643.
- Luder, W. F.**, *The Electron-Repulsion Theory of the Chemical Bond*, Nueva York, Reinhold Pu., 1967.
- Moody, G. J.**, y **Thomas, J. D. R.**, *Momentos dipolares en química inorgánica*, Madrid, Editorial Alhambra, 1974.
- Moore, C. E.**, «Atomic Energy Levels», *Circular of the National Bureau of Standards*, 1952, 467.
- Muetterties, E. L.**, y **Schumn, R. A.**, «Pentaco-ordination», *Quart. Rev.*, 1966, 20, 245.
- Palmer, W. G.**, *A History of the Concept of Valency*, Cambridge, Cambridge University Press, 1965.
- Pauli, W.**, «On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra», *Z. Physik*, 1925, 31, 765. (Traducción inglesa de D. ter Haar, *The Old Quantum Theory*, Oxford, Pergamon Press, 1967.)
- Pilar, F. L.**, *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.
- Serratos, F.**, «Linnett's Theory and the Thermal Stability of Heterosubstituted Acetylenes», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 402.
- Smith, D. W.**, «The Valence Bond Interpretation of Molecular Geometry», *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 106.
- Sutton, L. E.**, *Interatomic Distances*, Londres, The Chemical Society, 1958.
- Uhlenbeck, G. E.**, «Fifty Years of Spin. Personal Reminiscences», *Phys. Today*, junio 1976, 43.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw-Hill, 1934.

## 6

**Mecánica cuántica moderna**

*No tengo ninguna duda en decir que, desde el punto de vista filosófico, yo no creo en la existencia real de los átomos —tomando esta palabra en su sentido literal— como una partícula indivisible de materia. Espero que algún día encontremos, para lo que llamamos átomos, una representación mecánico-matemática que nos pueda explicar el peso atómico, la valencia y otras de las numerosas propiedades de los llamados átomos.*

F. A. KEKULÉ (1867)



## 6.0 INTRODUCCION

En capítulos precedentes hemos desarrollado los hechos ocurridos en el campo de la teoría cuántica de 1900 a 1925. A las aportaciones en este primer periodo se les ha dado el nombre de «vieja teoría cuántica». En estos años, aunque el desarrollo de la teoría fue rápido, no pudo sistematizarse. Hemos visto, por ejemplo, que en el campo de los átomos se logró un desarrollo teórico formal para el del hidrógeno, pero sólo con la ayuda de la espectroscopia pudieron encontrarse relaciones empíricas válidas para los demás, nuevos números cuánticos y hasta el principio de exclusión.

En este capítulo abordamos el segundo periodo de desarrollo de la teoría cuántica. Este parte, en 1923, con la hipótesis dual de Louis de Broglie, que tratamos en la sección 6.1. La sección 6.2 es un interludio físico-matemático para relacionar al lector con el movimiento ondulatorio, que tiene por objeto desembocar, en la sección 6.3, en la mecánica cuántica ondulatoria desarrollada por Schroedinger. A continuación, en la sección 6.4, abordamos la interpretación del cuadrado de la función de onda e, inmediatamente, entramos en una descripción de los problemas interpretativos de la mecánica cuántica, en la sección 6.5. Finalmente, la última sección se dedica a varios ejemplos simples de solución de la ecuación de Schroedinger, donde lo aprendido en las secciones precedentes pierde su carácter abstracto ante la aplicación.

### 6.1 NUESTRA CONCEPCION DUAL SOBRE LA NATURALEZA DE LA MATERIA

Con el capítulo anterior arribamos al inicio de la tercera década de este siglo, los años de 1920. Veinticinco años antes había sido descubierto el electrón, y éste seguía siendo considerado como una partícula material.

Como veremos en el curso de este capítulo, en esa misma década habría de modificarse de raíz nuestra concepción acerca de la naturaleza del electrón y, en general, de todas las partículas del microcosmos. Por lo pronto, en esta sección presentamos la proposición de De Broglie (Sec. 6.1.1) y su posterior verificación experimental (Sec. 6.1.2). En efecto, hoy no tenemos la menor duda de que los electrones no siguen el comportamiento de las partículas clásicas. Existe una abrumadora evidencia experimental de que, bajo ciertas condiciones, su comportamiento se asemeja al de las ondas, mientras que en otros casos guarda más similitud con el de los corpúsculos clásicos.

El problema para describir la naturaleza real de los electrones es que no contamos con un símil macroscópico de ellos. Nada en nuestro mundo cotidiano presenta tan extraño comportamiento. Por ello, hemos tenido que recurrir a dos descripciones que nos son comunes: la de un corpúsculo y la de una onda.



No es válido, por tanto, asegurar que el electrón *ES* un corpúsculo y una onda, que tiene una naturaleza dual. Creemos más adecuado reconocer que la dualidad existe en nuestra concepción de los electrones más que en el electrón mismo, lo que es enteramente diferente.

### 6.1.1 La hipótesis de De Broglie. Ondas piloto

Para empezar, resumamos brevemente cuál fue el derrotero que sufrió la concepción acerca de la naturaleza de la luz. Este dilema se prolongó durante siglos. Newton consideraba que la luz estaba compuesta de corpúsculos que viajaban muy rápidamente, pero al iniciarse el siglo XIX los experimentos de interferencia, realizados por Thomas Young (1773-1829), mostraron su naturaleza ondulatoria. Ello fue confirmado con la teoría electromagnética de Maxwell y su posterior verificación experimental, por Hertz, en 1889.

Como analizamos en el segundo capítulo (Sec. 2.9), esta última interpretación habría de modificarse en este siglo con la proposición de Einstein sobre el cuanto de luz, en 1905, y la demostración experimental de Compton, en 1923, respecto al carácter corpuscular de los fotones, cuya cantidad de movimiento resultó ser la prevista por la teoría, o sea,

$$p_f = h/\lambda. \quad (6-1)$$

Entonces, la luz parecía satisfacer dos conjuntos de propiedades: las de los corpúsculos y las de las ondas, aunque uno y otro parecían estar en conflicto mutuo<sup>1</sup>. Desde el punto de vista teórico, era necesario conjuntar el enfoque corpuscular y el ondulatorio, pues era inexplicable el «caprichoso» comportamiento de la luz en su interacción con la materia.

Un primer intento de unificación para explicar las interacciones radiación-materia fue ideado en 1923 y presentado en enero de 1924 por Niels Bohr, Hendrik Anton Kramers (1894-1952) y John Clarke Slater (1900-1976). Este trabajo, que rechazaba la existencia del fotón, fue escrito antes del descubrimiento de Compton. Estos autores pretendían «*arribar a una descripción consistente de los fenómenos ópticos, conectando los efectos discontinuos que ocurren en los átomos con el campo continuo de la radiación*». No nos detendremos aquí a analizar la teoría de Bohr y colaboradores, pues estaba equivocada, como pronto fue demostrado. Con este fracaso, Bohr comentó:

*«...uno debe estar preparado para el hecho de que la generalización que requiere la teoría electrodinámica clásica demanda una profunda revolución en los conceptos sobre los cuales ha descansado, hasta ahora, nuestra descripción de la naturaleza.»*

<sup>1</sup> En este punto, se recomienda al lector releer la sección 2.9.5.



LOUIS VICTOR DE BROGLIE (1892- ).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de French Embassy, Press and  
 Information Division, Nueva York.)

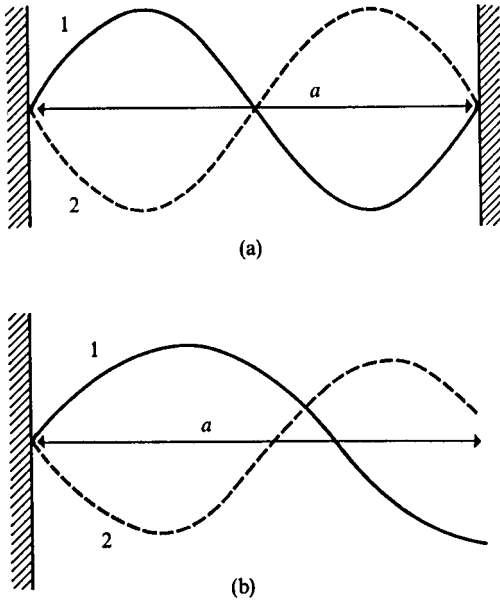
Resultó ser que el paso revolucionario que Bohr citaba se habría de dar en la mecánica y no en la óptica. El responsable fue el científico francés Louis Victor de Broglie (1892- ).

De Broglie iba a entrar a la Sorbona para estudiar historia medieval cuando la primera guerra mundial lo hizo alistarse en el ejército, donde participó en una unidad de radio-comunicación. Ello cambió su vida y, en 1919, se unió al laboratorio de física encabezado por su hermano Maurice de Broglie (1875-1960), donde se dedicaría a experimentar con rayos X.

De 1919 a 1923 realizó múltiples investigaciones, contribuyendo a aclarar la naturaleza de la radiación electromagnética. La propuesta que le valió recibir el premio Nobel de física fue enunciada en 1923, en dos breves escritos enviados a la Academia Francesa de Ciencias, que, posteriormente, incorporó en su tesis doctoral, en 1924. Dejemos que él mismo nos relate su proposición:

*«Después de un largo periodo de soledad y meditación, tuve súbitamente la idea, durante el año de 1923, de que el descubrimiento hecho por Einstein en 1905 debía generalizarse, extendiéndolo a todas las partículas materiales y, en particular, al electrón.»*

Como vemos, su idea era francamente revolucionaria, pues implicaba extender la concepción dual onda-corpúsculo, válida para la luz, a las hasta entonces consideradas partículas materiales, como el electrón. ¿Pero qué tipo de movimiento ondulatorio estaba relacionado con los electrones? Después de analizar las similitudes entre la óptica geométrica y la mecánica clásica, De Broglie concluyó que el movimiento de las partículas materiales debía estar guiado por una onda asociada, que denominó *onda piloto*. La cantidad de



**Figura 6.1** Onda piloto para el movimiento de una partícula en un segmento de recta. La onda en (a) mantiene su nodo fijo y oscila entre las posiciones 1 y 2 con el tiempo. Esta es una onda estacionaria. En (b), la onda no tiene un extremo fijo a la distancia. Una onda de este tipo no puede «guiar» el movimiento de la partícula.

movimiento,  $p$ , de la partícula y la longitud de onda,  $\lambda$ , de la onda piloto estarían relacionadas por una ecuación idéntica a la de la luz (6-1), es decir,

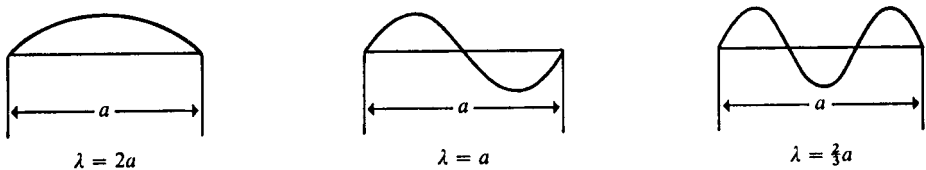
$$\lambda = h/p \tag{6-2}$$

Aunque no lo parezca, en (6-2) están contenidas las reglas de selección de Sommerfeld y Wilson, a las que ya hemos hecho referencia en la sección 3.4.1, lo cual ejemplificamos inmediatamente.

**Ejemplo 6.1** A partir de la relación de De Broglie, alcance el resultado del ejemplo 3.6 para la energía de una partícula que se mueve en un segmento de recta de longitud  $a$ .

En la figura 6.1 se ilustra el hecho de que la onda piloto asociada al movimiento de la partícula debe ser una onda estacionaria, similar a la que se presenta en una cuerda fija por sus extremos al oscilar.

Es claro que una onda estacionaria debe presentar un número entero de medias oscilaciones en el segmento de recta, como se observa en la figura 6.2.



**Figura 6.2** Perfiles de ondas estacionarias en un segmento de recta.

Entonces, en general, la relación entre  $a$  y  $\lambda$  es

$$a = \frac{n\lambda}{2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-3)$$

donde puede observarse la aparición de un número cuántico.

Despejando  $\lambda$  de (6-3) y sustituyéndola en la relación de De Broglie (6-2), obtenemos

$$\frac{2a}{n} = \frac{h}{p}$$

Despejando la cantidad de movimiento de la partícula

$$p = \frac{nh}{2a} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-4)$$

hemos obtenido una condición de cuantización para  $p$ . Empleando la definición de la energía cinética y (6-4) alcanzamos

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-5)$$

que es idéntica al resultado de aplicar las reglas de cuantización, lo que queríamos demostrar.

**PROBLEMA 6.1** Calcule los tres primeros valores de la energía de un electrón en un segmento de longitud de  $1 \text{ \AA}$ .

*Respuesta*  $E_1 = 6 \text{ aJ}$ ,  $E_2 = 24 \text{ aJ}$ ,  $E_3 = 54 \text{ aJ}$ , ...,  $E_n = 6n^2 \text{ aJ}$ .

**Ejemplo 6.2** Obtenga la cuantización de Bohr ( $mvr = nh/2\pi$ ) para el movimiento orbital del electrón en el átomo de hidrógeno. Emplee (6-2) y la condición de onda estacionaria.

*Solución* En este caso, como se muestra en la figura 6.3, sólo se obtienen ondas piloto sin interferencia cuando dentro del perímetro de la órbita quepan una o más longitudes de onda completas, es decir,

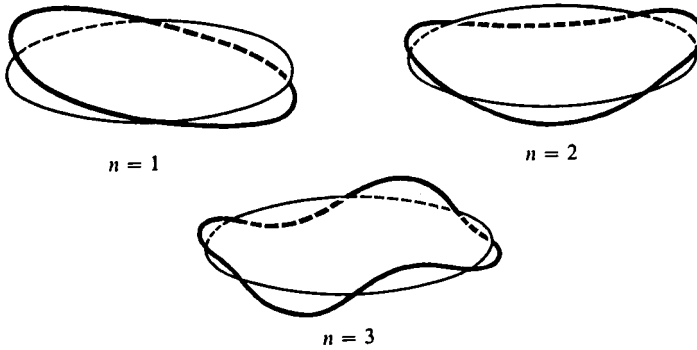
$$2\pi r = n\lambda ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-6)$$

Despejando  $\lambda$  de (6-6) y sustituyendo en (6-2), tenemos

$$\frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{p}$$

Ya que  $p = mv$ , mediante un rearrreglo simple se obtiene la ecuación de cuantización de Bohr (3-37):

$$mvr = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



**Figura 6.3** Ondas estacionarias en un círculo. La amplitud de la onda se ha colocado en un eje perpendicular al plano de la órbita. Se muestra sólo el perfil de la onda, la cual evolucionaría con el tiempo, manteniendo sus nodos fijos y oscilando por encima y por debajo de la órbita.

**Ejemplo 6.3** Calcule la longitud de onda asociada al movimiento de:

- a) una pelota de béisbol con  $m = 140$  g y  $v = 200$  km/h, y
- b) un electrón a una velocidad de  $10^6$  m/s.

*Solución*

- a) De (6-2),

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

En este caso,

$$v = 200 \frac{\text{km}}{\text{h}} \left( \frac{10^3 \text{ m}}{1 \text{ km}} \right) \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 55.5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

de donde

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(0.14 \text{ kg}) \left( 55.5 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} = 8.5 \times 10^{-35} \text{ m}$$

- b) Para el electrón,

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(9.101 \times 10^{-31} \text{ kg}) \left( 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} = 7.28 \times 10^{-10} \text{ m} = 7.28 \text{ \AA}$$

longitud de onda que corresponde a la de los rayos X en el espectro electromagnético.

**PROBLEMA 6.2** Una partícula se mueve a una velocidad de 1 m/s. La longitud de onda de De Broglie para la misma es de  $3.96 \times 10^{-5}$  cm. Encuentre la masa de la partícula.

*Respuesta*  $m = 1.673 \times 10^{-24}$  g. Puede tratarse de un protón o neutrón.

PROBLEMA 6.3 Calcule la longitud de onda de De Broglie para un electrón en la segunda órbita de Bohr para el átomo de hidrógeno.

Respuesta  $\lambda = 6.64 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.64 \text{ \AA}$ .

PROBLEMA 6.4 En un acelerador de partículas se ha conseguido que un protón ( $m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) alcance una energía cinética de  $31.5 \text{ GeV} = 31.5 \times 10^9 \text{ eV}$ .

- Transforme esta energía a joules.
- Calcule la velocidad del protón mediante la fórmula clásica para la energía cinética.
- Obtenga la longitud de la onda piloto de De Broglie.

Respuesta

- $5.047 \times 10^{-9} \text{ J}$
- $2.456 \times 10^9 \text{ m/s}$
- $1.61 \times 10^{-16} \text{ m} = 161 \text{ am}$

### 6.1.2 Evidencias experimentales del comportamiento ondulatorio de la materia. Difracción de electrones

Einstein y De Broglie propusieron, casi simultáneamente, la confirmación experimental de la hipótesis de las ondas piloto. Si fuera cierto que un movimiento ondulatorio estaba asociado a las partículas, éstas deberían presentar patrones de interferencia y difracción similares a los de la radiación electromagnética.

Era bien sabido que para que una rejilla lograra difractar a una onda, la separación entre sus incisiones debería ser del orden de la longitud de la onda incidente. Ya que la longitud de onda para los electrones, según De Broglie, es inversamente proporcional a su masa, la detección experimental de la difracción sólo sería factible usando como dispersores a los átomos de un cristal, pues están separados entre sí algunos angstroms.

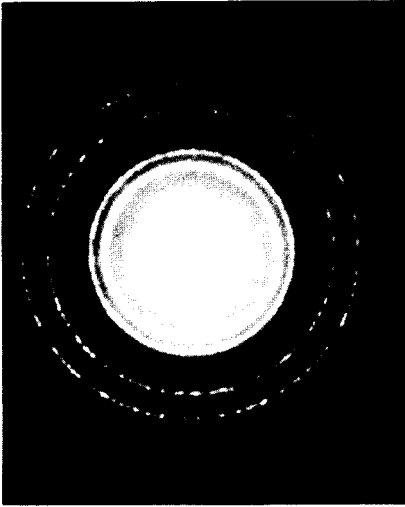
PROBLEMA 6.5 Se desea diseñar un experimento para corroborar que los electrones pueden difractarse. Se pretende emplear un cristal de cloruro de cesio como «rejilla», en el que la menor distancia entre iones es de  $3.5 \text{ \AA}$ . ¿A qué velocidad deben bombardearse los electrones para que su longitud de onda coincida con este parámetro de la malla cristalina?

Respuesta  $v = 2.08 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

En 1927 culminaron los experimentos realizados para confirmar o refutar la hipótesis de De Broglie en cuanto a la difracción de electrones.

Por una parte, Clinton Joseph Davisson (1881-1958) y Lester Halbert Germer (1896-)<sup>2</sup>, estadounidenses, empleando como blanco un cristal de níquel, obtuvieron patrones de difracción como el que se muestra en la figura 6.4.

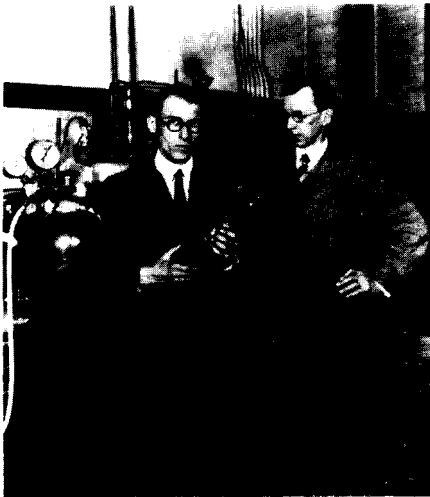
<sup>2</sup> Años antes, estos autores habían obtenido los mismos resultados, los cuales debieron aguardar la hipótesis de De Broglie para poder ser interpretados.



**Figura 6.4** Patrón de difracción electrónica para una muestra policristalina de cloruro de telurio. (Cortesía de A. J. Ardell, trabajo de investigación no publicado.)

Independientemente, en Inglaterra, George Paget Thomson (1892- ) (hijo de J. J. Thomson), empleando láminas metálicas delgadas, alcanzó resultados similares (véase Fig. 6.5).

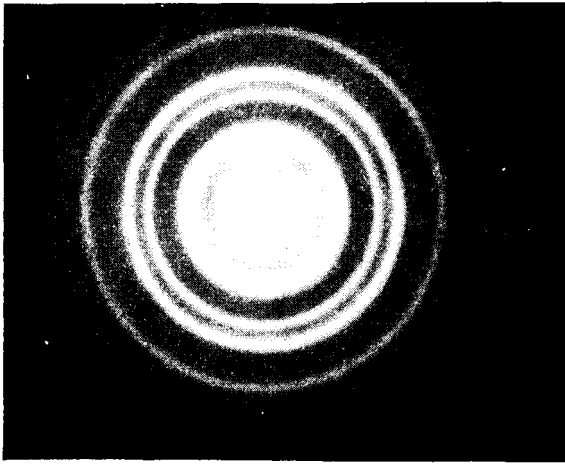
En ambos experimentos se confirmó *cuantitativamente* que la difracción observada para los electrones era consistente con la relación  $\lambda = h/p$ .



CLINTON JOSEPH DAVISSON (1881-1958), y LESTER HALBERT GERMER (1896- ). (Propiedad de AIP Niels Bohr Library.)



GEORGE PAGET THOMSON (1892- ). (Propiedad de AIP Niels Bohr Library, W. F. Meggers Collection.)

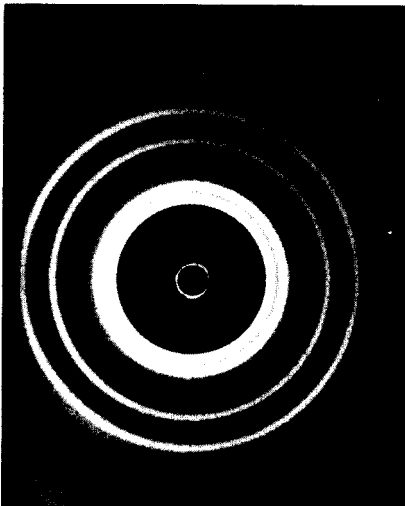


**Figura 6.5** Difracción electrónica producida por una lámina delgada de oro. [Tomada J. C. Slater, *Concepts and Developments of Modern Physics*. Cortesía de G. P. Thomson y O. Oldenburg. 1970, Dover Publications, Nueva York. (Reimpresión del libro *Modern Physics*, 1955, McGraw-Hill.)]

De Broglie recibió el premio Nobel en 1929. Por su parte, Davisson y Thomson<sup>3</sup> lo merecieron en 1937.

En la figura 6.6 presentamos un patrón de difracción característico de los rayos X, donde puede apreciarse su similitud con el de los electrones.

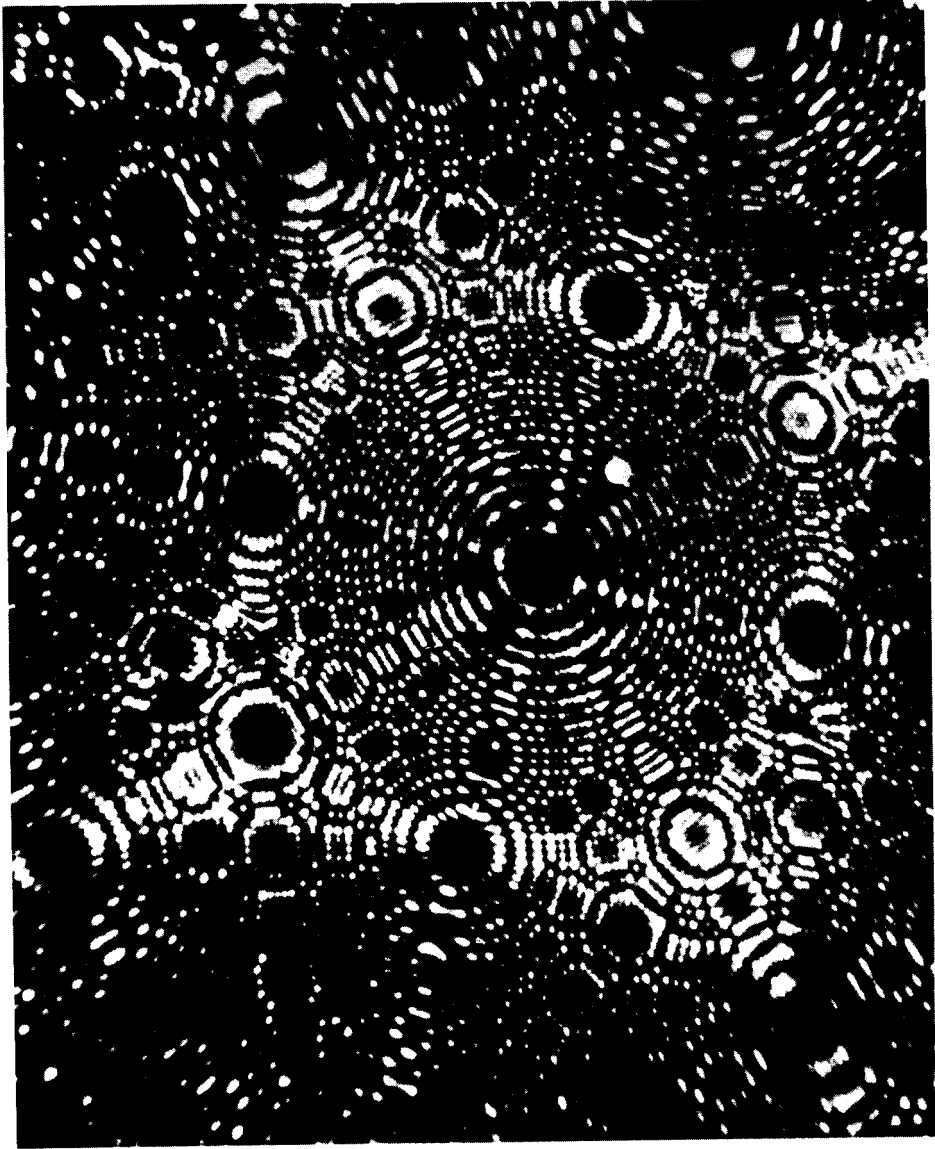
No puede caber la menor duda, después de observar las figuras 6.4 y 6.5, de que los electrones se comportan como ondas en este tipo de experimentos. A partir de este descubrimiento se genera la óptica electrónica, que condujo al desarrollo del microscopio electrónico en la década de 1930. Este aparato amplía en mil veces el campo visual en comparación con el microscopio de luz.



**Figura 6.6** Patrón de difracción de rayos X producido por el aluminio policristalino. (Cortesía de Education Development Center, Inc., Newton, Mass.)

<sup>3</sup> Paradójicamente, quien descubre que los electrones «son» corpúsculos y obtiene el premio Nobel por ello, tuvo un hijo que también lo recibió por demostrar que los electrones «son» ondas.





**Figura 6.7** Imagen de una punta de iridio metálico obtenida mediante la técnica de ionización de átomos de helio por un campo eléctrico. (Microscopia de ionización por campo, MIC.) (Foto del profesor E. Muller, Pennsylvania State University. Tomada de P. Atkins, *Physical Chemistry*, 2.<sup>a</sup> ed., Oxford University Press, 1982.)

Con electrones muy veloces podrían observarse, en teoría, detalles hasta de  $0.1 \text{ \AA}$ . Sin embargo, no han podido resolverse tecnológicamente los problemas de aberración cromática que se presentan. A pesar de ello, mediante técnicas modernas de microscopia, se han logrado fotografías como la de la figura 6.7.

No obstante que la evidencia experimental es copiosísima e irrefutable, no resulta simple «asimilar» que electrones, neutrones, protones, átomos, moléculas, etc., se comporten como ondas. Así, nos vemos obligados a aceptar que el comportamiento dual onda-corpúsculo es una categoría fundamental en el microcosmos. Si los electrones, por ejemplo, se comportan de una manera «extraña», es porque obedecen reglas muy fuera de nuestra esfera de experiencias. Pero los electrones son así. ¡Ni hablar!

## 6.2 LA ECUACION DEL MOVIMIENTO ONDULATORIO. ONDAS ESTACIONARIAS

Esta sección no es más que un interludio físico-matemático donde encontraremos la ecuación fundamental del movimiento ondulatorio. La razón es obvia: una vez propuesta la hipótesis de De Broglie, resulta lógico pensar que la descripción de un sistema de partículas puede efectuarse empleando relaciones válidas para las ondas.

En la sección 2.5 analizamos algunas de las características de las ondas<sup>4</sup> y, en particular, de las ondas electromagnéticas. Para éstas, que se propagan a la velocidad de la luz,  $c$ , existe una relación fundamental entre frecuencia y longitud de onda: la ecuación (2-46),

$$c = \lambda \nu$$

Para la propagación del campo eléctrico,  $\mathcal{E}$ , obtuvimos allí la relación (2-47), que indica el cambio sinusoidal de la magnitud de  $\mathcal{E}$  conforme la posición,  $x$ , y el tiempo,  $t$ , cambian:

$$\mathcal{E}(x, t) = A \operatorname{sen} 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

Para cualquier otra onda cuya velocidad de propagación sea  $v$ , tenemos, similarmente,

$$v = \lambda \nu \quad (6-7)$$

Si, además, la perturbación que se propaga no es un campo eléctrico, sino cualquier magnitud,  $\phi$ , como pudiera ser la amplitud de oscilación de una onda sinusoidal en una cuerda,

$$\phi(x, t) = A \operatorname{sen} 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (6-8)$$

Esta última ecuación representa una onda sinusoidal de frecuencia  $\nu$  y longitud de onda  $\lambda$ , que viaja hacia la derecha del eje  $x$ , con velocidad dada por (6-7). Para cualquier onda existe una relación simple entre sus derivadas, conocida

<sup>4</sup> Se recomienda al lector releer dicha sección antes de proseguir.

como *ecuación general de onda*. Puesto que contamos con la onda sinusoidal de la ecuación (6-8), podemos alcanzar dicha relación.

Dado que  $\phi(x, t)$  depende de dos variables,  $x$  y  $t$ , las derivadas a realizar serán derivadas parciales. Por ello, procederemos con lentitud. Para la derivada de  $\phi$  respecto a  $x$ , como  $A$  es una constante,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \frac{\partial}{\partial x} \left[ \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \quad (6-9)$$

La derivada del seno es el coseno, pero habrá que hacer uso de la regla de la cadena, es decir,

$$\frac{\partial}{\partial x} (\text{sen } u) = \cos u \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

Aplicando lo anterior en (6-9) con  $u = 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$ , obtenemos

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \right\} \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

Finalmente, para efectos de derivar respecto a  $x$ , la variable  $t$  se considera como una constante, así que el resultado final es

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-10)$$

Una segunda derivación aplicada sobre (6-10) nos lleva a que

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right]$$

de donde

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -A \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-11)$$

Derivando ahora respecto al tiempo ( $x$  permanece como constante), siguiendo un procedimiento enteramente similar, obtenemos

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = A(-2\pi v) \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

y

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -A(2\pi v)^2 \text{sen } 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (6-12)$$

Podemos observar que (6-12) es idéntica a (6-11) si se le divide entre  $\lambda^2 v^2$ , es decir,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}$$

De (6-7) el resultado final es

$$\boxed{\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}} \quad (6-13)$$

Aunque (6-13) ha sido obtenida de un caso particular, es la que rige todo movimiento ondulatorio en una dimensión. Cualquier perturbación  $\phi(x, t)$  que se traslade a velocidad  $v$  constante puede considerarse una onda si sus derivadas satisfacen (6-13), llamada *ecuación general del movimiento ondulatorio*.

**Ejemplo 6.4** Indique si cada una de las siguientes funciones representa o no a una onda:

- a)  $\phi(x, t) = e^{-xt}$ .  
 b)  $\phi(x, t) = \text{sen}(x + t)$ .  
 c)  $\phi(x, t) = e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$ , donde  $\lambda$  y  $v$  son constantes.

Para que  $\phi$  sea una onda, debe satisfacer (6-13), siendo  $v$  una constante.

- a)  $\phi = e^{-xt}$ .

Calculemos la primera derivada de  $\phi(x, t)$  respecto a  $x$ :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x}\right)_t = e^{-xt}(-t) = -te^{-xt}$$

El subíndice  $t$  enfatiza el hecho de que, en la derivación,  $t$  se mantiene constante.

La segunda derivada es, entonces,

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial(-te^{-xt})}{\partial x}\right)_t = -t \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x}\right)_t = -te^{-xt}(-t) = t^2 e^{-xt}$$

Hagamos lo mismo, pero ahora derivando respecto a  $t$ , siendo  $x$  constante:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial t}\right)_x = e^{-xt}(-x) = -xe^{-xt}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\right)_x = \left(\frac{\partial(-xe^{-xt})}{\partial t}\right)_x = -x \left(\frac{\partial(e^{-xt})}{\partial t}\right)_x = -xe^{-xt}(-x) = x^2 e^{-xt}$$

Sustituyamos ambas derivadas en la ecuación general de una onda. Suponiendo su validez en este caso, obtenemos

$$t^2 e^{-xt} = \frac{1}{v^2} x^2 e^{-xt}$$

Despejando  $v$  obtenemos un absurdo:

$$v = \sqrt{\frac{x^2}{t^2}} = \frac{x}{t}$$

pues  $v$  no es una constante, y queda claro que  $\phi(x, t) = e^{-xt}$  no representa una onda.

- b)  $\phi(x, t) = \text{sen}(x + t)$ .

La primera derivada de  $\phi(x, t)$  respecto a  $x$  es

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial(\text{sen}(x+t))}{\partial x}\right)_t = \cos(x+t)$$

y la segunda:

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial(\cos(x+t))}{\partial x}\right)_t = -\text{sen}(x+t)$$

Ahora, derivando respecto a  $t$ , obtenemos idénticos resultados:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial(\text{sen}(x+t))}{\partial t}\right)_x = \cos(x+t)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\right)_x = \left(\frac{\partial(\cos(x+t))}{\partial t}\right)_x = -\text{sen}(x+t)$$

Así,  $\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_t = \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\right)_x$  se satisface con  $v = 1$ .

Por tanto,  $\phi(x, t) = \text{sen}(x+t)$  sí representa a una onda con velocidad unitaria.

c)  $\phi(x, t) = e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$ .

Para derivar respecto a  $x$ , como  $t$  se considera constante, definimos:

$$\begin{aligned} a &= 2\pi/\lambda \\ b &= \text{sen } 2\pi vt \end{aligned}$$

La función a derivar es  $\phi = be^{ax}$ . Entonces,

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) = b\left(\frac{\partial e^{ax}}{\partial x}\right) = bae^{ax}$$

Para la segunda derivada:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = ba\left(\frac{\partial e^{ax}}{\partial x}\right) = ba^2e^{ax}$$

Sustituyendo los valores de  $a$  y  $b$ :

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$$

En la derivación respecto a  $t$  conviene ahora definir

$$c = e^{2\pi x/\lambda} \quad ; \quad d = 2\pi v$$

y, entonces,  $\phi = c \text{sen } dt$ , cuyas derivadas son

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = cd \cos dt$$

y

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = -cd^2 \text{sen } dt = -(2\pi v)^2 e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$$

Sustituyendo las segundas derivadas en (6-11), tenemos, después de cancelar a  $e^{2\pi x/\lambda} \text{sen } 2\pi vt$  en ambos miembros:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = -\frac{1}{v^2} (2\pi v)^2$$

De donde

$$v^2 = -v^2 \lambda^2$$

Y ya que  $v^2$  no puede ser un número negativo,  $\phi(x, t)$  no es una onda, pues su velocidad tendría que ser un número imaginario.

**PROBLEMA 6.6** Indique cuáles de las siguientes funciones son asignables a una onda:

- a)  $\phi(x, t) = \text{sen}(xt)$
- b)  $\phi(x, t) = 4\pi^2 \left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)^2$
- c)  $\phi(x, t) = e^{x-t} + (x - t)$
- d)  $\phi(x, t) = x^2 t$

Respuesta b) y c)

**De acuerdo con De Broglie, la onda asociada al movimiento de una partícula confinada debe ser una onda estacionaria, para que no interfiera consigo misma.**

La mejor manera de visualizar una onda estacionaria es imaginar cuál es el resultado de enviar ondas idénticas, a través de una cuerda, en sentido contrario. El resultado ondulatorio que se produce es una onda estacionaria, para la cual los puntos donde se producen nodos permanecen fijos en el tiempo, al igual que aquellos donde se presentan crestas y valles.

Volviendo a tomar nuestro ejemplo de onda sinusoidal de la ecuación (6-8), la que viaja hacia la derecha, es claro que un cambio de signo en el argumento del seno produce una onda que viaja en sentido contrario, o sea, hacia la izquierda del eje  $x$ . Se obtiene una onda estacionaria como resultado de sumar dos sinusoidales que viajan en sentidos opuestos.

En la figura 6.8 se ha hecho dicha suma gráficamente, pudiéndose observar que la onda estacionaria (línea continua) vibra, manteniendo fijos sus nodos.

La ecuación de la onda estacionaria de la figura 6.8 es

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = A \text{sen } 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt\right) + A \text{sen } 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + vt\right) \quad (6-14)$$

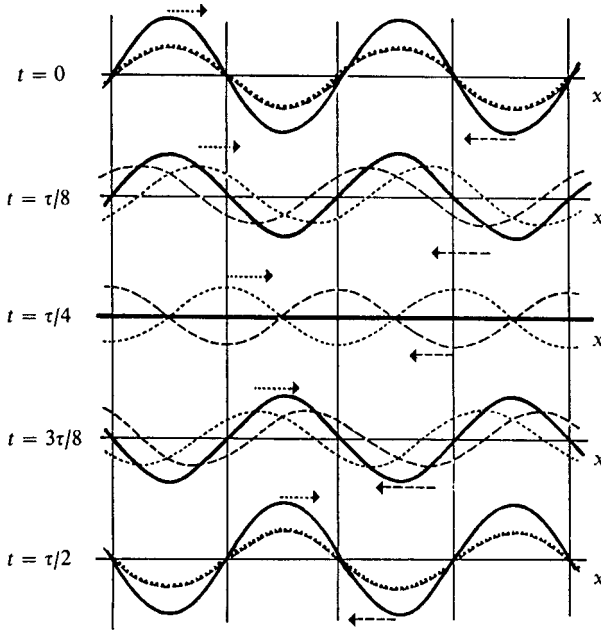
Esta expresión puede simplificarse mediante la relación trigonométrica

$$\text{sen}(a \pm b) = \text{sen } a \cos b \pm \text{sen } b \cos a,$$

de donde

$$\text{sen}(a - b) + \text{sen}(a + b) = \text{sen } a \cos b - \text{sen } b \cos a + \text{sen } a \cos b + \text{sen } b \cos a$$

$$\text{sen}(a - b) + \text{sen}(a + b) = 2 \text{sen } a \cos b \quad (6-15)$$



**Figura 6.8** La línea de puntos muestra la onda que viaja hacia la derecha; la línea discontinua la que viaja hacia la izquierda, y la línea continua la onda estacionaria (6-14), que es la suma de ambas. Se presentan los perfiles de onda desde  $t = 0$  hasta  $t = \tau/2$ , siendo  $\tau$  el periodo,  $\tau = 1/\nu$ .

Aplicando (6-15) en (6-14), obtenemos

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = 2A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t \tag{6-16}$$

El resultado alcanzado es sumamente importante. Una onda estacionaria consiste de un producto de dos funciones, cada una de ellas dependiente de una coordenada. La senoide depende de  $x$  y la cosenoide del tiempo,  $t$ . Además, esta dependencia temporal se presenta en toda onda estacionaria.

Nuevamente el ejemplo particular de la senoide nos permite alcanzar un resultado general. Para toda onda estacionaria, tenemos que

$$\phi_{\text{est}}(x, t) = \Psi(x) \cos 2\pi \nu t \tag{6-17}$$

donde  $\Psi(x)$  es una función únicamente de la posición.

Analicemos bajo qué condiciones la  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  propuesta en (6-17) es una onda. Para ello, debe satisfacer la ecuación (6-13). Por tanto, tenemos que calcular las derivadas  $\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_t$  y  $\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\right)_x$  y sustituirlas en la ecuación general de una onda.

Ya que la dependencia temporal y espacial están separadas, las derivadas resultan simples en este caso.

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_t = \cos 2\pi vt \frac{d\Psi(x)}{dx}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_t = \cos 2\pi vt \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \quad (6-18)$$

son las derivadas de  $\phi_{\text{est}}$  respecto a  $x$ . Por otra parte,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right)_x = -(2\pi v)\Psi(x) \text{ sen } 2\pi vt$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\right)_x = -(2\pi v)^2\Psi(x) \cos 2\pi vt \quad (6-19)$$

son las correspondientes al tiempo.

Sustituyendo (6-18) y (6-19) en (6-13), la dependencia temporal se cancela, obteniéndose

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi v}{v}\right)^2\Psi(x)$$

Como, de (6-7),

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{v}{v}$$

obtenemos finalmente que

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x) \quad (6-20)$$

**PROBLEMA 6.7** Demuestre que  $\Psi(x) = A \text{ sen } \frac{2\pi}{\lambda}x$  satisface (6-20).

Esta ecuación es de suma importancia, pues establece una condición para que la función  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  sea precisamente una onda. Es decir, cuando la función  $\Psi(x)$  de la ecuación (6-17) es tal que la ecuación (6-20) se satisface, entonces la función  $\phi_{\text{est}}(x, t)$  será precisamente una onda, pues de esta manera cumple la ecuación general (6-13). La ecuación (6-20) se conoce como la de una *onda estacionaria*, o sea, aquélla que posee una dependencia temporal  $\cos(2\pi vt)$ .



### 6.3 LA ECUACION DE SCHROEDINGER. NACIMIENTO DE LA TEORIA CUANTICA MODERNA

Erwin Schroedinger (1887-1961) fue el primero en emplear la idea de las ondas piloto de De Broglie junto con una ecuación para el movimiento ondulatorio, como las que han sido descritas en la sección anterior.

En 1926, Schroedinger publicó cuatro históricos trabajos en los que estableció la *mecánica ondulatoria*, como hoy se conoce. En esta sección pretendemos introducir, sin intentar ser formales, los fundamentos de esta nueva mecánica.

Debemos hacer notar que casi simultáneamente a la primera publicación de Schroedinger apareció, a finales de 1925, un trabajo de Werner Heisenberg (1901-1976), dedicado al mismo tema, donde se alcanzaban resultados similares. Lo curioso es que los dos trabajos parecían enteramente diferentes, tanto en las suposiciones físicas de partida como en los métodos matemáticos empleados. Inmediatamente, otros dos científicos, Max Born (1882-1970) y Pascual Jordan (1902- ), dieron mayor formalidad y rigor al trabajo de Heisenberg al presentar, en 1926, un trabajo titulado *Sobre mecánica cuántica*, donde empleaban matrices para representar a las variables de un sistema. Por ello, la teoría de Heisenberg, Born y Jordan recibe el nombre de *mecánica matricial*. Sin embargo, la incógnita no había sido resuelta, pues la mecánica ondulatoria de Schroedinger y la matricial de Heisenberg alcanzaban los valores correctos para las frecuencias y las intensidades relativas de las líneas espectrales del hidrógeno, siendo que su metodología y puntos de partida eran diferentes.

El mismo Schroedinger fue quien desentrañó el misterio, al demostrar que ambas teorías eran equivalentes. Es decir, la mecánica matricial puede derivarse de la mecánica ondulatoria, y viceversa. El hallazgo, como indica George



ERWIN SCHROEDINGER (1887-1961).  
(Tomada de d'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)



WERNER HEISENBERG (1901-1976).  
 (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*,  
 © 1980. Addison-Wesley Publishing Co.  
 Cortesía de AIP Niels Bohr Library,  
 Archives for History of Quantum Chemistry.)

Gamow (1904-1968), fue tan sorprendente como la aseveración de que las ballenas y los delfines no son peces como el tiburón o el arenque, sino mamíferos como los elefantes o los caballos.

Aunque es conveniente insistir en que Schroedinger y Heisenberg desarrollaron dos versiones, aparentemente diferentes, de la misma teoría, en lo que sigue adoptaremos el enfoque del primero, llamándole indistintamente mecánica ondulatoria o *mecánica cuántica*.

### 6.3.1 La ecuación unidimensional independiente del tiempo de Schroedinger

Antes de iniciar esta sección es preciso hacer una aclaración: la mecánica cuántica no puede derivarse de otros conceptos más fundamentales, pues es una ciencia que se ha desarrollado de varios postulados. Podríamos, aquí mismo, abandonar el enfoque histórico que hemos mantenido a lo largo del libro y presentar escuetamente los postulados de la mecánica cuántica, de los cuales ésta puede ser desarrollada por entero. Sin embargo, nada hay en la experiencia cotidiana que sugiera las leyes de esta ciencia. Algo enteramente diferente sucede con la geometría o la mecánica clásica. A nadie deben sorprender los postulados de Euclides, o la ley de acción y reacción, ya que cualquiera puede aceptar como válidos sus enunciados desde hechos de su propia vivencia diaria. Así, en lugar de ser formales, sacrificaremos el rigor para ir presentando, uno a uno, los conceptos que, para muchos lectores, serán nuevos y abstractos.

En esta sección pretendemos arribar a un resultado particular de la mecánica ondulatoria: la ecuación independiente del tiempo que describe el estado de una partícula en una dimensión. La aportación de Schroedinger fue

mucho más general, pues con base en los fundamentos de la física clásica generados por William Rowan Hamilton (1805-1865), Joseph Louis, conde de Lagrange (1736-1813), y Moritz Hermann von Jacobi (1801-1874), encontró una forma sistemática de obtener relaciones para cualquier sistema de partículas, en las que sus propiedades ondulatorias estén presentes.

La relación de De Broglie (6-2) entre la cantidad de movimiento de una partícula y la longitud de la onda asociada a su movimiento no contiene ninguna información sobre la amplitud y la naturaleza de dicha onda. Para encontrar esta información basta considerar la ecuación que, desde el siglo XIX, se consideraba válida para cualquier movimiento ondulatorio. Como el mismo Schroedinger indicó en 1926, era necesario *tomar en serio la teoría ondulatoria de De Broglie para las partículas en movimiento*, y esto fue precisamente lo que hizo.

Para partículas limitadas en un cierto confín, como es el caso abordado en los ejemplos 6.1 y 6.2, la onda asociada a su movimiento debe ser estacionaria, como allí discutimos. Por tanto, su amplitud debe venir dada por la ecuación (6-17), donde  $\Psi(x)$  debe satisfacer (6-20). Así, podemos sustituir la longitud de onda en (6-20) por  $h/p$ , como indica la hipótesis de De Broglie, y obtener

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2 \Psi \quad (6-21)$$

Esta es una ecuación muy especial, pues contiene tanto la amplitud  $\Psi(x)$  de una onda como la cantidad de movimiento de una partícula. En ella está implícita la concepción dual que De Broglie introdujo. A continuación, haremos unas cuantas transformaciones sobre (6-21) para llegar a la deseada ecuación de Schroedinger. Para empezar, al igual que en el capítulo 3, usaremos

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

con lo que (6-21) se transforma en

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (6-22)$$

En segundo término, ya que la energía cinética puede expresarse como

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (6-23)$$

la cantidad de movimiento al cuadrado puede despejarse

$$p^2 = 2mE_c \quad (6-24)$$

y puesto que la suma de las energías cinética,  $E_c$ , y potencial,  $V$ , es la energía total, entonces  $E_c = E - V$ , lo que sustituido en (6-24) conduce a

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (6-25)$$

Finalmente, reemplazando  $p^2$  de (6-25) en la ecuación de onda (6-22), obtenemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}\Psi \quad (6-26)$$

Rearreglando esta expresión, tenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi \quad (6-27)$$

Esta es, precisamente, la ecuación de Schroedinger unidimensional, independiente del tiempo, para una partícula. Como vemos, se trata de una ecuación diferencial, pues involucra a la función de amplitud  $\Psi(x)$  y su segunda derivada  $\Psi''(x)$ . La ecuación (6-27) relaciona a  $\Psi(x)$  y  $\Psi''(x)$ , que corresponden a parámetros ondulatorios, con las energías total y potencial y con la masa, este último un parámetro corpuscular. Por tanto, se encuentran presentes los dos ingredientes, corpuscular y ondulatorio, mostrados en el comportamiento de las partículas microscópicas.

Para el lector poco familiarizado con ecuaciones como la (6-27), vale la pena aclarar lo que se obtiene al resolverlas. En toda ecuación diferencial, el objetivo es obtener la función que está afectada por la derivación,  $\Psi(x)$ , en nuestro caso. Lo anterior quedará claro en cuanto abordemos algunos ejemplos en las secciones que siguen, aunque vale la pena ejemplificar inmediatamente la solución de otras ecuaciones diferenciales diferentes a la (6-27).

**Ejemplo 6.5** Encuentre la solución de la ecuación

$$\frac{d\Psi}{dx} = 4$$

*Solución* Este tipo de ecuaciones se puede integrar inmediatamente. Multiplicándola por  $dx$ , obtenemos

$$d\Psi = 4dx$$

Integrando ambos lados y recordando incluir la constante de integración,  $C$ , alcanzamos

$$\Psi = 4x + C$$

Es decir, funciones como  $4x + 2$ ,  $4x + 5.5$  ó  $4x + \pi$  son soluciones de la ecuación diferencial, pues para todas ellas su derivada es igual a 4.

Queda claro, entonces, que el resultado de resolver una ecuación diferencial es una función. Además, a diferencia de las ecuaciones algebraicas que tienen, en general, un número finito de soluciones, una ecuación diferencial presenta un número infinito de respuestas, pues la constante de integración puede tomar cualquier valor.

**PROBLEMA 6.8** Resuelva la ecuación diferencial

$$\frac{d\Psi}{dx} = 1/x$$

**Ejemplo 6.6** Resuelva la ecuación diferencial de segundo orden

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\Psi$$

*Solución* En este caso no es posible integrar directamente, como se hizo en el ejemplo 6.5, aunque existen procedimientos especiales de resolución. Por tanto, sólo nuestra experiencia de cálculo diferencial puede sernos de utilidad. ¿Cuál será la función que al ser derivada dos veces vuelve a ser obtenida, excepto por un cambio de signo? Aquellos lectores con un manejo fluido de derivación reconocerán que tanto  $(\sin x)$  como  $(\cos x)$  cumplen con esta condición. Es más, cualquier combinación lineal de estas funciones es una buena solución. Procedamos a demostrarlo.

Sea

$$\Psi(x) = A \sin x + B \cos x$$

Derivando una primera vez, obtenemos

$$\frac{d\Psi}{dx} = A \cos x - B \sin x$$

Una ulterior derivación nos lleva a

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A \sin x - B \cos x = -\Psi(x)$$

con lo que la demostración concluye.

Nuevamente, la ecuación diferencial ha aceptado un número infinito de soluciones, ya que tanto  $A$  como  $B$  son arbitrarias.

De lo desarrollado en los ejemplos anteriores, es claro que de la ecuación de onda (6-27) podremos obtener como solución a la *función de onda*  $\Psi(x)$  asociada a la partícula. Pero, ¿para qué nos sirve este conocimiento? Esta y otras dudas genuinas nos asaltan de inmediato:

- ¿Cuál es el significado físico de  $\Psi(x)$ ? O ¿qué es esa onda?
- Si no podemos emplear en sistemas microscópicos las leyes de la física clásica, ¿basta el conocimiento de  $\Psi(x)$  para caracterizar el comportamiento de nuestra partícula?
- Aparentemente, las únicas variables involucradas en la ecuación de Schrodinger son la energía total y la energía potencial. ¿Cómo se encuentra la energía cinética y otras variables<sup>5</sup> como la velocidad, la posición, la cantidad de movimiento, etc.?
- ¿Está contenida la mecánica clásica en la mecánica cuántica?, o bien, ¿puede aplicarse la ecuación de onda para cuerpos masivos, obteniéndose los mismos resultados que al usar las leyes de Newton?

Las respuestas a estas interrogantes no son tan simples de presentar y mucho menos de abstraer. Nuestra vivencia diaria tiene lugar en un mundo donde todos, o casi todos, los fenómenos cotidianos son comprensibles em-

<sup>5</sup> En adelante, las llamaremos *variables dinámicas* del sistema que se estudia.

pleando argumentos clásicos. Resulta difícil, entonces, entender y acostumbrarnos a que estas leyes no sirven en el microcosmos. Sin embargo, es hora de empezar a convencernos de que, por raras que parezcan, las leyes de la mecánica cuántica describen fielmente los sistemas de partículas, lo cual se ha confirmado miles de veces por quienes experimentan con moléculas, átomos o partículas subatómicas.

Antes que empezar la búsqueda de soluciones para la ecuación de Schrodinger, que no desarrollaremos hasta la sección 6.6, pretendemos ir mostrando pausadamente más ideas sobre la estructura de la mecánica cuántica.

### 6.3.2 Operadores en mecánica cuántica. Problemas de valor propio

Retomemos la ecuación de Schrodinger para una dimensión, (6-27), pero para una partícula con energía potencial cero.

En este caso, la ecuación de onda toma la forma

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E_c\Psi} \quad (6-28)$$

Hemos reemplazado a la energía total,  $E$ , por la cinética, dado que  $V = 0$ .

La ecuación (6-28) «dice» mucho si la sabemos leer. La función de onda de una partícula en estas condiciones, ( $V = 0$ ), debe ser tal que basta «derivarla dos veces y multiplicarla por  $-\hbar^2/2m$ » para obtener de nueva cuenta a  $\Psi(x)$ , pero ahora multiplicada por la energía cinética de la partícula.

A la frase colocada entre comillas en el párrafo anterior, es decir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (6-29)$$

se le conoce como *operador de la energía cinética*. Debe tenerse presente que en (6-29) sólo se ha escrito una «receta», lo que hay que hacer sobre la función de onda del sistema para poder obtener la energía cinética de la partícula.

**Por tanto, un operador no es más que una receta que debe seguirse. Si denotamos por  $\hat{E}_c$  al operador de la energía cinética (6-29), la ecuación de onda (6-28) puede escribirse como**

$$\hat{E}_c\Psi = E_c\Psi \quad (6-30)$$

Debemos reconocer que  $\hat{E}_c$ , en el lado izquierdo, representa al operador cierta acción que debe efectuarse sobre  $\Psi$ ; y  $E_c$ , en el lado derecho, es el número que corresponde a la energía cinética de nuestra partícula.

El término «operador» tiene un significado matemático preciso. Los operadores actúan sobre las funciones, transformándolas en otras funciones. Como par de ejemplos tenemos:

- «multiplicar por dos» es un operador, pues transforma toda función  $f(x)$  en la función  $g(x) = 2f(x)$ .
- «derivar respecto a  $x$ » es también un operador, pues opera sobre  $f(x)$ , dando como resultado  $g(x) = df/dx$ .

**PROBLEMA 6.9** a) ¿«Tomar la raíz cuadrada» es un operador? b) ¿Es un operador «integrar» de cero a  $x$ ?

*Respuesta* a) No, pues a cada función asigna dos resultados. Por ejemplo,  $\sqrt{x^2} = \pm x$ .  
 b) Sí.

**Ejemplo 6.6** Aplique el operador de energía cinética a la función  $\Psi = e^{2ix}$ , donde  $i = \sqrt{-1}$ , para verificar la ecuación (6-30) o refutarla.

Calculemos la segunda derivada de  $\Psi$ :

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{de^{2ix}}{dx} = 2ie^{2ix}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[ \frac{d\Psi}{dx} \right] = \frac{d}{dx} (2ie^{2ix}) = -4e^{2ix} = -4\Psi$$

Multiplicando esta ecuación por  $-\frac{\hbar^2}{2m}$ , obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2\hbar^2}{m} \Psi$$

En el lado izquierdo de esta ecuación tenemos al operador de la energía cinética actuando sobre  $\Psi$ , es decir,

$$\hat{E}_c \Psi = \frac{2\hbar^2}{m} \Psi$$

Comparando esta relación con la (6-30) es claro que la energía cinética de la partícula representada por  $\Psi$  es<sup>6</sup>

$$E_c = \frac{2\hbar^2}{m}$$

Vemos que empezamos a dar respuesta a alguna de las preguntas e incógnitas presentadas al final de la sección anterior. La función de onda de una partícula o sistema dados no presenta, aparentemente, una interpretación clara y una utilidad inmediata, pero al hacer actuar sobre ella al operador adecuado, puede ser empleada para darnos a conocer los valores de las variables dinámicas del sistema bajo estudio. Lo anterior parece ser cierto, al menos cuando la función de onda,  $\Psi$ , satisfaga ecuaciones como la (6-30).

<sup>6</sup> No se tome en cuenta, por el momento, que las unidades de  $E_c$  no son unidades de energía.

El hallazgo decisivo de Schroedinger fue presentar un método para encontrar los operadores de cada variable dinámica de un sistema dado. Hasta ahora sólo hemos presentado el operador de la energía cinética,

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (6-31)$$

pero Schroedinger mostró cómo obtener cualquier otro.

**Ejemplo 6.7** La expresión clásica de la energía cinética de una partícula que se mueve en una dimensión es

$$E_c = p^2/2m$$

Conocido el operador de la energía cinética (6-31), obtenga:

- El operador del cuadrado de la cantidad de movimiento.
- El operador de la cantidad de movimiento.

*Solución*

- Partiremos del supuesto de que la expresión clásica se cumple también por los correspondientes operadores mecánico-cuánticos  $\hat{E}_c$  y  $\hat{p}_x^2$ , es decir,

$$\hat{E}_c = \hat{p}_x^2/2m$$

De esta expresión podemos despejar el operador de  $p_x^2$  como

$$\hat{p}_x^2 = 2m\hat{E}_c = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

- Debemos entender, antes que nada, el significado del cuadrado de un operador. Multiplicar un operador por sí mismo es algo que no tiene sentido, pues los operadores no son números, sino «recetas» o transformaciones de una función en otra. El cuadrado de un operador debe entenderse como la aplicación, dos veces sucesivas, del mismo. Así,  $\hat{p}_x^2$  actuando sobre una función  $\Psi$  no es más que el resultado de aplicar  $\hat{p}_x$  sobre  $\Psi$  y volverlo a aplicar nuevamente, es decir,

$$\hat{p}_x^2\Psi = \hat{p}_x(\hat{p}_x\Psi)$$

Para obtener  $\hat{p}_x$  debemos razonar qué transformación aplicada dos veces produce el mismo efecto que  $\hat{p}_x^2$ , o sea,

$$\hat{p}_x\hat{p}_x = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

Es obvio que  $\hat{p}_x$  debe contener una primera derivada, la que al actuar dos veces se convierta en la segunda derivada. Además, para que aparezca el factor  $-\hbar^2$ , es necesario introducir a  $i = \sqrt{-1}$  en la definición de  $\hat{p}_x$ , pues de otra forma nunca alcanzaremos el signo menos deseado. La respuesta es, entonces<sup>7</sup>,

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (6-32)$$

<sup>7</sup> También pudo escribirse  $\hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$ , pero se prefiere (6-32), con el signo menos.



La misma ecuación de Schroedinger unidimensional, (6-27), puede escribirse ahora, en notación de operadores, como sigue

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \Psi = E\Psi \quad (6-33)$$

Debe entenderse que esto *no significa* haber sacado  $\Psi$  como factor común a la derecha (en el lado izquierdo de la igualdad). Más bien, lo que representa (6-33) es que debe aplicarse sobre  $\Psi$  la suma de dos operadores, siendo el primero el de la energía cinética y el segundo el de la potencial, que simplemente actúa sobre la función de onda multiplicativamente. Por tanto, podemos reescribir (6-33) como

$$(\hat{E}_c + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (6-34)$$

Al operador  $\hat{E}_c + \hat{V}$  se le conoce como operador de energía total u *operador hamiltoniano*, en honor del físico irlandés Hamilton, denotado por  $\hat{H}$ . De esta manera, la ecuación de Schroedinger puede escribirse, para el caso unidimensional, como

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6-35)$$

donde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$$

Ecuaciones como la (6-35) o la (6-30) se conocen como *ecuaciones de valores propios*. En forma general, dado un operador cualquiera,  $\hat{A}$ , la ecuación

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (6-36)$$

es la ecuación de valores propios del operador  $\hat{A}$ . A las funciones que satisfacen (6-36) se les denomina *funciones propias del operador  $\hat{A}$* , y a los valores numéricos,  $a$ , de (6-36) se les conoce como *valores propios del operador  $\hat{A}$* .

Resolver una ecuación de valores propios como la (6-36) implica encontrar todas las funciones  $\Psi$  que se convierten en sí mismas al aplicar el operador  $\hat{A}$ , excepto por la multiplicación de un valor constante,  $a$ .

Como hemos visto, en mecánica cuántica aparecen problemas de valor propio. La misma ecuación de Schroedinger lo es. Por ello, es conveniente ejemplificar la resolución de un problema de este tipo.

**Ejemplo 6.8** Aplique el operador  $\partial^2/\partial x^2$  sobre las funciones de  $x$  y  $t$ :

a)  $\Phi(x, t) = e^{-xt}$

b)  $\Theta(x, t) = \text{sen}(x - t)$

e indique si alguna de ellas es propia del operador.

*Solución* Debemos aplicar el operador  $d/dx$  dos veces sucesivas.

- a) Para efectos de derivar respecto a  $x$ ,  $t$  se toma como una constante. La primera derivación resulta

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\partial(e^{-xt})}{\partial x} = -te^{-xt}$$

y la segunda,

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial(-te^{-xt})}{\partial x} = (-t)^2 e^{-xt} = t^2 e^{-xt}$$

Como hemos obtenido la función original multiplicada por  $t^2$ , lo que no es una constante, pues depende de la variable  $t$ , esta función no es propia del operador.

- b) En este caso, la primera y segunda derivadas conducen a

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Theta}{\partial x} &= +\cos(x-t) \\ \frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2} &= -\operatorname{sen}(x-t) \end{aligned}$$

Por tanto,  $\operatorname{sen}(x-t)$  sí es una función propia de  $d^2/dx^2$ , con valor propio igual a  $-1$ .

**Ejemplo 6.9** Demuestre que la función  $f(x) = xe^x$  es propia del operador  $\hat{A} = (d/dx - 3)(d/dx + 1)$ . Encuentre el valor propio.

*Solución* El operador  $\hat{A}$  está definido como la aplicación sucesiva de dos operadores, es decir,

$$\hat{A}[f(x)] = (d/dx - 3)(d/dx + 1)f(x)$$

Primero haremos actuar el operador de la derecha, el más cercano a  $f(x)$ ,

$$\hat{A}[f(x)] = (d/dx - 3)(df/dx + f)$$

Ahora, el operador  $(d/dx - 3)$  debe aplicarse sobre la función de la derecha  $(df/dx + f)$ , lo cual implica que hay que multiplicar a esta función por  $-3$  y luego sumarle su derivada. Realizando esto, tenemos

$$\hat{A}[f(x)] = \frac{d}{dx}(df/dx + f) - 3(df/dx + f)$$

o sea,

$$\hat{A}[f(x)] = d^2f/dx^2 + df/dx - 3df/dx - 3f$$

$$\hat{A}[f(x)] = d^2f/dx^2 - 2df/dx - 3f$$

Sustituyendo la función  $f(x) = xe^x$  y sus derivadas:

$$\frac{d(xe^x)}{dx} = xe^x + e^x$$

$$\frac{d^2(xe^x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}(xe^x + e^x) = xe^x + 2e^x$$

obtenemos lo siguiente:

$$\hat{A}[f(x)] = xe^x + 2e^x - 2(xe^x + e^x) - 3xe^x = -4xe^x = -4f(x)$$

Como se obtiene la misma función  $f(x)$  multiplicada por un factor constante  $(-4)$ , la función sí es propia del operador;  $-4$  es su valor propio.

**PROBLEMA 6.10** Aplique el operador del ejemplo anterior a las funciones

- a)  $f(x) = e^{-x}$
- b)  $f(x) = e^x \cos x$

Si son propias del operador, indique el valor propio.

**PROBLEMA 6.11** Siendo  $\hat{A}$  el operador «elevar al cuadrado», indique qué funciones  $f(x)$  satisfacen el problema de valor propio

$$\hat{A}[f(x)] = af(x)$$

*Respuesta* Todas las funciones constantes:  $f(x) = a$ .

**Ejemplo 6.10** Resuelva el problema de valor propio del operador  $\hat{A} = d/dx$ .

*Solución* La ecuación de valor propio para el operador derivada es, según (6-36),

$$\frac{d\Psi}{dx} = a\Psi$$

Para resolver esta ecuación basta un rearrreglo:

$$\frac{d\Psi}{\Psi} = a dx$$

y una integración

$$\int \frac{d\Psi}{\Psi} = a \int dx$$

Conviene introducir la constante de integración como  $\ln C$ , o sea,

$$\ln \Psi = ax + \ln C$$

Pasando  $\ln C$  al lado izquierdo, podemos despejar  $\Psi$  como

$$\Psi = Ce^{ax}$$

Estas son las funciones propias del operador derivada respecto a  $x$ . Existe una para cada elección de  $C$  y de  $a$ .

Particularizando, podemos decir que  $e^{2x}$  es una función propia de  $d/dx$  con valor propio 2.

**PROBLEMA 6.12** Sea  $\hat{A}$  el operador «intercámbiense las coordenadas  $x$  e  $y$ », que opera sobre una función  $\Psi(x, y)$ .

Encuentre una función propia de este operador:

- a) Con valor propio  $a = 1$ .
- b) Con valor propio  $a = -1$ .

*Respuesta* En ambos casos existe una multitud de soluciones; por ejemplo:

- a)  $\Psi = x^2y^2$
- b)  $\Psi = x^2y - y^2x$

Según puede verse en (6-35), la función de onda,  $\Psi$ , de un sistema es una función propia del operador hamiltoniano, con valor propio  $E$ , la energía total. Debe ser claro que, por obtenerse de una ecuación diferencial, existen multitud de posibilidades (en principio) para la función de onda y para la energía  $E$ , a menos que existan restricciones adicionales.

Una vez obtenida la función de onda al resolver la ecuación (6-35), intentaremos conocer otras propiedades mecánicas del sistema en cuestión. Aquí podemos encontrarnos con dificultades, pues  $\Psi$  no necesariamente es una función propia de algún otro operador mecánico cuántico. Es decir,  $\Psi$  siempre es una función propia del hamiltoniano  $\hat{H}$ , pero no siempre lo es de otro operador. Si tenemos suerte, habrá ciertos operadores  $\hat{A}$ , para los que  $\Psi$  sí sea función propia. En ese caso, los eigenvalores,  $a$ , nos indicarán los posibles valores de la variable dinámica cuyo operador mecánico-cuántico es  $\hat{A}$ . Sin embargo, existirán otros operadores,  $\hat{B}$ , para los que

$$\hat{B}\Psi \neq b\Psi \quad (6-37)$$

En ese caso, ¿cómo podremos hallar los posibles valores de la variable dinámica con operador  $\hat{B}$ ?

La respuesta de la mecánica cuántica es contundente: *no todas las variables dinámicas de un sistema están determinadas con absoluta precisión*. Esta es una diferencia fundamental entre mecánica clásica y cuántica. La última no puede proporcionarnos toda la información que desearíamos obtener de nuestro sistema. En muchos casos, debemos contentarnos con obtener información estadística sobre el comportamiento de nuestro sistema; por ejemplo, cuál es la velocidad promedio de una partícula.

Así, algunas de las variables dinámicas del sistema (aquellas para las cuales  $\Psi$  es función propia de su operador asociado) estarán perfectamente determinadas, mientras que los valores de las otras variables no podrán conocerse con toda precisión. Al menos, la mecánica cuántica permite calcular el valor promedio o valor esperado de una variable dinámica,  $\hat{A}$ , representando por  $\langle A \rangle$ , mediante la ecuación

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad (6-38)$$

En (6-38),  $\Psi^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi$ , pues ésta puede ser una función compleja, y la integral se extiende sobre todo el espacio. Esta ecuación volverá a ser discutida en la sección 6.4.2, donde analizaremos más detenidamente los aspectos estadísticos de la mecánica cuántica.

El formalismo de la mecánica cuántica es, como se observa, muy complejo. La función de onda no es útil, al fin y al cabo, más que para obtener indirectamente, a través de operadores, los valores precisos o promedio de las variables dinámicas del sistema bajo consideración. Esto, lo que constituye una

complicación aparentemente innecesaria, no ha podido simplificarse. Debemos, entonces, partir de la realidad de nuestro sistema físico; tomar la escalera y entrar en el espacio nebuloso de las funciones de onda y los operadores, para retornar con la respuesta sobre el valor preciso o promedio de tal o cual variable dinámica de nuestro sistema.

### 6.3.3 Extensión a más dimensiones y a más de una partícula

El problema de una dimensión y una sola partícula que acabamos de abordar (Secs. 6.3.1 y 6.3.2) puede generalizarse para un espacio de mayor dimensión y con más de una partícula.

La energía total clásica de una partícula que se mueve en tres dimensiones es, por ejemplo,

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (6-39)$$

donde, ahora, la energía potencial depende de la posición en el espacio tridimensional. Para obtener el correspondiente operador hamiltoniano, habrá que sustituir cada una de las variables en (6-39) por sus operadores mecánico-cuánticos asociados. Para la cantidad de movimiento unidimensional, obtuvimos el operador (6-32). En tres dimensiones, la generalización que procede consiste en considerar los operadores

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (6-40)$$

cuyos cuadrados son

$$\begin{aligned} \hat{p}_x^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{p}_y^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ \hat{p}_z^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (6-41)$$

para obtener el operador de la energía cinética:

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \quad (6-42)$$

Podemos definir al operador laplaciano,

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6-43)$$

para reescribir (6-42) como

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (6-44)$$

Por otra parte, la energía potencial se considera nuevamente como un operador multiplicativo, pues depende sólo de las coordenadas espaciales  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Así, el operador hamiltoniano tridimensional para una partícula es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (6-45)$$

La función de onda de esta partícula que «vive» en tres dimensiones se obtendrá de la ecuación de valores propios

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

al igual que en el caso unidimensional. Sin embargo, ahora  $\Psi$  dependerá de tres coordenadas, para que el hamiltoniano pueda actuar sobre ella.

Vemos, entonces, que la mecánica cuántica (independiente del tiempo) se reduce a resolver el problema de valores propios para el operador  $\hat{H}$ , de donde obtendremos tanto a la función de onda,  $\Psi$ , como a la energía total,  $E$ . Inmediatamente, empleando otros operadores, pueden encontrarse los valores esperados de otras variables dinámicas.

**Cada sistema particular tiene su propio operador hamiltoniano. Cuando exista más de una partícula, digamos  $N$  de ellas, habrá que incorporar en  $\hat{H}$  tanto los operadores de energía cinética de cada partícula, como las energías potenciales del caso. La función de onda dependerá aquí de las tres coordenadas de la primera partícula, de las tres de la segunda, ..., y de las tres de la última. Es decir,**

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

**por lo que será una función de  $3N$  coordenadas.**

En todos los casos, la función de onda no debe interpretarse más que como una función de la (o las) coordenada(s) de la(s) partícula(s) del sistema, que puede tomar valores reales o complejos, relativos a la amplitud de la onda característica del sistema.

### 6.3.4 La mecánica cuántica como un modelo

En la sección anterior hemos planteado, un poco informalmente, los principios o postulados de la mecánica cuántica. Para quien los conozca por primera vez

ahora, estos principios serán juzgados como muy abstractos y complicados, y *tendrá mucha razón*. En lugar de que cada variable del sistema estudiado tenga asociado un valor numérico dado, la mecánica cuántica introduce un operador. Así, por ejemplo, la energía cinética de una partícula no será un número determinado de joules, sino una instrucción precisa que pueda actuar sobre la función de onda de la partícula. Cualquiera se sorprende al enterarse de este hecho, pues en otras ramas de la ciencia ello no resulta necesario.

El objetivo de esta sección es presentar a la mecánica cuántica como un modelo teórico y justificar su validez. Para ello, entraremos en un breve relato de la significación de la ciencia y de la construcción de modelos en ella.

La *observación* y la *experimentación* son nuestra fuente de conocimiento del mundo que nos rodea. Sin embargo, no podemos conformarnos simplemente con acumular los datos que resultan de experimentos, pues en poco tiempo nos perderíamos entre tanta información. Se analizan dichos datos, buscando regularidades en el comportamiento de los sistemas, lo que lleva a la enunciación de *leyes*. Así, en las leyes acostumbramos resumir una multitud de resultados experimentales. Es mucho más cómodo contar, por ejemplo, con las leyes de los gases que con una enorme tabla de datos de presiones, temperaturas y volúmenes para una infinidad de gases.

La ciencia va más allá. Muchas veces no nos resulta del todo satisfactorio contar con una serie de leyes empíricas, sino que deseamos buscar regularidades entre las mismas, o bien, explicarnos por qué dichas leyes existen y se manifiestan, y hasta encontrar relaciones entre ellas. Para ello construimos *teorías* y *modelos*.

**Resulta curioso y paradójico que, en su afán por conquistar conceptualmente la realidad, el hombre construya idealizaciones, como modelos y teorías.**

Existen modelos de diversos tipos. En los *modelos conceptuales* se pretende que éstos nos proporcionen una imagen de lo real. Para un sistema dado, construimos un *objeto modelo* o modelo conceptual que lo represente. Una molécula vibrando puede representarse, por ejemplo, como dos masas unidas por un resorte. Sin embargo, un objeto modelo no basta para estudiar un sistema. Es necesario construir una *teoría* del objeto modelo, que se conoce como *modelo teórico*.

**Podemos definir a un modelo teórico como un sistema hipotético-deductivo que concierne a un objeto modelo.**

En los modelos teóricos, que en general son de naturaleza algebraica, cada parámetro distintivo del objeto modelo tendrá asociado un símbolo algebraico. Además, el modelo teórico deberá especificar las reglas algebraicas que gobiernen las relaciones entre los símbolos. Es decir, debe dar a conocer la red de

fórmulas que se usará alrededor del objeto modelo. Y algo más: en su aplicación específica a un objeto modelo, el modelo teórico permitirá obtener predicciones cuantitativas del sistema real que el objeto modelo representa.

Cuando las predicciones teóricas sobre un sistema real concuerdan con los valores experimentales obtenidos, habremos construido un objeto modelo razonable con un soporte teórico adecuado. Si, por el contrario, no se concuerda con los hechos, caben diversas posibilidades: variar el objeto modelo o conservarlo, pero modificando las ideas teóricas, o cambiar ambos. Así, si ciertos cálculos sobre el espectro de un átomo no prosperan, se podrá tratar de complicar el modelo del átomo o modificar la teoría de interacción radiación-materia.

Intentemos, a continuación, analizar la mecánica cuántica dentro del contexto que hemos elaborado, y comparémosla con la mecánica clásica. Para ejemplificar, escogeremos a un átomo como el sistema real a estudiar.

Para Rutherford, el objeto modelo (el átomo modelo) es una idealización concreta: un núcleo y varios electrones girando a su alrededor, ambos considerados como cargas puntuales y dotados de ciertas masas. El modelo teórico asocia símbolos a cada parámetro del átomo modelo y consiste de las ecuaciones de movimiento de la mecánica y electrodinámica clásicas. Las predicciones obtenidas sobre el espectro atómico son notablemente diferentes a las alcanzadas experimentalmente. Este modelo teórico no resulta útil<sup>8</sup>.

**Para Schroedinger, el modelo de átomo lo constituye un operador hamiltoniano. En él deben estar representadas todas las contribuciones energéticas que se espera que existan en los átomos reales. En este caso, el objeto modelo es altamente abstracto. Por otra parte, el modelo teórico permite, a partir del hamiltoniano, obtener la función de onda del átomo, que no corresponde a ningún observable del sistema real. Es decir,  $\Psi$  no es ninguna predicción que pueda corroborarse experimentalmente. Debido a ello, la teoría cuántica nos provee de reglas para obtener los operadores de todas las variables dinámicas del átomo y de la manera de efectuar predicciones sobre dichas variables. Para ello, emplea a la función de onda y relaciones, como la (6-38), para obtener los valores esperados para diversas magnitudes.**

Respecto a los cálculos teóricos de espectros atómicos, éstos han resultado comparables con los experimentales. Este modelo teórico ha resultado útil, a pesar de su alta dosis de abstracción e incomprensibilidad iniciales.

Vale la pena mencionar que la mecánica cuántica ha sido sometida a prueba innumerables veces. Siempre que el operador hamiltoniano (el objeto modelo) ha sido construido considerando las contribuciones más sustanciales del caso, y que la función de onda se ha obtenido con la suficiente precisión, el aparato matemático de la mecánica cuántica ha alcanzado resultados *casi idénticos* a los experimentales.

<sup>8</sup> Sin embargo, el objeto modelo fue de utilidad manifiesta para explicar los experimentos de Geiger y Marsden (véase Sec. 2.10.3).



Desgraciadamente, mediante la mecánica clásica, nos hemos acostumbrado a resolver problemas físicos empleando números y variables. Por esto, nos resulta descabellado que haya que recurrir a operadores y funciones de onda para obtener resultados teóricos comparables a los reales. Pero debemos irnos acostumbrando a ello, aunque no nos guste representar a una molécula o una reacción química mediante un operador hamiltoniano. Sólo así sabemos obtener resultados teóricos aceptables, pues está de sobra demostrado que el álgebra de números no es adecuada para representar las relaciones entre las entidades físicas pertenecientes a sistemas «pequeños». Así, las propiedades que caracterizan a un estado particular del sistema, tales como su energía, cantidad de movimiento, posición, etc., no pueden representarse por un número que indique su magnitud, sino por una instrucción (operador) que actúe sobre la función de onda.

Aunque sus predicciones sean correctas, la naturaleza abstracta de la mecánica cuántica, y el hecho de que sus resultados corresponden a valores medios o esperados para las propiedades físicas del sistema, han llevado a que su interpretación como teoría no sea simple. Es más, hasta la fecha existen varias interpretaciones de esta ciencia, algunas de ellas en conflicto mutuo. Este hecho no resta validez a una teoría, incluso la hace más interesante, pero hemos de saber discernir entre lo que es predicción de la mecánica cuántica y lo que es interpretación de la mecánica cuántica.

#### 6.4 INTERPRETACION ESTADISTICA DEL CUADRADO DE LA FUNCION DE ONDA

En 1927, Max Born propuso<sup>9</sup> que al cuadrado de la función de onda<sup>9</sup> se le diera un significado físico-estadístico, el cual discutimos y presentamos en esta sección.

La interpretación de Born ha sido criticada o replanteada en otros términos, pero resulta de uso común en mecánica cuántica.

Si  $\Psi$  representa la función de onda de un sistema que contiene una partícula, entonces  $|\Psi|^2$  debe interpretarse como la densidad de probabilidad para la posición de la partícula.

Ya que el término «densidad de probabilidad» puede resultar no conocido por los lectores, aclararemos su significado en la sección 6.4.1, donde nos

<sup>9</sup> La función de onda no toma necesariamente sólo valores reales, puede ser una función compleja. El cuadrado de un número complejo se define como el producto (complejo) de él por su conjugado:  $|a + bi|^2 = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$  (el cual siempre es real). Por ello, representaremos al cuadrado de la función de onda como  $|\Psi|^2$ .

extenderemos sobre la interpretación de Born. En la sección 6.4.2 tocaremos otros aspectos estadísticos de la mecánica cuántica.

Desde ahora vale la pena aclarar, como lo hace De la Peña en su texto, que

*«... la probabilidad se entenderá, de aquí en adelante, en su sentido objetivo, es decir, la probabilidad mide una propiedad del sistema y no, por ejemplo, nuestro grado de conocimiento del sistema o el grado de confianza de nuestra predicción sobre el comportamiento del sistema.»*

De esta confusión acerca de lo que la probabilidad representa en mecánica cuántica han nacido diversas corrientes que, actualmente, se encuentran en pugna.

### 6.4.1 Probabilidad y densidad de probabilidad

Hasta cierto punto, estamos acostumbrados a trabajar con probabilidades para conjuntos finitos de eventos. Por ejemplo, las posibilidades del tiro de una moneda están representadas por el conjunto de dos elementos,  $S = \{\text{cara}, \text{cruz}\}$ . El conjunto de eventos para el tiro de un dado es  $S = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . El conjunto  $S$ , llamado *espacio-muestra*, contiene todos los posibles resultados de un experimento aleatorio.

*Una función de probabilidad  $P(E)$  es tal que asigna un número entre 0 y 1 a la probabilidad de que suceda el subconjunto  $E$  de eventos.*

**Ejemplo 6.11** ¿Cuál es la función de probabilidad para el tiro de un dado no cargado?

*Solución* Ya que se trata de un dado no cargado, cada cara del dado tiene la misma probabilidad de resultar; por ello tenemos, por ejemplo, que para el subconjunto  $E = \{1\}$ ,  $P(E) = 1/6$ . Es decir, después de un gran número de tiradas, una de cada seis mostrará al uno como resultado. El mismo valor de probabilidad tendrá cualquier subconjunto de un elemento.

$$P(\{1\}) = P(\{2\}) = P(\{3\}) = P(\{4\}) = P(\{5\}) = P(\{6\}) = 1/6$$

Si  $E = \{1, 2\}$ ,  $P(E)$  representará la probabilidad de obtener, al tirar el dado, un número menor que tres. En este caso,

$$P(\{1, 2\}) = P(\{1\}) + P(\{2\}) = 1/6 + 1/6 = 2/6$$

Este comportamiento debe seguir cualquier función de probabilidad. Generalizando, si  $E_1, E_2, \dots, E_n$  son subconjuntos de  $S$  que no tienen elementos en común uno con otro, entonces

$$P(E_1 \cup E_2 \cup \dots \cup E_n) = P(E_1) + P(E_2) + \dots + P(E_n)$$

Esta fórmula nos permite obtener la probabilidad para cualquier subconjunto de  $S = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ .

**PROBLEMA 6.13** ¿Cuál es la probabilidad de que suceda cualquiera de los eventos posibles? En otras palabras, ¿qué vale  $P(S)$ ?

PROBLEMA 6.14 En una bolsa opaca se tienen cuatro canicas: dos rojas, una azul y una amarilla. El experimento consiste en sacar dos de ellas al azar.

- a) ¿Cuál es el espacio muestra,  $S$ ?
- b) ¿Cuál es la probabilidad de que ambas canicas sean rojas?
- c) ¿Cuál es la probabilidad de que al menos una canica sea roja?

Respuesta b)  $1/6$ . c)  $5/6$ .

Las probabilidades  $P(E)$  se determinan realizando un gran número de experimentos y tomando el cociente

$$P(E) = \frac{\text{número de eventos con resultado en } E}{\text{número total de experimentos}}$$

Salvo las complicaciones que pueden surgir en los cálculos, las probabilidades de eventos con espacio-muestra finito no tienen mayor problema. La dificultad surge cuando el espacio  $S$ , así como el subconjunto  $E$ , no son finitos. Este es el caso que nos interesa analizar a propósito de la interpretación de Max Born. La mayoría de las variables físicas como tiempo, posición, velocidad, etc., son de este tipo, pues toman valores sobre los números reales.

A continuación, será claro, mediante un ejemplo, que para una variable continua sólo tiene sentido preguntarse por la probabilidad cuando se considera un intervalo de valores de la variable, y no valores aislados de la misma.

Supóngase que deseamos evaluar la probabilidad de que las llamadas telefónicas duren *hasta* 3 minutos, es decir, de 0 a 3 minutos. A esta probabilidad la llamaremos  $p(3)$ . Tomando un gran número de llamadas al azar,  $p(3)$  se calculará mediante el cociente de casos favorables ( $t \leq 3$ ) entre casos totales ( $t$  arbitrario). Siendo  $N$  el número de llamadas reportadas, tendremos

$$p(3) = \frac{N(0 \leq t \leq 3)}{N(0 \leq t < \infty)}$$

En forma similar, puede evaluarse la probabilidad de que las llamadas duren *hasta*  $t$  minutos, donde  $t$  tome cualquier valor. Una curva como la de la figura 6.9 podría representar el resultado del experimento.

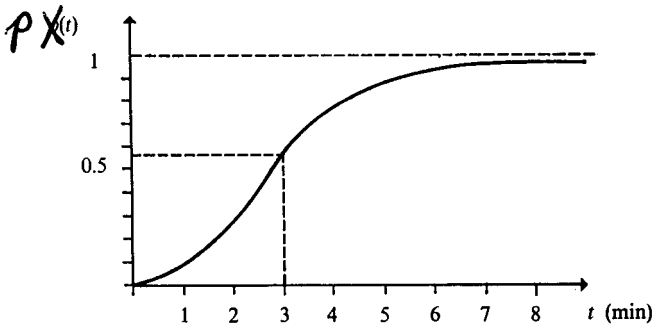


Figura 6.9 Probabilidad acumulativa para la duración de las llamadas telefónicas,  $p(t)$ .

De la figura, la probabilidad de que una llamada dure hasta 3 minutos vale 0.57, o sea, un 57 % de las llamadas concluyen en menos de tres minutos. A  $p(t)$  se le conoce como *probabilidad acumulativa* de la duración de las llamadas.

Si contamos con la función  $p(t)$ , puede calcularse la probabilidad de las llamadas en cualquier intervalo de tiempo dado. Por ejemplo, si deseamos saber cuántas llamadas duran entre 3 y 4 minutos, es claro que

$$P(3, 4) = p(4) - p(3).$$

Preguntémosnos ahora: ¿cuál es la probabilidad de que una llamada dure *exactamente* 3 minutos? Note, antes que nada, que el mismo sentido tiene la pregunta si se consideran 2.9999 minutos o 3.0001 minutos. La respuesta es lógica: dicha probabilidad vale cero. La probabilidad para valores aislados de la variable es cero. Este resultado puede obtenerse mediante el siguiente proceso de reducción progresiva del intervalo de tiempo. La probabilidad de que una llamada dure entre 3 y 3.5 minutos será

$$P(3, 3.5) = p(3.5) - p(3)$$

y, aproximadamente, valdrá la mitad de  $P(3, 4)$ , es decir,

$$P(3, 3.5) \simeq \frac{1}{2}P(3, 4)$$

Si continuamos reduciendo el intervalo de tiempo,

$$P(3, 3.25) \simeq \frac{1}{4}P(3, 4)$$

$$P(3, 3.125) \simeq \frac{1}{8}P(3, 4)$$

así que para cualquier  $\Delta t < 1$ ,

$$P(3, 3 + \Delta t) \simeq \Delta t \cdot P(3, 4) \tag{6-46}$$

Es claro que si  $\Delta t$  sigue reduciéndose, estaremos cada vez más cerca de «exactamente 3 minutos», pero conforme  $\Delta t \rightarrow 0$ ,

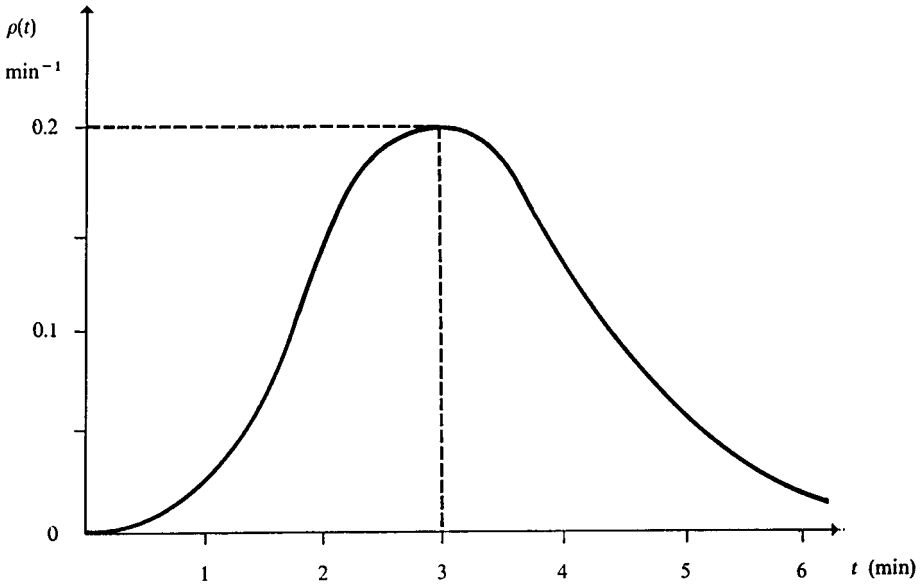
$$P(3, 3 + \Delta t) \rightarrow 0$$

Sin embargo, si el límite se toma no sobre  $P(3, 3 + \Delta t)$ , sino sobre el cociente  $P(3, 3 + \Delta t)/\Delta t$ , entonces el resultado no será cero, sino similar a  $P(3, 4)$ , como puede desprejarse de (6-46). El resultado se conoce como *densidad de probabilidad* de una llamada de tres minutos,  $\rho(3)$ , es decir,

$$\rho(3) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(3, 3 + \Delta t)}{\Delta t}$$

Para un tiempo de duración cualquiera,  $t$ ,

$$\rho(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(t, t + \Delta t)}{\Delta t} \tag{6-47}$$



**Figura 6.10** Densidad de probabilidad para la duración de una llamada.

Esta ecuación puede reescribirse usando la probabilidad acumulativa  $p(t)$  como sigue:

$$\rho(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p(t + \Delta t) - p(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta t} \tag{6-48}$$

En (6-48) hemos obtenido la relación entre la densidad de probabilidad,  $\rho(t)$ , y la probabilidad acumulativa,  $p(t)$ :

$$\rho(t) = \frac{dp}{dt} \tag{6-49}$$

pues ésa es la definición de la derivada.

En la figura 6.10 hemos esbozado una posible forma de la densidad de probabilidad, suponiendo que su máximo ocurre para  $t = 3$  minutos.

Por su definición, (6-48), la densidad de probabilidad tiene unidades de probabilidad por unidad de tiempo. Entonces, el máximo de la figura 6.10 es  $\rho(3) = 0.2 \text{ min}^{-1}$ . Podemos decir que la llamada más *densamente probable* dura tres minutos, pero es incorrecto decir que la llamada más *probable* dura tres minutos. ¿Es correcto decir que «el 20% de las llamadas *por minuto* duran tres minutos»? La respuesta es sí. Para profundizar sobre esta interpretación de  $\rho(t)$ , tomaremos dos ejemplos usuales.

**a) Velocidad**

La velocidad instantánea se define en forma muy similar a la densidad de probabilidad de (6-48). Si un objeto se mueve en una dimensión y tiene la

posición  $x(t)$  al tiempo  $t$  y pasa a  $x(t + \Delta t)$  al tiempo  $t + \Delta t$ , la definición de su velocidad instantánea al tiempo  $t$  es

$$v(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{(t + \Delta t) - t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (6-50)$$

o sea,

$$v(t) = \frac{dx}{dt} \quad (6-51)$$

¿Cuál es el significado de una velocidad de 30 km/h? Antes que nada, queremos enfatizar el hecho de que una velocidad *en un instante* se mide en unidades de distancia recorrida *por hora*, y nadie se asusta de ello. Una respuesta aceptable podría ser: una vez que, al tiempo  $t$ , el objeto alcanza la velocidad  $v(t) = 30$  km/h, si durante la siguiente hora la velocidad se mantuviera constante, el objeto recorrería 30 km.

Este ejemplo nos es útil para interpretar la densidad de probabilidad de las llamadas telefónicas: una vez que una llamada ha durado tres minutos, si durante el siguiente minuto la densidad de probabilidad se mantuviera constante, entonces la probabilidad de colgar durante ese minuto sería 0.2 (20 % de las llamadas concluirían entre el tercero y el cuarto minutos).

### b) Densidad másica

La densidad es una variable física que se define también mediante un proceso límite.

Si se desea conocer la densidad en un punto dado de un cuerpo  $(x, y, z)$ , se necesita evaluar cocientes de masa entre volumen para una secuencia de piezas que contengan al punto  $(x, y, z)$ , tal que dicha secuencia tienda a ese punto (véase Fig. 6.11).

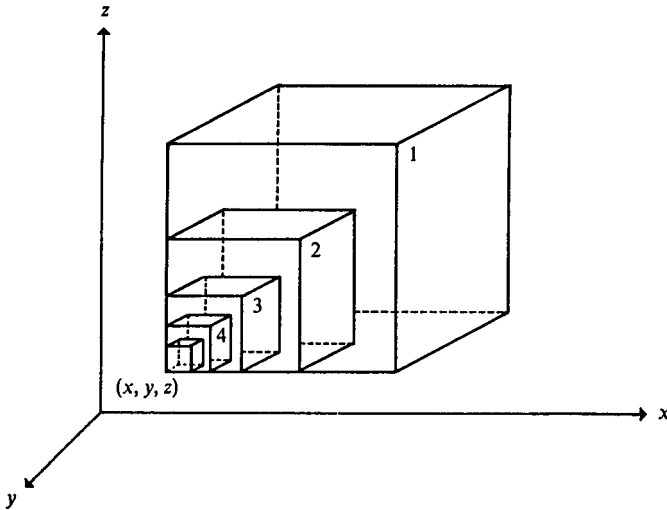
Si llamamos  $m[(x, y, z), \Delta V]$  a la masa de la pieza con volumen  $\Delta V$  que contiene a  $(x, y, z)$ , los cocientes de masa entre volumen nos llevan, sobre la secuencia, a la definición de la densidad en  $(x, y, z)$ , o sea,

$$\rho(x, y, z) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{m[(x, y, z), \Delta V]}{\Delta V} \quad (6-52)$$

lo que podemos representar como

$$\rho(x, y, z) = \frac{dm}{dV} \quad (6-53)$$

Por supuesto, un punto no posee masa, pero sí tiene densidad. La densidad *en un punto* se mide en gramos *por centímetro cúbico*. Ello puede interpretarse como sigue: si un cubo unitario (con un centímetro de lado) que contenga al



**Figura 6.11** Si definimos una secuencia de cubos como la de esta figura, como todos los cubos tienen como vértice  $(x, y, z)$ , dicha secuencia converge al punto  $(x, y, z)$ .

punto  $(x, y, z)$  tuviera en todos sus puntos la misma densidad que en  $(x, y, z)$ , entonces tendría una masa de  $[\rho(x, y, z) \cdot 1 \text{ cm}^3]$  gramos.

Al emplear las relaciones (6-51), (6-53) y (6-49), podemos afirmar que, para variables continuas, tiene sentido hablar de:

- i) distancia, cuando se mide en un intervalo de tiempo diferente de cero, en cuyo caso

$$d = \int_t^{t+\Delta t} v(t) dt$$

- ii) masa, cuando se considera un volumen (no cero) de sustancia, y se puede calcular como

$$m = \int_V \rho(x, y, z) dV$$

Si la densidad es constante en todo el cuerpo, entonces puede salir de la integral, desembocándose en el conocido caso

$$m = \rho V$$

- iii) probabilidad de duración de una llamada telefónica, cuando se la valúa en un intervalo de tiempo diferente de cero y toma el valor

$$P(t, t + \Delta t) = \int_t^{t+\Delta t} \rho(t) dt$$

Este último caso de una densidad de probabilidad presenta una característica diferente de los dos anteriores. La probabilidad vale uno para todo el intervalo de valores de la variable, es decir,

$$1 = \int_0^{\infty} \rho(t) dt$$

Aprovechando todos los ejemplos tratados, analizaremos a continuación el postulado de Max Born. Supondremos que la partícula descrita por la función de onda  $\Psi$  puede moverse en tres dimensiones. Entonces,  $|\Psi(x, y, z)|^2$  representa la densidad de probabilidad para la posición de la partícula. En el ejemplo anterior (el de las llamadas telefónicas) se discutió la densidad de probabilidad para una variable unidimensional, el tiempo, así que habremos de analizar el significado del postulado de Born con lentitud, pues ahora la densidad de probabilidad varía de punto a punto en un espacio tridimensional.

Volviendo a la figura 6.11, podemos calcular cuál es la probabilidad de que la partícula sea detectada dentro de un cubo de la secuencia. Para ello habremos de realizar un gran número de experimentos y determinar la posición de la partícula. Sea  $P[(x, y, z), \Delta V]$  la probabilidad de que la partícula se encuentre dentro del volumen  $\Delta V$  del cubo que contiene al punto  $(x, y, z)$  y realicemos el proceso límite sobre el cociente de probabilidad entre volumen, ya que así obtendremos  $|\Psi(x, y, z)|^2$ , es decir,

$$|\Psi(x, y, z)|^2 = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P[(x, y, z), \Delta V]}{\Delta V} \tag{6-54}$$

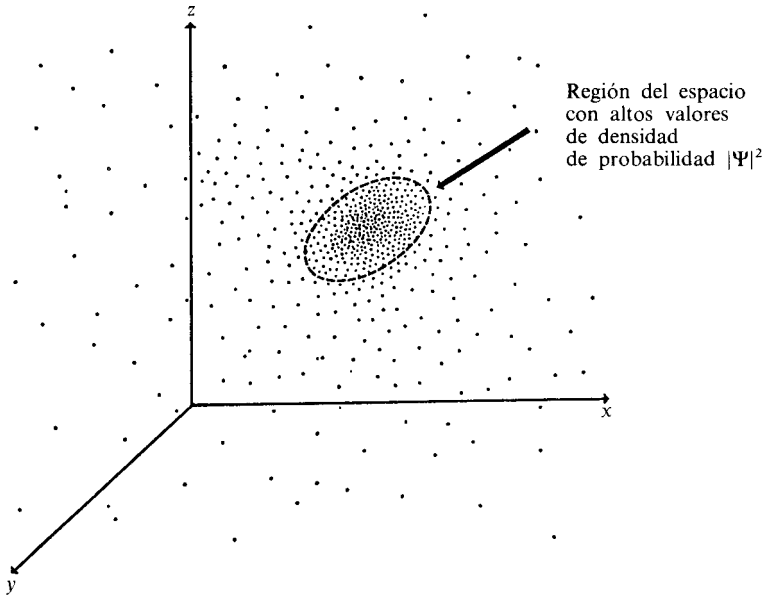
Lo que puede escribirse como

$$|\Psi(x, y, z)|^2 = \frac{dP}{dV} \tag{6-55}$$

**De estas ecuaciones resulta que  $|\Psi|^2$  tiene unidades de probabilidad por unidad de volumen, así que la función de onda  $\Psi$  debe tenerlas de  $(\text{volumen})^{-1/2}$ , o bien  $(\text{distancia})^{-3/2}$ .**

De (6-55),  $|\Psi(x, y, z)|^2$  tomará valores altos donde, al aumentar sucesivamente un volumen alrededor de  $(x, y, z)$ , la frecuencia o probabilidad de hallar a la partícula crezca abruptamente. En ese caso,  $(x, y, z)$  será un punto con alta densidad de probabilidad de encontrar a la partícula. Es decir, si pudiera llevarse a cabo una multitud de mediciones de la posición de la partícula, encontraremos mayor densidad de puntos experimentales (véase Fig. 6.12) en las regiones del espacio donde  $|\Psi|^2$  toma grandes valores. Por el contrario, en zonas donde rara vez se detecta a la partícula, la densidad de probabilidad,  $|\Psi|^2$ , será pequeña.





**Figura 6.12** Cada punto representa el resultado de una medición de la posición de una partícula.

**Como vemos, el cuadrado de la función de onda nos proporciona una información estadística sobre la partícula. No nos indica si está aquí o allá, sino solamente con qué densidad de probabilidad se encuentra aquí o allá.**

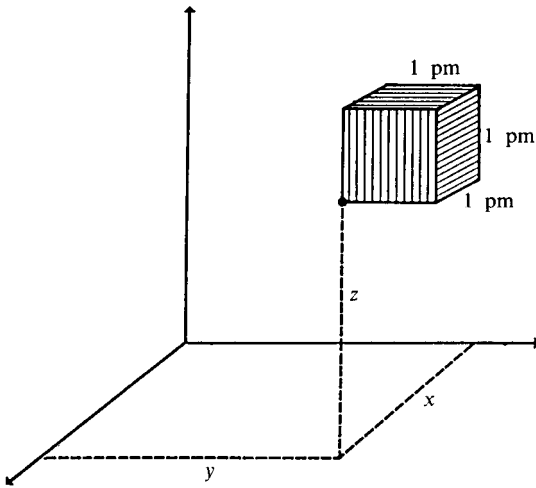
Al igual que interpretamos los ejemplos previos, presentamos en la figura 6.13 una interpretación de  $|\Psi|^2$  como densidad de probabilidad.

Como resulta cierto para cualquier variable continua, no tiene sentido preguntarse por la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto, pues siempre vale cero. Para un volumen,  $V$ , del espacio, la probabilidad de encontrar a la partícula debe evaluarse por la integral

$$P(V) = \int_V dP = \int_V |\Psi|^2 dV \tag{6-56}$$

de acuerdo con (6-55).

La ecuación (6-54) o la (6-55) pueden generalizarse si el sistema contiene más de una partícula o sólo contiene una, pero se encuentra restringida a moverse en una o dos dimensiones. En tales casos, la diferencial de volumen debe tomarse en el espacio de definición de la función de onda. Es decir, si tenemos una partícula en una dimensión, entonces debemos reemplazar  $dV$  por  $dx$ ; si la partícula se encuentra en dos dimensiones,  $dV$  representará una dife-



**Figura 6.13** Supongamos que  $|\Psi|^2$  está dada en unidades de picómetros<sup>-3</sup> (probabilidad por picómetro cúbico). Si todos los puntos del cubo unitario de la figura tuvieran la misma densidad de probabilidad que la del punto  $(x, y, z)$ , entonces la probabilidad de encontrar a la partícula dentro del cubo sería  $[|\Psi|^2 \cdot 1\text{pm}^3]$ . Por ello, puede decirse que  $|\Psi|^2$  mide la probabilidad, por unidad de volumen, en un punto.

rencial de área; si existen dos partículas moviéndose en tres dimensiones, como la función de onda es función de  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ ,  $dV$  representa una diferencial de volumen en este espacio hexadimensional, lo que podría ser  $dV = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$ . En este último caso,  $|\Psi|^2$  representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula 1 en el punto  $(x_1, y_1, z_1)$  y a la partícula 2 en el punto  $(x_2, y_2, z_2)$ .

Cuando, en (6-56),  $V$  represente el volumen de todo el espacio,  $P(V)$  valdrá la unidad, así que, de acuerdo con la interpretación de Born, la función de onda de un sistema debe ser tal que

$$\int_{TE} |\Psi|^2 dV = 1 \tag{6-57}$$

la que se conoce como *condición de normalización* de la función de onda.

Para que la condición de normalización se satisfaga, la función de onda debe aproximarse a cero conforme crezca(n) su(s) argumento(s). Vale la pena mencionar que existen casos especiales de funciones de onda para las cuales la integral de su cuadrado no converge cuando se toma un volumen infinito del sistema. Sin embargo, la norma, en general, es que la ecuación (6-57) debe satisfacerse. Debido a ello, no basta encontrar las posibles soluciones de la ecuación de Schroedinger, sino que entre ellas debemos desechar todas las que no sean normalizables o *cuadrado integrables*.

Otras restricciones adicionales aparecen con el postulado de Born:

- a) Si  $|\Psi|^2$  ha de representar una densidad de probabilidad, entonces  $\Psi$  debe ser una función *continua*, pues no resulta lógico suponer que dicha densidad de probabilidad varíe abrupta, o más bien discontinuamente, en el espacio.
  - b) La función de onda  $\Psi$  debe ser una función matemática bien comportada, que para cada valor en su dominio no posea más que una imagen, o sea, debe ser *univaluada*. De otra forma, tendríamos dos o más valores de la densidad de probabilidad en un mismo punto del espacio, lo que resulta inaceptable.
- Resumiendo,  $\Psi$  debe ser cuadrado integrable, continua y univaluada.

**Ejemplo 6.12**

a) Demuestre que el cuadrado de la función

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \text{sen } x, & 0 \leq x \leq \pi \\ 0, & x > \pi \end{cases}$$

no integra a la unidad.

b) Encuentre el valor de  $N$  para que  $\Psi(x) = Nf(x)$  esté normalizada.

*Solución*

a) Ya que  $f(x)$  vale cero excepto en el intervalo  $[0, \pi]$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(x)]^2 dx = \int_0^{\pi} [f(x)]^2 dx$$

Sustituyendo el valor de  $f(x)$  en el intervalo mencionado,

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(x)]^2 dx = \int_0^{\pi} \text{sen}^2 x dx$$

Con ayuda de una tabla de integrales, encontramos que

$$\int_0^{\pi} \text{sen}^2 x dx = \left[ \frac{x}{2} - \frac{\text{sen } 2x}{4} \right]_0^{\pi} = \frac{\pi}{2}$$

y entonces,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx = \frac{\pi}{2}$$

de donde el cuadrado de  $f(x)$  no integra a la unidad.

b) Para que  $\Psi(x)$  esté normalizada debe cumplirse que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx = 1$$

Sustituyendo  $\Psi(x) = Nf(x)$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx = 1$$

y empleando el resultado en  $a$ ), tenemos que

$$N^2 \left( \frac{\pi}{2} \right) = 1$$

de donde podemos despejar el valor de  $N$ ,

$$N = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

Así,  $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \text{sen } x$  es una función normalizada.

**PROBLEMA 6.15** Dada la función de onda, definida en todo el eje  $x$ ,

$$\Psi(x) = \frac{N}{x^2 + a^2}$$

donde  $a$  es una constante dada, encuentre el valor de  $N$  que normaliza a  $\Psi(x)$ .

*Dato* De una tabla de integrales,

$$\int \frac{dx}{(x^2 + a^2)^2} = \frac{x}{2a^2(x^2 + a^2)} + \frac{1}{2a^3} \text{tg}^{-1} \frac{x}{a}$$

*Respuesta*  $N = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}}$

Para el lector que lo desee, incluimos a continuación unos ejemplos y problemas sobre funciones de densidad de probabilidad. Más ejemplos donde se empleen funciones de onda se analizarán posteriormente.

**Ejemplo 6.13** Suponga que la función

$$\rho(x) = C x e^{-x/20}$$

describe la densidad de probabilidad para la distancia, en metros, que recorre un cohete antes de explotar en el aire.

- a) Calcule el valor de la constante  $C$  para que  $\rho(x)$  corresponda a una función de densidad de probabilidad aceptable.
- b) Calcule la distancia recorrida con mayor densidad de probabilidad.
- c) Calcule la probabilidad de que el cohete explote antes de los 50 m de recorrido.
- d) Calcule la función de probabilidad acumulativa, es decir, la probabilidad de que el cohete explote entre 0 y  $X$  metros.

*Solución*

- a) Toda función de densidad de probabilidad debe integrar a la unidad en todo el rango de variación de la variable. En nuestro caso, la probabilidad de que el cohete explote entre 0 y  $\infty$  metros debe ser uno:

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

Sustituyendo la función  $\rho(x)$  e integrando, obtenemos

$$C \int_0^{\infty} x e^{-x/20} dx = C \left[ \frac{e^{-x/20}}{-1/20} (x + 20) \right]_0^{\infty} = 1$$

Dando valores a los límites superior e inferior, tenemos

$$C(400) = 1, \text{ de donde } C = 1/400$$

b) La densidad de probabilidad se maximiza donde  $\frac{d\rho}{dx} = 0$ :

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{e^{-x/20}}{400} (1 - x/20)$$

Igualando a cero, tenemos que  $\rho(x)$  se maximiza para  $x = 20$  m.

c) Ya que

$$\rho(x) = \frac{d\rho}{dx},$$

la probabilidad de explosión entre 0 y 50 m es

$$p(50) = \int_0^{50} \rho(x) dx = \frac{e^{-x/20}}{-20} (x + 20) \Big|_0^{50}$$

$$p(50) = -\frac{70}{20} e^{-50/20} - (-1) = 1 - 0.287 = 0.713$$

Más del 70% de los cohetes explotan antes de los 50 m.

d) Generalizando el inciso anterior,

$$p(X) = \int_0^X \rho(x) dx = 1 - \frac{(X + 20)}{20} e^{-X/20}$$

**PROBLEMA 6.16** Para la distribución de probabilidad del ejemplo anterior, calcule la probabilidad de que un cohete explote entre los 20 y los 40 m de su recorrido.

*Respuesta*  $P(20 < x < 40) = 0.33$ .

**PROBLEMA 6.17** Suponga que la probabilidad de que un pez pique el anzuelo entre 0 y  $t$  minutos después de sumergirlo en el agua es

$$p(t) = 1 - e^{-t}$$

a) Obtenga la función de densidad de probabilidad para que un pez pique al tiempo  $t$ .

*Respuesta*  $\rho(t) = e^{-t}$

**PROBLEMA 6.18** Con el resultado del problema anterior, ¿recomendaría cambiar la carnada si después de tres minutos ningún pez ha picado?

### 6.4.2 Otros conceptos estadísticos en mecánica cuántica

La función de onda al cuadrado representa la densidad de probabilidad de la posición de la partícula. Dado esto, es factible calcular el valor promedio de las propiedades físicas de la partícula, como discutimos en esta sección.

Como sobre la posición de la partícula sólo podemos obtener su comportamiento estadístico, también tenemos que contentarnos con calcular sólo el valor promedio de las variables físicas que la caracterizan.

Para empezar, analizaremos un ejemplo para una variable discreta: ¿cómo se calcula la estatura promedio de un grupo de alumnos? Para ello podemos adoptar dos enfoques:

- a) Dadas las estaturas de los  $N$  alumnos, la estatura promedio puede obtenerse simplemente mediante

$$\langle e \rangle = \frac{e_1 + e_2 + \cdots + e_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_i$$

- b) Es lógico pensar que varios alumnos pueden tener la misma estatura. Si decimos, por ejemplo, que los alumnos 1, 3, 29 y 40 miden 1.62 m, entonces como

$$e_1 + e_3 + e_{29} + e_{40} = 4 (1.62 \text{ m})$$

es suficiente multiplicar cada estatura  $e_j$  por la frecuencia de alumnos que la presentan  $f_j$  (4, en el ejemplo). Así, la estatura promedio puede calcularse, al igual que en a), pero agrupando los términos en orden de estaturas. La suma se extiende ahora sobre las  $n$  estaturas diferentes, y no sobre el número de alumnos, y cada término es de la forma  $f_j e_j$ , que es la suma de los  $f_j$  alumnos con la misma estatura  $e_j$ . De esta manera, tenemos que

$$\langle e \rangle = \frac{f_1 e_1 + f_2 e_2 + \cdots + f_n e_n}{N}$$

lo que puede reescribirse como

$$\langle e \rangle = (f_1/N)e_1 + (f_2/N)e_2 + \cdots + (f_n/N)e_n$$

Ahora bien,  $f_1/N$  es la fracción de alumnos con la estatura  $e_1$ , o sea, la probabilidad de que al escoger un alumno al azar, éste tenga la estatura  $e_1$ . Definiendo  $p_j = f_j/N$  como la probabilidad de la estatura  $e_j$ , la estatura promedio resulta poder expresarse como

$$\langle e \rangle = p_1 e_1 + p_2 e_2 + \cdots + p_n e_n = \sum_{j=1}^N p_j e_j \quad (6-58)$$

Tanto esta fórmula como la del enfoque *a*) llevan al mismo resultado, pero (6-58) nos será de más utilidad para presentar el caso de un promedio para una variable continua. Todo lo que necesitamos es transcribir (6-58) para el caso de una variable continua con cierta densidad de probabilidad. Es claro que debemos efectuar los siguientes cambios:

- 1) La suma, que en (6-58) se realiza para todas las estaturas posibles, deberá reemplazarse por una integral para todos los valores posibles de la variable.
- 2) La probabilidad  $p_j$  de una estatura dada será sustituida por una diferencial de probabilidad  $dP$ . Cuando la función de densidad de probabilidad sea  $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ ,  $dP$  se obtendrá mediante (6-55) como

$$dP = \Psi^*\Psi dV$$

- 3) Las estaturas  $e_j$  se reemplazarán por la variable que desee promediarse. Aplicando estos tres cambios, supóngase que se desea obtener el valor promedio de la coordenada  $z$  de la partícula. La ecuación

$$\langle z \rangle = \int_{TE} \Psi^*\Psi z dV \tag{6-59}$$

permite obtener dicho promedio, la que puede leerse «suma-para todo punto del espacio - de la altura  $z$  del punto por la probabilidad de que la partícula se encuentre en una diferencial de volumen,  $dV$ , situada en ese punto». De esta forma, es clara la relación del caso continuo con el discreto, (6-58).

Sin embargo, para otras propiedades hay que hacer una adaptación. Por ejemplo, la energía cinética en mecánica cuántica se representa por un operador,

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Un operador sólo tiene sentido si se aplica sobre la función de onda del sistema; así, no podemos colocarlo en el mismo lugar en el que se encuentra  $z$  en la ecuación (6-59). En estos casos, el operador se introduce aplicado sobre  $\Psi$ , es decir, el promedio de la energía cinética debe obtenerse así:

$$\langle E_c \rangle = \int_{TE} \Psi^*\hat{E}_c\Psi dV$$

o sea, permitiendo que actúe sobre la función de onda y multiplicando posteriormente por el conjugado de la misma.

En todo lo anterior se ha supuesto que la función de onda cumple con la condición de normalización (6-57). De no ser así, el valor esperado o promedio de una variable  $A$  con operador asociado  $\hat{A}$  debe calcularse como

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{TE} \Psi^*\hat{A}\Psi dV}{\int_{TE} \Psi^*\Psi dV} \tag{6-60}$$

Esta es, precisamente, la ecuación (6-38) que presentamos anteriormente. Si la función de onda está normalizada, el denominador es la unidad y el numerador puede interpretarse como el valor promedio de  $A$ , una propiedad que depende de la posición de la partícula, usando  $|\Psi|^2$  como función de densidad de probabilidad de su posición.

**Ejemplo 6.14** En el caso independiente del tiempo, la función de onda es una función propia del operador hamiltoniano, como lo establece la ecuación de Schroedinger (6-35), con valor propio  $E$ . Obtenga el valor promedio de la energía mediante la fórmula (6-60).

*Solución* Ya que  $\hat{H}$  es el operador asociado a la energía, aplicando (6-60), tenemos que

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{TE} \Psi^* \hat{H} \Psi \, dV}{\int_{TE} \Psi^* \Psi \, dV}$$

Pero podemos sustituir, en el numerador, la ecuación de Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y suponer que la función de onda está normalizada para olvidarnos del denominador:

$$\langle E \rangle = \int_{TE} \Psi^* E \Psi \, dV$$

Pero como el valor propio  $E$  es una constante, puede sacarse de la integral, y escribir:

$$\langle E \rangle = E \int_{TE} \Psi^* \Psi \, dV$$

que, por la condición de normalización, lleva a

$$\langle E \rangle = E$$

es decir, el valor promedio de la energía de la partícula resulta ser el valor propio de la ecuación de Schroedinger.

**PROBLEMA 6.19** Dada la función de densidad de probabilidad del ejemplo 6.13, demuestre que la distancia promedio viajada por los cohetes antes de explotar es de 40 m.

El resultado que obtuvimos para el valor promedio de la energía en el ejemplo 6.14 vuelve a repetirse para toda otra propiedad  $A$  para la cual la función de onda sea propia del operador  $\hat{A}$ , según lo indica (6-36). En ese caso tendremos

$$\langle A \rangle = a$$

Toda esta gama de resultados estadísticos que nos provee la mecánica cuántica ha sido criticada agriamente por algunos eminentes científicos. Para Albert Einstein, la mecánica cuántica no es una ciencia completa, aún faltan cosas por descubrir, pues no concebía que sólo pudieran obtenerse datos promedio o



distribuciones de la posición de las partículas. Einstein hizo famosa la frase *Dios no tira dados*, que presenta su reticencia a aceptar que todo lo que podamos obtener del microcosmos sea sólo una visión estadística. Si los electrones se comportan, en promedio, como lo hacen, debe haber una razón aún no descubierta para ello, indicaba Einstein. Otros, como David Bohm, apoyan la misma creencia de que existen *variables ocultas* que determinan el comportamiento estadístico regular de las partículas. Podemos o no estar de acuerdo con esta posición, pero, por lo pronto, podemos asegurar que la mecánica cuántica nos permite obtener, al menos, los valores esperados correctos para las variables dinámicas de los sistemas de partículas. Sobre este particular, seguiremos presentando al lector datos sobre las diversas interpretaciones de la mecánica cuántica, para que pueda ayudarse a discernir sobre lo que constituye el cuerpo de la teoría y lo que está aún sujeto a discusión.

PROBLEMA 6.20 Recurriendo a la función de onda normalizada del ejemplo 6.12:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin x \quad \text{en el intervalo } [0, \pi]$$

$$\Psi(x) = 0, \quad \text{en el resto del eje } x$$

demuestre que el valor esperado de la coordenada  $x$  vale cero, es decir, que

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi^2(x) dx = 0$$

PROBLEMA 6.21 Dada la función de onda del problema 6.15:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}} \frac{1}{x^2 + a^2}$$

- a) Encuentre el valor esperado de la coordenada  $x$ .
- b) Encuentre el valor esperado del cuadrado de la coordenada  $x$ .

Nota: Use una tabla de integrales.

Respuesta a)  $\langle x \rangle = 0$       b)  $\langle x^2 \rangle = a^2$

## 6.5 LAS RELACIONES DE INCERTIDUMBRE Y SUS IMPLICACIONES

Ya apuntábamos que existen diversas interpretaciones de la mecánica cuántica. La que ha recibido más atención por parte de la comunidad científica es la interpretación de Bohr, Heisenberg, Pauli, Dirac y todo un grupo de físicos que trabajaron, entre 1925 y 1930, en el grupo de Bohr, en Copenhague. Por ello, se ha denominado a ésta la «interpretación de Copenhague de la mecánica cuántica». En la mayoría de los textos escritos sobre este tema domina dicha interpretación, y el lector, creyéndola parte de la teoría, la asimila. Los autores

de este texto estamos en desacuerdo con ese proceder y hemos intentado (no es fácil) separar los aspectos puramente científicos de los filosóficos. En esta sección presentamos las relaciones de incertidumbre, derivadas por Heisenberg, separadas de las diversas interpretaciones filosóficas que generan. En la sección siguiente analizamos su naturaleza estadística, tal como son obtenibles a partir de la mecánica cuántica, y, posteriormente, presentamos algunas de sus interpretaciones más relevantes, las que ejemplificamos, por último, con el experimento de las dos rendijas.

### 6.5.1 Las relaciones de Heisenberg

En 1927, después del nacimiento de la mecánica cuántica, W. Heisenberg presentó las llamadas «relaciones de incertidumbre», que pueden derivarse de la teoría.

Empecemos por definir la *variancia* o *dispersión de un operador*,  $\hat{A}$ , como

$$(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle \quad (6-61)$$

Se acostumbra, también, definir la desviación estándar  $\Delta A$ , que no es más que la raíz cuadrada de la variancia, es decir,

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle} \quad (6-62)$$

Recordando que los paréntesis  $\langle \rangle$  representan un valor promedio mecánico cuántico como el de la ecuación (6-60), podemos reescribir (6-61), suponiendo que la condición de normalización de  $\Psi$  se satisface, como

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rangle \\ (\Delta A)^2 &= \int_{\text{TE}} \Psi^* (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \Psi \, dV \end{aligned}$$

Separando esta expresión en tres integrales y recordando que  $\langle A \rangle$  es un número que puede salir de las mismas, obtenemos

$$(\Delta A)^2 = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{A}^2 \Psi \, dV - 2\langle A \rangle \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{A} \Psi \, dV + \langle A \rangle^2 \int_{\text{TE}} \Psi^* \Psi \, dV$$

Identificamos al primer término como el valor esperado del operador  $\hat{A}^2$ ; a la integral del segundo término como  $\langle A \rangle$ , y la integral del tercer sumando, por la condición de normalización, será igual a la unidad, o sea, que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \\ (\Delta A)^2 &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (6-63)$$

De acuerdo con esto, podemos expresar a la desviación estándar de (6-62) de la forma siguiente:

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (6-64)$$

**Ejemplo 6.15** Para entender el concepto de desviación estándar, desarrollaremos, como hasta ahora, un ejemplo para una variable discreta.

Imaginemos un grupo de cinco alumnos que obtiene las calificaciones siguientes:

ALUMNO	CALIFICACION
1	9
2	8
3	8
4	9
5	8.5
	$\sum_{i=1}^5 c_i = 42.5$

La calificación media es, para este caso discreto,

$$\langle c \rangle = 42.5/5 = 8.5$$

Podemos decir que, en este grupo, todas las calificaciones se desvían poco de la calificación promedio. La desviación estándar es, precisamente, un cuantificador de las desviaciones de la media, así que debe resultar pequeña para este grupo.

Calcularemos  $\Delta c$  a partir de la definición de la varianza

$$(\Delta c)^2 = \langle (c - \langle c \rangle)^2 \rangle$$

Como siempre, para una variable discreta, el promedio especificado por los paréntesis  $\langle \rangle$  implica sumar los términos de cada alumno y dividir entre cinco, es decir,

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (c_i - \langle c \rangle)^2$$

Sustituyendo  $\langle c \rangle$  y las calificaciones  $c_i$ , obtenemos

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5} (0.5^2 + (-0.5)^2 + (-0.5)^2 + 0.5^2 + 0^2) = 0.2$$

así que la desviación estándar vale

$$\Delta c = \sqrt{0.2} = 0.447$$

Comparemos este resultado con el de otro grupo, donde las calificaciones de los cinco alumnos difieran más de la calificación promedio:

ALUMNO	CALIFICACION
1	6.5
2	7
3	10
4	9.5
5	9.5
	42.5

La calificación media es la misma, 8.5, pero sin duda estamos ante un grupo más heterogéneo que el primero.

El cálculo de  $\Delta c$  conduce al resultado

$$(\Delta c)^2 = \frac{1}{5} [(-2)^2 + (-1.5)^2 + 1.5^2 + 1^2 + 1^2] = 2.1$$

$$\Delta c = \sqrt{2.1} = 1.45$$

Vemos que la desviación estándar es más del triple de aquella del primer grupo.

**La desviación estándar es una medida de dispersión muy empleada en estadística. Nos da una idea de qué tanto los valores individuales se alejan del valor promedio.**

**$\langle A \rangle$  sólo nos proporciona el valor promedio de la propiedad  $A$ . No sabemos si, durante las diversas mediciones, esta variable física se ha mantenido cercana a su valor promedio o ha oscilado mucho alrededor de él. Esta información la encontramos en  $\Delta A$ .**

Como la varianza es una suma (integral en el caso continuo) de cuadrados de desviaciones respecto al valor promedio, toda desviación de la media contribuye positivamente, así que una varianza será cero sólo cuando la variable tenga siempre el mismo valor.

**Ejemplo 6.16** Calcule la varianza de la energía para un sistema con hamiltoniano independiente del tiempo.

*Solución* Aplicaremos la ecuación (6-64). Ya se demostró, en el ejemplo 6.13, que  $\langle E \rangle = E$ . Resta calcular  $\langle E^2 \rangle$ , que es, por definición,

$$\langle E^2 \rangle = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H}^2 \Psi dV = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H} \hat{H} \Psi dV$$

Sabemos, de la ecuación de Schroedinger, que  $H\Psi = E\Psi$ , lo que, sustituido arriba, lleva a

$$\langle E^2 \rangle = \int_{\text{TE}} \Psi^* \hat{H} E \Psi dV$$

Siendo  $E$ , el valor propio, una constante, podemos sacarla de la integral y volver a aplicar  $H\Psi = E\Psi$ , para obtener

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= E \int_{\text{TE}} \Psi^* E \Psi dV = E^2 \int_{\text{TE}} \Psi^* \Psi dV \\ \langle E^2 \rangle &= E^2 \end{aligned}$$

Aplicando ahora (6-63), tenemos que

$$(\Delta E)^2 = 0$$

Concluimos que, como la energía tiene varianza nula, cada vez que midamos la energía de un sistema descrito por una función de onda propia del hamiltoniano, obtendremos siempre el mismo valor,  $E$ . Decimos, entonces, que la energía siempre es una variable bien definida para sistemas no dependientes del tiempo.

El resultado del ejemplo anterior es aplicable a cualquier otra variable dinámica siempre que la función de onda sea propia del operador asociado. Es

decir, si  $\Psi$  es una función propia del hamiltoniano y, además, para la variable  $A$  tenemos que

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (6-65)$$

entonces,

$$(\Delta A)^2 = 0$$

Esto indica que los valores medidos para la propiedad  $A$  serán siempre los mismos (dentro del margen de error experimental). En ese caso decimos que  $A$  es una constante de movimiento, que toma siempre el valor  $a$ .

Desgraciadamente, la función de onda de un sistema nunca satisface ecuaciones como la (6-65) para todos los operadores mecánico-cuánticos. A éstos podemos englobarlos en dos grupos: los que tienen como funciones propias a aquellas que lo son del operador hamiltoniano, para los cuales su varianza es cero, y aquellos que, al aplicarlos sobre las funciones propias del hamiltoniano, conducen a

$$B\Psi \neq b\Psi, \quad (6-66)$$

los que tienen varianzas estrictamente mayores que cero. Para éstos, al medir repetidas veces la propiedad  $B$  encontraremos todo un conjunto de valores dispersos, con una desviación estándar  $\Delta B$  y media  $\langle B \rangle$ .

Una vez familiarizados con las desviaciones estándar de la mecánica cuántica, presentamos las relaciones de incertidumbre.

**Heisenberg demostró que para dos variables físicas conjugadas, como lo son, por ejemplo, la coordenada  $x$  y la cantidad de movimiento en  $x$ ,  $p_x$ , se cumple la siguiente desigualdad entre sus desviaciones estándar:**

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (6-67)$$

Nunca ambas desviaciones estándar pueden ser cero. O, lo que es lo mismo, posición y cantidad de movimiento no pueden tener operadores que satisfagan simultáneamente la relación (6-65), siendo  $\Psi$  una de las posibles funciones de onda del sistema (propia del hamiltoniano). Es más, si alguna de las desviaciones estándar, ya sea la de  $x$  o la de  $p_x$ , vale cero, la otra tiene que ser infinitamente grande para que la desigualdad (6-67) pueda cumplirse. Si, por ejemplo,  $\Delta p_x = 0$ , en cuyo caso la cantidad de movimiento en  $x$  mostrará siempre el mismo valor experimental,  $\Delta x$  no puede tomar un valor real, pues el producto de cero por cualquier otro real es cero, violándose (6-67). Por ello, la única solución es que  $\Delta x = \infty$ , pues  $(0)(\infty)$  es una indeterminación matemática. En este caso, las determinaciones experimentales de la coordenada  $x$  de la partícula arrojarán datos *absolutamente* dispersos.

Ahora puede resultar claro por qué (6-67) recibe el nombre de «relación de incertidumbre».

No existe sistema cuántico para el cual la posición y la cantidad de movimiento sean variables bien definidas simultáneamente. Si preparamos un buen número de muestras de un sistema para efectuar mediciones experimentales de posición y cantidad de movimiento, nunca lograremos en todas ellas detectar valores constantes de  $x$  y de  $p_x$ . Una o las dos variables arrojarán datos dispersos que satisfarán la desigualdad de Heisenberg (6-67).

Algunos autores suponen que, posiblemente en el futuro, se hallará un sistema de control que supere esta limitación, cuando se sepa a qué se debe el comportamiento aleatorio de las partículas. Otros, los que defienden otra corriente de pensamiento, piensan que la limitación es de carácter esencial, que se trata de un principio de la naturaleza. Por ello se conoce también a (6-67) como el *principio de incertidumbre*.

**Ejemplo 6.17** Aplique la relación de Heisenberg (6-67) a una canica de un gramo, para obtener la desviación estándar o incertidumbre de su posición a partir del dato:  $\Delta v_x = 0.0000001$  cm/s.

*Solución* Obtendremos la desviación estándar de la cantidad de movimiento,  $\Delta p_x$ , a partir de  $\Delta v_x$ ,

$$\Delta p_x = m\Delta v_x = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}(1 \times 10^{-9} \text{ m/s}) = 1 \times 10^{-12} \text{ kg m/s}$$

Despejando ahora  $\Delta x$  de la relación de incertidumbre y sustituyendo el valor obtenido para  $\Delta p_x$ , obtenemos

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}}{4(3.1416)(1 \times 10^{-12} \text{ kg m/s})}$$

$$\Delta x \geq 5.27 \times 10^{-23} \text{ m}$$

La incertidumbre en la posición para esta canica es, al menos, de  $5.27 \times 10^{-23}$  m, magnitud francamente ridícula comparada con las dimensiones del objeto.

Las desviaciones estándar dadas en este ejemplo son tan pequeñas que escapan a cualquier intento de medición experimental. Es decir, en el mundo macroscópico, la relación de Heisenberg no es importante ni decisiva como para preocuparnos de la dispersión de los resultados experimentales. Poco importa si la canica está en un determinado punto de su trayectoria o  $10^{-23}$  m más adelantada o retrasada.

**Ejemplo 6.18** Recalcule la incertidumbre en la posición del ejemplo anterior, pero ahora para un electrón, de masa  $9.11 \times 10^{-31}$  kg.

*Solución*  $\Delta p_x$  será, en esta ocasión, notablemente más pequeña que para la canica del ejemplo anterior:

$$\Delta p_x = m\Delta v_x = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}(1 \times 10^{-9} \text{ m/s}) = 9.11 \times 10^{-40} \text{ kg m/s}$$

con lo cual, la desviación estándar en la posición será

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p_x} = \frac{6.6252 \times 10^{-34} \text{ J/s}}{4(3.1416)(9.11 \times 10^{-40} \text{ kg m/s})} = 5.79 \times 10^4 \text{ m}$$

$$\Delta x \geq 57.9 \text{ km}$$

Vemos que la dispersión en la posición resulta enorme para un ente microscópico como el electrón.

**PROBLEMA 6.22**

a) Obtenga la desviación estándar de las siguientes mediciones de la velocidad de un electrón:

$$\begin{array}{ll} v_1 = 100.5 \text{ cm/s} & v_4 = 99.6 \text{ cm/s} \\ v_2 = 98.7 \text{ cm/s} & v_5 = 99.9 \text{ cm/s} \\ v_3 = 100.6 \text{ cm/s} & v_6 = 100.1 \text{ cm/s} \end{array}$$

b) Suponiendo que el resultado en a) corresponde al valor estadístico de la desviación estándar para el electrón, obténgase la incertidumbre,  $\Delta x$ , en la posición del mismo.

*Respuesta* a)  $\langle v \rangle = 99.9 \text{ cm/s}$ ,  $\Delta v = 0.635 \text{ cm/s}$     b)  $\Delta x = 0.912 \text{ cm}$

De los ejemplos, resulta claro que la relación de incertidumbre (6-67) presenta grandes repercusiones en el mundo microscópico. Algunos científicos han propuesto llamarla «relación de inexactitud o de desconocimiento». Nada más inapropiado. La relación de incertidumbre es absolutamente exacta desde el punto de vista estadístico, y podríamos enunciarla así:

**Las distribuciones de la cantidad de movimiento y la posición de una partícula son tales que su producto es del orden, o mayor, que la constante de Planck.**

**Existe una relación de Heisenberg para cada pareja de variables físicas conjugadas. Algunos ejemplos de ellas son:**

— **Momento angular ( $L_\alpha$ ) y ángulo ( $\alpha$ ):**

$$\Delta L_\alpha \Delta \alpha \geq \frac{\hbar}{2} \tag{6-68}$$

— **Energía y tiempo:**

$$\Delta E \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \tag{6-69}$$

En todo el desarrollo de este capítulo hemos supuesto que la función de onda es estacionaria. Entonces, la energía del sistema está perfectamente determinada y  $\Delta E = 0$ . En vista de la última relación de Heisenberg, existirá, en este caso, una infinita dispersión del tiempo en el que la partícula del sistema tiene la energía  $E$ .

**6.5.2 Interpretación de las relaciones de incertidumbre**

La existencia de las relaciones de incertidumbre para las dispersiones de las variables dinámicas de un sistema físico ha conducido a diversas interpretaciones filosóficas. A la pregunta:

*¿Debemos admitir que una partícula no tiene una posición (y cantidad de movimiento) definida cuando somos incapaces de determinar un valor constante para ella al realizar la misma medición sobre diversos sistemas idénticamente preparados?*

se han dado diversas respuestas, contradictorias entre sí. De cada respuesta se ha elaborado una cierta interpretación filosófica de la mecánica cuántica.

En esta sección no pretendemos, ni mucho menos, ser exhaustivos. Por ello hemos incluido en la bibliografía, al final del capítulo, una serie de referencias para que los interesados profundicen sobre el tema. Sólo intentamos dar a conocer al lector algunas de las interpretaciones más comunes para que se sepa de su existencia, se identifiquen los aspectos sujetos aún a discusión y puedan separarse de aquellos absolutamente aceptados.

En adelante, emplearemos el término «electrón» para referirnos a cualquier partícula cuántica.

### **a) La interpretación de Copenhague u ortodoxa**

Esta es, sin duda, la interpretación más frecuentemente encontrada en los libros sobre el tema. En sus inicios fue encabezada por Bohr, Born, Heisenberg, Pauli, Dirac y otros.

Para la «escuela de Copenhague», la relación de incertidumbre es una restricción asociada al proceso de medición que nunca desaparecerá con posteriores avances del conocimiento. Representa una limitación de carácter fundamental que se aplica permanentemente, y de aquí que sea elevada a la categoría de *principio de la naturaleza*.

La mecánica cuántica es, por tanto, una ciencia *completa*, cuyos resultados constituyen *todo* lo que podemos conocer de los sistemas. Afirman Bohr y Heisenberg:

*«Nosotros sostenemos que la mecánica cuántica es una teoría completa; sus hipótesis básicas físicas y matemáticas no son susceptibles de modificaciones posteriores.»*

La interpretación de Copenhague indica que la relación de incertidumbre no es aplicable aisladamente del proceso de medición u observación del sistema. Por tanto, nace de la observación, y no es una propiedad de los sistemas en sí. Según Heisenberg:

*«...la ciencia es el estudio de muestras observaciones del mundo, y no del mundo mismo.»*

Para esta escuela, el sistema observado y el observador son entes inseparables. Apunta Pauli que

*«El concepto de objeto material, de constitución y naturaleza independientes del observador, es ajeno a la física moderna, la que, forzada por los hechos, ha debido renunciar a esta abstracción.»*



Por su parte, Heisenberg dice:

*«Mientras que el dominio de la física clásica lo constituyen acontecimientos objetivos, cuya observación no tiene significado alguno para su existencia, la teoría cuántica estudia los procesos que se desencadenan en el momento en que son observados, de modo que carece de sentido toda proposición física acerca de ellos en el intervalo de tiempo comprendido entre las observaciones.»*

Vemos entonces que en esta interpretación domina el subjetivismo filosófico. Las afirmaciones de la teoría cuántica se entienden como aseveraciones sobre el grado de ignorancia o certidumbre que tenemos sobre el sistema y no como propiedades del sistema en sí, independientes del observador. Podemos reforzar lo anterior con otra frase, tomada también de Heisenberg:

*«Ellos [los oponentes a la interpretación de Copenhague] prefieren retornar a la idea de un mundo objetivo real, cuyas partes más pequeñas existen objetivamente, como las piedras y los árboles existen, independientemente de que los estemos observando o no. Esto, sin embargo, es imposible, o al menos no enteramente posible, a causa de la naturaleza de los fenómenos atómicos.»*

En un nuevo orden de cosas, otra posición filosófica adoptada por la escuela de Copenhague se refiere a la imposibilidad de conocer el mundo que nos rodea. Puesto que la mecánica cuántica es, según esta escuela, una ciencia completa, y que no proporciona más que datos estadísticos acerca de los posibles resultados de un experimento, no podemos (ni podremos) predecir qué medición obtendremos en un experimento dado. Por tanto, en la naturaleza misma existe un elemento de incognoscibilidad.

El mismo argumento de la completez de la mecánica cuántica lleva a postular que no encontraremos las causas por las que el electrón se comporta estadísticamente como lo hace. Según la interpretación ortodoxa, este fenómeno no es analizable. Por ello, indica, el comportamiento aleatorio del electrón es acausal, pues éste es azaroso por naturaleza, como si estuviera dotado de *libre albedrío*. El indeterminismo es la forma de ser del electrón, y no una mera limitación de nuestra ignorancia temporal que vaya a ser superada en el futuro. Según Bohr:

*«... la mecánica cuántica lleva implícita la necesidad de renunciar definitivamente al ideal clásico de la causalidad.»*

Otro rasgo distintivo de la escuela de Copenhague es el llamado *principio de complementariedad*, enunciado inicialmente por Bohr. Según éste, el comportamiento corpuscular y ondulatorio son aspectos complementarios de la naturaleza. Ambos son esenciales para poder describir completamente los fenómenos.

No se trata, como creía De Broglie, de que cada partícula está *guiada* por una onda piloto. El electrón es de tal naturaleza, que se muestra algunas veces como onda y otras como corpúsculo clásico; es un ente dual para el que necesitamos descripciones complementarias. Así, cuando la incertidumbre en la

posición de un electrón vale cero,  $\Delta x = 0$ , tendrá las propiedades de un corpúsculo clásico. Por el contrario, si es la dispersión en la cantidad de movimiento la que vale cero,  $\Delta p_x = 0$ , de la relación de De Broglie tenemos que  $\Delta \lambda = 0$ , por lo que el electrón se comportará como una onda con  $\lambda$  precisa y posición absolutamente indeterminada, pues  $\Delta x = \infty$ .

De acuerdo con la interpretación de Copenhague, la función de onda,  $\Psi$ , describe el comportamiento de un electrón. Si  $\Psi$  vale prácticamente cero en todo el espacio excepto en una pequeña región, el electrón que  $\Psi$  representa tiene similitud con un corpúsculo clásico. Si, por el contrario,  $\Psi$  toma valores apreciables en una amplia región o en todo el espacio, entonces el electrón es más parecido a una onda. Así, es la naturaleza misma del electrón la que determina que su posición y cantidad de movimiento no puedan determinarse con toda precisión simultáneamente. Simplemente, el electrón no posee posición y cantidad de movimiento determinadas. Desde este punto de vista, la mecánica cuántica se basa en nociones acerca del movimiento esencialmente diferentes de las ideas de la mecánica clásica. El concepto clásico de *trayectoria* pierde su significado según esta interpretación. No podemos hablar de la trayectoria del electrón, pues éste no posee cantidad de movimiento ni posición perfectamente determinados.

### b) Otras interpretaciones de la mecánica cuántica

La explicación de la mecánica cuántica dada por la escuela de Copenhague ha encontrado serias objeciones por parte de muchos físicos renombrados. Entre ellos podemos citar a Einstein, De Broglie, Planck, Schroedinger, Von Laue, Landé y muchos otros.

**Las diversas posturas adoptadas no conducen a diferentes predicciones de resultados experimentales, sino que son de carácter filosófico: diferentes puntos de vista sobre la naturaleza del mundo que nos rodea.**

Sin embargo, como se ha generalizado mucho más la concepción copenagueñana, multitud de textos la toman como propia, provocando un efecto multiplicador. Sin embargo, muchos de los científicos actuales emplean la interpretación ortodoxa sin conocer o analizar a fondo otras posibles interpretaciones alternas. Indica DeWitt:

*«Si se realizara un referéndum entre todos los físicos, la mayoría se adscribiría al campo convencionalista, de la misma manera que la gran mayoría de los hombres darían su apoyo total a la Carta de los Derechos Humanos, la hubieran leído o no.»*

El mismo Schroedinger, al recibir el premio Nobel por su contribución a la teoría cuántica, se manifestó en contra de la interpretación probabilística de la mecánica cuántica y de concebir a las relaciones de incertidumbre como un principio inviolable de la naturaleza:

*«No puedo imaginarme a un electrón brincando como una pulga.»*

Albert Einstein, hasta su muerte en 1955, mantuvo una polémica constante con Bohr respecto al significado de la teoría cuántica. Einstein sostenía que los procesos en el microcosmos debían de suceder objetivamente, independientemente de su observación. Al respecto, opinaba:

*«El esquema matemático de la teoría cuántica parece describir estadísticamente los fenómenos atómicos de una manera perfectamente adecuada. Pero si bien las aseveraciones acerca de la probabilidad de ocurrencia de los fenómenos atómicos son completamente correctas, esta interpretación no describe qué sucede realmente entre las observaciones o independientemente de ellas. Pero algo debe suceder, esto no lo podemos dudar; este «algo» no necesita estar descrito por electrones o cuantos u ondas, pero a menos que se le describa de alguna manera, el objetivo de la física no está completo. No puede admitirse que se refiera sólo al acto de la observación. El físico debe postular en su ciencia que está estudiando un mundo que él mismo no ha hecho y el cual estaría presente, esencialmente idéntico, si no estuviéramos aquí. Por tanto, la interpretación de Copenhague no ofrece un entendimiento real de los fenómenos atómicos.»*

En 1935, Einstein publicó un artículo junto con dos colegas jóvenes, Podolsky y Rosen, donde expuso explícitamente sus objeciones. Allí planteó una paradoja de la interpretación ortodoxa que se ha hecho famosa, al igual que la paradoja del gato de Schroedinger<sup>10</sup>.

Las interpretaciones no ortodoxas, o bien no se preocupan de las causas que producen el comportamiento estadístico de los electrones, o lo atribuyen a motivos aún desconocidos. Como ejemplo, presentamos la siguiente frase de Louis de Broglie:

*«Es posible que mirando hacia el futuro, en un nivel más profundo de realidad física, nosotros seamos capaces de interpretar las leyes de la probabilidad y la física cuántica como resultados estadísticos del desarrollo de valores completamente determinados de variables que en el momento están ocultas para nosotros.»*

David Bohm ha defendido esta misma posición:

*«Entre las nuevas clases de leyes que ahora se le permite a uno considerar si deja de suponer la validez absoluta y final del principio de indeterminación, una posibilidad muy sugestiva e interesante es, entonces, la de un nivel mecánico subcuántico que contiene variables ocultas.»*

<sup>10</sup> Para el lector interesado, hemos incluido una serie de citas sobre este punto en la bibliografía del final de este capítulo. Para el efecto, véase: Ballentine, L. E.; *idem*, Bohr, N.; De la Peña, L., y Cetto, A. M.; *idem*, D'Espagnat, B.; DeWitt, B. S.; Einstein, A.; Podolsky, B., y Rosen, N.; Freundlich, Y.; Hall, R. B.; Omelianovski, M. E., y Weisskopf, V. F.

Pero, ¿qué debemos entender por variables ocultas? Expliquemos esto con una analogía. Suponga que contamos con un haz de electrones que atraviesa un campo magnético altamente inhomogéneo. Para nuestra sorpresa, la mitad de los electrones son desviados hacia arriba de su trayectoria y la otra mitad hacia abajo. Nosotros partíamos de la idea de que todos los electrones del haz eran idénticos y, sin embargo, se comportan según un patrón estadístico regular. Para un electrón dado que entra al campo, no tenemos ninguna certeza de qué comportamiento va a escoger. Este mismo experimento fue realizado en 1921, y no pudo ser explicado. Para esa fecha el espín de los electrones era una «variable oculta» que en realidad existía y determinaba uno u otro comportamiento de los electrones del haz.

Según esto, las razones del extraño proceder estadístico de los electrones habrán de encontrarse en el futuro, cuando se investiguen niveles más profundos que el de la física atómica o nuclear.

En el proceso de decaimiento de los núcleos radiactivos se conoce también una ley estadística: la rapidez de decaimiento en una muestra es proporcional al número de núcleos radiactivos presentes. Esta ley se cumple rigurosamente, pero la razón por la que un cierto núcleo decae en un momento dado y no otro, se desconoce. Según la corriente de las variables ocultas, debe existir una explicación subnuclear que conduzca al decaimiento de cada núcleo y explique la regularidad estadística existente.

Otra crítica frecuente a la interpretación de Copenhague se basa en que la mecánica cuántica y su aparato matemático no incluyen ninguna mención al aparato de medida y, por tanto, nada debe concluirse sobre el proceso de medición en sí. Por ejemplo, Mario Bunge indica que quien desee predecir una propiedad para el átomo de helio empleando la mecánica cuántica, sólo debe proponer un operador hamiltoniano adecuado y resolver la ecuación de Schroedinger. Como en el hamiltoniano sólo se encuentra presente información concerniente al átomo, únicamente es factible concluir cosas sobre el comportamiento del átomo aislado y no sobre el proceso de medición de la propiedad, pues el hamiltoniano no contiene información alguna sobre el aparato de medida.

Aunque existe una multitud de interpretaciones opuestas a la de Copenhague, hemos decidido presentar una de ellas a manera de ejemplo: la *interpretación estocástica*. Con la información que a continuación daremos de ella podremos analizar, en la siguiente sección, cómo se opondrían entre sí dos concepciones sobre un experimento dado.

De acuerdo con la interpretación estocástica, el electrón es un corpúsculo. Tiene una posición y cantidad de movimiento definidos en cada momento, por lo que sigue una trayectoria también definida. Sin embargo, no es un corpúsculo clásico, ya que su trayectoria, aunque es precisa, resulta impredecible. No obstante, el comportamiento estadístico de un gran número de electrones es totalmente regular y controlable.

La función de onda es útil para obtener, a través de ella, resultados sobre el proceder estadístico de un gran número de sistemas. Esto es, la función  $\Psi$

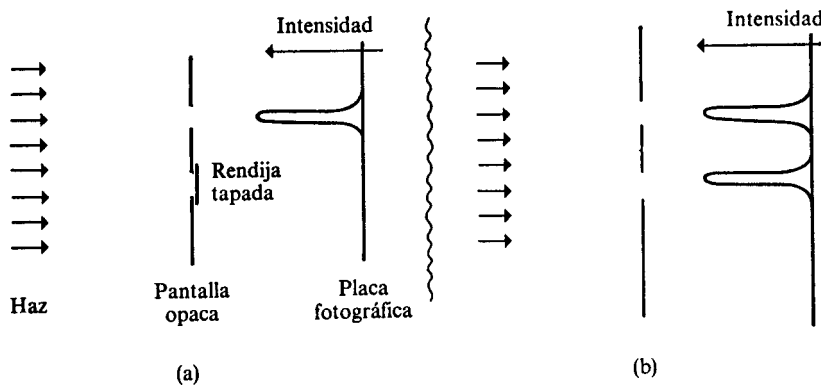
contiene información no sobre una partícula, sino sobre una colección<sup>11</sup> de ellas. Si, por ejemplo,  $|\Psi|^2$  es tal que la probabilidad de encontrar al electrón en un volumen dado resulta 1/3, se interpreta que para un gran conjunto de sistemas idénticos, en uno de cada tres sistemas el electrón se hallará en el volumen especificado.

Un electrón no tiene propiedades ondulatorias. Sin embargo, el comportamiento de un buen número de electrones refleja generalmente un patrón ondulatorio, caracterizado por la longitud de onda de De Broglie y la solución,  $\Psi$ , a la ecuación de Schroedinger.

Finalmente, según la interpretación estadística, las relaciones de incertidumbre deben interpretarse como características de las dispersiones estadísticas debidas al comportamiento impredecible de cada electrón.

### 6.5.3 Experimento de la rendija doble

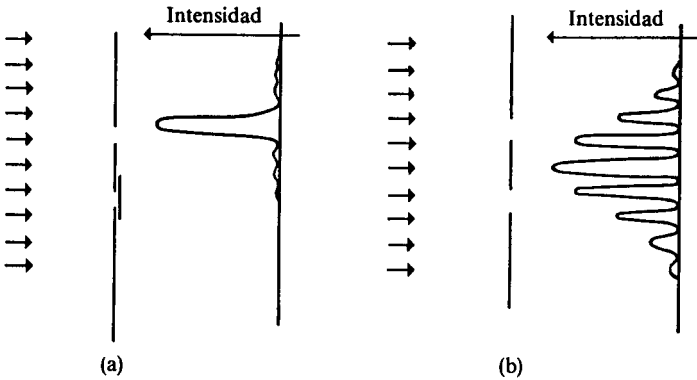
Para analizar cómo es que un resultado experimental dado puede ser interpretado de varias formas presentamos en esta sección el famoso experimento de la doble rendija. Este fue, durante muchos años, un *experimento mental*<sup>12</sup> o experimento pensado. Actualmente ha sido posible realizarse, por lo que no tenemos ninguna duda de sus resultados. Aun así, la disputa sobre su interpretación permanece abierta.



**Figura 6.14** Cuando una de las rendijas estuviera tapada, (a), todas las partículas clásicas atravesarían en línea recta por la segunda rendija, salvo algunas pocas que fueran desviadas por el borde de la incisión. Al abrir, en (b), ambas rendijas, el resultado esperado correspondería a una sobreposición del de la figura (a) para cada rendija, pues el hecho de que una partícula atravesase por un agujero no tendría ningún efecto sobre la segunda incisión. El paso por una u otra rendija son eventos independientes entre sí.

<sup>11</sup> En general, se prefiere la palabra francesa *ensemble*, en lugar de colección o conjunto, para denotar un gran número de sistemas que son réplicas idénticas del sistema que se estudia.

<sup>12</sup> Reciben este nombre los experimentos imaginados que son consistentes con las leyes conocidas de la física, aunque no sean factibles de realizar debido a dificultades técnicas.



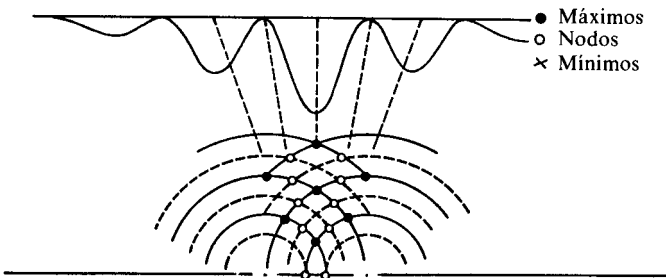
**Figura 6.15** Si una sola de las rendijas está abierta, (a), y es suficientemente pequeña, se presenta un gran máximo central y otros máximos secundarios de mucha menor magnitud. Cuando ambas rendijas están abiertas, (b), el patrón no corresponde a la sobreposición de dos como los de (a), sino un conjunto de varios máximos y mínimos de alta intensidad, como en un patrón de difracción de luz.

El experimento consiste en lanzar un haz de electrones sobre una pantalla opaca a la que se han hecho un par de incisiones y detectar en una placa fotográfica cuál ha sido el efecto sobre el haz.

Si los electrones se comportaran como partículas clásicas, el resultado sería el de la figura 6.14. Cada partícula atravesaría la pantalla por alguna de las dos rendijas y alcanzaría la placa fotográfica.

Es bien sabido que éste no es el resultado real del experimento. Al pasar los electrones por el sistema de rendijas se obtiene en la placa fotográfica un patrón de difracción, muy similar al que produciría la luz y de apariencia muy semejante a los de las figuras 6.4 y 6.5. En la figura 6.15 se muestra el resultado experimental real.

Este comportamiento es típico de las ondas, como se muestra en la figura 6.16.



**Figura 6.16** Al arribar una onda a la placa opaca, cada rendija funciona como un generador de una onda esférica (circular en el caso bidimensional de un estanque). Las ondas esféricas, con máximos (líneas continuas) y mínimos (líneas discontinuas), interfieren entre sí, formando el patrón de difracción.

Es claro que este experimento de la doble rendija no puede explicarse considerando que los electrones son corpúsculos clásicos, y pone en evidencia las propiedades ondulatorias de los electrones.

Veamos cómo Heisenberg interpreta estos resultados<sup>13</sup>:

*«Si uno describe este experimento en términos de ondas, diría que la onda incidente penetró a través de las dos rendijas; habrá ondas esféricas secundarias que partan de las incisiones e interferirán una con otra, y la interferencia producirá un patrón de intensidad variable sobre la placa fotográfica.*

*El oscurecimiento de la placa es un proceso cuántico, una reacción química producida por un solo cuanto de luz. Entonces, debiera ser posible describir el experimento en términos de cuantos de luz. Si estuviera permitido decir qué pasa a este cuanto de luz desde su emisión hasta su absorción en la placa fotográfica, uno podría razonar como sigue: el solitario cuanto de luz puede haber pasado por el primer agujero o por el segundo. Si va a través del primer agujero y es dispersado allí, la probabilidad de ser absorbido en cierto punto de la placa fotográfica no puede depender de si el segundo agujero está cerrado o abierto. [...] En otras palabras, no debería haber patrón de interferencia. Por tanto, la aseveración de que cualquier cuanto de luz debe haber pasado, ya sea a través del primer agujero o del segundo, es problemática y conduce a contradicciones. Este ejemplo muestra, claramente, que el concepto de función de probabilidad no permite describir qué sucede entre dos observaciones. Cualquier intento de encontrar tal descripción lleva a contradicciones; lo que debe indicar que el término "sucede" está restringido a las observaciones.*

*Ahora bien, éste es un resultado singular, dado que parece indicar que la observación juega un papel decisivo en el evento y que la realidad varía, dependiendo de si es observada o no.»*

En estas frases de Heisenberg está plasmada la interpretación de Copenhague. Para efecto de pasar por las rendijas, cada electrón del haz se comporta como una onda. No tiene sentido preguntarse por qué rendija pasó, pues incidió sobre ambas. Sin embargo, al momento de ser detectado en la placa, se hace presente el aspecto complementario del electrón, su naturaleza corpuscular, provocando un destello en un lugar bien determinado. Si, no contentos con este comportamiento extravagante, insistimos en localizar por cuál de las incisiones pasó el electrón, para lo que necesitaremos de un microscopio de rayos gamma, podremos lograr nuestro propósito, pero destruyendo por completo el patrón de difracción. Es decir, al intentar cualquier observación, el efecto de ésta será incontrolable y conducirá el experimento por otros derroteros, de naturaleza diferente al que se desea investigar. No tiene sentido preguntarse por lo que sucede entre dos observaciones.

Por otra parte, la interpretación estadística de la mecánica cuántica entiende de otra manera, muy diferente, el mismo experimento. Resulta que cuando

<sup>13</sup> Heisenberg analiza el experimento realizado con luz, no con electrones. Cuando habla de cuantos de luz, introduce el carácter corpuscular de la luz.

se reduce la intensidad del haz incidente no se observa un debilitamiento gradual del patrón de difracción, sino que adquiere una estructura granular. A este respecto, indica De la Peña:

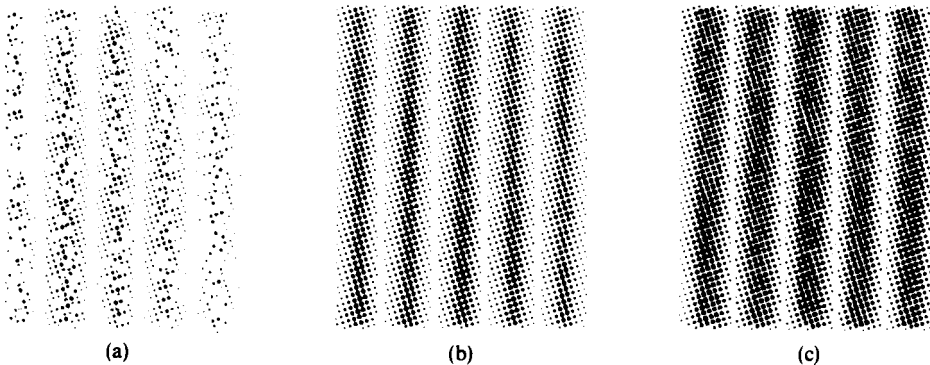
*«Cuando las intensidades son tan bajas que enviamos los electrones uno a uno, los vemos caer erráticamente en la pantalla, aunque lo hacen con mayor frecuencia en las zonas donde el patrón integrado es más brillante.»*

En la figura 6.17 presentamos la manera como va formándose el patrón de difracción final conforme transcurre el tiempo.

En vista de este resultado, los defensores de la interpretación estadística indican que cada electrón sigue una trayectoria bien determinada. Pasa ya sea por una o por otra rendija. Sin embargo, es imposible predecir en qué punto particular de la pantalla va a caer. Su trayectoria específica es impredecible. No obstante, el comportamiento del conjunto de todos los electrones del haz puede predecirse, pues siempre forma el patrón total de difracción. Esto quiere decir que no todo es caos en el movimiento de los electrones, pues su comportamiento de grupo está perfectamente predeterminado. Es el patrón estadístico de los electrones el que muestra un carácter ondulatorio, por lo que la función de onda debe interpretarse como una propiedad de todo el conjunto de electrones y no de cada uno de ellos.

En su libro *La física, aventura del pensamiento*, Einstein escribe:

*«No sabemos por qué un electrón dado escoge un orificio y no el otro, pero el efecto resultante de muchos casos repetidos debe ser tal, que ambos orificios participan en la transmisión de los electrones de la fuente a la pantalla»*



**Figura 6.17** Los electrones que atraviesan el sistema de rendijas pueden acelerarse uno a uno, prolongando el experimento. En (a), los electrones alcanzan la pantalla erráticamente, pero conforme arriban más, empieza a ser claro que no llegan tan azarosamente, (b). Después de un buen tiempo, el patrón de difracción es totalmente perceptible, (c). El patrón de difracción muestra claramente zonas donde llega un mayor número de electrones y otras donde es muy poco frecuente su arribo.



*receptora. Si nos ocupamos sólo de lo que sucede a la multitud de electrones al repetirse la experiencia, sin preocuparnos de su comportamiento individual, se hace inteligible la diferencia entre las zonas oscuras y claras de la placa. De la discusión de una larga serie de procesos iguales, repetidos, nació una nueva idea: la de una multitud compuesta de individuos que se comportan de un modo imposible de pronosticar.»*

Terminamos aquí con esta breve exposición de las interpretaciones de la mecánica cuántica. Todas las corrientes coinciden en que las predicciones matemáticas de esta ciencia son indiscutibles y contrastan adecuadamente con los resultados experimentales. Son sus interpretaciones filosóficas las que están sujetas a la opinión y juicio personales. Invitamos al lector a profundizar sobre este tema para que adopte la que crea más conveniente.

## 6.6 RESOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER EN SISTEMAS SIMPLES

En esta última sección del capítulo sobre mecánica cuántica nos dedicaremos a ejemplificar cómo se resuelve la ecuación de Schroedinger para algunos sistemas sencillos, con una sola partícula. Con ello, el lector se familiarizará, en el contexto de casos particulares, con el lenguaje abstracto de la mecánica cuántica. Términos tales como función de onda, densidad de probabilidad, operadores, estados cuánticos, valores propios, números cuánticos, etc., sólo pueden entenderse adecuadamente mediante los ejemplos.

Nuestro interés es familiarizar al estudiante de química con la mecánica cuántica. El primer ejemplo de interés verdadero para el químico es el del átomo de hidrógeno. Desgraciadamente, la solución de la ecuación de onda para el hidrógeno no es simple, pues sólo es factible empleando una alta dosis de matemática. Debido a ello, es estrictamente necesario que se resuelvan un mínimo de ejemplos sencillos, que permitan más adelante la comprensión de los resultados para átomos.

### 6.6.1 Partícula libre unidimensional

Consideremos una partícula, de masa  $m$ , que se mueve libremente a lo largo del eje  $x$ . Dado que no deseamos que se ejerza sobre la partícula ningún tipo de interacción, consideraremos que la energía potencial en cualquier punto del eje vale cero:

$$V(x) = 0 \quad (6-70)$$

Con lo anterior queda claro el objeto modelo que vamos a analizar. El hamiltoniano,  $\hat{H}$ , puede construirse a partir del operador de energía cinética (6-31) más

el de energía potencial, que, según (6-70), corresponde al multiplicar por cero, por lo que puede omitirse. Por tanto,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (6-71)$$

El hamiltoniano de (6-71) caracteriza a nuestro objeto modelo: una partícula con cierta energía cinética, que se mueve en una sola coordenada, en ausencia de toda interacción.

La ecuación de Schroedinger (6-35) toma la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right\} \Psi = E\Psi \quad (6-72)$$

Rearreglando (6-72), obtenemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\Psi \quad (6-73)$$

En el ejemplo 6.6 encontramos la solución a una ecuación similar a (6-73), salvo que ahora aparece el factor constante  $(2mE/\hbar^2)$ . En este ejemplo nos interesa mostrar que la función que resuelve (6-73) puede ser una función compleja. En efecto, la función

$$\Psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (6-74)$$

donde  $A$  es una constante, es una solución a (6-73), lo que puede verificarse fácilmente.

**PROBLEMA 6.23** Derivando dos veces respecto a  $x$  la función  $\Psi_1$ , demuestre que es una solución de la ecuación (6-73). Indique por qué  $\Psi_1$  no representa una solución aceptable si la energía  $E$  es negativa.

De igual forma, la función

$$\Psi_2 = Ae^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (6-75)$$

también es solución a la ecuación de Schroedinger.

Debemos hacer énfasis en que tanto  $\Psi_1$  como  $\Psi_2$  representan a toda una familia de funciones, dependiendo del valor de  $E$  que se escoja como argumento. Así, la solución de la ecuación de Schroedinger aporta, en este caso particular, dos familias de funciones cuyas propiedades analizaremos en seguida.

Para empezar, evaluaremos  $|\Psi|^2$ , la densidad de probabilidad para la posición de la partícula. Para la primera o segunda familias de soluciones, tenemos que

$$\begin{aligned} |\Psi_1|^2 &= \Psi_1 \Psi_1^* = [Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}][Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}]^* \\ &= [Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}][A^*e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}] \\ &= AA^* \\ |\Psi_1|^2 &= |A|^2 \end{aligned} \quad (6-76)$$

Pero ya que  $A$  es una constante,  $|A|^2$  lo es. Ello quiere decir que la densidad de probabilidad para la posición de la partícula es la misma en cualquier punto del eje  $x$ . La partícula puede encontrarse en cualquier posición con la misma densidad de probabilidad, y no tiene preferencia por ningún punto del eje en particular. Si pretendiéramos medir la posición exacta de la partícula un gran número de veces, los resultados de la medición serían absolutamente dispersos. La posición de la partícula está absolutamente indeterminada.

Ahora, encontraremos la primera aplicación de la relación de Heisenberg. Si la posición está totalmente indeterminada, es factible que la cantidad de movimiento  $p_x$  no lo esté. Del ejemplo 6.7, ecuación (6-32), el operador correspondiente a la cantidad de movimiento resulta ser

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Analicemos si la primera familia de funciones, además de ser propia del operador hamiltoniano, lo es de  $\hat{p}_x$ :

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi_1 &= -i\hbar \frac{d}{dx} (Ae^{+i\sqrt{2mE}x/\hbar}) = -i\hbar(i\sqrt{2mE}/\hbar)Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} \\ \hat{p}_x \Psi_1 &= \sqrt{2mE} \Psi_1 \end{aligned} \quad (6-77)$$

Comparando (6-77) con la ecuación de valor propio para  $\hat{p}_x$ ,

$$\hat{p}_x \Psi_1 = p_x \Psi_1$$

vemos que  $\Psi_1$  sí resulta ser una función propia de  $p_x$ , con valor propio

$$p_x = \sqrt{2mE} \quad (6-78)$$

Resulta, entonces, que la partícula tiene una cantidad de movimiento perfectamente determinada, que coincide con la expresión clásica.

Aplicando ahora  $\hat{p}_x$  a la segunda familia de soluciones, obtenemos que

$$\hat{p}_x \Psi_2 = -\sqrt{2mE} \Psi_2 \quad (6-79)$$

de donde resulta claro que la ecuación (6-74) describe el movimiento de la partícula hacia el lado positivo del eje  $x$ , mientras que (6-75) corresponde a la partícula que se mueve hacia el lado izquierdo del eje, con

$$p_x = -\sqrt{2mE} \quad (6-80)$$

Despejando la energía de la partícula, ya sea de (6-78) o de (6-80), tenemos la fórmula clásica para la energía cinética:

$$E = p_x^2/2m \quad (6-81)$$

Sustituyendo, ya sea (6-78) en (6-74) o (6-80) en (6-75), la función de onda de la partícula libre unidimensional puede escribirse como

$$\Psi = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x} \quad (6-82)$$

donde  $p_x$  puede tomar valores positivos o negativos, representando con ello a cualquiera de las dos familias de soluciones.

La ecuación (6-82) indica los posibles estados cuánticos o funciones de onda para la partícula libre. Cualquiera es accesible, pero en un momento dado estará descrita por uno sólo de ellos, con un valor preciso de  $p_x$  y, por tanto, de energía  $E$ , según (6-81). Como vemos, cualquier valor de energía es potencialmente adquirible por la partícula. No existe restricción alguna al respecto. *La cuantización de la energía no ha hecho su aparición.* Para ello habremos de tratar el siguiente ejemplo.

### 6.6.2 Partícula en una caja de potencial unidimensional

En esta sección restringiremos el movimiento libre de la partícula del punto anterior. Las consecuencias de esta restricción serán sorprendentes, como se verá.

El sistema consiste ahora en un electrón, o cualquier partícula, de masa  $m$ , que se encuentra en el eje  $x$ , pero restringida a moverse en el intervalo  $(0, a)$ . Allí la energía potencial vale cero (no interacción), mientras que fuera de este intervalo se supone que existe un potencial totalmente repulsivo ( $V = \infty$ ), de tal manera que se asegura que la partícula se encuentra restringida en  $(0, a)$ . Resumiendo,  $V(x)$  toma la forma:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ V(x) &= \infty & \text{si } x < 0 \text{ ó } x > a \end{aligned} \quad (6-83)$$

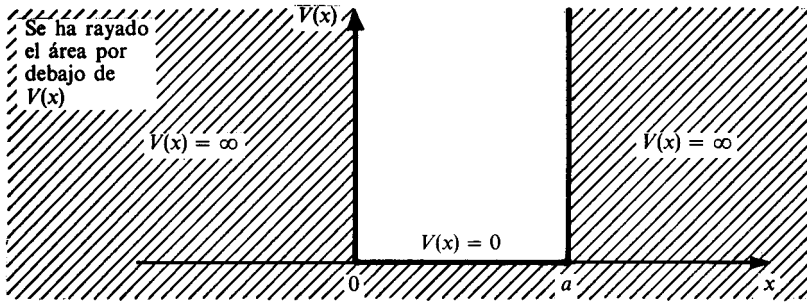
Vemos que la energía potencial tiene una discontinuidad inconmensurable para  $x = 0$  y  $x = a$ . Este salto de  $V(x)$  hacia el infinito se representa, como vemos en la figura 6.18, como una «pared» que no permite la salida de la partícula del segmento  $(0, a)$ .

Para obtener la función de onda debemos resolver la ecuación de Schrodinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (6-84)$$

siendo  $V(x)$  la función en (6-83).

Aparentemente, la solución de (6-84) no es sencilla, debido a la naturaleza discontinua de  $V(x)$  y a que toma un valor infinito fuera de  $(0, a)$ . Sin embargo, allí está la clave. Como el operador hamiltoniano debe dejar a  $\Psi$  inalterada, salvo su multiplicación por la constante  $E$ , es claro que  $\Psi(x)$  debe valer cero



**Figura 6.18** Gráfica de la energía potencial para el objeto modelo. En el intervalo  $(0, a)$  se tiene como una «caja» de potencial cero, donde la partícula puede encontrarse.

fuera de la caja. De otra forma, la multiplicación de  $\Psi$  por infinito nunca daría una constante por  $\Psi$ . Además, eso es lo que deseábamos desde un principio, pues si  $\Psi = 0$  fuera de la caja, no existe probabilidad de encontrar a la partícula allí:

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{si } x < 0 \quad \text{ó } x > a \tag{6-85}$$

Como ya discutimos en la sección 6.4.1, la función de onda debe ser continua, univaluada y cuadrado integrable. Como fuera de la caja vale cero, en los extremos  $x = 0$  y  $x = a$  debe también valer cero, para que sea continua, es decir,

$\begin{aligned} \Psi(0) &= 0 \\ \Psi(a) &= 0 \end{aligned}$	$\tag{6-86}$
--	--------------

Estas ecuaciones, llamadas *condiciones a la frontera*, deberán tomarse en cuenta al resolver la ecuación de Schroedinger dentro de la caja, que es lo que nos resta. Como allí  $V(x) = 0$ , (6-84) toma la forma siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \tag{6-87}$$

donde hemos sustituido  $\hbar = h/2\pi$ .

Nuestro problema no se reduce simplemente a buscar soluciones posibles para la ecuación diferencial (6-87), sino, además, seleccionar entre ellas a las que satisfagan las condiciones a la frontera (6-86). Por ello, aunque (6-87) es idéntica a la ecuación (6-72) para la partícula libre, su solución es más elaborada por existir la pareja de condiciones (6-86).

Podemos observar que ni  $\Psi_1$  ni  $\Psi_2$  de la partícula libre son ahora soluciones adecuadas, por no satisfacer la primera condición a la frontera, pues  $e^0 = 1$ .

Volviendo la atención al resultado del ejemplo 6.6, donde la solución de la ecuación

$$-\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \Psi$$

resultó ser una combinación de funciones trigonométricas  $\sin x$  y  $\cos x$ , podemos percatarnos que la solución a (6-87) es la suma de las funciones

$$\Psi(x) = A \operatorname{sen} \left[ \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right]^{1/2} x \tag{6-88}$$

$$\Psi(x) = B \operatorname{cos} \left[ \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right]^{1/2} x \tag{6-89}$$

**Ejemplo 6.19** Demuestre que la senoide (6-88) satisface la ecuación (6-87).

*Solución* Derivando dos veces la función de onda (6-88) con respecto a  $x$ , obtenemos sucesivamente:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dx} &= \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} \left( A \operatorname{cos} \left\{ \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} x \right\} \right) \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\left( \frac{2\pi}{h} \right)^2 (2mE_T) \left( A \operatorname{sen} \left\{ \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_T} x \right\} \right) \end{aligned}$$

de donde

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 mE_T}{h^2} \Psi(x)$$

que es precisamente la ecuación de Schroedinger para la partícula en la caja.

Dada la primera condición a la frontera, podemos descartar de antemano a la función (6-89), pues para  $x = 0$ , el coseno vale la unidad. Pero (6-88) no es la solución final a nuestro problema, pues aún no hemos visto si se cumple la segunda condición a la frontera,  $\Psi(a) = 0$ .

Toda senoide vale cero en el origen, pero ahora es necesario que vuelva a tomar el valor de cero en  $x = a$ . Evaluando (6-88) en este punto, vemos que debe cumplirse la condición

$$A \operatorname{sen} \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} a = 0$$

Desde luego, una posibilidad es que  $A = 0$ , pero de ser ése el caso, toda la solución (6-88) valdría cero y no existiría la partícula ni fuera ni dentro de la caja, lo cual no es congruente con el modelo. La segunda posibilidad es que el argumento de la senoide valga  $180^\circ = \pi$ , ó  $360^\circ = 2\pi$ , o, en general, un número entero de veces  $\pi$ , es decir,

$$\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} a = n\pi, \quad \text{con } n = 1, 2, \dots \tag{6-90}$$

pues para todos estos valores el seno tiene un nodo. En esta última ecuación,  $h$  y  $\pi$  son constantes universales,  $m$  y  $a$  son datos del problema, pues definen a la partícula y al tamaño de la caja. Hemos encontrado algo sorprendente: el *único* parámetro que puede y *debe* ajustarse para que el argumento de la senoide sea un número entero de veces  $\pi$ , es la energía total  $E$ . Concluimos de ello que sólo cumplen con ambas condiciones a la frontera aquellas funciones de onda como (6-88), donde  $E$  sea, despejándola de (6-90), igual a

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (6-91)$$

Es decir, la partícula confinada dentro de la caja no puede tener cualquier energía total, sino sólo aquellas especificadas por la ecuación (6-91). Lo anterior recibe el nombre de *cuantización de la energía*, hecho introducido por Max Planck desde 1900. La mecánica ondulatoria de Schroedinger contiene, entonces, como uno de sus elementos intrínsecos, a la cuantización. Cabe hacer notar, sin embargo, que sólo cuando restringimos el movimiento de la partícula, ésta adquirió una energía cuantizada, pues en la sección anterior la energía de la partícula libre podía tomar cualquier valor. Son entonces las condiciones a la frontera las que introducen la cuantización.

Debemos hacer notar el hecho de que ésta es la tercera vez que en este libro obtenemos la ecuación (6-91). Al aplicar las reglas de cuantización de Sommerfeld y Wilson, ya la habíamos alcanzado (Ejemplo 3.6). Además, en este capítulo, al introducir la longitud de onda de De Broglie, volvió a aparecer [Ec. (6-5)]. La diferencia estriba en que en esta ocasión tenemos, además, la función de onda del sistema, la que nos permite calcular los valores esperados para otras variables dinámicas de la partícula.

De (6-91) es claro que sólo están permitidas energías positivas, las primeras de las cuales hemos diagramado en la figura 6.19.

Dado que únicamente las energías de la expresión (6-91) son accesibles, el valor de  $E$  en la función de onda (6-88) debe sustituirse con (6-91). El resultado es

$$\Psi(x) = A \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x \quad \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ a \geq x \geq 0 \end{array} \quad (6-92)$$

Sólo resta encontrar el valor de la constante  $A$  para que la función de onda esté completa. Para ello, debemos recordar que el cuadrado de  $\Psi$  debe integrar a la unidad en todo el espacio, según la condición de normalización (6-57). Entonces, tomando en cuenta (6-86), que indica que  $\Psi$  es cero fuera de la caja,

$$\int_0^{\infty} \Psi^2(x) dx = \int_0^a \left( A \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x \right)^2 dx = 1$$

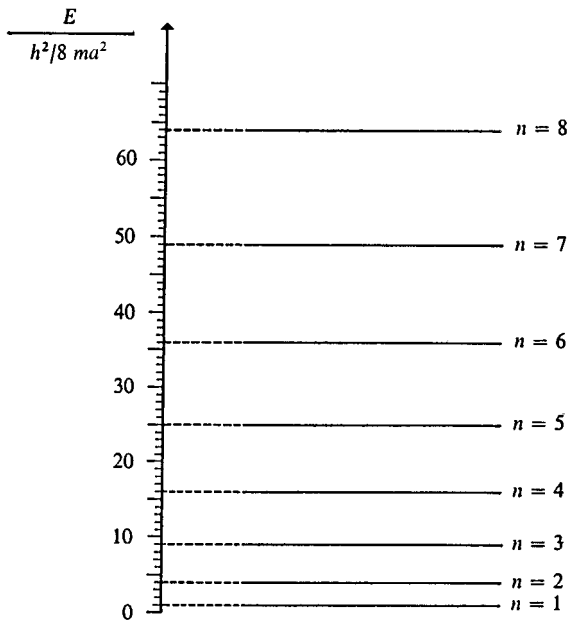


Figura 6.19 Energías permitidas para la partícula en la caja de potencial, dadas en unidades de  $h^2/ma^2$ . El espaciamiento entre estados va en aumento conforme  $n$  crece.

de donde

$$A^2 = \frac{1}{\int_0^a \text{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x \, dx}$$

Aprovechando la relación trigonométrica  $\text{sen}^2 b = (1 - \cos 2b)/2$ , la integral resulta inmediata, obteniéndose el resultado

$$A = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}$$

El resultado final para la función de onda de la partícula en la caja de potencial es entonces

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x > a, x < 0 \\ \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{a} x & \text{para } 0 \leq x \leq a \\ & \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (6-93)$$



Esta es la solución a la ecuación (6-84), que es continua y cuyo cuadrado integra a la unidad. No hay otras soluciones para nuestro modelo aparte de las arriba presentadas.

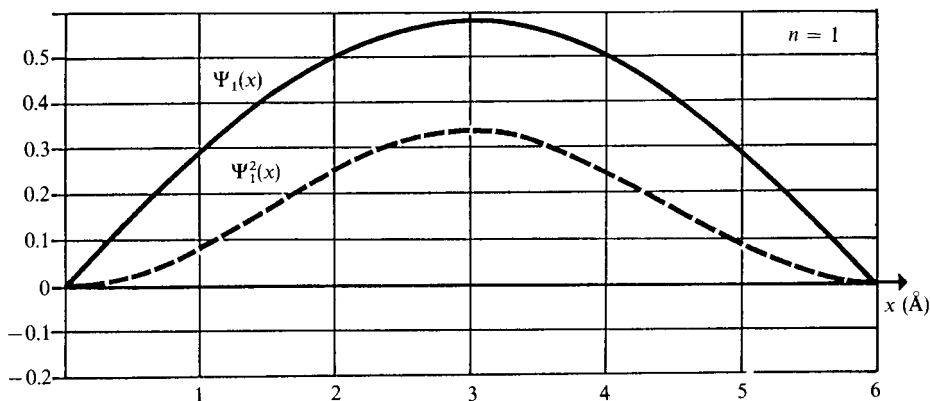
**Ejemplo 6.20** Grafique las funciones de onda correspondientes a los dos primeros valores de  $n$ , así como sus cuadrados. Tome como longitud de la caja  $6 \text{ \AA} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

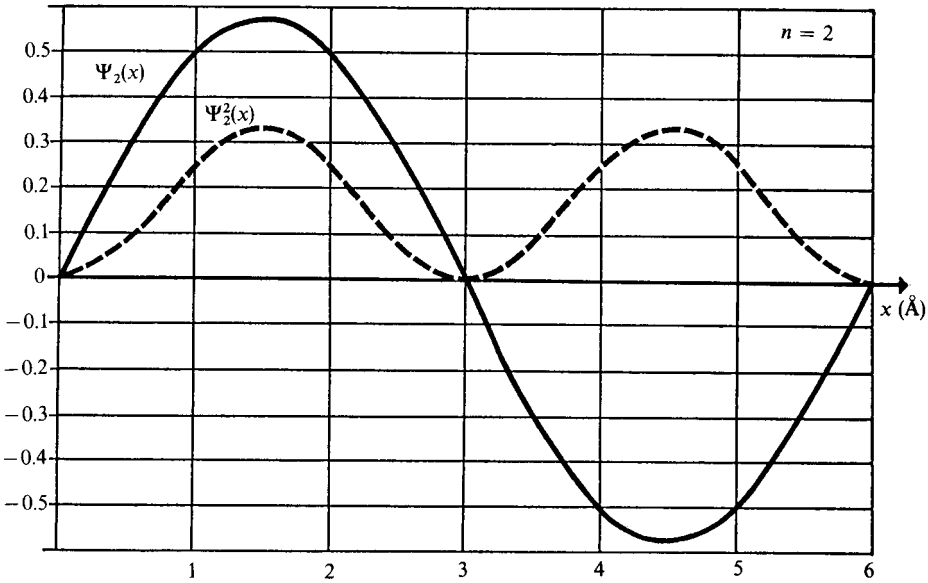
*Solución* Para  $x < 0$  y  $x > 6$ ,  $\Psi_n(x) = 0$ . Dando valores a  $x$  entre 0 y  $6 \text{ \AA}$ , obtenemos las tabulaciones siguientes:

$n = 1$			$n = 2$		
$x$	$\Psi_1(x)$	$\Psi_1^2(x)$	$x$	$\Psi_2(x)$	$\Psi_2^2(x)$
0.0	0.0000	0.0000	0.0	0.0000	0.0000
0.5	0.1494	0.0223	0.5	0.2886	0.0833
1.0	0.2886	0.0833	1.0	0.5000	0.2500
1.5	0.4082	0.1666	1.5	0.5773	0.3333
2.0	0.5000	0.2500	2.0	0.5000	0.2500
2.5	0.5576	0.3110	2.5	0.2886	0.0833
3.0	0.5773	0.3333	3.0	0.0000	0.0000
3.5	0.5576	0.3110	3.5	-0.2886	0.0833
4.0	0.5000	0.2500	4.0	-0.5000	0.2500
4.5	0.4082	0.1666	4.5	-0.5773	0.3333
5.0	0.2886	0.0833	5.0	-0.5000	0.2500
5.5	0.1494	0.0223	5.5	-0.2886	0.0833
6.0	0.0000	0.0000	6.0	0.0000	0.0000

Veamos las unidades. El argumento de la senoide es adimensional, pues  $x$  y  $a$  están dados en  $\text{Å}$ . Sin embargo, el factor  $(2/a)^{1/2}$  tiene unidades de  $\text{Å}^{-1/2}$ , y éstas son entonces las unidades de  $\Psi_n(x)$ . Su cuadrado, por tanto, tiene unidades de  $\text{Å}^{-1}$ . La densidad de probabilidad en este caso de una dimensión mide la probabilidad por angström para la posición de la partícula.

Las gráficas de  $\Psi_n(x)$  y  $\Psi_n^2(x)$  para  $n = 1$  y  $n = 2$  se presentan inmediatamente.





**PROBLEMA 6.23** Grafique la función  $\Psi_3(x)$  y su cuadrado para una caja con longitud de 6 Å.

**Ejemplo 6.21** Calcule la probabilidad de que la partícula esté en el intervalo  $(0, a/4)$  cuando se encuentre en el primer estado cuántico.

*Solución* Siguiendo lo descrito en la sección 6.4.1, dicha probabilidad se obtiene a partir de  $|\Psi|^2$  mediante la integral:

$$P(0, a/4) = \int_0^{a/4} \Psi^2(x) dx$$

Sustituyendo la función de onda (6-93) para  $n = 1$ ,

$$P(0, a/4) = \left(\frac{2}{a}\right) \int_0^{a/4} \text{sen}^2 \frac{\pi}{a} x dx = \frac{2}{a} \left[ \frac{x}{2} - \frac{\text{sen} \frac{2\pi x}{a}}{4\pi/a} \right]_0^{a/4} = 2 \left[ \frac{1}{8} - \frac{\text{sen} \pi/2}{4\pi} \right]$$

y ya que  $\text{sen} \pi/2$  es la unidad, obtenemos

$$P(0, a/4) = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} = 0.091$$

**PROBLEMA 6.24**

- a) Calcule la probabilidad de encontrar la partícula en el punto  $x = a/2$  para  $n = 1$ .
- b) Calcule la probabilidad de que la partícula esté en el intervalo  $a/4 < x < 3a/4$ , también cuando  $n = 1$ .

PROBLEMA 6.25 Generalice el resultado del ejemplo 6.21 para cualquier valor de  $n$ .

$$\text{Respuesta } P_n(0, a/4) = \begin{cases} 1/4 & \text{si } n \text{ es par} \\ 1/4 - \frac{(-1)^{n+1}}{2n\pi} & \text{si } n \text{ es impar} \end{cases}$$

PROBLEMA 6.26 Busque la probabilidad acumulativa de encontrar la partícula en la caja de potencial, o sea,

$$p(x) = \int_{-\infty}^x \Psi_n^2(x) dx$$

$$\text{Respuesta } (n = 1): p_1(x) = \begin{cases} 0, \dots, x < 0 \\ x/a - \frac{\text{sen } 2\pi x/a}{2\pi}, \dots, 0 \leq x \leq a \\ 1, \dots, x > a \end{cases}$$

PROBLEMA 6.27 Empleando la ecuación (6-91), calcule la diferencia de energía entre los niveles  $n = 2$  y  $n = 3$ , así como la longitud de onda de un fotón capaz de inducir esta transición, para:

- Un electrón moviéndose en una caja con longitud de  $6 \text{ \AA}$ .
- Un electrón en una caja de  $6 \text{ cm}$ .
- Una canica, con masa de un gramo, dentro de una caja de potencial con  $6 \text{ cm}$  de longitud.

Respuesta

- $\Delta E = 8.37 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.37 \times 10^{-7} \text{ m} = 2370 \text{ \AA}$
- $\Delta E = 8.37 \times 10^{-35} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.37 \times 10^9 \text{ m}$
- $\Delta E = 7.62 \times 10^{-62} \text{ J}$ ;  $\lambda = 2.61 \times 10^{36} \text{ m}$

Este problema muestra cómo la cuantización es determinante en la escala atómica [inciso a)], pero se vuelve un factor intrascendente a escala macroscópica, como lo muestra el inciso b) y, particularmente, el c), donde la separación entre dos niveles cuánticos es, a todas luces, despreciable. Por esto, la mecánica clásica no yerra en considerar que la energía es una variable continua.

En este punto, conviene recapacitar un poco sobre el resultado de los ejemplos 6.20 y 6.21.

Conviene no olvidar, para empezar, que el cuadrado de la función de onda grafiado en el ejemplo 6.20 corresponde a la densidad de probabilidad de la posición de la partícula. Para  $n = 1$ , el punto más densamente probable de encontrar a la partícula corresponde a  $x = a/2$ , la mitad de la caja. No tiene sentido preguntarnos en qué punto es más probable que se encuentre la partícula. La probabilidad puntual es cero. Sin embargo, sí es válido preguntarse por el intervalo unitario (de medida  $1 \text{ \AA}$ ) en el que es más probable que la partícula se halle. La pregunta anterior es equivalente a hallar el mayor área bajo  $\Psi^2$  para un intervalo unidad, y la respuesta es (2.5, 3.5) para  $n = 1$  y (1, 2) o (4, 5) para  $n = 2$ , como puede corroborarse de las figuras del ejemplo 6.20. Asimismo, para  $n = 2$ , dado que  $\Psi(x)$  muestra un nodo, su cuadrado vale cero

en la mitad de la caja. **¿Qué significado tiene una densidad de probabilidad igual a cero?** No podemos contentarnos con decir que la probabilidad de hallar a la partícula en  $x = a/2$  vale cero para  $n = 2$ . Ello también es cierto para  $n = 1$ , pues, insistimos, toda probabilidad en un punto vale cero en el caso de una variable continua. Si tomamos un intervalo muy pequeño centrado en la mitad de la caja,  $x = a/2$ , la probabilidad nunca es cero, podrá ser pequeña, pero nunca se anula. Veámoslo en el ejemplo.

**Ejemplo 6.22** Calcule la integral

$$I(\epsilon) = \int_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon} \Psi_2^2(x) dx$$

que representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en un intervalo de longitud  $2\epsilon$  centrado en el nodo de la función de onda (6-93) para  $n = 2$ .  $\epsilon$  es un parámetro estrictamente positivo, aunque pequeño.

Sustituyendo en  $I(\epsilon)$  a  $\Psi_2$  e integrando, tenemos

$$I(\epsilon) = \left(\frac{2}{a}\right) \int_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon} \sin^2 \frac{2\pi}{a} x dx = \left[ \frac{x}{a} - \frac{\sin \frac{4\pi x}{a}}{4\pi} \right]_{a/2-\epsilon}^{a/2+\epsilon}$$

Aplicando ahora el teorema fundamental del cálculo,

$$I(\epsilon) = \frac{2\epsilon}{a} + \left[ \sin 2\pi \left(1 - \frac{2\epsilon}{a}\right) - \sin 2\pi \left(1 + \frac{2\epsilon}{a}\right) \right] \frac{1}{4\pi}$$

Aprovecharemos la relación trigonométrica para el seno de una suma y una diferencia, de donde puede demostrarse que

$$\sin(A - B) - \sin(A + B) = -2 \cos A \sin B$$

Así,  $I(\epsilon)$  se reduce a

$$I(\epsilon) = \frac{2\epsilon}{a} - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi \left(\frac{2\epsilon}{a}\right) \tag{6-94}$$

Podemos ver que esta función decrece conforme  $\epsilon$  disminuye, pero nunca se hace cero. Para ello, mostramos la tabulación de

$$\alpha = \frac{2\epsilon}{a}$$

que representa la fracción de longitud de la caja que el intervalo representa, contra  $I(\epsilon) = \alpha - (1/2\pi) \sin 2\pi\alpha$ ,

$\alpha$	$I(\epsilon)$
1	1.0
0.1	0.0064
0.01	$6.58 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-3}$	$6.58 \times 10^{-9}$
$1 \times 10^{-4}$	$6.58 \times 10^{-12}$

Vemos que conforme la longitud del intervalo baja en un orden de magnitud, la probabilidad  $I(\epsilon)$  disminuye unas mil veces, pero no vale cero si  $\epsilon$  se conserva positivo.

No importa lo pequeño que se considere el intervalo centrado en el nodo, la probabilidad de que la partícula se halle allí nunca es exactamente cero.

De la tabulación del ejemplo anterior es claro que al irse reduciendo la longitud del intervalo centrado en el nodo,  $2\varepsilon$ , la probabilidad  $I(\varepsilon)$  también decrece, pero mucho más rápidamente. Lo que sucede es que aunque ambas cantidades tienden a cero, el cociente de  $I(\varepsilon)$  sobre  $2\varepsilon$  *tiende a cero*, dado que el numerador decae con mayor rapidez, como se muestra en la siguiente tabulación (se ha considerado, para tabular, que  $a = 1.0$ ):

$2\varepsilon$	$I(\varepsilon)/2\varepsilon$
1	1.0
0.1	0.064
0.01	0.000658
0.001	0.00000658
0.0001	0.0000000658

El límite, cuando  $2\varepsilon \rightarrow 0$ , del cociente  $I(\varepsilon)$  sobre  $2\varepsilon$ , es precisamente la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en la mitad de la caja,  $x = a/2$ , donde  $\Psi^2$  presenta su nodo. Este es el significado de un cero para la densidad de probabilidad: el cociente de la probabilidad de que la partícula se halle en un intervalo dado, dividida entre la longitud del intervalo, *tiende a cero*. En nuestro caso,

$$\Psi_2^2(a/2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{I(\varepsilon)}{2\varepsilon} = 0$$

**Ejemplo 6.23** Grafique la probabilidad acumulativa  $p_2(x)$  para la función de onda con  $n = 2$  y observe cuál es su comportamiento en el nodo. (Tome  $p_2(x)$  de su resolución del Problema 6.26.)

*Solución* La solución del problema 6.26 para  $n = 2$  es

$$p_2(x) = \begin{cases} 0, & \dots, x < 0 \\ x/a - (1/4\pi) \text{sen}(4\pi x/a), & \dots, 0 \leq x \leq a \\ 1, & \dots, x > a \end{cases}$$

Tabulando esta función dando valores a  $x/a$ , obtenemos:

$x/a$	$p_2(x)$
0.	0.000
0.1	0.024
0.2	0.153
0.3	0.347
0.4	0.475
0.45	0.497
0.5	0.500
0.55	0.503
0.6	0.524
0.7	0.653
0.8	0.847
0.9	0.976
1.0	1.000



probabilidad entre  $-\infty$  y  $a$  es uno, allí se halla con toda certeza la partícula.

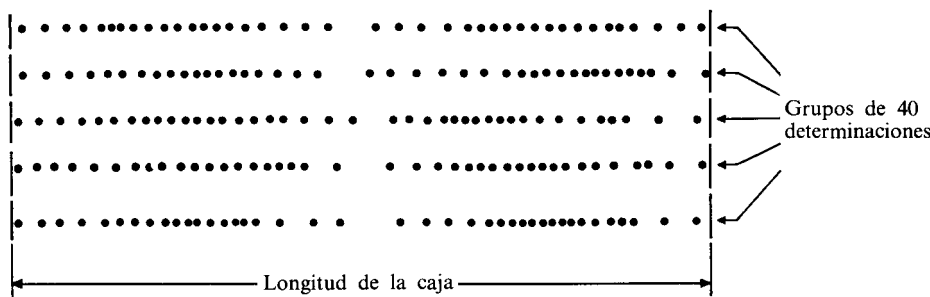
PROBLEMA 6.28

- a) Calcule la probabilidad para la partícula en la caja dentro de un intervalo, de longitud  $2\varepsilon$ , centrado en  $x = a/4$ , para varios valores decrecientes de  $\varepsilon$ . (Tome  $a = 1$ .)
- b) Para los mismos valores de  $\varepsilon$  del inciso a), determine el cociente de probabilidad sobre longitud del intervalo, para mostrar que en el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$  el cociente tiende a  $\Psi(a/4) = \sqrt{2}$ .

Ahora analizaremos otra pregunta que se antoja: para el primer estado excitado, ¿cómo es que la partícula, entonces, pasa del lado izquierdo al derecho de la caja si la densidad de probabilidad en el centro se anula?

En efecto, si hiciéramos una multitud de determinaciones de la posición de la partícula, obtendríamos unos resultados distribuidos de acuerdo al valor de  $|\Psi|^2$  (véase Ejemplo 6.20), o sea, como los mostrados en la figura 6.20.

Ahora tendremos que aplicar lo examinado en la sección 6.5 para responder a la pregunta planteada. Querámoslo o no, la respuesta depende de la interpretación filosófica de la mecánica cuántica que se adopte. Por ejemplo, para los defensores de la escuela de Copenhague<sup>14</sup>, la pregunta no tiene sentido. Las partículas cuánticas no poseen trayectorias definidas, debido a que son entes duales con naturaleza corpuscular y ondulatoria complementarias. Preguntar cómo pasó de un determinado punto a otro es preguntar algo sobre la trayectoria de la partícula, pero ésta no tiene trayectoria, luego la pregunta es absurda. Cada punto en la figura 6.20 es producto de la observación de la partícula. Al interactuar sobre ella con el aparato de medida «se fuerza» a que en ella predomine su naturaleza corpuscular y aparezca como un punto. Estos



**Figura 6.20** Determinación de la posición de la partícula en una caja de potencial para  $n = 2$ . La mayor densidad de puntos experimentales se presentaría donde la densidad de probabilidad,  $|\Psi|^2$ , es mayor.

<sup>14</sup> La interpretación estocástica puede consultarse en el libro de De la Peña.

puntos se distribuyen de acuerdo al cuadrado de la función de onda y ésta sólo puede interpretarse con base en la medición.

Pasemos a utilizar la función de onda (6-93) para conocer el promedio y la desviación de algunas variables dinámicas.

**Ejemplo 6.24** Demuestre que las funciones de onda de la partícula en la caja no son propias del operador  $\hat{p}_x$ .

*Solución* Para realizar esta demostración, aplicaremos el operador  $\hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$  a (6-93):

$$\hat{p}_x \Psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{a} x = -i\hbar \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{a}\right) \cos \frac{n\pi}{a} x$$

Ya que no se obtuvo la función senoide, la función de onda no es propia de  $\hat{p}_x$ , lo que muestra, a diferencia de la partícula libre, que la partícula en la caja no posee una cantidad de movimiento perfectamente determinada.

Del ejemplo, la función de onda para la partícula en la caja, no importa en qué estado se encuentre (qué valor de  $n$ ), no es propia de  $\hat{p}_x$ . En estos casos, la mecánica cuántica sólo permite obtener el valor esperado de la cantidad de movimiento, aplicando la ecuación (6-60), pero como  $\Psi(x)$  está normalizada,

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x) \hat{p}_x \Psi_n(x) dx \quad (6-95)$$

Aprovechando el resultado del ejemplo 6.24, obtenemos

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \left(\frac{2}{a}\right) \left(\frac{n\pi}{a}\right) \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx$$

Finalmente, resolviendo esta integral, que es inmediata, alcanzamos el resultado

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= -\frac{i\hbar}{a} \left. \sin \frac{n\pi x}{a} \right|_0^a \\ \langle p_x \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6-96)$$

Como vemos, el valor promedio o esperado de  $p_x$  es cero. Ello no indica que la cantidad de movimiento de la partícula sea siempre cero, sino que ésta tiene la misma probabilidad de moverse hacia el lado derecho o izquierdo de la caja.

El resultado anterior indica que si se determinara experimentalmente la cantidad de movimiento de la partícula se obtendría un conjunto de resultados dispersos, pero con promedio nulo.

La mayor o menor desviación de  $p_x$  respecto a su valor promedio, cero, puede estimarse calculando la dispersión del operador  $\hat{p}_x$  o su desviación estándar  $\Delta p_x$ , la que estaría dada, de acuerdo con (6-64), por

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} \quad (6-97)$$

De (6-96),  $\langle p_x \rangle = 0$ , por lo que solamente resta calcular  $\langle p_x^2 \rangle$  para obtener  $\Delta p_x$ . Ello se deja como problema para el lector.



**PROBLEMA 6.29** Demuestre que el valor esperado para el cuadrado de la cantidad de movimiento resulta ser

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{4a^2} \quad (6-98)$$

Sustituyendo (6-98) y (6-96) en (6-97), la desviación estándar o incertidumbre de  $p_x$  resulta ser

$$\Delta p_x = \frac{nh}{2a} \quad (6-99)$$

**PROBLEMA 6.30** Si la partícula en la caja se encuentra en su estado basal, estime, a partir de (6-99), la incertidumbre en la velocidad para la partícula si ésta es un electrón. (Tome  $a = 1 \text{ \AA}$ .)

*Respuesta*  $\Delta v_x = \Delta p_x/m = 3.64 \times 10^6 \text{ m/s}$ . Una desviación estándar nada despreciable.

De la ecuación (6-99) y del problema 6.30, la desviación estándar de  $p_x$  para partículas de pequeña masa que se muevan en cajas muy pequeñas implica una enorme incertidumbre en su velocidad. Aquí vemos manifestarse patentemente el comportamiento de las partículas cuánticas. Vemos, además, que la dispersión crece al aumentar  $n$ .

Nos abocaremos, ahora, a mostrar que la relación de incertidumbre (6-67) se satisface. Habiendo calculado  $\Delta p_x$ , resta calcular  $\Delta x$  y efectuar el producto.

Por definición, la desviación estándar de la posición es

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (6-100)$$

Procedemos a calcular los valores esperados incluidos en la ecuación (6-100). Para la posición,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{x} \Psi(x) dx$$

y como  $\hat{x}$  es un operador multiplicativo, es decir,  $\hat{x} = x$ , al sustituir la función de onda (6-93) obtenemos

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{2} \quad (6-101)$$

**PROBLEMA 6.31** Demuestre la igualdad en (6-101) evaluando la integral por partes.

No es de sorprender el hecho de que el valor esperado de la posición esté precisamente a la mitad de la caja, pues la función de onda al cuadrado es simétrica independientemente del valor de  $n$ , y la partícula no tiene por qué presentar preferencia por encontrarse ya sea a la derecha o a la izquierda de la mitad del intervalo.

Por otro lado, el valor esperado del cuadrado de la posición de la partícula será

$$\langle x^2 \rangle = \int \Psi(x)x^2\Psi(x) dx = \frac{2}{a} \int x^2 \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

La evaluación de la integral (integración por partes dos veces consecutivas) da como resultado

$$\langle x^2 \rangle = \left( \frac{a}{2\pi n} \right)^2 \left[ \frac{(2\pi n)^2}{3} - 2 \right] \quad (6-102)$$

Sustituyendo las relaciones (6-101) y (6-102) en (6-100) obtenemos, después de simplificaciones algebraicas,

$$\Delta x = \frac{a}{2n\pi} \sqrt{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2} \quad (6-103)$$

Para corroborar la relación de incertidumbre de Heisenberg, efectuaremos el producto de  $\Delta p_x$  de (6-99) por  $\Delta x$  de (6-103),

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2} \quad (6-104)$$

De aquí es claro que el producto de incertidumbres crece conforme  $n$  crece y tiende a infinito, así que el menor valor se da con  $n = 1$ . Pero como  $\pi > 3$ ,  $\pi^2/3 > 3$ , todo el radical en (6-104) es mayor que la unidad, y, por tanto,

$$\Delta p_x \cdot \Delta x > \frac{h}{4\pi} \quad (6-105)$$

con lo que hemos verificado la relación de incertidumbre para la partícula en la caja de potencial unidimensional.

**Lo fundamental en esta sección y la precedente es:**

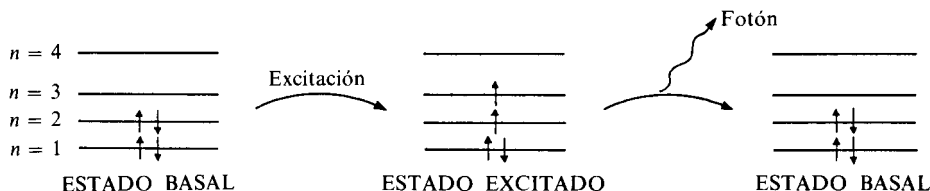
- a) Haber resuelto, en un par de casos sencillos, la ecuación de Schroedinger, entendiéndose que de dicha resolución se obtiene no sólo un conjunto de funciones de onda para el sistema, sino también el valor de la energía total correspondiente a cada una de ellas. Es decir, una vez que el sistema se encuentra caracterizado por una de las múltiples funciones de onda solución de la ecuación de Schroedinger, su energía total está perfectamente determinada, y es precisamente el eigenvalor del hamiltoniano del sistema calculado para la función de onda en cuestión. Si no se interactúa sobre el sistema, éste permanecerá en su estado inicial, independientemente del tiempo que transcurra. En cuanto se introduzca una perturbación (luz u otra forma de energía), el sistema podrá evolucionar a otro de los estados que le son propios, aumentando con ello su energía total.

- b) Comprobar que en cuanto se restringe de alguna manera a un sistema, como una partícula libre, aparecen condiciones a la frontera que introducen la cuantización de la energía.
- c) Constatar que los valores discretos de energía posibles para una partícula en una caja de potencial [Ec. (6-81)] son inversamente proporcionales a la masa de la partícula y a la longitud de la caja, de tal manera que si la partícula se hace más pesada y la caja más grande, la separación entre los niveles de energía se irá reduciendo, hasta alcanzar el límite clásico de continuidad en el mundo macroscópico.
- d) Corroborar que la función de onda de la partícula en la caja tiene una forma simple. En cuanto  $n$  crece, el número de nodos de la función también crece. De ello podemos inferir que cuanto mayor sea la energía cinética de una partícula, mayor será el número de nodos de la función de onda correspondiente.
- e) Que exceptuando a la energía total, otras variables dinámicas del sistema no se encuentran perfectamente determinadas; es decir, sus desviaciones estándar o incertidumbres no valen cero necesariamente, contra lo que apreciamos en el mundo macroscópico. La relación de Heisenberg tiene perfecta validez en este sentido.

Para finalizar esta sección, ejemplificaremos el uso de este modelo simple de «partícula en la caja» para predecir el espectro electrónico de moléculas orgánicas con dobles enlaces conjugados. Aquí se supone que cada uno de los electrones de los dobles enlaces se comporta, en la molécula, como si se encontrara dentro de una caja unidimensional. Ello implica olvidar que los electrones se repelen entre sí, ya que todos experimentan un potencial nulo dentro de la caja, pero aun así los resultados no son del todo equivocados, como veremos en los siguientes ejemplos y problemas. Vale la pena notar, de una vez, que en la mecánica cuántica de Schroedinger no hace su aparición el espín del electrón. Ello sólo es factible cuando se emplea un hamiltoniano relativista y la ecuación resultante se adecúa para que sea congruente con los principios de la teoría de la relatividad. Esto fue desarrollado, por vez primera, por Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) en 1928.

**Ejemplo 6.25** Suponga que los cuatro electrones tipo  $\pi$  de los dobles enlaces del 1,3-butadieno  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  se mueven en la molécula como en una caja de potencial de longitud de  $4.2 \text{ \AA}$  (longitud calculada suponiendo que la molécula fuese recta). Encuentre la longitud de onda de la radiación emitida cuando un electrón descienda del nivel  $n = 3$  al  $n = 2$ . Experimentalmente se conoce que  $\lambda = 2170 \text{ \AA}$ . Explique la diferencia obtenida entre el resultado calculado y el experimental.

*Solución* Los cuatro electrones se acomodarán en los estados cuánticos de menor energía: dos de ellos en aquel con  $n = 1$  y espines opuestos, y los otros dos en el estado con  $n = 2$  y también con espines apareados. El primer estado excitado se tendrá cuando un electrón del nivel  $n = 2$  se promueva al  $n = 3$ . La molécula volverá a su estado inicial liberando energía en forma de un fotón.



La frecuencia del fotón emitido cuando el electrón desciende puede obtenerse del balance energético:

$$\text{Energía del fotón} = \text{Energía perdida por la molécula}; h\nu = E_3 - E_2 \quad (6-106)$$

Sustituyendo  $E_3$  y  $E_2$  de (6-91) y usando  $\nu = c/\lambda$ , tenemos que

$$\frac{5h^2}{8ma^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

de donde, despejando la longitud de onda,

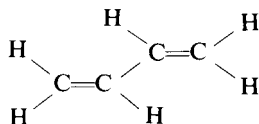
$$\lambda = \frac{8ma^2c}{5h} \quad (6-107)$$

y sustituyendo los valores numéricos de los datos,

$$\lambda = \frac{8(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(4.2 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{5(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}$$

$$\lambda = 1.163 \times 10^{-7} \text{ m} = 1163 \text{ \AA}$$

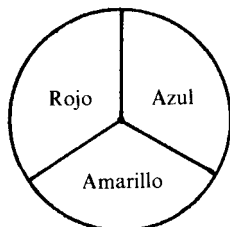
El error de la predicción teórica es de  $\frac{2170 - 1163}{2170} \times 100 = 46.4\%$ , el cual resulta sumamente lógico, pues los electrones en una molécula de ninguna manera se mueven en una región con potencial nulo si no son atraídos por los núcleos y, por tanto,  $V < 0$  y no es constante. Por otra parte, el modelo de la caja supone unas paredes infinitas que no permiten salir al electrón del intervalo  $(0, a)$ , lo cual tampoco resulta rigurosamente cierto en una molécula. Finalmente, el butadieno no es una molécula lineal si no presenta una estructura plana que se diagrama a continuación:



Con este ejemplo sólo se ha pretendido señalar una aplicación de la ecuación de Schroedinger, en este caso a la espectroscopia electrónica. Por supuesto, resolviendo el problema con el hamiltoniano correspondiente a la molécula del butadieno se han obtenido resultados con un error al 1% respecto al experimental.

**Ejemplo 6.26** El color de un cuerpo se percibe como resultado de la absorción de luz de la parte visible del espectro electromagnético por el objeto, lo cual produce la transición de un electrón de un determinado nivel energético a otro superior. La absorción se da para un estrecho intervalo de longitudes de onda de luz visible, no

siendo absorbida la radiación visible complementaria o restante, la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración de la sustancia. Es decir, el color que percibimos corresponde a la luz visible que no fue absorbida por el objeto. Si suponemos que la luz visible está compuesta por los tres colores fundamentales: rojo, azul y amarillo,

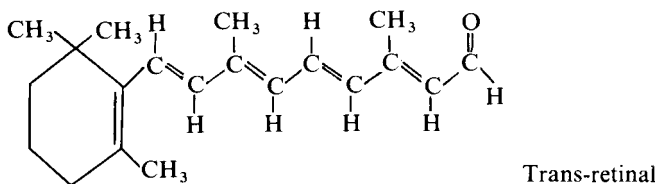
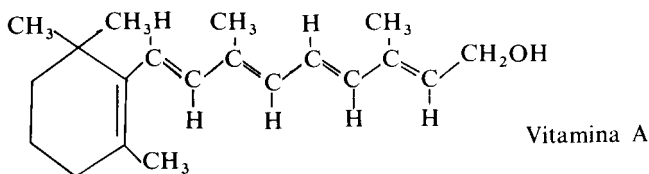


una sustancia se verá roja cuando absorba los otros dos colores (azul + amarillo = verde), se verá amarilla si absorbe el rojo y el azul (violeta), se verá naranja (rojo + amarillo) cuando absorba el azul, etc. En la siguiente tabla se presenta el color visible de una sustancia de acuerdo a la longitud de onda de la radiación absorbida:

$\lambda$ (Å)	COLOR DE LA SUSTANCIA
4000-4350	Verde-amarillento
4350-4800	Amarillo
4800-4900	Naranja
4900-5000	Rojo
5000-5600	Púrpura
5600-5800	Violeta
5800-5950	Azul
5950-6050	Verde-azul
6050-7500	Azul-verde

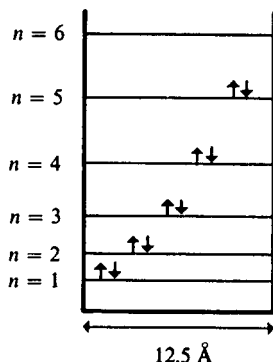
Como veremos, la aproximación de la caja de potencial en una dimensión nos permite calcular y estimar cuál será el color de una sustancia que presenta dobles enlaces carbono-carbono conjugados.

Pongamos como ejemplos a la vitamina A y al retinal, productos indispensables en la química de la visión, que tienen las fórmulas siguientes:



La distancia promedio C—C es de 1.39 Å, y tenemos cinco dobles ligaduras conjugadas, lo que da un total de 10 electrones π. Esta estructura es la que va a producir color.

Podríamos aproximar o estimar que estos 10 electrones se mueven en una caja de potencial de longitud  $a = 1.39 \text{ Å} \times 9$  (número de enlaces). Aceptando que cada nivel de la caja puede ser ocupado con dos electrones como máximo, tendríamos el siguiente diagrama de ocupación:



Ahora bien, al absorber radiación electromagnética visible, uno de los electrones del nivel  $n = 5$  pasará al nivel superior con  $n = 6$ , de forma que el fotón absorbido deberá poseer una energía igual a la existente entre los mencionados niveles. Es decir, aprovechando la fórmula (6-91) y mediante un procedimiento enteramente similar al del ejemplo anterior, tendríamos

$$\Delta E = E_6 - E_5 = \frac{36h^2}{8ma^2} - \frac{25h^2}{8ma^2} = \frac{11h^2}{8ma^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

de donde

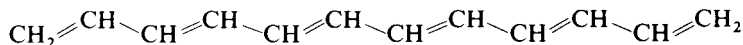
$$\lambda = \frac{8ma^2c}{11h} = \frac{8(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(12.5 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{11(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})} = 4.684 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 4684 \text{ Å}$$

De acuerdo con la tabla previa, el color de la vitamina A y del retinal será amarillo. En realidad, el color de estas sustancias es amarillo-naranja, con lo cual es claro que esta aproximación resulta ser, para este caso, más exacta que en el del butadieno.

PROBLEMA 6.32 ¿Cuál es el color del 1,3-butadieno?

PROBLEMA 6.33 Usando la aproximación de la caja de potencial, ¿cuál sería el color predicho para el siguiente compuesto?



Respuesta  $\lambda = 5934 \text{ Å}$ ; por tanto, sería de color azul.

### 6.6.3 Partícula en una caja de potencial tridimensional

Abordamos ahora un primer ejemplo tridimensional. En estos casos habremos de aplicar lo desarrollado en la sección 6.3.3. El operador hamiltoniano para una partícula con tres grados de libertad traslacionales es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \tag{6-108}$$

de donde la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{6-109}$$

es una ecuación diferencial parcial, debido a la presencia del operador laplaciano,  $\nabla^2$ , de (6-43). Ello introduce una complicación adicional en la resolución de (6-109), la que se agrava, dependiendo de la naturaleza de la energía potencial  $V(x, y, z)$  a la que se encuentre sujeta la partícula. Aun para el caso «simple» que trataremos aquí, la resolución requiere del uso de la técnica llamada «de separación de variables». No obstante que ésta no resulta ser muy compleja, preferimos evitarla para centrar la atención en otros aspectos.

El objeto modelo consiste de una partícula que se mueve libremente en un paralelepípedo de energía potencial cero, fuera del cual el potencial es totalmente repulsivo, con lo que se asegura que la partícula no puede salir de este espacio.

Por construcción del objeto modelo, sabemos de antemano que la función de onda será nula fuera del paralelepípedo, es decir,

$$\Psi(x, y, z) = 0 \quad \text{para } |x| \geq a, |y| \geq b \text{ y } |z| \geq c \tag{6-110}$$

Sustituyendo  $V(x, y, z) = 0$  dentro del cubo, en el hamiltoniano (6-108), la ecuación a resolver resulta ser

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \nabla^2 \Psi = E\Psi \tag{6-111}$$

Puede demostrarse que la función de onda, que ahora dependerá de tres coordenadas  $(x, y, z)$ , es igual al producto de tres funciones equivalentes a las del caso unidimensional tratado en la sección anterior, cada una de las cuales

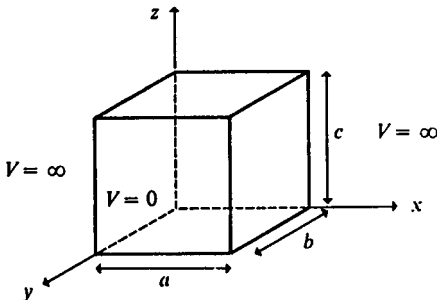


Figura 6.21 Paralelepípedo o caja de potencial.

depende sólo de una de las coordenadas. La solución será, pues, un producto de tres funciones como la (6-93), o sea, que para los puntos dentro del cubo,

$$\Psi(x, y, z) = \left[ \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \right] \left[ \left( \frac{2}{b} \right)^{1/2} \sin \frac{n_y \pi}{b} y \right] \left[ \left( \frac{2}{c} \right)^{1/2} \sin \frac{n_z \pi}{c} z \right]$$

donde

$$n_x = 1, 2, 3, \dots, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad \text{y} \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (6-112)$$

La aparición de tres números cuánticos,  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$ , se debe a la existencia de condiciones a la frontera en los tres grados de libertad para la partícula o, más bien, a que se restringe su movimiento en cada una de las tres dimensiones.

Este resultado es común para otros sistemas mecánico-cuánticos. Por ejemplo, tres números cuánticos aparecen para el movimiento electrónico del átomo de hidrógeno.

PROBLEMA 6.34 Recordando que  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , sustituya la función de onda (6-112) en el lado izquierdo de (6-111), efectúe la derivación parcial y verifique que la expresión para la energía,  $E$ , es la de la relación (6-113).

La expresión para la energía en función de los números cuánticos es

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (6-113)$$

En el caso particular donde  $a = b = c$ , llamado *cubo de potencial*, tenemos

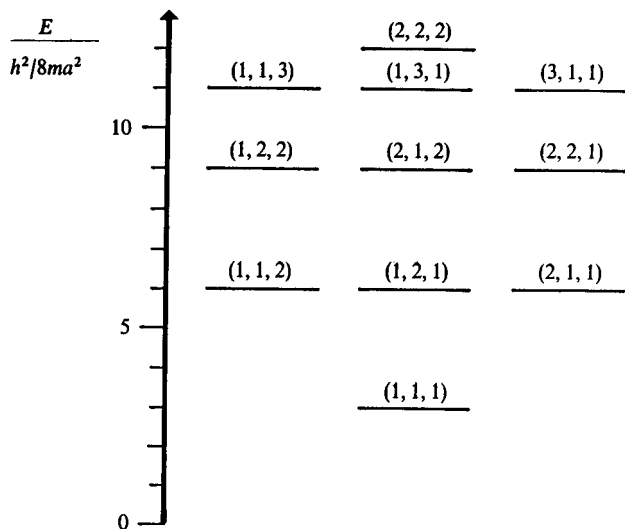
$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6-114)$$

En el cubo de potencial, el menor valor de la energía se obtiene para los números cuánticos  $n_x = n_y = n_z = 1$ , y corresponde a la función de onda  $\Psi_{111}$ , producto de sustituir esos números cuánticos en la función (6-112).

A continuación, tenemos tres estados cuánticos caracterizados por los números  $(n_x, n_y, n_z)$  de  $(1, 1, 2)$ ,  $(1, 2, 1)$  y  $(2, 1, 1)$ , todos ellos con la energía idéntica. Cuando se presentan tres funciones de onda para las que  $E$  resulta la misma, decimos que son *degeneradas*. Así, las funciones  $\Psi_{112}$ ,  $\Psi_{121}$  y  $\Psi_{211}$  forman un conjunto triplemente degenerado. Procediendo similarmente para los siguientes posibles valores de la energía encontramos el resultado de la figura 6.22.

No existe para el paralelepípedo ( $a \neq b \neq c$ ) la misma degeneración que en el cubo de potencial. Esta es una regla general en mecánica cuántica. Mientras más simétricos son los sistemas, mayor degeneración presentan.



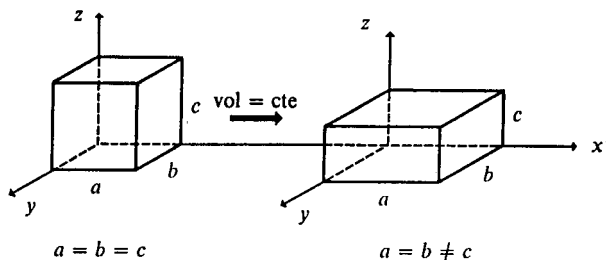


**Figura 6.22** Espectro energético para los primeros estados de una partícula en un cubo de potencial.

**PROBLEMA 6.35** Analice la función de onda  $\Psi_{211}$  y encuentre para qué puntos dentro del cubo se cancela.

*Respuesta* A diferencia del caso unidimensional, donde los nodos de la función de onda ocurren en puntos aislados del eje  $x$ , en tres dimensiones la función de onda  $\Psi_{211}$  se cancela en todos los puntos del plano que satisface la ecuación  $x = a/2$  (el que corta la caja a la mitad). Se conoce como *superficie nodal* al tipo de planos donde la función de onda tridimensional se anula.

**Ejemplo 6.27** Analice qué sucede con los niveles de energía para un cubo de potencial cuando éste se deforma mediante una fuerza que actúa en la dirección  $z$ , de tal forma que el volumen no se altere.



Realice los cálculos de  $E$  para un cubo de  $10 \text{ \AA}$  de lado y paralelepípedos con  $a = b$  y alturas  $c$  de 9 y 8  $\text{Å}$ , para construir un diagrama de correlación.

*Solución* Por simplicidad analizaremos sólo los estados con los valores para  $n_x, n_y$  y  $n_z$  de (1, 1, 1), (1, 1, 2), (1, 2, 1) y (2, 1, 1).

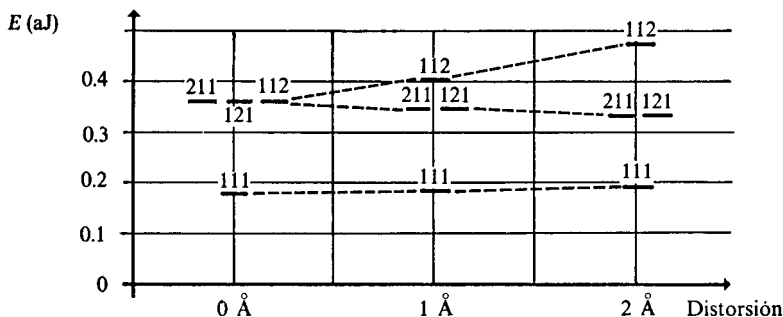
Para el cubo, empleando (6-114), obtenemos:

Estado	Energía total
(1, 1, 1)	$1.807 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 1, 2)	$3.614 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 2, 1)	
(2, 1, 1)	

Para el paralelepípedo con  $c = 9 \text{ \AA}$ ,  $a$  y  $b$  toman el valor de  $10.5409 \text{ \AA}$  para conservar el volumen de  $1000 \text{ \AA}^3$ , y la energía calculada de (6-113) es

Estado	Energía total
(1, 1, 1)	$1.828 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 1, 2)	$4.060 \times 10^{-19} \text{ J}$
(1, 2, 1)	$3.455 \times 10^{-19} \text{ J}$
(2, 1, 1)	

Observamos que, como resultado de la distorsión, la energía del estado (1, 1, 1) se ha incrementado, y la triple degeneración del segundo nivel se pierde, dando lugar a dos niveles degenerados con menor energía que el estado original y otro con mayor energía que el mismo. Realizando el cálculo para una segunda distorsión, con  $c = 8 \text{ \AA}$  y  $a = b = 11.1803 \text{ \AA}$ , podemos elaborar el siguiente diagrama de correlación:



En el ejemplo anterior ha aparecido otro fenómeno común en mecánica cuántica: la ruptura de la degeneración de los estados, conocido con el nombre de *desdoblamiento*. Cuando por la acción de cualquier efecto externo un estado degenerado se separa en dos o más niveles energéticos definidos, hablamos de un desdoblamiento energético. En el ejemplo anterior, la distorsión del cubo fue la que provocó el desdoblamiento. En forma enteramente similar, la presencia de un campo magnético produce el desdoblamiento de los niveles atómicos, lo que da lugar al efecto Zeeman en espectroscopia. Variadas técnicas experimentales hacen, también, uso de este tipo de desdoblamientos, como la resonancia magnética nuclear (R.M.N.) o la resonancia del espín electrónico (R.E.E.). Así es como estos sistemas simples, el paralelepípedo de potencial, por ejemplo, presentan ya efectos similares a los del mundo atómico y molecular, que son los que nos interesan en química.

### 6.6.4 Un modelo simple para los electrones en los metales

Los metales tienen dos propiedades sobresalientes: muy altas conductividades eléctrica y térmica. Casi inmediatamente después del descubrimiento del electrón, Lorentz propuso que dichas propiedades se explicarían si los metales tuvieran cierto número de *electrones libres*. Esta hipótesis se verificó muy poco tiempo después. Los electrones «libres» de los metales, que provienen de los átomos que conforman el metal, pueden moverse de un punto a otro de la malla cristalina y reaccionan ante un campo eléctrico moviéndose en contra del mismo, generando una corriente eléctrica.

El modelo más simple de un metal consiste en suponer que éste es un cubo de potencial, de lado  $a$ , donde se encuentran  $N$  electrones ocupando los estados cuánticos disponibles. Cabe aclarar que  $N$  es un número muy grande, y que no resulta simple calcular hasta qué estado de energía del cubo de potencial se encuentra ocupado con electrones.

**PROBLEMA 6.36** En el sodio metálico hay tantos electrones libres como átomos. Calcule el número de electrones libres en un cubo de  $1 \text{ cm}^3$  de sodio. La densidad del sodio es  $0.97 \text{ g/cm}^3$  y su masa atómica, 23 uma ( $1 \text{ uma} = 1.6605 \times 10^{-24} \text{ g}$ ).

*Respuesta*  $N = 2.54 \times 10^{22}$  electrones libres.

**Ejemplo 6.28** Si los primeros 60 estados de un cubo de potencial se ocuparan con electrones (dos en cada uno), indique la energía del último estado ocupado.

*Solución* Los primeros 60 estados del cubo se encontrarían ocupados. En la figura 6.23 se muestran sólo los 11 primeros, así que habremos de calcular los siguientes. Para ello, presentamos la siguiente tabulación que contiene las posibles sumas

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{E}{h^2/8ma^2}$$

de enteros al cuadrado y las posibles combinaciones de números que generan un valor dado de  $E$  (degeneración). (Véase Tabla 6.1.)

De la tabulación, el electrón número 120 ocuparía el nivel 60, con energía

$$E_f = 30 \frac{h^2}{8ma^2}$$

La moraleja del ejemplo anterior es que si no resulta simple ocupar con 120 electrones los primeros estados del cubo de potencial, el problema de  $10^{22}$  electrones libres, número aproximado que contiene  $1 \text{ cm}^3$  de un metal, es prácticamente irresoluble. Sin embargo, existe una muy buena aproximación para hallar el último estado ocupado por  $N$  electrones, cuando  $N$  es un número muy grande. La clave puede entenderse mediante la figura 6.23. Cada estado cuántico está definido por una terna ordenada de números enteros  $(n_x, n_y, n_z)$ .

En la figura hemos representado los 11 estados con la menor energía me-

CONJUNTO DE NUMEROS	$E/h^2/8ma^2$	DEGENERACION	NUM. ACUMULADO DE ESTADOS
{1, 1, 1}	3	1	1
{1, 1, 2}	6	3	4
{1, 2, 2}	9	3	7
{1, 1, 3}	11	3	10
{2, 2, 2}	12	1	11
{1, 2, 3}	14	6	17
{2, 2, 3}	17	3	20
{1, 1, 4}	18	3	23
{1, 3, 3}	19	3	26
{1, 2, 4}	21	6	32
{2, 3, 3}	22	3	35
{2, 2, 4}	24	3	38
{1, 3, 4}	26	6	44
{1, 1, 5}	27	3	47
{3, 3, 3}	27	1	48
{2, 3, 4}	29	6	54
{1, 2, 5}	30	6	60

**Tabla 6.1** Primeros 60 estados en el cubo de potencial.

dian­te puntos en el espacio de los números cuánticos. Lo interesante es que la distancia al origen

$$k = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \tag{6-115}$$

está relacionada directamente con la energía del estado, pues mediante (6-114) es claro que

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} k^2 \tag{6-116}$$

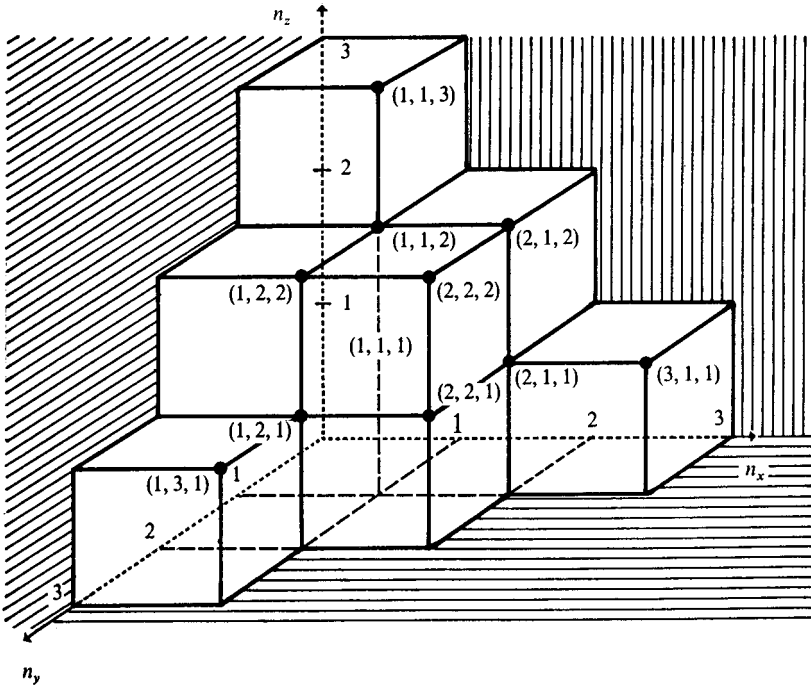
Así, se van ocupando con electrones aquellos estados con los menores valores de  $k$ , es decir, los puntos más cercanos al origen.

Cuando  $N$  sea del orden de  $10^{22}$ , será enormemente grande el número de cubitos unitarios (estados que haya que llenar con electrones), pero formarán una figura muy cercana a un octante de esfera, con un cierto radio  $k$  (véase Fig. 6.24).

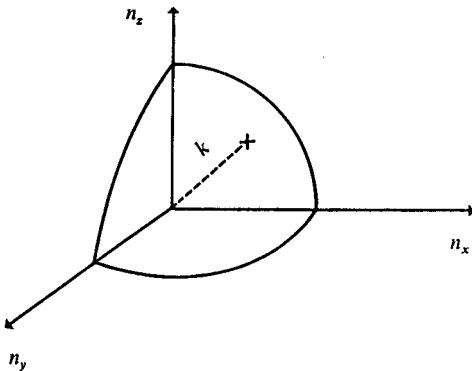
Ahora bien, como cada estado define un cubo de volumen unitario, el número de estados dentro del octante de esfera de la figura será precisamente igual a su volumen. Por tanto, hasta la energía especificada por  $k$  habrá el siguiente número de electrones:

$$N = 2[(1/8)4/3\pi k^3] \tag{6-117}$$

donde el factor de 2 aparece por tenerse dos electrones en cada estado.



**Figura 6.23** Se tiene un estado cuántico en el cubo de potencial para cada elección de los números  $(n_x, n_y, n_z)$ . Así, cada estado queda representado por un punto en un diagrama cartesiano como el de la figura. La distancia de cada punto al origen,  $k = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ , está directamente relacionada con la energía de cada estado, pues  $E = k^2 \frac{h^2}{8ma^2}$ . Además, cada estado define un cubo de volumen unitario, cuyo vértice más alejado del origen tiene coordenadas  $(n_x, n_y, n_z)$ .



**Figura 6.24** Para  $N$  suficientemente grande, los estados ocupados con electrones quedan casi perfectamente englobados dentro de una esfera de radio  $k$ .

Despejando  $k$  de (6-116),

$$k = \frac{2a}{h} (2mE)^{1/2}$$

y sustituyéndola en (6-117), el número de electrones  $N(E)$  hasta la energía  $E$  es

$$N(E) = \frac{8\pi a^3}{3h^3} (2mE)^{3/2} \tag{6-118}$$

Como  $a^3$  es el volumen,  $V$ , del pedazo metálico

$$N(E) = \frac{8\pi V}{3h^3} (2mE)^{3/2} \tag{6-119}$$

**PROBLEMA 6.37** Despeje  $E$  de la ecuación (6-118) y encuentre su valor cuando  $N = 120$  electrones. Compare su resultado con el del ejemplo 6.28.

*Respuesta*  $E = 24 \frac{h^2}{8ma^2}$ . Este valor resulta menor al del ejemplo 6.28, pues 120 electrones no es aún un número suficientemente grande para hacer válida la aproximación de la figura 6.24, donde el número de estados (cubos de volumen unitario) se reemplazó por el volumen del octante de esfera de radio  $k$ . Conforme  $N$  crece, la ecuación (6-118) tiende a dar los resultados más cercanos a los correctos.

**Ejemplo 6.29** Obtenga el valor de  $E$  hasta el que se ocupan los estados de un cubo de potencial por  $2.54 \times 10^{22}$  electrones libres que existen en  $1 \text{ cm}^3$  de sodio.

*Solución* Cuando  $N(E)$  en (6-119) es el número total de electrones libres por centímetro cúbico,  $N_T$ , el valor de  $E$  se conoce como *energía de Fermi*,  $E_f$ , en honor del físico italiano Enrico Fermi (1901-1954). Despejando de (6-119):

$$E_f = \left( \frac{3N_T}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{8m} \tag{6-120}$$

sustituyendo valores:

$$E_f = \left[ \frac{3(2.54 \times 10^{22} \text{ electrones/m}^3)}{3.1416} \right]^{2/3} \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})}$$

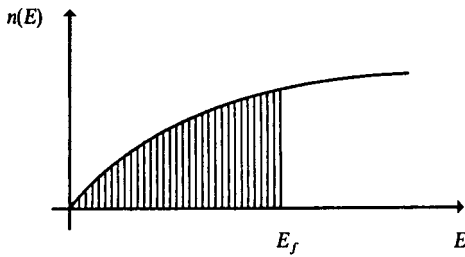
$$E_f = 5.05 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.505 \text{ eV}$$

como  $1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $E_f = 3.15 \text{ eV}$ .

**La llamada densidad de estados electrónicos,  $n(E)$ , se define como**

$$n(E) = \frac{dN}{dE} \tag{6-121}$$

$n(E) dE$  representa el número de estados electrónicos con energía entre  $E$  y  $E + dE$ .



**Figura 6.25** Densidad de estados para electrones libres. Se ocuparía con electrones toda la zona rayada, hasta la energía de Fermi,  $E_f$ .

Derivando (6-119) con respecto a  $E$ , obtenemos

$$n(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \quad (6-122)$$

Vemos que la densidad de estados para electrones libres es proporcional a la raíz cuadrada de la energía, lo que se esquematiza en la figura 6.25. Conforme aumenta la energía, existen más estados cuánticos por unidad de intervalo de energía, o sea,  $n(E)$  crece.

**PROBLEMA 6.38** Demuestre que el área bajo la curva de la densidad de estados entre  $E = 0$  y  $E = E_f$  resulta ser el número total de electrones por unidad de volumen.

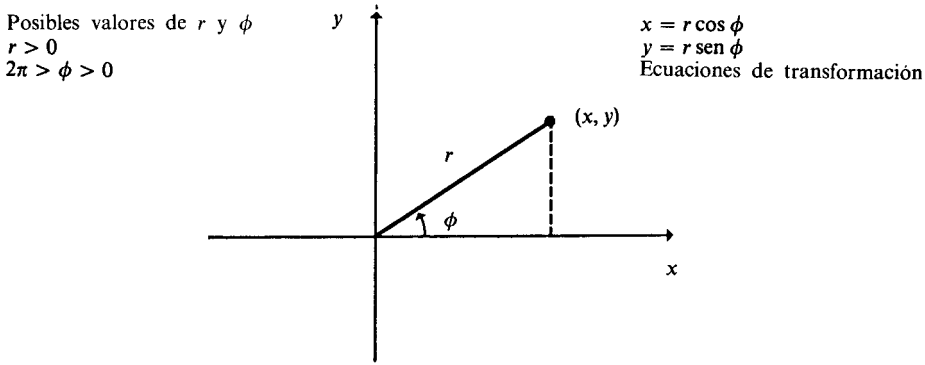
En la actualidad pueden medirse directamente las densidades de estados reales de los metales. De ello se sabe que este simple modelo proporciona resultados aceptables sólo para ciertos metales, como los alcalinos y los alcalino-térreos. En otros casos, como el de los metales de transición y las tierras raras, un modelo más elaborado permite un contraste razonable con la realidad. Teorías como la desarrollada en esta sección permiten dar explicación a las propiedades electrónicas de los metales, y para eso se han elaborado. Que nos sirva esto, por lo menos, para darnos cuenta de que, a partir de objetos modelo sumamente simplificados, puede representarse a los sistemas reales. Es decir, la caja de potencial no es una abstracción y nada más.

### 6.6.5 Partícula en un círculo de potencial

Este sistema consiste en una partícula que sólo puede desplazarse en un círculo de radio  $a$ . Como el movimiento ocurre en dos dimensiones, el operador hamiltoniano a emplear es

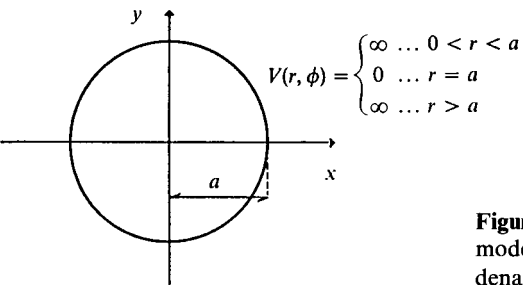
$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \quad (6-123)$$

La energía potencial,  $V(x, y)$ , sería cero para los puntos del plano a una distancia  $a$  del origen. Desde aquí es obvio que conviene emplear un sistema de coordenadas acordes con la geometría del problema: el de las coordenadas polares planas.



**Figura 6.26** Coordenadas polares. Un punto cualquiera del plano queda perfectamente determinado con la magnitud  $r$  y el ángulo  $\phi$  que forma con el eje  $x$ .

En este sistema de coordenadas, el valor de la energía potencial es fácilmente representable, como se infiere de la figura 6.27.



**Figura 6.27** Energía potencial para el objeto modelo. Nótese que sólo depende de la coordenada  $r$  y no depende del valor de  $\phi$ .

Como la partícula sólo puede encontrarse en  $r = a$ , la función de onda para  $r \neq a$  será cero. Para obtener el valor de  $\Psi$  en  $r = a$  habrá que resolver la ecuación de Schroedinger usando  $V = 0$ , lo cual sólo ocurre en los puntos  $(x, y)$  que cumplen  $x^2 + y^2 = a^2$ . Esta última condición habrá de ser verdadera en el hamiltoniano (6-123). Ello se logra expresando a  $x$  e  $y$  como  $x = a \cos \phi$ ,  $y = a \sin \phi$  y sustituyendo las derivadas cartesianas por las correspondientes derivadas respecto a  $\phi$ , lo cual es realizable empleando la regla de la cadena para funciones de varias variables. No nos interesa aquí entrar en este detalle, así que solamente presentamos el hamiltoniano modificado, que resulta ser

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \right] \tag{6-124}$$

La ecuación de Schroedinger a resolver es, entonces,

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = E\Psi$$



la que mediante un rearrreglo simple expresaremos como

$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -\frac{2ma^2E_r}{\hbar^2}\Psi \quad (6-125)$$

Efectuando en (6-125) la sustitución

$$M^2 = \frac{2ma^2E_r}{\hbar^2} \quad (6-126)$$

obtenemos

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -M^2\Psi} \quad (6-127)$$

Esta última ecuación es enteramente similar a la (6-73) para la partícula libre. Así, en este caso tendremos, también, dos tipos de solución:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= Ae^{iM\phi} \\ \Psi_2 &= Be^{-iM\phi} \end{aligned} \quad (6-128)$$

Aparentemente, en este problema no existen condiciones que considerar a la frontera. Sin embargo, en todo sistema donde está involucrado el valor de un ángulo debe considerarse que la función de onda sólo será univaluada (como se requiere de acuerdo con lo discutido en la sección 6.4.1, si toma el mismo valor en  $\phi$  y en  $\phi + 2\pi$  después de dar una vuelta completa), es decir,

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi) \quad (6-129)$$

Aplicando esta condición a la frontera para la primera de las funciones de (6-128), obtenemos

$$\begin{aligned} Ae^{iM\phi} &= Ae^{iM(\phi+2\pi)} \\ Ae^{iM\phi} &= Ae^{iM\phi}e^{2\pi iM} \end{aligned} \quad (6-130)$$

Es claro que la relación (6-130) será válida sólo si  $e^{2\pi iM} = 1$ . Ahora bien, de acuerdo a la relación de Euler para una exponencial compleja,

$$e^{2\pi iM} = \cos 2\pi M + i \operatorname{sen} 2\pi M$$

Esta última relación sólo valdrá la unidad ( $1 + 0i$ ) cuando su parte coseno valga 1 y su parte seno se anule, lo cual es cierto para valores enteros de  $M$ . Nuevamente, de acuerdo con la expresión (6-126), la cuantización de la energía ha vuelto a aparecer. Despejando la energía tenemos

$$E = \frac{M^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad \text{con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6-131)$$

Es claro que, para valores de  $M$  diferentes de cero, existen niveles degenerados, cada uno para los signos positivos y negativos. En la figura 6.28 hemos

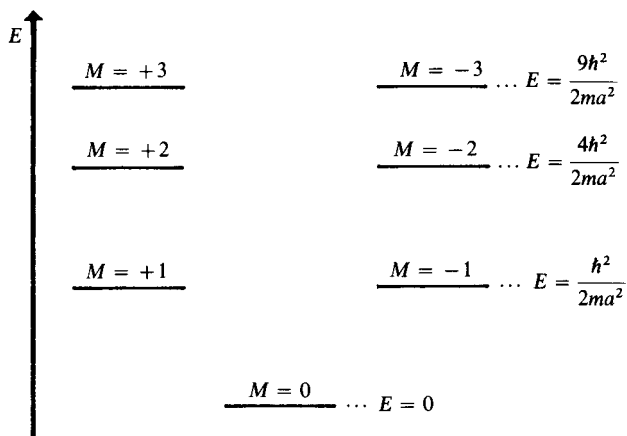


Figura 6.28 Espectro de energías para la partícula en el círculo de potencial.

diagramado los niveles de energía disponibles para la partícula en el círculo de potencial, para  $M = 0, \pm 1, \pm 2$  y  $\pm 3$ .

Respecto a la función de onda, dado que  $M$  puede tomar valores positivos o negativos simétricos, tan buena es  $\Psi_1$  como  $\Psi_2$ .

PROBLEMA 6.39 Demuestre, normalizando la función de onda, que para la partícula en el círculo de potencial, los posibles estados están descritos por

$$\Psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}, \quad \text{con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{6-132}$$

Cuando una partícula de masa  $m$  se mueve a determinada velocidad, su cantidad de movimiento es  $p_x = mv$ , y en mecánica cuántica, esta cantidad está asociada al operador  $\hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$ , de acuerdo a la ecuación (6-32). Ahora bien, cuando su movimiento es circular, como el caso que nos ocupa en esta sección, la partícula posee una cantidad de movimiento angular cuya magnitud es  $L = ap$ , donde  $a$  es el radio del círculo y  $p$  su cantidad de movimiento lineal. En mecánica cuántica, como se trató en la sección 6.3.2, a todas las variables dinámicas de un sistema pueden asociarse operadores. Para el caso del momento angular, el operador asociado es similar al de la cantidad de movimiento lineal, excepto que como ahora el movimiento es angular, se debe reemplazar la coordenada  $x$  por el ángulo  $\phi$ . Es decir, el operador mecánico-cuántico para el momento angular orbital es

$$\hat{L}_z = -i\hbar(d/d\phi) \tag{6-133}$$

Hemos colocado el subíndice  $z$  en el operador de momento angular, ya que la rotación de la partícula, al tener lugar sobre el plano  $xy$ , genera un momento angular dirigido sobre el eje  $Z$ ,  $L = L_z$ .

**Ejemplo 6.30** Demuestre que la función de onda (6-132) es propia del operador (6-133).

*Solución* Lo que deseamos demostrar es que

$$\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi \tag{6-134}$$

Sustituyendo el operador y la función correspondientes,

$$\hat{L}_z \Psi = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \right) = -i\hbar \frac{iM}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} = M\hbar \Psi$$

Con lo cual queda demostrado que (6-134) se satisface, siempre que

$$L_z = M\hbar, \text{ con } M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{6-135}$$

De este ejemplo resultan varias cosas ilustrativas. En primer lugar, la función del sistema es propia del operador momento angular, lo cual implica que los valores de éste están perfectamente determinados. Y en segundo término, los valores que puede adquirir dicho momento angular están cuantizados y valen un número entero de veces la constante de Planck sobre  $2\pi$ . Ya que  $M$  puede tomar valores positivos y negativos, este signo puede interpretarse como la dirección del movimiento orbital de la partícula, como puede observarse en el diagrama siguiente. Desde luego, cuando  $M = 0$ , la partícula tiene un momento angular nulo, según se desprende de (6-135) y, por eso, el primer estado no resulta degenerado, mientras que todos los demás sí, debido a las dos posibilidades de rotación señaladas.

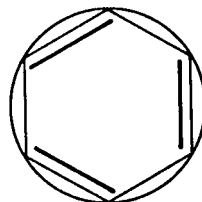


Nuevamente, un modelo tan simple puede conducirnos a aplicaciones de interés en la química. Para el benceno, el sistema de electrones  $\pi$  puede considerarse «como moviéndose» en un círculo de potencial. Ejemplificaremos a continuación el cálculo de la energía de absorción para el benceno.

**Ejemplo 6.31** Suponga que los seis electrones  $\pi$  del benceno se mueven en un círculo de potencial cuyo radio es igual a la longitud del enlace carbono-carbono ( $1.39 \text{ \AA}$ ), lo cual equivale a suponer que dicho círculo de potencial circunscribe a la molécula. Calcule la energía necesaria para excitar un electrón en el nivel más alto ocupado y compare este valor con el resultado experimental de  $49\,019 \text{ cm}^{-1}$ .

*Solución* Ocupando con una pareja de electrones los primeros tres estados en el círculo de potencial (véase Fig. 6.28) puede observarse que la energía mínima de absorción correspondería a una transición desde el nivel  $M = +1$  al  $M = \pm 2$ . Por tanto, empleando la ecuación (6-131), obtenemos

$$\Delta E = (4 - 1) \frac{h^2}{8a^2 \pi^2 m}$$



Sustituyendo valores:

$$\Delta E = \frac{3(6.62 \times 10^{-34} \text{ J-s})^2}{8(3.1416)^2(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.39 \times 10^{-10} \text{ m})^2}$$

Después de hacer operaciones y expresar el resultado en cm,

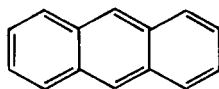
$$\Delta E = 49\,842 \text{ cm}^{-1}$$

El porcentaje de error respecto al resultado experimental es

$$\% \text{ error} = \left| \frac{49\,842 - 49\,019}{49\,019} \right| \times 100 = 1.68 \%$$

Como vemos, un modelo tan simple puede tener un carácter predictivo sorprendente, al menos para este caso.

PROBLEMA 6.40 El antraceno es un compuesto incoloro.



¿Qué podría predecir acerca del color del antraceno empleando el modelo del círculo de potencial con un radio  $a = 3.12 \text{ \AA}$ ? ¿Concuerda nuevamente este resultado con la observación experimental?

*Respuesta* El modelo predice ahora un color amarillo, en contra de lo observado.

**Ejemplo 6.32** Compare la energía de los seis electrones  $\pi$  del hexatrieno, calculada con la fórmula para la caja unidimensional, con la de los del benceno, esta última usando la ecuación para el círculo de potencial.

*Solución* Para el hexatrieno:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , emplearemos la ecuación (6-91) con  $a = 5$  ( $1.39 \text{ \AA}$ ), de lo que obtenemos, para los electrones en el estado caracterizado por  $n$ ,

$$E_n = (1.248 \times 10^{-19} \text{ J})n^2$$

Dos electrones ocupan el estado con  $n = 1$ , dos aquél con  $n = 2$  y los últimos dos el  $n = 3$ , así que la energía total es

$$E_{\text{C}_6\text{H}_8} = [2(1^2) + 2(2^2) + 2(3^2)](1.248 \times 10^{-19} \text{ J}) = 3.49 \text{ aJ}$$

Para el benceno, de la ecuación (6-131), con  $a = 1.39 \text{ \AA}$ ,

$$E_M = (3.16 \times 10^{-19} \text{ J})M^2$$

Los seis electrones en el benceno están repartidos como sigue: dos en el estado con  $M = 0$  y cuatro en aquellos con  $|M| = 1$ , así que la energía total es

$$E_{\text{C}_6\text{H}_6} = [2(0) + 4(1)](3.16 \times 10^{-19} \text{ J}) = 1.26 \text{ aJ}$$

Así, el resultado es que el benceno es más estable que el hexatrieno.

PROBLEMA 6.41 De la ecuación (6-131) para la energía de los estados de la partícula

en un círculo de potencial, el cambio que acompañaría a una transición del estado  $M + 1$  al estado  $M$  sería

$$\Delta E = \frac{(M + 1)^2 - M^2}{a^2} \frac{h^2}{8\pi^2 m} \quad (6-136)$$

Esta ecuación puede expresarse como el producto de dos factores. Uno depende de la característica de la transición y el radio del círculo,

$$D = \frac{(M + 1)^2 - M^2}{a^2}$$

y otro, de parámetros fijos, si la partícula es un electrón,

$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 m} = 6.11 \times 10^{-39} \text{ J m}^2$$

Uno de los autores ha propuesto que dentro del factor  $D$  se sustituya  $a$  por un radio óptimo,  $r_{\text{op}}$ , de la forma

$$r_{\text{op}} = (2.0955 \times 10^{-10} \text{ m}) \sqrt{f} \quad (6-137)$$

donde  $f$  puede calcularse por consideraciones geométricas de cada molécula.

Para el antraceno  $f = 2$ , calcule la menor energía de transición para el antraceno siguiendo este modelo optimizado y compárelo con el valor experimental de  $26\,400 \text{ cm}^{-1}$  y el del problema 6.40.

*Respuesta*  $\Delta E = 24\,530 \text{ cm}^{-1}$ , presentándose un error del 7% respecto al valor experimental.

## 6.7 RESUMEN

Fue necesaria una propuesta audaz, como la de Louis de Broglie, para que se iniciara la «etapa de oro» de la teoría cuántica. La incorporación, en ecuaciones propias de las ondas, de la longitud de onda de De Broglie conduce a ecuaciones de onda para las partículas. Schroedinger sistematizó todo un cuerpo de teoría, la mecánica cuántica o mecánica ondulatoria, mediante la cual pueden estimarse los valores precisos o promedio de las variables dinámicas de los sistemas atómicos. La «nueva mecánica» introduce un concepto de movimiento esencialmente diferente al clásico, y, aunque predice con magnífica precisión el comportamiento real de las partículas, introduce para ello una buena dosis de matemática abstracta. Esto ha conducido a la existencia de diversas interpretaciones acerca del significado real de la mecánica cuántica. Mediante la resolución de la ecuación de Schroedinger para sistemas simples, pueden hacerse evidentes algunos de los pasajes oscuros del planteamiento abstracto de la teoría, así como la aparición de números cuánticos, la interpretación probabilística del cuadrado de la función de onda y las relaciones de incertidumbre.

**PROBLEMAS**

- 1 Una de las técnicas para el estudio de las estructuras cristalinas está basada en la *difracción de neutrones*. ¿Qué energía cinética deben tener los neutrones para que su longitud de onda asociada sea de 100 pm?
- 2 El microscopio electrónico es una herramienta que actualmente se utiliza en múltiples ramas de la ciencia. Investigue en qué consiste su funcionamiento y sus posibles usos.
- 3 ¿Cuál es la diferencia entre dispersión y difracción?
- 4 ¿Qué sucede en la figura 6.3 si no se cumple la ecuación (6-6)?
- 5 Demuestre que cualquier función  $\phi = f(x + vt) + g(x - vt)$  es una onda que satisface la ecuación (6-3).  $f$  y  $g$  son funciones arbitrarias que admiten ser derivadas.
- 6 Demuestre que la onda  $\Phi(x, t) = \Psi(x)T(t)$  es estacionaria cuando  $T(t) = e^{2\pi i \nu t}$  y que, por tanto, la ecuación (6-17) es un caso particular.
- 7 ¿Cuál de las siguientes funciones es «bien comportada»? Si alguna de ellas no lo es, indique la causa.
 

a) $\Psi = x^2$	c) $\Psi = e^{-x^2}$
b) $\Psi = \cos x$	d) $\Psi = 4 - x^2$
- 8 Demuestre que los operadores  $\hat{p}_x$  y  $\hat{x}$  no conmutan y que el conmutador, definido por  $[\hat{p}_x, \hat{x}] = \hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x$ , es equivalente a multiplicar por  $-i\hbar$ .
- 9 Demuestre que los operadores  $\hat{A} = y \frac{d}{dy}$  y  $\hat{B} = y^2 \frac{d^2}{dy^2}$  conmutan.
- 10 Si dos operadores conmutan,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , implica que poseen funciones propias comunes a ambos. Evalúe los siguientes operadores:
 

a) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$
b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$
c) $[\hat{x}, \hat{V}(x)]$
- 11 La función  $f(x) = e^{2x}$  es propia de todos los operadores siguientes, excepto de uno de ellos. Indique cuál:
 

a) $(d^2/dx^2 + d/dx)$	d) $3(d^2/dx^2)$
b) $(d/dx)$	e) $(1 + d/dx)$
c) $4x(d/dx)$	
- 12 En el origen de coordenadas,
 

a) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar una partícula?
b) ¿Cuál es la densidad de probabilidad de encontrar la misma partícula?
- 13 Los operadores hermitianos, definidos por la siguiente ecuación,

$$\int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g (\hat{A} f)^* \, d\tau \quad (f \text{ y } g \text{ son funciones arbitrarias})$$

son importantes en la mecánica cuántica, ya que sus valores propios son reales (siendo ésta una propiedad necesaria para que correspondan a los valores de variables dinámicas). Demuestre que los siguientes operadores son hermitianos.

- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| a) $\hat{V}(x)$ | b) $\hat{p}_x$ |
|-----------------|----------------|

- 14 La componente en  $z$  del momento angular clásico está definida por  $L_z = xp_y - yp_x$ .
- Sustituyendo los operadores mecánico-cuánticos para el momento y la posición, obtenga el operador  $\hat{L}_z$ .
  - Verifique que la función  $f(x, y, z) = z$  es propia del operador  $\hat{L}_z$ .
- 15 Normalice las siguientes funciones:
- $\Psi(x) = Ax$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .
  - $\Psi(x) = Axe^{-x^2/2}$  para todos los posibles valores de  $x$ .
- 16 De acuerdo con la ecuación (6-69), se tiene una relación de incertidumbre entre la energía y el tiempo al que el sistema tiene ese valor de energía. Considerando lo anterior, calcule:
- ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para el estado basal de un átomo?
  - ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para un estado excitado de un átomo, si el tiempo de vida de dicho estado es de  $10^{-8}$  s?
  - ¿Cuánto vale  $\Delta E$  para un estado excitado de un núcleo, si el tiempo de vida de ese estado es de  $10^{-14}$  s?
- 17 ¿Cuál será el ancho aproximado de la línea de emisión para el caso de los incisos b) y c) del problema anterior, si se considera que el fotón emitido en la transición atómica pertenece al visible y en la nuclear a los rayos  $\gamma$ ?
- 18 En el espectro de absorción del átomo de zinc se presentan dos líneas de longitud de onda de 2139 y 3076 Å, respectivamente, y para cada transición hay un tiempo de vida asociado de  $5 \times 10^{-8}$  y  $1 \times 10^{-5}$  s. ¿Cuál de las dos líneas será más intensa? (*Sugerencia:* Consulte Hochstrasser, R. M.)
- 19 Investigue cuál es la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia. Asimismo, sus manifestaciones en el campo de la biología.
- 20 La interpretación de Copenhague sobre la mecánica cuántica da lugar a varias paradojas, siendo una de las más conocidas la del gato cuántico. Investigue en qué consiste dicha paradoja. (*Sugerencia:* Consulte Cumber, C. W. N.; De la Peña, L.; Cetto, A. M.; Gautreau, R., y Savin, W.)
- 21 «La desintegración radiactiva es un fenómeno que se explica considerando un ensamble de núcleos y bajo esta idea es posible asignarle leyes que describan su comportamiento, pero que no son aplicables para un núcleo aislado.» Comente el párrafo anterior en términos de las diferentes interpretaciones que se tienen de  $\Psi^2$ .
- 22 Para un electrón que se mueve en una caja de potencial unidimensional con longitud igual a 25 Å, con una pared infinita y la otra con una altura equivalente a un eV, ¿cuáles serán los valores de la energía para los cuatro estados ligados? (*Sugerencia:* Consulte Cumber, C. W. N.; Johnson, C. S.)
- 23 El efecto túnel se presenta únicamente como resultado del tratamiento mecánico-cuánticos de ciertos sistemas y es la explicación a varios fenómenos como son:
- El decaimiento radiactivo.
  - La oxidación de los metales.
  - La barrera vibracional en el amoníaco (a partir de la cual se ha definido al segundo como el tiempo necesario para que se den  $2.387 \times 10^{10}$  de tales oscilaciones).

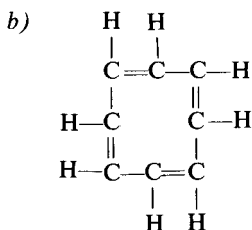
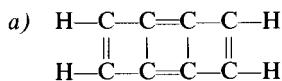
Investigue en qué consiste dicho fenómeno y cuál es la naturaleza de su explicación. (*Sugerencia:* Consulte Alonso, M., y Finn, E. J.)

- 24 Para la partícula en un cuadrado de potencial:
- ¿Cuál será la ecuación de la energía para el caso general  $a \neq b$ ?
  - ¿Cómo será la función de onda del sistema?
  - Demuestre que  $\Psi_{2,1} \neq \Psi_{1,2}$ , donde 1 y 2 son los valores de los números cuánticos.
  - Grafique los niveles de energía.
- 25 Se tiene una partícula en una caja bidimensional. La caja puede ser cuadrada o rectangular, cuyos valores de la energía en cada caso son, si tienen la misma área,

$$E_c = \frac{h^2}{32ma^2} [n_x^2 + n_y^2] \quad ; \quad E_R = \frac{h^2}{32ma^2} \left[ 2n_x^2 + \left(\frac{n_y}{2}\right)^2 \right]$$

Para el rectángulo, los lados son  $2a$  y  $a/2$ . Grafique el diagrama de correlación de los primeros cinco estados para un cuadrado que sufre una distorsión hasta convertirse en este rectángulo.

- 26 Para cinco electrones en una caja de potencial en dos dimensiones con  $a = 4 \text{ \AA}$ :
- Calcule la energía necesaria para la primera transición.
  - Si se distorsiona el cuadrado hasta un rectángulo de lados  $a = 2$  y  $b = 8 \text{ \AA}$ , ¿cuál de las dos cajas será más estable?
  - Para el caso de tres electrones, calcule aproximadamente de qué medidas debe ser el rectángulo para que tenga la misma energía que el cuadrado.
- 27 El ciclobutadieno es una molécula extraordinariamente inestable y se ha aislado únicamente cuando está unido a otras especies, como pueden ser átomos metálicos formando compuestos de tipo *sandwich*.
- Empleando los resultados del problema anterior, sugiera una explicación a este hecho.
  - Verifique si esta molécula es aromática.
  - ¿Cuál será su color?
- 28 ¿Cuál de las siguientes especies será más estable?



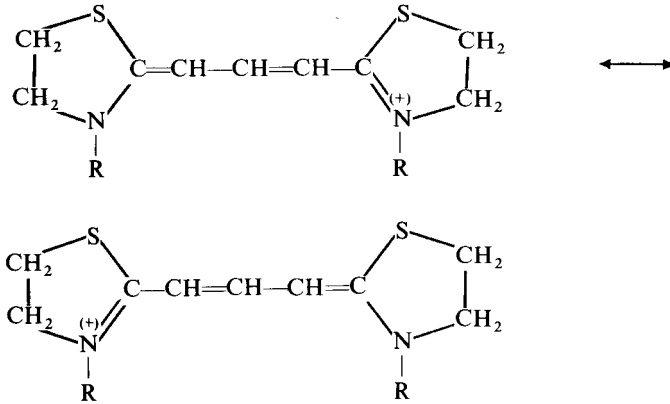
(Estamos aproximando la geometría del ciclooctatetraeno a la de un cuadrado únicamente para establecer una comparación con el  $\text{C}_8\text{H}_4$ , de geometría rectangular.)

- 29 Calcule la diferencia de energía entre los dos primeros niveles para un electrón que se mueve en un cubo de potencial, el cual tiene 1 cm de longitud por lado, y compare su resultado con el obtenido en el ejemplo 6.27.

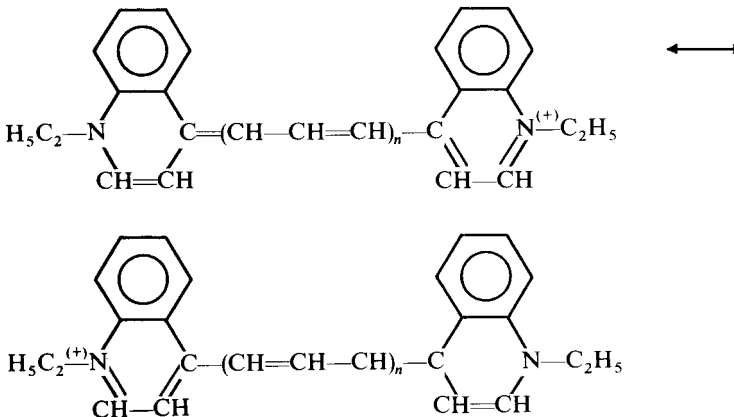


- 30 Uno de los investigadores que desarrolló la teoría del orbital molecular de los electrones libres (FEMOL), basada en la caja y el círculo de potencial, fue H. Kuhn, quien sugirió que para modelar una molécula conjugada lineal se considerara extender la longitud de la cadena en dos enlaces (uno en cada extremo), sugerencia que posteriormente fue explicada teóricamente por Ruedenberg y Scherr y gracias a la cual se «ajustan» mejor los valores predichos por la teoría con los experimentales. Empleando esta sugerencia, calcule el color de las siguientes moléculas (el N contribuye con dos electrones  $\pi$ , el  $N^+$  y cada C en el sistema conjugado con uno):

a)



b)



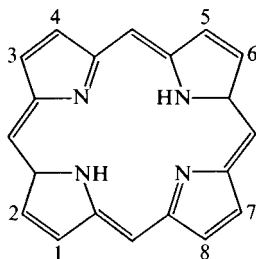
- 31 El cálculo de la densidad electrónica total  $Q(x)$  para una molécula modelada a través de una caja de potencial unidimensional se realiza empleando la ecuación siguiente:

$$Q(x) = -e \sum_n N_n \Psi_n^2(x)$$

donde  $N_n$  es el número de electrones en el nivel  $n$ . De esta manera, por ejemplo para el hexatrieno con los tres primeros niveles de energía ocupados, se tiene:

$$Q(x) = -2e \left[ \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{\pi}{a} x + \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{2\pi}{a} x + \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{3\pi}{a} x \right]$$

- a) Grafique  $Q(x)$  contra  $a$  identificando la densidad de carga sobre cada átomo de carbono.
  - b) ¿Sobre qué enlaces ( $C_1-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_4$ ) la densidad de carga es máxima?
  - c) ¿El modelo representa, en términos de deslocalización electrónica, adecuadamente a la molécula?
- 32** La conversión del cis al trans hexatrieno, por rotación sobre el enlace  $C_3-C_4$ , estará favorecida si se excita ópticamente un electrón del último nivel ocupado al primero desocupado. Explique este hecho empleando la densidad electrónica total  $Q(x)$  del problema anterior.
- 33** Una mejor aproximación para representar al ciclooctatetraeno ( $C_8H_8$ ) puede ser la del círculo de potencial. Empleándola, prediga:
- a) Basándose en su diagrama de energía, si la molécula es paramagnética o diamagnética.
  - b) Si cumple la regla de Hückel sobre aromaticidad. De no ser así, ¿cuál de los posibles iones será el más estable?
- 34** Las porfirinas son un grupo importante de productos naturales (se encuentran, por ejemplo, en la clorofila y vitamina  $B_{12}$ ) y tienen la estructura siguiente:



No obstante, hay 22 átomos participantes en el sistema conjugado, y cuatro de éstos (3, 4, 7, 8) pueden ser fácilmente eliminados por hidrogenación. Empleando como modelo para este anillo el círculo de potencial y considerando únicamente 18 electrones  $\pi$ , ¿cuál será el color de la porfirina? (Sugerencia: Una forma de estimar el radio se encuentra en Simpson, W. T., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 1218.)

- 35** Si se representa a un electrón de un átomo metálico «unidimensional» a través de una caja de potencial unidimensional de longitud  $a$ :
- a) ¿Cuál será la ganancia de energía si unimos cuatro de estos átomos en una cadena de longitud  $4a$ ?
  - b) El resultado del inciso anterior, ¿podría utilizarse como un modelo para explicar el enlace metálico?
- 36** La energía de Fermi para el cobre es cercana a 7 eV. Con este único dato, estime la densidad del cobre.
- 37** ¿Qué relación existe entre la energía de Fermi y la función trabajo?

## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.
- Alonso, M., y Finn, E. J., *Fundamental University Physics*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, vol. III, 1967.
- Ballentine, L. E., «Einstein Interpretation of Quantum Mechanics», *Am. J. Phys.*, 1972, 40, 1763.
- «The Statistical Interpretation of Quantum Mechanics», *Rev. Modern Phys.*, 1970, 42, 358.
- Barnes, D. G., «Quantum Mechanics in a Course Required for all Freshmen», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 396.
- Berry, R. S., «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 283.
- Bohr, N., «Can Quantum-mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?», *Phys. Rev.*, 1935, 48, 696.
- Brillouin, L., «La información y la incertidumbre en la ciencia», *Colección Problemas Científicos y Filosóficos*, México, UNAM, 1969, 33.
- Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980.
- Bronowski, J., *El ascenso del hombre*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1979.
- Buch, T., «Quantum Mechanics as a Model», *Am. J. Phys.*, 1966, 34, 653.
- Bunge, M., *Teoría y realidad*, Barcelona, Ariel, 1972.
- Bunge, M. (editor), *Quantum Theory and Reality*, Berlín, Springer-Verlag, 1967.
- Castañón, F.; Laín, L.; Sánchez Rayo, M. N., y Torre, A., «Does quantum mechanics apply to one or many particles?», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 377.
- Castellan, G. W., *Fisicoquímica*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1974.
- Castro, E. A., y Fernández, F. N., «The particle in the one-dimensional champagne bottle revisited», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 378.
- Condon, E. U., «Sixty Years of Quantum Physics», *Phys. Today*, octubre 1962, 37.
- Cosser, R. C., «Illustrating the problem described by Heisenberg's uncertainty principle», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 757.
- Cumper, C. W. N., *Wave Mechanics for Chemists*, Londres, Heiverman, 1966.
- De la Peña, L., *Introducción a la mecánica cuántica*, México, CECSA, 1979.
- De la Peña, L., y Cetto, A. M., «De gatos cuánticos y amigos metacuánticos», *Rev. Mex. Fis.*, 1973, 22, E 43.
- «Clásicas paradojas por ortodoxos cuánticos: los teoremas de EPR y de Bell», *Rev. Mex. Fis.*, 1974, 23, E 39.
- D'Espagnat, B., «Teoría cuántica y realidad», *Investigación y Ciencia*, enero 1980, 80.
- DeWitt, B. S., «Quantum Mechanics and Reality», *Phys. Today*, septiembre 1970, 30.
- Einstein, A., e Infeld, L., *La física, aventura del pensamiento*, Buenos Aires, Ed. Losada, cuarta edición, 1950.
- Einstein, A.; Podolsky, B., y Rosen, N., «Can Quantum-mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?», *Phys. Rev.*, 1935, 47, 777.
- Ellison, F. O., y Hollingsworth, C. A., «The Probability Equals Zero Problem in Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 767.
- Freundlich, Y., «In Defense of Copenhagenism», *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 1978, 9, 151.
- Gautreau, R., y Savin, W., *Modern Physics*, Nueva York, McGraw Hill, 1978.
- Hall, R. B., «Controversies in Physics. Copenhagen Revisited», *Phys. Educ.*, 1978, 13, 337.
- Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1966.

- Heilbronner, E., y Bock, H., *The HMO Model and its Applications*, Nueva York, John Wiley, 1976, vol. I.
- Heisenberg, W., *Physics and Philosophy. The Revolution in Modern Science*, Nueva York, Harper and Row, 1958.
- Hochstrasser, R. M., *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1964.
- Hofstadter, D. R., «Metamagical Themas. Pitfalls of Uncertainty Principle and Paradoxes of Quantum Mechanics», *Sci. Am.*, julio 1981, 10.
- Jammer, M., «La paradoja Einstein-Podolsky-Rosen», *Ciencia y Desarrollo*, 1983, 53, 32.
- Jinks, K. M., «A Particle in a Chemical Bond», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 312.
- Johnson, C. S., y Pedersen, L. G., *Problems and Solutions in Quantum Chemistry*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1974.
- Jönsson, C.; Brand, T. D., y Hirschi, S., «Electron Diffraction at Multiple Slits», *Am. J. Phys.*, 1974, 42, 4.
- Julián, M. M., «Eamon de Valera, Erwin Schroedinger and the Dublin Institute for advanced studies», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 199.
- Karapetians, M. J., y Drakin, S. I., *La estructura de la sustancia*, Moscú, MIR, 1974.
- Landau, L., y Lifshitz, E., «Curso abreviado de física teórica», Moscú, MIR, *Mecánica Cuántica*, 1974, parte I, cap. 1.
- Landé, A., «La mecánica cuántica y el sentido común», *Endeavour*, 1956, 15, 61.
- La Paglia, S. R., *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Laurita, W., «Demonstration of the Uncertainty Principle», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 461.
- Ludwig, G. (editor), *Wave Mechanics*, Oxford, Pergamon Press, 1968.
- Matthew, J. A. D., «Erwin Schroedinger 1887-1961», *Phys. Educ.*, 1975, 10, 357.
- Maybury, R. H., «The Language of Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 367.
- McWeeny, R., *Coulson's Valence*, Oxford, Oxford University Press, 1979.
- Medicus, H. A., «Fifty Years of Matter Waves», *Phys. Today*, febrero 1974, 38.
- Mezbacher, E., *Quantum Mechanics*, Tokio, Wiley, 1970.
- Moore, J. W.; Davies, W. J., y Collins, R. W., *Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978. (Traducido al español por la misma editorial.)
- Morrison, R. T., y Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1983. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Morwich, J. J., «What is the Electron Really?», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 662.
- Mott, N., «On Teaching Quantum Phenomena», *Contemporary Physics*, agosto 1964, 404.
- Muha, G. M., «On the momentum of a particle in a box», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 414.
- Omelianovski, M. E., «Problemas filosóficos de la mecánica cuántica», México, UNAM, *Colección Problemas Filosóficos y Científicos*, 1960, 24.
- Peckham, G. D., «Illustrating the Heisenberg uncertainty principle», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 868.
- Pentz, M. J., *The Open University*, Panamá, McGraw Hill Latinoamericana, 1974, Unidad 29. Teoría cuántica.
- Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.
- Pimentel, G. C., y Spratley, R. D., *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969.
- Rogers, D. W., «Symmetry and Degeneracy», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 501.
- Schreiber, H. O., y Spencer, J. N., «Contour Functions for the Particle in a 3-D Box», *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 185.
- Semat, H., y Albright, J. R., *Introduction to Atomic and Molecular Physics*, Nueva York, Holt, Rinehart and Winston, 1972.

- Sheehan, W. F.**, «Wave functions in one dimension», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 50.
- Stevens, B.**, *Atomic Structure and Valency*, Londres, Chapman and Hall, Science Paper Book, 1969.
- Teixeira-Dias, J. J. C.**, «How to Teach the postulates of quantum mechanics without enigma», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 963.
- Van der Waerden, B. L. (editor)**, *Sources of Quantum Mechanics*, Nueva York, Dover, 1967.
- Weidner, R. T.**, y **Sells, R. L.**, *Elementary Modern Physics*, Boston, Allyn and Bacon, 1968.
- Weisskopf, V. F.**, «Letter to the Editor on D'Espagnat Article», *Sci. Am.*, 1980, 242 (5), 8.
- Willmott, J. C.**, *Física atómica*, México, Limusa, 1980.

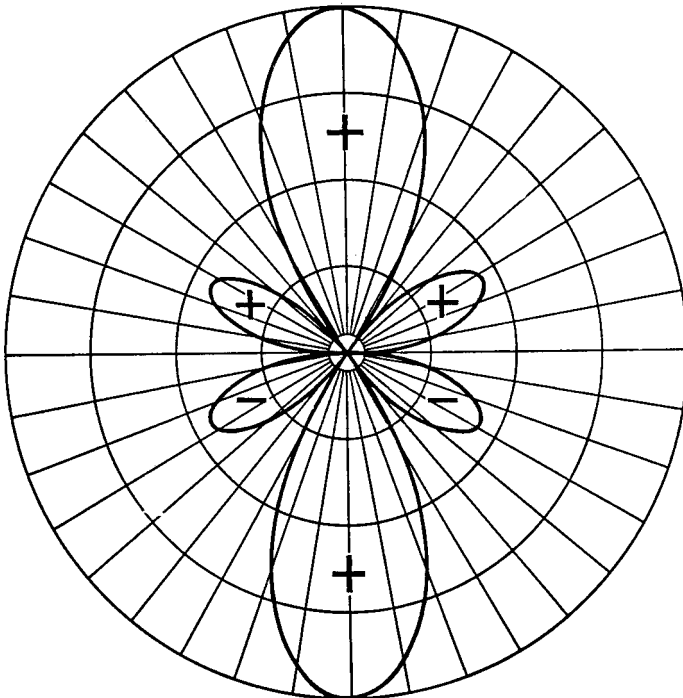
# 7

[471]

## El átomo de hidrógeno

*No cabe duda de que en la ecuación de Schrodinger se está muy cerca del fundamento matemático para resolver el problema completo de la estructura atómica y molecular.*

G. N. LEWIS (1933)



## 7.0 INTRODUCCION

*El átomo de hidrógeno constituye uno de los pocos sistemas de interés químico que admite una solución exacta de la ecuación de Schroedinger.* Para todos los demás átomos sólo es factible obtener soluciones aproximadas, que muchas veces se apoyan en el conocimiento de la solución para el hidrógeno. Por ello, este ejemplo constituye uno de los pilares sobre los que descansa la química cuántica. Muchas de las teorías modernas de «corte» químico parten, fundamentalmente, del conocimiento de la solución de dos sistemas monoeléctricos: el átomo de hidrógeno y la molécula-ion  $H_2^+$ . Esta es la razón por la que dedicamos todo un capítulo de este texto al más simple de los átomos. Lograr una interpretación extensa y correcta sobre las funciones de onda del hidrógeno permite dar un paso firme hacia el entendimiento global de la distribución y comportamiento electrónicos en átomos y moléculas más complejas.

En la primera sección presentamos, escuetamente, las funciones de onda electrónicas<sup>1</sup> y sus correspondientes valores de energía. Como dichas funciones dependen de tres coordenadas, una radial y dos angulares, en las secciones 7.2 y 7.3 se efectúan los análisis de cada una de ellas, buscando las características que adquiere la densidad de probabilidad electrónica para cada uno de los estados cuánticos del hidrógeno. En la sección 7.4 se integran ambos análisis al presentar diagramas de curvas de nivel, tanto de densidad electrónica como de probabilidad acumulativa. Finalmente, en la sección 7.5, además de discutir sobre el momento angular del electrón en el hidrógeno, vamos un poco más allá de la mecánica cuántica de Schroedinger y presentamos cómo incorporar el espín dentro de las funciones de onda.

Después de este capítulo debe quedar claro por qué la mecánica cuántica fue aceptada inmediatamente después de su presentación. Además de que los números cuánticos de la teoría antigua aparecen en forma natural, se da explicación a multitud de hechos espectroscópicos cuya interpretación previa había sido imposible.

## 7.1 LAS FUNCIONES DE ONDA DEL HIDROGENO

En esta sección introducimos las soluciones de la ecuación de Schroedinger para el átomo de hidrógeno. Aunque el procedimiento de solución es evitado, se dan los aspectos fundamentales para poder dar interpretación física a las funciones de onda resultantes, lo cual se aborda en las siguientes secciones de este capítulo.

Para iniciar, se familiariza al lector con el sistema de coordenadas esféricas polares. Inmediatamente, se esboza el procedimiento de solución y se hace

<sup>1</sup> Nos abocaremos exclusivamente a las funciones de los llamados «estados ligados», cuya energía es negativa, y no a los «estados de dispersión», donde el electrón no está «atrapado» por el núcleo.

hincapié en cómo aparecen los tres números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ . Después de presentar las primeras funciones de onda, se obtiene el valor de la energía electrónica para el estado basal, el cual resulta idéntico al del átomo de Bohr. Finalmente, se introduce el sistema de unidades atómicas que, aunque no se recomienda su empleo dentro del SI, es ampliamente utilizado actualmente.

### 7.1.1 Coordenadas esféricas polares

Las coordenadas esféricas polares  $\{r, \theta, \phi\}$  son las coordenadas «naturales» para tratar el caso del átomo de hidrógeno. Como veremos en la siguiente sección, la introducción de este sistema de coordenadas permite resolver más fácilmente la ecuación de Schroedinger en este caso. Además, las funciones de onda del hidrógeno se expresan, generalmente, en estas coordenadas, por lo que resulta indispensable conocerlas, lo cual es el propósito de la presente sección.

Para introducirnos al tema, trabajaremos primero por analogía con las coordenadas «terrestres». Para la localización de un punto sobre la superficie de la Tierra se hace uso de dos ángulos, el de latitud y el de longitud. Estos están íntimamente relacionados con los empleados por las coordenadas esféricas polares:  $\phi$  y  $\theta$ .

#### — Angulo $\phi$

Este ángulo es el mismo que se emplea en la Tierra para medir la longitud. Esta está definida por el ángulo formado por dos meridianos de la Tierra, siendo uno de ellos el de Greenwich, y otro aquél que pasa por el punto que desea situarse ( $x$  en la figura 7.1). Así, un ángulo dado  $\phi$  hace las veces de un meridiano terrestre. Todos los puntos de ese meridiano tienen a  $\phi$  como longitud. Los posibles valores de  $\phi$  van de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ .

#### — Angulo $\theta$

En coordenadas esféricas polares es el ángulo formado por la parte positiva del eje polar (eje  $z$ ) y el radio vector que está dirigido hacia el punto ( $x$ ) que desea situarse (véase Fig. 7.2).

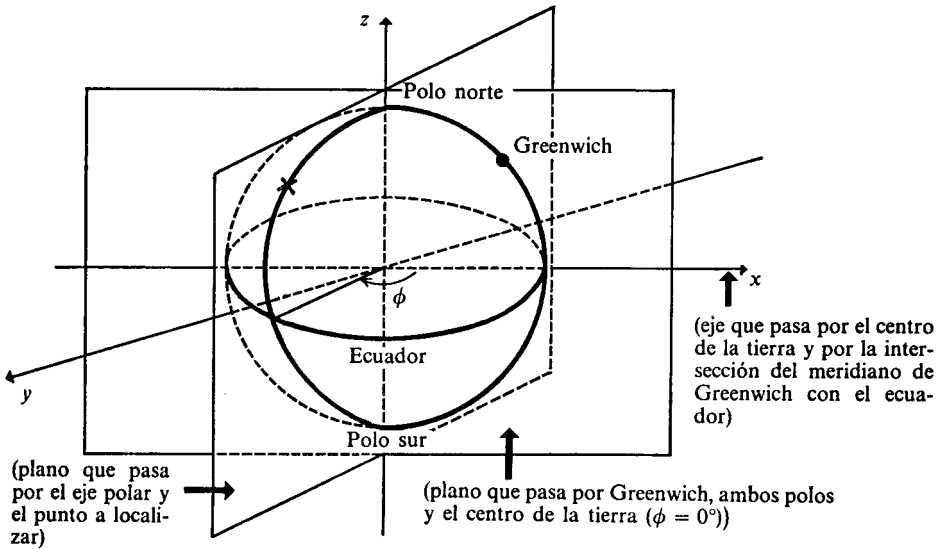
Como puede observarse, un cierto ángulo  $\theta$  representa un paralelo sobre la superficie terrestre.

Existe una pequeña diferencia entre la latitud terrestre y el ángulo  $\theta$ , ya que la primera se mide a partir del ecuador, con valores positivos para el hemisferio Norte y negativos para el Sur. Por su parte,  $\theta$  se mide desde el eje polar, y toma valores entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ .

En la figura 7.3 queda enfatizado el hecho de que un ángulo  $\phi$  determina un meridiano,  $A$ , y un cierto ángulo  $\theta$  un paralelo,  $B$ . Por ello, cada pareja  $(\theta, \phi)$  determina unívocamente un punto sobre la superficie terrestre.

Olvidándonos ahora de la Tierra, si un punto cualquiera del espacio se encuentra sobre la superficie de una cierta esfera, de radio  $r$ , centrada en el





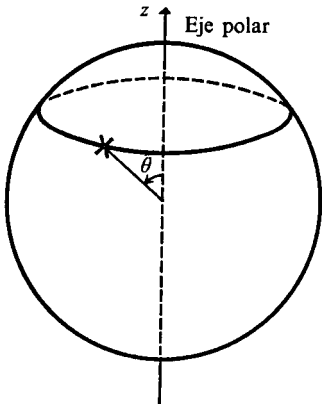
**Figura 7.1** Situando los ejes cartesianos  $x, y, z$  como se indica, el ángulo  $\phi$  de las coordenadas esféricas polares coincide con la longitud terrestre.

origen, los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  especifican la línea recta que, partiendo del origen, pasa por el punto en cuestión.

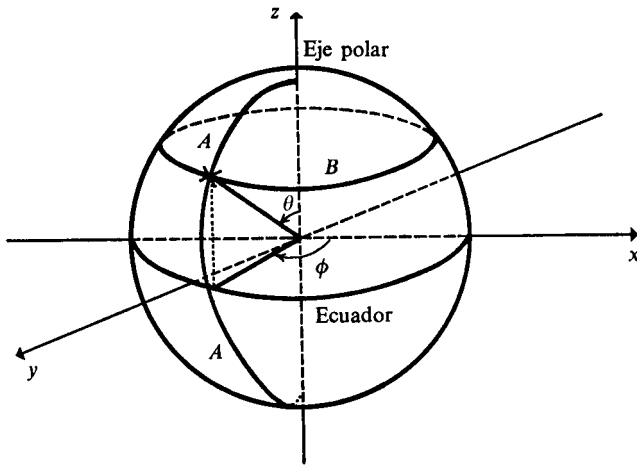
Es evidente que para situar, mediante coordenadas esféricas, a cualquier punto del espacio tridimensional basta especificar, además de  $\theta$  y  $\phi$ , el radio  $r$  de la esfera que contiene al punto.

— **Distancia  $r$**

Es la distancia del origen al punto a localizar ( $x$ ), o sea, el tamaño del radio vector.



**Figura 7.2** En coordenadas esféricas polares, el ángulo  $\theta$  se mide desde el eje polar y determina un paralelo terrestre.



**Figura 7.3** Un paralelo y un meridiano terrestres (*B* y *A*) bastan para localizar un punto. Por tanto,  $\theta$  y  $\phi$  determinan la dirección, desde el origen, hacia donde se encuentra el punto.

Una vez conocido  $r$ , sabemos sobre qué esfera se encuentra el punto. Al especificar  $\theta$  se reducen los grados de libertad, y ahora el punto puede encontrarse sólo en un paralelo específico de dicha esfera. Finalmente, el conocimiento de  $\phi$  determina un meridiano con el que se logra determinar totalmente el punto en cuestión.

En la figura 7.4 se muestran los lugares geométricos determinados cuando una sola de las coordenadas se especifica.

La relación entre las coordenadas esféricas polares ( $r, \theta, \phi$ ) y las coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) de cualquier punto en el espacio puede obtenerse fácilmente. Para ello presentamos la figura 7.5.

Ya que  $r$  representa la distancia del origen al punto, es claro que

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{7-1}$$

pues  $r$  es la diagonal del paralelepípedo con lados de magnitud  $x, y, z$ .

Del triángulo con lados  $z, r, B$  obtenemos la relación

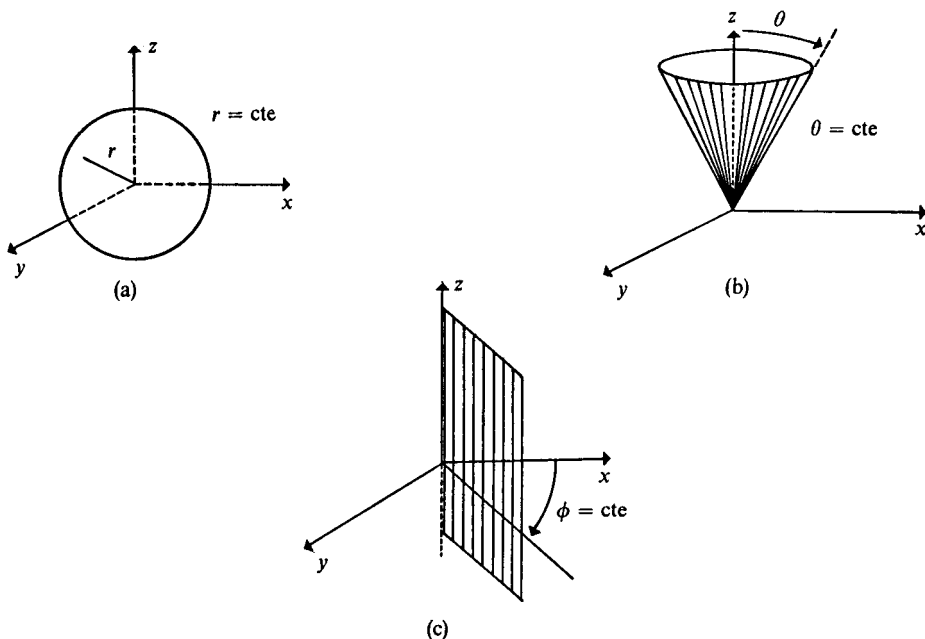
$$\cos \theta = z/r \tag{7-2}$$

ya que se trata de un triángulo rectángulo donde  $z$  es el cateto adyacente a  $\theta$  y  $r$  es la hipotenusa.

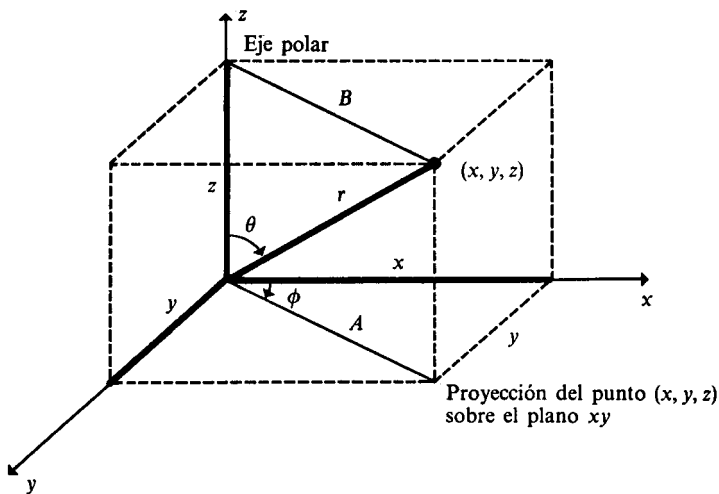
Similarmente, del triángulo rectángulo con lados de longitud  $A, x, y$  obtenemos

$$\text{tg } \phi = y/x \tag{7-3}$$

En esta última,  $\phi$  toma valores entre  $0$  y  $90^\circ$  para puntos cuya proyección se tenga en el primer cuadrante ( $x > 0, y > 0$ ), entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$  para  $x < 0, y > 0$



**Figura 7.4** (a) El lugar geométrico de los puntos para los que  $r$  es constante, resulta ser una esfera. (b) Todos los puntos para los que el ángulo  $\theta$  es constante, están contenidos en un cono (sin base). (c) Todos los puntos en este hemiplano tienen el mismo valor de  $\phi$ . La intersección de estos tres lugares geométricos se da en un solo punto del espacio.



**Figura 7.5** Relación entre las coordenadas cartesianas y esféricas polares para un punto del espacio.

(segundo cuadrante), entre  $180^\circ$  y  $270^\circ$  para puntos en el tercer cuadrante ( $x < 0, y < 0$ ) y, finalmente, entre  $270^\circ$  y  $360^\circ$  para  $x > 0, y < 0$  (cuarto cuadrante). Lo anterior es importante, ya que la función tangente sólo es univaluada en un intervalo de  $180^\circ$ .

Las expresiones (7-1) a (7-3) permiten obtener las coordenadas esféricas polares de un punto dadas sus coordenadas cartesianas  $x, y, z$ . La relación inversa se obtiene a continuación.

Directamente de (7-2) tenemos

$$z = r \cos \theta \tag{7-4}$$

Del triángulo rectángulo con lados  $B, r, z$  (véase que  $A = B$ ) obtenemos

$$B = A = r \sin \theta \tag{7-5}$$

Similarmente, de aquél con lados  $A, x, y$ ,

$$x = A \cos \phi \tag{7-6}$$

$$y = A \sin \phi \tag{7-7}$$

Sustituyendo  $A$  de la ecuación (7-5) en estas dos últimas,

$$x = r \sin \theta \cos \phi \tag{7-8}$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \tag{7-9}$$

(7-4), (7-8) y (7-9) son las ecuaciones deseadas para la transformación inversa de coordenadas polares a cartesianas.

Mediante dos ejemplos, mostramos los dos tipos de transformación.

**Ejemplo 7.1** Transforme el punto  $(2, -4, 1)$  de coordenadas cartesianas a esféricas polares.

*Solución* Empleando (7-1), (7-2) y (7-3), obtenemos

$$r = \sqrt{2^2 + (-4)^2 + 1^2} = \sqrt{21} = 4.583$$

$$\cos \theta = 1/\sqrt{21} = 0.2182, \text{ de donde } \theta = \text{ang cos } 0.2182 = 77.39^\circ$$

$$\text{tg } \phi = -4/2 = -2, \text{ de donde } \phi = 296.56^\circ, \text{ pues } x > 0, y < 0$$

**Ejemplo 7.2** Transforme ( $r = 3, \theta = 20^\circ, \phi = 182^\circ$ ) a coordenadas cartesianas.

*Solución* Aplicando las ecuaciones (7-4), (7-8) y (7-9), obtenemos el siguiente resultado:

$$z = 3 \cos 20^\circ = 2.819$$

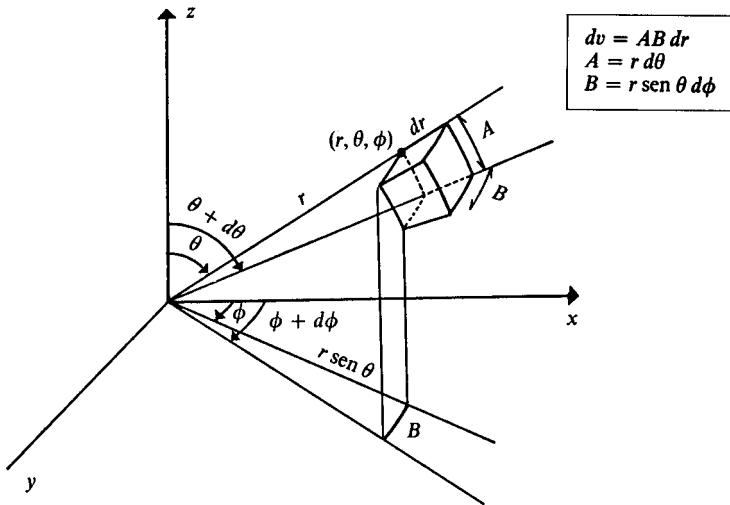
$$x = 3 \sin 20^\circ \cos 182^\circ = -1.025$$

$$y = 3 \sin 20^\circ \sin 182^\circ = -0.036$$

Finalmente, ya que también la utilizaremos en las secciones que siguen, presentamos la expresión de la diferencial de volumen en estas coordenadas:

$$dv = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \tag{7-10}$$

Esta ecuación puede racionalizarse con la figura 7.6.



**Figura 7.6** Diferencial de volumen «cúbica» en coordenadas esféricas polares. El «cubo» de la figura es semejante al que se obtendría al cortar un pequeño pedazo de papaya. Si es suficientemente pequeño, su volumen se puede aproximar por el producto de la longitud de sus tres lados. Los arcos de circunferencia *A* y *B* tienen una longitud igual a radio (distancia del arco al origen) por apertura de ángulo, expresada en radianes.

**7.1.2 Procedimiento de solución. Aparición de tres números cuánticos**

El objeto modelo que representará a un átomo de hidrógeno consiste de un núcleo, de masa *M* y carga<sup>2</sup> *Ze* (*Z* = 1 para el H), y un electrón, con masa *m<sub>e</sub>* y carga *-e*, separados ambos una distancia *r*. Ambas partículas se consideran como cargas puntuales.

En el operador hamiltoniano habrá que incorporar, ahora, dos términos de energía cinética, uno para cada partícula, así como la energía potencial de atracción eléctrica entre ambas. Cualquier otro tipo de interacción que pudiera existir en el átomo de hidrógeno real se ignorará.

El operador de energía cinética del núcleo será

$$\hat{E}_{c_N} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 \tag{7-11}$$

donde

$$\nabla_N^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \tag{7-12}$$

representa el laplaciano tomado respecto a las coordenadas nucleares (*x<sub>N</sub>*, *y<sub>N</sub>*, *z<sub>N</sub>*).

<sup>2</sup> Recordemos que *e* es el valor absoluto de la carga electrónica.

El correspondiente operador para el electrón, con coordenadas  $(x_e, y_e, z_e)$ , es

$$\hat{E}_{c_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \tag{7-13}$$

donde, similarmente,

$$\nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \tag{7-14}$$

La energía potencial electrostática será la misma que empleamos en el capítulo 3 [Ec. (3-56)] en el modelo de Bohr, o sea<sup>3</sup>,

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \tag{7-15}$$

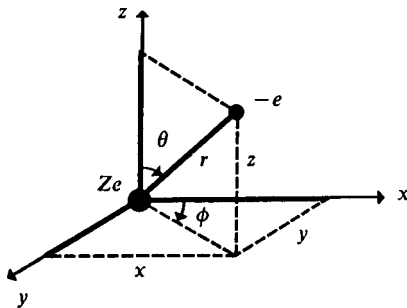
Sumando los ingredientes de (7-11), (7-13) y (7-15), tenemos el hamiltoniano modelo para nuestro átomo de hidrógeno. Así, la ecuación de Schroedinger que se va a resolver es, denominando  $E_T$  al valor propio de  $\hat{H}$ ,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = E_T \Psi \tag{7-16}$$

Además,  $\Psi$  deberá ser una función de seis coordenadas, a saber,  $(x_N, y_N, z_N, x_e, y_e, z_e)$ , para que los operadores actúen sobre ella.

Schroedinger mostró, como es común en física matemática, que un cambio de estas seis coordenadas por otro conjunto de seis, definidas adecuadamente, conduce a la separación de (7-16) en dos partes: una que expresa y determina el movimiento traslacional del átomo y otra, fundamentalmente electrónica, que describe el movimiento relativo del electrón respecto al núcleo. Resumiendo, la función de onda  $\Psi$  puede expresarse como un producto de una función  $\Psi_N$ , que depende de las coordenadas del centro de masa del átomo  $(X, Y, Z)$  respecto a un origen arbitrario, por una función  $\psi$ , electrónica, de las coordenadas relativas del electrón  $(x, y, z)$ , como si el núcleo estuviera fijo en el origen (Fig. 7.7),

$$\Psi(x_N, y_N, z_N, x_e, y_e, z_e) = \Psi_N(X, Y, Z)\psi(x, y, z) \tag{7-17}$$



**Figura 7.7** Coordenadas relativas del electrón respecto al núcleo.  
 Cartesianas:  $(x, y, z)$ .  
 Esféricas polares:  $(r, \theta, \phi)$ .

<sup>3</sup>  $\kappa$  es la constante de la ley de Coulomb,  $\kappa = 8.98755 \times 10^9 \text{ J/C}^2 \text{ m}$ .

Como la energía potencial (7-15) depende de la distancia entre núcleo y electrón, es más conveniente emplear un sistema de coordenadas esféricas polares, ya que con ello  $V$  depende de una sola coordenada, lo que permite una solución más simple.

La parte de la función de onda  $\Psi$  de mayor interés para el químico es la electrónica, es decir, la función  $\psi$ . La razón de ello es que, al final de cuentas, los mayores responsables de la naturaleza y razón del enlace químico son los electrones y no el movimiento traslacional de los átomos. Por tanto, aquí nos restringiremos al análisis de la función electrónica.

Al sustituir la ecuación (7-17) en la (7-16) empleando las coordenadas adecuadas, puede demostrarse que se obtiene la siguiente expresión para la parte electrónica de la ecuación de Schroedinger:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi \quad (7-18)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema electrón-núcleo<sup>4</sup>, o sea,

$$\mu = \frac{m_e M}{M + m_e} \simeq m_e \quad (7-19)$$

y  $E$  se conoce como la energía electrónica, y difiere de  $E_T$  en (7-16) en que ésta contiene, además, la energía cinética del átomo. Como ya hemos mencionado, el laplaciano  $\nabla^2$  debe expresarse en función de las coordenadas esféricas polares introducidas en la figura 7.7.

Cualquiera que tenga cierta idea sobre lo difícil que a veces resulta resolver ciertas ecuaciones diferenciales en una variable, podrá entender que la solución de (7-18) no es en absoluto sencilla, pues se trata de una ecuación diferencial en varias variables. Desgraciadamente, no es posible presentar aquí una solución detallada de dicha ecuación, pues para ello es necesario conocer aspectos esenciales acerca de la solución de ecuaciones diferenciales parciales, así como cierta dosis de teoría de funciones especiales.

Para dar una idea de lo complicado de la situación, reescribimos a continuación la ecuación (7-18), expresando el laplaciano en coordenadas esféricas polares y reorganizándola:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \\ + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (7-20)$$

Ya que no detallaremos la solución de (7-20), por lo menos describiremos brevemente el proceso a seguir y nos dedicaremos en otra sección a analizar la

<sup>4</sup> Para el hidrógeno ( $Z = 1$ ),  $\mu = 9.10458 \times 10^{-31}$  kg.

función de onda que se obtiene como resultado, intentando extraer de ella la mayor cantidad de información posible, aquella que pueda sernos útil para comprender el comportamiento de los electrones en los átomos y su influencia en el enlace químico.

La función de onda electrónica  $\psi(r, \theta, \phi)$  admite ser representada como el producto de tres funciones, cada una de ellas dependiente de una sola de las coordenadas esféricas polares, es decir,

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R(r)}_{\text{Parte radial}} \underbrace{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}_{\text{Parte angular}} \tag{7-21}$$

Al sustituir el producto (7-21) en la ecuación (7-20) se desemboca en un conjunto de tres ecuaciones diferenciales ordinarias (en una variable), que citaremos un poco más adelante. Como en los ejemplos de la sección 6.6, *existen condiciones a la frontera que conducen a la cuantización de la energía y a la aparición de números cuánticos*. Para la función  $R(r)$ , la condición a la frontera se refiere a que la probabilidad de encontrar electrones muy lejos del núcleo debe ser cero, para lo cual  $\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$ . Por otra parte, similarmente a lo mostrado en la sección 6.6.5, las condiciones a la frontera para las funciones angulares se refieren al requisito de ser univaluadas, es decir,  $\Theta(\theta) = \Theta(\theta + 2\pi)$  y  $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ .

Al igual que en los ejemplos simples desarrollados en el capítulo precedente, la imposición de cada condición a la frontera introduce un número cuántico.

La sustitución del producto (7-21) en la ecuación de Schroedinger (7-20) permite obtener, en su lugar, tres ecuaciones diferenciales ordinarias para cada una de las funciones  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  y  $\Phi(\phi)$ . Esta es la ventaja de haber empleado coordenadas esféricas polares, pues resulta mucho más cómodo manejar ecuaciones ordinarias, aunque sean tres, que una parcial.

La ecuación correspondiente a la función  $\Phi(\phi)$  resulta ser

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \tag{7-22}$$

donde la constante  $m$  aparece en el proceso de separación de la ecuación diferencial parcial en la terna de ecuaciones ordinarias. Ahora bien, debe hacerse notar que (7-22) es idéntica a (6-127), la que obtuvimos al final del capítulo anterior para la partícula en el círculo de potencial. Por tanto, la solución de (7-22) debe ser del tipo (6-132). Además, como  $\Phi(\phi)$  debe ser univaluada,  $m$  sólo puede tomar valores enteros, al igual que el número cuántico  $M$  de la partícula en el círculo de potencial.

Para obtener la función  $\Theta(\theta)$  debe resolver la ecuación

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -l(l + 1) \tag{7-23}$$



donde, en principio, el lado derecho representa una constante cualquiera. Sin embargo, como  $\Theta(\theta)$  también debe ser univaluada, resulta ser que ello ocurre sólo cuando *la l del lado derecho toma valores enteros entre 0 y |m|*. Es decir, la ecuación (7-23) tiene soluciones para cualquier valor de  $l$ , pero entre éstas, las únicas univaluadas son aquellas con  $l = 0, 1, \dots, |m|$ .

Finalmente, la última ecuación a resolver es aquella de  $R(r)$ ,

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 2\mu}{\hbar^2} \left( E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) = l(l + 1) \tag{7-24}$$

En (7-24) se impone la condición a la frontera para  $R(r)$ , referente a que tienda a cero para distancias grandes del núcleo. *De aquí aparece un tercer número cuántico, n, y surge, además, la restricción de que el número cuántico l no puede tomar valores más que entre 0 y n - 1*, pues para valores mayores no existen soluciones que satisfagan las condiciones a la frontera impuestas.

Como la función  $\Phi(\phi)$  se obtiene al resolver (7-22), existirá una solución para cada valor de  $m$ . Tendremos una  $\Theta(\theta)$  para cada pareja de valores de  $l$  y  $m$ , como es claro de (7-23). Finalmente, cada función radial  $R(r)$  obtenida de (7-24) dependerá también de los valores de dos números cuánticos,  $n$  y  $l$ . Así, podemos representar el producto (7-21) introduciendo estas consideraciones como subíndices, para expresar la función de onda electrónica como

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{7-25}$$

**Tendremos una función de onda para cada terna de números cuánticos que satisfagan las condiciones**

$$\begin{aligned} n &\geq 1, \text{ es decir, } n = 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, (n - 1) \\ m &= l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l + 1, -l \end{aligned} \tag{7-26}$$

**pues en cualquier otro caso no pueden satisfacerse las condiciones a la frontera.**

**Las funciones de onda del hidrógeno (7-26) reciben también el nombre de orbitales atómicos.**

**Ejemplo 7.3** Indique el número de funciones de onda que pueden construirse para un valor de  $n = 2$ .

*Solución* Para  $n = 2$ , de acuerdo con la segunda de las relaciones (7-26),  $l$  sólo puede tomar los valores  $l = 0, 1$ . En el primer caso  $m$  sólo puede valer  $m = 0$ , mientras que para  $l = 1$ ,  $m = -1, 0, 1$ . Es decir, pueden obtenerse las cuatro funciones de onda siguientes:

$$\begin{aligned} \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) &= R_{2,0}(r)\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi) \\ \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) &= R_{2,1}(r)\Theta_{1,1}(\theta)\Phi_1(\phi) \\ \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) &= R_{2,1}(r)\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\phi) \end{aligned}$$

y

$$\psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r)\Theta_{1,-1}(\theta)\Phi_{-1}(\phi)$$

Podemos observar que la función radial de la primera es diferente a la de las otras tres, que tienen la misma descripción radial.

**PROBLEMA 7.1** Indique qué funciones de onda pueden construirse para un valor de  $n = 4$ .

Podríamos preguntarnos ahora: ¿y qué forma adquiere la función radial  $R_{2,1}(r)$  o la función angular  $\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi)$ , citadas en el ejemplo 7.3? La respuesta es fácil de dar; lo difícil, como mencionamos con anterioridad, es obtenerlas.

A continuación, se tabulan algunas de las funciones radiales y angulares para el átomo de hidrógeno. Podrá verse claramente que involucran funciones conocidas, como polinomios, exponenciales, senos y cosenos. El valor  $a'_0$  es el radio de Bohr calculado con la masa reducida,  $\mu$ , o sea:

$$a'_0 = \frac{\hbar^2}{\kappa\mu e^2} = a_0 \frac{m_e}{\mu} = 52.946 \text{ pm} \quad (7-27)$$

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/2a'_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/2a'_0}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left[2\left(\frac{Zr}{a'_0}\right)^2 - 18\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) + 27\right] e^{-Zr/3a'_0}$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left[6 - \left(\frac{Zr}{a'_0}\right)\right]\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/3a'_0}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a'_0}\right)^2 e^{-Zr/3a'_0}$

**Tabla 7.1** Funciones radiales del hidrógeno.

$l$	$m$	$\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
1	1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

**Tabla 7.2** Funciones angulares del hidrógeno.

### 7.1.3 La energía electrónica en el átomo de hidrógeno

Hemos mostrado las soluciones a la ecuación electrónica (7-18) sin demostrar que, en efecto, lo son. En esta sección tenemos un doble propósito: verificar que la función de onda más simple, la  $\psi_{100}$ , resuelve (7-18) y obtener el valor de  $E$ , la energía electrónica que le corresponde.

Previamente, introduciremos la notación simbólica que acostumbra emplearse para denotar a las funciones de onda. Cada una está caracterizada por los números  $n$ ,  $l$  y  $m$ , pero es usual simbolizar, con letras, los valores de  $l$ .

$l$	SIMBOLO	SIGNIFICADO
0	$s$	Sharp (exacta)
1	$p$	Principal (principal)
2	$d$	Difuse (difusa)
3	$f$	Fundamental (fundamental)
4	$g$	Ninguno
5	$h$	Ninguno
⋮	⋮	⋮

**Tabla 7.3** Símbolos para los valores de  $l$ .

Esta simbología (Tabla 7.3) proviene de la notación para las series espectrales (Sec. 4.3.1).

Así, nos referiremos a la función  $2p_1$  como aquella con  $n = 2$ ,  $l = 1$  y  $m = 1$ , o bien a la  $3d_{-2}$  como la definida por  $n = 3$ ,  $l = 2$  y  $m = -2$ . En el caso de orbitales  $s$ , donde  $l = 0$  y  $m$  no tiene otro posible valor más que cero, se evita el subíndice que especifica a  $m$ . Por tanto, el orbital  $4s$  será aquél con  $n = 4$ ,  $l = 0$  y  $m = 0$ .

Para construir la función de onda electrónica  $1s$  tomaremos la función radial  $R_{1,0}(r)$  y la angular  $\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi)$  y las multiplicaremos, como lo indica (7-25):

$$\psi_{100} = 2 \left( \frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0} \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \quad (7-28)$$

Vemos que el orbital  $1s$  no depende explícitamente de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , sino sólo de  $r$ . A continuación, demostraremos que  $\psi_{100}$  es solución de la ecuación electrónica. Para ello, tomaremos la expresión (7-20), pero ya que las derivadas respecto a los ángulos valen cero, en este caso debe satisfacerse

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \psi_{100} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{100} = 0 \quad (7-29)$$

Rearreglando (7-28), podemos escribir

$$\psi_{100} = \frac{Z}{a'_0} \left( \frac{Z}{\pi a'_0} \right)^{1/2} e^{-Zr/a'_0} \quad (7-30)$$

Sustituyendo (7-30) en (7-29) mostraremos que la función  $1s$  es una solución adecuada de la ecuación electrónica y hallaremos el valor de  $E$  asociado a ella.

Para empezar, con objeto de simplificar la notación, usaremos

$$\alpha = \frac{Z}{a'_0} \left( \frac{Z}{\pi a'_0} \right)^{1/2} \quad \text{y} \quad \gamma = \frac{Z}{a'_0} \quad (7-31)$$

de tal forma que

$$\psi_{100} = \alpha e^{-\gamma r} \quad (7-32)$$

Ahora, tomemos la derivada de  $\psi_{100}$  con respecto a  $r$ :

$$\frac{d\psi_{100}}{dr} = -\alpha\gamma e^{-\gamma r} \quad (7-33)$$

y multipliquemos la ecuación (7-33) en ambos lados por  $r^2$ :

$$r^2 \frac{d\psi_{100}}{dr} = -r^2 \alpha\gamma e^{-\gamma r} \quad (7-34)$$

El siguiente paso es calcular la derivada, con respecto a  $r$ , de (7-34):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (-r^2 \alpha\gamma e^{-\gamma r}) &= -\alpha\gamma (-r^2 \gamma e^{-\gamma r} + 2r e^{-\gamma r}) = \alpha e^{-\gamma r} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) = \\ &= \psi_{100} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) \end{aligned} \quad (7-35)$$

Multipliquemos la ecuación (7-35) en ambos lados por  $\frac{1}{r^2}$  y tenemos que

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_{100}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \psi_{100} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) = \psi_{100} \left( \gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (7-36)$$

Sustituyendo (7-36) en (7-29), tenemos

$$\left( \gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} \right) \psi_{100} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{100} = 0 \quad (7-37)$$

Multiplicando la ecuación (7-37) por  $(\psi_{100})^{-1}$  nos queda

$$\gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) = 0 \quad (7-38)$$

Haciendo álgebra para despejar  $E$  de esta ecuación y sustituyendo  $\gamma$  por su valor en (7-31), llegamos a

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{2Z}{r} \left( \frac{\kappa\mu e^2}{\hbar^2} - \frac{1}{a'_0} \right) - \frac{Z^2}{a'^2_0} \right] \quad (7-39)$$

De la definición de  $a'_0$  (7-27) podemos cancelar el primer término entre los paréntesis cuadrados y sustituir

$$\frac{\hbar^2}{\mu} = a'_0 \kappa e^2$$

para obtener, finalmente,

$$E = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \quad (7-40)$$

El resultado es idéntico al del estado basal del átomo de Bohr [véase Sec. 3.3.1, Ec. (3-41)].

**PROBLEMA 7.2**

- a) A partir de las tablas 7.1 y 7.2, construya las funciones orbitales  $2s$  y  $2p_0$  del hidrógeno.
- b) Sustituya estas funciones en (7-20) para demostrar que son soluciones de ésta, con un valor de la energía electrónica igual a

$$E = -\frac{1}{4} \left( \frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \right)$$

como el de la órbita  $n = 2$  del átomo de Bohr.

La expresión general para la energía electrónica de cualquier función orbital  $\psi_{n,l,m}$  resulta ser

$$E = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \right) \quad (7-41)$$

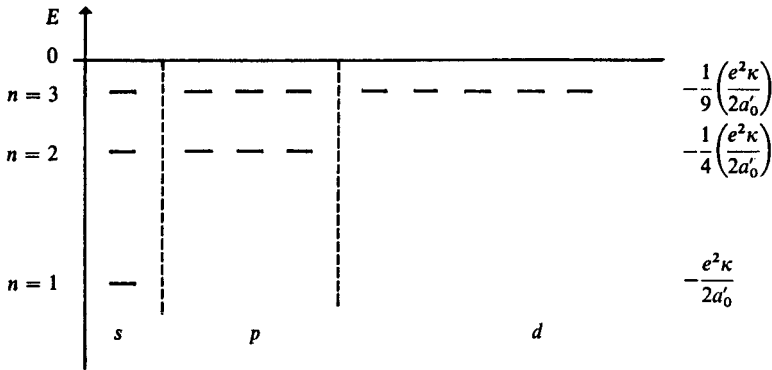


Figura 7.8 Diagrama de energía para el átomo de hidrógeno. (Primeros tres niveles.)

Vemos que la energía es independiente de los valores de los números cuánticos \$l\$ y \$m\$. Entonces, las funciones \$2s\$ y \$2p\$ resultan ser degeneradas, al igual que los estados \$3s\$, \$3p\$ y \$3d\$.

El hecho de que la expresión de Schroedinger coincida con la de Bohr indica que la mecánica cuántica hace las mismas predicciones acertadas sobre el espectro electrónico del átomo de hidrógeno (Secs. 3.1 y 3.3).

En nuestro resultado *no ha hecho su aparición el espín electrónico*. Cuando el objeto modelo se modifica introduciendo consideraciones relativistas, según lo desarrolló Dirac en 1928, el espín aparece en forma natural. Como el espín es un momento magnético intrínseco del electrón, aparecen también otro tipo de interacciones magnéticas que en la ecuación (7-16) no se consideraron. El resultado de estos efectos magnéticos resulta ser pequeño en el caso del hidrógeno, pero, entre otras cosas, rompe la degeneración presente en el diagrama energético de la figura 7.8, y con ello se logra explicar la estructura fina del espectro electrónico del hidrógeno (Sec. 3.5.2). Al emplear «matemática del espacio-tiempo» (teoría relativista), y ser cuatro las coordenadas (tres espaciales y una temporal), aparecen cuatro números cuánticos, uno de ellos relacionado con el espín. Sobre este tema profundizaremos un poco más en la sección 7.5.

PROBLEMA 7.3

- a) Demuestre que para un valor dado de \$n\$ y \$l\$ se tienen \$2l + 1\$ estados \$\psi\_{n,l,m}\$ degenerados.
- b) Demuestre que para un valor dado de \$n\$ se tienen

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$$

estados cuánticos degenerados.

- c) Por inducción matemática, muestre que el resultado en b) vale exactamente \$n^2\$.

### 7.1.4 Unidades atómicas

Para trabajar cómodamente las ecuaciones de la mecánica cuántica se acostumbra usar el sistema de unidades atómicas. Este no forma parte del sistema internacional de unidades, pero en la etapa de transición por la que atravesamos resulta conveniente conocerlo, pues muchos resultados se reportan aún en estas unidades.

Las unidades de masa y carga se eligen, precisamente, como la masa en reposo y la carga del electrón. La de longitud se toma como la distancia al núcleo para la primera órbita de Bohr,  $a_0$ .

La unidad de tiempo se escoge para que la constante de Planck entre  $2\pi$  resulte valer uno. Para ello, basta tomar como la unidad de velocidad a aquella para el electrón en la primera órbita de Bohr [véase Ec. (3-34)]:

$$v_0 = \kappa e^2 / \hbar$$

La unidad temporal será, entonces, el tiempo necesario para recorrer la unidad de longitud a una velocidad unitaria.

Finalmente, la unidad de energía se toma como la energía electrostática de repulsión entre dos electrones separados la unidad de longitud.

Resumiendo, se presentan en la tabla 7.4 los factores de conversión entre las unidades atómicas y las del sistema internacional.

1 u.a. de carga	=	$e$	=	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
1 u.a. de masa	=	$m_e$	=	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
1 u.a. de longitud	=	$a_0$	=	$5.2917 \times 10^{-11} \text{ m}$
1 u.a. de velocidad	=	$v_0$	=	$2.1877 \times 10^6 \text{ m/s}$
1 u.a. de tiempo	=	$a_0/v_0$	=	$2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$
1 u.a. de energía	=	$\kappa e^2/a_0$	=	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$

**Tabla 7.4** Factores de conversión y definición de las unidades atómicas.

La unidad atómica de energía recibe el nombre especial de *hartree*, en honor del físico Douglas R. Hartree.

Ya que  $\hbar$  vale 1 (u.a. de energía)(u.a. de tiempo), el operador de la energía cinética toma la forma simple

$$\hat{E}_c = -\nabla^2/2$$

Igualmente, el operador de la energía potencial en el hidrógeno resulta ser

$$\hat{V} = 1/r$$

donde  $r$  está expresado en radios de Bohr ( $a_0$ ).

En forma similar, se reducen todas las expresiones usuales de la mecánica cuántica.

**Ejemplo 7.4** Expresar la velocidad de la luz en unidades atómicas.

*Solución* Empleando el factor de transformación para velocidad de la tabla 7.4, tenemos

$$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s} \left( \frac{1 \text{ u.a.}}{2.187 \times 10^6 \text{ m/s}} \right) = 137.04 \text{ u.a.}$$

Todo lo que indica el resultado anterior es que la luz viaja unas 137 veces más rápido que el electrón en la primera órbita de Bohr.

**PROBLEMA 7.4** Reemplazando el valor de  $a'_0 = a_0(m_e/\mu)$ , obtenga el valor de la energía para los estados electrónicos del hidrógeno, expresado en hartrees.

*Respuesta* Expresando la masa reducida,  $\mu$ , en unidades atómicas,

$$E = -\frac{\mu}{2n^2} \text{ (hartrees)} = -\frac{0.499728}{n^2} \text{ (hartrees)}$$

**PROBLEMA 7.5** Obtenga, en unidades atómicas, el momento angular del electrón del modelo de Bohr, para  $n = 1$ .

*Respuesta* 1 u.a. de momento angular = (1 u.a. de masa)(1 u.a. de velocidad)(1 u.a. de longitud).

## 7.2 ANALISIS DE LA PARTE RADIAL DE LA FUNCION DE ONDA

Resulta de profundo interés extraer toda la información posible de la función de onda del hidrógeno. Entre otras cosas, es importante analizar la densidad de probabilidad para el electrón y los valores precisos o promedio de otras variables, como la distancia al núcleo, el momento angular, la energía cinética, etc. Para iniciar la primera parte del estudio, la del cuadrado de la función de onda, vemos que éste es una función de las tres coordenadas esféricas polares, pues de (7-25) se sigue que la densidad de probabilidad  $\rho(r, \theta, \phi)$  es

$$\rho(r, \theta, \phi) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 = R_{n,l}^2(r) \Theta_{l,m}^2(\theta) |\Phi_m(\phi)|^2 \quad (7-42)$$

Tal vez el lector no estaba familiarizado con estas coordenadas hasta su arribo a la sección 7.1.1. De cualquier forma, el análisis de una función que toma valores en cada punto del espacio tridimensional no resulta simple.

En general, cuando deseamos visualizar el comportamiento de una función dada procedemos a graficarla. Por desgracia, en este caso ello es imposible, en sentido estricto, pues necesitaríamos cuatro ejes, tres para las coordenadas y uno para los valores de la función. Sin embargo, existen recursos para efectuar el análisis deseado. El primero consiste en tomar cada porción de la densidad de probabilidad (7-42) y estudiarla por separado. En esta sección procederemos con la función radial  $R_{n,l}^2(r)$  y en la 7.3 con las angulares. Después habrán de integrarse ambos análisis para concluir sobre la forma de la densidad de probabilidad,  $\rho$ . Además, incorporaremos en esta misma sección el estudio de



algunas funciones y propiedades que sólo se refieren o involucran a la coordenada radial,  $r$ .

### 7.2.1 Función 1s. Densidad de probabilidad

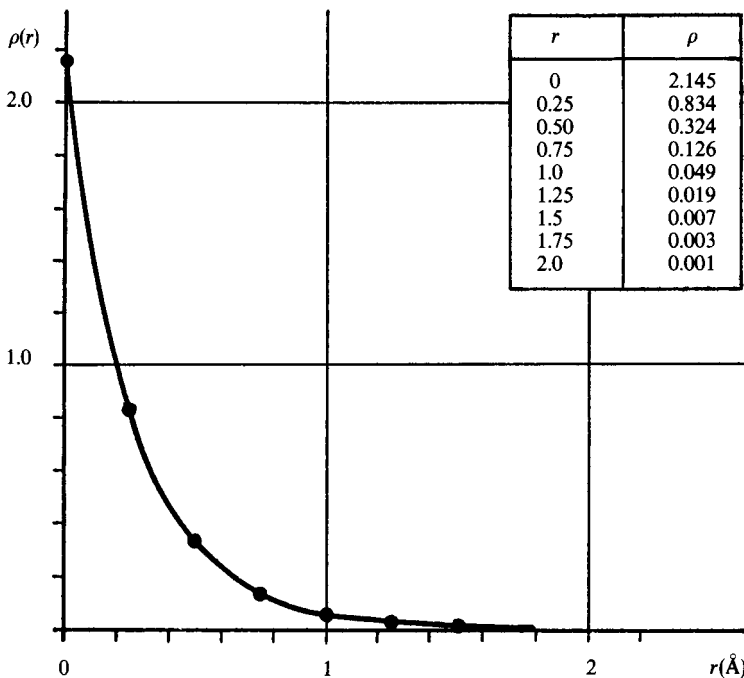
La función 1s es aquella que tiene asociado el menor valor de la energía electrónica y corresponde, por tanto, al estado basal del átomo de hidrógeno. La densidad de probabilidad para este estado, tomado de (7-30) y sustituido en (7-42), es

$$\rho_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0} \quad (7-43)$$

Puede observarse que, para un valor dado de  $r$ , la densidad de probabilidad es la misma, independientemente de los valores que puedan tomar  $\theta$  y  $\phi$ . Así, podemos elaborar la gráfica de  $\rho$  como función de la variable  $r$ . El resultado se muestra en la figura 7.9 para  $Z = 1$ .

**PROBLEMA 7.6** ¿Cuál es el valor de la densidad de probabilidad 1s sobre el núcleo del átomo, dado en  $\text{pm}^{-3}$ ?

*Respuesta*  $2.14 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3} = 2.14 \text{ \AA}^{-3}$



**Figura 7.9** Densidad de probabilidad para la posición del electrón en el orbital 1s. Como  $r$  se da en angströms,  $\rho$  tiene unidades de  $\text{\AA}^{-3}$  (probabilidad por angström cúbico).

De lo tratado en la sección 6.4.1 [Ec. (6-55)], la densidad de probabilidad está relacionada con la probabilidad por medio de la expresión

$$\rho = \frac{dP}{dV}$$

Así, para obtener la probabilidad de que el electrón se encuentre en cierto volumen,  $v$ , habrá que integrar

$$dP = \rho dV \tag{7-44}$$

es decir,

$$P(V) = \int_V \rho dV \tag{7-45}$$

**Ejemplo 7.5** Verifique que la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier punto del espacio es la unidad. Es decir, evalúe (7-45) para  $V = \textit{todo el espacio (TE)}$ .

*Solución* La integral del lado derecho de (7-45) se torna, en este caso, en una triple integral que abarca todos los puntos del espacio, es decir, todos los posibles valores de las coordenadas. Así,  $r$  tomará valores entre 0 y  $\infty$ ,  $\theta$  entre 0 y  $\pi$ , y  $\phi$  entre 0 y  $2\pi$ . Sustituyendo estos límites de integración, la densidad de probabilidad  $1s$  de (7-43) y la diferencial de volumen «cúbica» (7-10), en (7-45), tenemos

$$P(TE) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a'_0}\right)^3 e^{-2Zr/a'_0} r^2 \text{sen } \theta dr d\theta d\phi$$

Esta integral puede evaluarse como sigue:

$$P(TE) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a'_0}\right)^3 \left[ \int_0^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a'_0} dr \right] \left[ \int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta \right] \left[ \int_0^{2\pi} d\phi \right] \tag{7-46}$$

Las integrales angulares son inmediatas, y resultan

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \tag{7-47}$$

$$\int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta = -\cos \theta \Big|_0^{\pi} = -(-1) - (-1) = 2 \tag{7-48}$$

Así, la parte angular contribuye con  $4\pi$ , lo cual siempre sucede cuando se integra una función que sólo depende de  $r$ .

Para evaluar la integral radial de una tabla de integrales tenemos que

$$\int x^2 e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \left[ x^2 - \frac{2x}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2} \right] \tag{7-49}$$

Al aplicar (7-49) a nuestro caso, donde  $\alpha = -2Z/a'_0$ , obtenemos

$$\int_0^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a'_0} dr = \frac{e^{-2Zr/a'_0}}{-2Z/a'_0} \left[ r^2 + \frac{2r}{2Z/a'_0} + \frac{2a_0'^2}{4Z^2} \right]_0^{\infty}$$

Si se usa el teorema fundamental del cálculo y se recuerda que el límite  $r \rightarrow \infty$  el producto de una exponencial por un polinomio tiende a cero si el exponente es negativo,

$$\int_0^\infty r^2 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \tag{7-50}$$

Finalmente, sustituyendo (7-47), (7-48) y (7-50) en (7-46), alcanzamos el resultado deseado:

$$P(TE) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \right] 4\pi$$

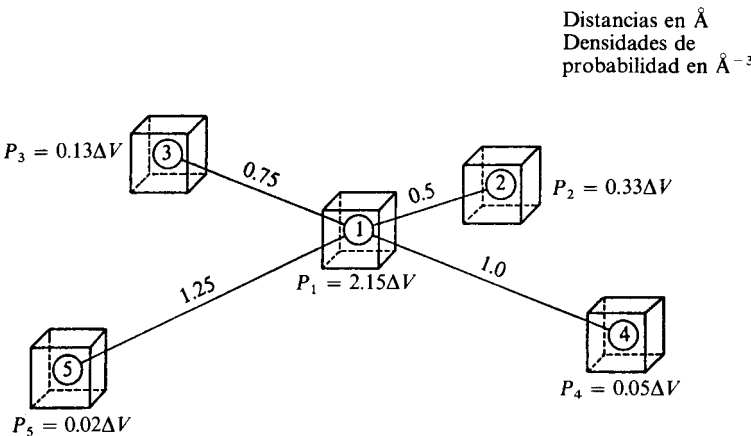
$$P(TE) = 1$$

Cuando el volumen donde se desea evaluar la probabilidad de encontrar al electrón es suficientemente pequeño, puede suponerse que los valores de  $\rho(r, \theta, \phi)$  son prácticamente constantes e iguales para todos los puntos dentro de ese volumen; así que  $\rho$  puede sacarse de la integral. Si denominamos  $\Delta V$  al pequeño volumen y  $(r_1, \theta_1, \phi_1)$  a algún punto del interior, podemos dar por buena la aproximación

Si  $\Delta V \rightarrow 0$   
y  $(r_1, \theta_1, \phi_1) \in \Delta V$        $P(\Delta V) \cong \rho(r_1, \theta_1, \phi_1) \Delta V$

(7-51)

Consideremos cinco pequeños cubos, de volumen  $\Delta V = 0.008 \text{ \AA}^3$ , colocados como sigue: uno sobre el núcleo del hidrógeno y los otros cuatro con su centro a 0.5, 0.75, 1.0 y 1.25  $\text{\AA}$  del núcleo. La disposición de los cubitos se ha esquematizado en la figura 7.10.



**Figura 7.10** Probabilidad de que el electrón 1s se encuentre dentro de pequeños cubos colocados a diferentes distancias del núcleo. Los valores numéricos de  $\rho$  se han evaluado con (7-43).

Ya era claro, de la figura 7.9, que la densidad de probabilidad disminuía conforme aumentaba la distancia al núcleo,  $r$ . Sin embargo, la figura 7.10 nos provee de una interpretación más asequible (aunque aproximada) del cuadrado de la función de onda, ahora en términos de probabilidad y no de densidad de probabilidad. Conforme nos alejamos del núcleo, la probabilidad de encontrar al electrón en pequeños volúmenes cúbicos decrece. Multiplicando las densidades de probabilidad citadas en la figura por el volumen de cada cubo obtenemos las siguientes probabilidades:

$$P_1 = 0.01720$$

$$P_2 = 0.00264$$

$$P_3 = 0.00104$$

$$P_4 = 0.00040$$

$$P_5 = 0.00016$$

Estos datos pueden interpretarse de la forma siguiente: si tuviéramos un número enorme de átomos de hidrógeno en su estado basal (un ensamble) y sobre ellos efectuáramos la medición de la posición del electrón, en promedio obtendríamos que, por cada 100 000 mediciones, en 1720 el electrón se detectaría dentro del volumen del cubo 1, 264 dentro del 2, 104 en el 3, 40 en el 4 y sólo 16 en el 5. En los 97 856 átomos restantes el electrón se detectaría fuera de los cinco volúmenes cúbicos.

En el párrafo anterior empleamos la semántica de la interpretación estocástica de la mecánica cuántica, según la cual los resultados obtenidos empleando la función de onda sólo son atribuibles a un ensamble de sistemas. De acuerdo con la interpretación de Copenhague, las probabilidades previas son achacables a un solo electrón en un solo átomo de hidrógeno. Dada su naturaleza dual corpuscular-ondulatoria, el electrón no tiene una posición precisa a cada momento, y todo lo que podemos conocer de él es la densidad de probabilidad de hallarlo en cada punto del espacio.

#### PROBLEMA 7.7

- ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón en el átomo de hidrógeno se encuentre sobre la superficie de una esfera de radio  $R$ ?
- Los puntos interiores de una esfera de radio  $R$  tienen coordenadas esféricas polares tales que  $0 < r < R$ ,  $0 < \theta < \pi$  y  $0 < \phi < 2\pi$ . Llevando a cabo la integral (7-45), obtenga el valor de  $R$  tal que la probabilidad de que el electrón se encuentre dentro de la esfera valga 0.9.

#### Respuesta

- Cero, pues la superficie de una esfera no tiene volumen. Si hay alguna duda, integre (7-46) con los límites inferior y superior iguales: desde que  $r = R$  hasta que  $r = R$ .
- $R = 2.661a_0$

7.2.2 La función radial

La densidad de probabilidad de la posición del electrón sólo es esféricamente simétrica para los orbitales tipo *s*, ya que la parte angular de éstos no depende explícitamente de los ángulos. En cualquier otro orbital aparecen variables angulares además de la distancia al núcleo, *r*. Por ello, es conveniente analizar por separado el comportamiento de las partes radial y angular de los orbitales.

En la figura 7.11 presentamos las gráficas de  $R_{n,0}(r)$  y su cuadrado para los tres primeros orbitales *s* del hidrógeno. Para obtenerlas se ha hecho uso de las ecuaciones de la tabla 7.1, dando a *r* valores en unidades atómicas (radios de Bohr). Así,  $r = 1$  representa en realidad  $r = a_0$ , por lo que  $R_{n,0}(r)$  está dada en unidades de (radios de Bohr)<sup>-3/2</sup>.

Podemos ver que todas las funciones *s* no valen cero en el núcleo ( $r = 0$ ), lo cual las caracteriza. El valor que toman sobre el núcleo decrece conforme *n* crece. Además, el orbital 1*s* no tiene nodos, mientras que el 2*s* tiene uno, y el 3*s*, dos. Como generalización, el número de nodos de una función radial tipo *s* resulta ser  $n - 1$ . Para la función 2*s*, el nodo se presenta cuando  $r = 2a_0$ , lo

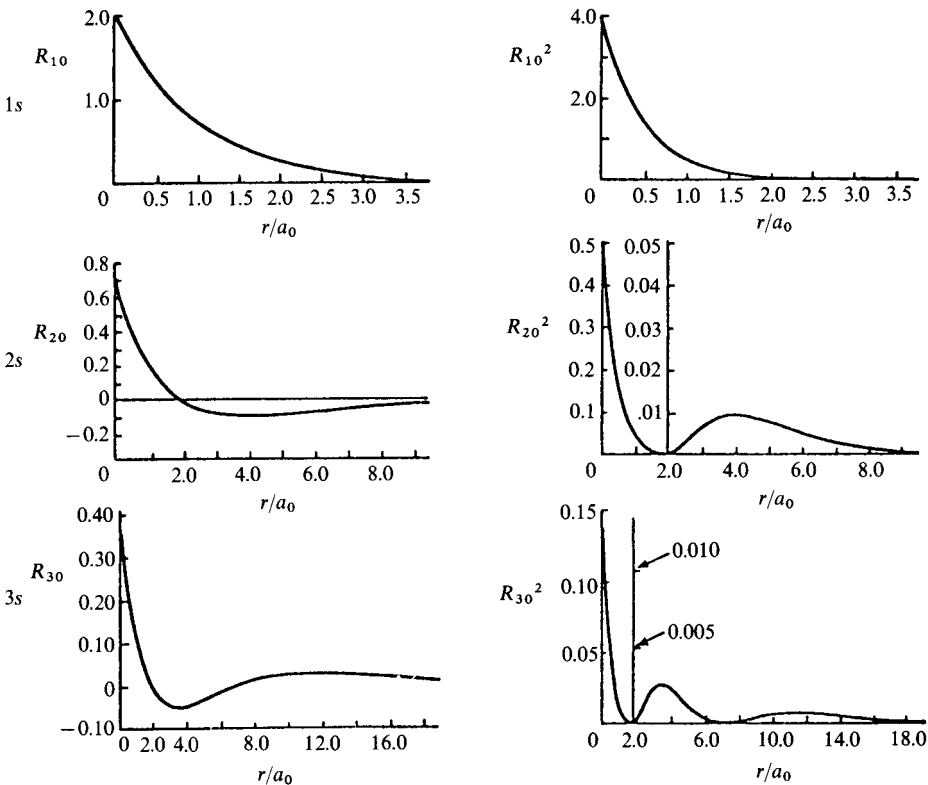


Figura 7.11 Función radial y su cuadrado para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno, en unidades atómicas.

que indica que en todos los puntos a esa distancia del núcleo la densidad de probabilidad (7.42) se anula. Es claro que en este caso tridimensional los nodos ocurren en superficies, que se denominan *superficies nodales*. Por ejemplo, la esfera de radio  $r = 2a'_0$  es una superficie nodal para el orbital  $2s$ .

**PROBLEMA 7.8**

a) ¿Cuáles son las superficies nodales para el orbital  $3s$ ? La función  $R_{3,0}(r)$  se encuentra en la tabla 7.1.

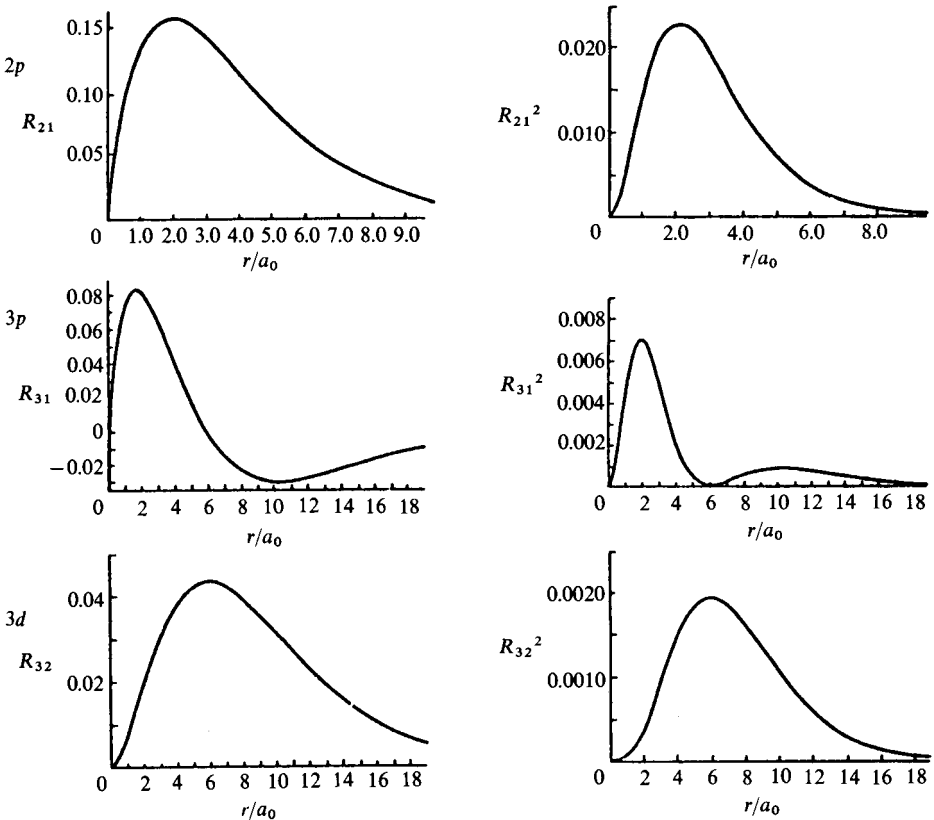
b) La función radial del orbital  $4s$  es

$$R_{4,0}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{96} \left[ 24 - 36 \left( \frac{Zr}{2a'_0} \right) + 12 \left( \frac{Zr}{2a'_0} \right)^2 - \left( \frac{Zr}{2a'_0} \right)^3 \right] e^{-Zr/4a'_0}$$

Lleve a cabo su graficación en unidades atómicas.

*Respuesta*  $r = 1.9a'_0$  y  $r = 7.1a'_0$

En la figura 7.12 presentamos gráficas similares para los orbitales  $2p$ ,  $3p$  y  $3d$ . Para todas ellas la densidad de probabilidad es nula sobre el núcleo, como



**Figura 7.12** Función radial y su cuadrado para los orbitales  $2p$ ,  $3p$  y  $3d$  del hidrógeno, en unidades atómicas.

puede observarse. Respecto a los nodos, se tiene un comportamiento similar al de las funciones  $s$ . La primera función  $p$ , la  $2p$ , y la primera función  $d$ , la  $3d$ , no presentan nodos, pero éstos aparecen al aumentar el número cuántico  $n$ . Así,  $3p$  y  $4d$  presentan un nodo,  $4p$  y  $5d$  dos, etc.

**En general, el número de nodos de cualquier función  $R_{n,l}(r)$  resulta ser  $n - l - 1$ .**

Podemos extraer una serie de conclusiones generales de las dos figuras:

a) El valor máximo de la densidad de probabilidad ocurre en el origen para las funciones  $s$ , mientras que para las  $p$  y  $d$  se tiene a una cierta distancia del núcleo. Ello debe dar características diferentes a los átomos de hidrógeno donde el electrón ocupe uno u otro tipo de orbitales.

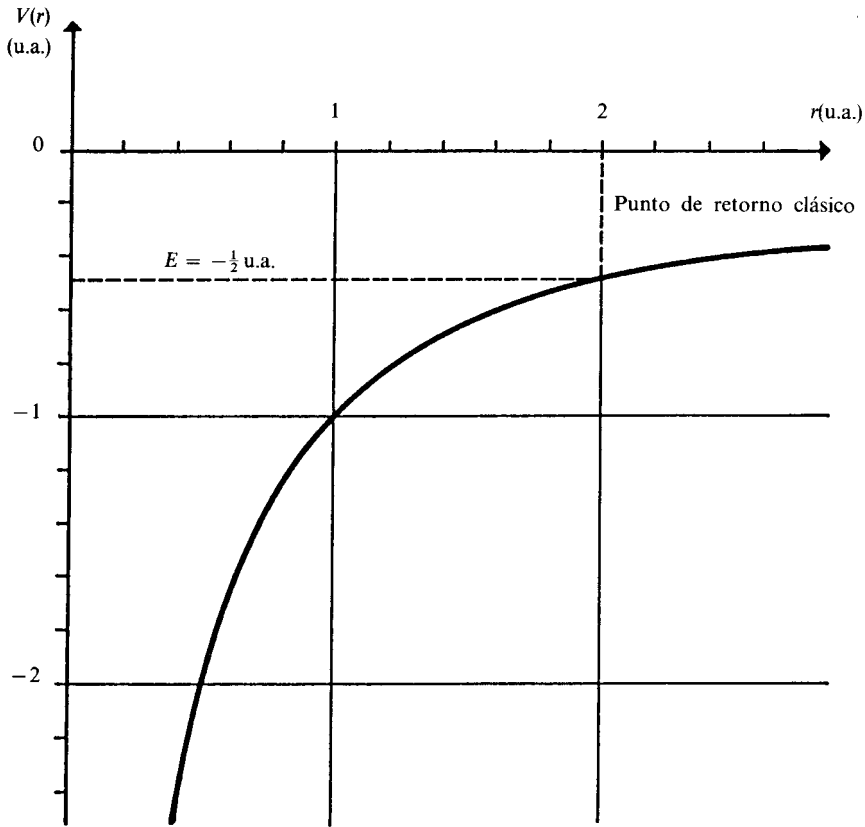
b) Conforme crece el número cuántico  $n$ , la parte radial resulta más extendida. Ello se debe al factor exponencial de las funciones (véase Tabla 7.1), el cual tiene la forma  $e^{-Zr/na'_0}$ , así que para valores más grandes de  $n$  el decaimiento es más lento. Desde el punto de vista físico, el hecho de que las funciones sean más extendidas se debe a que su energía es mayor. Para analizar esto último conviene presentar lo que se conoce como *punto de retorno clásico*.

La energía potencial del hidrógeno tiene la forma de la figura 7.13. Desde el punto de vista clásico, como la energía cinética siempre es positiva, la energía total  $E = E_c + V$  no puede ser menor que la energía potencial.

La energía cinética de una partícula clásica será mayor cuanto más grande sea la diferencia entre energía total y potencial. Así, cuando el electrón del hidrógeno ocupe el orbital  $1s$ , donde su energía es de  $-0.5$  hartrees, tendrá una gran energía cinética cerca del núcleo, donde la energía potencial se hace más y más negativa. Pero a una distancia al núcleo igual a  $2a'_0$  se igualan la energía total y potencial. Desde el punto de vista clásico, la energía cinética del electrón se hace cero, no posee la energía suficiente para ir más allá, por lo que en ese momento retornaría hacia el núcleo. Clásicamente es imposible que el electrón rebase su punto de retorno, pues más allá de dos radios de Bohr la energía potencial es mayor que la total, lo que implica el absurdo de tener una energía cinética negativa. Sin embargo, el electrón no es una partícula clásica. En la figura 7.11 puede observarse que la función radial  $1s$  toma valores diferentes de cero a distancias mayores a  $2a'_0$ .

**Ello implica que existe probabilidad de encontrar al electrón más allá de su punto de retorno clásico. Así, el electrón tiene acceso a una región prohibida clásicamente.**

Esta penetración o «tuneleo» a través de barreras de energía potencial resulta frecuente en mecánica cuántica (véase el Problema 23 al final del Cap. 6). Gracias a este efecto ha podido explicarse el decaimiento radiactivo de los núcleos y los procesos de oxidación-reducción en las reacciones químicas. Ha sido usado, además, para diseñar diversos dispositivos electrónicos, como los



**Figura 7.13** Energía potencial en el hidrógeno. Se muestra el punto de retorno clásico para el electrón en el orbital 1s.

diodos. Sin embargo, debe tenerse cuidado al interpretar este *efecto túnel*. Como siempre, se tienen diversas interpretaciones del fenómeno, dependiendo de la postura filosófica que se adopte. En esta ocasión presentamos el punto de vista ortodoxo de la Escuela de Copenhague, presente en el libro de Karplus y Porter:

*«En mecánica cuántica sólo tiene sentido hablar de que una partícula está en cierta posición si se ha realizado una determinación de la posición de la misma. Esta medición introduce una incertidumbre en la cantidad de movimiento de la partícula y una incertidumbre correspondiente en su energía cinética. Puede demostrarse que una medición que indique que la partícula está en la región clásicamente prohibida introduce una incertidumbre en su energía cinética suficientemente grande para compensar el valor negativo requerido por la ley de conservación de la energía. Entonces, la consideración del proceso de medición y su relación con el fenómeno conduce a resultados consistentes en mecánica cuántica.»*



**PROBLEMA 7.9** Con ayuda de la densidad de probabilidad  $1s$  de la ecuación (7-43), calcule la probabilidad de que el electrón se encuentre más allá del punto de retorno clásico.

*Respuesta*  $P(r > 2a'_0) = 0.238$

**PROBLEMA 7.10** Encuentre los valores de  $r$  para los que se hace máxima la función radial:

a)  $2p$     b)  $3d$

*Respuesta* a)  $r = 2a'_0$

**PROBLEMA 7.11** ¿Cuál es el punto de retorno clásico para el electrón del hidrógeno cuando ocupa el orbital  $3p$ ?

*Respuesta*  $r = 18.0a'_0$

### 7.2.3 Función de distribución radial

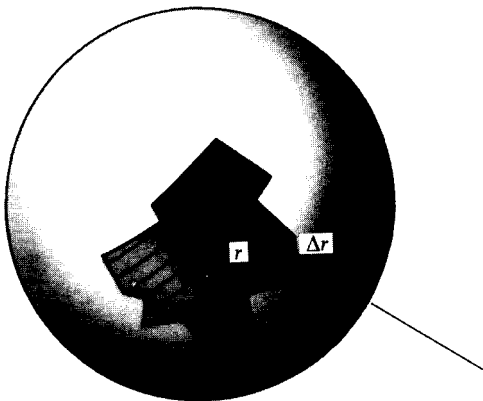
Puede extraerse aún más información de las funciones radiales mediante la llamada función de distribución radial o densidad radial de probabilidad. Iniciaremos este tratamiento con la función más simple, la  $1s$ .

Emplearemos la expresión (7-51), válida para estimar la probabilidad de que el electrón se halle en volúmenes pequeños. En este caso, la densidad de probabilidad sólo depende de  $r$ ; así que

$$P(\Delta V) = \rho_{1s}(r) \Delta V \quad (7-52)$$

Consideremos  $\Delta V$  como el volumen de una capa esférica de muy pequeño espesor,  $\Delta r$  (véase Fig. 7.14). Este volumen puede aproximarse razonablemente como producto del área de la esfera interior por el espesor, es decir,

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \quad (7-53)$$



**Figura 7.14** Capa esférica de espesor  $\Delta r$ .

Sustituyendo (7-53) en (7-52) y escribiendo la densidad de probabilidad como el producto de los cuadrados de las partes radial y angular, tenemos

$$P(\Delta V) \simeq R_{1s}^2(r)[\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\phi)]^2 4\pi r^2 \Delta r \tag{7-54}$$

Para las funciones de tipo *s*, la porción angular al cuadrado no es más que  $1/4\pi$ , como puede verse en la tabla 7.2; así que (7-54) puede reescribirse como

$$P(\Delta V) \simeq r^2 R_{1s}^2(r) \Delta r \tag{7-55}$$

La función

$$f_{1s}(r) = r^2 R_{1s}^2(r) \tag{7-56}$$

recibe el nombre de *función de distribución radial* o *densidad radial de probabilidad* 1s. De (7-55),

$$f_{1s}(r) \simeq \frac{P(\Delta V)}{\Delta r}$$

así que la *función de distribución radial* puede interpretarse como la probabilidad de que el electrón se encuentre en una capa esférica (de radio *r* y espesor  $\Delta r$ ) por unidad de intervalo de distancia al núcleo. Debido al  $r^2$  que antecede al cuadrado de la función radial, la función de distribución radial tiene unidades de probabilidad por unidad de distancia ( $\text{Å}^{-1}$ , por ejemplo).

**Ejemplo 7.6** Obtenga la gráfica de la función de distribución radial 1s, dando valores a *r* en angströms.

*Solución* Usando un intervalo de 0.25 Å, la tabulación de los valores de la función

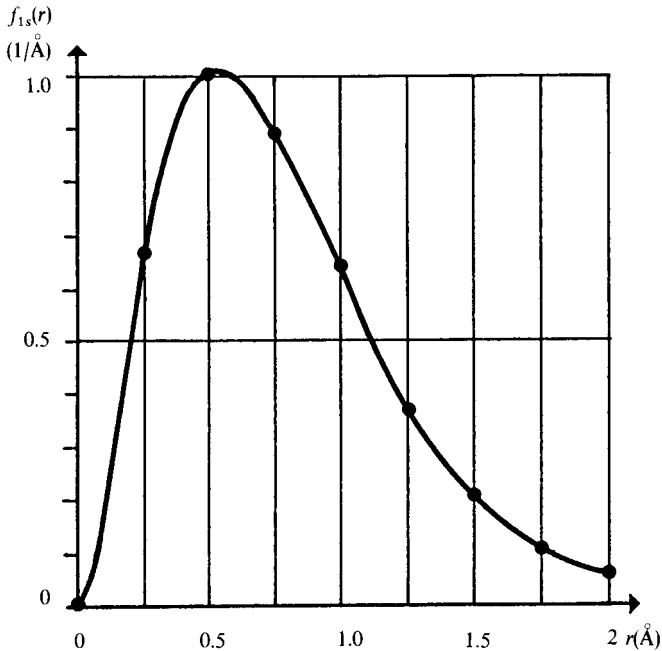
$$f_{1s}(r) = r^2 \left[ 2 \left( \frac{1}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \right]^2 \tag{7-57}$$

resulta:

<i>r</i> (Å)	$r^2$ (Å <sup>2</sup> )	$f_{1s}(r) = r^2 R_{1s}^2(\text{Å}^{-1})$
0.0	0.0	0.0
0.25	0.0625	0.656
0.50	0.25	1.020
0.75	0.5625	0.889
1.00	1.00	0.616
1.25	1.5625	0.372
1.50	2.25	0.209
1.75	3.0625	0.110
2.00	4.00	0.056

Se observa que  $f_{1s}$  presenta un máximo alrededor de 0.5 Å. En la figura 7.15 se muestra el gráfico resultante.

Existen dos factores que influyen en la forma de la gráfica. La función radial al cuadrado decae exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo, pero entre tanto el



**Figura 7.15** Función de distribución radial  $f_{1s}(r)$  que representa la probabilidad de que el electrón  $1s$  se encuentre en una capa esférica (como la de la Fig. 7.14) por unidad de intervalo de distancia al núcleo.

factor  $r^2$  crece. El resultado es una función que presenta un máximo. A la izquierda del máximo domina el factor  $r^2$  que proviene del volumen de la capa esférica (7-53); es decir, la probabilidad resulta pequeña porque el volumen de la capa esférica lo es. A la derecha del máximo domina el comportamiento de  $R_{1s}^2(r)$  sobre  $r^2$ ; así que la función de distribución radial decae hasta hacerse asintótica al eje  $r$ .

**PROBLEMA 7.12** Empleando la expresión (7-57), demuestre que  $f_{1s}(r)$  presenta su máximo para  $r = a_0$ .

Del ejemplo y problema previos, es claro que la capa esférica dentro de la cual es más probable encontrar al electrón  $1s$  resulta ser aquella colocada a una distancia  $a_0$  del núcleo.

Mientras que, según el modelo de Bohr, el electrón giraba en torno al núcleo a una distancia fija de  $0.529 \text{ \AA}$ , el modelo de la mecánica cuántica indica que éste es únicamente el valor de  $r$  donde se maximiza la densidad radial de probabilidad.

Para que no se confunda la información que proporcionan la densidad total de probabilidad  $1s$  (Fig. 7.9) y la densidad radial de probabilidad  $1s$  (Fig. 7.15), resumimos brevemente sus diferencias:

- a) La densidad total se refiere a probabilidad por unidad de volumen, mientras que la densidad radial, a probabilidad por unidad de intervalo de distancia al núcleo.
- b) La densidad total y radial pueden interpretarse como sigue: la probabilidad de que el electrón se encuentre en un pequeño cubito colocado en el punto de coordenadas  $(r, \theta, \phi)$  con volumen  $\Delta V_{cubo}$  resulta ser

$$P(cubo) \simeq \rho_{1s}(r, \theta, \phi) \Delta V_{cubo}$$

Por otra parte, la probabilidad de que un electrón se encuentre en una capa esférica de radio  $r$  y espesor muy pequeño  $\Delta r$  es

$$P(capa\ esférica) \simeq f_{1s}(r) \Delta r$$

- c) La densidad total tiene su máximo para  $r = 0$  (sobre el núcleo). Entonces, el cubito con volumen fijo que encierra mayor probabilidad de hallar al electrón es aquel que contiene al núcleo.

En cambio, la densidad radial vale cero para  $r = 0$ , pero ello se debe a que una capa esférica de radio cero tiene un volumen despreciable. Conforme el radio de la capa esférica crece, su volumen también crece, y por ello es que  $f_{1s}$  se incrementa. Sin embargo, si se aumenta aún más el radio de la capa esférica, aunque su volumen sigue creciendo, cada vez encierra menor probabilidad debido al decaimiento exponencial de la densidad de probabilidad a grandes distancias del núcleo.

Como una generalización de (7-56), la función de distribución radial para cualquier orbital hidrogenoide se define como

$$f_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) \quad (7-58)$$

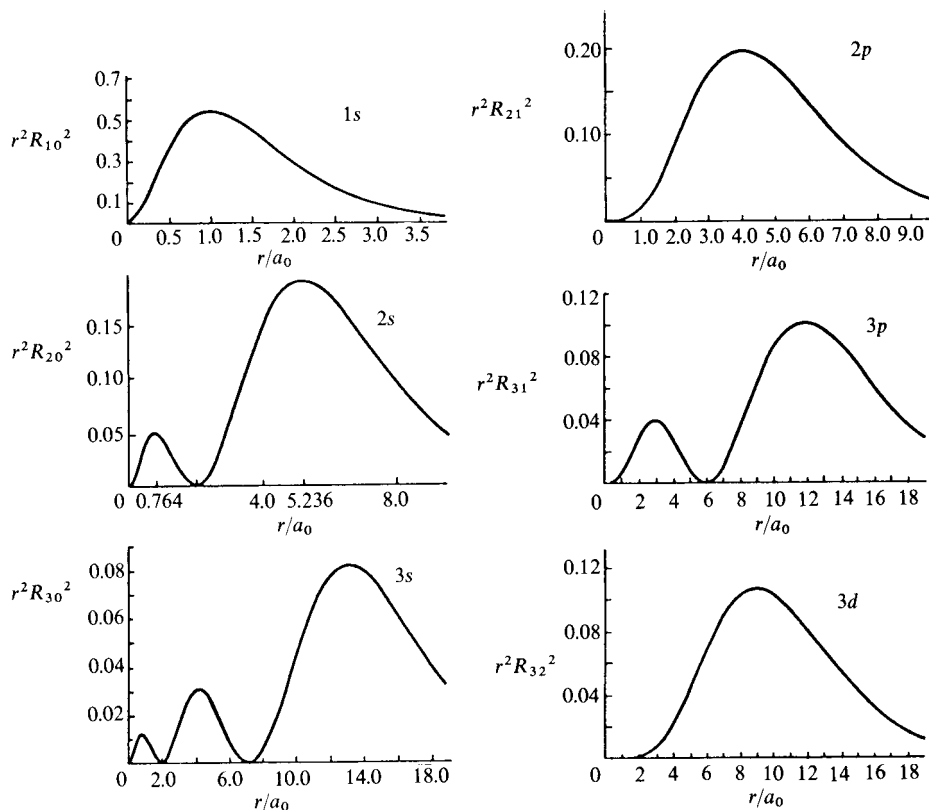
y representa la probabilidad por unidad de intervalo de distancia al núcleo, independientemente del valor de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ .

Las gráficas de las distribuciones radiales para los orbitales  $1s$  a  $3d$  se presentan en la figura 7.16, expresadas en unidades atómicas.

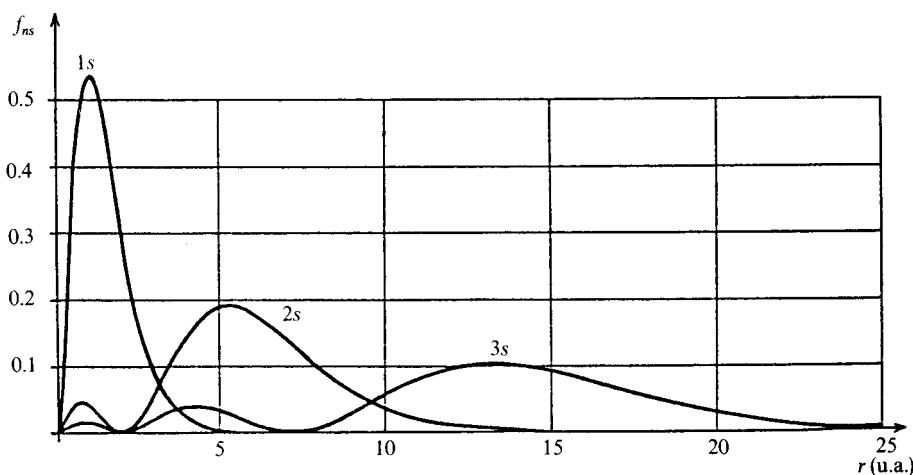
Para hacer comparaciones entre las diversas distribuciones radiales, presentamos en la figura 7.17 a aquellas de los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $3s$ , graficadas sobre la misma escala radial, y en la figura 7.18 a las funciones  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ . En la primera de ellas es posible analizar el efecto del número cuántico principal,  $n$ , y en la segunda, el de  $l$ , manteniendo  $n$  constante.

Es claro que conforme aumenta el número cuántico  $n$ , el orbital se vuelve más extendido. Los puntos de retorno clásico para  $1s$ ,  $2s$  y  $3s$  resultan ser  $2a'_0$ ,  $8a'_0$  y  $18a'_0$ , respectivamente. Puede observarse cómo el electrón rebasa este límite clásico.

Respecto a la figura 7.18, puede verse que el orbital que primero alcanza su punto máximo es el  $3d$ , siguiéndole el  $3p$  y, finalmente, el  $3s$ . También es digno de analizar su comportamiento cerca del núcleo, entre  $r = 0$  y  $r = 1$  u.a. La mayor densidad radial se tiene para el  $3s$ ; después le sigue el  $3p$ , y resulta prácticamente cero la del  $3d$ .



**Figura 7.16** Funciones de distribución radial (o densidad radial de probabilidad) para los orbitales 1s, 2s, 3s, 2p, 3p y 3d.



**Figura 7.17** Densidades radiales de probabilidad 1s, 2s y 3s, graficadas en unidades atómicas.

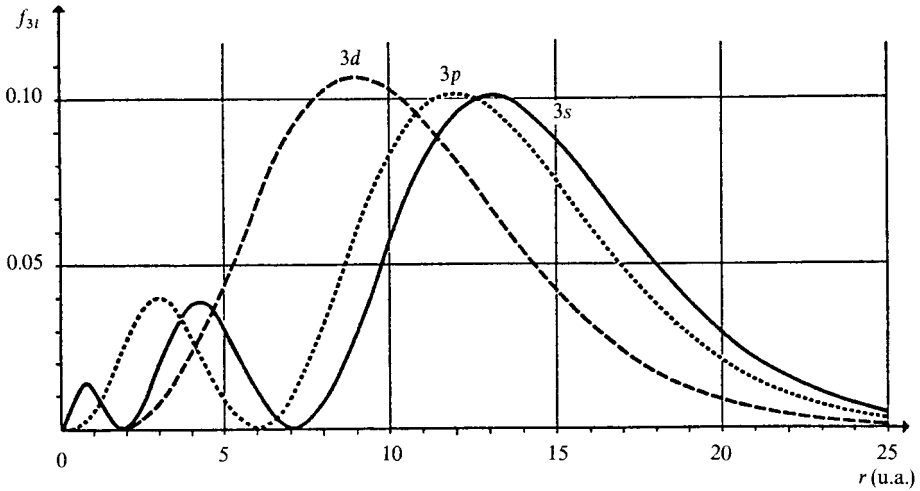


Figura 7.18 Densidades radiales 3s, 3p y 3d, en unidades atómicas.

Se dice que un orbital es más *penetrante* conforme mayor es su densidad radial cerca del núcleo; el electrón puede «penetrar» hasta el núcleo. Así, el orbital 3s es más penetrante que el 3p y éste, a su vez, que el 3d.

Por otra parte, decimos que el orbital 3s es el más *difuso* o *extendido*, pues existe probabilidad de encontrar al electrón cerca del núcleo o lejos de él. En ambos casos extremos su densidad radial domina a la del 3p y 3d. El orbital menos difuso es el 3d, ya que su densidad radial sólo toma valores apreciables entre 4 y 20 u.a. Dado que es altamente probable que el electrón 3d esté localizado en esta zona, se dice que el orbital 3d es el más *localizado*, lo que es equivalente a decir que es el menos difuso.

**7.2.4 Función de probabilidad radial acumulativa**

En esta sección analizaremos cuál es la probabilidad de que el electrón del hidrógeno se encuentre en el interior de una esfera de radio R, dependiendo del orbital  $\Psi_{n,l,m}$  que ocupe. Para ello haremos uso de la ecuación (7-45), siendo v el volumen de la esfera. Así, la función de probabilidad acumulativa, p(R), toma la forma

$$p(R) = \int_{r=0}^R \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho(r, \theta, \phi)r^2 \text{sen } \theta \text{ dr d}\theta \text{ d}\phi \tag{7-59}$$

Sustituyendo la densidad de probabilidad por el cuadrado de las partes radial y angular, como indica (7-42), y reorganizando las integrales, obtenemos

$$p(R) = \int_0^R r^2 R_{n,l}^2(r) dr \left[ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Theta_{l,m}^2(\theta) |\Phi_m(\phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \right] \quad (7-60)$$

Resulta ser que la doble integral entre paréntesis vale la unidad. Ello no es de sorprender si se analiza que lo que se está integrando es el cuadrado de la parte angular, para todos los posibles valores de los ángulos, o, lo que es igual, se está «sumando» (una integral de Riemann es el límite de una suma) la probabilidad de que el electrón se encuentre hacia alguna dirección del espacio, para todas las posibles direcciones. Además, en la integral radial reconocemos en el integrando a la función de distribución radial  $f_{n,l}(r)$ ; así que (7-60) resulta reducirse a

$$p_{n,l}(R) = \int_0^R f_{n,l}(r) dr \quad (7-61)$$

Esta última ecuación puede interpretarse como la «suma» de las probabilidades de hallar al electrón en capas esféricas que se extienden desde el núcleo hasta la esfera de radio  $R$ , lo cual es, precisamente, *la probabilidad de hallar al electrón dentro de la esfera de radio  $R$ .*

**Ejemplo 7.7** Obtenga la probabilidad radial acumulativa para el orbital 1s.

*Solución* Sustituyendo en (7-61) la función de distribución radial (7-57), tenemos

$$p_{1s}(R) = 4 \left( \frac{Z}{a_0'} \right)^3 \int_0^R r^2 e^{-2Zr/a_0'} dr$$

Esta integral ya había aparecido en el ejemplo 7.5, así que al emplear (7-49) obtenemos

$$p_{1s}(R) = 4 \left( \frac{Z}{a_0'} \right)^3 \left[ \frac{e^{-2Zr/a_0'}}{-2Z/a_0'} \left( r^2 + \frac{r}{Z/a_0'} + \frac{1}{2(Z/a_0')^2} \right) \right]_0^R$$

Evaluando para los límites de integración y empleando

$$\sigma = \frac{ZR}{a_0'} \quad (7-62)$$

alcanzamos el resultado

$$p_{1s}(R) = 1 - e^{-2\sigma}(1 + 2\sigma + 2\sigma^2) \quad (7-63)$$

En forma similar a la desarrollada en el ejemplo previo, pueden obtenerse las funciones de probabilidad acumulativa para los diversos orbitales del hidrógeno, que se muestran en la tabla 7.4.

**PROBLEMA 7.13** Empleando (7-61), obtenga, por integración, la función de probabilidad acumulativa para el orbital  $2p$  mostrada en la tabla 7.4.

ORBITAL	$p_n(R)$ donde $\sigma = ZR/a'_0$
1s	$1 - e^{-2\sigma}(1 + 2\sigma + 2\sigma^2)$
2s	$1 - e^{-\sigma}(1 + \sigma + \sigma^2/2 + \sigma^4/8)$
3s	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^4/81 - 8\sigma^5/729 + 8\sigma^6/6561)$
2p	$1 - e^{-\sigma}(1 + \sigma + \sigma^2/2 + \sigma^3/6 + \sigma^4/24)$
3p	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^3/81 + 2\sigma^4/243 - 4\sigma^5/2187 + 4\sigma^6/6561)$
3d	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^4/81 + 2\sigma^4/243 + 4\sigma^5/3645 + 4\sigma^6/32805)$

**Tabla 7.4** Funciones de probabilidad radial acumulativa para los orbitales 1s a 3d.

**Ejemplo 7.8** Evalúe la probabilidad de encontrar al electrón 1s dentro de una esfera de radio  $R = a'_0$ . (Use  $Z = 1$ .)

*Solución* De (7-62),  $\sigma = 1$ , lo que sustituido en la probabilidad acumulativa (7-63) lleva a

$$p_{1s}(a'_0) = 1 - e^{-2}(1 + 2 + 2) = 0.3233$$

Como vemos, dentro de una esfera de radio igual a una unidad atómica se tiene apenas un 32.33 % de probabilidad de encontrar al electrón.

**PROBLEMA 7.14** Calcule la probabilidad de que el electrón 1s se encuentre en el interior de una esfera de radio  $R = 2a'_0$ .

*Respuesta*  $p_{1s}(2a'_0) = 0.762$

**PROBLEMA 7.15** De las funciones de probabilidad acumulativa no es posible despejar explícitamente el radio  $R$ , de tal manera que pueda obtenerse fácilmente el radio al cual se ha acumulado una probabilidad dada. Sin embargo, esto puede lograrse reiterativamente o con ayuda de un método numérico.

Estime para qué valores de  $R$  se tiene una probabilidad acumulativa 1s de:

- a) 50 %      b) 90 %

*Respuesta* a)  $R = 1.337a'_0$       b)  $R = 2.66a'_0$

**PROBLEMA 7.16** Calcule la probabilidad de encontrar al electrón más allá de su punto clásico de retorno, cuando ocupe el orbital:

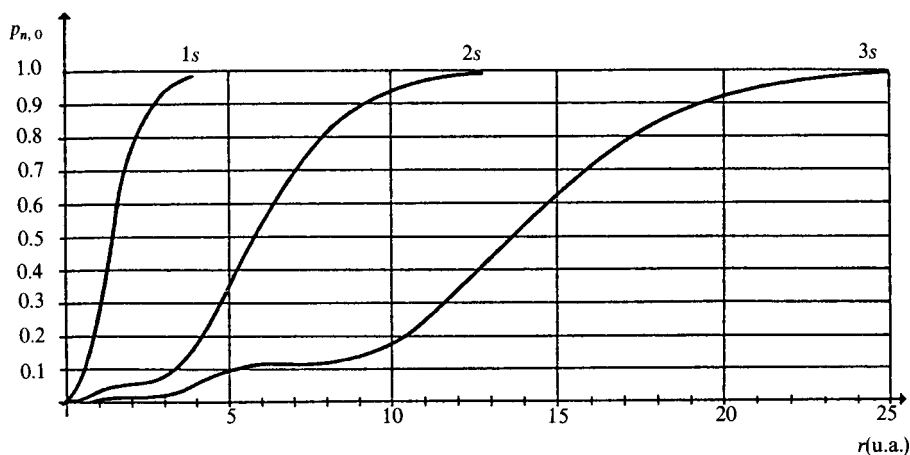
- a) 1s      b) 2s      c) 2p

*Respuesta* a)  $P(\text{no clásico}) = 0.238$       b)  $P(\text{no clásico}) = 0.186$

En la figura 7.19 hemos graficado las probabilidades acumulativas para los orbitales 1s, 2s y 3s, y poder realizar un análisis comparativo entre ellas.

Como es obvio, las funciones son estrictamente crecientes, como lo es toda probabilidad acumulativa. Sin embargo, la existencia de un nodo radial en la función  $R_{2s}(r)$  en  $r = 2a'_0$  produce una fuerte disminución en la pendiente de la probabilidad acumulativa. Algo similar sucede en ambos nodos de la función 3s.





**Figura 7.19** Probabilidades radiales acumulativas 1s, 2s y 3s.

De la figura puede obtenerse para qué radio  $R$  la probabilidad acumulativa vale 0.5. El resultado se tiene en la tabla 7.5. Como vemos, conforme aumenta el número cuántico  $n$ , debe aumentarse el radio  $R$  de la esfera para contener el 50% de la probabilidad. Otros valores similares se han tabulado para probabilidades de 90, 95 y 99%.

ORBITAL	$p = 0.5$	$p = 0.9$	$p = 0.95$	$p = 0.99$
1s	1.34	2.66	3.16	4.19
2s	5.80	9.13	10.28	12.72
3s	13.09	19.42	21.37	25.45

**Tabla 7.5** Valores de  $R/a'_0$  para los cuales la probabilidad de encontrar al electrón en los orbitales 1s, 2s y 3s es de 50, 90, 95 y 99%.

Conviene recordar que, de acuerdo al modelo de Bohr, los radios de las primeras tres órbitas resultaban  $a'_0$ ,  $4a'_0$  y  $9a'_0$ , sucesivamente. En la tabla 7.5, para una probabilidad dada, tenemos una relación cercana a 1:4:9 para las esferas que incluyen la misma carga electrónica.

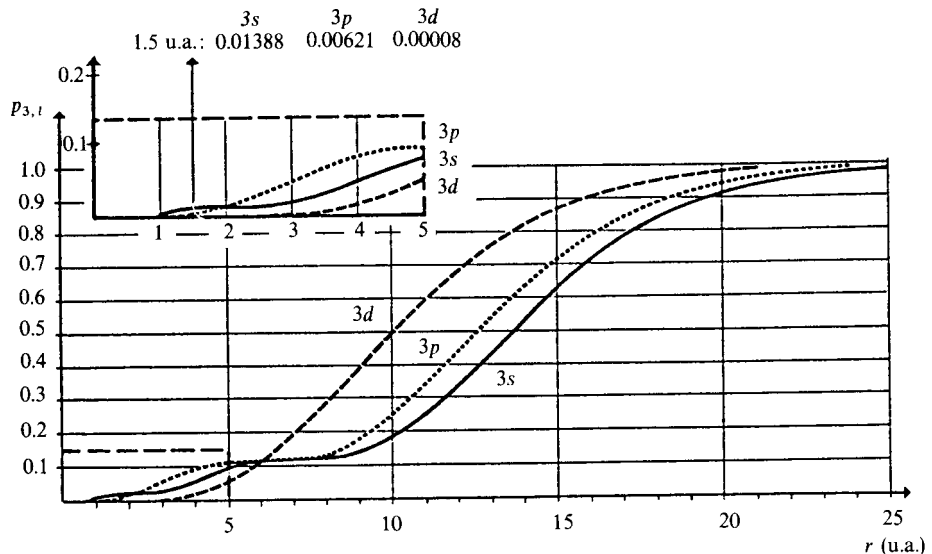
Como vemos, sólo extendiendo el alcance de la esfera hasta el infinito se logra incluir la totalidad de la carga del electrón ( $P = 1$ ), independientemente del orbital que éste ocupe. Desde este punto de vista, el tamaño del átomo es infinito. Sin embargo, como la probabilidad de encontrar electrones disminuye asintóticamente, es claro que esferas de tamaño relativamente reducido logran abarcar hasta un 99% de la carga electrónica. Si el átomo de hidrógeno tiene su electrón en el nivel basal (aquel con la menor energía), el 1s, son suficientes 2.22 Å para encerrar el 99% de la carga, pero si el electrón se excita a un nivel

superior, por ejemplo al  $2s$ , la probabilidad de encontrarlo a mayores distancias se incrementa, y es necesario aumentar el radio de la esfera hasta  $6.73 \text{ \AA}$  para que la misma cantidad de carga quede incluida.

De la figura 7.19 también es claro que, para distancias cercanas al núcleo, es menos probable encontrar un electrón  $3s$  que uno  $2s$ . Es decir, el orbital  $3s$  es *menos penetrante* que el  $2s$ .

En la figura 7.20 hemos graficado las probabilidades radiales acumulativas para los orbitales  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$  reportadas en la tabla 7.4. En esta figura podemos, ahora, concluir lo que sucede con las funciones correspondientes al mismo valor de  $n$ . Lo primero que observamos es el efecto que produce la presencia de dos nodos para la función  $3s$  y uno para la  $3p$ . Cerca del núcleo encontramos un comportamiento errático debido, también, a la existencia de nodos radiales. En la figura 7.18 nos podemos dar cuenta de este fenómeno, ya que las funciones  $f_{3,l}(r)$  integradas resultan ser las  $p_{3,l}(r)$  que se encuentran en la figura 7.20. Muy cerca del núcleo (hasta 1 u.a.) domina la función  $3s$ , pero entre 0 y 2 u.a. el área bajo la función  $f_{3p}$  resulta aproximadamente igual a la  $3s$  debido al nodo que ésta presenta. Así, entre 2 y 5 u.a. la función  $p_{3p}(r)$  domina sobre las otras dos, lo que puede observarse claramente en el recuadro de la figura 7.20. A partir de 5 u.a. la función  $f_{3d}$  es mayor que  $f_{3p}$  y  $f_{3s}$ , pues éstas presentan nodos alrededor de 6 y 7 u.a., respectivamente (véase Fig. 7.18). Como resultado, la probabilidad acumulativa  $3d$  empieza a crecer abruptamente, dominando a las otras dos.

En la tabla 7.6 se dan algunos valores selectos de probabilidad acumulativa y las distancias al núcleo de los que se presentan.



**Figura 7.20** Probabilidades radiales acumulativas para los orbitales  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$ .

ORBITAL	$p = 0.5$	$p = 0.9$	$p = 0.95$	$p = 0.99$
3s	13.09	19.42	21.37	25.45
3p	12.56	18.38	20.33	24.39
3d	10.01	15.79	17.76	21.84

**Tabla 7.6** Valores de los radios de las esferas,  $R/a_0$ , dentro de las cuales la probabilidad de encontrar al electrón en los orbitales 3s, 3p y 3d es de 50, 90, 95 y 99 %.

En la figura 7.20 se refuerzan los resultados obtenidos en la sección anterior:

- a) El orbital 3s es el más penetrante, siguiéndole el 3p no lejos de él, y, definitivamente, el orbital 3d prácticamente no penetra a la región cercana al núcleo.
- b) El orbital más localizado (menos difuso) es el 3d, y el más difuso el 3s.

## 7.2.5 Valor esperado de la distancia al núcleo y de la energía potencial. Teorema virial en mecánica cuántica

Una vez conocida la función de onda de un sistema, su utilidad inmediata la da el análisis de su cuadrado, la densidad de probabilidad para la posición del electrón. En un segundo paso resulta conveniente emplearla para encontrar los valores promedio o esperados para las variables dinámicas del sistema. Algunos ejemplos de ellos son abordados en esta sección.

El valor esperado de una variable con operador asociado  $\hat{A}$  está dado por la expresión (6-60), que transcribimos, sustituyendo la notación para las funciones del hidrógeno:

$$\langle A \rangle = \int_{TE} \psi_{n,l,m}^* \hat{A} \psi_{n,l,m} dV \quad (7-64)$$

En (7-64) hemos supuesto que las funciones de onda están normalizadas, como se demostró para la 1s (Ejemplo 7.5).

En el siguiente ejemplo aplicaremos (7-64) para calcular el valor esperado de la distancia al núcleo.

**Ejemplo 7.9** Calcule el valor esperado de  $r$  para el electrón en el estado basal.

*Solución* La función de onda (7-28) del estado basal puede escribirse como

$$\psi_{1s} = \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/3} e^{-Zr/a_0} \quad (7-65)$$

Sustituyéndola en (7-64), así como el operador de la distancia al núcleo, que es multiplicativo, tenemos

$$\langle r \rangle_{1s} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-2Zr/a_0} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \quad (7-66)$$

Las integrales recorren todos los posibles valores de  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ , pues debe integrarse para todo el espacio. Arreglando (7-66) alcanzamos

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} \, dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (7-67)$$

La integral para los ángulos se estableció en el ejemplo 7.5, y su resultado es  $4\pi$ . Para evaluar la integral radial haremos uso de la fórmula

$$\int_0^\infty r^n e^{-br} \, dr = \frac{n!}{b^{n+1}} \quad (7-68)$$

la que puede obtenerse integrando por partes, o bien de una tabla de integrales. Vertiendo esto en (7-67) obtenemos el resultado

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{1s} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( \frac{3 \cdot 2a_0^4}{2^4 Z^4} \right) \\ \langle r \rangle_{1s} &= \frac{3}{2Z} a_0 \end{aligned} \quad (7-69)$$

**PROBLEMA 7.17** Demuestre que el valor esperado de la distancia al núcleo para el orbital  $2s$  resulta ser  $\langle r \rangle_{2s} = 6a_0/Z$ .

Puede obtenerse un resultado general para los valores esperados de la distancia al núcleo en todos los orbitales hidrogenoides: el que es dependiente de los números cuánticos  $n$  y  $l$ ,

$$\langle r \rangle_{n,l} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] \quad (7-70)$$

En la tabla 7.7 presentamos estos valores para los primeros orbitales del hidrógeno ( $Z = 1$ ).

ORBITAL	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
$\langle r \rangle/a_0$	1.5	6.0	5.0	13.5	12.5	10.5	24	23	21	18

**Tabla 7.7** Valores promedio de distancia al núcleo para los orbitales 1s a 4f.

Esta tabla no hace sino confirmar lo que ya se había obtenido en los análisis de las secciones precedentes con  $f_{n,l}(r)$  y  $p_{n,l}(r)$ .

Conforme  $n$  aumenta, la distancia promedio al núcleo aumenta. Curiosamente, para los orbitales  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  y  $4s$  se sigue la relación 1:4:9:16, predicha por el modelo de órbitas de Bohr. Para un mismo valor de  $n$ , el menor radio más probable se tiene para el orbital con mayor número cuántico  $l$ , los cuales son los orbitales más localizados, mientras que los  $s$  son los más difusos. Esta propiedad tan simple (el que algunos orbitales sean difusos y otros localizados), analizada para el átomo de hidrógeno, puede llevar a generalizaciones y conclusiones para los átomos de toda la tabla periódica (véanse Caps. 8 y 9).

Como otro ejemplo del cálculo de valores esperados, procedemos a ejemplificar el de la energía potencial.

**Ejemplo 7.10** Calcule el valor esperado de la energía potencial del electrón en el orbital  $1s$  del átomo de hidrógeno.

*Solución* Sustituyendo el operador multiplicativo para la energía potencial (7-15) y la función de onda  $1s$  (7-65) en la ecuación (7-64), obtenemos (recuerde que la integral angular resulta  $4\pi$ ):

$$\langle V \rangle_{1s} = 4 \left( -\frac{\kappa Z^4 e^2}{a_0^3} \right) \int_0^\infty r e^{-2Zr/a_0} dr \quad (7-71)$$

Evaluando la integral mediante (7-68) obtenemos el resultado

$$\langle V \rangle_{1s} = -\frac{4\kappa Z^4 e^2}{a_0^3} \left( \frac{a_0^2}{2^2 Z^2} \right) = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{a_0} \quad (7-72)$$

El valor de la energía potencial alcanzado en el ejemplo resulta ser, precisamente, el doble del de la energía total de la ecuación (7-40). Este hecho resulta ser válido para cualquier orbital hidrogenoide. Esta es la modalidad que adquiere el teorema virial en mecánica cuántica, a través de los valores esperados de las energías:

$$\langle V \rangle = 2E \quad (7-73)$$

Ya que se cumple que la energía  $E$  es igual a la suma de los valores esperados de energía potencial y cinética,

$$E = \langle E_c \rangle + \langle V \rangle \quad (7-74)$$

Una expresión diferente del teorema virial puede obtenerse al despejar  $E$  de (7-73) y sustituirla en (7-74):

$$\langle E_c \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (7-75)$$

En el modelo de Bohr, ecuación (3-17), el teorema virial es idéntico a (7-75), salvo que allí la relación es válida para los valores de  $E_c$  y  $V$  en cualquier instante, mientras que en mecánica cuántica sólo se cumple para los valores esperados, debido a las dispersiones estadísticas presentes en las relaciones de incertidumbre.

### 7.3 ANALISIS DE LA PARTE ANGULAR DE LA FUNCION DE ONDA

Apuntamos, al inicio de la sección 7.2, que la densidad de probabilidad para la posición del electrón puede analizarse convenientemente si se la separa en dos porciones: radial y angular. Aquí abordamos el análisis de esta última,  $\Theta_{l,m}^2(\theta)|\Phi_m(\phi)|^2$ .

A la función

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{7-76}$$

se le conoce como *armónico esférico*.

La parte de  $\phi$  de los armónicos esféricos es una función compleja, como puede verse en la tabla 7-2, pues contiene factores del tipo  $e^{im\phi}$ . Sin embargo, mostraremos cómo una combinación adecuada de los armónicos esféricos produce solamente funciones de valor real, conocidas como armónicos esféricos reales.

La graficación de las funciones angulares se lleva a cabo en coordenadas esféricas polares. Para familiarizar al lector con este tipo de graficación, mostramos en la primera sección cómo se grafica una función en coordenadas polares planas, para pasar al caso esférico en la segunda sección. Finalmente, en la última, se aborda el análisis de la parte angular elaborando gráficas de los armónicos esféricos reales.

#### 7.3.1 Graficación en coordenadas polares planas

Las coordenadas polares en el plano están caracterizadas por la distancia  $r$  al origen y el ángulo  $\phi$  de la figura 7.21. La relación entre éstas y las coordenadas cartesianas del plano resulta ser

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \operatorname{sen} \phi \end{aligned} \tag{7-77}$$

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \phi &= \operatorname{ang} \operatorname{tg} y/x \end{aligned} \tag{7-78}$$

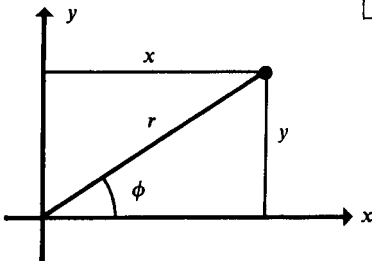


Figura 7.21 Coordenadas polares planas ( $r, \phi$ ).

En coordenadas cartesianas, una función  $f(x)$  se grafica colocando en el eje  $y$  los valores que  $f(x)$  va tomando para cada  $x$ . En pocas palabras, la gráfica de  $f(x)$  consiste de los puntos en el plano  $(x, f(x))$ . A efecto de graficar en coordenadas polares se sigue un procedimiento similar.

**Dada una función  $f(\phi)$ , su gráfica resulta ser el lugar geométrico de los puntos  $(r, \phi)$  tales que  $r = |f(\phi)|$ .**

Lo anterior quedará claro con el ejemplo siguiente.

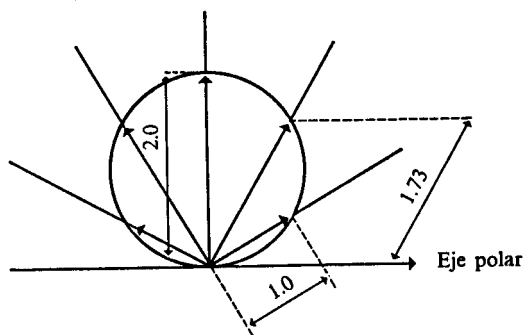
**Ejemplo 7.11** Grafique en coordenadas polares la función  $f(\phi) = 2 \text{ sen } \phi$  (con  $\phi < 180^\circ$ ).

*Solución* Dando intervalos de  $30^\circ$  para  $\phi$ , obtenemos la tabulación siguiente:

$\phi$	$\text{sen } \phi$	$f(\phi) = 2 \text{ sen } \phi$
$0^\circ$	0.0	0.0
$30^\circ$	0.5	1.0
$60^\circ$	0.866	1.73
$90^\circ$	1.0	2.0
$120^\circ$	0.866	1.73
$150^\circ$	0.5	1.0
$180^\circ$	0.0	0.0

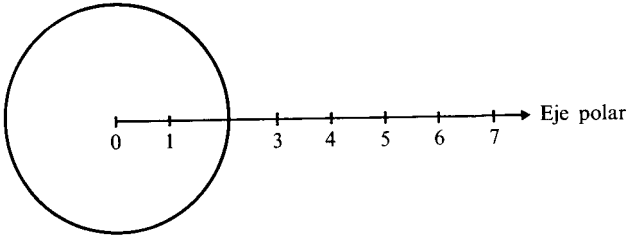
Si  $r = f(\phi)$ , los puntos del plano a graficar son:  $(r = 0, \phi = 0)$ ,  $(r = 1, \phi = 30)$ ,  $(r = 1.73, \phi = 60)$ ,  $(r = 2, \phi = 90)$ ,  $(r = 1.73, \phi = 120)$ ,  $(r = 1, \phi = 150)$  y  $(r = 0, \phi = 180)$ .

Al colocar estos puntos a la distancia  $r$  del origen en la dirección especificada por  $\phi$ , obtenemos la gráfica de  $f(\phi)$ :



El primer punto  $(r = 0, \phi = 0)$  es el origen de coordenadas. En el segundo y siguientes hemos marcado en la figura (con una flecha) la dirección dada por el ángulo  $\phi$  y sobre ésta se ha medido una distancia  $r = f(\phi)$ . Uniendo con un trazo suave estos seis puntos nos percatamos que la gráfica de  $f(\phi) = 2 \text{ sen } \phi$  corresponde a un círculo de radio unitario tangente al eje  $x$ .

Si la función  $f(\phi)$  es constante, por ejemplo,  $f(\phi) = 2$ , su valor no depende del ángulo  $\phi$ ; así que para cualquier  $\phi$  los puntos a graficar son  $(r = 2, \phi)$ ,



**Figura 7.22** Gráfica en coordenadas polares de la función  $f(\phi) = 2$ .

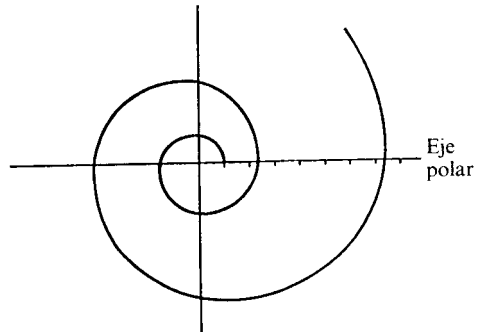
los que corresponden a un círculo de radio 2 centrado en el origen (véase Fig. 7.22).

**PROBLEMA 7.18** Obtenga la gráfica de la función  $f(\phi) = \phi$  en coordenadas polares (espiral de Arquímedes).

**Ejemplo 7.12** Grafique en coordenadas polares  $f(\phi) = e^{\phi/360}$  (espiral logarítmica).

Tabulando de 90 en 90°, obtenemos:

$\phi$	$\phi/360$	$r = e^{\phi/360}$
0	0	1
90	0.25	1.28
180	0.5	1.64
270	0.75	2.11
360	1	2.71
450	1.25	3.49
540	1.5	4.48
630	1.75	5.75
720	2	7.38
780	2.16	8.72



Siguiendo la misma receta, hemos graficado la función.

**PROBLEMA 7.19** Grafique  $f(\phi) = 2 - 4 \cos \phi$  (caracol de Pascal). (Si  $f(\phi)$  resulta negativa, grafique el valor absoluto.)

### 7.3.2 Graficación en coordenadas esféricas polares

En la sección dedicada a estas coordenadas (7.1.1) debió quedar claro que un par de ángulos  $(\theta, \phi)$  especifica una dirección determinada, desde el origen, en el espacio tridimensional. Debido a ello, podemos generalizar el procedimiento en el plano (sección anterior) aplicándolo en tres dimensiones. Es decir:

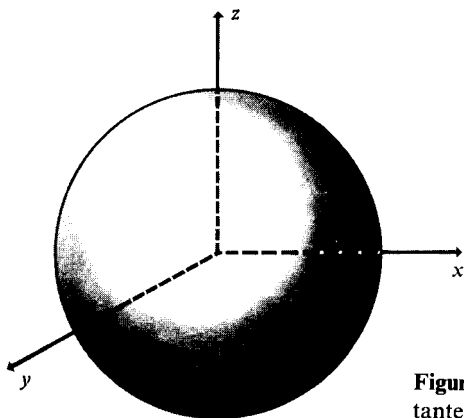
Cualquier función  $f(\theta, \phi)$  puede graficarse en coordenadas esféricas polares si en la dirección descrita por  $(\theta, \phi)$  se toma la coordenada radial como  $r = |f(\theta, \phi)|$ . Así, la gráfica se obtendrá como el conjunto de puntos  $(|f(\theta, \phi)|, \theta, \phi)$ .



Sin embargo, como estos puntos se encuentran en el espacio tridimensional, no resulta sencillo presentar las gráficas con claridad, salvo en algunos casos muy simples.

**Ejemplo 7.13** Presente la gráfica de la función constante  $f(\theta, \phi) = 1$  en coordenadas esféricas polares.

*Solución* Como esta función es independiente de los ángulos, toma el mismo valor cualquiera que sea la dirección del espacio dada por  $\theta$  y  $\phi$ . Por tanto, su gráfica estará compuesta de los puntos  $(r = 1, \theta, \phi)$ , donde  $\theta$  y  $\phi$  son totalmente arbitrarias, lo que corresponde a una esfera de radio unitario centrada en el origen.



**Figura 7.23** Gráfica de la función  $f(\theta, \phi) = \text{constante}$ , en coordenadas esféricas polares.

Para funciones más complejas no es fácil representar en tres dimensiones las gráficas, por lo que se acostumbra restringir a uno o varios planos del espacio. Por ejemplo, puede empezarse por graficar la función en el plano  $xy$ , posteriormente en el plano  $xz$ , luego en el  $yz$  y, si es necesario, en otros planos más. Con varias de estas gráficas puede intentarse construir un diagrama tridimensional que muestre a la función completa. Esto quedará claro en los ejemplos siguientes.

**Ejemplo 7.14** Grafique la función

$$f(\theta, \phi) = 1 - \text{sen } \theta \cos \phi$$

sobre el plano  $xy$ .

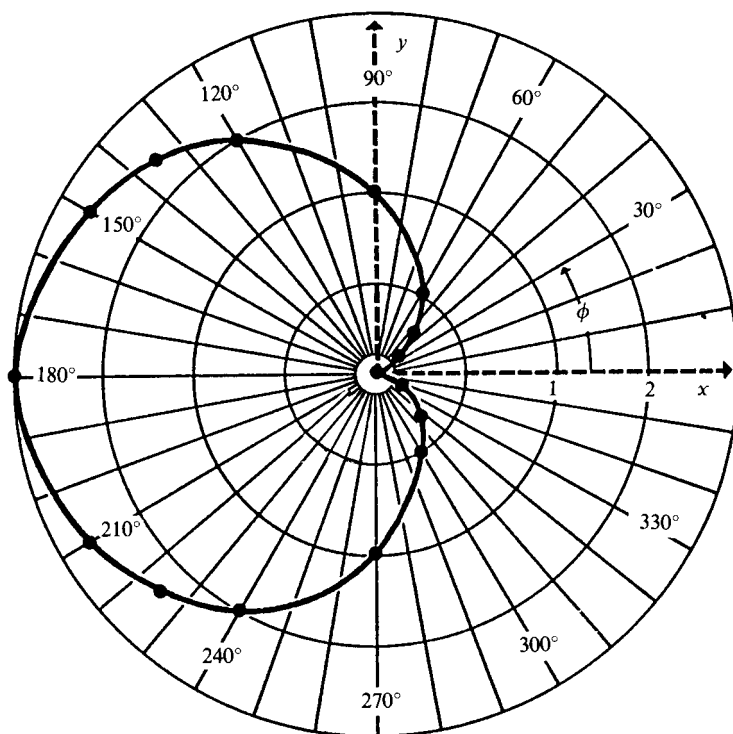
*Solución* Antes que nada, debemos darnos cuenta de que todos los puntos del plano  $xy$  tienen en común que su coordenada  $\theta$  vale  $90^\circ$  [véase Fig. 7.4(b)]. Así, los valores que toma la función  $f$  sobre este plano son

$$f(90^\circ, \phi) = 1 - \text{sen}(90^\circ) \cos \phi = 1 - \cos \phi$$

Con esto, la función de dos variables ha quedado reducida a una. Ahora basta dar valores a  $\phi$  entre  $0$  y  $360^\circ$  y graficar el resultado, como si se tratara de una graficación en coordenadas polares planas.

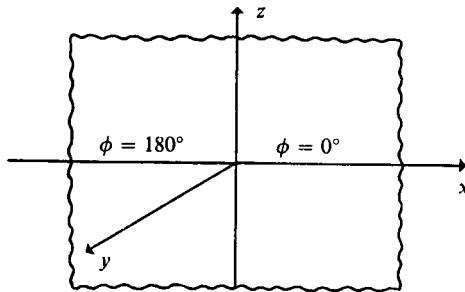
$\phi$	$1 - \cos \phi$	$\phi$	$1 - \cos \phi$
0	0.0	210	1.866
30	0.134	225	1.707
45	0.293	240	1.5
60	0.5	270	1.0
90	1.0	300	0.5
120	1.5	315	0.293
135	1.707	330	0.134
150	1.866	360	0.0
180	2.0		

El resultado de graficar esta tabulación es:



**Ejemplo 7.15** Vuelva a graficar la función del ejemplo anterior, pero ahora sobre el plano  $xz$ .

*Solución* Las graficaciones sobre el plano  $xz$  (o sobre el  $yz$ ) se realizan en dos pasos. Es conveniente recordar que los puntos que tienen un cierto ángulo  $\phi = \text{constante}$  se encuentran situados en un hemiplano que contiene como límite al eje  $z$  [véase Fig. 7.4(c)]. Así, el plano completo  $xz$  está compuesto de dos hemiplanos: el de los puntos con  $\phi = 0^\circ$  y el de aquellos con  $\phi = 180^\circ$ .



Cuando se evalúa la función  $f(\theta, \phi) = 1 - \text{sen } \theta \cos \phi$  en el hemiplano  $\phi = 0$ , se tiene  $f(\theta, 0) = 1 - \text{sen } \theta$ . Al dar valores a  $\theta$  entre 0 y  $180^\circ$ , obtenemos:

$\theta$	$1 - \text{sen } \theta$	$\theta$	$1 - \text{sen } \theta$
0	1.0	120	0.134
30	0.5	135	0.293
45	0.293	150	0.5
60	0.134	180	1.0
90	0.0		

En el segundo hemiplano, sustituyendo  $\phi = 180^\circ$  ( $\cos \phi = -1$ ) en la función, se llega a  $f(\theta, 180) = 1 + \text{sen } \theta$ . Así obtenemos la tabulación en el segundo hemiplano siguiente:

$\theta$	$1 + \text{sen } \theta$	$\theta$	$1 + \text{sen } \theta$
0	1.0	120	1.866
30	1.5	135	1.707
45	1.707	150	1.5
60	1.866	180	1.0
90	2.0		

En la figura 7.24 hemos llevado a cabo separadamente la graficación sobre ambos hemiplanos. Al unir los ejes z de cada figura obtenemos una gráfica idéntica a la del ejemplo 7.13, pero ahora en el plano xz.

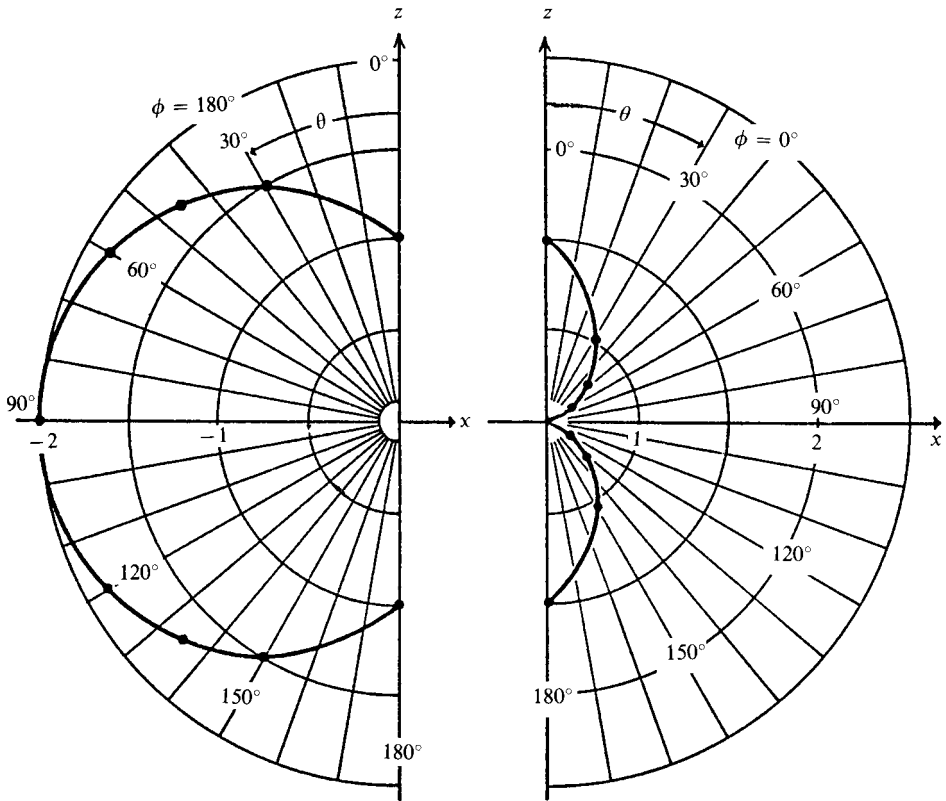
**Ejemplo 7.16** De los dos ejemplos anteriores y cualquier otra información adicional que pudiera extraer, trate de visualizar la forma tridimensional de la gráfica completa de la función dada en coordenadas esféricas polares.

El hecho de que las gráficas sobre los planos xy y xz hayan resultado idénticas hace sospechar que la gráfica completa sea simétrica alrededor del eje x. De las ecuaciones de transformación entre las coordenadas cartesianas y esféricas polares, tenemos [véase Ec. (7-8)] que

$$\text{sen } \theta \cos \phi = x/r = x/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Entonces, la función puede escribirse en coordenadas cartesianas como

$$f = 1 - x/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



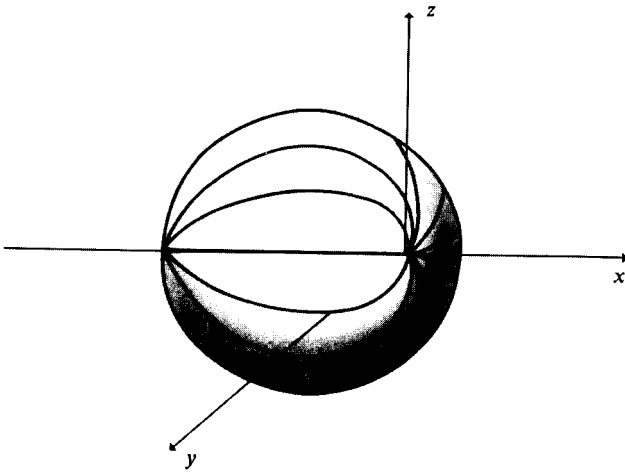
**Figura 7.24** Gráfica de la función  $f(\theta, \phi) = 1 - \text{sen } \theta \cos \phi$  en los dos hemiplanos que componen el plano  $xz$ . En ambos se ha marcado el ángulo  $\theta$  de  $30^\circ$ .

Para una función de este tipo, cualquier rotación o reflexión que no altere la coordenada  $x$  de los puntos del espacio la deja invariante. Con ello se ratifica nuestra sospecha: la función es simétrica alrededor del eje  $x$ . Basta, por tanto, girar sobre el eje  $x$  cualquiera de las gráficas obtenidas para alcanzar el resultado: la gráfica tridimensional resulta similar a una «ciruela simétrica». (Véase Fig. 7.25.)

**PROBLEMA 7.20** Para la función trabajada en los tres ejemplos previos, verifique que su gráfica sobre el plano  $yz$  o sobre aquel definido por la ecuación  $x = -1$  resulta ser un círculo.

**PROBLEMA 7.21** Realice un análisis gráfico similar al desarrollado en los ejemplos anteriores, para la función

$$f(\theta, \phi) = \text{sen } 2\theta \text{ sen } \phi$$



**Figura 7.25** Esbozo tridimensional de la gráfica de la función  $f(\theta, \phi) = 1 - \text{sen } \theta \cos \phi$ .

### 7.3.3 Armónicos esféricos reales

Existe un grave problema para llevar a cabo la graficación en coordenadas polares de las partes angulares de los orbitales del hidrógeno mostradas en la tabla 7.2, debido a que la función  $\Phi_m(\phi) = (1/2\pi)^{-1/2}e^{im\phi}$  toma valores sobre el campo de los complejos. Mientras  $m = 0$ , no existe ningún problema, pero en cuanto no es cero, no está claro cómo graficar sobre la coordenada  $r$  una distancia compleja.

Las partes real e imaginaria de estas funciones pueden obtenerse haciendo uso de la relación de Euler:

$$e^{im\phi} = \cos m\phi + i \text{sen } m\phi \tag{7-79}$$

Una solución para evadir los números complejos es trabajar con el módulo de los mismos, que es un número real<sup>5</sup>. Así, el módulo de la función (7-79) es

$$|e^{im\phi}| = \sqrt{\cos^2 m\phi + \text{sen}^2 m\phi} = 1 \tag{7-80}$$

Las primeras funciones donde aparece  $m \neq 0$  son la  $p_{+1}$  y la  $p_{-1}$ , que, tomadas de la tabla 7.2, son

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \text{sen } \theta e^{i\phi} \tag{7-81}$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \text{sen } \theta e^{-i\phi} \tag{7-82}$$

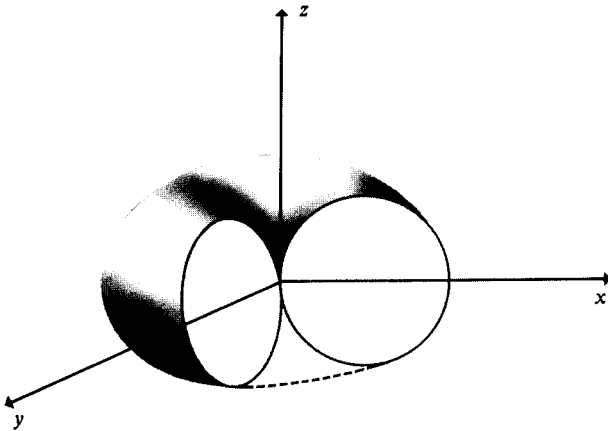
<sup>5</sup> El módulo de un complejo  $a + ib$  se define como  $|a + ib| = \sqrt{(a + ib)(a - ib)}$ , así que  $|a + ib| = \sqrt{a^2 + b^2}$ .

Aplicando (7-80), el módulo de ambas funciones resulta ser idéntico:

$$|Y_{1,1}(\theta, \phi)| = |Y_{1,-1}(\theta, \phi)| = (3/8\pi)^{1/2} \text{sen } \theta \tag{7-83}$$

Un esbozo de la gráfica de esta función en coordenadas polares se presenta en la figura 7.26.

PROBLEMA 7.22 Verifique que la figura 7.26 es la gráfica de la función (7-83).



**Figura 7.26** Gráfica en coordenadas polares del módulo de la parte angular de las funciones  $p_{+1}$  o  $p_{-1}$ . El corte de la gráfica sobre cualquier plano que contenga el eje  $z$  resulta ser un par de círculos tangentes.

Como vemos, al tomar el módulo hemos perdido información acerca de la función de onda, pues así ya no podemos diferenciar entre  $p_{+1}$  y  $p_{-1}$ . Sin embargo, como lo que interesa en realidad es el cuadrado de la función de onda y que los cuadrados de (7-81) y (7-82)<sup>6</sup> son iguales al de la función módulo (7-83), esta última resulta ser de utilidad. No obstante, se acostumbra analizar las partes angulares haciendo combinaciones de las funciones complejas con objeto de obtener funciones de valor real. Para ello se aprovechan las siguientes relaciones, obtenibles de (7-79):

$$\cos m\phi = \frac{e^{im\phi} + e^{-im\phi}}{2} \tag{7-84}$$

$$\text{sen } m\phi = \frac{e^{im\phi} - e^{-im\phi}}{2i} \tag{7-85}$$

<sup>6</sup> Nos referimos aquí al cuadrado complejo  $(a + ib)^2 = a^2 + b^2$ .

Por ejemplo, las siguientes combinaciones de las funciones  $p_{+1}$  y  $p_{-1}$  resultan ser funciones de valor real<sup>7</sup>:

$$Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \quad (7-86)$$

$$Y_{1,\text{sen}}^1(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i} \quad (7-87)$$

Esto es fácilmente demostrable sustituyendo (7-81) y (7-82) en (7-86) y (7-87), empleando las relaciones (7-84) y (7-85) para  $m = 1$ , de donde obtenemos

$$Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \phi \quad (7-88)$$

$$Y_{1,\text{sen}}^1(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \text{sen } \theta \text{sen } \phi \quad (7-89)$$

y resulta claro por qué escogimos los subíndices «cos» y «sen» para estas nuevas funciones. Los superíndices 1 se refieren a  $|m|$ .

**Los armónicos esféricos obtenidos por este procedimiento se conocen como *armónicos esféricos reales*. El precio que debe pagarse por haber evitado los números complejos es que las nuevas funciones no están caracterizadas más que por el número cuántico  $l$  y la paridad (seno o coseno) de la función de  $\phi$ . Se ha perdido el número cuántico  $m$ , pues los armónicos esféricos reales se obtienen por combinaciones entre dos soluciones con diferentes valores de  $m$ . Sólo corresponden a un valor de  $|m|$ .**

**Ejemplo 7.17** Investigue por qué la función  $Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi)$  recibe el nombre de « $p_x$ ».

*Solución* Los armónicos esféricos reales reciben un nombre por la forma que adquieren al ser expresados en coordenadas cartesianas.

De la ecuación (7-8),

$$\text{sen } \theta \cos \phi = x/r$$

así que la función (7-88) puede escribirse así:

$$Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} x/r$$

Es claro que la función  $p$  con paridad par (coseno) toma valores, en cada punto del espacio,  $(x, y, z)$ , directamente proporcionales a la coordenada  $x$  e inversamente proporcionales a su distancia al origen. De aquí que se le conozca como función angular  $p_x$ .

En la tabla 7.8 se muestran los armónicos esféricos reales  $s$ ,  $p$  y  $d$ .

Puede verse que las funciones con  $m = 0$  ( $s$ ,  $p_z$  y  $d_{z^2}$ ) no se han alterado respecto a la tabla 7.2, pues son de valor real. Todas las demás pueden obtenerse por combinaciones similares a las aplicadas a las funciones  $p$  en las ecuaciones (7-86) y (7-87).

<sup>7</sup> Los factores 2 en el denominador se introducen para que las nuevas funciones cumplan con la condición de normalización.

	NOMBRE	FUNCION
$Y_{0,0}$	$s$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	$p_z$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
$Y_{1,\cos}^1$	$p_x$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \phi$
$Y_{1,\text{sen}}^1$	$p_y$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \text{sen } \phi$
$Y_{2,0}$	$d_{z^2}^*$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_{2,\cos}^1$	$d_{xz}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \theta \cos \phi$
$Y_{2,\text{sen}}^1$	$d_{yz}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \theta \text{sen } \phi$
$Y_{2,\cos}^2$	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \cos 2\phi$
$Y_{2,\text{sen}}^2$	$d_{xy}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi$

**Tabla 7.8** Armónicos esféricos reales normalizados.

\* La función  $d_{z^2}$  debería llamarse  $d_{3z^2-r^2}$ , pero se ha generalizado el primer nombre.

**PROBLEMA 7.23**

- a) Transforme a coordenadas cartesianas la función  $d_{xz}$  para verificar la razón de su nombre.
- b) Repita el ejercicio con la función  $d_{x^2-y^2}$ .

**PROBLEMA 7.24** Uno de los siete armónicos esféricos reales tipo  $f$  es

$$(1/8)(70/\pi)^{1/2} \text{sen}^3 \theta \cos 3\phi$$

¿Cuál es su nombre?

Respuesta  $f_{x(x^2-3y^2)}$

**7.3.4 Gráficas de los armónicos esféricos reales en coordenadas esféricas polares**

**Funciones  $s$**

Las funciones  $s$ , como puede verse en la tabla 7.8, son funciones constantes. Para cualquier dirección especificada por los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , la función siempre vale  $(4\pi)^{-1/2} = 0.282$ :

$$Y_{0,0} = 0.282$$



Por tanto, su gráfica en coordenadas esféricas polares es una esfera como la de la figura 7.23.

El cuadrado de esta función representa la contribución de la parte angular del orbital en la densidad de probabilidad. Pero ya que  $Y_{0,0}^2 = 0.0796$  es también una constante, su gráfica es asimismo la de una esfera. Esto indica que *la densidad de probabilidad de encontrar electrones es la misma independientemente de la dirección que se desee tomar (a partir del núcleo).*

**Funciones p**

En la tabla 7.8 puede observarse que el factor de normalización,  $A = (3/4\pi)^{1/2} = 0.4886$ , es el mismo para los tres armónicos esféricos tipo p. Sin embargo, su dependencia angular resulta ser diferente; pero, como inmediatamente veremos, las tres funciones son equivalentes.

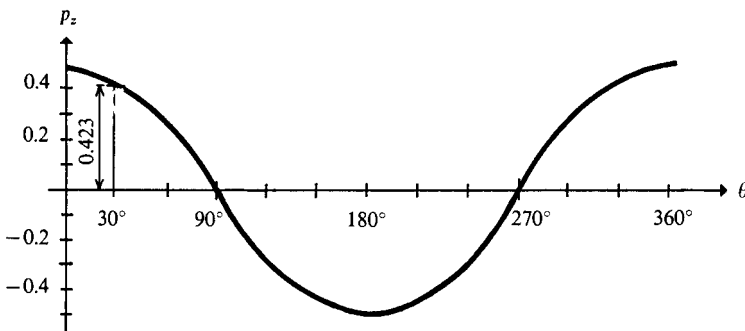
**Ejemplo 7.18** El orbital  $p_z$  es la función

$$p_z = 0.4886 \cos \theta$$

- a) Grafique  $p_z$  contra  $\theta$  en forma cartesiana.
- b) Grafique  $p_z$  en coordenadas esféricas polares sobre el plano xz. Incluya ahí mismo la gráfica del cuadrado de  $p_z$ .
- c) Esboce el diagrama tridimensional de la gráfica polar de  $p_z$ .

**Solución**

- a) La gráfica cartesiana de la función coseno afectada por el factor de normalización, A, es la siguiente:

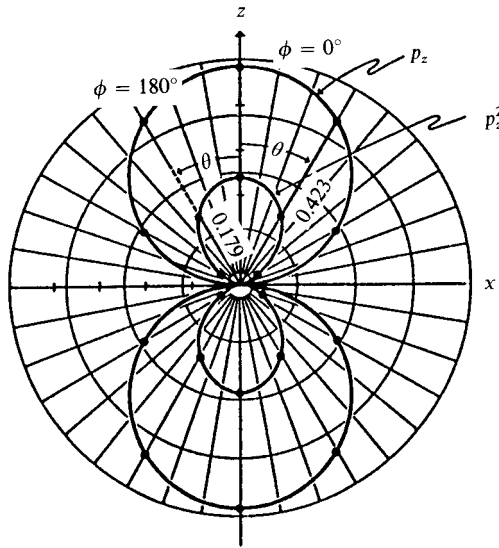


Los valores de la función se representan como una distancia vertical, según se ha ejemplificado para  $\theta = 30^\circ$ , donde  $p_z(30^\circ) = 0.423$ . Puede verse que la función toma valores negativos para ángulos entre 90 y 270° y que su valor máximo se da para  $\theta = 0^\circ$ .

b) Al dar a  $\theta$  valores cada  $30^\circ$ , obtenemos los resultados de la siguiente tabulación:

$\theta$	$\cos \theta$	$\cos^2 \theta$	$p_z$	$p_z^2$
0	1	1	0.488	0.238
30	0.86	0.75	0.423	0.179
60	0.5	0.25	0.244	0.059
90	0	0	0	0
120	-0.5	0.25	-0.244	0.059
150	-0.86	0.75	-0.423	0.179
180	-1	1	-0.488	0.238

El plano  $xz$  está compuesto por los dos hemiplanos con  $\phi = 0^\circ$  y  $\phi = 180^\circ$ . En cada uno de ellos hay que graficar los valores tabulados, midiendo el ángulo  $\theta$  a partir del eje  $z$ . El resultado de la graficación es:



Vale la pena notar que, por debajo del eje  $x$  ( $\theta > 90^\circ$ ), la función  $p_z$  es negativa, pero como lo que se grafica es su valor absoluto, se pierde esta información. Por ello, se acostumbra colocar un signo «más» en la región donde la función es positiva y un «menos» donde es negativa. Para  $\theta = 90^\circ$  (ecuación del plano  $xy$ ), la función  $p_z$  vale cero, por lo que todo el plano  $xy$  es una superficie nodal. Vemos que para las funciones angulares las superficies nodales no son esferas, como en la parte radial, sino planos, como en este caso.

Mientras que la gráfica  $p_z$  resulta constar de dos círculos tangentes en el origen, su cuadrado tiene una forma oblonga. Así, la contribución angular a la densidad de probabilidad es mayor sobre las direcciones cercanas al eje  $z$  y disminuye al alejarse de él, hasta anularse sobre el plano  $xy$ .

- c) La función  $p_z$  es independiente del ángulo  $\phi$ , lo cual implica que es simétrica alrededor del eje  $z$ . La gráfica del inciso anterior resulta la misma a pesar de que se escoja cualquier par de hemiplanos ( $\phi$  y  $\phi + 180^\circ$ ) que contengan al eje  $z$ . Así, la gráfica total de  $p_z$  en coordenadas esféricas polares resulta ser un par de esferas tangentes en el origen (Fig. 7.27) colocadas sobre el eje  $z$ .

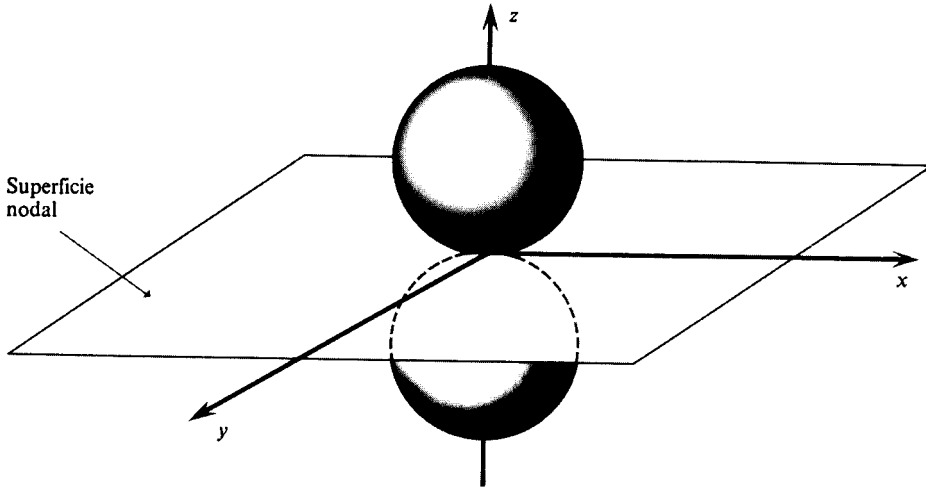
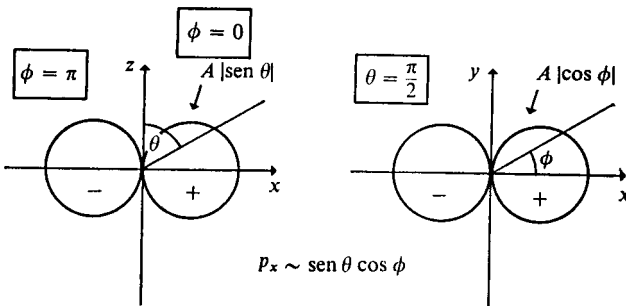
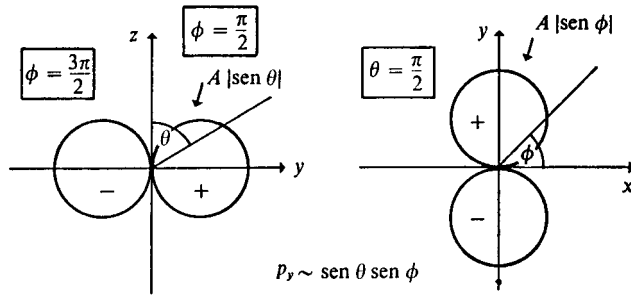


Figura 7.27 Gráfica en coordenadas esféricas polares de la parte angular de los orbitales  $p_z$ .

Las gráficas correspondientes a los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  son equivalentes a la del ejemplo anterior, con la diferencia de que las esferas están ahora colocadas sobre el eje  $x$  y el eje  $y$ , respectivamente.

PROBLEMA 7.25 Verifique que las gráficas de las funciones  $p_x$  y  $p_y$ , dadas en la tabla 7.8, sobre los planos especificados son:





PROBLEMA 7.26 Obtenga la gráfica de la función

$$f(\theta, \phi) = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

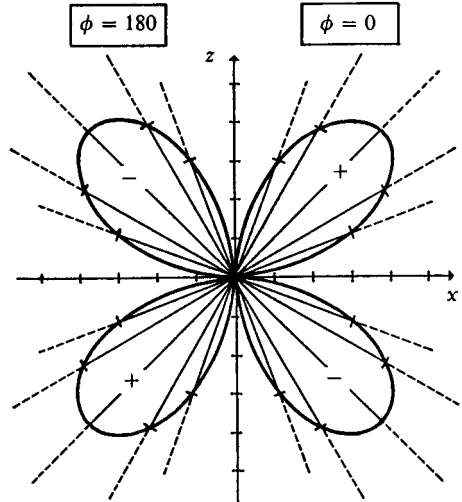
**Funciones d**

A diferencia de los tres armónicos esféricos tipo p, que son equivalentes, las cinco funciones d de la tabla 7.8 no tienen gráficas equivalentes. A continuación ejemplificamos la graficación de una de ellas.

**Ejemplo 7.19** Grafique la función  $d_{xz}$  sobre el plano xz.

*Solución* Para  $\phi = 0^\circ$  (mitad derecha del plano xz),  $\cos \phi = 1$  y  $d_{xz}(\theta, 0) = 1.093 \text{ sen } \theta \cos \theta$ .  
 Para  $\phi = 180^\circ$  (mitad izquierda del plano xz),  $\cos \phi = -1$ ,  $d_{xz}(\theta, \pi) = -1.093 \text{ sen } \theta \cos \theta$ .  
 Tabulando para  $\theta$  entre 0 y  $180^\circ$  y recordando el cambio de signo que debe colocarse para la mitad izquierda del plano xz, obtenemos la figura 7.28.

$\theta$	$\cos \theta \text{ sen } \theta$	$d_{xz}(\theta, 0) = -d_{xz}(\theta, \pi)$
0	0	0
20	0.321	0.351
45	0.5	0.5465
60	0.433	0.473
80	0.171	0.187
90	0	0
100	-0.171	-0.187
120	-0.433	-0.479
135	-0.5	-0.5465
160	-0.321	-0.351
180	0	0



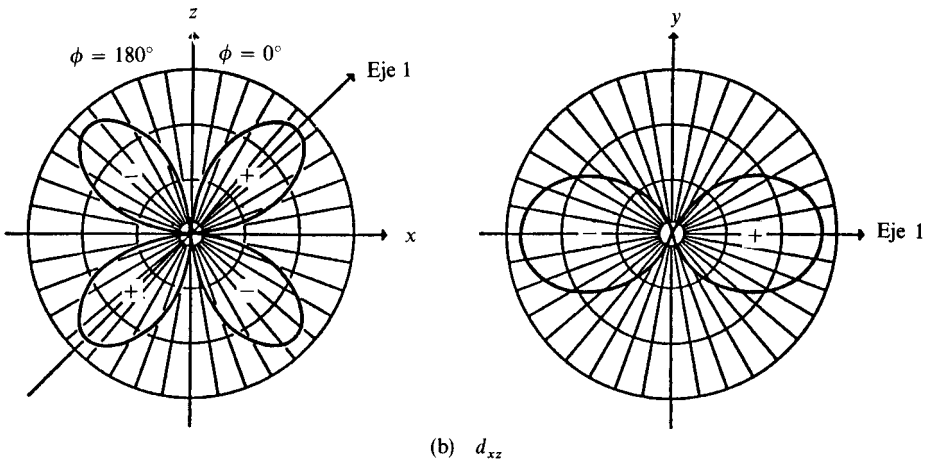
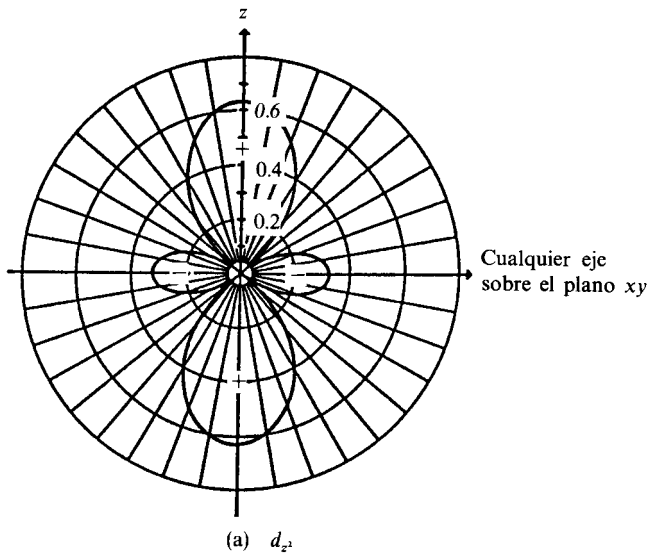
**Figura 7.28** Gráfica del armónico esférico  $d_{xz}$  sobre el plano xz. En los lóbulos con signo menos, la función toma valores negativos.

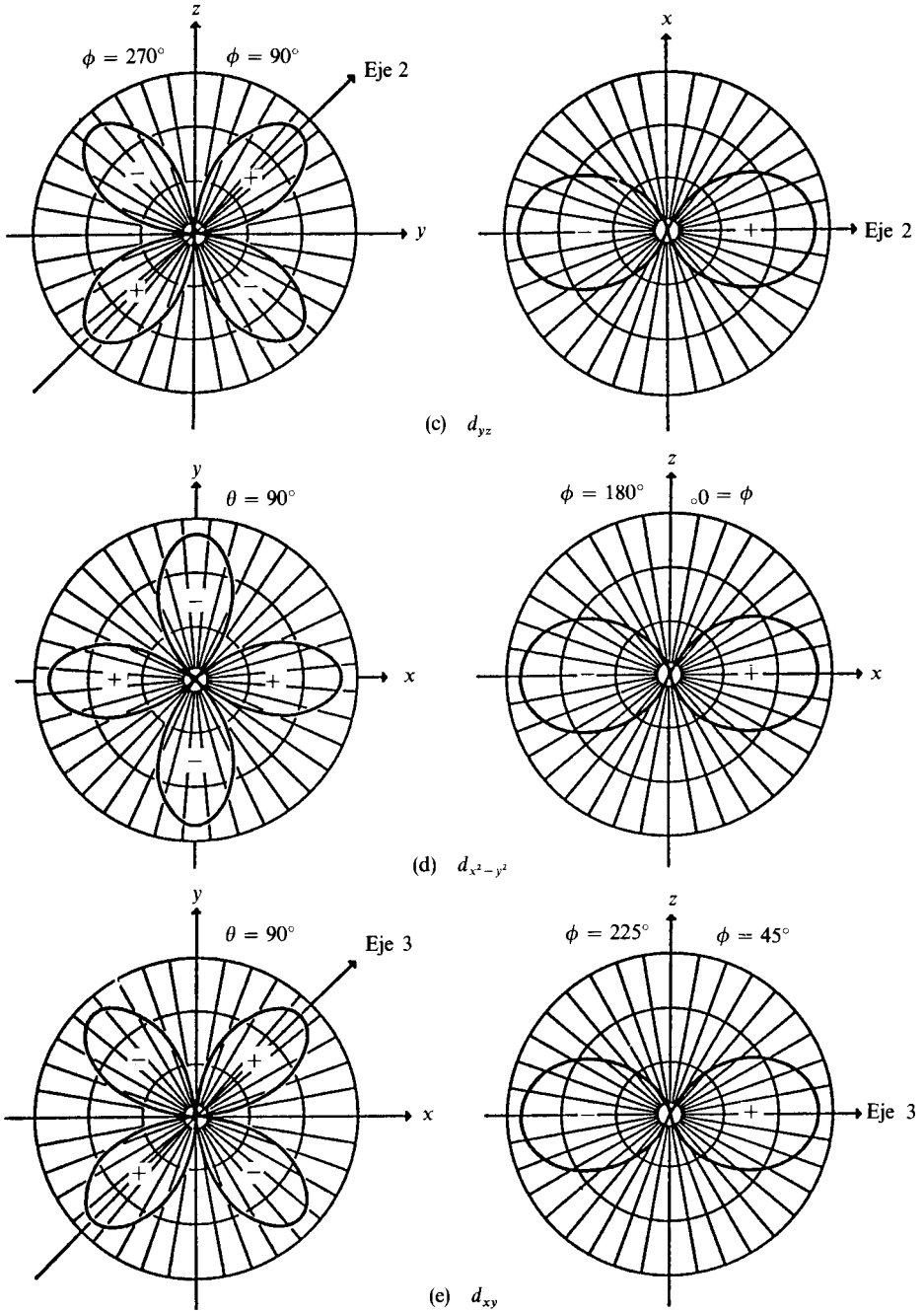
PROBLEMA 7.27 Grafique la función  $d_{z^2}$  sobre cualquier plano que contenga al eje  $z$ . ¿Qué forma tiene la superficie nodal?

PROBLEMA 7.28 Encuentre el valor máximo que adquiere cada uno de los armónicos esféricos tipo  $d$ .

Respuesta  $\text{máx}(d_{z^2}) = (20/16\pi)^{1/2}$ . Para todos los restantes el valor máximo es  $(15/16\pi)^{1/2}$ .

En la figura 7.29 presentamos un conjunto de gráficas sobre diferentes planos, donde puede visualizarse la forma de los armónicos esféricos tipo  $d$ . Es claro que las cinco funciones no son equivalentes, como en el caso de las  $p$ .





**Figura 7.29** Gráficas en coordenadas esféricas polares de las funciones angulares tipo «d», en algunos planos selectos. (a)  $d_{2z}$ , (b)  $d_{xz}$ , (c)  $d_{yz}$ , (d)  $d_{x^2-y^2}$  y (e)  $d_{xy}$ .

**Funciones  $f$**

Los armónicos esféricos con  $l = 3$  no se incluyeron en la tabla 7.2, ni en su forma real en la 7.8, pero pueden encontrarse en el enunciado del problema 4 al final de este capítulo.

Sus gráficas son aún más complejas que la de los armónicos esféricos con menor valor de  $l$ , como puede observarse en el ejemplo siguiente.

**Ejemplo 7.20** Grafique sobre el plano  $xz$  a la función  $f_{z^3}$ :

$$f_{z^3} = Y_3^0(\theta, \phi) = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

*Solución* Sobre el plano  $xz$ ,  $\phi = 0, 180^\circ$ , pero ya que la función  $f_{z^3}$  tiene simetría axial (no depende de  $\phi$ ), el resultado sería idéntico para cualquier plano que contenga al eje  $z$ . Tabulando, tenemos:

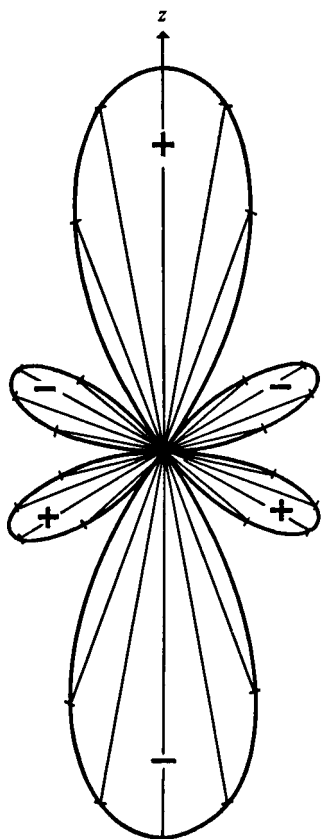
$\theta$	$f_{z^3}$	$\theta$	$f_{z^3}$
0	0.7464	95	0.0964
20	0.4962	100	0.1846
30	0.2424	116.57	0.3338
35	0.1085	120	0.3265
39.23	0	135	0.1319
45	-0.1319	140.77	0
60	-0.3265	145	-0.1085
63.43	-0.338	150	-0.2424
80	-0.1846	160	-0.4962
85	-0.0964	180	-0.7464
90	0		

El resultado de la graficación en coordenadas polares para la función  $f_{z^3}$  se encuentra en la figura 7.30.

**PROBLEMA 7.29** Grafique sobre el plano  $xz$  la siguiente función que corresponde a la parte angular de un orbital  $f_{xz^2}$ :

$$Y_{3,\cos}^1(\theta, \phi) = f_{xz^2} = \frac{\sqrt{42/\pi}}{8} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$$

En la figura 7.31 se esquematizan las gráficas tridimensionales de los siete esféricos armónicos tipo  $f$  conocidos como «conjunto cúbico» (véase el Problema 5 al final de este capítulo). El primero es, precisamente, aquel que graficamos sobre un plano en el ejemplo anterior, y los dos siguientes son equivalentes a éste, pero orientados sobre los ejes  $y$  y  $x$ . La segunda terna corresponde también a funciones equivalentes, cuyos lóbulos apuntan al medio de ocho aristas. Finalmente, la función  $f_{xyz}$  tiene ocho lóbulos dirigidos hacia los vértices del cubo.



**Figura 7.30** Graficación de la parte angular del orbital  $4f_z^3$ . Puede observarse que sus lóbulos son más estrechos que aquellos de las funciones tipo  $p$  o  $d$ .

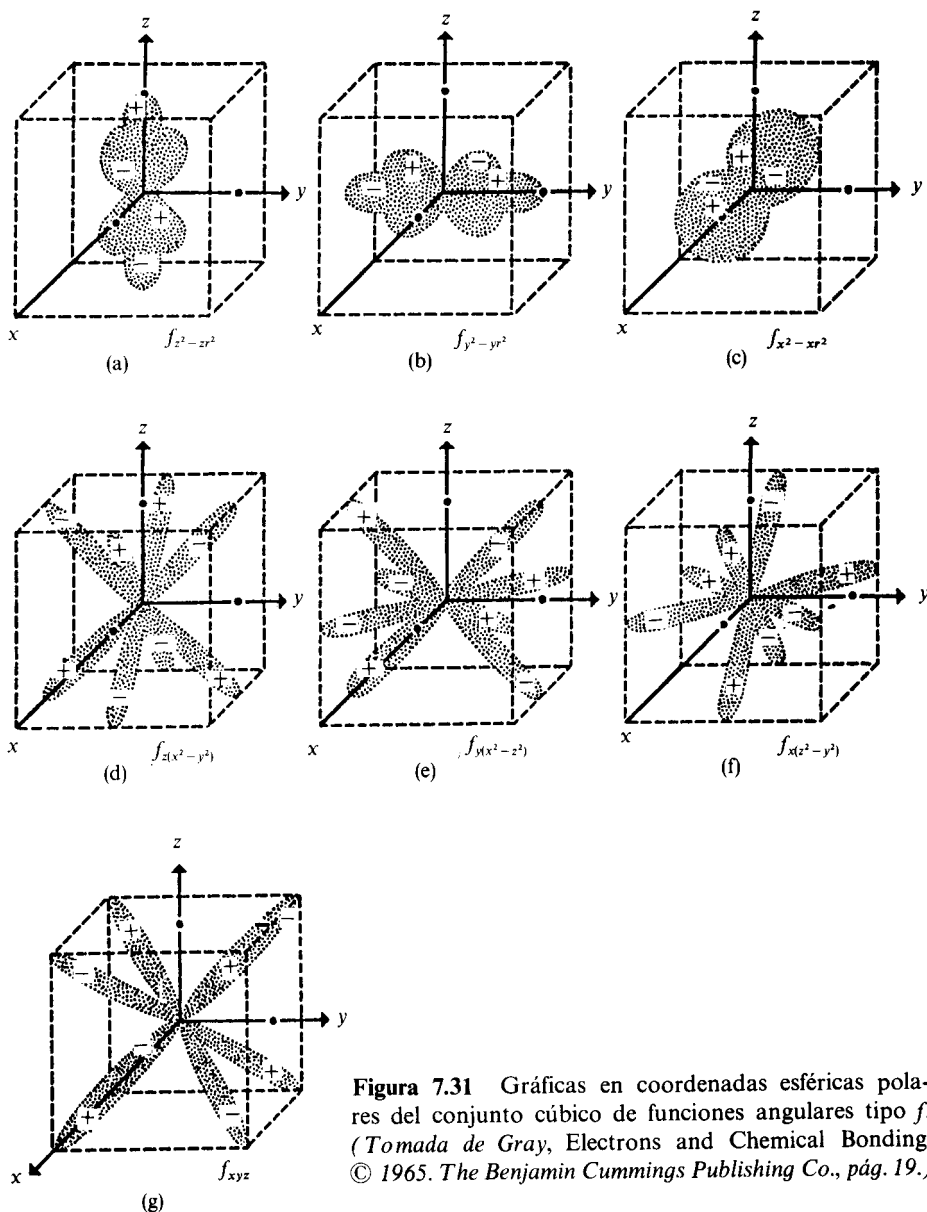
### Comparación

Conviene hacer un análisis comparativo de los diferentes tipos de funciones angulares del hidrógeno.

Respecto al número de superficies nodales, es claro que cada función presenta  $l$  de ellas. Ya que existían  $n - l - 1$  nodos radiales, *el número total de nodos para cualquier orbital  $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  resulta ser  $n - 1$* . Como la energía crece si  $n$  aumenta, podemos decir que el número de superficies nodales permite estimar la energía del orbital: *a mayor número de nodos, mayor energía*.

Con respecto a la contribución de la parte angular a la densidad de probabilidad para el electrón, debemos analizar el cuadrado de las funciones angulares. Mientras la función  $s$  aporta la misma contribución en cualquier dirección del espacio, los cuadrados de las funciones  $p$ ,  $d$  o  $f$  toman valores mayores hacia donde apuntan los lóbulos de sus gráficas. Esto hace que la función  $s$  se califique como *difusa*, pues no existe dirección preferencial para el electrón. Sin embargo, si el electrón ocupa el orbital  $2p_z$ , se tendrá una





**Figura 7.31** Gráficas en coordenadas esféricas polares del conjunto cúbico de funciones angulares tipo  $f$ . (Tomada de Gray, *Electrons and Chemical Bonding*, © 1965. The Benjamin Cummings Publishing Co., pág. 19.)

densidad de probabilidad máxima en la dirección del eje  $z$ , la que decrece al alejarse de éste. Entonces, el electrón  $2p_z$  será más *localizable* que el  $1s$ , por lo que se acostumbra decir que los orbitales  $p$  son más localizados que los  $s$ . Si recordamos, en el mismo sentido apuntaba el análisis de la parte radial de la función de onda.

En la tabla 7.9 se presentan los valores que toman los cuadrados de las funciones angulares  $s$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$  y  $f_{z^3}$ , en la cercanía del eje  $z$ .

$\theta$ (°)	$s^2$	$p_z^2$	$d_{z^2}^2$	$f_{z^3}^2$
0	0.0796	0.2387	0.3979	0.5570
5	0.0796	0.2369	0.3889	0.5320
10	0.0796	0.2315	0.3617	0.4619
15	0.0796	0.2227	0.3219	0.3602
20	0.0796	0.2108	0.2705	0.2462

**Tabla 7.9** Valores de las funciones  $s$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$  y  $f_{z^3}$  al cuadrado en la cercanía del eje  $z$ .

Como vemos, la máxima densidad de probabilidad de encontrar al electrón, al menos en lo que se refiere a la coordenada angular, se tiene siempre en la dirección de eje  $z$  para todos estos orbitales. Sin embargo, al alejarse de este eje la disminución más rápida de dicha probabilidad se tiene para los electrones  $f$ , seguida de los  $d$ , los  $p$  y finalmente los  $s$ , para los cuales la probabilidad permanece constante. Para hacer más claramente visible cómo *aquellos orbitales con el mayor valor de  $l$  presentan una mayor concentración de la probabilidad electrónica en la cercanía de la dirección  $z$* , en la tabla 7.10 se presenta la disminución porcentual del cuadrado de la función angular conforme nos alejamos del eje  $z$ .

$\theta$ (°)	$s^2$ (%)	$p_z^2$ (%)	$d_{z^2}^2$ (%)	$f_{z^3}^2$ (%)
5	0.0	0.75	2.26	4.49
10	0.0	3.02	8.85	17.07
15	0.0	6.70	19.10	35.33
20	0.0	11.69	32.02	55.8

**Tabla 7.10** Contribución angular a la disminución porcentual de la densidad de probabilidad electrónica (se toma como referencia 0% para los valores sobre el eje  $z$ ).

De los datos de la primera fila de la tabla 7.9 podemos obtener los siguientes cocientes:  $f_{z^3}^2/s^2 = 7.0$ ,  $d_{z^2}^2/s^2 = 5.0$  y  $p_z^2/s^2 = 3.0$ . Así, es siete veces más densamente probable encontrar en el eje  $z$  a un electrón  $f$  que a un  $s$ , lo que habla cuantitativamente de cómo *crece la «localizabilidad» conforme  $l$  crece*.

#### 7.4 DIAGRAMAS DE CONTORNO DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD ELECTRONICA

En las dos secciones anteriores se han analizado separadamente las partes radial y angular de algunos orbitales hidrogenoides. Para llegar a conclusio-

nes acerca de la mayor o menor densidad de probabilidad de encontrar al electrón en algún punto del espacio, tendremos que combinar la información que nos proporcionan tanto el cuadrado de la función radial, como el de la función angular. Como veremos en esta sección, el análisis por separado puede mejorarse mediante diagramas de contorno o curvas de nivel de densidad electrónica, donde se encuentran presentes ambos factores, radial y angular.

El concepto de curvas de nivel es de gran interés siempre que se quiera analizar el comportamiento de una función multivariable. Para dar un ejemplo simple, considérese la función  $h(x, y)$  que representa la altura de una montaña medida desde el nivel del mar. Para cada punto en el plano  $xy$  existe un valor de la función, de tal forma que serían necesarios tres ejes coordenados para llevar a cabo la graficación. A pesar de ello, podemos trazar lo que se conoce como curvas de nivel de la función  $h(x, y)$ , para lo cual es suficiente un plano (dos dimensiones).

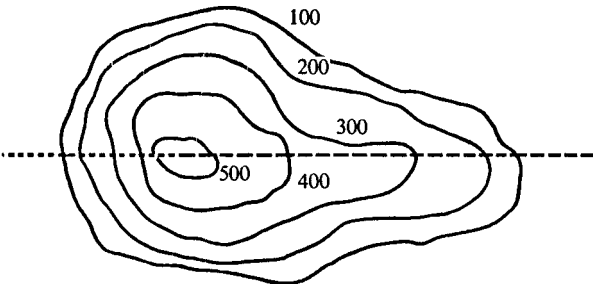
Pensemos, por ejemplo, en todos los puntos  $(x, y)$  que se encuentran a una altura,  $h$ , de 100 metros sobre el nivel del mar, o sea, los puntos que satisfacen la relación

$$h(x, y) = 100$$

Uniendo con una línea continua todos estos puntos, habremos trazado la curva de nivel 100. Repitamos el proceso, pero ahora los puntos que se encuentran a 200 metros sobre el nivel del mar, y continuemos el procedimiento para 300, 400, etc. El resultado de graficar conjuntamente todas estas curvas de nivel podría ser el de la figura 7.32.

Diagramas como éste nos proporcionan casi tanta información como la que nos daría la gráfica completa en tres dimensiones (como usualmente veríamos a la montaña). Vemos, por ejemplo, que el punto más alto de la montaña se encuentra desplazado hacia la izquierda; que sería más fácil alcanzar la cima si subiéramos por el lado derecho (línea discontinua), ya que la pendiente es menor que por el lado izquierdo (línea de puntos).

**Concluyendo: un diagrama de curvas de nivel es sumamente útil para visualizar, sobre un plano determinado, funciones de más de una variable.**



**Figura 7.32** Curvas de nivel para la altura  $h$  de los puntos de una montaña.

### 7.4.1 Curvas de nivel de densidad de probabilidad

En el caso que nos interesa, deseamos obtener el diagrama de curvas de nivel para el cuadrado de las funciones de onda del hidrógeno. Estas dependen de tres variables ( $r, \theta, \phi$ ), o bien ( $x, y, z$ ), pero podemos escoger un plano determinado del espacio, y sobre él trazar curvas de nivel que nos darán una idea, más o menos clara, de la función en su conjunto.

A lo largo de toda esta sección presentaremos resultados en unidades atómicas; así que la unidad de distancia será  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ .

**Ejemplo 7.21** Trace curvas de nivel para el cuadrado de la función 1s del hidrógeno sobre cualquier plano que contenga el origen. Específicamente aquellas con los valores:

$$\rho_{1s} = 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001 \text{ (u.a.)}^{-3}$$

*Solución* El cuadrado de la función 1s está en la ecuación (7-43). Haciendo  $Z = 1$  y  $a'_0 \simeq 1 \text{ u.a.}^8$ , la densidad de probabilidad 1s, en unidades atómicas, resulta ser

$$\rho_{1s} = \frac{1}{\pi} e^{-2r} \tag{7-90}$$

Despejando de esta ecuación el valor del radio, tenemos

$$r = -\frac{1}{2} \ln(\pi\rho_{1s}) \tag{7-91}$$

Sustituyendo en (7-91) el primer valor de la densidad, obtenemos  $r = 0.58 \text{ u.a.}$  Así, todos los puntos a 0.58 radios de Bohr del núcleo presentan una densidad de probabilidad de 0.1. La curva de nivel corresponde a un círculo con ese radio.

Dando los otros valores de la densidad, obtenemos:

$\rho_{1s}$	$r \text{ (u.a.)}$
0.1	0.58
0.01	1.73
0.001	2.88
0.0001	4.03
0.00001	5.18

En la figura 7.33 presentamos los cinco círculos que corresponden a cada curva de nivel. Puede observarse la rapidez con la que decae la densidad de probabilidad 1s al alejarse del núcleo en cualquier dirección.

**PROBLEMA 7.30** La función de onda 2s, expresada en unidades atómicas, es:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} (2 - r)e^{-r/2}$$

Trace las curvas de nivel para las cuales  $\psi_{2s}^2 = 0.01, 0.001, 0.0005$  y  $0.0001 \text{ (u.a.)}^{-3}$ .

(Nota: En este caso el valor de  $r$  no puede despejarse; así que el resultado debe obtenerse mediante tanteos o métodos de aproximación numérica.)

<sup>8</sup> En realidad,  $a'_0 = a_0 \frac{m_e}{\mu} = 1.000544 \text{ u.a.}$

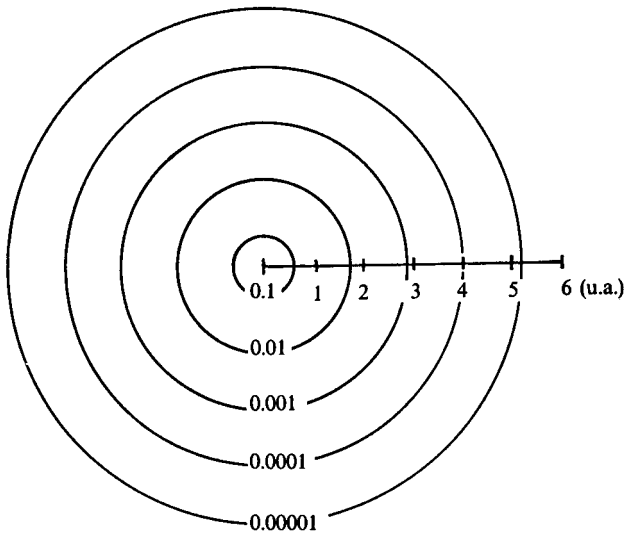


Figura 7.33 Curvas de nivel de densidad electrónica 1s, en unidades atómicas.

Respuesta

$\psi_{2s}^2$	$r$ (u.a.)
0.01	0.63
0.001	1.37
0.0005	1.52, 3.01 y 5.49
0.0001	1.76, 2.32 y 8.27

Para funciones s, que dependen sólo de r, las curvas de nivel dan menos información que gráficas como la de la figura 7.9. Sin embargo, para orbitales p, d, etc., el resultado representa una excelente manera de visualizar el comportamiento de la densidad de probabilidad total.

**Ejemplo 7.22** Para la función de onda  $2p_z$ , trace las curvas de nivel correspondientes a los siguientes valores de la densidad de probabilidad:

$$\rho_{2p_z} = 0.005, 0.004, 0.002 \text{ y } 0.001 \text{ (u.a.)}^{-3}$$

**Solución** Tomando la función radial de la tabla 7.1 y la angular de la 7.8, la función de onda  $2p_z$  es

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4} \left( \frac{Z^5}{2\pi a_0^5} \right)^{1/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$$

Haciendo  $Z = 1$  y  $a_0 \simeq 1$  u.a., la densidad de probabilidad  $2p_z$ , expresada en unidades atómicas, resulta ser

$$\rho_{2p_z} = \psi_{2p_z}^2 = \frac{1}{32\pi} r^2 e^{-r} \cos^2 \theta \tag{7-92}$$

Ya que la densidad (7-92) es independiente de  $\phi$ , el resultado obtenido será válido para cualquier plano que contenga al eje  $z$ .

De (7-92) no puede despejarse la variable  $r$ , aunque sí el ángulo  $\theta$ :

$$\theta = \text{ang cos} \left( \frac{32\pi\rho_{2p_z}}{r^2 e^{-r}} \right)^{1/2} \tag{7-93}$$

Dado un valor de la densidad, digamos  $\rho_{2p_z} = 0.002$ , podemos dar valores a  $r$  en (7-93) para encontrar los ángulos  $\theta$  correspondientes. El conjunto de valores  $(r, \theta)$  obtenido de esta forma constituirá la curva de nivel para  $\rho_{2p_z} = 0.002$  (u.a.)<sup>-3</sup>.

Debemos tener cuidado con la función «ang cos» de (7-93), pues su argumento no debe sobrepasar los límites 1 y -1. Los valores de  $r$  para los que se rebase este intervalo deben descartarse. Además, la raíz cuadrada en el argumento puede ser positiva o negativa. En el primer caso, el ángulo resultará entre 0 y 90°, y entre 90 y 180°, en el segundo.

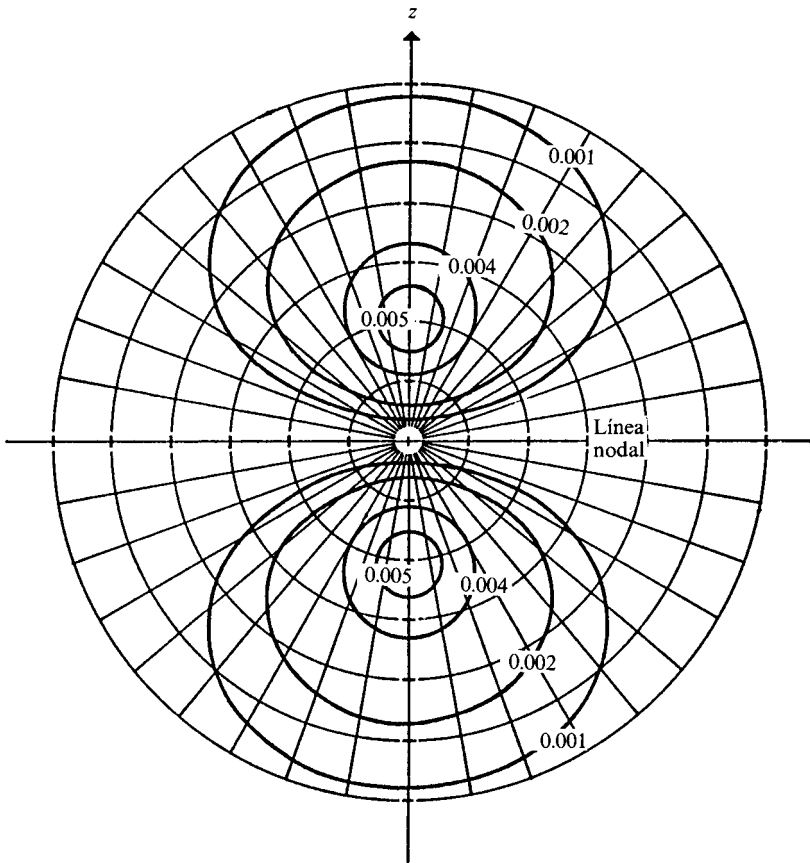
Tomando estas precauciones y sustituyendo 0.002 para la densidad, se obtiene el siguiente conjunto de pares  $(r, \theta)$ , tomando el signo más de la raíz cuadrada:

$r$	$\theta$	$r$	$\theta$
0.61	4.3°	3.0	48.0°
0.7	24.6°	4.0	34.1°
0.85	36.2°	4.5	19.0°
1.2	47.1°	4.6	13.5°
1.5	50.7°	4.69	4.1°
2.0	52.5°		

Al unir con un trazo suave todos estos puntos obtenemos una curva cerrada, como se muestra en la figura 7.34. Una curva idéntica aparece al tomar el signo menos de la raíz cuadrada, pero en la parte negativa del eje  $z$ . En la figura se presentan, además, las otras tres curvas de nivel del enunciado.

En la figura 7.34 se presentan algunos contornos de densidad de probabilidad constante para el orbital  $2p_z$ . En este tipo de diagrama puede analizarse conjuntamente cómo contribuyen tanto la parte radial como angular del orbital. Ya era claro, en la figura 7.12, que la parte radial presentaba un máximo en 2.0 u.a. y, en la figura 7.27, que la parte angular se maximizaba en la dirección del eje  $z$ . Así, el producto de los cuadrados de las partes radial y angular debe maximizarse para  $r = 2.0$  u.a. y  $\theta = 0$  y  $180^\circ$ , lo que puede notarse en la figura 7.34, pues el contorno con mayor densidad rodea a estos puntos.

También pueden construirse curvas de nivel para representar a las funciones de onda y no a sus cuadrados, como lo hemos venido haciendo. Sin embargo, no queda claro en qué regiones la función es positiva o negativa. En la figura 7.35 presentamos un diagrama de contorno para la función  $2p_z$  y debajo de ella los valores que toma sobre el eje  $z$ . Cuando  $\theta = 0^\circ$  (parte positiva del eje), el coseno es positivo, pero si  $\theta = 180^\circ$ , el coseno hace cambiar de signo a la función.



**Figura 7.34** Cuatro contornos de densidad de probabilidad constante para el orbital  $2p_z$ .

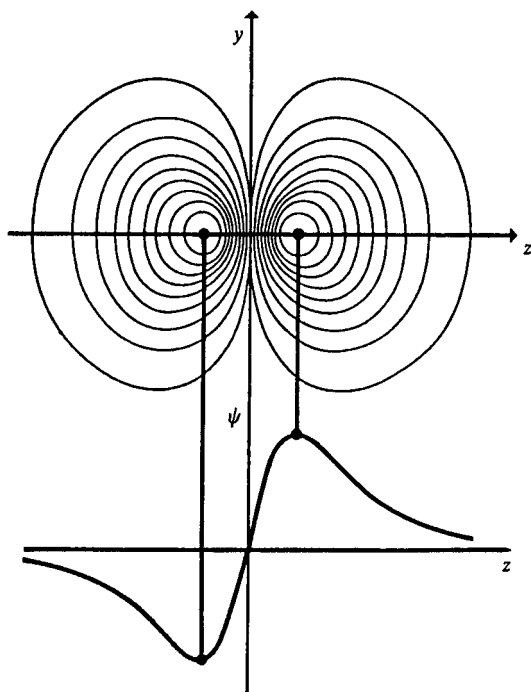
**PROBLEMA 7.31** Obtenga cuatro contornos de densidad de probabilidad para el orbital  $3p_z$  y analice cuál es el efecto del nodo radial:

$$\rho_{3p_z} = \left(\frac{2}{6561\pi}\right) r^2(6-r)^2 e^{-2r/3} \cos \theta \quad \text{en (u.a.)}^{-3}$$

**PROBLEMA 7.32** Con ayuda de una calculadora programable o un computador, grafique los contornos que se piden del cuadrado de la función  $3d_{xy}$  sobre el plano  $xy$ :

$$\rho_{3d_{xy}} = \frac{r^4 e^{-2r/3}}{13/22\pi} \sin^4 \theta \sin^2 2\phi$$

para  $\rho_{3d_{xy}} = 3 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-4}$  (u.a.)<sup>-3</sup>.



**Figura 7.35** Diagrama de contornos de la magnitud de la función  $2p_z$ . Debajo de éste se ha graficado la función sobre el eje  $z$ . Los puntos sólidos corresponden a los valores máximo y mínimo de la función.

### 7.4.2 Contornos de probabilidad acumulativa

En la sección 7.2.4 obtuvimos las funciones de probabilidad real acumulativa para los orbitales hidrogenoides. En la tabla 7.4 se encuentran las funciones resultantes. Con ellas podemos obtener las esferas que encierran 10 %, 20 %, ..., 90 % de probabilidad electrónica.

Por ejemplo, para el orbital  $1s$  pueden alcanzarse los resultados de la tabla 7.11.

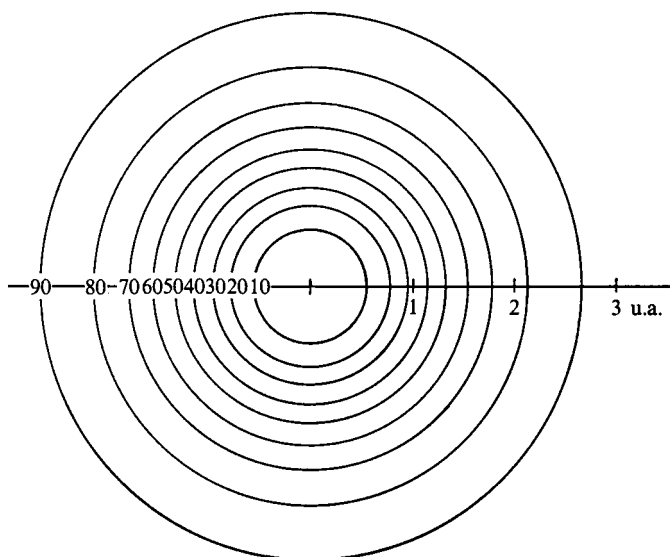
$100 \times p_{1s}(R)$	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
$R$ (u.a.)	0.551	0.767	0.956	1.142	1.337	1.552	1.807	2.139	2.660
$100 \times \rho_{1s}(R)(\text{u.a.})^{-3}$	10.6	6.86	4.70	3.24	2.20	1.43	0.86	0.44	0.16

**Tabla 7.11** Valores de  $R$  para los que una esfera encierra del 10 al 90 % de la probabilidad para el electrón  $1s$  y valor de la densidad de probabilidad que les corresponde.

Mucho más ilustrativa que la gráfica de curvas de nivel de la figura 7.33 resulta aquella de los valores de  $R$  de la tabla 7.11 (véase Fig. 7.36).

Muchas veces, una curva de nivel para un valor dado de la densidad de pro-





**Figura 7.36** Contornos que encierran del 10 al 90 % de la probabilidad electrónica en el orbital 1s.

babilidad electrónica no da mucha información. Por ejemplo, en la figura 7.33, la curva más interna es aquella de los puntos que tienen un valor de  $\rho_{1s} = 0.1$ . Cuando consultamos la tabla 7.11 nos percatamos que dentro de esta esfera se encierra una probabilidad menor al 10 %, lo cual indica que el alcance o tamaño del orbital es mucho mayor, aunque la función de onda sea grande sobre esa esfera.

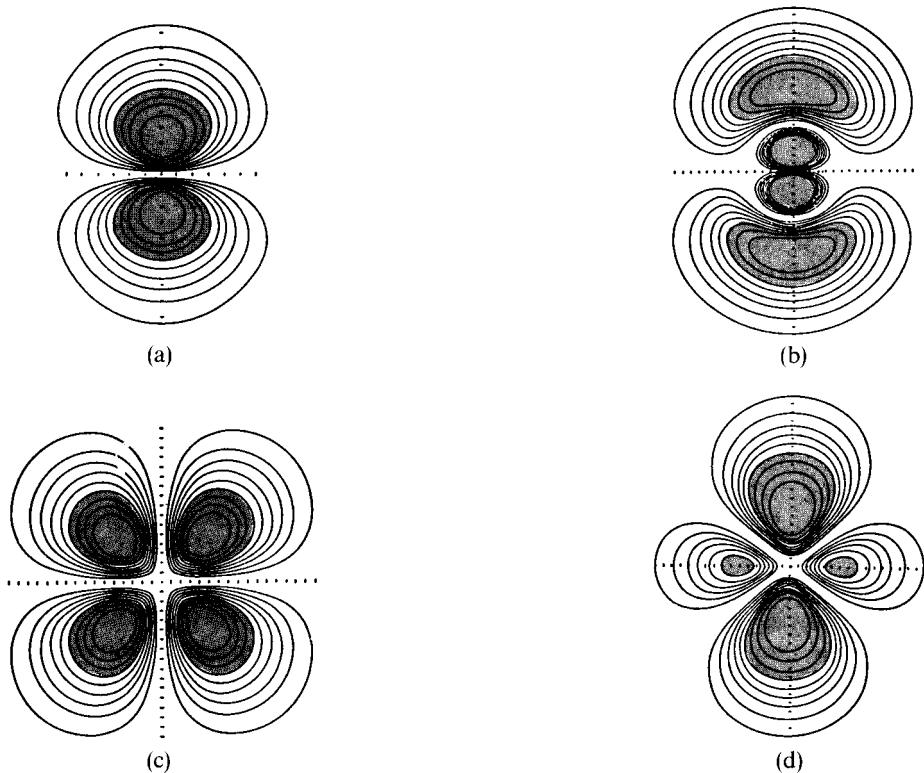
Este ejemplo nos proporciona una idea de cómo seleccionar valores de la densidad electrónica para trazar curvas de nivel que tengan un significado físico preciso. Resumiendo, nos interesa conocer qué contornos de densidad encierran 10, 20, ..., 90 % de la probabilidad electrónica, a los que llamaremos *contornos de probabilidad acumulativa*.

El problema de encontrar los contornos de probabilidad acumulativa para el electrón 1s resulta relativamente simple, como se ha visto. Sin embargo, para cualquier otro orbital es necesaria una buena ayuda computacional. Para dar una idea de lo complejo del problema, centraremos nuestra atención en la figura 7.34, donde se presentan algunos contornos de densidad para el orbital  $2p_z$ . Para empezar, cabe preguntarnos cuánta probabilidad encierra el primer contorno con  $\rho_{2p_z} = 0.005$ . Para ello debemos obtener la integral

$$P_{(0.005)} = \int_V \rho_{2p_z} dV$$

donde  $V$  representa el volumen (casi esférico) que encierra este contorno por

encima y debajo de la línea nodal. Este resulta ya un problema serio, pues la superficie del contorno involucra una función complicada de  $r$  y  $\theta$ . Imaginemos que, de alguna forma, logramos sobrepasar este obstáculo y obtenemos, digamos, que  $P(0.005) = 0.075$ . Resulta que este contorno encierra un 7.5 % de probabilidad, pero nuestro interés es encontrar aquél que engloba el 10 %. Debemos, entonces, dar un valor menor a la densidad, por ejemplo,  $\rho_{2p_z} = 0.0045$ , para aumentar el volumen encerrado por el contorno, con la esperanza de acercarnos al 10 %. Así, habremos de repetir varias veces la integración hasta que, por tanteos, el resultado sea 0.1. Con ello sólo habremos resuelto un noveno del problema, pues resta obtener los contornos que engloban 20, 30, ..., 90 % de probabilidad electrónica. Afortunadamente, hay quien ha resuelto el problema por nosotros. En la figura 7.37 mostramos algunos contornos de probabilidad acumulativa obtenidos mediante un computador.



**Figura 7.37** Diagramas de contorno de probabilidad acumulativa. (a) Orbital  $2p_z$ , (b) orbital  $3p_z$ , (c) orbital  $d_{xy}$ , (d) orbital  $3d_{z^2}$ . Los contornos engloban 10, 20, ..., 90 % de probabilidad. La distancia entre cada par de marcas en los ejes corresponde a una unidad atómica. Se ha sombreado el interior del contorno que engloba el 40 % de la probabilidad electrónica. (*Reproducido, con permiso, de Percentage Contour Maps of Electron Densities in Atoms, de Gerhold, McMurchie y Tye. Véase la bibliografía.*)

Gerhold, McMurchie y Tye, autores de los contornos de la figura 7.37, proporcionan, además, la tabla 7.12.

	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
2s	0.722	0.682	0.608	0.513	0.413	0.317	0.223	0.134	0.058
2p	3.52	2.43	1.84	1.38	0.976	0.669	0.429	0.237	0.091
3s	0.0594	0.0530	0.0499	0.0450	0.0389	0.0318	0.0237	0.0154	0.0072
3p	0.2051	0.1454	0.1149	0.0907	0.0708	0.0532	0.0367	0.0221	0.0097
3d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	0.437	0.315	0.209	0.155	0.117	0.082	0.055	0.032	0.014
3d <sub>xz</sub>	0.401	0.315	0.248	0.191	0.141	0.100	0.064	0.037	0.015

**Tabla 7.12** Valores de la densidad (multiplicados por 1000) cuyos contornos encierran del 10 al 90 % de probabilidad electrónica.

En el siguiente ejemplo obtenemos uno de los datos de esta tabla, para que el lector se dé plena cuenta de la dificultad que ello involucra, inclusive en el caso del orbital 2s.

**Ejemplo 7.23** Trace el contorno de densidad electrónica 2s que encierra el 50 % de la probabilidad electrónica.

(Nota: No se obtenga el valor de la densidad de la tabla 7.12.)

**Solución** La densidad electrónica 2s, dada en unidades atómicas, depende sólo de la coordenada radial:

$$\rho_{2s} = \frac{1}{32\pi} (2 - r)^2 e^{-r} \quad (7-94)$$

Para iniciar el tanteo conviene tomar un valor inicial estimado de  $\rho_{2s}$ , cuyo contorno encierre aproximadamente un 50 % de la probabilidad. Ya que en el problema 7.30 se calculó el contorno para  $\rho_{2s} = 0.0005$ , aprovecharemos este resultado para analizar si éste es un buen punto de partida.

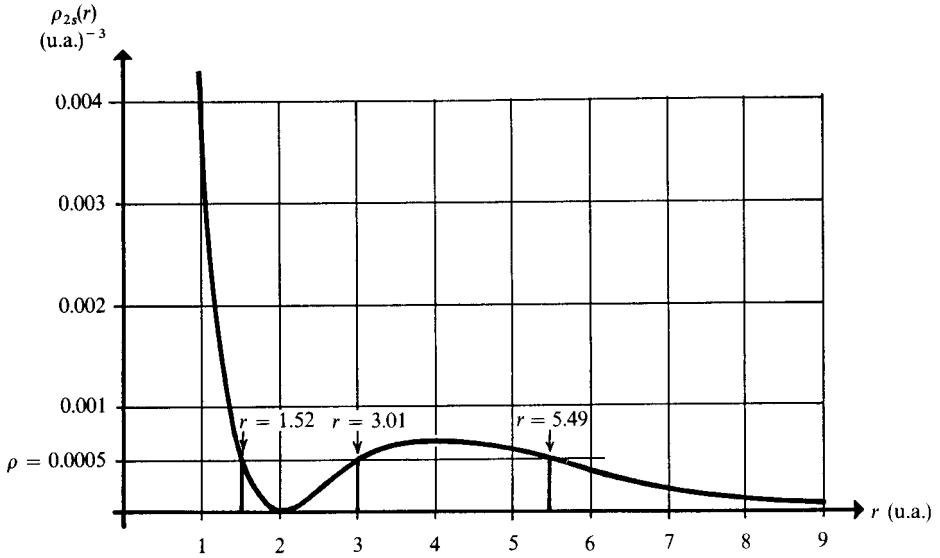
En la figura 7.38 pueden observarse los tres valores de  $r$  que cumplen con satisfacer  $\rho_{2s} = 0.0005$ . La densidad de probabilidad es mayor que 0.0005 en dos intervalos radiales:

$$0 < r < 1.52 \quad \text{y} \quad 3.01 < r < 5.49 \quad (7-95)$$

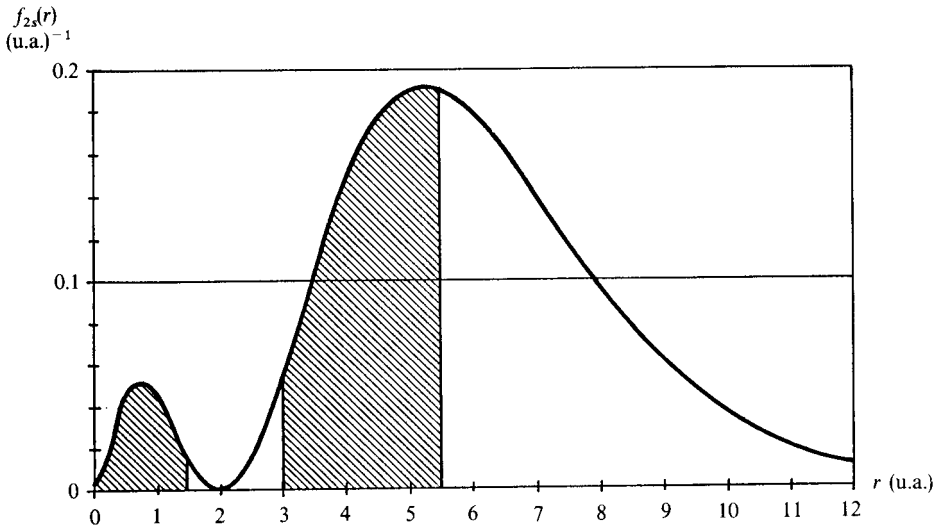
Para estimar la probabilidad encerrada por la esfera de radio 1.52 u.a. y el volumen comprendido entre las esferas de radios 3.01 y 5.49 u.a., presentamos en la figura 7.39 la función de distribución radial  $f_{2s}(r)$ . Recordemos que el área bajo esta función representa la probabilidad radial acumulativa. El área sombreada corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón 2s en el interior del contorno con  $\rho_{2s} = 0.0005$ , definido por los intervalos (7-95).

Queda claro, de la figura 7.39, que el contorno con  $\rho_{2s} = 0.0005$  es un buen punto de partida. Procedemos a calcular exactamente el área bajo la función de distribución radial en los intervalos (7-95). Para ello haremos uso de la probabilidad radial acumulativa, que para un  $R$  dado corresponde al área de  $f_{2s}$  entre 0 y  $R$ , la que transcribimos de la tabla 7.4:

$$p_{2s}(R) = 1 - e^{-R} (1 + R + R^2/2 + R^4/8) \quad (7-96)$$



**Figura 7.38** Densidad de probabilidad para el orbital 2s en función de la distancia al núcleo. Se muestran los tres valores de  $r$  para los que la densidad vale 0.0005 por radio de Bohr cúbico.



**Figura 7.39** Función de distribución radial 2s. Puede observarse que el área sombreada corresponde casi a la mitad del área bajo la curva.

La probabilidad encerrada por el contorno con  $\rho_{2s} = 0.0005$  será entonces igual a

$$P(0.0005) = p_{2s}(1.52) + (p_{2s}(5.49) - p_{2s}(3.01))$$

Mediante (7-96) obtenemos que

$$P(0.0005) = 0.0503 + (0.4422 - 0.0733) = 0.4192$$

La probabilidad que encierra el contorno con  $\rho_{2s} = 0.0005$  ha resultado ser de 41.92 % y no de 50 %. Es necesario ampliar el contorno, lo cual se logra disminuyendo la densidad de probabilidad.

Si escogemos  $\rho_{2s} = 0.00045$  (un valor ligeramente inferior al anterior, véase Fig. 7.38), con la ayuda de (7-94) obtenemos la nueva terceta de radios ( $r = 1.54, 2.91$  y  $5.73$ ) que satisfacen este valor de la densidad. Similarmente al caso anterior, encontramos:

$$\begin{aligned} P(0.00045) &= p_{2s}(1.54) + (p_{2s}(5.73) - p_{2s}(2.91)) = \\ &= 0.0505 + (0.4873 - 0.0680) = 0.4698 \end{aligned}$$

Vemos que aún debemos ampliar un poco más el contorno, pues para  $\rho_{2s} = 0.00045$  se engloba el 47 % de la probabilidad.

Tomando  $\rho_{2s} = 0.00042$ , obtenemos los radios  $r = 1.553, 2.857$  y  $5.873$ , con los que tenemos

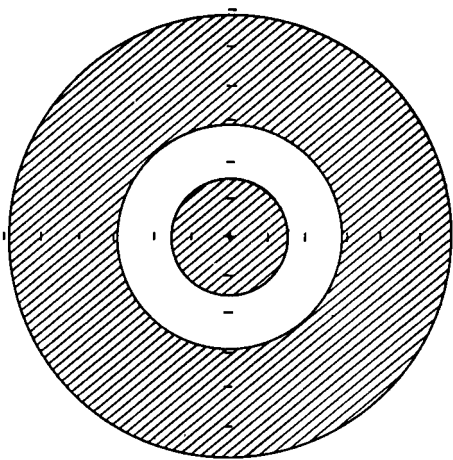
$$\begin{aligned} P(0.00042) &= p_{2s}(1.553) + (p_{2s}(5.873) - p_{2s}(2.857)) = \\ &= 0.0507 + (0.5136 - 0.0656) = 0.4987 \end{aligned}$$

la que resulta una magnífica aproximación al 50 % buscado. Por tanto, el volumen encerrado por los intervalos

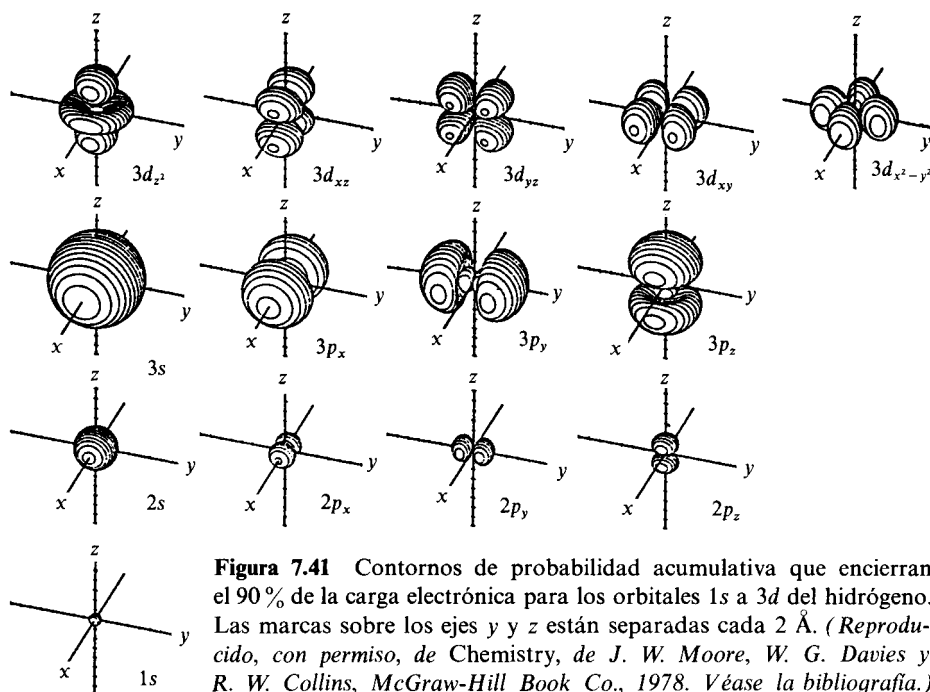
$$0 < r < 1.553 \quad \text{y} \quad 2.857 < r < 5.873$$

engloba el 50 % de la probabilidad electrónica para el orbital  $2s$  (véase Fig. 7.40).

Finalmente, presentamos en la figura 7.41 los contornos de probabilidad acumulativa de 90 % generados en computador por Davies y Moore. Todos



**Figura 7.40** El contorno cuya densidad de probabilidad es 0.00042 engloba el 50 % de la probabilidad electrónica  $2s$ . El contorno consta de tres superficies esféricas, mostrándose en esta figura el resultado sobre un plano. En la zona que no está rayada, la densidad de probabilidad es menor a 0.00042, por lo que ese volumen se excluye en el cálculo de la probabilidad. El resultado obtenido es comparable al de 0.000413 calculado por Gerhold y otros autores (véase Tabla 7.12).



**Figura 7.41** Contornos de probabilidad acumulativa que encierran el 90% de la carga electrónica para los orbitales 1s a 3d del hidrógeno. Las marcas sobre los ejes y y z están separadas cada 2 Å. (*Reproducido, con permiso, de Chemistry, de J. W. Moore, W. G. Davies y R. W. Collins, McGraw-Hill Book Co., 1978. Véase la bibliografía.*)

ellos están trazados bajo la misma escala, así que puede observarse nítidamente la diferencia de tamaño o alcance de los diferentes orbitales. Para un mismo valor de  $n$  puede observarse que los contornos encierran menor volumen cuanto mayor es el número cuántico  $l$ . Así, es sumamente claro que los orbitales 3d son más localizados que los 3p y éstos, a su vez, que los 3s.

Diagramas como éstos presentan, de una manera más fiel que ningún otro, la distribución electrónica en los diferentes orbitales del hidrógeno.

## 7.5 EL MOMENTO ANGULAR EN MECANICA CUANTICA

La cuantización del momento angular del electrón era un hecho bien conocido desde 1913, cuando Niels Bohr presentó su modelo. Con la cuantización del espacio, introducida por Sommerfeld, el momento angular podía adquirir varias orientaciones, las cuales también resultaban cuantizadas. Mencionamos, en la sección 3.4.2, que la magnitud del momento angular dependía del número cuántico  $k$  de Sommerfeld, y su componente en  $z$ , del número  $m$  [véanse Ecs. (3-88) y (3-98)]. Posteriormente, en el capítulo 5 (Sec. 5.1), comentamos cómo estas relaciones no podían explicar la presencia de multipletes en los espectros atómicos, ni su desconcertante desdoblamiento en presencia de un campo

magnético externo. Tratando de ajustarse a estos resultados experimentales, Landé propuso ecuaciones empíricas como la (5-1) para el momento angular en el hidrógeno y los metales alcalinos, y Sommerfeld modificó sus resultados teóricos introduciendo un nuevo número cuántico azimutal,  $l$ , y nuevas ecuaciones para los momentos angulares, como las (5-2) y (5-3). Aun así, analizábamos en ese capítulo, sólo podían predecirse los desdoblamientos normales de Zeeman, y no los anormales.

En esta sección retomaremos este tema para mostrar cómo la mecánica cuántica dio solución definitiva a todos estos problemas. Para empezar, los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$  aparecen en forma natural en la solución para el átomo de hidrógeno. En la primera parte obtenemos cuál es la relación entre los números cuánticos y el momento angular del electrón. En la segunda, ya que el espín no aparece al resolver la ecuación de Schroedinger, mostramos cuál es el procedimiento usual para incluirlo e introducimos al lector en el tema de los términos atómicos. La presencia de dos momentos angulares en el átomo da lugar a la interacción espín-orbital, tema de la tercera sección, y provee de una explicación inequívoca del efecto normal de Zeeman en espectroscopia, lo que se discute en la cuarta sección. Finalmente, presentamos cómo puede irse refinando el modelo del átomo de hidrógeno de tal manera que se reproduzcan resultados experimentales con una extraordinaria exactitud.

### 7.5.1 El momento angular orbital

*Para analizar cualquier cantidad mecánico-cuántica debemos, antes que nada, construir su operador asociado.* El momento angular, en mecánica clásica, viene dado por

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = (L_x, L_y, L_z) \quad (7-97)$$

donde  $\vec{p}$  es el vector de la cantidad de movimiento de la partícula

$$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z) \quad (7-98)$$

y  $\vec{r}$  es el vector que especifica su posición respecto a cierto origen de coordenadas, esto es,

$$\vec{r} = (x, y, z) \quad (7-99)$$

Realizando, con (7-98) y (7-99), el producto cruz de vectores presente en (7-97), encontramos que las componentes del vector momento angular clásico son:

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (7-100)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad (7-101)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (7-102)$$

Los operadores asociados a  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  pueden obtenerse de estas ecuaciones, reemplazando las coordenadas y cantidades de movimiento por sus operadores

mecánico-cuánticos. Recordando que los operadores de la posición son multiplicativos y que aquellos para  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  vienen dados por (6-40), obtenemos

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (7-103)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (7-104)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (7-105)$$

Asimismo, ya que el cuadrado de la magnitud del momento angular clásico se define como

$$|L|^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (7-106)$$

su operador asociado será:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (7-107)$$

Para el átomo de hidrógeno, cuando el origen de coordenadas se escoge en el núcleo, resulta que las funciones de onda, o apropiadas combinaciones lineales de ellas, son funciones propias de los operadores de momento angular (7-103) a (7-107).

**Ejemplo 7.24** Muestre que cualquier función que sólo dependa de la coordenada radial,  $r$ , es propia de los operadores de momento angular con valor propio igual a cero.

*Solución* Sea  $f(r)$  una función dependiente de la distancia al origen. Para aplicar cualquier derivada parcial sobre  $f(r)$  debemos usar la regla de la cadena. Por ejemplo,

$$\frac{\partial}{\partial z} f(r) = \frac{df(r)}{dr} \frac{\partial r}{\partial z} \quad (7-108)$$

pero, ya que  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , una derivación parcial implícita lleva a que

$$2r \frac{\partial r}{\partial z} = 2z$$

y, por tanto,

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r}$$

Sustituyendo este resultado en (7-108), tenemos

$$\frac{\partial f(r)}{\partial z} = \frac{z}{r} \frac{df(r)}{dr} \quad (7-109)$$



Similarmente, para las otras derivadas parciales se cumple que

$$\frac{\partial f(r)}{\partial y} = \frac{y}{r} \frac{df(r)}{dr} \quad (7-110)$$

$$\frac{\partial f(r)}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{df(r)}{dr} \quad (7-111)$$

Así, al aplicar  $\hat{L}_x$  sobre  $f(r)$ :

$$\hat{L}_x[f(r)] = -i\hbar \left[ y \frac{\partial f(r)}{\partial z} - z \frac{\partial f(r)}{\partial y} \right]$$

y hacer uso de (7-109) y (7-110), se obtiene:

$$\hat{L}_x[f(r)] = -i\hbar \left[ \frac{yz}{r} \frac{df(r)}{dr} - \frac{zy}{r} \frac{df}{dr} \right] = 0$$

Puede verificarse fácilmente que el mismo resultado se alcanza aplicando  $\hat{L}_y$  o  $\hat{L}_z$  y, por ende,  $\hat{L}^2$  de (7-107), como quería demostrarse.

El resultado del ejemplo anterior muestra que las funciones  $1s, 2s, 3s, \dots$  son propias de la magnitud del momento angular y de cualquiera de sus componentes, siendo cero sus valores propios. Por tanto, *un electrón tipo s tiene momento angular nulo*. Ello ocurre clásicamente sólo cuando ya sea  $\vec{r}$  o  $\vec{p}$  tienen todas sus componentes cero, o bien cuando ambos vectores son colineales. Las únicas posibilidades clásicas son que el electrón del átomo esté inmóvil o que oscile en una línea que pasa por el núcleo. Ambas posibilidades están en desacuerdo con los resultados de la mecánica cuántica. El electrón no puede estar fijo en el espacio, pues entonces estaría perfectamente determinada su posición y su velocidad, lo que viola la relación de Heisenberg (6-67). Si oscilara en una dirección fija, entonces la probabilidad de hallarlo en esa dirección valdría uno, y cero cualquier otra. Sin embargo, si la densidad de probabilidad de un orbital  $s$  es independiente de los ángulos, existe la misma probabilidad de hallarlo en cualquier dirección.

**Vemos, por tanto, que no existe un movimiento clásico que pueda ser análogo al de un electrón  $s$ . Este no posee momento angular y, asombrosamente, tiene la misma probabilidad de estar en cualquier dirección espacial. Ninguna partícula clásica puede mostrar este comportamiento.**

Este hecho es una consecuencia de las relaciones de incertidumbre. Como las funciones de onda tipo  $s$  son propias de cualquier componente del momento angular, éste está perfectamente determinado. En la ecuación (6-65) se presentó que si la función de onda es propia de un operador,  $\hat{A}$ , entonces la varianza del operador es cero. Siempre que no se intente medir la propiedad, el resultado será, invariablemente, algún valor propio,  $a$ . Así, un átomo de hidrógeno cuyo electrón ocupe un estado cuántico tipo  $s$  mostrará, en

cualquier determinación, un momento angular de cero. Ahora bien, de acuerdo con la relación de incertidumbre (6-68),

$$(\Delta L_x)(\Delta \alpha) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Así que si el momento angular electrónico respecto a un eje está perfectamente determinado ( $\Delta L_x = 0$ ), la desviación estándar del ángulo debe ser infinita. No existe precisión alguna para la coordenada angular del electrón, como ocurre con las funciones  $s$ .

Para las funciones de onda tipo  $p$ ,  $d$ , etc., este asunto cambia. Ya encontramos que la densidad de probabilidad para estas funciones muestra direcciones del espacio preferentes. Es más probable encontrar a un electrón  $2p_z$  en la cercanía del eje  $z$  que alrededor del eje  $x$ . De qué que  $\Delta \alpha$  no puede ser infinita, y entonces  $\Delta L_x$  no debe valer cero. Procedamos al análisis con un ejemplo.

**Ejemplo 7.25** Demuestre que la función de onda  $np_z$  del hidrógeno es propia de los operadores  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ , pero no lo es de  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$ .

*Solución* La función  $\psi_{np_z}$  puede escribirse como un factor de normalización por su parte radial y angular, es decir,

$$\psi_{np_z} = AR_{n,1}(r) \cos \theta$$

Usaremos, para resolver este ejemplo, coordenadas cartesianas; así que, empleando (7-2), obtenemos

$$\psi_{np_z} = AR_{n,1}(r) \frac{z}{r}$$

Agruparemos toda la dependencia radial dentro de una función,  $g(r)$ , para escribir

$$\psi_{np_z} = g(r)z \tag{7-112}$$

donde

$$g(r) = AR_{n,1}(r)/r$$

Similarmente, puede obtenerse que

$$\psi_{np_x} = g(r)x \tag{7-113}$$

$$\psi_{np_y} = g(r)y \tag{7-114}$$

Para obtener las derivadas parciales de estas funciones, usamos la regla para un producto. Por ejemplo,

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial z} = g(r) \frac{\partial z}{\partial z} + z \frac{\partial g(r)}{\partial z} = g(r) + z \frac{\partial g(r)}{\partial z}$$

Y, posteriormente, aplicamos el resultado del ejemplo 7.22, en este caso la ecuación (7-109), para obtener

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial z} = g(r) + \frac{z^2}{r} g'(r) \tag{7-115}$$

En forma similar,

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial y} = \frac{zy}{r} g'(r) \tag{7-116}$$

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial x} = \frac{zx}{r} g'(r) \tag{7-117}$$

Así, con ayuda de (7-115) a (7-117), podemos aplicar los operadores  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  de (7-103) a (7-105), arribando a

$$\hat{L}_z \psi_{np_z} = i\hbar \left( \frac{xyz}{r} g'(r) - \frac{yzx}{r} g'(r) \right) = 0 \tag{7-118}$$

$$\hat{L}_x \psi_{np_z} = -i\hbar \left( yg(r) + \cancel{\frac{yz^2}{r} g'(r)} - \cancel{\frac{z^2y}{r} g'(r)} \right) = -i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-119}$$

$$\hat{L}_y \psi_{np_z} = -i\hbar \left( \cancel{\frac{z^2x}{r} g'(r)} - xg(r) - \cancel{\frac{z^2x}{r} g'(r)} \right) = i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-120}$$

Por lo pronto, se ha demostrado que  $\psi_{np_z}$  es una función propia de  $\hat{L}_z$ , con valor propio cero, y no es propia de  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$ .

Nótese que  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$  actúan sobre  $np_z$  como operadores de rotación, ya que la transforman en las funciones  $np_y$  y  $np_x$ .

Para obtener  $\hat{L}^2 \psi_{np_z}$  es necesario aplicar dos veces sobre la función los operadores de cada una de las componentes, según indica (7-107):

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = \hat{L}_x(\hat{L}_x \psi_{np_z}) + \hat{L}_y(\hat{L}_y \psi_{np_z}) + \hat{L}_z(\hat{L}_z \psi_{np_z}) \tag{7-121}$$

Aprovechando (7-118) a (7-120) tenemos

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = -i\hbar \hat{L}_x \psi_{np_z} + i\hbar \hat{L}_y \psi_{np_z} \tag{7-122}$$

Finalmente, mediante (7-115) a (7-117), puede mostrarse que

$$\hat{L}_x \psi_{np_z} = i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-123}$$

y

$$\hat{L}_y \psi_{np_z} = -i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-124}$$

Así que, sustituyendo estas expresiones en (7-122), obtenemos

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = 2\hbar^2 \psi_{np_z} \tag{7-125}$$

Y, como queríamos demostrar,  $\psi_{np_z}$  es función propia de  $\hat{L}^2$ , con eigenvalor  $2\hbar$ .

**PROBLEMA 7.33** En forma similar al problema anterior, demuestre que la función  $\psi_{np_x}$  tiene el siguiente comportamiento frente a los operadores del momento angular orbital:

$$\hat{L}_x \psi_{np_x} = i\hbar \psi_{np_x} \tag{7-126}$$

$$\hat{L}_y \psi_{np_x} = 0 \tag{7-127}$$

$$\hat{L}_z \psi_{np_x} = -i\hbar \psi_{np_x} \tag{7-128}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{np_x} = 2\hbar^2 \psi_{np_x} \tag{7-129}$$

Mediante el ejemplo 7.25 y el problema 7.33 hemos mostrado que las funciones de onda tipo  $p$ , construidas con armónicos esféricos *reales*, son

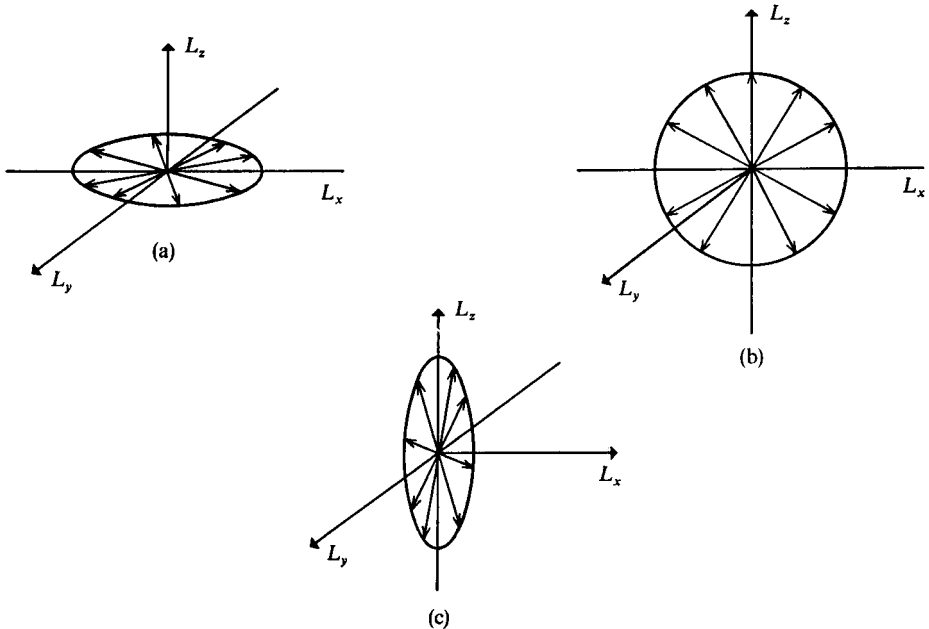
propias del operador  $\hat{L}^2$ , con valor propio  $2\hbar$ , pero no lo son excepto de una de sus componentes;  $\psi_{np_z}$  lo es de  $\hat{L}_z$ ,  $\psi_{np_y}$  de  $\hat{L}_y$  y  $\psi_{np_x}$  de  $\hat{L}_x$ . Como consecuencia, el vector de momento angular no está perfectamente determinado, pues solamente lo está su magnitud y una de sus componentes, permaneciendo dispersas las otras dos. En la figura 7.42 se representa esta situación.

Como se mencionó en la sección 7.3.4, los armónicos esféricos reales se obtienen combinando armónicos esféricos con diferentes valores de  $m$  [véanse Ecs. (7-86) y (7-87)], de tal forma que el significado físico de  $m$  no puede obtenerse empleando las funciones de onda reales. De estas ecuaciones podemos obtener la siguiente relación entre las funciones  $p_x$ ,  $p_y$  y las funciones complejas  $p_{+1}$  y  $p_{-1}$ , construidas con armónicos esféricos complejos:

$$\psi_{np_{+1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{np_x} + i\psi_{np_y}) \tag{7-130}$$

$$\psi_{np_{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{np_x} - i\psi_{np_y}) \tag{7-131}$$

**PROBLEMA 7.34** Demuestre que las funciones  $\psi_{np_{+1}}$  y  $\psi_{np_{-1}}$  son propias del operador  $\hat{L}_z$ , con los valores propios de  $\hbar$  y  $-\hbar$ , respectivamente.



**Figura 7.42** Posibles vectores de momento angular para un electrón en cualquiera de los orbitales (a)  $p_z$ , (b)  $p_y$  y (c)  $p_x$ . La magnitud de los vectores es  $\sqrt{2}\hbar$  y su componente sobre un eje se anula.

Hasta aquí hemos tratado casos particulares, los de los orbitales tipo  $s$  y  $p$ . El resultado general, para cualquier orbital hidrogenoide, no es fácil de obtener. Para ello se aprovechan las propiedades de los armónicos esféricos complejos.

Cualquiera que sea el orbital (complejo) caracterizado por los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ , resulta ser propio de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , satisfaciéndose las relaciones

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m} \tag{7-132}$$

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m} = m\hbar \psi_{n,l,m} \tag{7-133}$$

Cuando se empleen orbitales reales, sólo la primera relación será válida, como se mostró en el ejemplo 7.25 y en el problema 7.33 para los orbitales  $p$ .

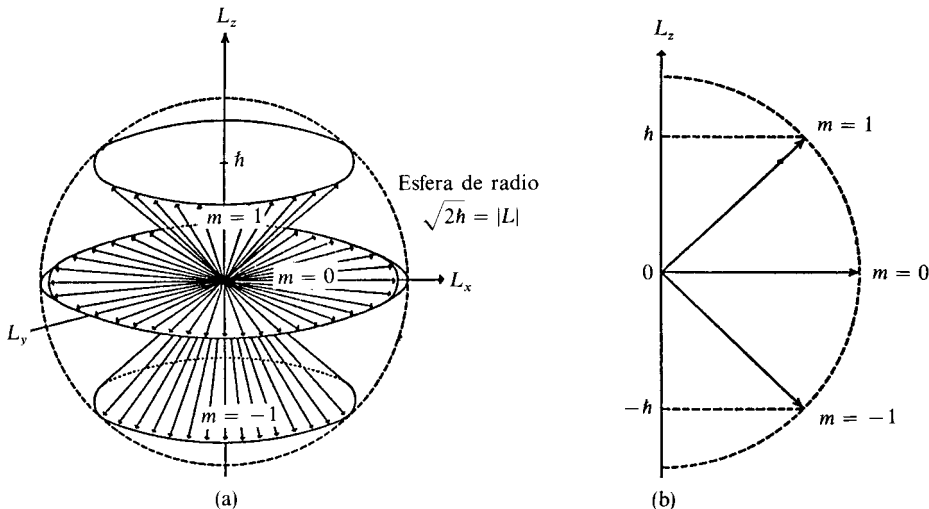
Respecto a los operadores  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$ , las funciones complejas no resultan ser propias, así que los valores de estas componentes resultan estar dispersos.

Resumiendo, los vectores de momento angular asociados a las funciones  $\psi_{n,l,m}$  tienen perfectamente determinada su magnitud y su componente en  $z$ , estando relacionada la primera con  $l$  y la segunda con  $m$ :

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \tag{7-134}$$

$$L_z = m\hbar \tag{7-135}$$

En la figura 7.43 se muestran los posibles vectores de momento angular para los orbitales complejos tipo  $p$ .



**Figura 7.43** Para los orbitales  $p$ ,  $l = 1$ , así que  $|L| = \sqrt{2}\hbar$ , y  $m$  toma valores de 1, 0 y  $-1$ , así que  $L_z = \hbar$ , 0 y  $-\hbar$ . En las tres superficies de (a), dos conos y un círculo, se encuentran los posibles vectores de momento angular que son congruentes con estas características. En (b) se presenta un diagrama simplificado que muestra cualquier hemiplano que contiene al eje  $L_z$ .

PROBLEMA 7.35 Cuando los operadores de momento angular (7-103) a (7-107) se expresan en coordenadas esféricas polares toman la forma:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (7-136)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (7-137)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (7-138)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (7-139)$$

Como se ve, no afectan a la coordenada radial.

a) Aplicándolos sobre las funciones angulares tipo *d* del hidrógeno (Tabla 7.2), muestre que se satisfacen las relaciones (7-132) y (7-133) y que no son propias de  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$ .

b) Verifique que el armónico esférico real  $d_{x^2-y^2}$  de la tabla 7.8 no es propio de ninguna de las componentes del momento angular, pero sí lo es de  $\hat{L}^2$ .

Respuesta b)  $\hat{L}_x d_{x^2-y^2} = -i\hbar d_{yz}$ ,  $\hat{L}_y d_{x^2-y^2} = -i\hbar d_{xz}$ ,  $\hat{L}_z d_{x^2-y^2} = -2i\hbar d_{xy}$ ,  
 $\hat{L}^2 d_{x^2-y^2} = 6\hbar d_{x^2-y^2}$ .

Concluyendo esta sección, resulta que las funciones orbitales complejas resultan más adecuadas que las reales para analizar problemas referentes a momentos angulares, ya que son propias de dos operadores comunes,  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ , tomando el primero una forma sumamente simple en coordenadas esféricas polares [véase Ec. (7-138)]. Muy poco después de la presentación de la teoría de Schroedinger, la ecuación (7-134) mostró su validez en los análisis espectrales. Esto dio amplia solidez a la mecánica cuántica.

### 7.5.2 El momento angular del espín

Es un hecho que el espín no hace su aparición al resolver la ecuación de Schroedinger. Sin embargo, como mencionamos en la sección 5.1.3, su existencia era conocida.

De alguna forma, además del momento angular orbital, existía un momento angular intrínseco del electrón, que Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron a la rotación sobre su propio eje. Se sabía, además, que el momento angular del espín estaba cuantizado, pudiendo adquirir sólo dos orientaciones.

Fueron Pauli y Dirac quienes complementaron la teoría de Schroedinger para darle cabida, aunque artificial, al espín. Meses después, Dirac mismo habría de formalizar la teoría cuántico-relativista del electrón, en la que el espín se obtiene como resultado «natural». Retomaremos este tema en la última sección del capítulo.

Pauli propuso que el momento angular del espín tuviera propiedades similares al momento angular orbital. Se desconocían los operadores asociados

al espín, pero se les dieron las mismas propiedades que muestran los del momento angular orbital, con la condición de que sólo fueran posibles dos componentes en z, correspondientes a las dos orientaciones observadas para el espín. Así, por similitud con (7-134) y (7-135), se propuso la existencia de dos números cuánticos asociados al espín, a través de las relaciones:

— Magnitud del momento angular del espín:

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \text{ con } s = 1/2 \tag{7-140}$$

— Componente en z de  $\vec{S}$ :

$$S_z = m_s\hbar, \text{ con } m_s = 1/2, -1/2 \tag{7-141}$$

Las componentes  $S_x$  y  $S_y$ , del momento angular del espín serían inciertas, como lo son las del momento angular orbital. Los operadores del espín, aunque desconocidos, deberían poseer funciones propias, cuyos valores propios fueran los citados en (7-140) y (7-141). Si denominamos  $\chi_+$  y  $\chi_-$  a estas funciones, tendrían la siguiente propiedad, por similitud con (7-132) y (7-133):

$$\hat{S}^2\chi_{\pm} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2\chi_{\pm} \tag{7-142}$$

$$\hat{S}_z\chi_+ = \frac{1}{2}\hbar\chi_+ \tag{7-143}$$

$$\hat{S}_z\chi_- = -\frac{1}{2}\hbar\chi_- \tag{7-144}$$

En la figura 7.44 presentamos los posibles vectores de momento angular del espín.

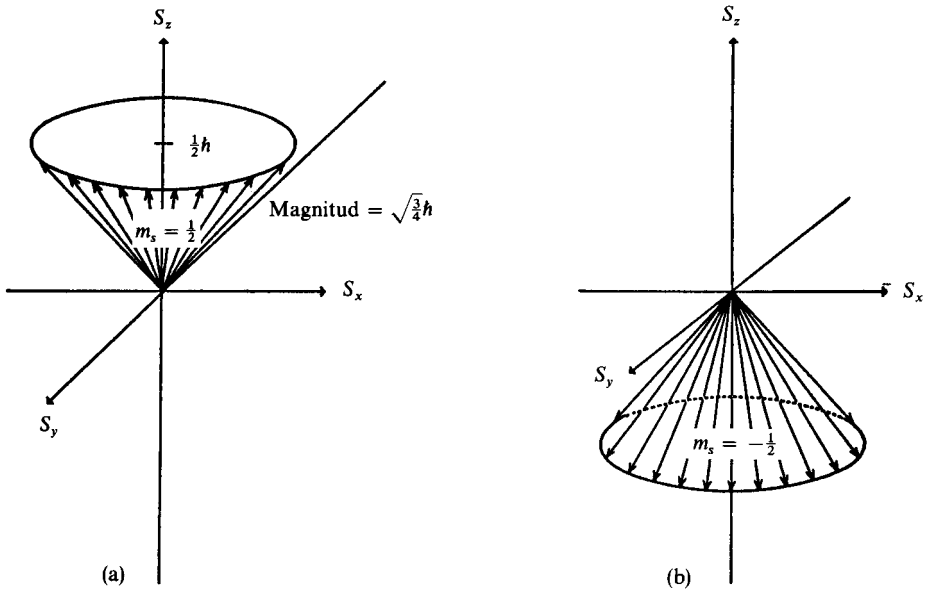
Pauli propuso que la función de onda completa del hidrógeno se construyera multiplicando las soluciones de la ecuación de Schroedinger por una función del espín, ya sea  $\chi_+$  o  $\chi_-$ :

$$\psi_{n,l,m,m_s} = \psi_{n,l,m} \begin{cases} \chi_+ \dots & \text{si } m_s = 1/2 \\ \chi_- \dots & \text{si } m_s = -1/2 \end{cases} \tag{7-145}$$

Cada función del tipo (7-145) estaría caracterizada por cuatro números cuánticos. El electrón ocuparía alguno de estos estados cuánticos. Cada uno de ellos queda especificado con una cuarteta particular ( $n, l, m, m_s$ ).

Para el estado basal del átomo de hidrógeno existen dos posibles estados cuánticos, o microestados, dependiendo del espín que tenga el electrón:

$\uparrow 1s$ $n = 1, l = 0, m = 0$ $m_s = 1/2$	$\downarrow 1s$ $n = 1, l = 0, m = 0$ $m_s = -1/2$
---	--



**Figura 7.44** La magnitud del momento angular del espín es siempre  $|S| = \sqrt{3/4}h$ , pero su componente en  $z$  puede valer: (a)  $1/2h$  o (b)  $-1/2h$ . Las componentes en  $x$  e  $y$  están dispersas, y su valor esperado es cero.

Estos estados acostumbran agruparse en lo que se conoce como un *término atómico*. Como  $l = 0$  en ambos, el término se denomina **S**, y como existen dos posibilidades para el espín, se le denota como «doblete **S**»,  $^2S$ .

Cuando el electrón ocupa un estado con  $n = 2$ , entonces cuenta con dos posibles microestados si se encuentra en el orbital  $2s$  y con seis si está en el  $2p$ , ya que, en este último,  $m$  puede tomar tres diferentes valores y  $m_s$ , dos. Estos dos términos se denominan  $^2S$  y  $^2P$ , respectivamente.

Similarmente, para la capa con  $n = 3$ , tendremos los términos  $^2S$ ,  $^2P$  y  $^2D$ , dependiendo si el electrón ocupa los orbitales  $3s$ ,  $3p$  o  $3d$ . El número de estados cuánticos en cada término (degeneración del término) es de dos, seis y diez, respectivamente.

En lo desarrollado hasta aquí, la energía del electrón depende sólo del número cuántico principal del orbital que ocupa; así que podemos presentar el diagrama energético de la figura 7.45.

Las transiciones electrónicas de un término con alta energía a otro de baja son posibles sólo si se satisfacen las siguientes reglas de selección:

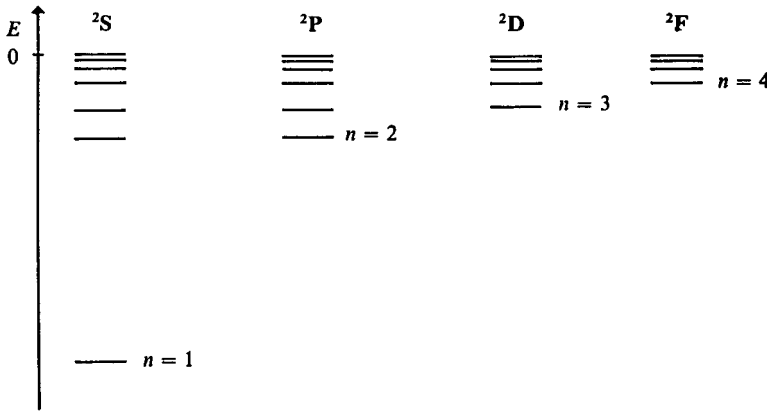
$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

La serie de Lyman para el hidrógeno corresponde a las transiciones desde los diferentes términos  $^2P$  al estado basal (primer término  $^2S$ ). Similarmente, la serie



Términos



**Figura 7.45** Diagrama energético de términos para el hidrógeno. Las transiciones  ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ ,  ${}^2\text{D} \rightarrow {}^2\text{P}$  y  ${}^2\text{F} \rightarrow {}^2\text{D}$  son factibles, pues  $\Delta l = 1$ . También ocurren, aunque con menor intensidad, las transiciones  ${}^2\text{S} \rightarrow {}^2\text{P}$ ,  ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{D}$  y  ${}^2\text{D} \rightarrow {}^2\text{F}$ , donde  $\Delta l = -1$ . (Este diagrama es equivalente al de la Fig. 7.8.)

de Balmer se produce por las transiciones desde los términos  ${}^2\text{S}$  o  ${}^2\text{D}$  al primer término  ${}^2\text{P}$ . En las siguientes secciones analizaremos cómo nuevos desdoblamientos energéticos permiten explicar la existencia de líneas dobles en los espectros, así como el efecto anormal de Zeeman.

### 7.5.3 Acoplamiento espín-orbital y momento angular total del electrón

Hemos discutido, en la sección 5.1.3, cómo con la aparición del espín electrónico, en 1925, pudo interpretarse la existencia de dobletes en las líneas espectrales de algunos átomos, como el del hidrógeno. Aquí profundizaremos un poco más sobre este tema.

De acuerdo con lo tratado en la sección 5.1.2, la mecánica clásica prevé que toda carga eléctrica sometida a un momento angular adquiere un momento magnético, de dirección opuesta. La presencia de dos momentos angulares para el electrón, uno orbital y otro del espín, sugiere entonces la existencia de dos momentos magnéticos. El momento magnético orbital [Ec. (5-22)] viene dado por

$$\vec{\mu}_l = - \frac{\mu_B}{\hbar} g_l \vec{L} \tag{7-146}$$

donde  $g_l$  toma el valor clásico de uno. Por otra parte, el momento angular del espín genera un momento magnético no clásico, con un factor  $g_s = 2$  [Ec. (5-24)]:

$$\vec{\mu}_s = - \frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{S} \tag{7-147}$$

En estas dos últimas ecuaciones,  $\mu_B$  es el valor del magnetón de Bohr (5-16):

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{7-148}$$

Como si fueran dos imanes, estos dos momentos magnéticos interactúan. La energía de interacción magnética es mucho más débil que la electrostática entre protón y electrón, y toma un valor proporcional al producto punto de los vectores  $\vec{\mu}_l$  y  $\vec{\mu}_s$ .

Aunque no la derivaremos aquí, la expresión para esta energía es

$$E_{LS} = \frac{Ze^2\kappa}{2m_e^2c^2} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} \tag{7-149}$$

Así, cuando los vectores  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  apuntan en la misma dirección,  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  es positivo, mientras que si lo hacen en direcciones opuestas, la energía de interacción es negativa. El estado con mayor estabilidad (menor energía) es este último. Esta energía de interacción espín-orbital modifica en diferente forma la energía electrónica, dependiendo del orbital que el electrón ocupa. Para un orbital  $s$ ,  $L = 0$ ; así que (7-149) vale cero. Por tanto, en la figura 7.45 los términos  ${}^2S$  no se modifican. Sin embargo, para orbitales  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , etc., la energía de interacción no se anula, y toma los dos valores mencionados, dependiendo de las orientaciones relativas de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ . Como consecuencia, cada uno de los términos  ${}^2P$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2F$  de la figura 7.45 se parte en dos; algunos orbitales aumentan en energía y otros disminuyen. Como consecuencia, cada línea espectral se parte en dos.

Antes de entrar al detalle espectral, como la discusión líneas arriba ha sido puramente cualitativa, conviene enfatizar que si desea incluirse la interacción espín-orbital, el modelo de átomo de hidrógeno manejado hasta aquí debe ser modificado.

En mecánica cuántica el objeto modelo está representado por el operador hamiltoniano. Así, ya conocemos que la ecuación de Schroedinger (7-18) para el átomo de hidrógeno no contiene ningún efecto del espín. Es más, éste ni siquiera aparece en la solución. Sabiendo de la existencia real de la interacción magnética espín-orbital (7-149), lo que procede es incluirla en el hamiltoniano electrónico de (7-18), reemplazando los vectores  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  por sus correspondientes operadores. De esta manera, el hamiltoniano de un modelo «mejorado» para el átomo de hidrógeno es

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{\kappa Ze^2}{r} + \frac{\kappa Ze^2}{2m_e^2c^2r^3} \hat{L} \cdot \hat{S} \tag{7-150}$$

Las funciones de onda de este nuevo modelo de átomo deben obtenerse resolviendo la ecuación de Schroedinger con el hamiltoniano (7-150). Cuando ello se hace, se obtienen soluciones diferentes a las que hemos venido discutiendo hasta ahora. Las funciones (7-145), caracterizadas por los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $m_s$ , ya no son propias del nuevo hamiltoniano que incluye la

interacción espín-orbital. En su lugar aparece un nuevo conjunto de funciones de onda que dependen de  $n, l$  y de un nuevo par de números cuánticos:  $j$  y  $m_j$ . Por tanto, en la nueva ecuación de Schroedinger podemos etiquetar las soluciones de la siguiente forma:

$$\hat{H}'\psi_{n,l,j,m_j} = E'\psi_{n,l,j,m_j} \quad (7-151)$$

Estas nuevas funciones de onda ya no resultan ser propias de los operadores  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$ , y ésa es la razón de que no aparezcan los números cuánticos  $m$  y  $m_s$ . En su lugar surgen dos nuevos números relacionados con el momento angular total del electrón, que se define como la suma de los momentos angulares orbital y del espín. Los operadores del momento angular total se definen como sigue:

$$\hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x \quad (7-152)$$

$$\hat{J}_y = \hat{L}_y + \hat{S}_y \quad (7-153)$$

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z \quad (7-154)$$

y

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (7-155)$$

Las funciones  $\psi_{n,l,j,m_j}$  son propias de los últimos dos operadores, satisfaciéndose las siguientes ecuaciones de valor propio:

$$\hat{J}^2\psi_{n,l,j,m_j} = j(j+1)\hbar^2\psi_{n,l,j,m_j} \quad (7-156)$$

$$\hat{J}_z\psi_{n,l,j,m_j} = m_j\hbar\psi_{n,l,j,m_j} \quad (7-157)$$

Los posibles valores de los nuevos números cuánticos son ahora

$$j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad (7-158)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j \quad (7-159)$$

existiendo, además, una relación entre  $j$ ,  $l$  y  $s$ :

$$j = l \pm s > 0 \quad (7-160)$$

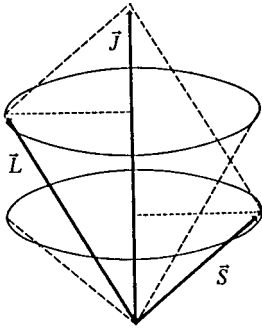
De (7-156) y (7-157), la magnitud del momento angular total y su componente sobre el eje  $z$  están perfectamente determinadas, aunque no sus restantes componentes, esto es,

$$|J| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (7-161)$$

$$J_z = m_j\hbar \quad (7-162)$$

Por otra parte, el momento angular orbital y el del espín conservan una magnitud fija, dada por (7-134) y (7-140), pero precesan alrededor de su resultante, el momento angular total. Ello se muestra en la figura 7.46.

En la tabla 7.13 se muestran los posibles valores de  $j$  de acuerdo con la restricción (7-160). Vemos que, excepto para los orbitales  $s$ ,  $j$  toma dos diferentes valores para cada valor de  $l$ .



**Figura 7.46** Cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita, los vectores de momento angular orbital y del espín «precesan» alrededor del momento angular total,  $\vec{J}$ , como ocurre con un trompo (o giróscopo) alrededor de la dirección de la fuerza de gravedad.

$l$	ORBITAL	$j$	NUM. DE POSIBLES VALORES DE $m_j$ ( $2j + 1$ )
0	$s$	$1/2$	2
1	$p$	$1/2$ $3/2$	2 4
2	$d$	$3/2$ $5/2$	4 6
3	$f$	$5/2$ $7/2$	6 8

**Tabla 7.13** Valores del número cuántico del momento angular total,  $j$ , dependiendo de  $l$  y número de posibles componentes en  $z$ , de acuerdo con los valores de  $m_j$  en (7-159).

La energía  $E'$  de la ecuación de Schroedinger (7-151) puede obtenerse aproximadamente mediante un procedimiento llamado «teoría de perturbaciones», que arroja el siguiente resultado:

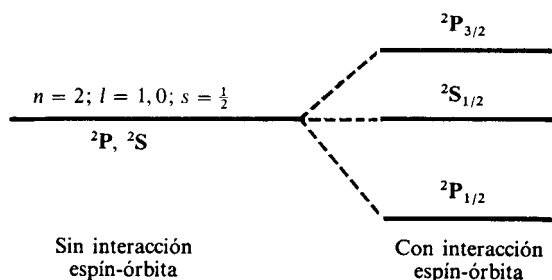
$$E'_{n,l,j} = |E_n| \left\{ -1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l + 1/2)(l + 1)} [\pm(l + 1/2) - 1/2] \right\} \quad (7-163)$$

donde  $E_n$  es la energía del electrón en ausencia de interacción espín-órbita [Ec. (7-41)] y los signos + y - se aplican según sea el valor de  $j$  en (7-160).  $\alpha = 1/137.04$  es la constante de estructura fina de la fórmula (3-100).

**Ejemplo 7.26** Analice cómo afecta la interacción espín-órbita a los estados  $2s$  y  $2p$ , empleando (7-163).

*Solución* Para un electrón  $s$ , con  $l = 0$ , sólo el signo + es aplicable en (7-160) para que  $j$  sea positiva. Entonces, la expresión entre corchetes en (7-163) vale  $l$ ; así que la energía electrónica es la misma para un orbital  $s$ , ya sea que se incluya o no el acoplamiento espín-órbita.

Así, el término  ${}^2S$ , que ahora denominaremos  ${}^2S_{1/2}$  usando  $j$  como subíndice, no es afectado por la interacción incluida.



**Figura 7.47** Desdoblamiento de los términos con  $n = 2$  producido por el acoplamiento espín-órbita.

Por otra parte, para un electrón  $p$ ,  $j$  puede tomar dos valores:

$$j = 3/2 \quad \text{usando el signo } + \text{ en (7-160) y}$$

$$j = 1/2 \quad \text{con el signo } -$$

Por tanto, cuatro de los estados  $2p$  (aquellos con  $j = 3/2$ , para los que existen cuatro posibles  $m_j = -3/2, -1/2, 1/2$  y  $3/2$ ) aumentan su energía en

$$\Delta E_{2P_{3/2}} = \frac{|E_2|\alpha^2}{12}$$

mientras que los otros dos ( $j = 1/2$  y  $m_j = -1/2, 1/2$ ) la disminuyen en

$$\Delta E_{2P_{1/2}} = -\frac{|E_2|\alpha^2}{6}$$

Entonces, el término  $2P$  con seis estados se desdobra en presencia del efecto espín-órbita, como se muestra en la figura 7.47.

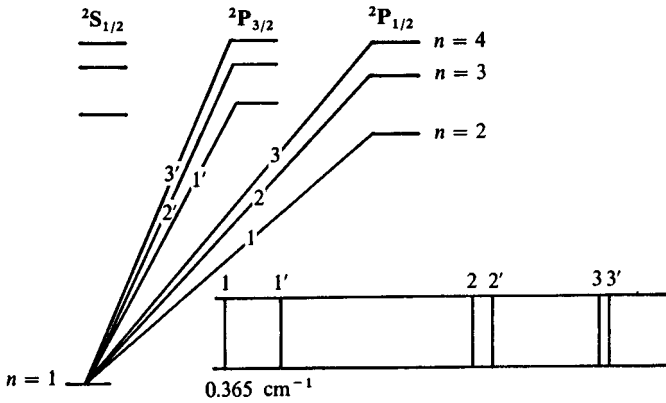
**PROBLEMA 7.36** Analice cuál es la magnitud del desdoblamiento espín-orbital para los otros términos de la figura 7.45.

*Respuesta* La separación entre los estados con  $j = l + 1/2$  y  $j = l - 1/2$  disminuye conforme  $n$  y  $l$  crecen.

**PROBLEMA 7.37** A partir de mediciones espectroscópicas, se sabe que la separación entre los términos  $2P_{1/2}$  y  $2P_{3/2}$  en el hidrógeno es de  $0.365 \text{ cm}^{-1}$ . ¿Está de acuerdo este dato experimental con lo obtenido en el ejemplo 7.26?

*Respuesta* Sí, la teoría predice exactamente la medición.

A consecuencia del desdoblamiento en dobletes, este nuevo modelo predice que cada línea espectral, producto de una transición en la figura 7.45, puede poseer una estructura fina compleja. Por ejemplo, las líneas de la serie de Lyman serían dobletes, como se muestra en la figura 7.48. Para la serie de Balmer, las líneas mostrarían una forma más complicada. Por ejemplo, para la línea  $H_\alpha$ , producto de la transición  $n = 3$  a  $n = 2$ , aparecerían ahora líneas para las transiciones entre los términos con  $n = 3$  ( $2S_{1/2}$ ,  $2P_{1/2}$ ,  $2P_{3/2}$ ,  $2D_{3/2}$  y



**Figura 7.48** Dobletes de la serie de Lyman debidos al desdoblamiento de los términos  ${}^2P$ , en cada nivel con  $n$  dado.

${}^2D_{5/2}$ ) y con  $n = 2$  ( ${}^2S_{1/2}$ ,  ${}^2P_{1/2}$  y  ${}^2P_{3/2}$ ), siempre que se cumplan las reglas de selección:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

lo que da un total de siete líneas. Entre ellas, por ser las más intensas, dominan las correspondientes a las transiciones  ${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$  y  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ , por lo que la línea  $H_\alpha$  aparenta ser un doblete. Sin embargo, con espectrómetros de alta precisión se logra visualizar la aparición de deformaciones en el doblete debido a la presencia de las otras cinco transiciones.

Podemos concluir que la existencia de la interacción espín-órbita es, cuantitativamente, de poca importancia en el átomo de hidrógeno. Puede decirse que sólo resulta de interés para los espectroscopistas. Sin embargo, dicho efecto también se encuentra presente en los demás átomos y, como podemos ver en (7-163), sus efectos energéticos dependen de la cuarta potencia del número atómico<sup>9</sup>, por lo que se hace indispensable considerarla para átomos más pesados, de lo que nos ocuparemos en el siguiente capítulo. Por el momento, presentaremos la explicación inequívoca que la mecánica cuántica da del efecto anormal de Zeeman en el hidrógeno.

### 7.5.4 El efecto anormal de Zeeman

En la sección 5.1.2 ya presentamos en qué consiste el efecto anormal de Zeeman (véase Fig. 5.2) y discutimos que el modelo de Bohr-Sommerfeld sólo podía predecir la existencia de tripletes normales cuando un átomo emitía radiación

<sup>9</sup> Existe un  $Z^2$  en la energía  $E_n$ .

sometido a la acción de un campo magnético (véanse Figs. 5.8 y 5.9). Aquí desarrollaremos la forma cómo la mecánica cuántica es capaz de dar explicación y cuantificar los desdoblamientos anormales, lo que le valió el reconocimiento inmediato de la comunidad científica. Así, el complicado aparato teórico de la mecánica cuántica prosiguió respondiendo dudas estancadas durante decenas de años.

Los dobletes espectrales del hidrógeno sufren un desdoblamiento similar al del sodio de la figura 5.2 en cuanto se aplica un campo magnético: el primer elemento del doblete se parte en cuatro líneas, y el segundo, en seis. En realidad, esta estructura anormal es sumamente difícil de observar en el hidrógeno salvo en un aparato de mucha precisión.

Para determinar la magnitud de la separación entre los niveles en el efecto Zeeman es necesario, antes que nada, obtener el momento magnético total del átomo. Sabemos que éste debe ser un vector que apunte en dirección opuesta al momento angular total del átomo,  $\vec{J}$ . Por similitud con los momentos magnéticos orbital y del espín, dados en las fórmulas (7-146) y (7-147), la expresión que relaciona a  $\vec{\mu}_j$ , el momento magnético total, con  $\vec{J}$ , el momento angular total, debe ser

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{h} g_j \vec{J} \tag{7-164}$$

Sin embargo, el valor de la constante giromagnética  $g_j$  es desconocido, pues no tiene por qué ser uno, como  $g_l$ , o dos, como  $g_s$ .

El hecho de que los momentos magnéticos angular y del espín tengan diferentes constantes giromagnéticas tiene una consecuencia curiosa, que se hace ver en la figura 7.49.

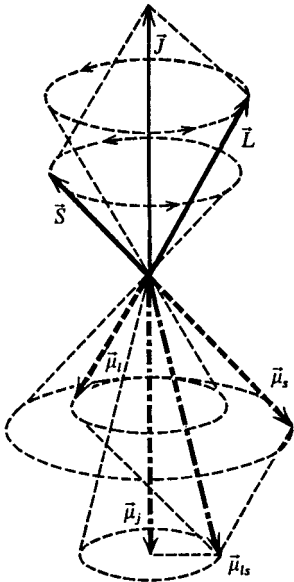


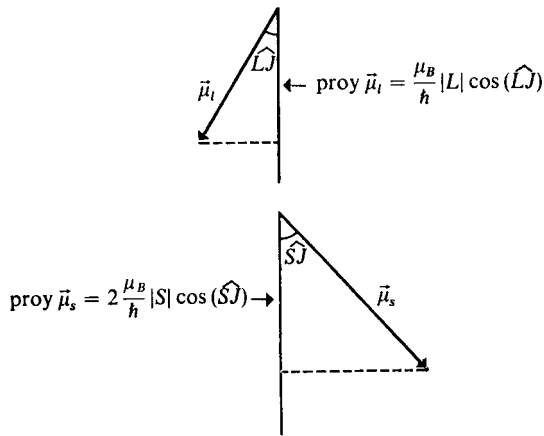
Figura 7.49 Diagrama de vectores que muestra los momentos angulares y magnéticos en el átomo de hidrógeno.

Aunque la resultante de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  es el momento angular total,  $\vec{J}$ , cuando se suman  $\vec{\mu}_l$  y  $\vec{\mu}_s$  se obtiene el vector  $\vec{\mu}_{ls}$ , que no resulta colineal con  $\vec{J}$ ; así que no puede tratarse del momento magnético total,  $\vec{\mu}_j$ . Lo cierto es que  $\vec{\mu}_{ls}$  precesa alrededor de  $\vec{\mu}_j$  y que la magnitud de este último puede obtenerse al proyectar  $\vec{\mu}_{ls}$  sobre la dirección de  $\vec{\mu}_j$ . Al realizarse esta proyección puede demostrarse que la constante giromagnética  $g_j$  toma el valor

$$g_j = 1 + \frac{j(j + 1) + s(s + 1) - l(l + 1)}{2j(j + 1)} \quad (7-165)$$

**Ejemplo 7.27** Muestre que la proyección de  $\vec{\mu}_{ls}$  en la dirección de  $\vec{\mu}_j$  es  $|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar} g_j |J|$ , donde  $g_j$  viene dada por (7-165).

*Solución* Obtendremos la proyección de  $\vec{\mu}_{ls}$  sumando las proyecciones de  $\vec{\mu}_l$  y  $\vec{\mu}_s$  por separado. De la figura 7.49 es claro que es idéntico el ángulo que forman  $\vec{\mu}_l$  y  $\vec{\mu}_s$  y aquél entre  $\vec{L}$  y  $\vec{J}$ . Así, las proyecciones de  $\vec{\mu}_l$  y  $\vec{\mu}_s$  en la dirección de  $\vec{j}$  pueden expresarse en función del ángulo entre los vectores de momento angular, como se representa a continuación:



$$|\mu_j| = \text{proy } \vec{\mu}_l + \text{proy } \vec{\mu}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} [|L| \cos(\widehat{LJ}) + 2|S| \cos(\widehat{SJ})]$$

Por otra parte, aplicando la ley de los cosenos al triángulo formado por  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  y  $\vec{J}$ , obtenemos

$$|S|^2 = |L|^2 + |J|^2 - 2|L||J| \cos(\widehat{LJ})$$

y

$$|L|^2 = |S|^2 + |J|^2 - 2|S||J| \cos(\widehat{SJ})$$

Despejando  $|L| \cos(\widehat{LJ})$  y  $|S| \cos(\widehat{SJ})$  y sustituyendo en  $|\mu_j|$ , obtenemos

$$|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar} \left[ \frac{3|J|^2 + |S|^2 - |L|^2}{2|J|} \right]$$



Finalmente, multiplicando y dividiendo por  $|J|$ , se obtiene:

$$|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar} \left[ 1 + \frac{|J|^2 + |S|^2 - |L|^2}{2|J|^2} \right] |J|$$

Lo que deseaba demostrarse se alcanza al sustituir las magnitudes de  $\vec{J}$ ,  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  por las ecuaciones (7-134), (7-140) y (7-161).

Una vez obtenido el momento magnético total, procede calcular cómo son afectados los diferentes estados cuando se aplica un campo magnético,  $\vec{B}$ . La energía de interacción está dada por la fórmula (5.13), pero, como por convención se elige la dirección del campo hacia el eje  $z$ , se simplifica a (5.14):

$$\Delta E = -\mu_z |B| \quad (7-166)$$

La componente en  $z$  del momento magnético total (7-164) es

$$\mu_{jz} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j J_z \quad (7-167)$$

Sustituyendo (7-162) en (7-167) y ésta, a su vez, en (7-166), obtenemos la expresión final para el desdoblamiento Zeeman anormal:

$$\Delta E = +\mu_B g_j m_j |B| \quad (7-168)$$

Vemos que un término, con un cierto valor de  $j$ , se desdoblaría en  $2j + 1$  estados correspondientes, cada uno, a una  $m_j$ . Lo que resulta fundamental es que el valor de  $g_j$  es diferente para cada término, pues a éstos los caracterizan los números  $n, l, j$ , de los que depende  $g_j$ . Por ejemplo, para términos con  $j = l + 1/2$ ,

$$g_{j=l+1/2} = 1 + \frac{1}{2l+1} \quad (7-169)$$

mientras que

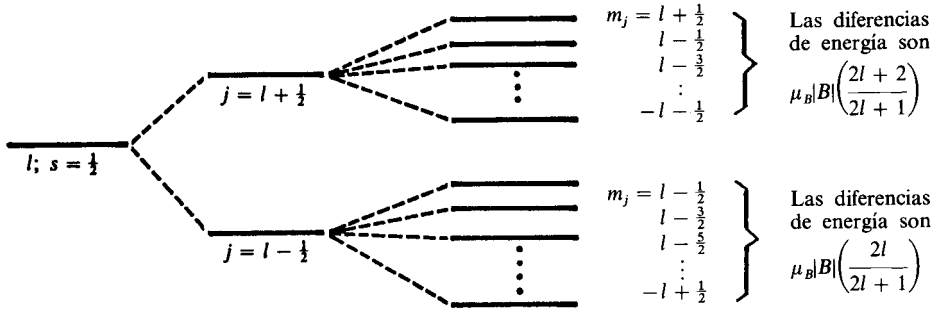
$$g_{j=l-1/2} = 1 - \frac{1}{2l+1} \quad (7-170)$$

Así, dependiendo de  $j$ , el desdoblamiento (7-168) toma la forma

$$\Delta E = \mu_B m_j |B| \left( 1 \pm \frac{1}{2l+1} \right) \quad (7-171)$$

En la figura 7.50 presentamos un diagrama general para el desdoblamiento anormal de Zeeman de un término con cierto valor de  $l$ .

En el caso específico del átomo de hidrógeno, analizaremos qué sucede con la primera transición de la serie de Lyman, la cual ocurre del primer  $^2P$  al estado basal,  $^2S$ .



**Figura 7.50** Desdoblamiento anormal de Zeeman. A la izquierda tenemos un término atómico en ausencia de acoplamiento espín-orbital. Este se desdobla en dos en virtud del acoplamiento. Ante un campo magnético débil, éstos sufren  $2j + 1$  desdoblamientos de Zeeman, con diferentes espaciamentos cada uno.

Para éste, por (7-169),

$${}^2S_{1/2}: g_j = 2$$

Así que, empleando (7-168), obtenemos los desdoblamientos de la figura 7.51.

Por otra parte, para el primer término excitado, el  ${}^2P_{1/2}$ , (7-69) indica que

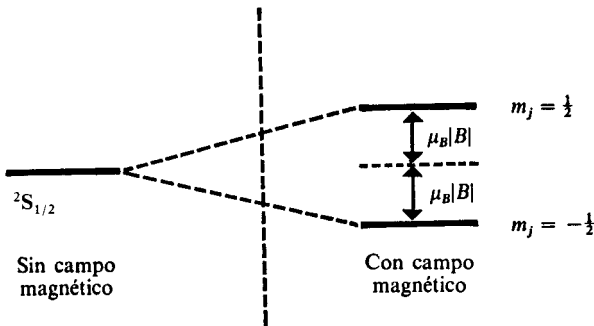
$${}^2P_{1/2}: g_j = 2/3$$

y mediante (7-168) podemos diagramar el desdoblamiento de la figura 7.52.

Finalmente, para el  ${}^2P_{3/2}$ , con (7-169),

$${}^2P_{3/2}: g_j = \frac{4}{3}$$

por lo que el desdoblamiento entre niveles resulta el doble del anterior, lo que se esquematiza en la figura 7.53.



**Figura 7.51** Desdoblamiento Zeeman para el estado basal del hidrógeno.

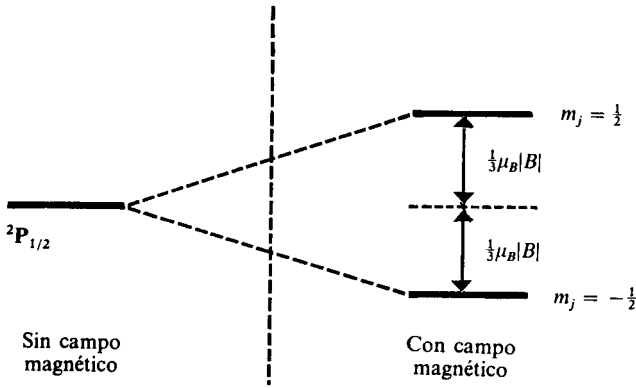


Figura 7.52 Desdoblamiento Zeeman para un  ${}^2P_{1/2}$ .

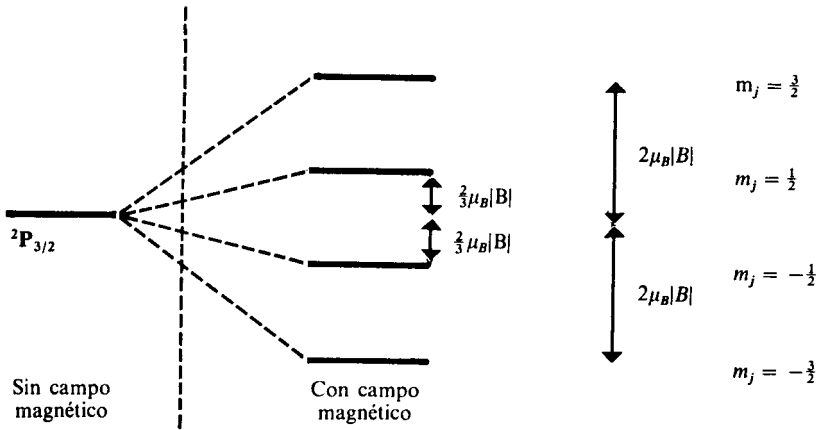
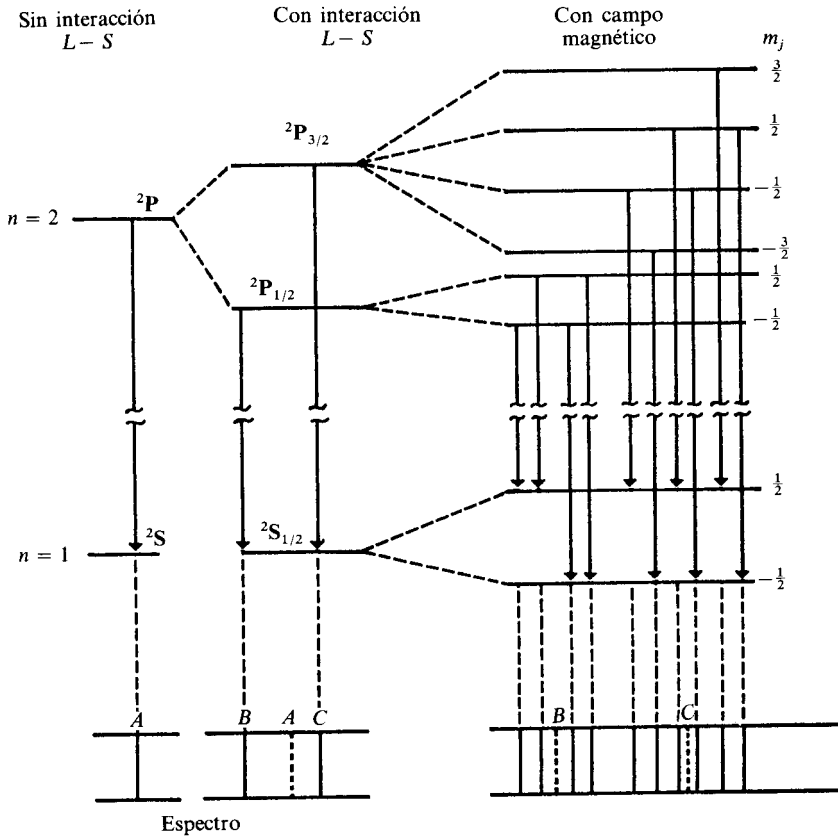


Figura 7.53 Desdoblamiento Zeeman para un  ${}^2P_{3/2}$ .

Agrupando la información obtenida en las figuras 7.51 a 7.53, y tomando en cuenta que solamente son permitidas las transiciones que satisfacen la

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \tag{7-172}$$

podemos construir el diagrama completo para la primera línea de la serie de Lyman (véase Fig. 7.54). En principio, si no existiera la interacción espín-orbital, se obtendría una única línea (A) en el espectro. Sin embargo, como analizamos en la sección anterior, se presenta el doblete (B)(C). Finalmente, un campo magnético, al provocar un desdoblamiento en el término  ${}^2P_{3/2}$  del doble de magnitud que el del  ${}^2P_{1/2}$ , provoca que la primera línea del doblete se parta en cuatro, y la segunda, en seis.



**Figura 7.54** Explicación del efecto anormal de Zeeman para la primera línea de la serie de Lyman en el hidrógeno. Certifique que cada una de las diez transiciones del lado derecho del diagrama tiene diferente magnitud.

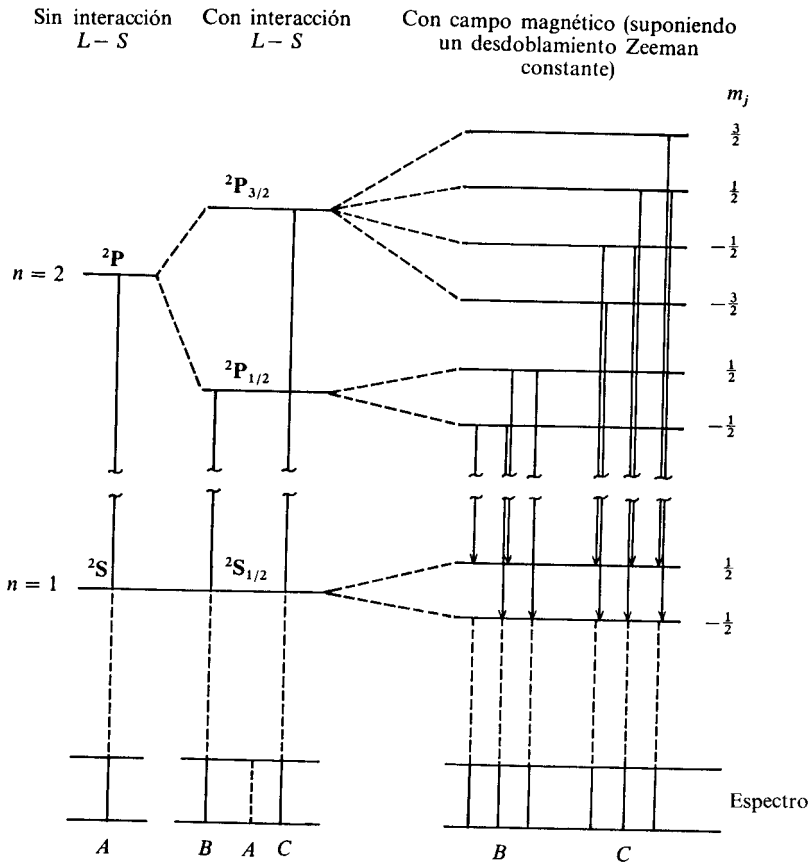
En la figura 7.55 ejemplificamos el hecho de que si el desdoblamiento Zeeman tuviera la misma magnitud sobre ambos elementos del  $^2P$  y sobre el  $^2S$ , entonces sólo aparecería un triplete normal para cada línea del doblete.

**PROBLEMA 7.38** Fundamentalmente, la línea  $H_\alpha$  (primera de la serie de Balmer) consiste en un doblete debido a las transiciones

$$^2D_{5/2}(n=3) \rightarrow ^2P_{3/2}(n=2) \quad \text{y} \quad ^2P_{3/2}(n=3) \rightarrow ^2S_{1/2}(n=2)$$

Elabore un diagrama como el de la figura 7.54 para obtener en cuántos elementos se desdobra cada una de estas líneas ante un campo magnético débil.

Finalizamos esta sección con una pregunta: ¿podemos pedir más a la mecánica cuántica? ¿No es suficiente predecir el desdoblamiento correcto de las líneas del espectro frente a un campo y reproducirlo cuantitativamente?



**Figura 7.55** Si el desdoblamiento Zeeman en cada término fuese el mismo, sólo aparecería un triplete normal para cada línea del espectro. A esto se debe que el efecto Zeeman sea producto de la existencia del momento magnético del espín con el factor, no clásico,  $g_s = 2$ .

La respuesta es obvia. Los desdoblamientos Zeeman resultan ser del orden de las centésimas de  $\text{cm}^{-1}$ , en números de onda. Si recordamos que la energía del hidrógeno en su estado basal es, precisamente, la constante de Rydberg, que es del orden de los 100 000  $\text{cm}^{-1}$ , será claro que la mecánica cuántica está prediciendo correctamente energías de interacción ¡diez millones de veces menores que la energía del hidrógeno! Y eso no es todo, puesto que actualmente se ha ido mucho más lejos.

**Tenemos ante nosotros una teoría que, aunque abstracta y sujeta a interpretación, es predictiva del comportamiento real de los sistemas. Y es eso lo que marca su validez.**

### 7.5.5 Aproximaciones sucesivas a la realidad

La mecánica cuántica permite ir mejorando el modelo teórico para aproximarse, cada vez más, al comportamiento real de los sistemas. Basta seguir incluyendo en el hamiltoniano otras interacciones energéticas conocidas para predecir fenómenos que son, aparentemente, inexplicables. El acoplamiento espín-órbita o el desdoblamiento Zeeman son ejemplos de ello.

Desde 1926, Schroedinger intentó incluir en el hamiltoniano efectos relativistas, pero se topó con un problema. La energía relativista obtenida por Einstein contiene a  $p^2$  dentro de una raíz cuadrada junto a otro término. Al sustituir  $p$  por su operador mecánico cuántico, Schroedinger no encontró cómo deshacerse de la raíz de un operador diferencial<sup>10</sup> y se contentó con dar a luz una teoría no relativista, como la que hemos presentado a lo largo de este capítulo. Fue Dirac, dos años más tarde, quien halló la salida a este problema y encontró una ecuación cuántico-relativista para el electrón.

La ecuación de Dirac es mucho más compleja que la de Schroedinger, por lo que no la presentamos aquí. Pero es tan adecuada, que, al resolverla para el átomo de hidrógeno, se obtienen automáticamente los números cuánticos del momento angular total del electrón ( $j$  y  $m_j$ ), aparece el espín electrónico, la interacción espín-orbital y correcciones relativistas a la energía cinética del electrón. Por si fuera poco, además de obtenerse funciones de onda y energías para el electrón, aparecen otras soluciones para una partícula con la misma masa que éste, pero con carga positiva. Años más tarde, esta partícula, el positrón, fue hallada experimentalmente, confirmando la abrumadora validez de la teoría de Dirac.

A continuación citaremos algunos de los hechos sobresalientes que surgen al resolver la ecuación de Dirac para el hidrógeno.

#### 1) Energía de los términos espectroscópicos

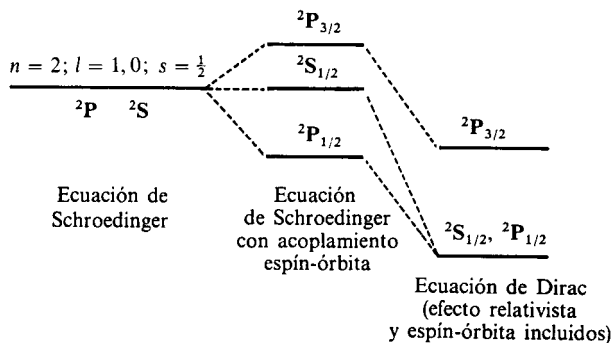
La figura 7.47 es incorrecta, según la teoría de Dirac. En la figura 7.56 se encuentra el resultado de ésta. Todos los términos disminuyen en energía, pero el  $^2S_{1/2}$  adquiere la misma que el  $^2P_{1/2}$ .

Como puede verse en la figura 7.56, la energía de los orbitales depende solamente de los números cuánticos  $n$  y  $j$ . Su expresión es

$$E_{n,j}^{\text{rel}} = E_n \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (7-173)$$

donde  $\alpha = 0.00729735$ .

<sup>10</sup> Al elevar al cuadrado la energía relativista y hacer la sustitución de operadores se alcanza una ecuación que sólo sirve para partículas con espín cero (fotones) conocida como de Klein-Gordon.



**Figura 7.56** En la teoría de Dirac, la existencia de una corrección relativista a la energía cinética lleva a los estados tipo S a menores energías. Siendo los orbitales  $s$  los más penetrantes, su cercanía al núcleo acerca al electrón a la velocidad de la luz, donde las correcciones relativistas son esenciales.

Curiosamente, esta ecuación es idéntica a la obtenida por Sommerfeld en 1916 [Ec. (3-99)] siempre que  $k = j + 1/2$ . El hecho de que la fórmula de Sommerfeld, obtenida sólo por consideraciones relativistas, dé el mismo resultado que la teoría de Dirac, donde espín y relatividad se toman en cuenta, es un magnífico ejemplo de cómo dos suposiciones incorrectas pueden cancelarse para desembocar en un resultado correcto.

La separación entre los dos  ${}^2P$  se conserva en la teoría de Dirac; así que basta considerar el acoplamiento espín-orbital para predecir y cuantificar los multipletes espectrales.

## 2) La función de onda y la densidad de probabilidad

En la teoría cuántico-relativista del electrón las funciones de onda son más complicadas que lo que conocemos como una función.

Las funciones de onda de Dirac se conocen como *espinores*. Estos son entes matemáticos con cuatro componentes, siendo cada una de ellas una función de las coordenadas espaciales:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1(r, \theta, \phi) \\ \psi_2(r, \theta, \phi) \\ \psi_3(r, \theta, \phi) \\ \psi_4(r, \theta, \phi) \end{bmatrix} \quad (7-174)$$

El cuadrado de un espinor representa la densidad de probabilidad para la posición del electrón, y se calcula así:

$$\rho = |\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \quad (7-175)$$

En esto aparece un hecho notable. Las funciones  $\psi_1$  a  $\psi_4$  tienen, en general, nodos radiales o angulares. Sin embargo, como la densidad se obtiene ahora

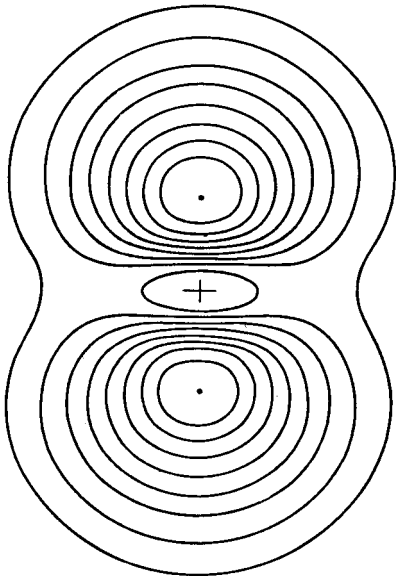
sumando los cuadrados de las cuatro componentes, donde una tiene un nodo, las otras no lo tienen, así que  $\rho$  nunca resulta cero. Vemos entonces que en mecánica cuántica relativista en todo punto del espacio la densidad de probabilidad es diferente de cero. Aquí ya no tiene sentido preguntarse cómo logra el electrón  $p_z$  atravesar el plano  $xy$  si allí la densidad de probabilidad es nula. Hay que aclarar, sin embargo, que la forma que toma la densidad de probabilidad es muy semejante en ambas teorías, salvo que donde la de Schrodinger prevé un nodo, la de Dirac obtiene un valor casi cero, pero no cero.

En la figura 7.57 presentamos un diagrama de contorno de probabilidad acumulativa para un orbital  $p$ . Puede verse la ausencia del plano nodal en la forma del último contorno.

**PROBLEMA 7.39** Una buena aproximación para la función de onda  $2p_{3/2}$  del hidrógeno es el espinor:

$$\psi^2_{p_{3/2}} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \begin{bmatrix} \sqrt{1/2}re^{-r/2} \text{sen } \theta e^{i\phi} \\ 0 \\ \sqrt{1/32}iare^{-r/2} \text{sen } \theta \cos \theta e^{i\phi} \\ \sqrt{1/32}iare^{-r/2} \text{sen}^2 \theta e^{2i\phi} \end{bmatrix}$$

Las últimas dos componentes, afectadas por la constante de estructura fina,  $\alpha$ , se conocen como componentes menores del espinor. Aplique (7-175) sobre esta función para obtener la densidad electrónica y grafique su parte angular en coordenadas esféricas polares, para demostrar que ésta no se anula en ninguna dirección del espacio.



**Figura 7.57** Contornos de probabilidad acumulativa para un orbital  $p$ , según la mecánica cuántica relativista. Compárese con el de la figura 7.37(a).



Para terminar este capítulo, vale la pena recapacitar en la diferencia entre el modelo y la realidad. No cabe duda de que cada vez estamos más cerca de reproducir teóricamente el comportamiento de los átomos de hidrógeno reales. Sin embargo, este proceso de aproximaciones sucesivas no parece tener fin. Por ejemplo, se nos ha olvidado que el átomo de hidrógeno tiene un núcleo que no es precisamente una carga puntual positiva. El núcleo del átomo tiene también un momento magnético debido al espín, mucho más pequeño que el del electrón, pero lo tiene. Por tanto, habría que incluir ahora nuevas interacciones: la del espín nuclear con el espín electrónico y la del espín nuclear con el movimiento orbital electrónico<sup>11</sup>. Por si fuera poco, la carga del protón resulta no estar perfectamente distribuida en él, lo que da lugar a otras interacciones, conocidas como cuadrupolares.

Parece ser un hecho comprobado que el protón no es una partícula elemental, sino que está constituida de tres cuarcs. Actualmente se desarrollan experimentos en diversas partes del mundo para mostrar que el protón no es tan estable como se cree, y que puede «desintegrarse» o decaer en otras partículas más simples. De ser cierto, estaremos cerca de conocer más a fondo la teoría cuántica de las partículas elementales.

**En suma, la labor científica parece no tener fin. La realidad es tan complicada, que se resiste a ser simplificada en un modelo. Lo importante es que muchos aspectos de la realidad son accesibles empleando modelos relativamente simples. Para el químico basta muchas veces el modelo de Lewis, aunque la realidad sea mucho más compleja. Otras veces habremos de emplear el modelo de la mecánica cuántica no relativista y, cuando sea necesario, modelos más complejos.**

## 7.6 RESUMEN

El átomo de hidrógeno es un sistema de vital importancia para someter a prueba la validez de la teoría cuántica y su posible aplicación en la química.

La mecánica cuántica permite obtener una solución cerrada de la ecuación de Schroedinger del hidrógeno cuando se considera la interacción electrostática entre protón y electrón. Las funciones de onda que se obtienen son útiles para analizar la distribución electrónica y obtener valores esperados de las variables dinámicas del hidrógeno. Este conocimiento es fundamental para el químico, pues para otros sistemas atómicos o moleculares la regla general es que la ecuación de Schroedinger no es fácilmente resoluble, y para plantear soluciones aproximadas se explota lo conocido para el hidrógeno.

A pesar de ello, la mecánica cuántica de Schroedinger sufre de un defecto

<sup>11</sup> Como dato curioso para quien piense que no tiene sentido refinar más el modelo, la existencia de estas interacciones ha hecho posible que los astrónomos detecten la presencia de hidrógeno y su distribución en nuestra galaxia, en el espacio interestelar.

tremendo: el espín electrónico no aparece en su contexto. Como el espín es de trascendencia para explicar multitud de fenómenos químicos, es importante conocer cómo se le incluye y cómo permite explicar multitud de hechos espectroscópicos cuyo origen era desconocido hasta entonces.

Aunque existen todavía muchos problemas abiertos en mecánica cuántica, aquellos que resultan de más interés para el químico han sido resueltos con gran exactitud o con aproximación razonable. Todo lo que nos resta es aprender de ellos.

**PROBLEMAS**

- 1 Verifique que la función  $2p_z$  esté normalizada.
- 2 Se dice que dos funciones de onda de un sistema,  $\psi_1$  y  $\psi_2$ , son ortogonales si se cumple que

$$\int_{TE} \psi_1^* \psi_2 dV = 0$$

- a) ¿Son ortogonales  $\psi_{1s}$  y  $\psi_{2p_z}$ ?
- b) Verifique que  $\{\psi_{2p_z}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_x}\}$  es un conjunto de funciones ortogonales.

- 3 Las funciones radiales  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  y  $4f$  son:

$$R_{4,0}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{96} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3) e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,1}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20 - 10\rho + \rho^2) \rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,2}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{96\sqrt{5}} (6 - \rho) \rho^2 e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,3}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/2}$$

donde  $\rho = \frac{2Z}{na'_0} r$  y  $n = 4$ .

- a) Grafique estas funciones contra  $r$ , de 0 a 40 u.a.
- b) Grafique las distribuciones radiales correspondientes.
- c) Discuta sobre penetración y localización en estos orbitales.

- 4 Las partes angulares de las siete funciones  $f$  son:

$$Y_{3,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_{3,\pm 1}(\theta, \phi) = \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{3, \pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_{3, \pm 3}(\theta, \phi) = \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$$

- a) Combine adecuadamente aquellas con igual  $|m|$  para obtener los armónicos esféricos reales 4f.
- b) Verifique que sus nombres son

					Nombre simplificado
$Y_{3,0}$	...	$z(5z^2 - 3r^2)$	...	$z^3$	
$Y_{3,1}^1 \cos$	...	$x(5z^2 - r^2)$	...	$xz^2$	
$Y_{3,1}^1 \text{sen}$	...	$y(5z^2 - r^2)$	...	$yz^2$	
$Y_{3,2}^2 \cos$	...	$z(x^2 - y^2)$	...	No tiene	
$Y_{3,2}^2 \text{sen}$	...	$xyz$	...	No tiene	
$Y_{3,3}^3 \cos$	...	$x(x^2 - 3y^2)$	...	No tiene	
$Y_{3,3}^3 \text{sen}$	...	$y(3x^2 - y^2)$	...	No tiene	

- c) Grafique el esférico armónico  $f_{z(x^2-y^2)}$  sobre los planos  $xz$  e  $yz$ . Compárelo con el de la figura 7.31(d).

5 Los armónicos esféricos de la figura 7.31 se conocen como «el conjunto cúbico 4f». Tres de ellos son los  $f_x^3, f_{xyz}$  y  $f_{z(x^2-y^2)}$  del problema anterior. Los otros cuatro se obtienen como combinaciones lineales de  $f_{xz^2}, f_{yz^2}, f_{x(x^2-3y^2)}$  y  $f_{y(3x^2-y^2)}$ :

$$f_x^3 = -\frac{1}{4} [\sqrt{6}f_{xz^2} - \sqrt{10}f_{x(x^2-3y^2)}]$$

$$f_y^3 = -\frac{1}{4} [\sqrt{6}f_{yz^2} + \sqrt{10}f_{y(3x^2-y^2)}]$$

$$f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4} [\sqrt{10}f_{xz^2} + \sqrt{6}f_{x(x^2-3y^2)}]$$

$$f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4} [\sqrt{10}f_{yz^2} - \sqrt{6}f_{y(3x^2-y^2)}]$$

Aprovechando las expresiones obtenidas en el ejemplo anterior para  $f_{yz^2}$  y  $f_{y(3x^2-y^2)}$ , grafique  $f_y^3$  sobre el plano  $xy$  y contraste el resultado con el de la figura 7.31(b).

6 A partir de las funciones radiales del problema 7.3, del armónico esférico  $Y_{3,0}$  dado en el problema 7.4 y la tabla 7.8 de los armónicos esféricos reales  $s, p$  y  $d$ , construya una gráfica de los valores que toman las funciones  $4s, 4p_z, 4d_{z^2}$  y  $4f_z^3$ :

- a) A lo largo del eje  $z$  (similar al de la Fig. 7.35 para la función  $2p$ ).
- b) A lo largo del eje  $x$ .

7 Verifique que los cuadrados de las partes angulares de los orbitales  $d$  ( $l = 2$ ) suman una constante:

$$\sum_{m=-2}^{m=2} |Y_{l,m}|^2 = \text{constante}$$

- 8 La parte angular de uno de los nueve orbitales  $5g$  es

$$g_{z^4} = A(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) = Y_{4,0}(\theta, \phi),$$

siendo  $A$  su factor de normalización.

- a) Encuentre  $A$  para que esta función angular esté normalizada:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} (g_{z^4})^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

- b) Grafique  $g_{z^4}$  sobre un plano que contenga al eje  $z$ .

- 9 Muestre que la función  $3d_{z^2}$  es propia de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , con valores propios  $2(2+1)\hbar^2$  y  $0\hbar$ , respectivamente.
- 10 Muestre que la función  $3d_{xy}$  no es propia del operador  $\hat{L}_z$ , ya que se obtuvo combinando las partes angulares  $Y_{2,+2}$  e  $Y_{2,-2}$ , con diferentes valores de  $m$ .
- 11 Otros dos operadores del momento angular, llamados operadores de escalera,  $\hat{L}_+$  y  $\hat{L}_-$ , se definen como

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{y} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

donde  $\hat{L}_x$  y  $\hat{L}_y$  vienen dados por (7-103) y (7-104). Estos operadores tienen la curiosa propiedad de que al actuar sobre los armónicos esféricos se obtiene otro armónico esférico con un valor superior o inferior de  $m$ , de acuerdo con la relación:

$$\hat{L}_+ Y_{l,m} = \hbar[l(l+1) - m(m+1)]^{1/2} Y_{l,m+1}$$

$$\hat{L}_- Y_{l,m} = \hbar[l(l+1) - m(m-1)]^{1/2} Y_{l,m-1}$$

- a) Verifique la primera de estas ecuaciones aplicando  $\hat{L}_+$  sobre la función  $p_z$ .

- b) Verifique la segunda al aplicar  $\hat{L}_-$  sobre  $p_z$ .

(Sugerencia: Expresé  $p_z$  en coordenadas cartesianas, pues de otra forma se necesitan transformar  $\hat{L}_+$  y  $\hat{L}_-$  a coordenadas esféricas polares.)

- 12 El diamagnetismo es un fenómeno presente en todo sistema atómico y molecular. Cuando se aplica un campo magnético externo sobre un sistema electrónico se induce una corriente que genera un momento magnético opuesto a la dirección del campo. La susceptibilidad diamagnética,  $\chi_d$ , se define como

$$\vec{M}_d = \chi_d \vec{H}$$

donde  $\vec{M}_d$  es la magnetización inducida y  $\vec{H}$  el campo aplicado. Empleando una teoría clásica puede derivarse la siguiente ecuación para la susceptibilidad diamagnética molar de un átomo:

$$\chi_d = -\frac{N_0 k e^2}{6 m c^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle$$

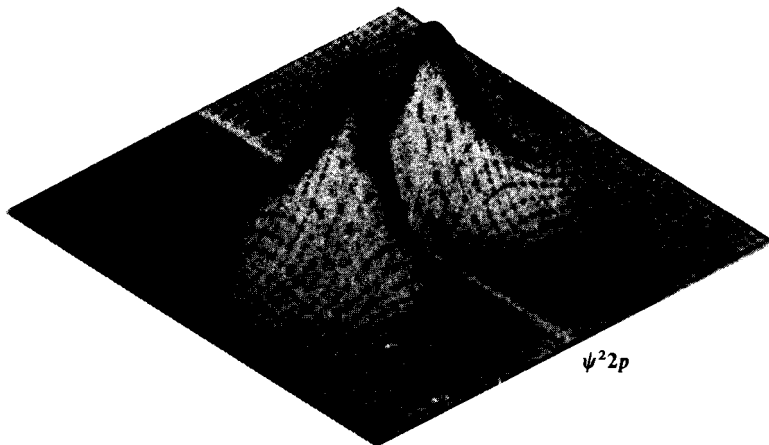
$N_0$  es el número de Avogadro y  $\langle r_i^2 \rangle$  el valor esperado del cuadrado de la distancia al núcleo del electrón  $i$ -ésimo. Para el hidrógeno en su estado basal:

$$\chi_d = -\frac{N_0 k e^2}{6 m c^2} \langle r^2 \rangle_{1s}$$

- a) Obtenga  $\langle r^2 \rangle_{1s}$ .

- b) Evalúe la susceptibilidad diamagnética del hidrógeno.

- 13 Una manera de graficar los valores que sobre un plano toma la función de onda completa para un átomo de hidrógeno consiste en la elaboración de diagramas isométricos que sugieren un volumen, como se muestra en la siguiente figura:



En el eje fuera del plano se grafican los valores de la función.

Empleando esta técnica se han graficado los diferentes orbitales del hidrógeno en los llamados «átomos de Rydberg» para los valores de  $n = 8$  y  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  y  $7$ .

- Investigue en qué consiste esta técnica.
  - ¿A qué se le llama átomo de Rydberg?
  - Investigue las «formas» para estos orbitales, que serían los  $8s, 8p, 8d, 8f, 8g, 8i, 8j$  y  $8k$ . (Sugerencia: Consulte Kleppner, D.; Littman, M. G., y Zimmeman, M. L., *Sci. Am.*, 1981, 244, 108.)
- 14 Calcule el valor esperado del radio para los orbitales del problema anterior, inciso c).
- 15 El valor esperado de  $1/r$  es (en u.a.)

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2}$$

Calcule, con él, los valores esperados de la energía potencial para los orbitales  $1s, 2s$  y  $3s$ , así como la energía cinética en los mismos (expresé el resultado en u.a.).

- 16 Con el resultado del problema 15, verifique que  $\langle 1/r \rangle \neq 1/\langle r \rangle$ .
- 17 En uno de los modelos empleados para explicar el enlace químico se propone la existencia de orbitales híbridos, los cuales tienen forma y direccionalidad diferentes a la de los orbitales atómicos, pero son construidos a partir de éstos por combinación lineal. Tres ejemplos de orbitales híbridos son:

$$\text{Orbital híbrido } sp: \quad \psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

Orbital híbrido  $sp^2$ : 
$$\psi_{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y$$

Orbital híbrido  $dsp^2$ : 
$$\psi_{dsp^2} = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

Sustituya los armónicos esféricos correspondientes en estas fórmulas de híbridos y grafíquelos en coordenadas polares sobre un plano apropiado.

- 18 A partir de los siguientes datos, grafique el diagrama de contorno de densidad electrónica para el orbital híbrido  $sp$ , construido, como se indica en el problema anterior, a partir de las funciones de onda  $2s$  y  $2p_z$ .

$10^3 \times \psi^2$ (u.a.) <sup>-3</sup>	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
$sp$	2.82	2.13	1.73	1.28	0.952	0.676	0.436	0.251	0.105

- 19 Grafique, conjuntamente, en coordenadas polares, los tres orbitales híbridos  $sp^2$  e identifique el ángulo que guardan entre sí:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_y$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y$$

(suponga que  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  representan sólo armónicos esféricos).

- 20 La siguiente función de onda

$$\psi = 0.98219(1s) + 0.18789(2p_z)$$

representa adecuadamente al estado basal de un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico. Es decir, un átomo de hidrógeno polarizado (para una fuerza del campo eléctrico de 0.1 u.a.). Grafique la parte angular de dicha función en coordenadas polares, sustituyendo los armónicos esféricos  $s$  y  $p_z$  en una ecuación.

- 21 Del problema anterior vemos que para lograr una descripción adecuada de un átomo en un campo eléctrico se requiere emplear funciones de onda de otros orbitales diferentes a los del estado basal, si se desea reproducir la separación de carga y la existencia de un momento dipolar. De acuerdo con esto, ¿cuál de los orbitales del hidrógeno será más polarizable: el  $1s$  o el  $2s$ ?

## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.  
 Atkins, P. W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford, Oxford University Press, 1970, vol. I.

- Baughman, R. G., «Hydrogen-like Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 315.
- Becker, C., «Geometry of the *f* Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 354.
- Berry, R. S., «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 283.
- Bordass, W. T., y Linnett, J. W., «A New Way of Presenting Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 672.
- Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980.
- Cartmell, E., y Fowles, G. W. A., *Valencia y estructura molecular*, Barcelona, Ed. Reverté, 1970.
- Cohen, I., «The Shape of the *2p* and Related Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1961, 38, 20.
- Cohen, I., y Bustard, T., «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 187.
- Cromer, D. T., «Stereo Plots of Hydrogen-like Electron Densities», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 626.
- Cumper, C. W. N., *Wave Mechanics for Chemists*, Londres, Heiverman, 1966.
- Ellison, F. O., y Hollingsworth, C. A., «The Probability Equals Zero Problem in Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 767.
- Eyring, H.; Walter, J., y Kimball, G. E., *Quantum Chemistry*, Nueva York, Wiley, 1949.
- Frederick, C., «A Mechanical Model for Teaching Quantum Mechanics», *Am. J. Phys.*, 1978, 46, 242.
- Friedman, H. G.; Choppin, G. R., y Feuerbacher, D. G., «The Shapes of the *f* Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 358.
- Garritz, A.; Costas, M., y Gázquez, J. L., *Problemas resueltos. Castellán. Fisicoquímica*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1981.
- Gasiorowicz, S., *Quantum Physics*, Nueva York, Wiley, 1974.
- Gerhold, G. A.; McMurchie, L., y Tye, T., «Percentage Contour Maps of Electron Densities in Atoms», *Am. J. Phys.*, 1972, 40, 988.
- Gray, H. B., *Electrons and Chemical Bonding*, Menlo Park, Calif., W. A. Benjamin, 1965.
- Greenwood, N. N., *Principles of Atomic Orbitals*, Londres, Royal Institute of Chemistry. Monographs for Teachers, 1969, 8.
- Gutschick, V. P., «Easing the Paradox of Preferred Axis for Angular Momentum», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 433.
- Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1966.
- Holmgren, S. L., y Evans, J. S., «Accurate Contours for *sp*<sup>2</sup> Hybrid Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 189.
- Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
- Karplus, M., y Porter, R. N., *Atoms and Molecules. An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Menlo Park, Calif., W. A. Benjamin, 1970.
- La Paglia, S. R., *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1974.
- Mak, T. C. W., y Wai-Kee, Li, «Relative Sizes of Hydrogenic Orbitals and the Probability Criterion», *J. Chem. Ed.*, 1969, 52, 90.
- Massey, A. G., y Massey, S., «Simulation of Atomic and Molecular Orbitals», *Ed. Chem.*, julio 1976.
- McClellan, A. L., «Transparent 3-D Models of Electron Probability Distributions», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 761.
- Moore, J. W.; Davies, W. G., y Collins, R. W., *Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978.
- Ogryzlo, E. A., y Porter, G. B., «Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 256.

- Pauling, L., y Wilson, E. B.**, *Introduction to Quantum Mechanics*, Nueva York, McGraw Hill, 1935.
- Perlmutter-Hayman, B.**, «The Graphical Representation of Hydrogen-like Wave Functions», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 428.
- Pilar, F. L.**, *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.
- Pimentel, G. C., y Spatley, R. D.**, *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969.
- Powell, R. E.**, «Relativistic Quantum Chemistry. The Electrons and the Nodes», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 558.
- Purcell, K. F., y Kotz, J. C.**, *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977.
- Rock, H. B., y Gerhold, G. A.**, *Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1974.
- Scaife, D. B.**, «Atomic Orbitals Contours», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 442.
- Slezak, J. A.**, «The concept of quantum numbers-a simplified approach», *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 485.
- Spiegel, M. R.**, *Manual de fórmulas y tablas matemáticas*, Panamá, McGraw Hill, 1970.
- Stevens, B.**, «Atomic Structure and Valency», Londres, Chapman and Hall, *Science Papers Books*, 1969.
- Szabo, A.**, «Contour Diagrams for Relativistic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 678.
- Wen-Kuang, J., y Kozycki, A.**, «Hydrogen Atom in Two Dimensions», *Am. J. Phys.*, 1979, 47, 1005.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Tokio, McGraw Hill-Koga Kusha, 1934.



# 8

## Átomos polieletrónicos

*Todo lo que pueda ser dicho sobre la naturaleza y número de los elementos se reduce a discusiones de una naturaleza enteramente metafísica.*

LAVOISIER



ERWIN SCHROEDINGER (1887-1961).  
(Tomada de Hecht *Physics in perspective*,  
© 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

## 8.0 INTRODUCCION

Ni Bohr ni Sommerfeld tuvieron éxito en obtener una teoría cuántica válida para átomos polieletrónicos. Cuando, en 1926, Schroedinger presenta su mecánica ondulatoria, sólo se habían acumulado multitud de hechos experimentales sobre los sistemas atómicos. En ellos se reflejaba constantemente un marcado carácter periódico, pero ninguna teoría a primeros principios había logrado explicar la naturaleza de la periodicidad. Dentro de este contexto aparece la mecánica cuántica, abstracta como lo es, a dar explicación fundamental del comportamiento periódico de los átomos, 57 años después de su descubrimiento, por Mendeleief (Sec. 1.2.3). Este hecho, más que ningún otro, dio validez total a la mecánica cuántica de Schroedinger.

En este capítulo revisaremos breve y simplificadaamente la estructura electrónica de átomos con más de un electrón.

Vale la pena aclarar que la ecuación de Schroedinger no basta para desentrañar la naturaleza electrónica de los átomos. Es necesario suplementarla con un principio universal, descubierto empíricamente por W. Pauli en 1925 (véase Sec. 5.1.3) y generalizado teóricamente por el mismo Pauli en 1940: el principio de antisimetría.

El principio de Pauli debe agregarse a la teoría de Schroedinger en vista de que en ésta no aparece el espín electrónico. En la sección 8.1 entramos a este capítulo con la presentación del principio de antisimetría y sus efectos sobre las funciones del espín. A continuación, en las secciones 8.2 y 8.3 se examina la resolución de la ecuación de Schroedinger en átomos. La primera de ellas se dedica exclusivamente al helio, caso que se trata un poco más formalmente como una muestra explícita de las complicaciones insalvables que surgen al pretender atacar problemas de tres o más cuerpos. Para el helio se abordan con cierto detalle los aspectos aproximados de la teoría, los que posteriormente se generalizan sin mayor discusión para átomos más complejos.

Aun con el empleo de aproximaciones, las funciones de onda de átomos polieletrónicos sólo pueden obtenerse fácilmente con la ayuda de la computadora. En la sección 8.3 presentamos algunos resultados de cálculos que son útiles para mostrar las tendencias que siguen las funciones monoeléctricas y las energías orbitales a lo largo de la tabla periódica.

Se han intercalado en las secciones 8.2 y 8.3 los aspectos de momento angular y términos espectroscópicos para átomos polieletrónicos. Estos son fundamentales para el entendimiento cabal de los espectros atómicos.

### 8.1 EL PRINCIPIO DE ANTISIMETRIA

El principio de antisimetría surge de la indistinguibilidad de los electrones. Los dos electrones en el helio, por ejemplo, son partículas equivalentes, caracterizadas por el mismo conjunto de constantes físicas (masa, carga, etc.). Cuando

vemos un par de pelotas idénticas en el suelo nos daría lo mismo que la de la derecha ocupara el lugar de la izquierda, y viceversa. El par de pelotas después del intercambio seguiría siendo un par de pelotas en el suelo, idéntico al observado previamente. De la misma forma,

**un intercambio de los electrones del helio no debería afectar ninguna de las propiedades medibles en este átomo. No podríamos distinguir entre el átomo de helio antes y después del intercambio de electrones. Concluimos entonces que el intercambio de un par de electrones no tiene ningún significado físico.**

No obstante, desde el punto de vista matemático, un intercambio sí tiene un significado preciso: las coordenadas que describen la posición de ambos electrones deben intercambiarse en las expresiones de la teoría cuántica. Ante esta permuta de coordenadas, todas las propiedades físicas que la teoría calcula no deben ser afectadas, puesto que el intercambio no debe influir sobre las manifestaciones físicas del átomo. ¿Qué propiedad matemática debe satisfacer una función de onda (que no es una cantidad físicamente medible) para que todas las predicciones físicas de la teoría no se alteren al permutar las coordenadas de un par de electrones? La respuesta a esta pregunta la dio W. Pauli en 1940.

### 8.1.1 Funciones de onda simétricas y antisimétricas

La función de onda de un sistema de dos electrones tiene como variables independientes a las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si llamamos **1** al conjunto de las coordenadas de uno de los electrones y **2** al correspondiente del segundo, es decir,

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= \{x_1, y_1, z_1, \sigma_1\} \\ \mathbf{2} &= \{x_2, y_2, z_2, \sigma_2\} \end{aligned} \tag{8-1}$$

entonces, la función de onda puede presentarse sintéticamente como

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-2}$$

Cuando se lleva a cabo la permuta de las coordenadas de los dos electrones, se genera, en principio, una nueva función que llamaremos  $\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ . Representando a  $\hat{P}$  como un operador de permutación, podemos escribir

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \tag{8-3}$$

La función (8-2) sería aquella que describiría el estado del sistema antes de la permutación, y la de (8-3) aquel después del intercambio electrónico. Como se discutió en 8.1, ambas funciones de onda son perfectamente aceptables desde el punto de vista físico siempre que las predicciones medibles que con ellas puedan calcularse sean idénticas.

Por ejemplo, la densidad de probabilidad de que un electrón esté en **1** y el otro en **2** es una propiedad del sistema que no debe afectarse ante el intercambio, o sea,

$$\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-4)$$

Pero, ya que la densidad de probabilidad no es más que el cuadrado de la función de onda del sistema, (8-4) implica que

$$|\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 = |\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})|^2 \quad (8-5)$$

La igualdad anterior puede satisfacerse ya sea si  $\Psi$  es simétrica respecto al intercambio de coordenadas

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-6)$$

o antisimétrica

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-7)$$

**Ejemplo 8.1** Indique cuál de las siguientes funciones no es afectada cuando se intercambian las coordenadas espaciales **1** y **2**:

- a)  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2)$   
 b)  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1)$

*Solución*

- a) Intercambiando  $x_1$  por  $x_2$ ,  $y_1$  por  $y_2$  y  $z_1$  por  $z_2$ , obtenemos

$$f(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = (x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1)$$

la cual es idéntica a  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Entonces, decimos que  $f$  es una función simétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

- b) Similarmente,

$$g(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = x_2 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_2$$

Vemos ahora que  $g(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  es absolutamente diferente a  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Decimos, pues, que  $g$  no es ni simétrica ni antisimétrica ante la permutación de **1** y **2**, o bien que  $g$  no tiene simetría de intercambio.

La propiedad de simetría o antisimetría que debe satisfacer la función de onda de un sistema de partículas es un importante principio de la naturaleza que fue descubierto por Pauli, e indica que:

- i) Los sistemas compuestos por partículas idénticas con espín entero ( $s = 0, 1, \dots$ ) están siempre descritos por funciones de onda simétricas.
- ii) Los sistemas de partículas idénticas con espín igual a la mitad de un entero ( $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ), están siempre descritos por funciones de onda antisimétricas ante el intercambio de un par de partículas.

Este principio establece, por tanto, que las relaciones (8-6) y (8-7) nunca se dan simultáneamente. Así, para un sistema compuesto por un par de fotones

( $s = 0$ ), la función de onda debe cumplir la condición de simetría (8-6). Por otra parte, uno compuesto por electrones, protones o neutrones (para todos ellos,  $s = 1/2$ ) es (8-7) la que se satisface.

**El postulado de que un sistema de electrones debe estar descrito por una función de onda antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas (incluyendo la del espín) de pares de electrones, se conoce como principio de Pauli o principio de antisimetría.**

Su validez está absolutamente confirmada, así que no se tiene duda de que constituye un principio básico de la naturaleza.

Esta diferencia, aparentemente menor, entre las funciones de onda de uno u otro tipo de partículas permite explicar la notable divergencia de comportamientos que presentan. A aquellas con espín entero se les conoce como *bosones*, en honor a Satyendra Nath Bose (1894-1974), físico hindú, y a las del espín «semientero», como *fermiones*, en honor a Enrico Fermi (1901-1954), físico italiano.

**PROBLEMA 8.1** Indique cuál de las siguientes funciones de onda tiene las propiedades de simetría adecuadas para un sistema de dos bosones, cuál para uno de dos fermiones y cuál es inaceptable.

a)  $\Psi(1, 2) = e^{-(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2}$

b)  $\Psi(1, 2) = x_1^2x_2 + y_1^2y_2 + z_1^2z_2$

c)  $\Psi(1, 2) = \ln \frac{x_1y_1z_1}{x_2y_2z_2}$

**Ejemplo 8.2** Sea  $\Psi(1, 2)$  una función que no es simétrica ni antisimétrica ante la permuta de las coordenadas 1 y 2. Demuestre que las siguientes combinaciones permiten obtener una función simétrica y otra antisimétrica:

$$\Psi_S(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1) \tag{8-8}$$

$$\Psi_A(1, 2) = \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1) \tag{8-9}$$

*Solución* Permutando las coordenadas en  $\Psi_S(1, 2)$ , tenemos

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi(2, 1) + \Psi(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1)$$

de donde es claro que

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi_S(1, 2)$$

o sea, que  $\Psi_S$  es una función simétrica.

Asimismo,

$$\Psi_A(2, 1) = \Psi(2, 1) - \Psi(1, 2) = -[\Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)]$$

y de (8-9) obtenemos

$$\Psi_A(2, 1) = -\Psi_A(1, 2)$$

así que  $\Psi_A$  es antisimétrica, como deseaba demostrarse.

PROBLEMA 8.2 A partir de la función del inciso *b*) del problema 8.1, construya una función simétrica y otra antisimétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

PROBLEMA 8.3

- Demuestre que el producto de dos funciones simétricas (o antisimétricas) ante el intercambio de las coordenadas **1** y **2** resulta ser una función simétrica.
- Muestre que el producto de cualquier función simétrica por otra antisimétrica es antisimétrico.

PROBLEMA 8.4 Encuentre la simetría de las siguientes tres funciones:

- $\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1^2 y_1 + x_2^2 y_2$
- $\Psi_2(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_1)(x_2 y_2 z_2)$
- $\Psi_3(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1 - z_2^2 + y_1 - x_2 + z_1^2 - y_2$

e indique, a partir de lo enunciado en el problema 8.3, cuál es la simetría de los tres productos que pueden realizarse entre ellas.

PROBLEMA 8.5 Sean  $\phi_1$  y  $\phi_2$  dos funciones de las coordenadas de una partícula. Demuestre que, cualesquiera sean  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , el siguiente determinante siempre es antisimétrico ante el intercambio de las partículas **1** y **2**:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \phi_1(\mathbf{2}) \\ \phi_2(\mathbf{1}) & \phi_2(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \quad (8-10)$$

### 8.1.2 Los operadores y las funciones del espín para un sistema de dos electrones

Aquí analizaremos la repercusión que tiene el principio de antisimetría sobre la función de onda de un sistema de dos electrones.

De antemano sabemos que al resolver la ecuación de Schroedinger no aparece el espín por ninguna parte. Recordemos que para el hidrógeno (Sec. 7.5.2) la solución de la ecuación de Schroedinger hubo de multiplicarse posteriormente por una función de Pauli del espín ( $\chi_+$  o  $\chi_-$ ) para obtener la función de onda total electrónica. Algo similar se acostumbra hacer en sistemas de varios electrones. En el caso particular de dos, el plan a seguir es:

- Se resuelve<sup>1</sup> la ecuación de Schroedinger, obteniendo una función de las coordenadas espaciales de ambos electrones, a la que denominaremos

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

- Se construye una función que depende de las coordenadas del espín de ambos electrones, a la que llamaremos

$$\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

<sup>1</sup> Veremos en este capítulo que lo usual, en lugar de resolver, es aproximar una solución.

- 3) La función de onda completa del sistema se obtiene multiplicando ambas porciones de los incisos anteriores<sup>2</sup>:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-11)$$

- 4) Se verifica que la función construida sea antisimétrica ante el intercambio de los dos electrones.

Si en (8-11) intercambiamos las coordenadas de ambos electrones, obtenemos

$$\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-12)$$

Para que el principio de antisimetría (8-7) se satisfaga, vemos que (8-11) debe ser idéntica a (8-12), salvo un cambio de signo. Es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$$

Esta igualdad puede alcanzarse siempre y cuando se dé cualquiera de las siguientes dos situaciones:

a)  $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  y  $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  (8-13)

b)  $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  y  $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  (8-14)

En pocas palabras, el principio de antisimetría aplicado a  $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  fuerza a que ya sea la función espacial,  $\Psi^{\text{Sc}}$ , o la del espín,  $\xi$ , sea antisimétrica, conservándose la otra simétrica ante el intercambio.

Para finalizar esta sección, enfocaremos la atención en la función del espín  $\xi$ . Cualquiera que sea ésta, debe ser una función propia de los operadores del espín para el sistema de dos electrones. Pero ¿cuáles son aquí los operadores del espín?

Siendo el espín un vector de momento angular y teniendo cada uno de los electrones un vector de espín particular, los operadores del espín se obtienen sumando aquellos de los electrones individuales. Es decir, si  $\hat{S}_1$  representa el operador de momento angular del espín del electrón 1 y  $\hat{S}_2$  aquel del electrón 2, el operador del espín para el sistema de dos electrones,  $\hat{S}$ , será

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (8-15)$$

Similarmente, las componentes en  $z$  satisfarán:

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2} \quad (8-16)$$

Cuando estos operadores actúen sobre  $\xi$ , deben obtenerse los valores propios característicos de los momentos angulares, o sea,

$$\hat{S}^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = S(S + 1)\hbar^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-17)$$

<sup>2</sup> Por supuesto, esto sólo es válido cuando el hamiltoniano del sistema de dos electrones no dependa explícitamente de operadores del espín.

y

$$\hat{S}_z \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = M_s \hbar \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-18}$$

donde  $M_s = -S, \dots, S$ .

Los números cuánticos introducidos,  $S$  y  $M_s$ , caracterizarían al momento angular del espín total y a su componente en  $z$ . No son difíciles de prever los valores que adquieren  $S$  y  $M_s$  para un sistema de dos electrones. El análisis es similar al que hicimos en la sección 7.5.3, donde discutimos el acoplamiento del momento angular orbital y el del espín en el átomo de hidrógeno. En este caso se nos presenta el acoplamiento de dos momentos angulares del espín, aunque en diferentes electrones, pero el resultado es enteramente idéntico. Resulta que dicho acoplamiento está cuantizado: los dos electrones sólo pueden interactuar ya sea con sus espines paralelos o antiparalelos. Matemáticamente se obtiene que el número cuántico del espín total,  $S$ , sólo toma dos valores: la suma de los números cuánticos de espín de los electrones individuales:

$$S = 1/2 + 1/2 = 1$$

o bien su diferencia:

$$S = 1/2 - 1/2 = 0$$

En el primer caso, de (8-18),  $M_s$  toma los tres valores 1, 0,  $-1$ , por lo que a este acoplamiento se le llama «tripleto». En el segundo, como  $M_s$  sólo puede valer 0, se le denomina «singulete». Concluimos que debe ser factible construir cuatro funciones diferentes  $\xi$  del espín, cada una se comportaría diferente en las ecuaciones (8-17) y (8-18), dando asimismo distintos valores de  $S$  y  $M_s$ , por lo que podríamos etiquetarlas como sigue:

	$S$	$M_s$
Singulete:	$^1\xi_0$	0    0
Triplete:	$\left\{ \begin{array}{l} ^3\xi_1 \\ ^3\xi_0 \\ ^3\xi_{-1} \end{array} \right.$	1    1 1    0 1    -1

Reconózcase que el superíndice a la izquierda de  $\xi$  no representa más que los  $2S + 1$  posibles valores de  $M_s$  (desde  $-S$  hasta  $S$ , de uno en uno), lo que recibe el nombre de *degeneración del espín*.

Encontrar las expresiones precisas de las funciones  $\xi$  en el caso de dos electrones resulta bastante sencillo. Para ello se emplean funciones de espín de un electrón.

**Ejemplo 8.3** Sean  $\chi_+$  y  $\chi_-$  funciones de espín de un electrón, es decir, aquellas que se comportan de la siguiente forma ante los operadores de espín monoelectrónicos:

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_1^2 \chi_+(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_+(\mathbf{1}) \\ \hat{S}_1^2 \chi_-(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_-(\mathbf{1}) \end{aligned} \right\} \text{ con } s_1 = 1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_+(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_+(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = +1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_-(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_-(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = -1/2$$



(cuatro relaciones enteramente idénticas existen si todos los índices 1 y coordenadas **1** se reemplazan por 2 y **2**).

A partir de  $\chi_+(1)$ ,  $\chi_-(1)$ ,  $\chi_+(2)$  y  $\chi_-(2)$ , construya cuatro funciones de las coordenadas de espín de dos electrones, que sean simétricas o antisimétricas ante el intercambio de los electrones.

*Solución* Son cuatro los posibles productos que pueden obtenerse a partir de una función del electrón 1 y otra del 2:

$$\chi_+(1)\chi_+(2) , \chi_+(1)\chi_-(2) , \chi_-(1)\chi_+(2) , \chi_-(1)\chi_-(2)$$

Inmediatamente podemos comprobar que el primero y cuarto productos son simétricos ante la permuta de **2** y **1**. Sin embargo, el segundo y tercero no tienen propiedades de simetría, pues se convierten uno en el otro ante el intercambio. No obstante, las ecuaciones (8-8) y (8-9) nos permiten construir una función simétrica y otra antisimétrica a partir de una sin propiedades de simetría. Aplicando esas fórmulas al segundo o tercer producto, obtenemos las nuevas funciones

$$\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)$$

$$\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)$$

la primera de las cuales es simétrica y la última antisimétrica, con lo que hemos satisfecho el enunciado.

Incluyendo el correspondiente factor de normalización, las funciones del espín para un sistema de dos electrones son:

<b>TRIPLETE</b>			
${}^3\xi_1 = \chi_+(1)\chi_+(2)$	}	<b>Simétricas</b>	<b>(8-19)</b>
${}^3\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)]$			
${}^3\xi_{-1} = \chi_-(1)\chi_-(2)$			
<b>SINGULETE</b>			
${}^1\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)]$		<b>Antisimétrica</b>	<b>(8-20)</b>

De acuerdo con (8-13), las funciones de espín del triplete deben ir asociadas a funciones espaciales  $\Psi^{Sc}$  que sean antisimétricas, mientras que la del singulete, a una solución simétrica de la ecuación de Schroedinger.

Por lo pronto, ya hemos resuelto el paso número 2 citado al principio de esta sección, así que ahora analizaremos, en el caso más simple, cómo se realiza el mencionado allí como primer paso.

## 8.2 EL ATOMO DEL HELIO

Abordaremos aquí el serio problema que representa resolver la ecuación de Schroedinger para un sistema de 3 cuerpos (núcleo + 2 electrones).

El hamiltoniano que plantearemos en la sección primera contiene sólo las interacciones electrostáticas entre las partículas cargadas. Aun así, la ecuación de Schroedinger no ha podido resolverse analíticamente. Debemos resignarnos a generar métodos de solución aproximados.

En la segunda sección, que denominamos *aproximación de electrones independientes*, lo primero que se nos ocurre es «olvidar» que los electrones se repelen. Por supuesto, un hamiltoniano sin repulsión electrónica corresponde a un modelo de átomo que se aleja mucho del átomo real de helio. La solución puede obtenerse, pero corresponde a un átomo ficticio en el que su par de electrones se comporta independientemente, como si estuviera en un átomo de hidrógeno con núcleo de dos protones.

En la tercera sección se introduce una corrección al modelo de electrones independientes. En lugar de incorporar la repulsión real, ésta se simula haciendo disminuir la carga nuclear por un factor constante. Allí veremos que esta sola consideración mejora sustancialmente la descripción de la energía del átomo.

Una mejor aproximación se discute en la cuarta sección. La repulsión puede tomarse en cuenta introduciendo un potencial efectivo de repulsión que se hace depender de la distancia al núcleo de cada electrón. Esta aproximación se ha difundido enormemente, y con ella sigue siendo válido identificar a cada uno de los electrones con orbitales tipo hidrógeno con una cierta energía orbital.

En las secciones 8.5 a 8.8 se estudian ahora los estados excitados del helio a diferentes niveles de aproximación, desembocándose en la descripción del espectro del helio, en la sección 8.9.

El camino que se sigue para mostrar cómo abordar la resolución aproximada de la ecuación de Schroedinger para el helio se presenta, más que nada, para ahorrar formalidad en el tratamiento de otros átomos polielectrónicos, por donde circularemos con un enfoque totalmente informal, toda vez que el ejemplo del helio nos haya mostrado los aspectos peculiares de los átomos polielectrónicos.

### 8.2.1 El hamiltoniano

La parte espacial de la función de onda del helio, que denominamos  $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  en la ecuación (8-11), se obtiene al resolver la ecuación de Schroedinger. Esta última queda definida con el conocimiento del hamiltoniano.

En esta ocasión, por simplicidad, escribiremos el hamiltoniano electrónico considerando que el núcleo ocupa el origen de coordenadas y no el centro de masa del átomo (véase Fig. 8.1). Con ello habremos hecho una mínima aproximación, ignorando el llamado «término de polarización de masa».

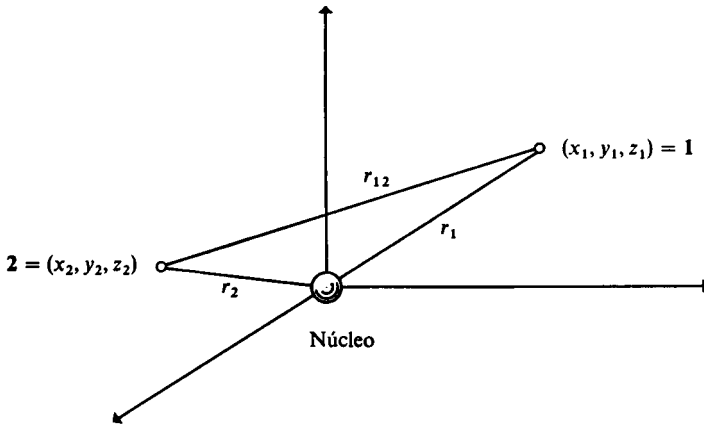


Figura 8.1 Coordenadas relativas de los electrones respecto al núcleo, en el átomo de helio.

Tomando en cuenta las energías cinéticas de ambos electrones, su atracción con el núcleo y su repulsión mutua, podemos escribir el hamiltoniano electrónico como

$$\hat{H} = \hat{E}_{c_1} + \hat{E}_{c_2} + \hat{V}_{1-nuc} + \hat{V}_{2-nuc} + \hat{V}_{1-2}$$

Al escribir explícitamente los operadores asociados a estas energías, tenemos

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\kappa Z e^2}{r_1} - \frac{\kappa Z e^2}{r_2} + \frac{\kappa e^2}{r_{12}} \quad (8-21)$$

Para escribir este hamiltoniano en unidades atómicas de energía (hartrees), según fueron introducidas en la sección 7.1.4, recordemos que en estas unidades  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  y  $\kappa = 1$ , y entonces,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{u.a.} \quad (8-22)$$

PROBLEMA 8.6 Construya el hamiltoniano electrónico para el átomo de litio.

La ecuación de Schroedinger para el helio

$$\hat{H}\Psi^{Sc}(1, 2) = E\Psi^{Sc}(1, 2) \quad (8-23)$$

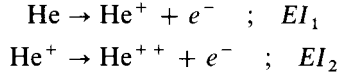
no ha podido ser resuelta en forma cerrada hasta la fecha. El último término,  $1/r_{12}$ , que contiene la interacción interelectrónica, depende de las coordenadas de ambos electrones, pues

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

y su sola presencia ha hecho imposible hallar la solución exacta de (8-23).

No obstante este tropiezo, se han desarrollado multitud de métodos para encontrar soluciones aproximadas. Algunos de ellos son tan poderosos que

prácticamente se ha alcanzado el valor exacto de la energía del helio. Esta puede determinarse experimentalmente midiendo la energía necesaria para separar el núcleo y los electrones. El camino consiste en ionizar dos veces el helio:



y sumar ambas energías de ionización. El valor actual es

$$E_{\text{exp}} = -(EI_1 + EI_2) = -2.90372 \text{ hartrees} \quad (8-24)$$

Este dato puede servirnos como guía en lo que sigue. Cuando aproximemos una solución  $\Psi^{\text{Sc}}(1, 2)$ , mientras el valor de  $E$  asociado a ésta se encuentre más cercano a (8-24) iremos por buen camino.

**PROBLEMA 8.7** La segunda energía de ionización del helio puede calcularse con las fórmulas desarrolladas para el hidrógeno, pero empleando  $Z = 2$ .

- Use la energía hidrogenoide (7-41) para estimar  $EI_2$  del helio.
- Calcule  $EI_2$  para el helio adicionando la interacción espín-orbital de (7-162).
- Emplee la energía hidrogenoide relativista (7-172) para obtener  $EI_2$ .
- Con el resultado en *c*), estime la primera energía de ionización del helio, empleando (8-24).

*Respuesta*

- 2 hartrees.
- 2 hartrees.
- 2.000053 hartrees.
- 0.90367 hartrees = 24.59 eV (casi el doble que para el hidrógeno, para el cual  $EI_1 = 0.5$  hartrees).

## 8.2.2 Aproximación de electrones independientes.

### El estado basal. Determinantes de Slater

En el hamiltoniano del helio (8-22) podemos agrupar términos y escribir

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (8-25)$$

donde

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (8-26)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad (8-27)$$

son hamiltonianos que afectan sólo a las coordenadas de uno de los electrones.  $\hat{h}_1$  y  $\hat{h}_2$ , además, son idénticos al hamiltoniano electrónico del hidrógeno, pues contienen energía cinética y atracción con el núcleo.

Ya que el término  $1/r_{12}$  es el que complica la solución de la ecuación de Schroedinger, vamos a olvidarnos por el momento de su existencia. Ello no deja de ser una barbaridad, pues implica suponer que los dos electrones no se repelen. Sin embargo, esta primera aproximación proporcionará un punto adecuado de partida, como será claro más adelante. Así, nos dedicaremos a resolver la ecuación

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-28)$$

que se conoce como la de «electrones independientes».

**Ejemplo 8.4** Demuestre que la solución de la ecuación (8-28) puede expresarse como un producto de funciones monoeléctricas, es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) \quad (8-29)$$

*Solución* Sean  $\phi_a$  y  $\phi_b$  las soluciones a los problemas monoeléctricos

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) &= \mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) \\ \mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) &= \mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (8-30)$$

Entonces, sustituyendo (8-29) en (8-28),

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Recordando que  $\mathbf{h}_1$  sólo actúa sobre las coordenadas  $\mathbf{1}$  y  $\mathbf{h}_2$  sobre las  $\mathbf{2}$ , tenemos

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Sustituyendo (8-30),

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Ambos lados de esta ecuación serán idénticos siempre que

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \quad (8-31)$$

y la función producto (8-29) será la solución del problema de electrones independientes (8-28).

El ejemplo anterior muestra que para obtener la solución de un sistema de electrones independientes basta encontrar soluciones a las ecuaciones monoeléctricas (8-30) y multiplicarlas. Pero resulta que cualquiera de las ecuaciones monoeléctricas es, precisamente, la del átomo de hidrógeno. Así,  $\phi_a(\mathbf{1})$  y  $\phi_b(\mathbf{2})$  son funciones hidrogenoides, como las discutidas a lo largo de todo el capítulo anterior. Los subíndices  $a$  y  $b$  pueden entonces asociarse con números cuánticos hidrogenoides para cada electrón:

$$\begin{aligned} a &= \{n_1, l_1, m_1\} \\ b &= \{n_2, l_2, m_2\} \end{aligned}$$

Resumiendo, al ignorar la repulsión interelectrónica, la función de onda del helio no es más que el producto

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{1})\phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{2}) \quad (8-32)$$

y de (8-31),

$$E = \mathcal{E}_{n_1} + \mathcal{E}_{n_2} \tag{8-33}$$

donde las  $\phi$  y las  $\mathcal{E}$  son funciones de onda y energía del ion hidrogenoide, con  $Z = 2$ .

La menor energía se obtiene cuando  $n_1 = n_2 = 1$ , o sea, cuando ambos electrones estén descritos por funciones 1s. Así, para el estado basal:

$$\text{Estado basal } \left\{ \begin{array}{l} \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2}) \end{array} \right. \tag{8-34}$$

$$E = 2\mathcal{E}_{1s} \tag{8-35}$$

Ya que en unidades atómicas, de (8-41), la energía del hidrógeno es

$$\mathcal{E}_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

para  $Z = 2$ ,  $\mathcal{E}_{1s} = -2$  hartrees; así que para el helio  $E = -4$  hartrees, valor que se encuentra lejos del experimental (7-24).

**Ejemplo 8.5** Con ayuda de las funciones hidrogenoides descritas en el capítulo anterior, escriba la función espacial del estado basal del helio.

*Solución* Tomando la ecuación (7-30) y recordando que  $a_0 = 1$  unidad atómica de longitud, tenemos

$$\phi_{1s}(\mathbf{1}) = Z \left( \frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_1} \tag{8-36}$$

$$\phi_{1s}(\mathbf{2}) = Z \left( \frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_2}$$

Así, para el estado basal

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1 + r_2)} \tag{8-37}$$

Reemplazando  $Z = 2$ , obtenemos finalmente:

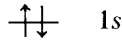
$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1 + r_2)}$$

Como la función (8-34), o su forma desarrollada (8-37), es simétrica respecto al intercambio de los electrones 1 y 2, debe acompañarla una función del espín antisimétrica, según (8-14). Entonces, sustituyendo en (8-12) la parte espacial (8-34) y la función singulete del espín (8-20), la solución completa para el helio en la aproximación de electrones independientes es

$$\text{Estado basal } \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})] \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \right\} \tag{8-38}$$

Ya que para la función singulete el momento angular del espín y su componen-

te en  $z$  son nulos, pues  $S = 0$  y  $M_s = 0$ , se acostumbra representar al estado basal del helio según la figura



donde las orientaciones de los espines de cada electrón se anulan. Ya que una función  $1s$  describe a ambos electrones, se acostumbra decir que el estado basal del helio corresponde a la configuración  $(1s)^2$ .

La función de onda (8-36) puede escribirse como un determinante:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\chi_+(1) & \phi_{1s}(2)\chi_+(2) \\ \phi_{1s}(1)\chi_-(1) & \phi_{1s}(2)\chi_-(2) \end{vmatrix} \quad (8-39)$$

Como se indicó en el problema 8.5, una función construida como determinante siempre es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones. Ello es consecuencia de que al intercambiar  $1$  y  $2$  en (8-39) se permutan las columnas del determinante, lo que basta para que éste cambie de signo.

Una función como (8-39) se conoce como *determinante de Slater*, por haber sido John C. Slater el primero que sugirió que éste era un método seguro para construir funciones antisimétricas.

PROBLEMA 8.8 Demuestre que un determinante cualquiera  $3 \times 3$ :

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

cambia de signo al intercambiar de lugar un par de columnas.



JOHN C. SLATER. (Tomada de P. O. Löwdin, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State. Nueva York, Academic Press, 1966. Fotografía cortesía del autor.)

PROBLEMA 8.9 Verifique que (8-39) es idéntica a (8-38) mediante el desarrollo del determinante.

Resumiendo esta sección, la aproximación de electrones independientes permite obtener una primera aproximación para la energía electrónica,  $E$ , y la función de onda espacial  $\Psi^{\text{Sc}}$  para el helio. Esta última resulta ser un producto de funciones monoelectrónicas idénticas a las del hidrógeno (excepto que en el helio  $Z = 2$ ).

Incorporando la función del espín, hemos aprendido también que la función de onda completa del estado basal puede escribirse como un determinante de Slater.

Todo lo descrito hasta ahora constituye un avance en el entendimiento de la estructura electrónica de los átomos.

Aunque parezca irracional haber suprimido la consideración de que los electrones del helio se repelen, en breve estaremos de acuerdo con Per Ölor Löwdin, químico cuántico sueco, quien indicó en 1960:

*«En la discusión de las soluciones de la ecuación de Schroedinger en sistemas con muchos cuerpos es útil y conveniente introducir funciones de una partícula como el punto de partida para los diferentes métodos de aproximación.»*

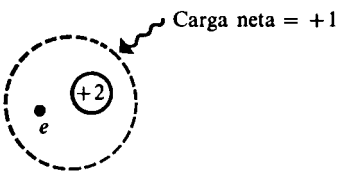
### 8.2.3 Apantallamiento y carga nuclear efectiva

La simplicidad del modelo de electrones independientes puede conservarse si se considera que el efecto de un electrón sobre otro consiste en tapar o apantallar la carga del núcleo.

Cuando un electrón del helio se halle cerca del núcleo y el otro lejos (véase Fig. 8.2), el primero «sentirá» en toda su magnitud la atracción de los dos protones, mientras que el segundo estará atraído por el equivalente a una sola carga positiva.

**En pocas palabras, dependiendo de su distancia al núcleo, la *carga nuclear efectiva* que un electrón siente varía entre 1 y 2 debido a la presencia del otro electrón.**

Por presentar un símil habitual, imaginemos que nos citamos con un amigo muy temprano en una plaza pública. Al llegar no tendremos problema en



**Figura 8.2** El electrón cercano al núcleo es atraído por dos protones. Entre tanto, el que está lejos se «siente» como en un átomo de hidrógeno, atraído por una carga neta de +1.



localizarlo. Sin embargo, si la cita ocurre a mediodía, todas las demás personas presentes nos cubrirán o apantallarán a nuestro amigo, haciendo difícil su localización y sentir su presencia. Así, los diversos electrones en un átomo se apantallan entre sí la carga nuclear.

Para obtener resultados concretos empleando esta simulación de la repulsión, procede considerar el hamiltoniano monoeléctrico de las ecuaciones (8-26) y (8-27), reemplazando la carga nuclear,  $Z = 2$ , por una carga nuclear efectiva  $Z^*$  que toma algún valor fijo entre 1 y 2:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i} \quad \text{para } i = 1, 2 \tag{8-40}$$

El valor de  $Z^*$  más apropiado falta aún por determinar, pero por el momento puede considerarse como un promedio entre los casos extremos de cercanía ( $Z^* = 2$ ) y alejamiento ( $Z^* = 1$ ) del núcleo.

Así, en este nuevo modelo del átomo de helio, los electrones no se repelen entre sí, pero son atraídos por un núcleo con un número fraccional,  $Z^*$ , de protones.

Por supuesto, las soluciones de la ecuación monoeléctrica con el hamiltoniano (8-40) siguen siendo los orbitales hidrogenoides, pero descritos por la carga nuclear efectiva en lugar de  $Z$ . Por tanto, de (8-36) y (8-38), la función de onda del estado basal resulta ser, en unidades atómicas,

$$\Psi^{Sc}(1, 2) = \frac{Z^{*3}}{\pi} e^{-Z^*(r_1+r_2)} \tag{8-41}$$

**El procedimiento para obtener el valor óptimo de  $Z^*$  se conoce como *método variacional*, que se sustenta en un teorema muy útil de la mecánica cuántica:**

Sea  $\hat{H}$  el hamiltoniano de un sistema y  $E_1$  el menor de sus valores propios (la energía del estado basal que se obtendría al resolver la ecuación de Schroedinger). Si  $\Psi$  es una función arbitraria que satisface las condiciones a la frontera requeridas y está normalizada, entonces

$$E_0 = \int \Psi^* H \Psi dV \tag{8-42}^3$$

siempre satisface ser mayor a  $E_1$ . Si acaso  $E_0 = E_1$ , entonces  $\Psi$  es la función de onda del estado basal del sistema.

Este *teorema variacional* es de gran utilidad para «probar» funciones de onda aproximadas y escoger la más conveniente. Todo lo que procede es calcular el «valor esperado»  $E_0$  para varias funciones. Aunque no se conozca el resultado de la ecuación de Schroedinger,  $E_1$ , se elegirá la función con menor

<sup>3</sup> Note que  $E_0$  representa el valor esperado de la energía calculado con la función de onda aproximada  $\Psi$ .

valor de  $E_0$  como la más apropiada, ya que será aquella para la que  $E_0$  se aproximará más al resultado correcto  $E_1$ , pues toda  $E_0$  es mayor que  $E_1$ .

Volviendo a nuestro problema, podemos considerar a (8-41) como una multitud de funciones, dependiendo del valor tomado por  $Z^*$ . Entre todas ellas escogeremos aquella que minimice la expresión (8-42), siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano correcto del helio de (8-25).

El procedimiento a seguir se plantea en el problema 5, al final del capítulo. Por el momento, basta indicar que al calcular  $E_0$  con la función (8-41) se obtiene

$$E_0 = Z^*(Z^* - 27/8) \quad (8-43)$$

Es fácil comprobar, por derivación, que el valor de  $Z^*$  que minimiza  $E_0$  es

$$Z^* = 27/16 = 1.6875 \quad (8-44)$$

Así que, en promedio, cada electrón 1s en el helio apantalla alrededor de 0.31 protones al segundo electrón.

Sustituyendo (8-44) en (8-43) obtenemos un valor de  $E_0 = -2.8476$  hartrees, el que apenas se encuentra un 2% por encima del resultado experimental (8-24).

Podemos entender desde otro punto de vista el apantallamiento. En lugar de olvidar la repulsión y obtener las funciones monoeléctricas resolviendo la ecuación hidrogenoide

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

hemos obtenido la función  $\phi$  que describe a cada electrón resolviendo la nueva ecuación

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^*}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

que podemos escribir como

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{\sigma}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi \quad (8-45)$$

donde  $\sigma = Z - Z^*$ . (8-46)

La ecuación (8-45) corresponde a un electrón con cierta energía cinética, atraído por un núcleo con  $Z$  protones, y el término  $\sigma/r$  representa cierta energía potencial adicional, debida a la presencia del otro electrón.

$\sigma$  recibe el nombre de *constante pantalla*, y corresponde a la carga nuclear promedio que el otro electrón logra apantallar.

El término  $\sigma/r$  puede, entonces, considerarse como un potencial repulsivo promedio que afecta a cada electrón debido a la existencia del segundo:

$$V_{\text{ef}}(r) = \frac{\sigma}{r} = \frac{Z - Z^*}{r} \quad (8-47)$$

Debe quedar claro que introducir el apantallamiento es una forma (la más simple) de tomar en consideración la repulsión electrónica y mejorar la descripción de electrones independientes. No se complica, en absoluto, la forma de la función de onda (8-39) y se obtiene un valor de energía muy cercano al experimental.

**8.2.4 Potenciales efectivos. El método de campo autoconsistente**

Desde luego, pueden encontrarse mejores descripciones para el potencial repulsivo efectivo que siente un electrón por la presencia del otro. En esos casos, el término  $\sigma/r$  de (8-45) se reemplaza por el potencial efectivo en cuestión. Así, el problema monoeléctrico a resolver se convierte en

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{ef}(r) \right] \phi = \mathcal{E}\phi \tag{8-48}$$

Con las soluciones  $\phi$  a esta ecuación se obtienen entonces mejores funciones determinantes que (8-35), donde se tienen funciones tipo hidrógeno.

El primero en proponer este tipo de aproximación fue D. R. Hartree, en 1928. La idea central consiste en reescribir el hamiltoniano total del helio (8-25) sumando y restando potenciales efectivos de repulsión:

$$\hat{H} = [\hat{h}_1 + V_{ef}(r_1)] + [\hat{h}_2 + V_{ef}(r_2)] + \left[ \frac{1}{r_{12}} - V_{ef}(r_1) - V_{ef}(r_2) \right]$$

y considerar que el tercer término, llamado de «interacción residual», tiene un pequeño efecto, más o menos despreciable, sobre la función de onda y la energía de la ecuación de Schroedinger. Si  $V_{ef}$  ha sido escogido adecuadamente, entonces el término de interacción residual se puede despreciar, reduciéndose el hamiltoniano a una suma de operadores monoeléctricos donde el resultado del ejemplo 8.3 puede aplicarse, en cuyo caso basta resolver la ecuación monoeléctrica (8-48). Los valores de  $\mathcal{E}$  representarían entonces energías monoeléctricas.

Estos métodos se conocen como *de campo autoconsistente*, pues se basan en la noción de que cada electrón se mueve inmerso en un campo eléctrico estático producido por el núcleo y los demás electrones. Desde esta idea calculó Hartree un potencial efectivo  $V_{ef}(r)$ . A cada electrón resulta asignarse una función orbital  $\phi$ , un eigenvalor  $\mathcal{E}$  y números cuánticos  $n, l$  y  $m$  característicos.

El valor de energía total electrónica más cercano al experimental, empleando una función de onda tipo determinante de Slater, ha sido calculado por Gázquez y Silverstone<sup>4</sup>, y mejora apenas 0.014 hartrees el de la sección anterior, donde usamos la carga nuclear efectiva.

Por supuesto, vale la pena indicar, antes de concluir esta sección, que se han realizado cálculos más exactos abandonando la idea de los potenciales efecti-

<sup>4</sup> En 1977 reportaron  $E = 2.8616799956122$  hartrees.

vos. Ya en 1930, Egil A. Hylleraas obtuvo una energía total apenas 0.0005 hartrees por encima del valor exacto.

Cálculos posteriores, que incluyen la interacción espín-órbita y efectos relativistas, alcanzan valores de energía idénticos al experimental (8-24).

Sin embargo, el avance en las aproximaciones se logra complicando los desarrollos matemáticos y obscureciendo un poco el aspecto de interpretación química básica que aquí pretendemos abordar. Por ello, detenemos en este punto la descripción de los métodos mecánico-cuánticos más complejos, dejando asentadas las siguientes ideas:

**Al nivel de aproximación que supone reemplazar la repulsión electrónica real por unos potenciales efectivos de carácter central, que dependen sólo de la distancia entre núcleo y electrón:**

- Se alcanzan energías electrónicas bastante cercanas a la exacta.
- La función de onda puede construirse como un determinante de Slater.
- Cada elemento en el determinante es una función monoelectrónica. Estas se obtienen al resolver ecuaciones como la (8-48) y puede asignárseles un eigenvalor o *energía orbital*,  $\mathcal{E}$ , y un conjunto de números cuánticos orbitales hidrogenoides  $n, l, m$ .
- El estado basal del helio está entonces descrito por una función como la (8-39), salvo que  $\phi_{1s}$  se obtiene de un método de campo autoconsistente, en lugar de emplear una función tipo hidrógeno o sustituir en ella una carga nuclear efectiva.

Como vemos, aunque se ha ido más allá de la aproximación de electrones independientes, se conserva la esencia de ésta, que es la forma de la función de onda. A continuación pasamos a analizar un poco los estados excitados del helio.

### 8.2.5 Estados excitados

Volvamos a la aproximación de electrones independientes.

Después del estado basal  $(1s)^2$ , la menor energía de la ecuación (8-33) se obtiene si  $n_1 = 1$  y  $n_2 = 2$ , en cuyo caso,

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = -2 - 0.5 = -2.5 \text{ hartrees}$$

Para construir una función de onda, uno de los electrones estaría entonces descrito por la función orbital  $\phi_{1s}$ , mientras que el otro por alguna de las cuatro funciones hidrogenoides con  $n = 2$  (una tipo  $s$  y tres tipo  $p$ ). Suponiendo que el segundo electrón está descrito por la función  $\phi_{2s}$ , usando (8-32), la parte espacial de la función de onda del helio en la configuración excitada  $(1s)^1(2s)^1$  sería

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1}) \phi_{2s}(\mathbf{2})$$

No obstante, esta función no es ni simétrica ni antisimétrica ante el intercam-

bio de **1** y **2**. De cualquier forma, de lo aprendido en el ejemplo 8.2, a partir de ella podemos construir tanto una función simétrica como una antisimétrica:

$$\text{Configuración } \left\{ \begin{array}{l} \Psi_S^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-49) \\ \Psi_A^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-50) \end{array} \right. (1s)^1(2s)^1$$

Ahora bien, de acuerdo con lo examinado en la sección 8.1.2, la función simétrica irá asociada a una parte del espín antisimétrica [el singulete (8-20)]. Asimismo, la función espacial antisimétrica irá multiplicada por alguno de los elementos simétricos del triplete de espín (8-19).

Resumiendo, es posible construir cuatro funciones de onda  $^{2S+1}\Psi_{M_s}$  para la configuración  $(1s)^1(2s)^1$ :

$$(1s)^1(2s)^1 \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{2} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})] [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \quad (8-51) \\ \left. \begin{array}{l} {}^3\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \end{array} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} [(\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})) \left\{ \begin{array}{l} \chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) + \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \\ \chi_-(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) \end{array} \right\}] \quad (8-52)$$

**PROBLEMA 8.10**

- a) Demuestre que la primera o tercera función del triplete (8-52) pueden escribirse como un determinante de Slater.
- b) Muestre que sólo una combinación de determinantes de Slater permite escribir la función singulete  ${}^1\Psi_0$  y el elemento intermedio  ${}^3\Psi_0$  del triplete.

*Respuesta* (En notación simplificada.)

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} ; \quad {}^3\Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Puede emplearse una notación aún más simplificada:

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle - |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\uparrow 2s\uparrow\rangle \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle + |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\downarrow 2s\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Algo similar ocurriría para cada una de las tres funciones  $2p$  en la configuración  $(1s)^1(2p)^1$ , haciendo posible la construcción de otras 12 funciones con la energía de  $-2.5$  hartrees.

Concluimos que existen 16 estados degenerados inmediatamente encima del estado basal. ¿Será posible que yendo más lejos de la aproximación de electrones independientes esta degeneración desaparezca? Por lo pronto, abordaremos otro tema paralelo que genera una nomenclatura apropiada para los estados del helio.

### 8.2.6 El momento angular orbital total

Así como las funciones del espín corresponden a diferentes valores de los números cuánticos  $S$  y  $M_s$ , según sea el efecto que tengan sobre ellas los operadores del espín total [véanse Ecs. (8-15) a (8-18)], la parte espacial de la función de onda,  $\Psi^{Sc}$ , tiene asociados números cuánticos correspondientes al momento angular orbital total. Al igual que para el espín, los operadores del momento angular orbital total se obtienen sumando los correspondientes a cada electrón, es decir:

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \tag{8-53}$$

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2} \tag{8-54}$$

Cuando estos operadores actúan sobre  $\Psi^{Sc}(1, 2)$ , se obtienen los valores propios.

$$\hat{L}^2 \Psi^{Sc}(1, 2) = L(L + 1) \hbar^2 \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-55}$$

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = M_L \hbar \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-56}$$

donde  $M_L = -L, \dots, +L$ .

El nuevo número cuántico  $L$  se conoce como «de momento angular total» y  $M_L$  como el de su componente en  $Z$ .

**Ejemplo 8.6** Verifique que la función del estado basal del helio (8-34) satisface (8-56) con  $M_L = 0$ .

*Solución* De la definición (8-54) tenemos que

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2})(\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2))$$

$\hat{L}_{z1}$  y  $\hat{L}_{z2}$  son operadores monoelectrónicos que sólo afectan a las coordenadas de uno u otro de los electrones; así que el lado derecho de la anterior igualdad resulta:

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = \phi_{1s}(2)\hat{L}_{z1}\phi_{1s}(1) + \phi_{1s}(1)\hat{L}_{z2}\phi_{1s}(2)$$

Sabemos, de las ecuaciones (7-131) y (7-132), cómo actúan los operadores monoelectró-

nicos sobre las funciones hidrogenoides. En particular, las funciones  $1s$  son propias de  $\hat{L}_z$ , con valor propio  $m\hbar$  (donde  $m = 0$ ). Así, todo el lado derecho se anula y

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0$$

lo que comparando con (8-56) es congruente con un valor  $M_l = 0$ , como quería demostrarse.

En el ejemplo anterior se ha mostrado que la función del estado basal del helio es propia de  $\hat{L}_z$ , con valor propio  $M_l \hbar$  (donde  $M_l = 0$ ). Similarmente, puede demostrarse que también lo es de  $\hat{L}^2$ , con número cuántico  $L = 0$ .

Podemos resumir que el estado basal del helio, con la función de onda total (8-38), tiene asociados cuatro números cuánticos:  $L = 0$  y  $M_L = 0$  en su parte espacial y  $S = 0$  y  $M_s = 0$  para el espín.

Al igual que en el hidrógeno (véase Sec. 7.5.2), estos números cuánticos (ahora de momentos angulares totales) generan una *notación de términos espectroscópicos*. Un término contiene uno o más estados cuánticos degenerados caracterizados por  $L$  y  $S$ . Dependiendo de los valores de  $L = 0, 1, 2, \dots$  se habla de términos **S**, **P**, **D**, etc., y se coloca como superíndice la degeneración del espín (los  $2S + 1$  posibles valores de  $M_s$ ).

Así, el estado basal del helio es un término singulete **S**:  $^1\text{S}$ .

Respecto a los estados excitados, la configuración  $(1s)^1(2s)^1$  genera, como hemos visto, cuatro estados cuánticos (8-51) y (8-52). Dado que las partes espaciales sólo contienen orbitales monoeléctronicos tipo  $s$ , también tenemos  $L = 0$  y  $M_l = 0$ . Entonces, (8-51) corresponde a otro término  $^1\text{S}$ , mientras que las tres funciones (8-52) conforman un término  $^3\text{S}$ .

Respecto a la configuración  $(1s)^1(2p)^1$ , pueden hacerse combinaciones simétricas o antisimétricas como en la  $(1s)^1(2s)^1$ , pero en cada una de ellas podemos escoger cualquiera de las tres funciones orbitales  $2p$  disponibles. El momento angular del átomo corresponde al del electrón que ocupa el orbital  $2p$ , pues el otro, en el orbital  $1s$ , tiene momento angular nulo. Por tanto, para el átomo en esta configuración  $L = 1$ , por lo que las tres funciones singulete se agrupan bajo el término  $^1\text{P}$ , y las nueve restantes, en el  $^3\text{P}$ .

**PROBLEMA 8.11** Escriba la función de onda del helio con las siguientes características:  $L = 1$ ,  $M = 0$ ,  $S = 1$ ,  $M_s = -1$ , que forma parte del  $^3\text{P}$  de la configuración  $(1s)^1(2p)^1$ .

*Respuesta*

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2p_z}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2p_z}(\mathbf{1})] \chi_{-1}(\mathbf{1})\chi_{-1}(\mathbf{2})$$

**PROBLEMA 8.12**

- ¿Existe alguna función del helio con  $L = 2$ ,  $M = 0$ ,  $S = 0$ ,  $M_s = 0$ ?
- En su caso, escríbala.

*Respuesta* a) Sí.

**PROBLEMA 8.13** ¿Cuántas funciones de onda pueden escribirse para la configuración  $(1s)^1(3d)^1$  del átomo de helio?

Respuesta Veinte. Cinco corresponden al  $^1D$  y quince al  $^3D$ .

PROBLEMA 8.14 El principio de exclusión de Pauli indica que los números cuánticos de cada electrón no pueden ser todos iguales. ¿Por qué razón en lo desarrollado hasta aquí no nos hemos topado con una función que viole el principio de exclusión, tal como  $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})$ ?

### 8.2.7 El desdoblamiento de singuletes y tripletes

Hemos visto que cuando se omite el término de interacción  $1/r_{12}$  la energía asociada a las funciones (8-51) y (8-52) es la misma:

$$E^0 = \mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{2s}$$

Sin embargo, algún efecto debe tener el signo positivo o negativo que muestran en su parte espacial. Para despejar esta sospecha, puede calcularse el valor esperado de la repulsión  $1/r_{12}$  usando esas funciones de onda aproximadas. En pocas palabras, se sugiere calcular la integral

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \iint \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-57)$$

empleando las funciones del singulete y el triplete (signos más y menos en la siguiente ecuación, según (8-49) y (8-50) sustituidas en (8-57):

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{2} \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) \pm \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})]^2 \left( \frac{1}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2$$

El resultado, después de un poco de álgebra, es

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = J \pm K \quad (8-58)$$

donde

$$J = \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})]^2 \left( \frac{1}{r_{12}} \right) [\phi_{2s}(\mathbf{2})]^2 dV_1 dV_2 \quad (8-59)$$

se conoce como *integral coulombica* y corresponde a la energía de repulsión clásica de las distribuciones de carga descritas por las densidades de probabilidad  $\phi_{1s}^2(\mathbf{1})$  y  $\phi_{2s}^2(\mathbf{2})$ , y

$$K = \iint \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-60)$$

es la llamada *integral de intercambio* que, a diferencia de la coulombica, no tiene ningún paralelo clásico, pues  $\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1})$  y  $\phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2})$  no son densidades de probabilidad, y aparecen por el hecho de construir funciones con propiedades de antisimetría ante el *intercambio* de electrones; por ello el nombre dado a  $K$ .



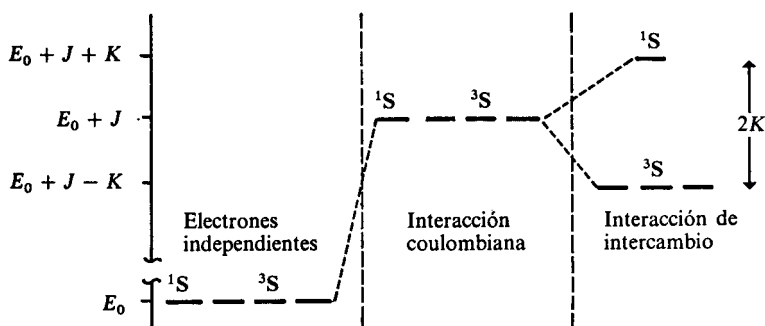
La integral coulombica  $J$  es siempre positiva, pues su integrando lo es. Sin embargo, el integrando de  $K$  no es positivo en todo el espacio debido al nodo de la función  $2s$ . Cuando el punto 1 esté antes del nodo y el 2 después, o viceversa, entonces el integrando de  $K$  es negativo. No obstante, como el factor  $1/r_{12}$  es importante cuando 1 y 2 son puntos cercanos, predominan los valores positivos del integrando, por lo que resulta ser que  $K$  es positiva. Si es así, la energía de repulsión en el singlete

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^1S} = J + K \tag{8-61}$$

resulta ser mayor que la del triplete:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^3S} = J - K \tag{8-62}$$

Así, podemos trazar el diagrama de la figura 8.3.



**Figura 8.3** Desdoblamiento de los estados singlete y triplete del primer estado excitado del helio, configuración  $(1s)^1(2s)^1$ .

Los valores calculados para las integrales  $J$  y  $K$  de (8-59) y (8-60) son  $J = 0.418$  hartrees y  $K = 0.046$  hartrees; así que las energías de los estados se comparan de la siguiente forma con los resultados experimentales espectroscópicos:

$$E_{1S} = E_0 + J + K = -2.036 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.147 \text{ hartrees})$$

$$E_{3S} = E_0 + J - K = -2.124 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.176 \text{ hartrees})$$

Es simple sacar conclusiones sobre la razón de la mayor estabilidad del triplete<sup>5</sup>. El término  $1/r_{12}$  en (8-57) es más importante a medida que ambos electrones están cerca. Pero las funciones espaciales tienen diferentes comporta-

<sup>5</sup> Se ha citado, recientemente, que el estado triplete es más estable debido a que presenta no una menor repulsión electrónica que el singlete, sino mayor atracción nuclear (consúltese el artículo de Snow y Bills que aparece en la Bibliografía), debido a que el efecto pantalla no es tan importante para electrones con espines paralelos. Estos tienden a contraerse más hacia el núcleo, aumentando con ello la carga nuclear efectiva de atracción y, por tanto, su estabilidad.

mientos a medida que  $r_{12}$  disminuye. Tomando el caso extremo  $r_{12} = 0$ , en cuyo caso las coordenadas **1** y **2** son iguales, las funciones (8-49) y (8-50) resultan:

$$\text{Si } \mathbf{1} = \mathbf{2} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{1S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = \sqrt{2}\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \\ \Psi_{3S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = 0 \end{array} \right.$$

Mientras el singulete vale cero sólo en la superficie nodal 2s, el triplete es nulo donde quiera. Así, al disminuir  $r_{12}$ , la función singulete no se cancela, y el integrando en (8-57) contribuye fuertemente, cosa que no sucede para el triplete. En éste, la posibilidad de que se acerquen los electrones disminuye y se hace cero la de que ocupen el mismo punto del espacio.

Es como si un electrón de cierto espín tuviera «una coraza» que no permitiera fácilmente el acercamiento de otro electrón con espín paralelo, lo que no sucede con electrones de diferente espín. *Este efecto, cuantificado por la integral de intercambio, K, recibe el nombre de interacción de intercambio, y, en átomos, estabiliza a los estados con mayor multiplicidad del espín.*

Este hecho fue conocido primero empíricamente por el análisis de los espectros atómicos y se conoce como *primera regla de Hund*:

**Dada una configuración atómica, el estado con la menor energía es aquel con la máxima multiplicidad del espín.**

Esta observación experimental no encontró su explicación hasta que entró en escena la mecánica cuántica, lo que constituyó uno más de sus aciertos.

### 8.2.8 Las energías orbitales 2s y 2p. Otra ruptura de la degeneración

Otro sorprendente resultado de aplicar la mecánica cuántica al caso del helio es que las energías orbitales  $\mathcal{E}_{2s}$  y  $\mathcal{E}_{2p}$  resultan ser diferentes. En la sección 8.2.5 obtuvimos que las energías de las configuraciones  $(1s)^1(2s)^1$  y  $(1s)^1(2p)^1$  eran idénticas, pero ello deja de ser cierto cuando se rebasa la aproximación de electrones independientes. Por una parte, ya mostramos en la sección anterior que los tripletes se hacen más estables que los singuletes; ahora discutiremos cómo es que  $\mathcal{E}_{2s} < \mathcal{E}_{2p}$ .

Para obtener diferentes energías orbitales 2s y 2p es necesario emplear una ecuación como la (8-48), donde se simula, en  $V_{\text{ef}}(r)$ , la interacción que los demás electrones tienen sobre aquel descrito por la función orbital  $\phi$ . Sin embargo, nos topamos con dos problemas:

- Salvo el potencial efectivo descrito por un apantallamiento promedio  $Z^*$  [Ec. (8-47)], no presentamos en la sección 8.2.4 algún  $V_{\text{ef}}(r)$  propio de un

método de campo autoconsistente, con el cual pudiéramos calcular las energías  $2s$  y  $2p$ .

- Aunque tuviéramos un mejor potencial efectivo, la resolución de la ecuación diferencial (8-48) podría complicarse severamente. Recordemos que si  $V_{ef} = 0$ , nos queda la misma ecuación del hidrógeno, la cual nunca resolvimos en el capítulo anterior, sino que simplemente presentamos sus soluciones.

A pesar de estas dos severas limitaciones, tenemos una manera de mostrar que, en efecto,  $\mathcal{E}_{2s}$  y  $\mathcal{E}_{2p}$  son diferentes. Para ello, refinaremos un poco lo tratado sobre carga nuclear efectiva en la sección 8.2.3. Allí obtuvimos un promedio de  $Z^* = 1.6875$ , pero fue también obvio que la carga nuclear efectiva debe tratarse como una función de la distancia al núcleo, tal que

para  $r = 0$ ,  $Z^*(r) = 2$ , pues el electrón no es apantallado  
 y para  $r \Rightarrow \infty$ ,  $Z^*(r) = 1$ , pues el segundo electrón apantalla una carga positiva del núcleo.

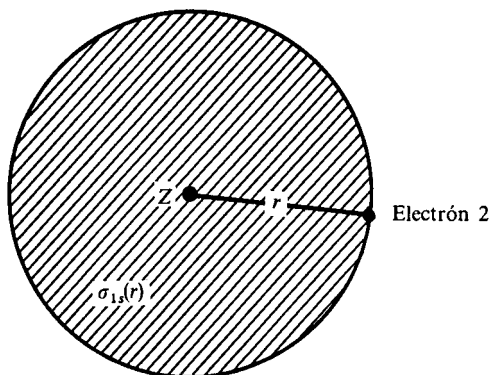
En el siguiente ejemplo presentamos una forma simple de obtener la forma funcional completa de  $Z^*(r)$ . Si el lector quiere evitarlo, puede pasar a la figura 8.5, que muestra el resultado.

**Ejemplo 8.7** Centre su atención en una configuración excitada del helio donde un electrón esté descrito por un orbital  $1s$  y el otro por un orbital superior ( $2s$ ,  $2p$ , etc.). Debido a ello, suponga que este último no apantalla al electrón  $1s$ , y que entonces  $\phi_{1s}$  es una función hidrogenoide con  $Z = 2$ .

Por otra parte, el segundo electrón sí es apantallado por el  $1s$ .

- a) Suponga que cuando el segundo electrón se encuentra a una distancia  $r$  del núcleo, siente el apantallamiento de toda la carga  $1s$  dentro de la esfera de radio  $r$ ,  $\sigma_{1s}(r)$ . Obtenga una  $Z^*(r)$  para el segundo electrón calculando dicha carga y restándola de  $Z = 2$ .
- b) Represente el potencial efectivo de repulsión como

$$V_{ef}(r) = \frac{\sigma_{1s}(r)}{r}$$



**Figura 8.4** Al estar descrito el primer electrón por  $\phi_{1s}$ , la carga nuclear efectiva del electrón 2 cuando se encuentre a una distancia  $r$  del núcleo se estimará como  $Z^*(r) = Z - \sigma_{1s}(r)$ , donde  $\sigma_{1s}(r)$  es la carga encerrada en la esfera de radio  $r$ .

donde

$$\sigma_{1s}(r) = Z - Z^*(r)$$

y gráfiquelo contra  $r$ .

- c) Grafique la suma del potencial nuclear  $-Z/r$  y del potencial repulsivo  $V_{ef}(r)$  contra  $r$ .

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{\sigma(r)}{r} = -\frac{Z^*(r)}{r}$$

representa el potencial total que afecta al segundo electrón.

*Solución*

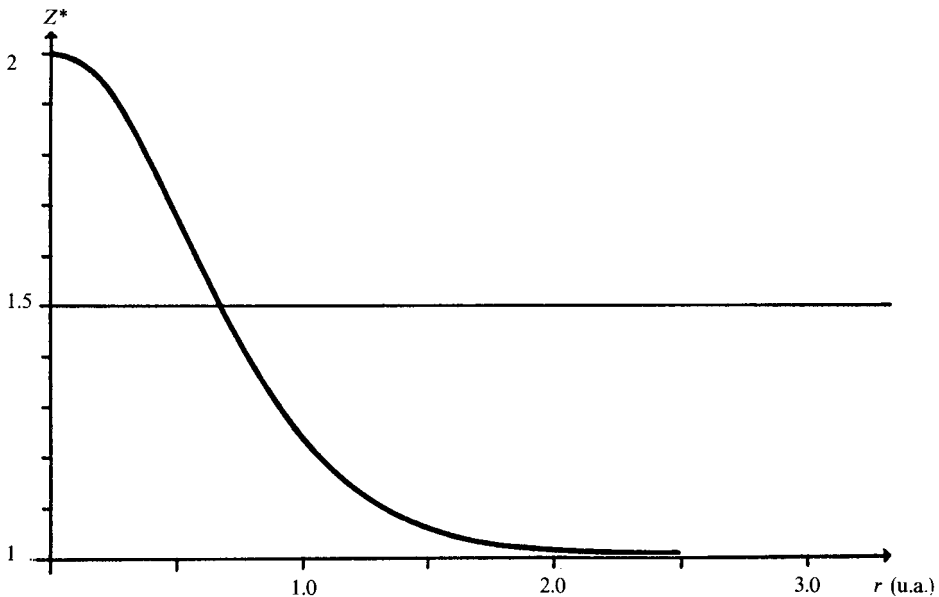
- a) La carga  $1s$  contenida dentro de una esfera de radio  $r$ ,  $\sigma_{1s}(r)$ , resulta ser la probabilidad acumulativa<sup>6</sup>  $1s$  multiplicada por la carga  $e$  del electrón. Sin embargo, como en unidades atómicas  $e = 1$ , al emplear la ecuación (7-63), tenemos

$$\sigma_{1s}(r) = 1 - e^{-2Zr}(1 + 2Zr + 2Z^2r^2)$$

así que, usando  $Z = 2$  y  $Z^*(r) = Z - \sigma_{1s}(r)$ ,

$$Z^*(r) = 1 + e^{-4r}(1 + 4r + 8r^2) \tag{8-63}$$

En la figura 8.5 se ha graficado esta función.



**Figura 8.5** Carga nuclear efectiva, dependiente de  $r$ , obtenida de la ecuación (8-63) para un electrón externo del helio en presencia de un electrón  $1s$ .

<sup>6</sup> Se obtuvo en el capítulo 7 (Sec. 7.2.4) integrando la densidad de probabilidad dentro de una esfera de radio  $r$  [Ec. (7-63)].

b) Del enunciado

$$V_{ef}(r) = (Z - Z^*(r))/r = \frac{\sigma_{1s}(r)}{r}$$

por lo que

$$V_{ef}(r) = \frac{1}{r} [1 - e^{-4r}(1 + 4r + 8r^2)]$$

La gráfica se presenta en la figura 8.6.

c) En la figura 8.7 se presenta la gráfica de  $-Z^*(r)/r$  contra  $r$ .

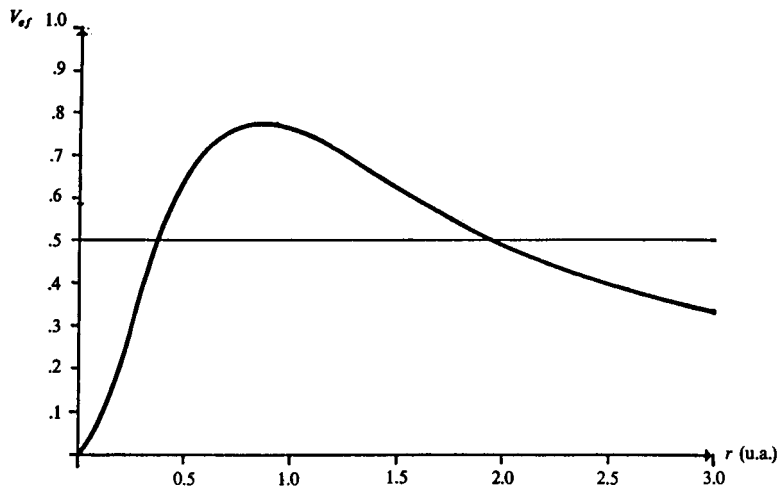


Figura 8.6 Potencial efectivo de repulsión entre la nube electrónica 1s y otro electrón, en función de  $r$ , graficado de (8-64).

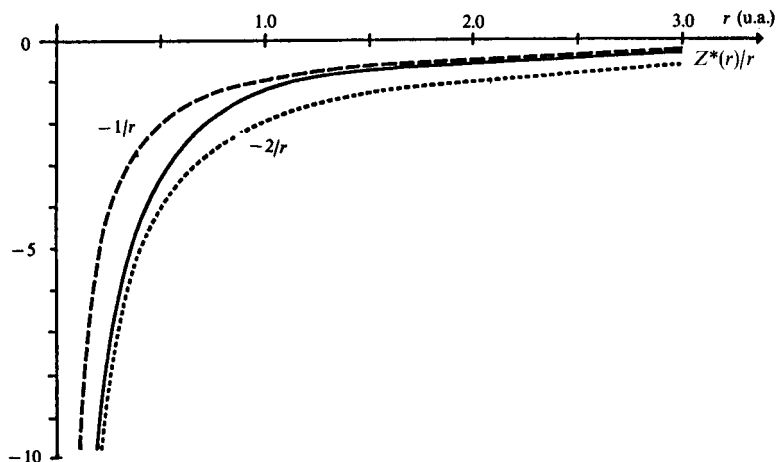


Figura 8.7 Suma del potencial nuclear y del de repulsión efectiva de la figura 8.5. Este potencial global efectivo se aproxima a  $-2/r$  cerca del núcleo (ausencia de apantallamiento) y a  $(2 - 1)/r$  a grandes distancias (apantallamiento total).

En la figura 8.5 podemos ver cómo la atracción nuclear va siendo menguada debido al apantallamiento de un electrón 1s, conforme el segundo electrón se aleja del núcleo.

Un potencial efectivo de repulsión  $V_{ef}(r)$  (véase Fig. 8.6) puede obtenerse tomando el potencial apantallado  $V(r) = -Z^*(r)/r$  de la figura 8.7 y restando el potencial de atracción nuclear  $-Z/r$ :

$$V_{ef}(r) = \frac{-Z^*(r) + Z}{r} \tag{8-64}$$

En  $V_{ef}$  está representado el campo eléctrico producido por la presencia de una densidad de carga 1s, y puede emplearse en la ecuación monoeléctronica (8-48); es decir, la función orbital que describiría al segundo electrón habría de obtenerse de

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \left( \frac{-Z^*(r) + Z}{r} \right) \right] \phi_{n,l} = \mathcal{E}_{n,l} \phi_{n,l} \tag{8-65}$$

Como vemos, hemos saltado el primer obstáculo, pues ya contamos con un potencial efectivo de repulsión. Bastaría resolver (8-65) para obtener las diversas energías orbitales  $\mathcal{E}_{n,l}$ . Aunque ello no resulta imposible, ese problema es inabordable aquí. No obstante, podemos echar mano de otra técnica común de la mecánica cuántica, llamada *teoría de perturbaciones*.

Si  $\hat{H}^0$  es el hamiltoniano de un sistema (llamado no perturbado) donde se conocen las soluciones  $\phi^0$  y  $\mathcal{E}^0$  de la ecuación de Schroedinger,

$$\hat{H}^0 \phi^0 = \mathcal{E}^0 \phi^0 \tag{8-66}$$

entonces, las soluciones del problema más complejo

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\phi = \mathcal{E}\phi \tag{8-67}$$

pueden estimarse.  $H'$  se conoce como «perturbación». En particular, la primera aproximación al eigenvalor  $\mathcal{E}$  del sistema perturbado puede calcularse como

$$\mathcal{E} \simeq \mathcal{E}^0 + \int \phi^{0*} \hat{H}' \phi^0 dV \tag{8-68}$$

La ecuación (8-68) indica que el efecto que tiene la presencia de la perturbación  $\hat{H}'$  sobre el eigenvalor  $\mathcal{E}^0$  puede estimarse sumando el valor esperado de  $\hat{H}'$  calculado a partir de las funciones del sistema no perturbado.

Este método es aplicable en nuestro caso si hacemos la siguiente identificación entre (8-66) y (8-65):

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

y corresponde al hamiltoniano del hidrógeno, por lo que sí conocemos las soluciones del sistema no perturbado (8-66).

$\mathcal{E}^0$  corresponde entonces a la energía hidrogenoide

$$\mathcal{E}_{n,l}^0 = -Z^2/2n^2 \quad (8-69)$$

con la que el núcleo, de carga  $Z = 2$ , atrae al electrón en el orbital  $\phi_{n,l}$ . Por otra parte,

$$\hat{H}' = \left( \frac{-Z^*(r) + Z}{r} \right)$$

no es más que el potencial efectivo de repulsión (8-64) entre el electrón  $1s$  y aquel en  $\phi_{n,l}$ . Corresponde, en este caso, a la perturbación, e intenta ser un refinador de nuestro modelo de átomo de helio, pues contiene simulada la repulsión electrónica que está ausente en  $\hat{H}^0$ .

Las nuevas energías orbitales  $\mathcal{E}_{n,l}$  de (8-65) pueden entonces estimarse por (8-68), es decir,

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \mathcal{E}_{n,l}^0 + \int \phi_{n,l}^{0*} \left( \frac{Z - Z^*(r)}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV \quad (8-70)$$

La integral en (8-70) representa un valor esperado de la energía de perturbación (repulsión electrónica) calculado con funciones tipo hidrógeno. Desarrollando el paréntesis del integrando de (8-70) obtenemos

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \mathcal{E}_{n,l}^0 - \int \phi_{n,l}^{0*} \left( \frac{Z^*(r)}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV - \int \phi_{n,l}^{0*} \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV \quad (8-71)$$

El tercer término de (8-71) es el valor esperado de la atracción nuclear en el modelo hidrogenoide. Como se discutió en la sección 7.2.5, es aplicable el teorema virial (7-73); así que  $\langle V \rangle = 2\mathcal{E}_{n,l}^0$ . Concluimos entonces que, sustituyendo el virial y el valor de  $\mathcal{E}_{n,l}^0$  de (8-69), las energías orbitales en el helio pueden aproximarse por

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \frac{Z^2}{2n^2} - \int |\phi_{n,l}^0|^2 \left[ \frac{Z^*(r)}{r} \right] dV$$

Debemos recordar que  $\phi_{n,l}^0$  está compuesta de partes radial y angular y que  $dV$  en coordenadas polares viene dada en (7-10). Como  $Z^*(r)/r$  sólo depende de la coordenada radial, puede realizarse la integración angular, como se hizo en (7-60), para obtener el resultado final:

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \frac{Z^2}{2n^2} - \int_0^\infty f_{n,l}(r) \left[ \frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \quad (8-72)$$

donde  $f_{n,l}(r)$  es la función de distribución radial hidrogenoide definida por (7-58) cuando  $Z = 2$ .

Volviendo al asunto que origina esta sección, (8-72) nos permite ahora

estimar cómo se modifican las energías orbitales  $2s$  y  $2p$  en presencia de la repulsión electrónica. En estos casos, (8-72) adquiere la forma

$$\mathcal{E}_{2s} \approx \frac{1}{2} - \int_0^\infty f_{2s}(r) \left[ \frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \quad (8-73)$$

$$\mathcal{E}_{2p} \approx \frac{1}{2} - \int_0^\infty f_{2p}(r) \left[ \frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \quad (8-74)$$

En la figura 8.8 hemos graficado las distribuciones radiales  $2s$  y  $2p$  junto con  $-Z^*(r)/r$  de la figura 8.7. Asimismo, en la figura 8.9 presentamos las gráficas de los integrandos de (8-73) y (8-74) para ver cuál es mayor.

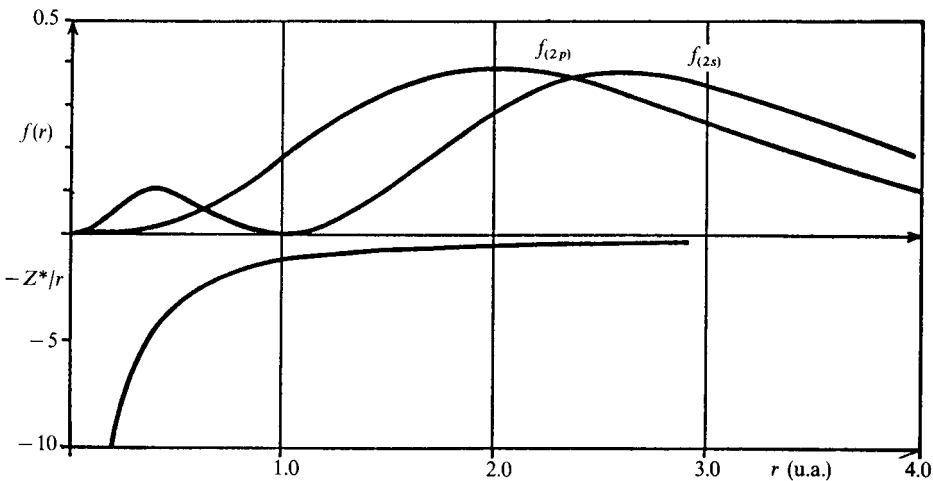
Resulta claro que el área bajo el integrando  $2s$  es mayor que aquélla del  $2p$ ; así que

$$\mathcal{E}_{2s} < \mathcal{E}_{2p} \quad (8-75)$$

Lo interesante es notar que es decisiva la mayor penetración del orbital  $2s$ . Al tomar mayores valores  $f_{2s}$  que  $f_{2p}$  en la cercanía del núcleo, donde  $Z^*(r)/r$  es enorme, el producto  $f_{2s}[Z^*(r)/r]$  domina fuertemente al correspondiente del orbital  $2p$ . Resulta entonces que *el electrón  $2s$  penetra más en la zona donde la atracción nuclear no está apantallada y experimenta, por tanto, una mayor atracción que se hace disminuir más a su energía orbital.* Por ello, la configuración  $(1s)^1(2s)^1$  presenta menor energía total que la  $(1s)^1(2p)^1$ .

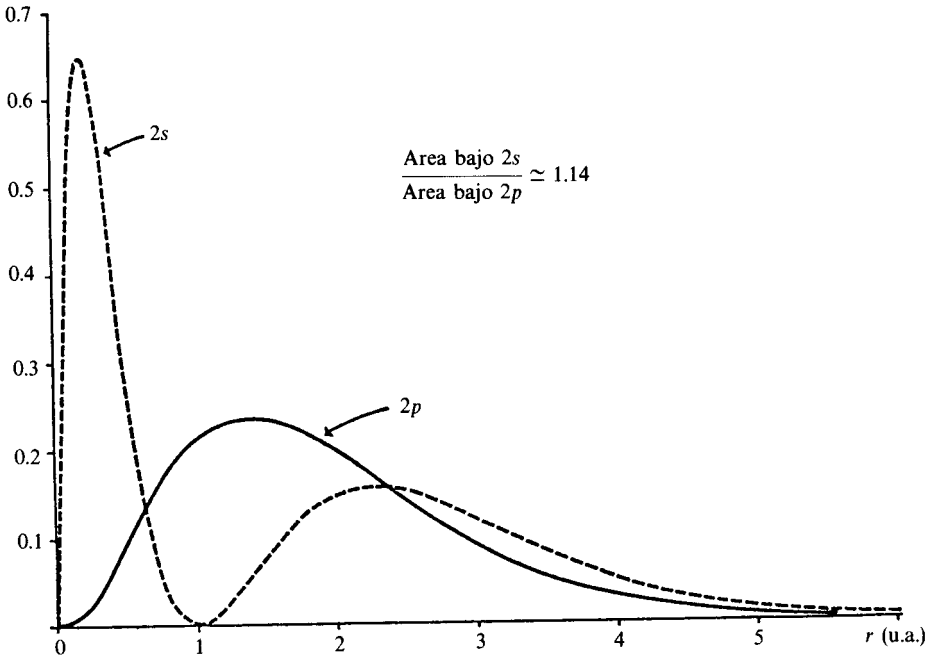
Este resultado puede generalizarse para cualquier orbital externo del helio: para el mismo valor de  $n$ , *al ser más penetrantes los orbitales con menor valor de  $l$ , su energía orbital es menor que la de aquellos con mayor valor de  $l$ .*

Todo esto nos provee de una base física a la regla empírica de que *mientras menor valor de  $(n + l)$  tenga un orbital, menor es su energía.*



**Figura 8.8** Gráfica de las distribuciones radiales de los orbitales  $2s$  y  $2p$  del átomo de helio y  $Z^*/r$ .





**Figura 8.9** Producto de las distribuciones radiales  $2s$  y  $2p$  por el potencial apantallado  $Z^*(r)/r$  para el átomo de helio.

### 8.2.9 El espectro del helio

Hasta el momento, hemos concluido que el estado basal del helio corresponde a la configuración  $(1s)^2$ , que llamaremos el «uno singulete ese»:  $1^1S$ . Acerca de los estados excitados, podemos dar respuesta a la pregunta presentada al final de la sección 8.2.5. A los términos correspondientes a la configuración  $(1s)^1(2s)^1$  los denominaremos  $2^1S$  y  $2^3S$  y a aquellos de la  $(1s)^1(2p)^1$  los llamaremos  $2^1P$  y  $2^3P$ . De lo discutido en la sección 8.2.7, los tripletes son más estables que sus correspondientes singuletes. Además, de lo obtenido en la sección anterior, los términos de la configuración con un electrón en el orbital  $2s$  son más estables que los correspondientes a la configuración con electrón  $2p$ . La conclusión es que la degeneración hidrogenoide se rompe como se indica en la figura 8.10.

Por supuesto, existen datos experimentales que apoyan este ordenamiento de términos.

Por ejemplo, las energías de ionización del átomo del helio son:

en su estado basal:	$1^1S$	E.I. = 0.9037 hartrees
en estados excitados:	$2^3S$	E.I. = 0.1750 hartrees
	$2^1S$	E.I. = 0.1458 hartrees
	$2^3P$	E.I. = 0.1332 hartrees
	$2^1P$	E.I. = 0.1238 hartrees

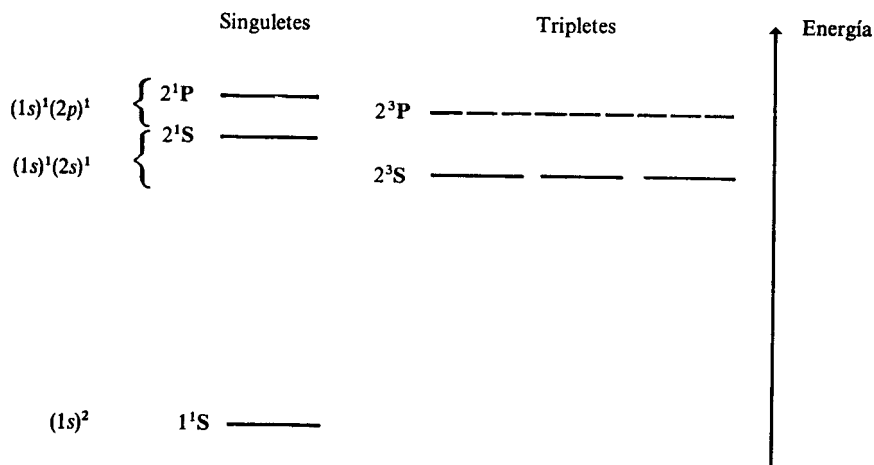


Figura 8.10 Orden de energía de los primeros términos del helio.

Otra fuente experimental para corroborar este hecho es el espectro del helio. Allí puede observarse que sólo se presentan transiciones si se cumplen las siguientes reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 && \text{(no existen transiciones} \\ &&& \text{entre tripletes y singletes)} \\ \Delta L &= \pm 1 \end{aligned}$$

En la figura 8.11 se presentan algunas transiciones congruentes con estas reglas.

Originalmente, se pensaba que existían dos tipos de átomos de helio, unos permanentemente en triplete y otros en singulete. Hoy se sabe que el  $2^3S$  es un estado metaestable, que decae lentamente al  $1^1S$ ; así que el término *transición prohibida* es muy relativo. Estos decaimientos lentos de estados metaestables a estables reciben el nombre de *fosforescencia*, mientras que las transiciones rápidas a partir de estados excitados se conocen como *fluorescencia*.

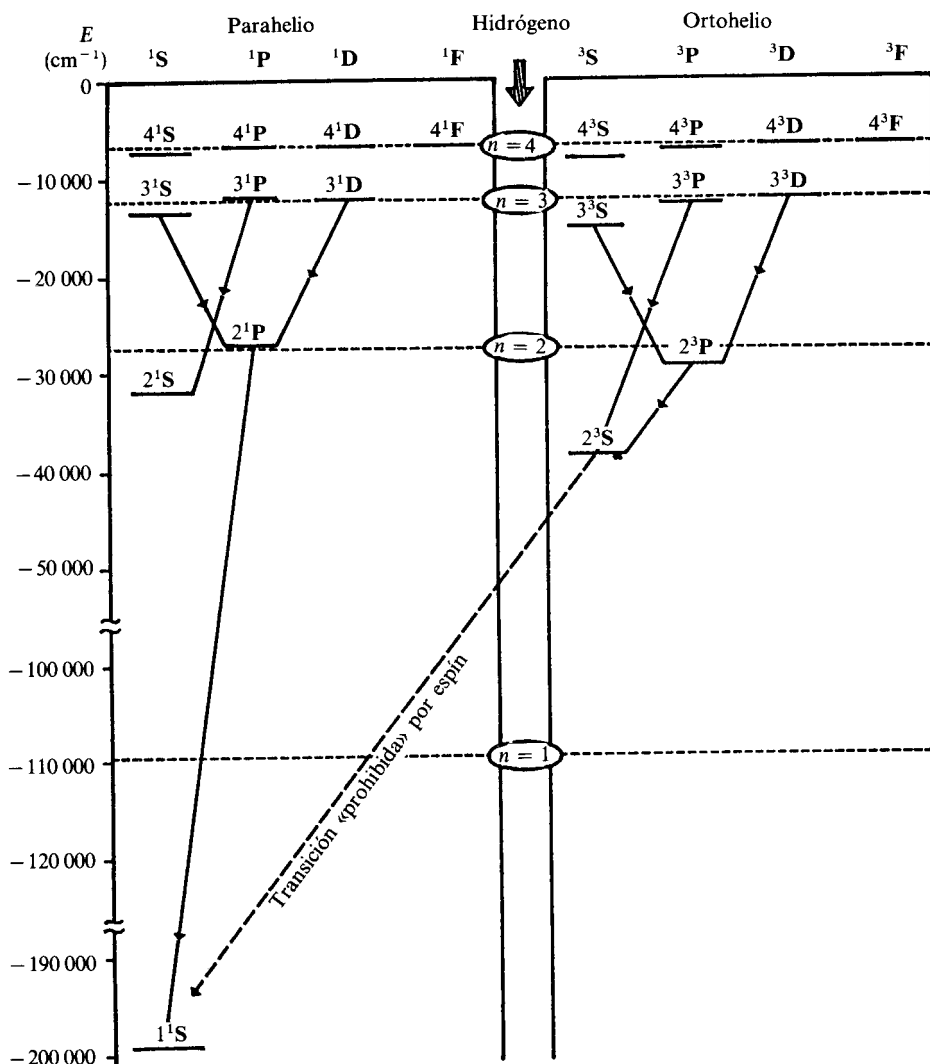
PROBLEMA 8.15 La transición  $3^3D \rightarrow 2^3P$  va acompañada de una emisión de radiación de longitud de onda  $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ .

- ¿De qué color es esta radiación?
- ¿Qué separación existe (en hartrees) entre estos términos?

Respuesta a) Amarillo. b) 0.0776 hartrees.

PROBLEMA 8.16 A partir de los siguientes datos para los niveles de energía del parahelio, calcule el valor de la longitud de onda para las transiciones permitidas desde  $n = 4, 3, 2$  a  $n = 1$ .

$$\begin{aligned} 1^1S &- 198\,305 \text{ cm}^{-1} && ; && 3^1P &- 12\,102 \text{ cm}^{-1} \\ 2^1S &- 32\,033 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1S &- 7371 \text{ cm}^{-1} \\ 2^1P &- 27\,176 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1D &- 6864 \text{ cm}^{-1} \\ 3^1S &- 13\,446 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1F &- 6858 \text{ cm}^{-1} \\ 3^1D &- 12\,206 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1P &- 6818 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



**Figura 8.11** Términos espectroscópicos del helio para configuraciones  $(1s)^1(nl)^1$ . Sólo se muestran algunas de las transiciones posibles. Los singletes se conocen como términos del parahelio y los tripletes del orthohelio. Se muestran también las energías del hidrógeno, para poder comparar.

Respuesta

$$\begin{aligned}
 4^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 522 \text{ \AA} \\
 3^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 537 \text{ \AA} \\
 2^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 584 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Al igual que en el hidrógeno, en el helio se presenta el acoplamiento espín-orbital (véase Sec. 7.5.3). Los momentos angulares orbital [caracterizado por  $L$

TERMINOS	L	S	J	NOTACION DE TERMINOS CON INTERACCION L-S
<sup>1</sup> S	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
<sup>1</sup> P	1	0	1	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>
<sup>1</sup> D	2	0	2	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>
<sup>3</sup> S	0	1	1	<sup>3</sup> S <sub>1</sub>
<sup>3</sup> P	1	1	2, 1, 0	<sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>0</sub>
<sup>3</sup> D	2	1	3, 2, 1	<sup>3</sup> D <sub>3</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub> , <sup>3</sup> D <sub>1</sub>

**Tabla 8.1** Términos espectroscópicos del helio con interacción espín orbital.

en (8-55)] y del espín [caracterizado por *S* en (8-17)] se acoplan para generar un momento angular total del átomo, cuyo número cuántico característico se denomina *J*. Los posibles valores de *J*, similarmente al hidrógeno [véase Ec. (7-160)], son

$$J = L + S, \dots, |L - S| \tag{8-76}$$

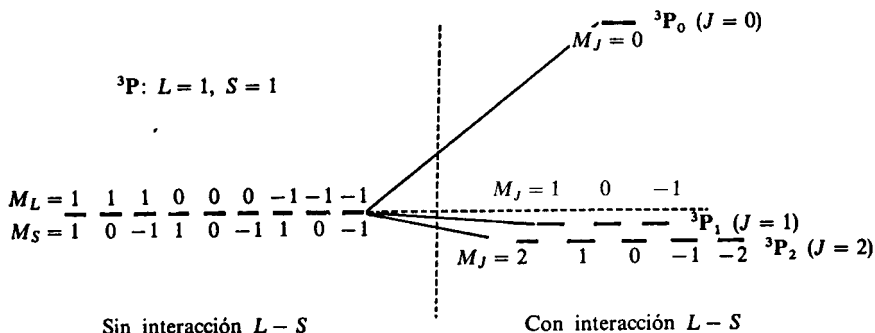
En la tabla 8.1 hemos calculado los posibles valores de *J* para los términos del helio.

La degeneración de cada término es el número de posibles valores de *M<sub>J</sub>*, el número cuántico de la componente en *z* del momento angular total. Dado que *M<sub>J</sub>* toma los valores

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J \tag{8-77}$$

la degeneración es 2*J* + 1. Por ejemplo, los términos <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> y <sup>3</sup>P<sub>0</sub> consisten en 5, 3 y 1 estados cuánticos.

De la misma forma que en el hidrógeno, la presencia de la interacción espín-órbita desdobra ligeramente los términos atómicos, como se esboza en la figura 8.12.



**Figura 8.12** Desdoblamiento de los nueve términos del <sup>3</sup>P por la presencia de la interacción espín-órbita. Sin considerar la interacción, los estados cuánticos están caracterizados por la cuarteta de números cuánticos (*L*, *S*, *M<sub>L</sub>*, *M<sub>S</sub>*). Incorporando la interacción, los nuevos números cuánticos son (*L*, *S*, *J*, *M<sub>J</sub>*). En otros átomos no ocurre, siempre que el término con la mayor *J* sea el más estable.

El desdoblamiento al que se hace referencia en la figura 8.12 es de poco más de un  $\text{cm}^{-1}$ ; así que en esencia el espectro del helio no se afecta considerablemente. Si acaso, las líneas del espectro muestran una estructura fina. En átomos más pesados la interacción  $L$ - $S$  llega a ser de mucho mayor magnitud, pues depende de la cuarta potencia del número atómico [véase Ec. (7-163)].

**PROBLEMA 8.17** La transición  $2^3\text{P} \rightarrow 2^3\text{S}$  se presenta como tres líneas diferentes en el espectro del helio. Corresponden a 9231.87, 9230.87 y 9230.79  $\text{cm}^{-1}$ . ¿Es congruente esta información con la presentada en la figura 8.11?

### 8.3 ÁTOMOS CON MAS DE DOS ELECTRONES

En vista de que los desarrollos mecánicos cuánticos válidos para el helio son aplicables en lo general a los demás átomos, en esta sección seremos menos formales todavía que en la anterior.

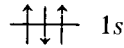
En la primera sección generalizamos las conclusiones obtenidas para el helio en cuanto al principio de antisimetría de Pauli. Allí mismo y en la segunda sección, antes de detenernos en especificar las configuraciones basales de los elementos, presentamos el tema del momento angular atómico total y las reglas del acoplamiento Russell-Saunders. Esta sección también generaliza los resultados alcanzados para el helio, pero sin entrar en la muy compleja naturaleza de los espectros de estos átomos mayores.

En la tercera sección, a manera de recordatorio, se retoma el principio de construcción abordado en el capítulo 4, para entrar a la cuarta sección. En ésta revisamos las formas más simples del cálculo de la energía total electrónica, pasando de la aproximación de electrones independientes al método de Hartree-Fock. Sobre éste se hacen una serie de aclaraciones que buscan evitar frecuentes confusiones entre operadores, funciones y eigenvalores del átomo, por un lado, y de los orbitales atómicos, por el otro. En la quinta sección se presentan algunos resultados de densidades radiales atómicas y se hace su comparación en varios átomos. Los metales de transición y las energías orbitales  $3d$  y  $4s$  se tratan aparte, en la sexta sección. Finalmente, en la última se comentan, brevemente, cálculos más allá del Hartree-Fock.

#### 8.3.1 El principio de exclusión y las funciones de onda para átomos polieletrónicos

El átomo de helio, en su estado basal, presenta la configuración electrónica  $(1s)^2$ . En este caso, dentro de las aproximaciones discutidas a lo largo de la sección 8.2, la función de onda puede expresarse como el determinante (8-39). Ambos electrones están descritos por funciones orbitales  $\phi_{1s}$  y diferentes espines.

En el litio, con tres electrones, podría ocurrirnos que existiera una configuración  $(1s)^3$ . En este supuesto caso, como no contamos más que con dos funciones de espín ( $\chi_+ \chi_-$ ), alguna de ellas debe repetirse en el determinante. Es decir, por ejemplo, para la configuración



correspondería el determinante (sin normalizar)<sup>7</sup>

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_+(\mathbf{3}) \\ \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_-(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_-(\mathbf{3}) \\ \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_+(\mathbf{3}) \end{vmatrix} \quad (8-78)$$

Resulta ser que este determinante vale cero, pues su primera y tercera fila son idénticas. Ello va a ocurrir cada vez que la función orbital (caracterizada por  $n, l, m$ ) y la función de espín (caracterizada por  $m_s$ ) coincidan para un par de electrones.

En forma sintética, podemos escribir el determinante (8-78) como en el problema 8.10, es decir,

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = |1s\uparrow 1s\downarrow 1s\uparrow| = 0$$

Una función de onda que vale cero para cualquier conjunto de coordenadas  $\{\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}\}$  es inaceptable, pues indica que la densidad de probabilidad para la posición de los electrones es nula. *Concluimos que no pueden construirse funciones de onda antisimétricas cuando un par de electrones están descritos por el mismo conjunto de cuatro números cuánticos  $\{n, l, m, m_s\}$ .* Este principio, derivado del de antisimetría, es conocido como *principio de exclusión de Pauli*, al que ya se hizo referencia en el capítulo 5, sección 5.1.3.

Intentar violar el principio de Pauli lleva a la situación absurda del determinante (8-78): a construir una supuesta función de onda que no es más que la función cero.

Así, dos electrones para los que se escoja la misma descripción orbital ( $n, l$  y  $m$  sean iguales), deben tener espines opuestos ( $m_{s_1} = 1/2$  y  $m_{s_2} = -1/2$ ). *Los cuatro números cuánticos  $n, l, m$  y  $m_s$  deben ser diferentes para cada uno de los electrones del átomo.*

Por tanto, en el litio no tenemos otra salida que echar mano del orbital  $2s$  (u otro) y pensar en que su estado basal está descrito por la configuración  $(1s)^2(2s)^1$ . Esta es una *configuración de capa abierta*, pues el espín del electrón  $2s$

<sup>7</sup> El factor de normalización es  $\frac{1}{\sqrt{6}}$ , pues resultan seis los términos del desarrollo de un determinante  $3 \times 3$ .

tiene dos maneras de escogerse, lo que hace posible la construcción de dos funciones tipo determinante:

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \uparrow & 2s \\ \uparrow\downarrow & 1s \\ 1s\uparrow & 1s\downarrow & 2s\uparrow \end{vmatrix} \quad (8-79)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \downarrow & 2s \\ \uparrow\downarrow & 1s \\ 1s\uparrow & 1s\downarrow & 2s\downarrow \end{vmatrix} \quad (8-80)$$

**Ejemplo 8.8**

- a) Desarrolle el determinante (8-79).
- b) Agrupe términos del desarrollo en a) para demostrar que la función de onda del litio puede escribirse como

$$\Psi_1(1, 2, 3) = \Psi_{\text{He}}(1, 2)\phi_{2s}(3)\chi_+(3) - \Psi_{\text{He}}(1, 3)\phi_{2s}(2)\chi_+(2) + \Psi_{\text{He}}(2, 3)\phi_{2s}(1)\chi_+(1)$$

donde  $\Psi_{\text{He}}$  es la función del estado basal del helio, el singlete  $^1S$  de (8-38).

- c) Sabiendo que  $\Psi_{\text{He}}$  es una función propia de los momentos angulares orbitales y del espín de dos electrones, con  $L = 0$ ,  $M_L = 0$ ,  $S = 0$  y  $M_S = 0$ , demuestre que la función en b) corresponde a un  $^2S$ .

*Solución*

$$\begin{aligned} a) \quad \Psi_1(1, 2, 3) &= \begin{vmatrix} 1s\uparrow(1) & 1s\uparrow(2) & 1s\uparrow(3) \\ 1s\downarrow(1) & 1s\downarrow(2) & 1s\downarrow(3) \\ 2s\uparrow(1) & 2s\uparrow(2) & 2s\uparrow(3) \end{vmatrix} \\ &= 1s\uparrow(1)1s\downarrow(2)2s\uparrow(3) + 1s\downarrow(1)2s\uparrow(2)1s\uparrow(3) + \\ &+ 2s\uparrow(1)1s\uparrow(2)1s\downarrow(3) - 1s\downarrow(1)1s\uparrow(2)2s\uparrow(3) - \\ &- 1s\uparrow(1)2s\uparrow(2)1s\downarrow(3) - 2s\uparrow(1)1s\downarrow(2)1s\uparrow(3) \end{aligned}$$

- b) Al separar las partes orbitales y de espín, el primero y cuarto términos pueden escribirse

$$1s(1)1s(2)[\uparrow(1)\downarrow(2) - \downarrow(1)\uparrow(2)]2s(3)\uparrow(3) = \Psi_{\text{He}}(2, 3)2s(3)\uparrow(3)$$

Con el segundo y quinto términos se obtiene

$$-1s(1)1s(3)[\uparrow(1)\downarrow(3) - \uparrow(3)\downarrow(1)]2s(2)\uparrow(2) = -\Psi_{\text{He}}(1, 3)2s(2)\uparrow(2)$$

Finalmente, con el tercero y el sexto alcanzamos

$$1s(2)1s(3)[\uparrow(2)\downarrow(3) - \downarrow(2)\uparrow(3)]2s(1)\uparrow(1) = \Psi_{\text{He}}(2, 3)2s(1)\uparrow(1)$$

con lo que se termina la demostración.

- c) Para tres electrones, el operador  $\hat{L}_z$  toma la forma:

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2} + \hat{L}_{z3}$$

Aplicándolo sobre la función en *b*) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi_1 &= (\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2} + \hat{L}_{z_3})[\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})2s^\uparrow(\mathbf{3}) - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})2s^\uparrow(\mathbf{2}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})2s^\uparrow(\mathbf{1})] \\ \hat{L}_z \Psi_1 &= 2s^\uparrow(\mathbf{3})(\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})\hat{L}_{z_3}[2s^\uparrow(\mathbf{3})] - \\ &\quad - 2s^\uparrow(\mathbf{2})(\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_3})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3}) - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})\hat{L}_{z_2}[2s^\uparrow(\mathbf{2})] + \\ &\quad + 2s^\uparrow(\mathbf{1})(\hat{L}_{z_2} + \hat{L}_{z_3})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})\hat{L}_{z_1}[2s^\uparrow(\mathbf{1})] \end{aligned}$$

Los términos 1, 3 y 5 son cero, pues  $\Psi_{\text{He}}(\mathbf{i}, \mathbf{j})$  es propia de  $\hat{L}_{z_i} + \hat{L}_{z_j}$  con valor propio  $M_L \hbar$  y  $M_L = 0$ . Por tanto, es el electrón 2*s* el que decide. En este caso, por tratarse de un orbital *s*,  $\hat{L}_{z_i}2s(\mathbf{i}) = 0$ , pues  $m_l = 0$  para  $l = 0$ . Por lo que los términos 2, 4 y 6 también son cero, y entonces  $M_L = 0$ . Una demostración enteramente similar puede desarrollarse para el operador del espín  $\hat{S}_z = (\hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2} + \hat{S}_{z_3})$ , pero, en este caso, aunque los electrones 1*s* nuevamente no contribuyen, los términos 2, 4 y 6 sí sobreviven:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \Psi_1 &= \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})2s(\mathbf{3})\hat{S}_{z_3}[\uparrow(\mathbf{3})] - \\ &\quad - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})2s(\mathbf{2})\hat{S}_{z_2}[\uparrow(\mathbf{2})] + \\ &\quad + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})2s(\mathbf{1})\hat{S}_{z_1}[\uparrow(\mathbf{1})] \end{aligned}$$

y como

$$S_{z_i}[\uparrow(\mathbf{i})] = \frac{1}{2} \hbar \uparrow(\mathbf{i})$$

tenemos

$$\hat{S}_z \Psi_1 = \frac{1}{2} \hbar \Psi_1$$

por lo que

$$M_S = \frac{1}{2}$$

Ya que  $M_L = 0$ , inducimos que  $L = 0$ , y como  $M_S = 1/2$ , es lógico que  $S = 1/2$ , pues en este caso,  $M_S$  puede tomar cualquiera de los dos valores  $M_S = 1/2, -1/2$ . El signo + corresponde a  $\Psi_1$  y el - a la función  $\Psi_2$ . Concluimos, por tanto, que este par de funciones forman el término  $^2S$  del litio.

La moraleja del ejemplo 8.8 es que:

1) Las funciones tipo determinante de Slater siempre son propias de los operadores  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$ , con eigenvalores (siendo  $\hbar = 1$  en unidades atómicas):

$$M_L = \sum_i m_i \tag{8-81}$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} \tag{8-82}$$

2) Los electrones que constituyen el core interior del átomo, que confor-





### 8.3.2 Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders

Cada línea en el espectro de un átomo corresponde a una transición entre estados cuánticos. Para la asignación de las líneas, o interpretación espectroscópica, el problema clave a resolver era la naturaleza de esos estados inicial y final. En 1925, Russell y Saunders hicieron una propuesta para resolver este problema, la cual resultó perfectamente aplicable a átomos ligeros. En éstos, la interacción interelectrónica es mucho mayor que la espín-orbital. Entonces, puede plantearse un modelo de electrones independientes, con soluciones conocidas (determinantes de Slater) e incluir, como siguiente paso, la interacción interelectrónica.

En la aproximación de electrones independientes, cada electrón está caracterizado por una función orbital  $\phi_{n,l,m}$  y una del espín. Así, para el electrón  $i$ -ésimo de un átomo tenemos una cuarteta de números cuánticos:  $(n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$ .

Una *configuración electrónica* no es más que el conjunto de parejas  $(n_i, l_i)$  de todos los  $n$  electrones del átomo:

$$\text{configuración} = \{(n_i, l_i), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

Así, por ejemplo, la configuración  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$  del neón puede escribirse como

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6 = \{(1, 0)(1, 0)(2, 0)(2, 0)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)\}$$

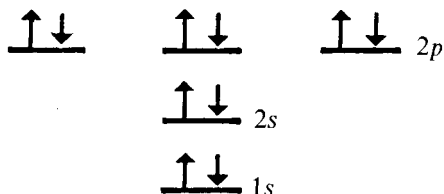
Por otra parte, un *microestado* es el conjunto de las cuartetos  $(n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  de los  $n$  electrones del átomo:

$$\text{microestado} = \{(n_i, l_i, m_i, m_{s_i}), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

Para la configuración dada del neón tenemos un único microestado:

$$\{(1, 0, 0, 1/2), (1, 0, 0, -1/2), (2, 0, 0, 1/2), (2, 0, 0, -1/2), (2, 1, -1, 1/2), \\ (2, 1, -1, -1/2), (2, 1, 0, 1/2), (2, 1, 0, -1/2), (2, 1, 1, 1/2), (2, 1, 1, -1/2)\}$$

que puede representarse esquemáticamente como



En general, dada una configuración electrónica, existen varios microestados posibles, salvo en las capas llenas o cerradas, donde existe uno solo. Ello se hizo evidente para el litio, en la sección anterior. Además, como pudo observarse en (8-79) y (8-80), dado un microestado puede construirse una función determinante que es propia del hamiltoniano modelo.

En esta sección daremos respuesta a las preguntas siguientes:

- 1) Dada una configuración electrónica, ¿cuántos microestados o funciones determinantes pueden obtenerse?
- 2) ¿Cómo pueden clasificarse estos microestados de acuerdo con los valores de sus números cuánticos  $M_L$  y  $M_S$ ?
- 3) ¿Cuáles son los posibles valores de  $L$  y  $S$  congruentes con los de  $M_L$  y  $M_S$ ? O de otra forma, ¿cuáles son los términos espectroscópicos consistentes con la configuración inicial?
- 4) En ausencia de interacción interelectrónica, todos los términos y estados cuánticos de una configuración son degenerados. ¿Cómo se desdoblan en presencia de dicha interacción?
- 5) ¿Cómo afecta a los términos el acoplamiento débil espín-orbital en los átomos ligeros?
- 6) ¿Y la presencia de un campo magnético externo?

Las respuestas se dan a continuación, en el mismo orden:

1. Lo primero que debe aprenderse es que en una configuración dada sólo son importantes para este efecto los electrones que no llenan totalmente las subcapas atómicas, es decir, los electrones en capas abiertas.

**Ejemplo 8.9** Para las configuraciones atómicas siguientes, ¿cuáles son los electrones en capas abiertas?

- a)  $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$
- b)  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2(3s)^2$

*Solución* Todo subnivel atómico que contenga  $2(2l + 1)$  electrones es una capa cerrada. Así,

- a)  $(1s)^2$  es la porción cerrada de la configuración y los electrones en  $(2s)^1(2p)^1$  son los correspondientes a capas abiertas.
- b)  $(1s)^2(2s)^2(3s)^2$  es la parte cerrada de la configuración y  $(2p)^2$  es la porción abierta.

La parte cerrada de una configuración puede ignorarse en lo que resta de esta sección, pues sabemos que sólo hay una forma de colocar dos electrones en un subnivel  $s$ , seis en un subnivel  $p$ , diez en uno  $d$  o catorce en uno  $f$ . Además, los electrones en una capa cerrada no contribuyen al momento angular del átomo, pues forman un  $^1S$ , con  $L = 0$  y  $S = 0$ .

Por tanto, quienes deciden el número posible de microestados o el momento angular del átomo son los electrones de capas abiertas.

**Ejemplo 8.10** ¿Cuántos posibles microestados pueden construirse para una configuración de capa abierta  $(2s)^1(2p)^1$ ?

*Solución* Una configuración sólo indica los valores de  $n$  y  $l$  de cada electrón. En este caso tenemos:

$$\begin{aligned} \text{Electrón 1} & \text{ ——— } n_1 = 2, l_1 = 0 \\ \text{Electrón 2} & \text{ ——— } n_2 = 2, l_2 = 1 \end{aligned}$$

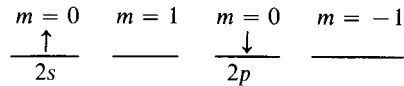
Para conocer el número de microestados posibles, debemos conocer los valores factibles de  $m$  y  $m_s$  para cada electrón. Por ejemplo, para el primero es forzoso que  $m_1 = 0$ , pero  $m_{s_1}$  puede valer  $+1/2$  o  $-1/2$ , o sea, que existen dos posibilidades. Para el segundo electrón,  $m_2$  puede ser  $+1$ ,  $0$  o  $-1$  y  $m_{s_2} = +1/2$  o  $-1/2$  (un total de  $3 \times 2 = 6$  posibilidades).

En forma de diagrama, los posibles microestados para cada electrón se presentan en la figura 8.13.

En resumen, dado que existen dos formas de colocar el electrón  $2s$  y seis para aquel  $2p$ , hay un total de  $2 \times 6 = 12$  posibles microestados para la configuración  $(2s)^1(2p)^1$ .

**PROBLEMA 8.19** Diagrame esquemáticamente los 12 diferentes microestados de la configuración  $(2s)^1(2p)^1$ .

*Respuesta* Uno de ellos es



En general, cuando un subnivel de una  $l$  dada está ocupado por un solo electrón, existen

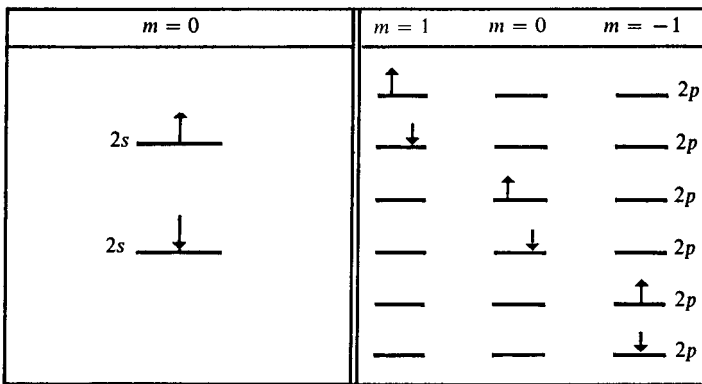
$$\boxed{\Omega = 2(2l + 1)} \tag{8-84}$$

microestados posibles, ya que son factibles  $2l + 1$  diferentes valores de  $m$  y dos para el número cuántico de la componente en  $z$  del espín,  $m_s$ .

Cuando se tengan, como en el ejemplo 8.10, dos o más subniveles ocupados con un electrón, el número total de microestados debe calcularse multiplicando las correspondientes frecuencias (8-84). Es decir, para la configuración  $(n_1l_1)^1(n_2l_2)^1$  tenemos

$$\boxed{\Omega = [2(2l_1 + 1)][2(2l_2 + 1)]} \tag{8-85}$$

microestados.



(a)

(b)

**Figura 8.13** (a) Posibles microestados de la  $(2s)^1$ . (b) Posibles microestados para la configuración  $(2p)^1$ .

PROBLEMA 8.20 Calcule el número de microestados para las configuraciones abiertas:

- a)  $(3s)^1(3d)^1$
- b)  $(4f)^1(5p)^1$

Respuesta a)  $\Omega = [2(1)][2(5)] = 20$

Cuando un subnivel abierto tipo  $p$ ,  $d$  o  $f$  contiene dos o más electrones, el cálculo combinatorio se complica un poco, debido al principio de exclusión.

**Ejemplo 8.11** Diagrame los posibles microestados de una configuración  $(np)^2$ .

Existen 15 formas de escoger  $m$  y  $m_s$  para los electrones sin que ambos pares sean iguales, violando el principio de exclusión. Ellas se muestran en la figura 8.14.

Si el subnivel contiene dos electrones, el primero puede colocarse en cualquiera de las  $(2l + 1)$  posibilidades para  $m$  y los dos del espín. Sin

$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$	$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$
① $\uparrow\downarrow$	—	—	⑩ —	$\uparrow\downarrow$	—
② $\uparrow$	$\uparrow$	—	⑪ —	$\uparrow$	$\uparrow$
③ $\uparrow$	$\downarrow$	—	⑫ —	$\uparrow$	$\downarrow$
④ $\uparrow$	—	$\uparrow$	⑬ —	$\downarrow$	$\uparrow$
⑤ $\uparrow$	—	$\downarrow$	⑭ —	$\downarrow$	$\downarrow$
⑥ $\downarrow$	$\uparrow$	—	⑮ —	—	$\uparrow\downarrow$
⑦ $\downarrow$	$\downarrow$	—			
⑧ $\downarrow$	—	$\uparrow$			
⑨ $\downarrow$	—	$\downarrow$			

Figura 8.14 Los 15 microestados posibles para una configuración  $(np)^2$ .

embargo, el segundo no puede tener  $m$  y  $m_s$  idénticos al anterior, así que sólo tiene  $2(2l + 1) - 1$  posibilidades. Por tanto, multiplicando las posibilidades para el primero y segundo electrones, tendríamos aparentemente  $[2(2l + 1)][2(2l + 1) - 1]$  microestados. No obstante, como ambos electrones son indistinguibles, tenemos una duplicación innecesaria. Es decir, el microestado con, digamos,  $m_1 = 0, m_{s_1} = -1/2, m_2 = 1, m_{s_2} = 1/2$  es indistinguible de aquél con  $m_1 = 1, m_{s_1} = 1/2, m_2 = 0, m_{s_2} = -1/2$ . Así, para un par de electrones en un subnivel dado tenemos que dividir el resultado anterior entre dos:

$$\Omega = \frac{[2(2l + 1)][2(2l + 1) - 1]}{2} \tag{8-86}$$

**PROBLEMA 8.21** Indique el número posible de microestados para las configuraciones:

- a)  $(nd)^2$
- b)  $(np)^2(nd)^1$

*Respuesta* a)  $\Omega = 45$     b)  $\Omega = (15)(10) = 150$

**PROBLEMA 8.22** Demuestre que también son 15 los microestados posibles para una configuración  $(np)^4$ .

El problema anterior ilustra un principio básico de combinatoria: existe el mismo número de posibilidades de colocar  $m$  objetos, en cualquiera de  $n$  compartimientos (sin que se repitan dos objetos en el mismo lugar), que colocar  $n - m$  objetos en los mismos  $n$  compartimientos. Para ejemplificar esto, analícese los microestados (a) y (b) de la figura 8.15.



**Figura 8.15** El microestado en (a) es uno de los posibles para la configuración  $(2p)^2$ . Colocando huecos vacíos donde hay electrones en (a) y electrones donde en (a) hay huecos, se genera el microestado (b) correspondiente a la configuración  $(2p)^4$ .

Se estará de acuerdo con que, en la configuración  $(2p)^4$ , el problema puede visualizarse como las posibilidades de acomodar dos huecos vacíos en seis compartimientos, que son 15 diferentes, como ocurría con la configuración  $(2p)^2$ .

De igual forma, serán iguales el número de microestados para las configuraciones  $d^3$  y  $d^7$  o las  $f^5$  y  $f^9$ .

Cuando más de dos electrones ocupan un subnivel, la fórmula (8-86) puede generalizarse, resultando, para una configuración  $(n, l)^k$ ,

$$\Omega = \frac{[2(2l + 1)!]}{k![2(2l + 1) - k]!} \tag{8-87}$$

**Ejemplo 8.12** ¿Cuál es el número de microestados para una configuración  $(3d)^3$ ?

*Solución* Aplicando (8-87) con  $k = 3$  electrones y  $l = 2$ ,

$$\Omega = \frac{10!}{3!(10 - 3)!}$$

Recordando que  $10! = (10)(9)(8)(7)!$ ,

$$\Omega = \frac{(10)(9)(8)(7!)}{(3!)(7!)} = \frac{(10)(9)(8)}{(3)(2)(1)} = 120$$

Existen, por tanto, 120 microestados para esta configuración.

**Ejemplo 8.13** Calcule el número de microestados de una configuración  $(4f)^{12}$ .

*Solución* Este número sería idéntico al correspondiente a la configuración  $(4f)^{14-12} = (4f)^2$ , debido al principio de equivalencia entre electrones y huecos. De cualquier forma, la ecuación (8-87) puede emplearse con confianza:

$$\Omega = \frac{14!}{12!2!} = \frac{(14)(13)}{(2)(1)} = 91 \text{ microestados}$$

2. Los valores de  $M_L$  y  $M_S$  pueden obtenerse como la suma de aquellos de  $m$  y  $m_s$  para los electrones individuales, según lo indican (8-81) y (8-82).

Con referencia a los 15 microestados para la configuración  $(2p)^2$  del ejemplo 8.11, estas sumas son, por ejemplo:

CONFIGURACION	$M_L$	$M_S$
①	$1 + 1 = 2$	$1/2 - 1/2 = 0$
②	$1 + 0 = 1$	$1/2 + 1/2 = 1$
③	$1 + 0 = 1$	$1/2 - 1/2 = 0$
④	$1 - 1 = 0$	$1/2 + 1/2 = 1$
⑤	$1 - 1 = 0$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑥	$1 + 0 = 1$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑦	$1 + 0 = 1$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑧	$1 - 1 = 0$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑨	$1 - 1 = 0$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑩	$0 + 0 = 0$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑪	$0 - 1 = -1$	$1/2 + 1/2 = 1$
⑫	$0 - 1 = -1$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑬	$0 - 1 = -1$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑭	$0 - 1 = -1$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑮	$-1 - 1 = -2$	$1/2 - 1/2 = 0$

Es conveniente clasificar estos 15 microestados en una matriz, de acuerdo con sus valores de  $M_L$  y  $M_S$ , como se tiene en la figura 8.16.

**Ejemplo 8.14** Clasifique los 45 microestados de una configuración  $(nd)^2$ .

*Solución* Con el cuidado de no duplicar microestados y no olvidar alguno de ellos, podemos arribar a la matriz de la figura 8.17.

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		① $\uparrow\downarrow$ — —	
1	② $\uparrow$ $\uparrow$ —	③ $\uparrow$ $\downarrow$ — ⑥ $\downarrow$ $\uparrow$ —	⑦ $\downarrow$ $\downarrow$ —
0	④ $\uparrow$ — $\uparrow$	⑤ $\uparrow$ — $\downarrow$ ⑧ $\downarrow$ — $\uparrow$ ⑩ — $\uparrow\downarrow$ —	⑨ $\downarrow$ — $\downarrow$
-1	⑪ — $\uparrow$ $\uparrow$	⑫ — $\uparrow$ $\downarrow$ ⑬ — $\downarrow$ $\uparrow$	⑭ — $\downarrow$ $\downarrow$
-2		⑮ — — $\uparrow\downarrow$	

Figura 8.16 Clasificación de los microestados  $(2p)^2$ , según  $M_L$  y  $M_S$ .

PROBLEMA 8.23 Clasifique los 30 microestados de la configuración  $(ns)^1(np)^2$ .

Antes de pasar a la siguiente respuesta, conviene recalcar que un microestado representa una función de onda tipo determinante. Por ejemplo, el microestado número 44 de la figura 8.17 está descrito por

$$\Psi_{44} = |3d_{-1}\downarrow 3d_{-2}\downarrow| \tag{8-88}$$

Cuando a esta función se aplican los operadores  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$ , se obtiene

$$\hat{L}_z \Psi_{44} = -3h \Psi_{44}, \text{ o sea, } M_L = -3$$

$$\hat{S}_z \Psi_{44} = -1h \Psi_{44}, \text{ o sea, } M_S = -1$$

Resumiendo, los valores de  $M_L$  y  $M_S$  que caracterizan a cada microestado no son más que los valores propios de  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$  para la función determinante que cada microestado representa.

3. En ciertos casos, las funciones determinantes de cada microestado son también propias de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{S}^2$ . Por ejemplo, para (8-88), sin demostrar el resultado, éste es

$$L^2 \Psi_{44} = 3(3 + 1)h^2 \Psi_{44}, \text{ es decir, } L = 3$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{44} = 1(1 + 1)h^2 \Psi_{44}, \text{ o sea, que } S = 1$$

Podemos concluir el ejemplo indicando que el microestado 44 de la configura-



$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		1 $\uparrow\downarrow$ — — — —	
3	2 $\uparrow$ $\uparrow$ — — — —	3 $\uparrow$ $\downarrow$ — — — — 4 $\downarrow$ $\uparrow$ — — — —	5 $\downarrow$ $\downarrow$ — — — —
2	6 $\uparrow$ — $\uparrow$ — — —	7 — $\uparrow\downarrow$ — — — — 8 $\uparrow$ — $\downarrow$ — — — — 9 $\downarrow$ — $\uparrow$ — — — —	10 $\downarrow$ — $\downarrow$ — — —
1	11 — $\uparrow$ $\uparrow$ — — — — 12 $\uparrow$ — — — $\uparrow$ — —	13 $\uparrow$ — — — $\downarrow$ — — 14 $\downarrow$ — — — $\uparrow$ — — 15 — $\uparrow$ $\downarrow$ — — — — 16 — $\downarrow$ $\uparrow$ — — — —	17 — $\downarrow$ $\downarrow$ — — — — 18 $\downarrow$ — — — $\downarrow$ — —
0	19 $\uparrow$ — — — — $\uparrow$ 20 — $\uparrow$ — — — $\uparrow$ —	21 — — $\uparrow\downarrow$ — — — — 22 $\uparrow$ — — — $\downarrow$ — — 23 $\downarrow$ — — — $\uparrow$ — — 24 $\uparrow$ — — — — $\downarrow$ — — 25 $\downarrow$ — — — — $\uparrow$ — —	26 — $\downarrow$ — — — $\downarrow$ — — 27 $\downarrow$ — — — — $\downarrow$ — —
-1	28 — — $\uparrow$ $\uparrow$ — — — — 29 — $\uparrow$ — — — — $\uparrow$	30 $\downarrow$ — — — — $\uparrow$ 31 $\uparrow$ — — — — $\downarrow$ 32 — — $\uparrow$ $\downarrow$ — — — — 33 — — $\downarrow$ $\uparrow$ — — — —	34 — — $\downarrow$ $\downarrow$ — — — — 35 — $\downarrow$ — — — — $\downarrow$
-2	36 — — $\uparrow$ — — — $\uparrow$	37 — — — — $\uparrow\downarrow$ — — 38 — — — $\uparrow$ — — — $\downarrow$ 39 — — — $\downarrow$ — — — $\uparrow$	40 — — — $\downarrow$ — — — $\downarrow$
-3	41 — — — — $\uparrow$ $\uparrow$	42 — — — — $\uparrow$ $\downarrow$ 43 — — — — $\downarrow$ $\uparrow$	44 — — — — $\downarrow$ $\downarrow$
-4		45 — — — — $\uparrow\downarrow$	

Figura 8.17 Matriz de microestados de la configuración  $(nd)^2$ .

ción  $(nd)^2$  está caracterizado por la cuarteta de números cuánticos de momento angular total ( $L = 3, S = 1, M_L = 3, M_S = -1$ ). Así, forma parte de un triplete  $F : ^3F$ . Este término, con  $L = 3$  y  $S = 1$ , contiene varios estados cuánticos, pues  $M_L$  puede tomar  $7 = 2L + 1$  diferentes valores

$$M_L = \underline{-3}, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

y

$$M_S = \underline{-1}, 0, 1$$

El estado 44 corresponde a los valores subrayados de  $M_L$  y  $M_S$ , pero es claro que existen en total  $(2L + 1)(2S + 1)$  posibilidades (21 en el caso nuestro  $^3F$ ). Así, la degeneración de un término cualquiera  $^{2S+1}L$  es

$$\Omega_{2S+1L} = (2L + 1)(2S + 1) \tag{8-89}$$

Hallar los valores de  $L$  y  $S$  para los estados cuánticos no es simple. Sin embargo, existe un procedimiento sistemático para encontrar los términos correspondientes a una configuración dada, el que ejemplificaremos inmediatamente.

**Ejemplo 8.15** Encuentre los términos espectroscópicos de la configuración  $(np)^2$  de la figura 8.16.

*Solución* El procedimiento se inicia reconociendo el microestado con mayor valor de  $M_L$ . Si existen varios, se escoge aquel con el máximo  $M_S$ .

En nuestro caso, el estado ① tiene  $M_L = 2$  y  $M_S = 0$ . Como no existe otro estado con  $M_L = 2$ , este valor debe provenir de un término **D**, donde  $L = 2$ . Además, el número cuántico del espín total debe ser  $S = 0$ , ya que  $M_S = 0$ . Concluimos que el estado ① es parte de un  $^1D$ . Según (8-89), la degeneración de este término es

$$\Omega_{1D} = 5$$

Esto indica que existen cinco estados en este término, correspondientes a los siguientes valores de  $M_L$  y  $M_S$ :

	$M_L$	$M_S$
	2	0
	1	0
$L = 2, S = 0$	0	0
	-1	0
	-2	0

El primero de ellos es el estado ①. ¿Y los otros cuatro? Sin importarnos exactamente qué microestado o combinación de microestados son aquellos del  $^1D$  procedemos a cancelar, en la matriz de la figura 8.16, cinco estados con esos valores de  $M_L$  y  $M_S$  (véase Fig. 8.18).

Una vez cancelados los estados del primer término, procede otra vez la identificación del microestado con mayor valor de  $M_L$ . En nuestro caso, los microestados ②, ④ y ⑥ tienen  $M_L = 1$ , pero escogemos el ② por tener  $M_S = 1$ . Estos valores máximos de

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		⊗	
1	⊙	⊗	⊙
0	⊙	⊙	⊙
-1	⊙	⊗	⊙
-2		⊗	

**Figura 8.18** El estado con los máximos valores de  $M_L$  y  $M_S$  determina el primer término, con  $L = M_L$  y  $S = M_S$ . Procede después cancelar los estados con valores de  $M_L$  desde  $-L$  hasta  $L$  y de  $M_S$  desde  $-S$  hasta  $S$ .

$M_L$  y  $M_S$  indican que el estado ⊙ es parte de un término con  $L = 1$  y  $S = 1$ , es decir, un  $^3P$ .

La degeneración de este término, usando (8-89), resulta ser

$$\Omega_{3P} = (3)(3) = 9$$

Procedemos, entonces, a cancelar nueve estados con valores de  $M_L = 1, 0, -1$  y de  $M_S = 1, 0, -1$ .

Resta sólo un estado, con  $M_L = 0$  y  $M_S = 0$ , que debe provenir de un  $^1S$ , con  $L = 0$  y  $S = 0$ . Además, como ya sabemos,

$$\Omega_{1S} = 1$$

Concluimos que los 15 microestados de la configuración  $(np)^2$  dan lugar a tres términos.

TERMINOS	DEGENERACION
$^1D$	5
$^3P$	9
$^1S$	1
Total	15

**Tabla 8.2** Términos correspondientes a la configuración  $(np)^2$ .

**Ejemplo 8.16** Obtenga los términos correspondientes a la configuración  $(nd)^2$  del ejemplo 8.14.

*Solución* Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo anterior:

- a) Dado el microestado ⊙ de la figura 8.17, se tiene un término  $L = 4$  y  $S = 0$ , o sea,  $^1G$ , con degeneración 9.
- b) Cancelamos nueve microestados con  $M_S = 0$  y  $M_L = 4, 3, 2, \dots, -3, -4$  (véanse las cruces en el diagrama de la figura 8.19).
- c) El microestado restante con mayores  $M_L$  y  $M_S$  es el 2. Entonces tenemos un segundo término con  $S = 1$  y  $L = 3$ , es decir,  $^3F$ .

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		<del>1</del>	
3	<del>2</del>	<del>3</del> <del>4</del>	<del>5</del>
2	<del>6</del>	<del>7</del> <del>8</del> 9	<del>10</del>
1	<del>11</del> 12	<del>13</del> <del>14</del> 15 16	<del>17</del> 18
0	<del>19</del> 20	<del>21</del> <del>22</del> 23 24 25	<del>26</del> 27
-1	<del>28</del> 29	<del>30</del> <del>31</del> 32 33	<del>34</del> 35
-2	<del>36</del>	<del>37</del> <del>38</del> 39	<del>40</del>
-3	<del>41</del>	<del>42</del> <del>43</del>	<del>44</del>
-4		<del>45</del>	

**Figura 8.19** Proceso de cancelación de los términos  $^1G$  (cruces),  $^3F$  (diagonales) y  $^1D$  (recuadros) de la configuración  $d^2$ . Restan sólo los microestados correspondientes a un  $^3P$  (los números 12, 16, 18, 20, 24, 27, 29, 33, 35) y aquel de un  $^1S$  (número 25).

- Cancelamos 21 microestados con  $M_S = 1, 0, -1$  y  $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$  (véanse las diagonales en la figura 8.19).
- Tomando ahora el microestado 9, éste es parte de un término con  $L = 2$  y  $S = 0$ , un  $^1D$ .
- Tachamos ahora cinco estados con  $M_S = 0$  y  $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ , lo cual hemos hecho rodeándolos de un cuadro en la figura 8.19.
- Es claro que sólo restan los estados correspondientes a un  $^3P$  y un  $^1S$ .

Resumiendo, la configuración  $(nd)^2$  contiene los términos:

TERMINOS	DEGENERACION
$^1G$	9
$^3F$	21
$^1D$	5
$^3P$	9
$^1S$	1
Total	45

**Tabla 8.3** Términos correspondientes a la configuración  $(nd)^2$ .

**PROBLEMA 8.24** Especifique los términos correspondientes a una configuración  $(ns)^1(np)^2$ .

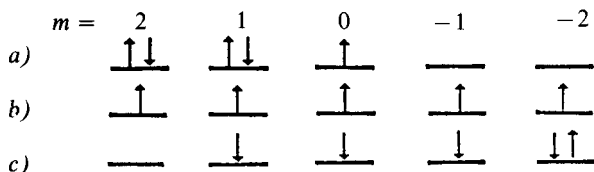
*Respuesta*  $^1P, ^2D, ^2P, ^2S$ .

En la tabla 8.4 resumimos los términos correspondientes a configuraciones con uno o más electrones en un subnivel dado.

CONFIGURACION	TERMINOS
$(ns)^2; (np)^6; (nd)^{10}$	$^1S$
$(np)^1; (np)^5$	$^2P$
$(np)^2; (np)^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
$(np)^3$	$^4S, ^2D, ^2P$
$(nd)^1; (nd)^9$	$^2D$
$(nd)^2; (nd)^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$(nd)^3; (nd)^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$(nd)^4; (nd)^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
$(nd)^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

**Tabla 8.4** Términos de Russell-Saunders para varias configuraciones de capa abierta y cerrada. Entre paréntesis se especifica el número de veces que aparece un término dado.

**PROBLEMA 8.25** ¿A qué términos corresponden los siguientes microestados de la configuración  $(nd)^5$ ?

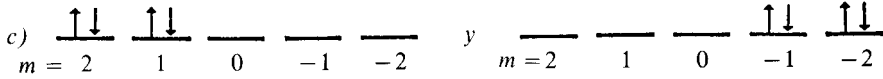


*Respuesta* a)  $^2I$  b)  $^6S$  c)  $^4G$

**PROBLEMA 8.26** Escriba dos microestados correspondientes a cada uno de los siguientes términos de la configuración  $(nd)^4$ :

a)  $^5D$  b)  $^3H$  c)  $^1I$

Respuesta



PROBLEMA 8.27(a) Escriba una función determinante para un estado perteneciente al de la configuración  $(nd)^3$ .

Respuesta

$$\Psi = |nd_2 \uparrow nd_1 \uparrow nd_0 \uparrow|$$

4. Ya sabemos cuáles son, o cómo obtener, los términos para una configuración electrónica dada. Dentro del modelo de electrones independientes, todos tienen la misma energía, pues ésta sólo depende del número cuántico  $n$  de todos los electrones.

Cuando se permite que actúe la interacción interelectrónica, la energía de los diversos términos se modifica, rompiéndose la degeneración. Este fenómeno ocurre, por supuesto, en los átomos reales.

Como se mencionó para el helio, en la sección 8.2.7, la mayor estabilidad la adquieren los términos con degeneración más grande o multiplicidad del espín. Esta es la *primera regla de Hund*.

Por otra parte,

para los términos de una configuración con la misma multiplicidad del espín, la estabilidad aumenta para aquellos con la mayor  $L$ . Esto mismo sucede en el helio y constituye la *segunda regla de Hund*.

Sin embargo, aunque general, esta regla no es infalible; hay excepciones. Es decir, en la tabla 8.4 los términos están ordenados de izquierda a derecha en orden decreciente de estabilidad. En la figura 8.20 presentamos un diagrama energético para los términos de la configuración  $(np)^2$ .

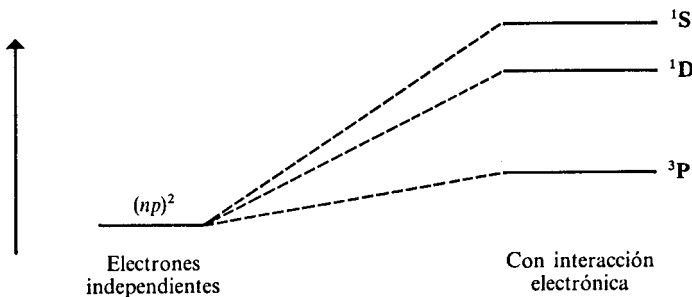


Figura 8.20 Desdoblamiento energético de los términos correspondientes a la configuración  $(np)^2$ .

**PROBLEMA 8.27(b)** Para algunos iones metálicos, con la configuración  $(nd)^2$  se ha encontrado espectroscópicamente el siguiente orden de términos de menor a mayor estabilidad:

$${}^1S, {}^1G, {}^3P, {}^1D, {}^3F$$

¿Existe una violación a las reglas de Hund?

**Ejemplo 8.17** Para un átomo donde el acoplamiento Russell-Saunders sea válido se tienen las siguientes reglas de selección para las transiciones entre dos términos:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{8-90}$$

Si éstas fueran todas las reglas, indique qué transiciones serían permitidas entre los términos correspondientes a la configuración:

- a)  $(nd)^8$
- b)  $(nd)^3$

*Solución*

- a) Entre los dos posibles estados triplete de la tabla 8.4 tenemos  $\Delta L = 2$ , al igual que para los tres singuletes; así que no existen transiciones permitidas.
- b) Cumplen con (8-90) las siguientes transiciones:

$$\begin{aligned} {}^2P &\rightarrow {}^2D \text{ (cualquiera de los dos que existen)} \\ {}^2D &\rightarrow {}^2D \text{ (entre los dos términos } {}^2D) \\ {}^2D &\text{ (cualquiera de los dos)} \rightarrow {}^2F \\ {}^2F &\rightarrow {}^2G \\ {}^2G &\rightarrow {}^2H \end{aligned}$$

Las transiciones inversas serían permitidas, pero corresponderían a absorciones y no a emisiones.

**5.** Tanto en el hidrógeno, sección 7.5.3, como en el helio, sección 8.2.9, hemos analizado el efecto del acoplamiento espín-orbital. Cuando éste se incluye en el hamiltoniano, existen nuevos desdoblamientos energéticos. Las nuevas funciones de onda dependen, entonces, de los cuatro números cuánticos ( $L, S, J, M_J$ ) en lugar de ( $L, S, M_L, M_S$ ). Los posibles valores de  $J$  y  $M_J$ , números cuánticos del momento angular total, fueron dados en (8-76) y (8-77), según el acoplamiento de Russell-Saunders:

$$\begin{aligned} J &= L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S| \\ M_J &= -J, -J + 1, \dots, J \end{aligned}$$

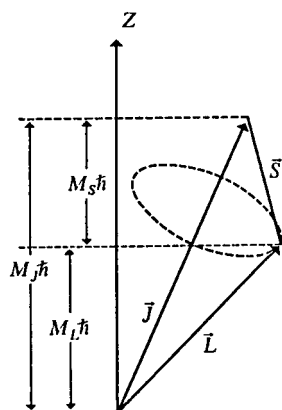
**Ejemplo 8.18** Obtenga los posibles valores de  $J$  para un término  ${}^3P$ .

*Solución* En este caso,  $L = 1$  y  $S = 1$ , así que  $J$  toma valores entre  $1 + 1$  y  $|1 - 1|$ :

$$J = 2, 1, 0$$

Así, los términos espectroscópicos que se generan son:

$${}^3P_2, {}^3P_1 \text{ y } {}^3P_0$$



**Figura 8.21** Cuando la interacción magnética entre el momento angular orbital,  $\vec{L}$ , y el del espín,  $\vec{S}$ , del átomo se incluyen en el hamiltoniano, ambos vectores dejan de ser «constantes de movimiento». Debido a ello, precesan alrededor de su resultante, el vector de momento angular total,  $\vec{J}$ . Las magnitudes  $|\vec{L}|$  y  $|\vec{S}|$  se conservan, pero sus componentes en  $Z$  cambian con el tiempo. A su vez, el vector  $\vec{J}$  precesa alrededor del eje  $Z$ , manteniéndose constante su proyección sobre éste.

**PROBLEMA 8.28** Empleando el acoplamiento Russell-Saunders, obtenga los términos en los que se desdobra un término  $^4F$  al incluir la interacción espín-orbital en el hamiltoniano.

La degeneración de un término con un valor dado de  $J$  es

$$\Omega_J = 2J + 1$$

que corresponde al número de posibles valores de  $M_J$ . Entonces, del ejemplo 8.18, los nueve estados correspondientes a un  $^3P$  se desdoblan según se indica en la tabla 8.5.

TERMINOS CON $J$	DEGENERACION ( $2J + 1$ )
$^3P_2$	5
$^3P_1$	3
$^3P_0$	1
Total	9

**Tabla 8.5** Términos con espín-órbita para un  $^3P$  y sus degeneraciones.

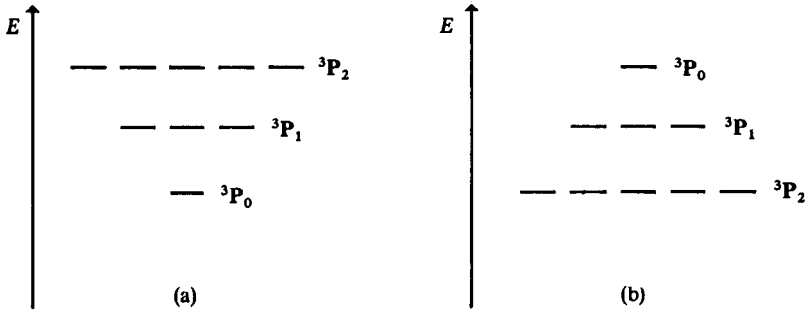
Pero, ¿cuál de esos tres términos adquiere la menor energía? La respuesta la dio primeramente Hund, y corresponde a su tercera regla empírica:

**Tercera regla de Hund:** Dada cierta configuración y un término de ella, el desdoblamiento espín-órbita ocurrirá de tal forma que:

- Los estados con la menor  $J$  serán los de *menor* energía si la configuración contiene *menos de la mitad* de los electrones posibles en la subcapa incompleta.
- Los estados con la menor  $J$  serán los de *mayor* energía si la configuración tiene *la mitad o más* de los electrones en su nivel abierto.

Para el caso de un  $^3P$ , la regla está ejemplificada en la figura 8.22.



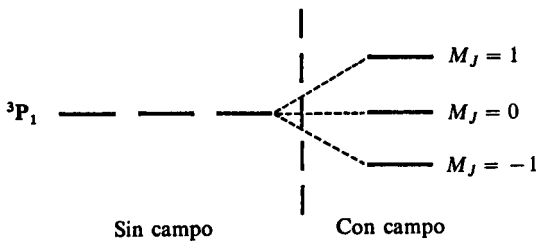


**Figura 8.22** El orden (a) ocurrirá si el  $^3P$  proviene de una configuración  $(2p)^2$  y el (b) para una  $(2p)^4$ , pues la mitad de los electrones que puede tener la subcapa  $2p$  es de 3.

6. Finalmente, en presencia de un campo magnético, tiene lugar un desdoblamiento adicional. Ya revisamos, en la sección 5.1.2, que todo momento angular clásico genera un momento magnético (5-11), que interacciona con un campo magnético,  $\vec{B}$ , produciendo un cambio en la energía potencial (5-13) del átomo. Posteriormente, esta interacción se analizó cuánticamente para el hidrógeno en la sección 7.5.4, llegándose a las ecuaciones (7-164) a (7-177). Esta última puede adaptarse a átomos polieletrónicos si en lugar de  $m_j$  se emplea  $M_J$ ; es decir, la energía de interacción con el campo sería

$$\Delta E = \mu_B g_J M_J |B| \tag{8-91}$$

Como  $\Delta E$  depende de  $M_J$ , cada estado cuántico de un término quedará afectado por la interacción. Así, por ejemplo, los tres estados de un  $^3P_1$  se desdoblarán como indica la figura 8.23.

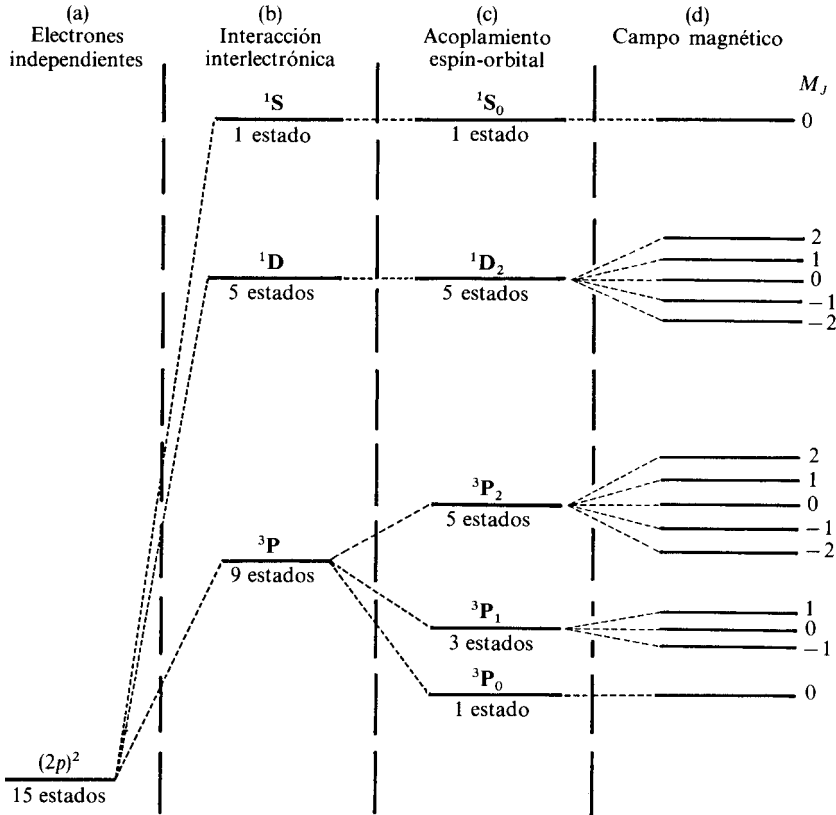


**Figura 8.23** Desdoblamiento de los estados del término  $^3P_1$  en presencia de un campo magnético externo.

**Ejemplo 8.19** Presente un diagrama donde se muestren las energías de los estados atómicos para una configuración  $(2p)^2$  en los modelos siguientes:

- a) Electrones independientes.
- b) Añadiendo interacción interelectrónica.
- c) Añadiendo acoplamiento espín-órbita.
- d) Añadiendo un campo magnético.

Solución Las respuestas a) y b) están dadas en la figura 8.20; parte de la c), en la 8.22, y de la d), en la 8.23. Haciendo lo que resta, que es simple, obtenemos la figura 8.24.



**Figura 8.24** Dependiendo del hamiltoniano que se emplee (modelo de átomo) resultan diferentes descripciones de los estados, con números cuánticos característicos y energías atómicas diferentes en cada uno. He aquí el ejemplo de un átomo con configuración de valencia  $(2p)^2$ . En (d) la separación de los niveles depende de  $g_J$ , y varía de término a término, dando lugar al efecto anormal de Zeeman.  $g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2 J (J + 1)}$ .

**PROBLEMA 8.29** Realice el equivalente a la figura 8.24 para una configuración de valencia  $(2p)^3$ .

**Limitaciones.** El esquema de Russell y Saunders que hemos venido aplicando es sólo útil para átomos ligeros, en los que la magnitud de la interacción interelectrónica domina sobre el acoplamiento espín-órbita, y, por ello, el término  $\hat{L} \cdot \hat{S}$  puede tratarse como una pequeña perturbación.

Conforme se avanza en la tabla periódica, aumentando con ello  $Z$ , el supuesto anterior va perdiendo paulatinamente su validez. En átomos pesados

sucede que la interacción espín-orbital domina a la interelectrónica. Entonces, conviene hacer el tratamiento en el orden inverso: iniciar con el término  $\hat{L} \cdot \hat{S}$  (en cuyo caso aparecen números cuánticos de momento angular para cada electrón,  $j_i$  y  $m_{j_i}$ ) e incluir posteriormente el interelectrónico, acoplando los momentos angulares totales de todos los electrones (*acoplamiento j-j*).

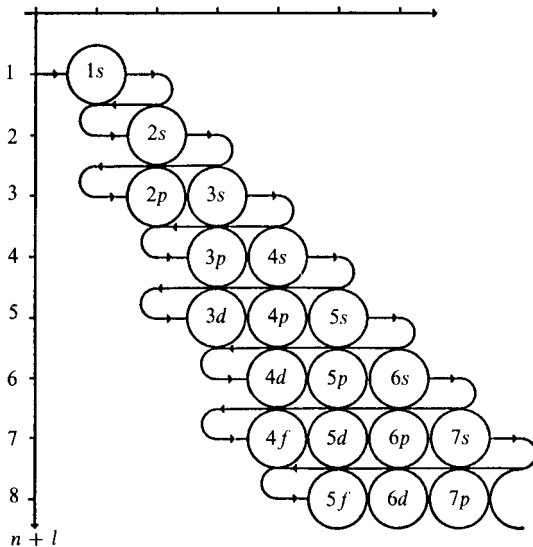
Debe quedar claro que tanto el acoplamiento Russell-Saunders como el *j-j* son modelos útiles para discutir la estructura electrónica de los átomos en casos extremos. En la realidad siempre hay una situación intermedia entre ambos.

### 8.3.3 De vuelta al principio de construcción

En todo lo que va de los capítulos correspondientes a mecánica cuántica no hemos citado el principio de la construcción progresiva, propuesto por Bohr, tema de la sección 4.3. En sus trabajos de 1913 a 1923, Niels Bohr había llegado a la explicación del ordenamiento periódico de los átomos. En la sección 4.3.1 analizamos cómo los espectros de los metales alcalinos dieron la pauta para postular el principio de la construcción, que fue presentado en la sección 4.3.2 usando el modelo de Bohr-Sommerfeld. Nos toca ahora conectar el principio con la mecánica cuántica, la cual debe dar razones de su existencia.

Empleando *l* en lugar de *k*, indica el

**Principio de construcción progresiva**  
 Para construir la configuración del estado basal de un átomo, váyanse llenando los orbitales en orden creciente de la suma ( $n + l$ ). Cuando ( $n + l$ ) coincida para dos orbitales, llénese antes el de menor  $n$ .



**Figura 8.25(a)** De arriba hacia abajo crece el valor de ( $n + l$ ). Los orbitales en la misma fila tienen idéntica suma ( $n + l$ ), pero debe llenarse primero el de menor  $n$ ; o sea, el que está más a la izquierda.

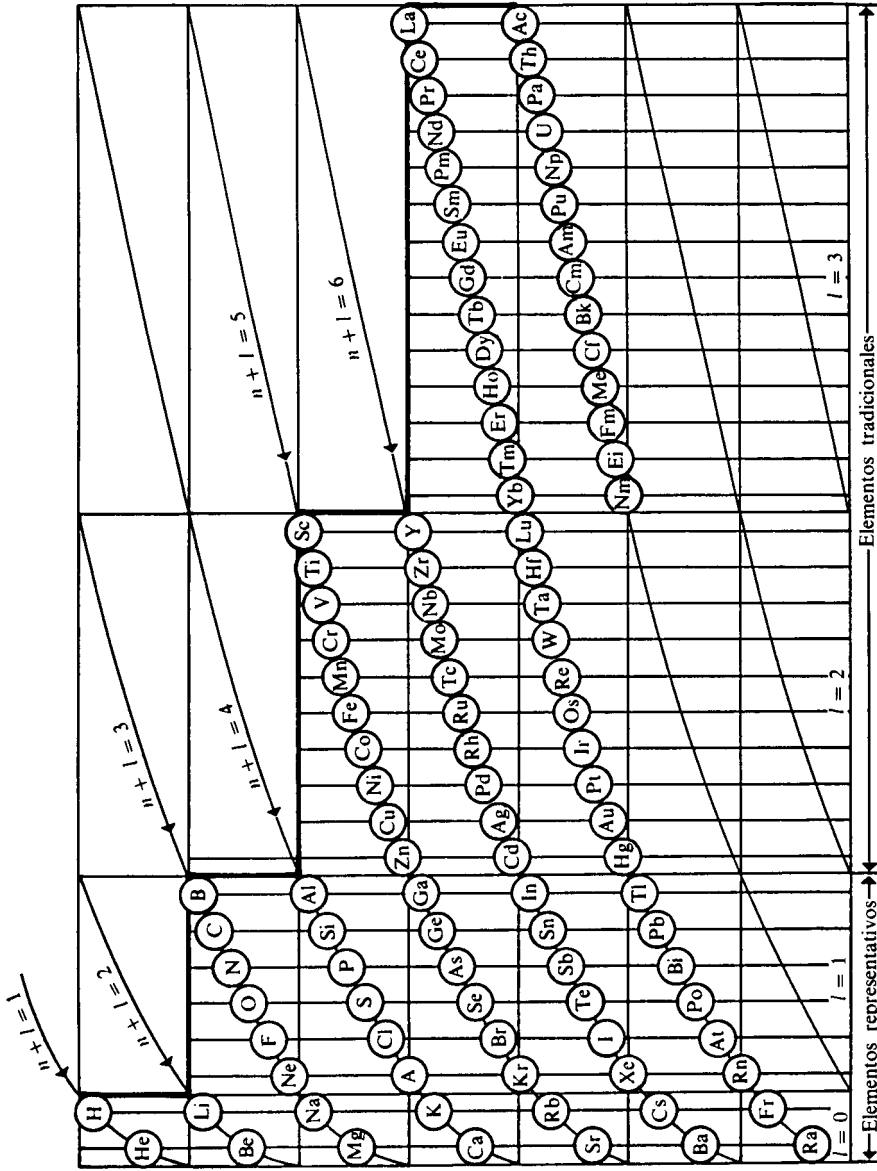


Figura 8.25(b) Tabla periódica construida siguiendo la regla de la diagonal por J. Keller. En esta disposición, las tierras raras y los actínidos no aparecen, como en otras tablas, en forma de un añadido o como un «doble». Note los aún no reconocidos símbolos de los últimos elementos en esa fecha (1958).

Z	ATOMO	CONFIGURACION
1	H	1s <sup>1</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>
3	Li	He: 2s
4	Be	He: 2s <sup>2</sup>
5	B	He: 2s <sup>2</sup> 2p
6	C	He: 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
7	N	He: 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
8	O	He: 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
9	F	He: 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
10	Ne	He: 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
11	Na	Ne: 3s <sup>1</sup>
12	Mg	Ne: 3s <sup>2</sup>
13	Al	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p
14	Si	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
15	P	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
16	S	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
17	Cl	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
18	Ar	Ne: 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
19	K	Ar: 4s <sup>1</sup>
20	Ca	Ar: 4s <sup>2</sup>
21	Sc	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d
22	Ti	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>
23	V	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>
24	Cr	Ar: 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
25	Mn	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
26	Fe	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>
27	Co	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>
28	Ni	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
29	Cu	Ar: 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
30	Zn	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
31	Ga	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p
32	Ge	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>
33	As	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>
34	Se	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>
35	Br	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>
36	Kr	Ar: 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>
37	Rb	Kr: 5s <sup>1</sup>
38	Sr	Kr: 5s <sup>2</sup>
39	Y	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d
40	Zr	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>
41	Nb	Kr: 5s4d <sup>4</sup>
42	Mo	Kr: 5s4d <sup>5</sup>
43	Te	Kr: 5s <sup>2</sup> 5d <sup>5</sup>
44	Ru	Kr: 5s4d <sup>7</sup>
45	Rh	Kr: 5s4d <sup>8</sup>
46	Pd	Kr: 4d <sup>10</sup>
47	Ag	Kr: 5s4d <sup>10</sup>
48	Cd	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>
49	In	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p
50	Sn	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>
51	Sb	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>
52	Te	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>

Z	ATOMO	CONFIGURACION
53	I	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>
54	Xe	Kr: 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>
55	Cs	Xe: 6s <sup>1</sup>
56	Ba	Xe: 6s <sup>2</sup>
57	La	Xe: 6s <sup>2</sup> 5d
58	Ce	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f5d)
59	Pr	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup> )
60	Nd	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>
61	Pm	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> )
62	Sm	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>
63	Eu	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
64	Gd	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d
65	Tb	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup> )
66	Dy	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup> )
67	Ho	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup> )
68	Er	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup> )
69	Tm	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>
70	Yb	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>
71	Lu	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d
72	Hf	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>
73	Ta	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>
74	W	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>
75	Re	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>
76	Os	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>
77	Ir	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>
78	Pt	Xe: 6s4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>
79	Au	Xe: 6s4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
80	Hg	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
81	Tl	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p
82	Pb	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>
83	Bi	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>
84	Po	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>
85	At	Xe: (6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup> )
86	Rn	Xe: 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>
87	Fr	Rn: (7s <sup>1</sup> )
88	Ra	Rn: 7s <sup>2</sup>
89	Ac	Rn: 7s <sup>2</sup> 6d
90	Th	Rn: 7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>
91	Pa	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d)
92	U	Rn: 7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d
93	Np	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d)
94	Pu	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> )
95	Am	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> )
96	Cm	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d)
97	Bk	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup> )
98	Cf	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup> )
99	Es	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup> )
100	Fm	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup> )
101	Md	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup> )
102	No	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> )
103	Lw	Rn: (7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d)

**Tabla 8.6** Configuraciones basales de los átomos. Entre paréntesis se muestran aquellas que aún no han sido confirmadas experimentalmente.

La aplicación de este principio empírico es simple a través de diagramas nemotécnicos, como el de la figura 8.25(a), o el propuesto por el mexicano J. Keller, de la figura 4.22, llamado «regla de la diagonal». Es necesario prevenir al lector que, aunque el principio no falla para átomos ligeros (hasta  $Z = 20$ ), el experimento ha demostrado que no es aplicable en unos 10 átomos, existiendo otros 20 donde no se tiene aún certeza de su configuración basal.

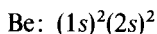
En la tabla 8.6 presentamos las configuraciones basales verificadas experimentalmente de los 103 elementos con símbolo químico aceptado.

En la figura 8.25(b) se muestra una tabla periódica donde los números cuánticos que aparecen corresponden al último electrón «añadido» de acuerdo con el principio de construcción.

**PROBLEMA 8.30** Identifique en la tabla 8.6 los elementos para los que no es válido el principio de construcción.

Pues bien, ¿cómo se conecta este principio de construcción con la mecánica cuántica? Tomemos un ejemplo: el berilio.

El principio de construcción indica que su configuración basal es la



Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, esto significa que la función determinante de Slater con la menor energía es

$$\Psi_{1S} = |1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow|$$

que corresponde a un  $^1S$ .

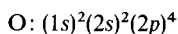
La pregunta que se antoja es ¿por qué es ésta la función de onda que minimiza la energía y no cualquiera de otra configuración? Desde luego, para el berilio podemos construir una infinidad de determinantes a partir de otras tantas configuraciones, entre otras las de la tabla 8.7.

	CONFIGURACION	$\Omega$ NUMERO DE POSIBLES FUNCIONES- DETERMINANTE	TERMINOS
Basal	$(1s)^2(2s)^2$	1	$^1S$
Excitadas	$(1s)^2(2s)^1(2p)^1$	12	$^3P, ^1P$
	$(1s)^2(2p)^2$	15	$^3P, ^1D, ^1S$
	$(1s)^2(3s)^2$	1	$^1S$
	$(1s)^2(2p)^1(3s)^1$	12	$^3P, ^1P$

**Tabla 8.7** Algunas de las posibles configuraciones del berilio, su degeneración y términos que generan de acuerdo con lo descrito en la sección anterior.

**Ejemplo 8.20** ¿Cuál es el término basal del oxígeno ( $Z = 8$ )?

**Solución** Antes que nada, se emplea el principio de construcción, aunque para no fallar, es más conveniente consultar la tabla 8.6.



La «parte abierta» de la configuración es  $(2p)^4$ ; así que, de la tabla 8.4, tendremos los términos  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ . De acuerdo con la primera regla de Hund, el  $^3P$  es el más estable. Si se incluye el acoplamiento espín-órbita, será el  $^3P_2$  el término del estado basal (véase Fig. 8.22).

**PROBLEMA 8.31** Repita el ejemplo 8.20 para: a) titanio, y b) cobre.

*Respuesta* a)  $^3F_2$     b)  $^2S_{1/2}$

**Ejemplo 8.21** Sin consultar la tabla de términos 8.4, indique cuál es el del estado basal del vanadio ( $Z = 23$ ).

*Solución* La capa abierta del vanadio es  $(3d)^3$ . Para satisfacer la primera regla de Hund (máxima multiplicidad del espín) y la segunda (máximo valor de  $L$ ), construimos el siguiente microestado, que será sin duda uno del término basal (por ocupar los orbitales con mayor  $m$  y el mismo  $m_s$ ):

$$\begin{array}{cccccc}
 3d & \uparrow & \uparrow & \uparrow & - & - \\
 m & 2 & 1 & 0 & -1 & -2
 \end{array}$$

Vemos que  $M_L = 3$  y  $M_S = 3/2$  para este microestado, por lo cual el término basal debe ser uno con  $L = 3$  y  $S = 3/2$ , o sea, un  $^4F$ . Usando la tercera regla de Hund, por tratarse de una subcapa menos que semillena, será el  $^4F_{3/2}$ , con el menor valor de  $J$ , o sea,  $J = |L - S|$ .

**PROBLEMA 8.32** Repita el ejemplo 8.21 para: a) rutenio, y b) hierro.

*Respuesta* a)  $^5F_5$     b)  $^5D_4$

Desde luego, el mejor criterio para conocer por qué el principio de Bohr es válido en casi toda la tabla periódica consiste en calcular la energía electrónica del átomo empleando diversas funciones de onda, hasta verificar que la que reproduce la energía mínima es consistente con los resultados experimentales. En el helio, de hecho, hemos llegado a la conclusión teórica de que es más estable la configuración  $(1s)^1(2s)^1$  que la  $(1s)^1(2p)^1$  (véase Sec. 8.2.8), así como la validez de la primera regla de Hund (véase Sec. 8.2.7).

Toca ahora el turno a átomos con más electrones, aunque esta vez seremos aún menos rigurosos. El primer paso es, entonces, discutir cómo se calcula dicha energía electrónica en estos casos.

### 8.3.4 La energía total electrónica

La explicación teórica sobre las configuraciones basales puede lograrse a través de la mecánica cuántica. Sin embargo, como se ha visto para el átomo de helio, uno se tropieza con dificultades desde el inicio, con la imposibilidad de resolver en forma cerrada la ecuación de Schroedinger.

El operador hamiltoniano para un átomo donde sólo se consideren interacciones electrostáticas es, en unidades atómicas,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{8-92}$$

donde

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^{1/2} - \frac{Z}{r_i} \quad (8-93)$$

contiene a la energía cinética y la atracción nuclear para cada electrón.

Las funciones-determinante del tipo (8-83) no son sino soluciones aproximadas a

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

En realidad, son soluciones a un modelo de átomo más simple que el que representa (8-92): el que aparece al reemplazar los términos de repulsión electrónica por otras expresiones. A continuación discutiremos estas aproximaciones partiendo de las más simples.

### 1) Electrones independientes

En este caso, simplemente se ignora la repulsión  $\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} = 0$ .

Los electrones se mueven independientemente, sintiendo sólo la atracción de los  $Z$  protones en el núcleo. Al igual que para el helio, ecuación (8-32), la función de onda de este modelo resulta ser un producto de funciones mono-electrónicas

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \prod_{i=1}^n \phi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{i}) \quad (8-94)$$

que se obtiene al resolver el problema hidrogenoide

$$h\phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (8-95)$$

donde

$$\mathcal{E}_i = -\frac{Z^2}{2n_i^2} \quad (8-96)$$

y la energía total es la suma de los eigenvalores para los orbitales ocupados

$$E = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i \quad (8-97)$$

Dentro de esta primera aproximación, los eigenvalores  $\mathcal{E}_i$  dependen sólo del número cuántico principal. Así, por ejemplo, las configuraciones  $(1s)^2(2s)^1$  y  $(1s)^2(2p)^1$  para el litio tendrían la misma energía total, pero menor, por ejemplo, que la correspondiente a  $(1s)^2(3s)^1$  o  $(1s)^1(2s)^2$ . La regla de construcción indica que la primera configuración citada es la del estado basal, pero en este modelo no podemos discernir entre ella y la segunda.

**PROBLEMA 8.33(a)** Dentro de la aproximación de electrones independientes, indique qué configuraciones del boro resultarían degeneradas y cuál tendría la menor energía:

$$a) (1s)^2(2s)^1(2p)^1(3s)^1 \quad b) (1s)^2(2s)^2(2p)^1 \quad c) (1s)^2(2p)^3 \quad d) (1s)^2(2p)^2(3p)^1$$

**Respuesta** Serían degeneradas  $a)$  y  $d)$ , así como  $b)$  y  $c)$ .



**2) Modelo de carga nuclear efectiva**

J. C. Slater propuso, en 1930, representar la repulsión electrónica con un potencial de apantallamiento del tipo (8-47) mostrado para el helio. Debido a que conforme se encuentran más cerca del núcleo los electrones sienten un menor apantallamiento, Slater propuso una diferente constante pantalla  $\sigma$  para cada electrón. Así, el hamiltoniano modelo toma entonces la forma

$$H = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \frac{(Z - \sigma_i)}{r_i} \tag{8-98}$$

$$Z^* = Z - \sigma_i \tag{8-99}$$

correspondería a la carga nuclear efectiva de cada electrón.

Asimismo, Slater formuló una serie de reglas empíricas para determinación aproximada de  $\sigma_i$ , que enumeramos a continuación:

**Cálculo de la constante pantalla del  $i$ -ésimo electrón dada una configuración:**

a) Una vez escrita la configuración electrónica de que se trate, reescribala con el agrupamiento

(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)...

b) Identifique el grupo del electrón  $i$ -ésimo y obtenga  $\sigma_i$  como la suma de las siguientes contribuciones:

1-) 0.0 por cada electrón a la derecha.

2-) 0.35 por cada electrón adicional en el mismo grupo que se encuentra el  $i$ -ésimo<sup>9</sup>.

3a-) Si  $i$  es un electrón  $s$  o  $p$ , 0.85 por cada electrón en los grupos con  $n = n_i - 1$ , 1.00 por todos los electrones más a la izquierda.

3b-) Si  $i$  es un electrón  $d$  o  $f$ , 1.00 por cada electrón a la izquierda del grupo  $i$ .

**Ejemplo 8.22** Calcule la carga nuclear efectiva para un electrón de valencia de todos los elementos del segundo periodo de la tabla periódica.

*Solución* En el segundo periodo de la tabla periódica se presentan ocho elementos: Li, Be, B, C, N, O, F y Ne. El electrón de valencia de todos ellos tiene el mismo número cuántico principal  $n = 2$ . Sin embargo, Li y Be difieren porque  $l = 0$ , mientras que en el resto  $l = 1$ . Para calcular  $Z^*$  debemos seguir las reglas de Slater.

Elemento	Configuración electrónica	Configuración de Slater
Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>1</sup>
Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>2</sup>
B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>3</sup>
C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>4</sup>
N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>5</sup>
O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>6</sup>
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>7</sup>
Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	(1s) <sup>2</sup> (2s2p) <sup>8</sup>

<sup>9</sup> Excepto para el orbital 1s, en el que parece funcionar mejor 0.30.

La ecuación (8-99) nos indica cómo encontrar  $Z^*$ , para lo cual debemos calcular  $\sigma_i$ .

$$\begin{aligned}
 {}^3\text{Li}: & \quad Z^* = 3 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 2(0.85) = 1.70 \\
 & \quad Z^* = 3 - 1.7 = 1.3 \text{ protones} \\
 {}^4\text{Be}: & \quad Z^* = 4 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 1(0.35) + 2(0.85) = 2.05 \\
 & \quad Z^* = 4 - 2.05 = 1.95 \text{ protones} \\
 {}^5\text{B}: & \quad Z^* = 5 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 2(0.35) + 2(0.85) = 2.40 \\
 & \quad Z^* = 5 - 2.40 = 2.60 \text{ protones} \\
 {}^6\text{C}: & \quad Z^* = 6 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 3(0.35) + 2(0.85) = 2.75 \\
 & \quad Z^* = 6 - 2.75 = 3.25 \text{ protones} \\
 {}^7\text{N}: & \quad Z^* = 7 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 4(0.35) + 2(0.85) = 3.10 \\
 & \quad Z^* = 7 - 3.10 = 3.90 \text{ protones} \\
 {}^8\text{O}: & \quad Z^* = 8 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 5(0.35) + 2(0.85) = 3.45 \\
 & \quad Z^* = 8 - 3.45 = 4.55 \text{ protones} \\
 {}^9\text{F}: & \quad Z^* = 9 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 6(0.35) + 2(0.85) = 3.80 \\
 & \quad Z^* = 9 - 3.80 = 5.20 \text{ protones} \\
 {}^{10}\text{Ne}: & \quad Z^* = 10 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 7(0.35) + 2(0.85) = 4.15 \\
 & \quad Z^* = 10 - 4.15 = 5.85 \text{ protones}
 \end{aligned}$$

Podemos tabular todos los resultados:

Elemento	Z	Z*
Li	3	1.3
Be	4	1.95
B	5	2.6
C	6	3.25
N	7	3.90
O	8	4.55
F	9	5.20
Ne	10	5.85

Queda claro que conforme el número atómico ( $Z$ ) aumenta,  $Z^*$  también lo hace, pero es bien cierto que la atracción nuclear efectiva es menor que  $Z$  debido a la presencia de los otros electrones. Haber analizado este caso tendrá importancia para el siguiente capítulo, donde se estudiará la variación de las propiedades periódicas en función de  $Z^*$ .

**PROBLEMA 8.33(b)** Calcule la carga nuclear efectiva para un electrón de valencia de los elementos de la primera familia de la tabla periódica.

*Respuesta* Li: 1.3, Na: 2.2, K: 2.2, Rb: 2.2, Cs: 2.2 y Fr: 2.2

**Ejemplo 8.23** Compare la carga nuclear efectiva de un electrón  $3d$  del hierro con aquella de un electrón  $4s$  del mismo elemento.

*Solución* La configuración electrónica del hierro ( $Z = 26$ ) es:

Elemento	Configuración electrónica	Configuración de Slater
Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^6 (4s4p)^2$

Para un electrón 3*d* del hierro,  $\sigma_i$  se calcula utilizando las reglas 1, 2 y 3b de la siguiente forma:

$$\sigma_i = 2(0.0) + 5(0.35) + 18(1.0) = 19.75$$

y

$$Z^* = Z - \sigma_i = 26 - 19.75 = 6.25 \text{ protones}$$

Si ahora calculamos  $Z^*$  para un electrón 4*s* debemos utilizar las reglas 1, 2 y 3a:

$$\sigma_i = 1(0.35) + 14(0.85) + 10(1.0) = 22.25$$

y

$$Z^* = Z - \sigma_i = 26 - 22.25 = 3.75 \text{ protones}$$

De estos resultados es claro que, en promedio, los electrones en 3*d* están más cerca del núcleo (orbital más localizado), mientras que los electrones en 4*s* están, en promedio, más alejados (orbital menos localizado).

PROBLEMA 8.34(a) Analice la variación de  $Z^*$  de los elementos de la primera serie de transición, para un electrón en el orbital 4*s* y para un electrón en el orbital 3*d*.

Slater, para establecer estas reglas, introdujo unas funciones orbitales más simples que las hidrogenoides, conocidas como *orbitales tipo Slater*<sup>10</sup>. Estos no tienen nodos y, además de contener la constante pantalla, tienen un número cuántico efectivo  $n^*$ , que Slater determinó según la tabla 8.8.

<i>n</i>	$n^*$
1	1
2	2
3	3
4	3.6
5	4.0
6	4.2

**Tabla 8.8** Valores del número cuántico efectivo de Slater según el valor de *n* del electrón.

El cálculo de la energía orbital,  $\mathcal{E}_i$ , se lleva a cabo en forma similar al de electrones independientes, pero usando los parámetros efectivos

$$\mathcal{E}_i^s = -\frac{Z^{*2}}{2n^{*2}} \tag{8-100}$$

<sup>10</sup> La forma analítica de un orbital tipo Slater es

$$S_{n,l}(r) = (2\zeta)^n [2n!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

donde

$$\zeta = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z - \sigma}{n^*} \text{ es el exponente.}$$

y para la energía total electrónica vuelve a usarse (8-97), es decir,

$$E^s = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i^s \tag{8-101}$$

**Ejemplo 8.24** Utilizando los valores de  $Z$  del ejemplo 8.22, calcule la energía orbital  $2s$  y  $2p$  para los mismos elementos.

Elemento	$Z^*$
Li	1.3
Be	1.95
B	2.6
C	3.25
N	3.9
O	4.55
F	5.20
Ne	5.85

Sólo debemos utilizar la ecuación (8-100) para el cálculo. Entonces:

$$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Li}) = -\frac{Z^{*2}}{2n^{*2}} = -\frac{(1.3)^2}{2(2)^2} = -0.2113 \text{ hartrees}$$

$$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Be}) = -\frac{(1.95)^2}{2(2)^2} = -0.4753 \text{ hartrees}$$

Y así, similarmente, se obtiene

$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{B}) = -0.845 \text{ hartrees}$	$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{O}) = -2.58 \text{ hartrees}$
$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{C}) = -1.3203 \text{ hartrees}$	$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{F}) = -3.38 \text{ hartrees}$
$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{N}) = -1.901 \text{ hartrees}$	$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Ne}) = -4.277 \text{ hartrees}$

De este ejemplo es claro que la degeneración  $2s, 2p$  no se pierde. Es decir, utilizando el modelo de orbitales tipo Slater la energía para cierto  $n_i$  es igual para todos los orbitales  $s$  y  $p$  con ese  $n_i$ .

**PROBLEMA 8.34 (b)** Calcule la energía orbital  $1s$  y total para los elementos del ejemplo 8.22.

*Respuesta*

$\mathcal{E}_{1s}$ (hartrees)	$E_{\text{total}}$ (hartrees)
Li: - 3.64	- 7.491
Be: - 6.845	- 14.64
B: - 11.045	- 24.625
C: - 16.245	- 37.771
N: - 22.445	- 54.395
O: - 29.645	- 74.77
F: - 37.845	- 99.35
Ne: - 47.045	- 128.306

En la figura 8.26 se presentan las energías orbitales  $1s, 2s$  y  $2p$  para los elementos del H al Ne, usando la aproximación de Slater.

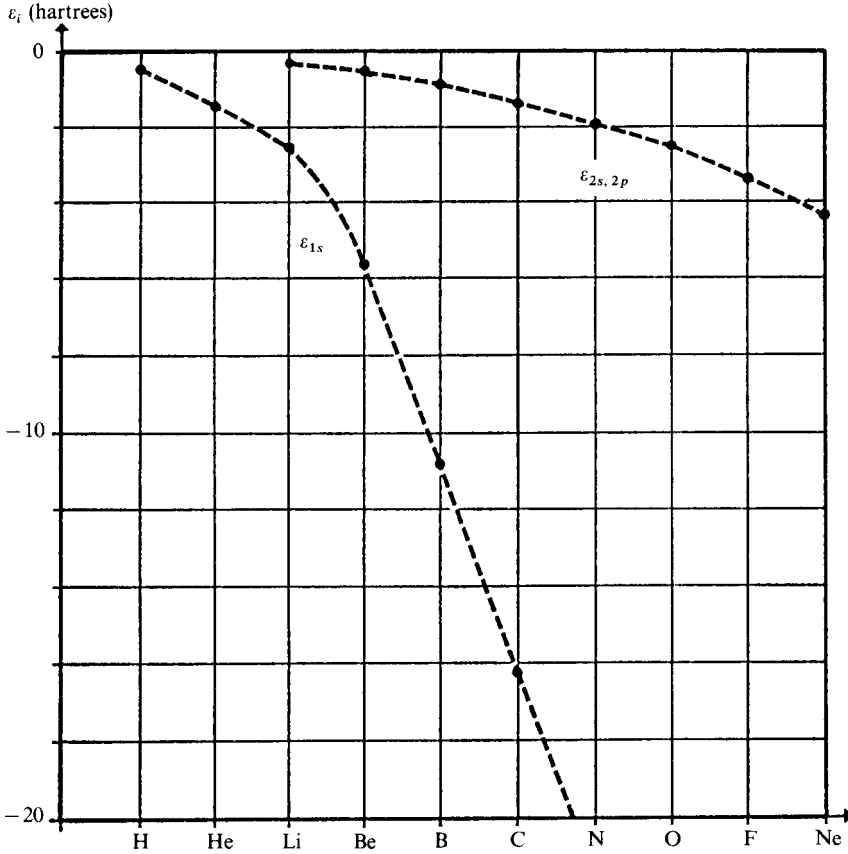


Figura 8.26  $E_i$ , según la aproximación de carga nuclear efectiva de Slater, contra  $Z$ .

En 1963, cuando se contó con computadoras de alta velocidad, las constantes pantalla de Slater pudieron obtenerse variacionalmente y no semiempíricamente. Esto supone sugerir que cada electrón está descrito por una función orbital tipo Slater con cierto valor de  $Z_i^*/n_i$ , sustituir estos orbitales en una función determinante y encontrar el conjunto de  $Z_i^*$  que conduce a minimizar el valor esperado del hamiltoniano electrostático correcto del átomo (8-92). Este trabajo fue realizado por los italianos E. Clementi y D. L. Raimondi. Sus resultados se muestran en la tabla 8.9. Puede notarse que  $Z_i^*$  para electrones  $ns$  o  $np$  resultan diferentes.

A diferencia de Slater, el número cuántico  $n_i$  de cada electrón es entero y no un número cuántico efectivo. Una forma de estimar el valor de la energía orbital sería similar a la de Slater, (8-100), es decir:

$$\epsilon_i^{CR} = -\frac{Z_i^{*2}}{2n_i} \tag{8-102}$$

Z	ATOMO	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
1	H	1.000										
2	He	1.688										
3	Li	2.691	1.279									
4	Be	3.685	1.912									
5	B	4.680	2.576	2.421								
6	C	5.673	3.217	3.136								
7	N	6.665	3.847	3.834								
8	O	7.658	4.492	4.453								
9	F	8.650	5.128	5.100								
10	Ne	9.642	5.758	5.758								
11	Na	10.626	6.571	6.802	2.507							
12	Mg	11.619	7.392	7.826	3.308							
13	Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066						
14	Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285						
15	P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886						
16	S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482						
17	Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116						
18	Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764						
19	K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495					
20	Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398					
21	Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120				
22	Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141				
23	V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983				
24	Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757				
25	Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528				
26	Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180				
27	Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855				



De igual forma, la energía total se aproximaría como una suma de las orbitales para cada electrón:

$$E^{\text{CR}} = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i^{\text{CR}} \quad (8-103)$$

**Ejemplo 8.25** Calcule la energía total del berilio utilizando la ecuación (8-103).

*Solución* Es necesario obtener los valores de  $Z_i^*$  de la tabla 8.9 para todos los orbitales del átomo de berilio. Es decir,  $Z_{1s}^* = 3.685$  y  $Z_{2s}^* = 1.912$ . Trabajamos entonces con la ecuación (8-102) para calcular las energías orbitales:

$$\mathcal{E}_{1s}^{\text{CR}} = -\frac{(3.685)^2}{2(1)^2} = -6.7896 \text{ hartrees}$$

$$\mathcal{E}_{2s}^{\text{CR}} = -\frac{(1.912)^2}{2(2)^2} = -0.4569 \text{ hartrees}$$

La energía total se obtiene mediante (8-103):

$$E^{\text{CR}} = 2(-6.7896) + 2(-0.4569) = -14.493 \text{ hartrees}$$

Hay que insistir en que los datos de carga nuclear efectiva de la tabla de Clementi y Raimondi se refieren a exponentes de orbitales tipo Slater obtenidos variacionalmente. Como tales, sólo representan el apantallamiento promedio que siente cada electrón y no su variación respecto a la distancia al núcleo, efecto que se presentó para el helio en la figura 8.5.

La degeneración  $s$ - $p$  se rompe en este esquema. Ahora bien,  $Z_{2s}^* > Z_{2p}^*$  para los átomos ligeros, lo que es congruente con el principio de construcción. Sin embargo, para átomos más pesados esta relación se invierte.

El modelo de carga nuclear efectiva fija para cada electrón es ampliamente usado por los químicos. No obstante, para alcanzar mejores resultados en la descripción electrónica de los átomos es necesario emplear un método mecánico cuántico más refinado, donde, de alguna forma, esté representado un apantallamiento dependiente de la distancia al núcleo.

### 3) Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock

El método de campo autoconsistente, originado por Hartree en 1927, fue mejorado por Fock en 1930. Este es, sin duda, el método óptimo dentro de la aproximación orbital. La idea central consiste en considerar una función de onda de tipo determinante de Slater, como la (8-83), y buscar el conjunto de orbitales  $\{\phi_i\}$  que minimice el valor esperado del hamiltoniano electrónico del átomo (8-92), como lo plantea el método variacional de la ecuación (8-42).

Resulta ser que la condición que deben satisfacer los orbitales  $\phi_i$  es la solución de la llamada ecuación de Hartree-Fock:

$$i = 1, 2, \dots, n \quad ; \quad \hat{\mathcal{F}} \phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (8-104)$$

En esta ecuación monoeléctronica, el operador de Fock,  $\hat{\mathcal{F}}$ , contiene términos de energía cinética y atracción nuclear, además de dos términos electrostáticos. Uno es de repulsión coulombica entre electrones y otro de intercambio, que ya



mencionamos para el helio en la sección 8.2.7, y surge al considerar una función de onda total consistente con el principio de Pauli. Para una configuración de capa cerrada, el operador de Fock es

$$\hat{\mathcal{F}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^N 2 \int \phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{2}) dV_2 - \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{ij} \phi_j(\mathbf{2}) dV_2 \quad (8-105)$$

El operador  $\hat{P}_{ij}$  intercambia los subíndices  $i$  y  $j$  de todo lo que está a su derecha, por lo que ese término se conoce como de intercambio. Podemos reescribir el operador de Fock como

$$\hat{\mathcal{F}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{\text{ef}} \quad (8-106)$$

Lo único que deseamos enfatizar es que el potencial efectivo coulombico y de intercambio contiene las distribuciones de carga de los  $n - 1$  electrones restantes, lo cual complica enormemente la solución de (8-104), pues es necesario conocer las funciones orbitales  $\phi_j$  de los otros electrones para obtener  $\phi_i$ . De igual forma, es necesario conocer  $\phi_i$  para obtener cualquiera de las  $\phi_j$ . La salida a este círculo la sugirió Hartree. El proceso es iterativo:

- a) Se selecciona un primer conjunto aproximado de funciones orbitales aproximados:  $\phi_j^{(1)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ .
- b) Se calcula el efecto que sobre un electrón, digamos el  $i$ , tienen los demás electrones. Para ello, se sustituyen los  $\phi_j^{(1)}$  en (8-105) y se resuelve (8-104). Con ello se mejora la descripción del orbital  $i$ , que se transforma en  $\phi_i^{(2)}$ . Esto se repite para cada orbital  $i = 1, 2, \dots, N$ .

El nuevo conjunto de orbitales es «mejor» que el anterior, y el paso **b)** se repite (empleando este conjunto mejorado) cuantas veces sea necesario hasta que los orbitales de entrada y salida sean idénticos. En ese punto, se dice que contamos con un conjunto autoconsistente de orbitales, que resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock (8-104), obteniéndose, asimismo, las energías orbitales  $\mathcal{E}_i$ .

Como es obvio, este proceso iterativo constituye una tarea monstruosa a realizar conforme crece el número de electrones en el sistema. En la década de los años de 1930, Hartree y su padre realizaron multitud de cálculos, que les consumieron muchos años. Hoy, esa labor puede hacerse, sin tanta posibilidad de error, con el empleo de un computador.

Slater pudo admirar (e intervino) en el desarrollo de la mecánica cuántica empleando el computador, y opinó, en 1972,

*«La solución de la ecuación de Schroedinger ha avanzado afortunadamente lo suficiente, a través del uso de la computadora digital, que puede ser considerada, para la mayoría de los propósitos, como una técnica estandarizada.»*

Desgraciadamente, sobre los métodos de campo autoconsistente no pueden plantearse ejemplos ni resolverse problemas en este texto. Ello sólo es factible a través de complejos programas de cálculo. Sin embargo, sí podemos presentar al lector algunos resultados notables de esos cálculos y algún otro aspecto complementario de la teoría.

Hay que recordar que las funciones orbitales son útiles para construir la función de onda del átomo empleando (8-83).

**Aunque las ecuaciones de Fock son parecidas a la ecuación de Schroedinger monoeléctrica, es importante no confundir al operador de Fock,  $\hat{F}$ , con el del verdadero hamiltoniano multielectrónico,  $\hat{H}$ ; a las funciones orbitales  $\{\phi_i\}$  con la función de onda del átomo,  $\Psi$ , y a las energías orbitales  $\mathcal{E}_i$  con la energía total  $\langle E \rangle$ .**

Lo contrario lleva a equivocaciones interpretativas muy peligrosas. Vale la pena, entonces, insistir en estas diferencias.

Las distribuciones de probabilidad  $\phi_i^*\phi_i$  representadas por los orbitales autoconsistentes guardan cierto parecido a las funciones de onda del hidrógeno, pero sus disparidades son significativas:

- *Las funciones del hidrógeno son verdaderos estados cuánticos*, pues provienen de resolver una ecuación de Schroedinger para un sistema aislado. En tanto, *los orbitales autoconsistentes no son funciones de onda*, pues no son solución de la ecuación de Schroedinger, sino de la de Hartree-Fock. Además, describen a un solo electrón bajo la influencia promedio de los demás y del núcleo, lo que no constituye un sistema aislado. El átomo completo sí posee una función de onda,  $\Psi$ , pero no los electrones individuales de él.
- A pesar de que los orbitales de Hartree-Fock se acostumbran identificar con «números cuánticos»  $n$  y  $l$ , no se refieren a ninguna variable dinámica cuantizada, como en el hidrógeno, por lo que *deben considerarse como simples etiquetas convenientes*. Las cantidades cuantizadas rigurosamente serían, en todo caso, el momento angular total del átomo y su componente en  $z$ , para los cuales aparecen los verdaderos números cuánticos  $J$  y  $M_J$ , pues *no hay cuantización de los momentos angulares individuales de los electrones*.
- Los eigenvalores del hidrógeno corresponden a energías atómicas donde hay degeneración para estados con igual  $n$  y diferente  $l$ . Mientras, *un eigenvalor orbital de Hartree-Fock no corresponde a un estado energético*, pues no es producto de resolver la ecuación de Schroedinger. Además, la degeneración en  $l$  se rompe, adquiriendo mayor eigenvalor el orbital con la mayor  $l$ . Por ejemplo,  $\mathcal{E}_{4s} < \mathcal{E}_{4p} < \mathcal{E}_{4d} < \mathcal{E}_{4f}$ , para  $n = 4$ .
- *El valor esperado de la energía total*

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad (8-107)$$

en el método de campo autoconsistente no es simplemente la suma de eigenvalores orbitales, como en (8-97) y (8-101), sino que adquiere la forma siguiente para una configuración de capa cerrada:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{2N} \mathcal{E}_i - G \quad (8-108)$$

donde  $G$ , que representa la energía de repulsión, está dada por

$$G = \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-109)$$

Las cantidades  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  son integrales coulombicas y de intercambio, como las presentadas para el helio en (8-59) y (8-60).

- De acuerdo con una aproximación descubierta por Koopmans, el eigenvalor orbital de Hartree-Fock puede interpretarse como el negativo de la energía de ionización del electrón descrito por ese orbital:

$$I_i = -\mathcal{E}_i \quad (\text{Koopmans}) \quad (8-110)$$

Esta es toda la información que puede extraerse del eigenvalor orbital. Pretender que los eigenvalores indiquen el orden de energía en el que deben ser ocupados los orbitales siguiendo el principio de construcción es un gran error, como certificaremos más adelante.

En la figura 8.27 presentamos los cálculos empíricos de Slater, de 1955, para las energías orbitales 1s a 5s de los átomos del hidrógeno al bromo. Para ello, Slater aprovechó la aproximación de Koopmans (8-110) y datos experimentales de  $I_i$ . Cálculos modernos han demostrado todas las tendencias de la figura.

Allí puede observarse la ruptura de la degeneración en  $l$ , y otro hecho notable es que el eigenvalor orbital 4s está siempre por encima del 3d, por lo que insistimos en que las energías orbitales no marcan la pauta del principio de construcción. Este asunto 3d-4s hay que analizarlo desde la energía total (8-108), lo que tocaremos más adelante.

Para finalizar esta sección, presentamos la tabla 8.10, donde se muestran energías experimentales y teóricas para algunos términos de nitrógeno y oxígeno.

Debemos señalar que, en cálculos de campo autoconsistente, pueden obtenerse las energías de cada término. Los métodos más simples reportados previamente sólo permiten obtener valores de energía total para una configuración dada. Por ejemplo, en el problema 8.34 se obtuvieron  $-54.395$  y  $-74.770$  hartrees para estos átomos, usando las cargas nucleares efectivas de Slater. Estos datos son sólo comparables con los promedios (de la Tabla 8.10) para los tres términos mostrados. En pocas palabras, en el método de Hartree-Fock se rompe la degeneración de los términos correspondientes a una configuración dada.

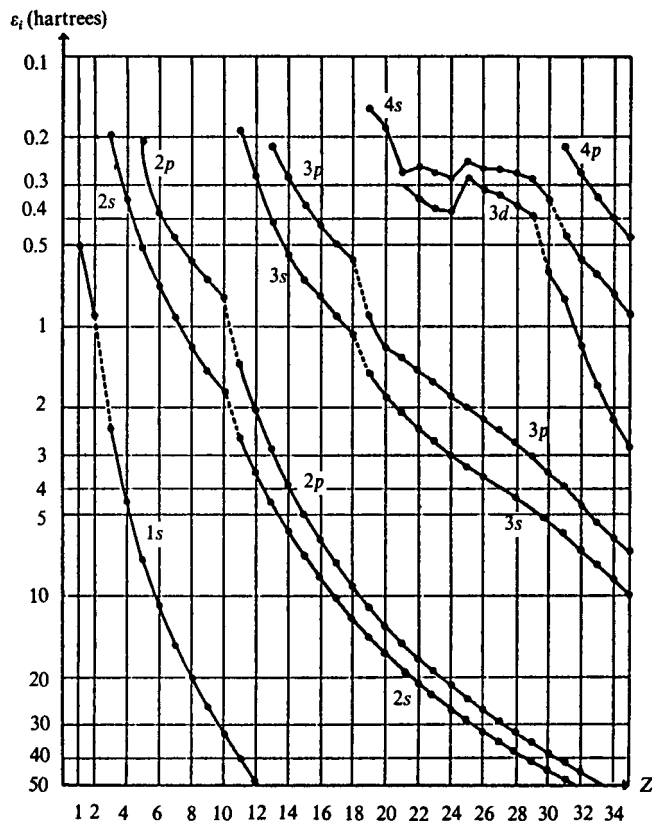


Figura 8.27 Energías orbitales para los átomos, estimadas por Slater en 1955 a partir de resultados experimentales.

N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$		O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	
$^4S$	-54.6136	$^3P$	-75.1124
	(-54.4009)		(-74.8094)
$^2D$	-54.5260	$^1D$	-75.0405
	(-54.2962)		(-74.7292)
$^2P$	-54.4822	$^1S$	-74.9588
	(-54.2281)		(-74.6110)

Tabla 8.10 Energías totales de los átomos de N y O en sus configuraciones basales, en hartrees. Se presentan tanto los datos experimentales espectroscópicos, como los de un cálculo Hartree-Fock, entre paréntesis. (Tomada de M. Mizushima, Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure, Benjamin, Nueva York, 1970.)

### 8.3.5 Las funciones orbitales y la densidad electrónica

En esta sección presentaremos los resultados que se obtienen mediante un método autoconsistente. Hay que aclarar que no son exactamente los de Hartree-Fock, sino que hemos empleado un método un poco más simple, donde el último término del operador de Fock (8-105) se reemplaza por un promedio estadístico del intercambio. Las funciones orbitales aproximadas que resultan son, sin embargo, muy similares a las de Hartree-Fock.

En general, se acostumbra hacer una aproximación en el potencial efectivo que experimenta cada electrón: se considera dependiente sólo de la distancia al núcleo,  $r$ . En ese caso, las funciones orbitales adquieren la misma estructura que las del hidrógeno. O sea, consisten en una parte radial  $R_{n,l}(r)$  y una angular, que es precisamente un armónico esférico  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ . Es decir,

$$\phi_i(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \text{ donde } i = \{n, l, m\}$$

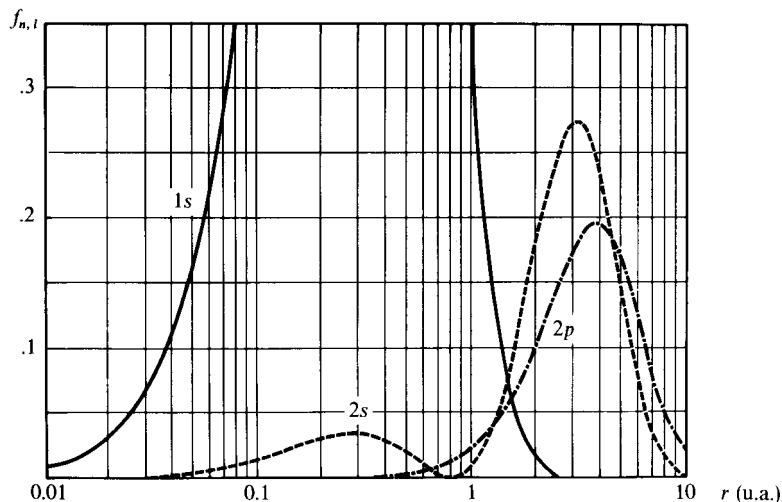
quedando por determinar las funciones radiales, las que se obtienen del procedimiento autoconsistente.

Por tanto, cuando se aplica dicha aproximación, es lícito hablar de orbitales  $1s$ ,  $2s$ , etc., aunque debe recalarse que se trata, de cualquier manera, de una aproximación.

Para verificar la similitud con las funciones radiales hidrogenoides, se presentan, por ejemplo, en la figura 8.28, las funciones de distribución radial

$$f_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$$

para los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  del litio en su estado basal  $(1s)^2(2s)^1$ .



**Figura 8.28** Funciones de distribución radial  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  del litio. Las abscisas se tienen en escala logarítmica, por eso resulta que el área bajo la  $1s$  (que sale de la escala) es mayor que para los otros dos.

Es fácil observar que la función  $2s$  penetra más eficientemente que la  $2p$  en la zona de mayor probabilidad para los electrones  $1s$ . Ello conduce, como se discutió para el helio, a que la configuración  $(1s)^2(2s)^1$  tenga menor energía que la  $(1s)^2(2p)^1$ .

La *densidad electrónica* para un sistema con  $N$  electrones se define como  $N$  veces la densidad de probabilidad de encontrar algún electrón en el punto  $(r, \theta, \phi)$  de coordenadas, independientemente de la posición de los restantes  $n - 1$  electrones. Esta función,  $\rho(r, \theta, \phi)$ , da una idea de la distribución electrónica en el átomo. Dentro de la aproximación orbital, cuando se emplea un determinante de Slater como función de onda, resulta ser que la densidad electrónica no es más que la suma de los cuadrados de los orbitales ocupados:

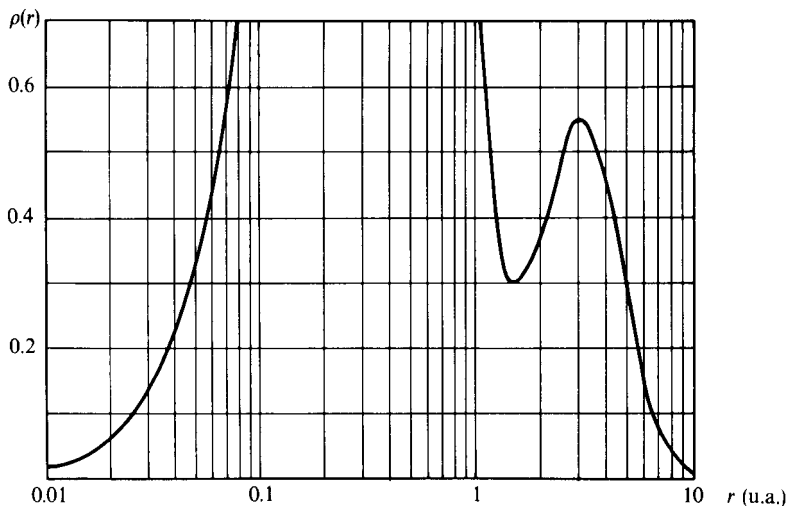
$$\rho(r, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^N n_i |\phi_i|^2 \quad (8-111)$$

donde  $n_i$  es el número de electrones que ocupan el orbital  $i$ .

Similarmente, la *densidad radial electrónica*  $\rho(r)$  representa  $N$  veces la probabilidad de encontrar algún electrón a una distancia  $r$  del núcleo, independientemente de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , así como de la posición de los restantes  $n - 1$  electrones.  $\rho(r)$  se obtiene integrando la densidad electrónica respecto a los ángulos, y toma, por tanto, la forma simple

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N n_i f_{n,l}(r) \quad (8-112)$$

Para el litio, se muestra la densidad radial en la figura 8.29.



**Figura 8.29** Densidad electrónica radial para la configuración  $(1s)^2(2s)^1$  del litio,  $\rho(r) = 2f_{1s}(r) + f_{2s}(r)$ .

Las zonas del core y valencia son fácilmente observables en la figura. El primer máximo corresponde, esencialmente, a la distribución de los electrones 1s del core, muy cercanos al núcleo (de 0.1 a 1 unidad atómica). El segundo muestra fundamentalmente al electrón 2s, que se distribuye entre 1.5 y 10 unidades atómicas.

La estructura electrónica de los átomos polielectrónicos queda razonablemente representada por su densidad electrónica radial. Esta se muestra para la configuración basal del potasio y calcio en la figura 8.30.

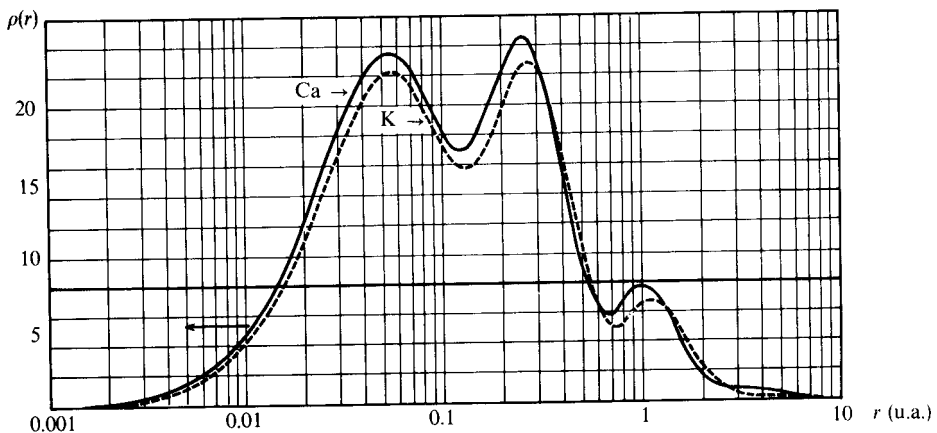
Con el aumento de la carga nuclear,  $Z = 19$  y  $20$  para K y Ca, los electrones 1s del core están ahora distribuidos a menor distancia del núcleo que en el caso del litio.

Esta «contracción» de los orbitales conforme aumenta el número atómico es claramente mostrada en las figuras 8.31 y 8.32.

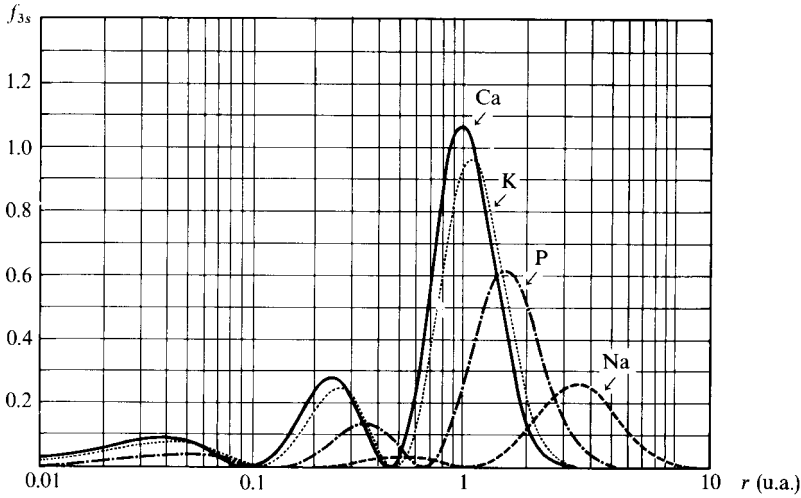
El orbital 3s es el último ocupado en el sodio ( $Z = 11$ ); por eso aparece distribuido en la zona de valencia, por encima de 2 unidades atómicas. En el fósforo, con  $Z = 15$ , ha penetrado un poco hacia el núcleo. Finalmente, en K y Ca se encuentra en la zona del core. Algo similar puede observarse para el orbital 3p, no ocupado en Na, último ocupado en P y orbital de core para el K y Ca. De la comparación entre ambas figuras es claro que el 3s es algo más penetrante que el 3p, por lo que su eigenvalor orbital resulta menor.

### 8.3.6 Los metales de transición

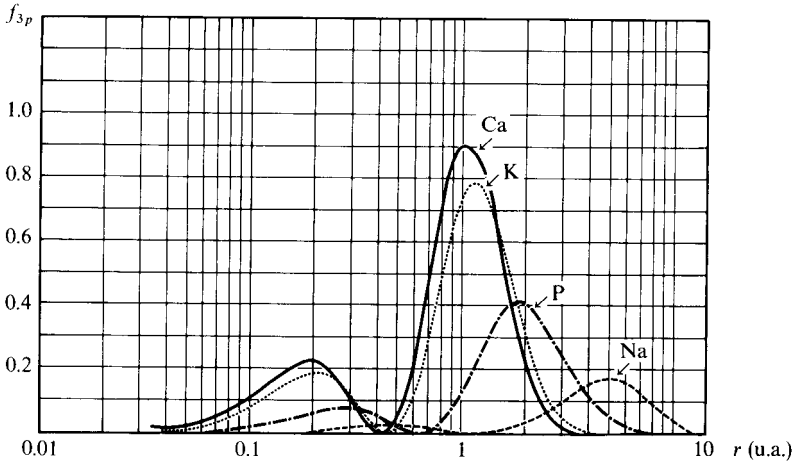
Es en los metales de transición de la primera serie donde ocurren las primeras violaciones al principio de construcción. Por esta razón vale la pena dedicar esta sección al análisis de los orbitales 3d y 4s, buscando la causa por la que el



**Figura 8.30** Densidades radiales para K y Ca. Pueden observarse claramente las capas electrónicas con  $n = 1, 2$  y  $3$ . La zona por encima de  $3.0$  u.a. corresponde a los electrones de valencia, 4s (uno para el K y dos para el Ca).



**Figura 8.31** Función de distribución radial 3s para el sodio, fósforo, potasio y calcio en sus configuraciones basales.

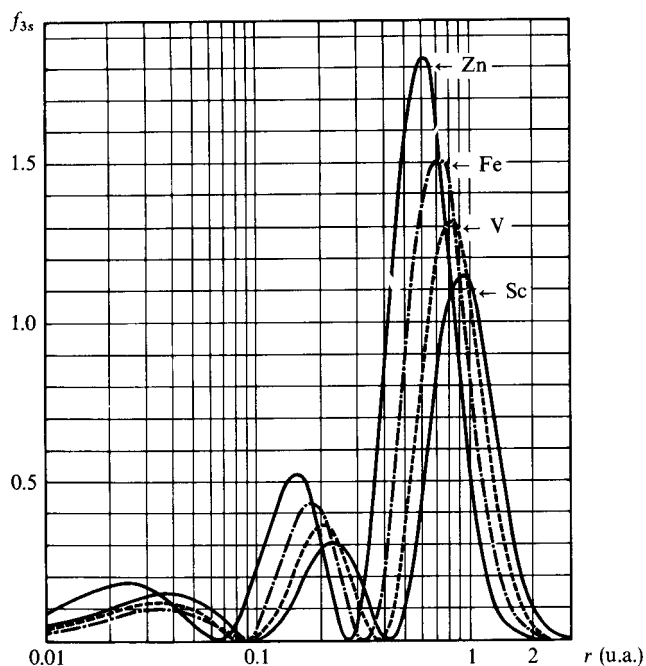


**Figura 8.32** Función de distribución radial 3p. Este es un orbital vacío para el sodio en el estado basal.

último debe ocuparse antes que el primero, no obstante que el eigenvalor orbital 4s está siempre arriba del 3d (véase Fig. 8.27).

Para empezar, el efecto de contracción del core conforme aumenta  $Z$  se muestra en las figuras 8.33 y 8.34.





**Figura 8.33** Funciones de distribución radial  $3s$  para escandio ( $Z = 21$ ), vanadio ( $Z = 23$ ), hierro ( $Z = 26$ ) y cinc ( $Z = 30$ ).

Las funciones radiales  $R_{4s}(r)$  y  $R_{3d}(r)$  para el escandio pueden consultarse en la figura 8.35. Asimismo, las funciones de distribución radial  $3d$  y  $4s$  para varios metales se presentan en la figura 8.36. Las conclusiones que pueden obtenerse son:

- El orbital  $3d$ , aunque no es tan penetrante (en la zona más cercana al núcleo) como el  $4s$ , presenta una distribución más cargada hacia distancias cortas del núcleo. Para el Zn podría decirse que es un orbital de core.
- El orbital  $4s$  es, definitivamente, el de valencia, pues los máximos de la función de distribución siempre están por encima de 2 unidades atómicas. Las propiedades químicas de estos elementos dependerán, por tanto, de este orbital, y no del  $3d$ , aunque este último es el que va siendo llenado con electrones a lo largo de la serie.

Las cuatro funciones se presentan juntas, para el escandio, en la figura 8.37.

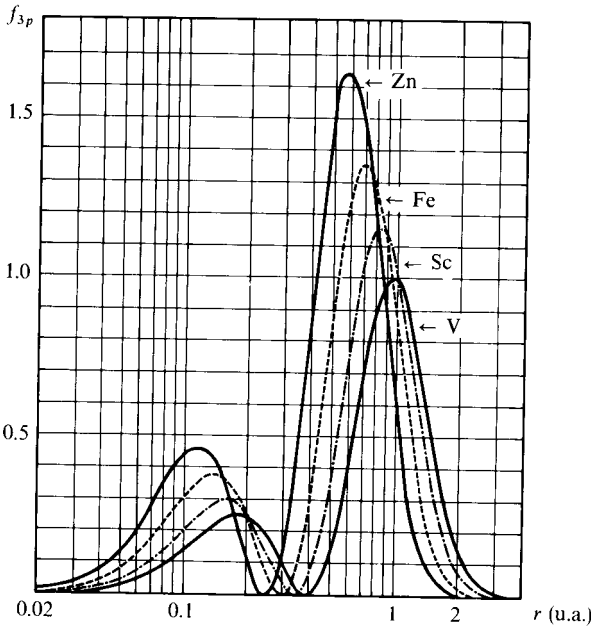


Figura 8.34 Funciones de distribución radial 3p.

Hemos visto que  $\mathcal{E}_{4s}$  es mayor que  $\mathcal{E}_{3d}$ . ¿Cómo se explica entonces que el 4s deba llenarse primero para obtener las configuraciones electrónicas que están de acuerdo con la periodicidad de los elementos?

La respuesta debemos buscarla, por tanto, no en las energías orbitales, sino en la expresión para la energía total del átomo (8-108), que además de contener la suma de los eigenvalores orbitales, incluye a la energía de repulsión  $G$ :

$$\langle E \rangle_{\text{HF}} = \sum_i \mathcal{E}_i - G.$$

Uno puede pensar en las configuraciones siguientes para el potasio, con  $Z = 19$ :

configuración s:  $[\text{Ar}](4s)^1$

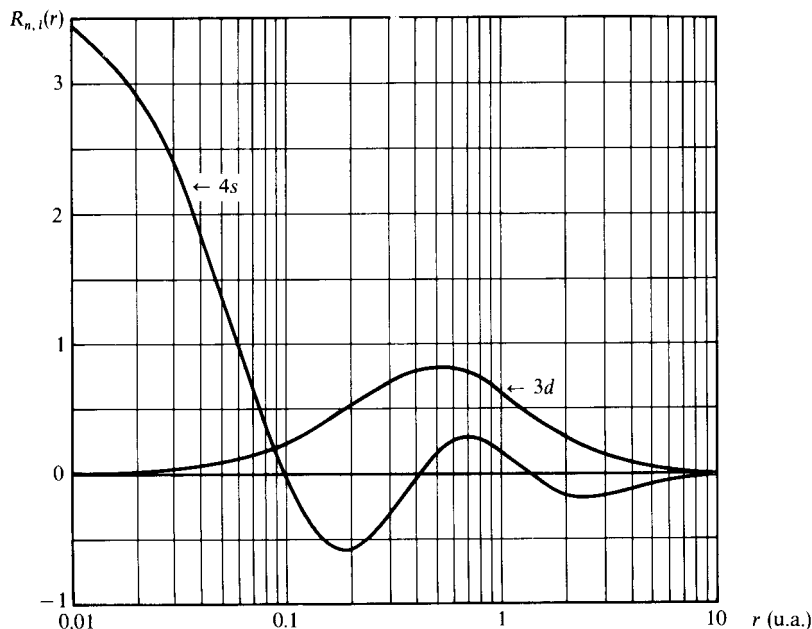
configuración d:  $[\text{Ar}](3d)^1$

Como  $\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$ , la suma  $\sum_i \mathcal{E}_i$  es mayor para la configuración s, pues

$$(2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{4s} > (2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{3d}$$

siempre que las energías orbitales del core sean las mismas para ambas configuraciones. Pero ¿qué sucede con la repulsión  $G$ ?

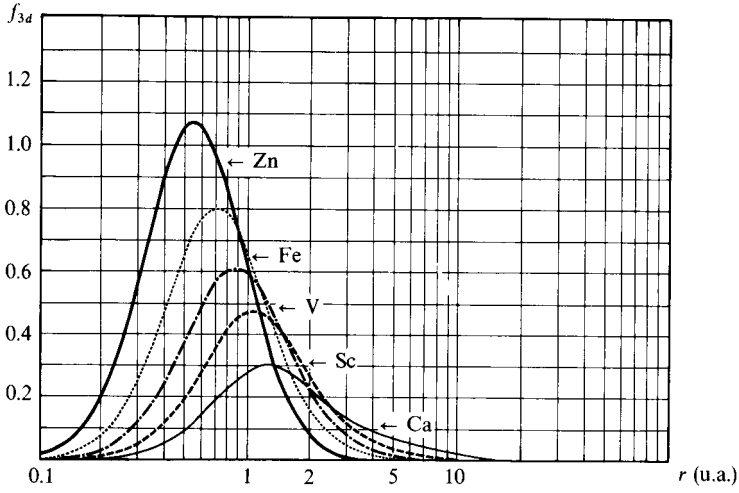
Puede verse, de la figura 8.35, que el orbital  $4s$  tiene una función radial mucho más penetrante que la  $3d$ . Debido a ello, la repulsión entre los electrones del core de argón y el electrón  $4s$  resulta ser mucho mayor que aquella entre los mismos electrones de core y el  $3d$ . En conclusión, se espera que  $G_s > G_d$ .



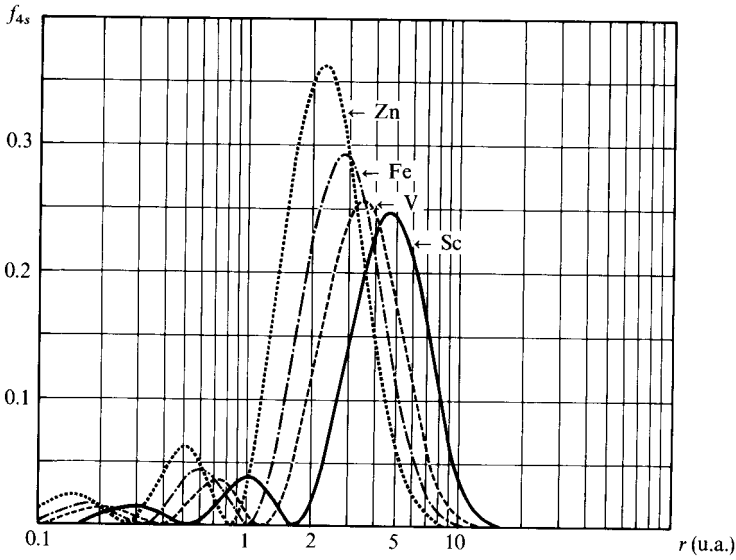
**Figura 8.35** Funciones radiales  $R_{n,i}(r)$  para el escandio. Es notable, como en los orbitales hidrogenoides, el carácter más penetrante del orbital  $4s$  frente al  $3d$ . El cuadrado de estas funciones representa la densidad de probabilidad de existencia del electrón descrito por cada orbital.

Vemos, por tanto, que la decisión no es fácil de tomar o, más bien, que no puede ser tomada con argumentos puramente cualitativos. Por una parte, la configuración  $d$  tiene menos suma  $\sum_i \mathcal{E}_i$ , pero también un menor término  $G_d$  para ser restado, mientras que para la configuración  $s$ , aunque  $\sum_i \mathcal{E}_i$  resulta mayor, existe un mayor término de repulsión  $G_s$ .

Sólo al realizar un cálculo Hartree-Fock puede evaluarse cuál de las dos configuraciones tiene menor energía, y ésta resulta ser la  $s$ , debido a que  $G_s$



**Figura 8.36(a)** Funciones de distribución radial 3d para Ca, Sc, V, Fe y Zn en sus estados basales.



**Figura 8.36(b)** Funciones de distribución radial 4s.

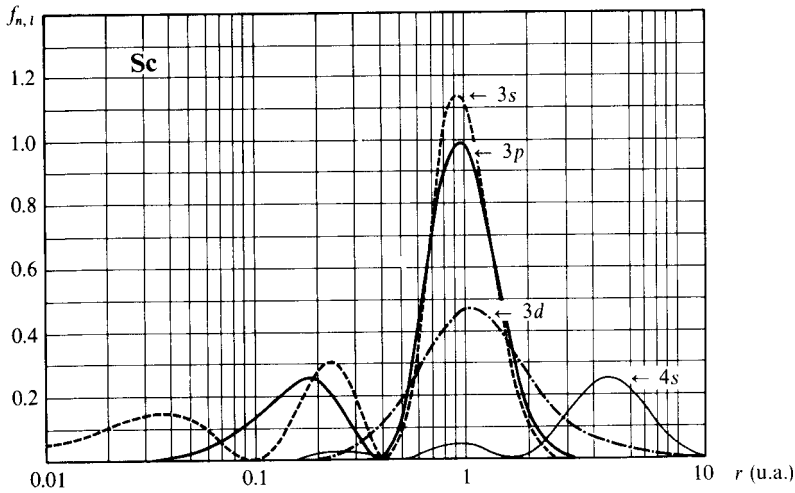


Figura 8.37 Funciones de distribución radial 3s, 3p, 3d y 4s del escandio.

resulta más dominante sobre  $G_d$  que lo que  $\left(\sum_i \mathcal{E}_i\right)_s$  domina sobre  $\left(\sum_i \mathcal{E}_i\right)_d$ . En conclusión,

$$\langle E \rangle_d > \langle E \rangle_s$$

lo que hace a la configuración  $s$  más estable.

En la figura 8.38 se muestra un diagrama con las energías correspondientes.

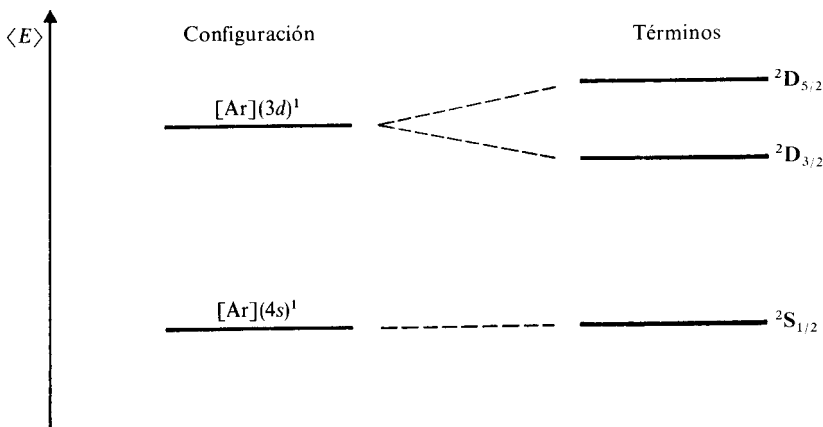


Figura 8.38 Energía total de las configuraciones «s» y «d» del potasio.

Vemos, entonces, que las energías totales y no las orbitales son las que deciden sobre la estabilidad de los átomos.

La energía total sirve para interpretar estabilidad y las orbitales sólo pueden asociarse con energías de ionización. Es decir, de acuerdo con la aproximación de Koopmans (8-110), lo único que implica

$$\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$$

es que para las energías de ionización se tenga

$$I_{4s} < I_{3d}$$

Este ejemplo del potasio es válido para los metales de transición.

Para el escandio, por ejemplo, el electrón más fácil de ionizar es el 4s y no el 3d. Por tanto, las configuraciones basales de los iones mono y dicargados del Sc son:

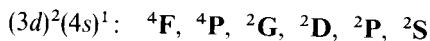
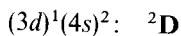


Entonces, aunque el potasio y el  $\text{Sc}^{2+}$  tienen ambos 19 electrones, uno presenta la configuración basal con el decimonoveno electrón en 4s y el otro en 3d. Por eso, el principio de construcción es válido sólo hasta átomos e iones con  $Z \leq 20$ . El  $\text{Sc}^{+2}$  viola el principio de construcción, al igual que todos los iones uni o divalentes de los metales de transición.

Como vemos, el problema está en confundir las energías orbitales, que sólo representan un potencial de ionización, con la energía total, que es la que decide sobre estabilidad.

Lo cierto es que para los metales de transición los términos atómicos provenientes de las configuraciones  $[\text{Ar}](3d)^n(4s)^2$  tienen energía muy cercana a los de la configuración  $[\text{Ar}](3d)^{n+1}(4s)^1$ .

Para el escandio, por ejemplo, los términos correspondientes a cada configuración son:



El  ${}^2\text{D}$  de la primera configuración está poco más de 1 eV por debajo del  ${}^4\text{F}$  de la segunda, así que la configuración basal del escandio es la  $[\text{Ar}](3d)^1(4s)^2$ .

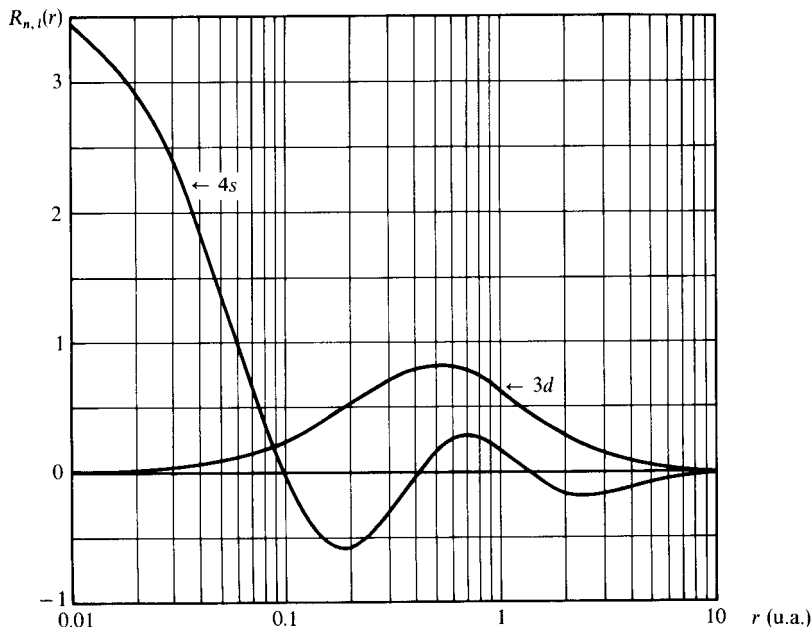
En la figura 8.39 se presenta la energía de los términos de ambas configuraciones para los metales de transición de la primera serie.

Por ejemplo, el círculo en el escandio muestra la energía del  ${}^2\text{D}$  de la configuración  $(3d)^1(4s)^2$ . El par de puntos por encima corresponden a los términos  ${}^4\text{F}$  y  ${}^2\text{S}$  de la otra configuración. Entre estos extremos se encuentran comprendidas las energías de los términos restantes:  ${}^4\text{P}$ ,  ${}^2\text{G}$ ,  ${}^2\text{D}$  y  ${}^2\text{P}$ .

En el titanio, el término con la menor energía es el  ${}^3\text{F}$  de la configuración  $(3d)^2(4s)^2$ . Sin embargo, ya existe sobreposición en la energía de ambas configuraciones, como puede verse en la figura 8.39.

siempre que las energías orbitales del core sean las mismas para ambas configuraciones. Pero ¿qué sucede con la repulsión  $G$ ?

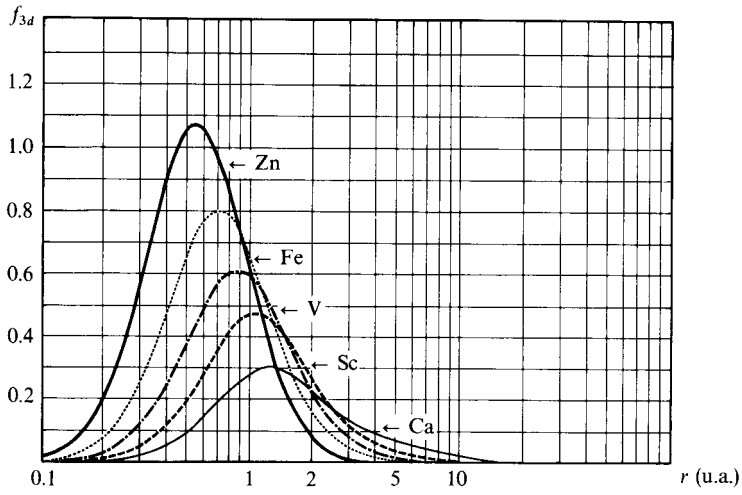
Puede verse, de la figura 8.35, que el orbital  $4s$  tiene una función radial mucho más penetrante que la  $3d$ . Debido a ello, la repulsión entre los electrones del core de argón y el electrón  $4s$  resulta ser mucho mayor que aquella entre los mismos electrones de core y el  $3d$ . En conclusión, se espera que  $G_s > G_d$ .



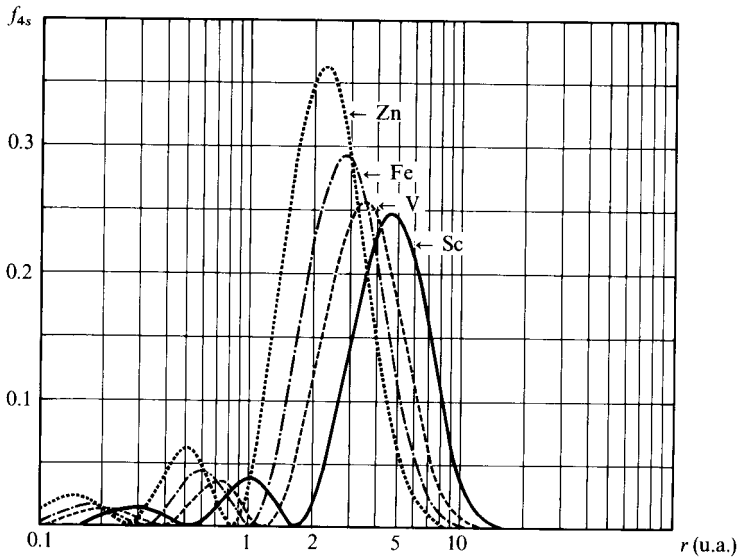
**Figura 8.35** Funciones radiales  $R_{n,l}(r)$  para el escandio. Es notable, como en los orbitales hidrogenoides, el carácter más penetrante del orbital  $4s$  frente al  $3d$ . El cuadrado de estas funciones representa la densidad de probabilidad de existencia del electrón descrito por cada orbital.

Vemos, por tanto, que la decisión no es fácil de tomar o, más bien, que no puede ser tomada con argumentos puramente cualitativos. Por una parte, la configuración  $d$  tiene menos suma  $\sum_i \mathcal{E}_i$ , pero también un menor término  $G_d$  para ser restado, mientras que para la configuración  $s$ , aunque  $\sum_i \mathcal{E}_i$  resulta mayor, existe un mayor término de repulsión  $G_s$ .

Sólo al realizar un cálculo Hartree-Fock puede evaluarse cuál de las dos configuraciones tiene menor energía, y ésta resulta ser la  $s$ , debido a que  $G_s$

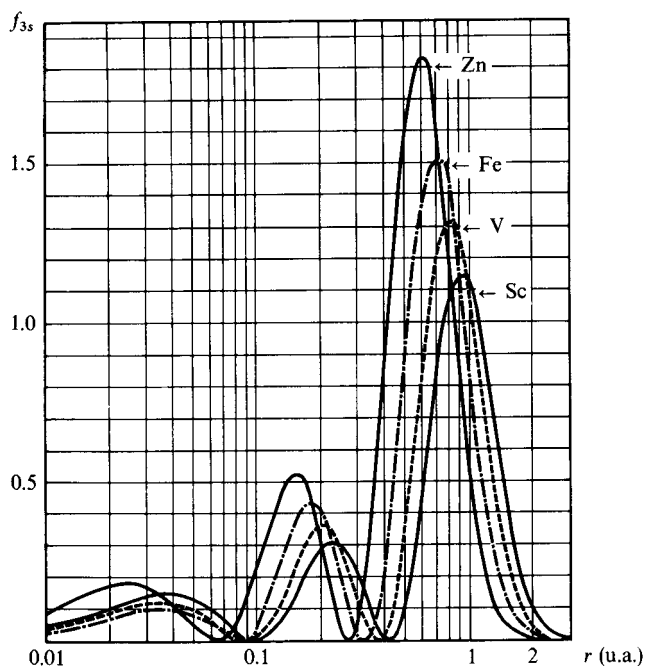


**Figura 8.36(a)** Funciones de distribución radial  $3d$  para Ca, Sc, V, Fe y Zn en sus estados basales.



**Figura 8.36(b)** Funciones de distribución radial  $4s$ .





**Figura 8.33** Funciones de distribución radial  $3s$  para escandio ( $Z = 21$ ), vanadio ( $Z = 23$ ), hierro ( $Z = 26$ ) y cinc ( $Z = 30$ ).

Las funciones radiales  $R_{4s}(r)$  y  $R_{3d}(r)$  para el escandio pueden consultarse en la figura 8.35. Asimismo, las funciones de distribución radial  $3d$  y  $4s$  para varios metales se presentan en la figura 8.36. Las conclusiones que pueden obtenerse son:

- El orbital  $3d$ , aunque no es tan penetrante (en la zona más cercana al núcleo) como el  $4s$ , presenta una distribución más cargada hacia distancias cortas del núcleo. Para el Zn podría decirse que es un orbital de core.
- El orbital  $4s$  es, definitivamente, el de valencia, pues los máximos de la función de distribución siempre están por encima de 2 unidades atómicas. Las propiedades químicas de estos elementos dependerán, por tanto, de este orbital, y no del  $3d$ , aunque este último es el que va siendo llenado con electrones a lo largo de la serie.

Las cuatro funciones se presentan juntas, para el escandio, en la figura 8.37.

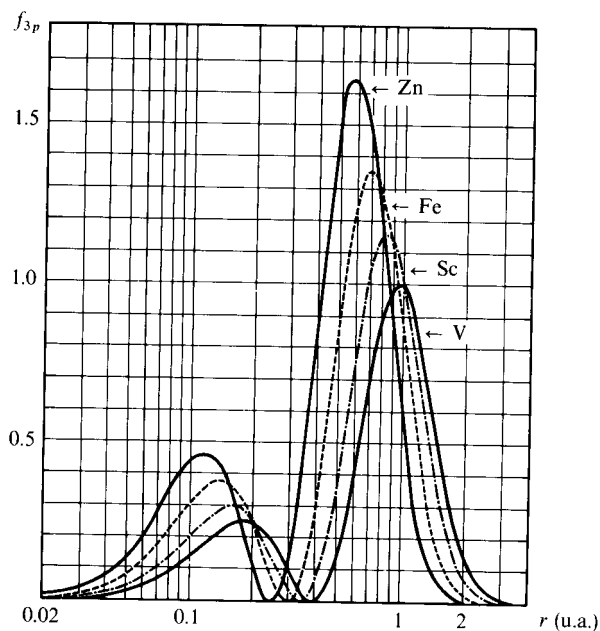


Figura 8.34 Funciones de distribución radial  $3p$ .

Hemos visto que  $\mathcal{E}_{4s}$  es mayor que  $\mathcal{E}_{3d}$ . ¿Cómo se explica entonces que el  $4s$  deba llenarse primero para obtener las configuraciones electrónicas que están de acuerdo con la periodicidad de los elementos?

La respuesta debemos buscarla, por tanto, no en las energías orbitales, sino en la expresión para la energía total del átomo (8-108), que además de contener la suma de los eigenvalores orbitales, incluye a la energía de repulsión  $G$ :

$$\langle E \rangle_{\text{HF}} = \sum_i \mathcal{E}_i - G.$$

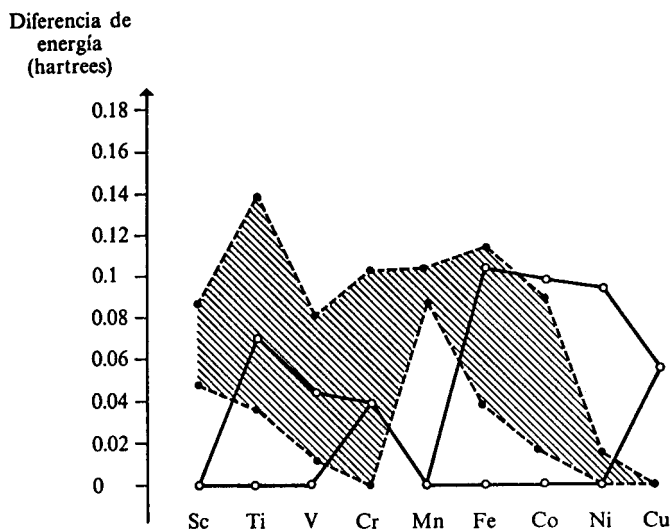
Uno puede pensar en las configuraciones siguientes para el potasio, con  $Z = 19$ :

configuración  $s$ :  $[\text{Ar}](4s)^1$

configuración  $d$ :  $[\text{Ar}](3d)^1$

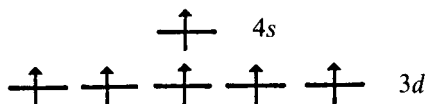
Como  $\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$ , la suma  $\sum_i \mathcal{E}_i$  es mayor para la configuración  $s$ , pues

$$(2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \cdots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{4s} > (2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \cdots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{3d}$$



**Figura 8.39** Intervalo de energía donde se encuentran los términos de las configuraciones  $(3d)^n(4s)^2$  y  $(3d)^{n+1}(4s)^1$ . El área oscura corresponde a la última, que es la basal para cromo y cobre. (Tomada de R. Hochstrasser, J. Chem. Ed., 1965, 42, 154.)

Para el vanadio, la zona de superposición aumenta, y en el cromo, resulta con la menor energía el término  $^7S$  de la configuración con un solo electrón  $s$ . Uno de los componentes de este término es aquel con  $M_s = 3$ , que corresponde al diagrama



donde todos los electrones tienen espines paralelos. El hecho de que el  $^7S$  domine sobre el  $^5D$  de la configuración  $(3d)^4(4s)^2$ , se debe a que el efecto del intercambio se maximiza para la mayor multiplicidad del espín (regla de Hund), y es especialmente importante cuando se presentan capas electrónicas semillenas, como en el cromo, o llenas, como en el cobre.

La explicación que la mecánica cuántica da a la regla de Hund de máxima multiplicidad del espín es que las integrales de intercambio conducen a una menor repulsión entre los electrones.

Véase que en el término  $G$  (8-109) de la energía total (8-108), el intercambio  $K_{ij}$  aparece con signo negativo. Así, un alto efecto de intercambio, como en cromo y cobre, debido a espín alto, conduce a una baja energía total y, por tanto, a una estabilidad alta del átomo.

Del manganeso al cobalto, no hay duda de que el término con menor energía corresponde a la configuración  $(3d)^n4s^2$ .

Algunos términos excitados del Mn no han sido perfectamente caracterizados, así que sólo aparece un círculo en la figura 8.39.

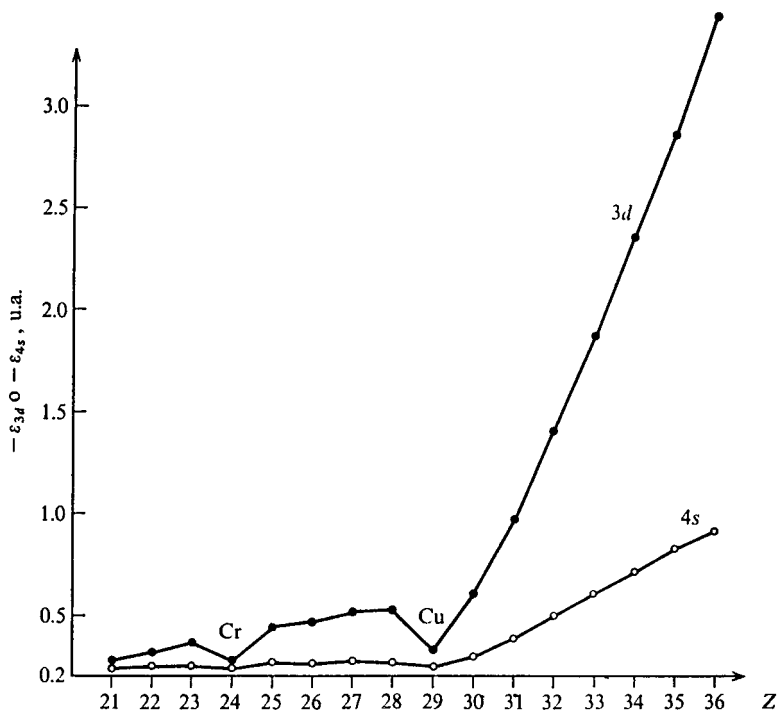
Para el níquel, existen términos de ambas configuraciones con energías muy similares. Finalmente, el cobre adquiere la configuración basal  $(3d)^{10}(4s)^1$ .

Concluimos, entonces, que en los metales de transición existen multitud de estados cuánticos con energía cercana a la basal, y se presenta una interacción fuerte entre las configuraciones con uno o dos electrones  $4s$ .

Además, las capas electrónicas llenas (como en los gases nobles o en el cobre) y semillenas (como en el nitrógeno o en el cromo) dan a los átomos mayor estabilidad.

En la segunda serie de metales de transición este efecto se vuelve aún más notable. Son varios los átomos donde la configuración basal contiene un solo electrón  $s$ : Nb, Mo, Ru, Rh y Ag. Incluso en el platino, los electrones  $5s$  desaparecen y se llena totalmente la capa  $4d$ .

En la figura 8.40 podemos ver que al modificarse la configuración basal en cromo y cobre, el eigenvalor  $3d$  (y ligeramente el  $4s$ ) sufre una modificación sobre la tendencia que tenía previamente. Así, este fenómeno es tan complejo que afecta también a las energías orbitales.



**Figura 8.40** Energías orbitales  $3d$  y  $4s$  para elementos del tercer y cuarto periodos en sus estados basales. (Tomadas de las tablas de Herman y Skillmann.)

La polémica sobre la reproducción teórica de las configuraciones basales de los metales de transición sigue en boga, como puede consultarse en la referencia de Bauschlicher de la bibliografía.

### 8.3.7 La energía de correlación

Puede verse, en la tabla 8.10, que los resultados obtenidos para la energía total usando el método de Hartree-Fock son muy cercanos a los experimentales. En general, resultan sistemáticamente alrededor de un 1% por arriba de ellos. Desde este punto de vista, puede pensarse que son magníficos resultados. Hay, incluso, quien cree que la aproximación de apantallamiento (Slater o Clementi-Raimondi) es más que suficiente. No obstante, en química cuántica, la mayor parte de las veces las energías totales no son de primordial interés. Más bien, las diferencias de energía entre dos estados son los datos más utilizados.

**Diferencias de energía:**

- Entre dos términos atómicos (espectroscopia).
- Entre productos y reactivos en una reacción (termoquímica).
- Entre diferentes conformaciones de una molécula (estereoquímica-energética).
- Entre un átomo y un ion (potenciales de ionización).

Resulta que estas diferencias de energía son también del orden del 1% de las energías totales de átomos y moléculas. Por ello, pequeños errores en el cálculo de energías totales conducen a grandes errores en diferencias de energía, dando al traste con las posibles interpretaciones del fenómeno involucrado.

Por esta razón, muchas veces resulta imprescindible ir más lejos que la aproximación de Hartree-Fock, ya de por sí compleja.

Debido a lo generalizado del método de Hartree-Fock, se le emplea como punto de referencia para cálculos más precisos.

Se ha definido a la energía de correlación como la diferencia entre el eigenvalor exacto del hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacto}} - \langle E \rangle_{\text{HF}} \quad (8-113)$$

En  $E_{\text{corr}}$  se incluyen, por tanto, las interacciones instantáneas entre electrones no tomadas en cuenta en el método de Hartree-Fock, donde cada electrón se calcula moviéndose en el campo eléctrico promedio de los restantes.

En la tabla 8.11 pueden observarse los órdenes de magnitud de las energías de correlación para algunos átomos.

Para introducir la correlación electrónica en las funciones de onda se emplean generalmente dos métodos: 1) incluir coordenadas inter-partículas  $r_{ij}$ , y 2) describir la función de onda como una combinación de determinantes de Slater correspondientes a diferentes configuraciones (interacción de configuraciones). Por rebasar los límites de este texto, no analizaremos aquí estos métodos, aunque es importante saber que existen y superan los resultados del Hartree-Fock.

Con lo hasta aquí visto en este capítulo basta como panorámica de los conceptos más importantes —para un químico— respecto a la teoría atómica moderna.

ATOMO	$E_{HF}$	$E_{corr}$
He	-2.8617	-0.0420
Li	-7.4327	-0.0454
C	-37.6886	-0.155
Ne	-128.5470	-0.38
Mg	-199.6145	-0.43
Cl	-459.4819	-0.67

**Tabla 8.11** Energías de correlación (en hartrees) para algunos átomos. (Tomadas de J. S. Sims y S. A. Hangstrom, Phys. Rev., 1971, A4, 908.)

## 8.4 RESUMEN

Este octavo capítulo inicia el cierre de un círculo que partió en el primero, cuando se habló de la manifestación periódica de los elementos. En él se revisa el principio de exclusión de Pauli, presentado en el capítulo 5, pero ahora bajo el rubro más general de «principio de antisimetría». Este permite complementar a la ecuación de Schroedinger y sus soluciones con las funciones convenientes del espín.

El átomo de helio se discute con mayor amplitud, introduciendo términos importantes, tales como: función-determinante, apantallamiento, intercambio, método variacional y método de perturbaciones.

El tema de momento angular y términos atómicos sirve de base para la comprensión de los espectros.

Para átomos polielectrónicos, se muestra cómo la teoría cuántica moderna ha dado una explicación cabal a la periodicidad química y a multitud de hechos experimentales ante los cuales sólo se tenían disponibles algunas explicaciones o tendencias empíricas.

**PROBLEMAS**

1 Los operadores de escalera para el espín se definen como

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \quad ; \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$$

y tienen la propiedad de actuar sobre las funciones del espín de un electrón anulándolas o intercambiándolas:

$$\begin{aligned} \hat{s}_+ \chi_- &= 0 & ; & \quad \hat{s}_+ \chi_+ = \hbar \chi_+ \\ \hat{s}_- \chi_+ &= \hbar \chi_- & ; & \quad \hat{s}_- \chi_- = 0 \end{aligned}$$

a) Verifique que el operador  $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$  puede expresarse como

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_+ \hat{s}_- + \hat{s}_z^2 - \hbar \hat{s}_z$$

b) Mediante esta última ecuación, demuestre que

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \chi_+ &= s(s+1)\hbar^2 \chi_+ \\ \hat{s}^2 \chi_- &= s(s+1)\hbar^2 \chi_- \end{aligned}$$

donde  $s = 1/2$ .

c) Para un sistema de dos electrones pueden construirse los operadores

$$\hat{S}_+ = \hat{s}_{+1} + \hat{s}_{+2} \quad ; \quad \hat{S}_- = \hat{s}_{-1} + \hat{s}_{-2} \quad ; \quad \hat{S}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}$$

donde  $\hat{s}_{+1}$ ,  $\hat{s}_{-1}$  y  $\hat{s}_{z1}$  son los operadores monoeléctricos manejados en el enunciado, que sólo afectan a las funciones del espín del electrón 1 y  $\hat{s}_{+2}$ ,  $\hat{s}_{-2}$  y  $\hat{s}_{z2}$  las que sólo actúan sobre las del electrón 2.

Aplique el operador

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z$$

sobre las funciones (8-19) del triplete del helio para verificar que

$$\hat{S}^2 \ ^3\xi_i = S(S+1)\hbar^2 \ ^3\xi_i \quad \text{con } S = 1 \text{ para } i = -1, 0, 1$$

d) Vuelva a aplicar  $\hat{S}^2$  del inciso c), pero ahora sobre la función singulete  $\ ^1\xi_0$  de (8-20), para demostrar que

$$\hat{S}^2 \ ^1\xi_0 = S(S+1)\hbar^2 \ ^1\xi_0, \quad \text{pero con } S = 0$$

2 Generalice el inciso c) del problema anterior para sistemas de tres electrones y demuestre que las siguientes funciones de espín están caracterizadas por los números cuánticos indicados:

$$\begin{aligned} a) \quad \ ^4\xi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\chi_{-}(1)\chi_{+}(2)\chi_{+}(3) + \chi_{+}(1)\chi_{-}(2)\chi_{+}(3) + \chi_{+}(1)\chi_{+}(2)\chi_{-}(3)] \\ &S = 3/2, \quad M_S = 1/2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \quad \ ^2\xi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{-}(1)\chi_{-}(2)\chi_{+}(3) - \chi_{-}(1)\chi_{+}(2)\chi_{-}(3)] \\ &S = 1/2, \quad M_S = -1/2 \end{aligned}$$

3 a) Escriba el hamiltoniano completo para el átomo de litio.

b) Escriba la ecuación de Schroedinger electrónica para el litio.

4 Consulte en la bibliografía (Johnson-Pedersen, pág. 236; Eyring-Walter-Kimball, pág. 369; Pilar, pág. 179) cómo es que la siguiente integral tiene un valor tan simple:

$$\iint \phi_{1s}^2(\mathbf{1}) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}^2(\mathbf{2}) dV_1 dV_2 = \frac{5}{8} Z$$

donde  $\phi_{1s}$  es la función 1s hidrogenoide.

- 5 Aprovechando la integral del problema anterior, demuestre que el valor esperado de la energía (8-42) para el helio, usando la función de onda (8-41), resulta ser (8-43). *Sugerencia:* Escriba el hamiltoniano (8-22) así:

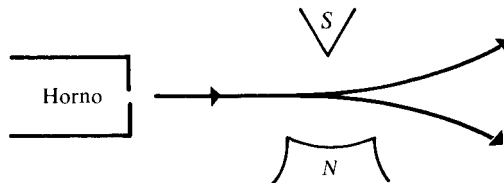
$$\hat{H} = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z^*}{r_1} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z^*}{r_2} \right) + \frac{(Z^* - Z)}{r_1} + \frac{(Z^* - Z)}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

y recuerde que (8-41) es una función propia de la suma de los dos primeros términos de este hamiltoniano. Si existiera alguna duda, consulte en la bibliografía (La Paglia, página 98).

- 6 Verifique que la expresión (8-57) no es más que un cálculo de corrección a primer orden del eigenvalor  $E$  de la ecuación de Schroedinger, usando la teoría de perturbaciones.

El estado no perturbado corresponde al átomo de helio en la aproximación de electrones independientes, y la perturbación, al término  $1/r_{12}$ .

- 7 Escriba una función determinante que corresponda al estado basal del átomo de nitrógeno.
- 8 En los experimentos de Stern y Gerlach, átomos de plata se hacían pasar por un campo magnético heterogéneo, sufriendo el haz original un desdoblamiento en dos.



- a) Consulte este experimento en la bibliografía (Merzbacher, Karplus-Porter).
- b) De acuerdo con el término basal de la plata, ¿es congruente el experimento con dos orientaciones del momento angular total?
- c) ¿Qué sucedería si el experimento se realizara con un metal alcalino?
- d) ¿Es éste un experimento que demuestre la existencia del espín electrónico?
- 9 Para las siguientes configuraciones de capa abierta de valencia, identifique los términos que faltan:
- a)  $(2p)^5(3p)^1$ :  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^1P$ ,  $^1D$ ...
- b)  $(2s)^1(2p)^5$ :  $^3P$ ...
- c)  $(3d)^9(4s)^2(4p)^1$ :  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^1D$ ...
- 10 ¿En cuál de los términos basales de los siguientes átomos hay un error?
- a) Calcio,  $^1S_0$                       b) Nitrógeno,  $^4S_{3/2}$
- c) Cobalto,  $^4F_{7/2}$                     d) Aluminio,  $^2P_{1/2}$
- 11 Indique cuál es el término del estado basal del:
- a) Lantano. Configuración  $[Xe](6s)^2(5d)^1$
- b) Cerio. Configuración  $[Xe](4f)^1(5d)^1$
- c) Neobio. Configuración  $[Kr](5s)^1(4d)^4$
- 12 Verifique que una configuración  $f^2$  o  $f^{11}$  genera los términos espectroscópicos siguientes:

$$^3H, ^3F, ^3P, ^1I, ^1G, ^1D, ^1S$$



- 13 Verifique que el número de formas de colocar tres electrones en un nivel  $f$  es congruente con los siguientes términos y su degeneración:

$${}^4\text{I}, {}^4\text{G}, {}^4\text{F}, {}^4\text{D}, {}^4\text{S}$$

$${}^2\text{L}, {}^2\text{K}, {}^2\text{I}, {}^2\text{H}, {}^2\text{G}, {}^2\text{F}, {}^2\text{D}, {}^2\text{P}$$

- 14 ¿Por qué la serie  $P$  del sodio consiste en líneas dobles con una pequeñísima separación?

- 15 a) Usando las cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi, obtenga la energía total de  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  y, con ellas, calcule los tres potenciales de ionización del litio.

b) Compare sus resultados con los experimentales:

$$I_1 = 0.198, I_2 = 2.783, I_3 = 4.50 \text{ hartrees}$$

- 16 Otra aplicación de las cargas nucleares efectivas es la estimación del tamaño relativo de los átomos. Si  $Z^*$  es la carga nuclear efectiva del orbital más externo del átomo (con número cuántico  $n$ ), un radio efectivo puede estimarse como

$$r_{ef} = \frac{n^2}{Z^*} \text{ (u.a.)}$$

Obtenga los valores de  $r_{ef}$  para los elementos del K al Kr, para los cuales el orbital de valencia tiene  $n = 4$ . (Utilice las  $Z^*$  de Clementi y Raimondi de la Tabla 8.9.)

- 17 Basándose en sus resultados de carga nuclear efectiva (Tabla 8.9), Clementi y Raimondi generaron las siguientes ecuaciones para los apantallamientos totales que sufren los electrones en cada orbital:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} &= 0.3[N(1s) - 1] + 0.0072[N(2s) + N(2p)] \\ &\quad + 0.0158[N(3s) + N(3p) + N(4s) + N(3d) + N(4p)] \\ \sigma_{2s} &= 1.7208 + 0.3601[N(2s) + N(2p) - 1] \\ &\quad + 0.2062[N(3s) + N(3p) + N(4s) + N(3d) + N(4p)] \\ \sigma_{2p} &= 2.5787 + 0.3326[N(2p) - 1] - 0.0773N(3s) \\ &\quad - 0.0161[N(3p) + N(4s)] - 0.0048N(3d) + 0.0085N(4p) \\ \sigma_{3s} &= 8.4927 + 0.2501[N(3s) + N(3p) - 1] + 0.0778N(4s) \\ &\quad + 0.3382N(3d) + 0.1978N(4p) \\ \sigma_{3p} &= 9.3345 + 0.3803[N(3p) - 1] + 0.0526N(4s) \\ &\quad + 0.3289N(3d) + 0.1558N(4p) \\ \sigma_{4s} &= 15.505 + 0.0971[N(4s) - 1] + 0.8433N(3d) \\ &\quad + 0.0687N(4p) \\ \sigma_{3d} &= 13.5894 + 0.2693[N(3d) - 1] - 0.1065N(4p) \\ \sigma_{4p} &= 24.7782 + 0.2905[N(4p) - 1] \end{aligned}$$

$N(i)$  es el número de los electrones que ocupan el orbital  $i$ .  $Z_i^* = Z - \sigma_i$  sería la fórmula para calcular las cargas nucleares efectivas.

Empleando estas ecuaciones, obtenga los cinco primeros potenciales de ionización del calcio y compárelos con los experimentales (0.5898, 1.1454, 4.9120, 6.474 y 8.144 MJ/mol).

- 18 François y Pujol (*J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1066) han hallado relaciones simples entre la energía orbital de Slater,  $\mathcal{E}_i^s$  en (8-100), y las que se obtienen del método autoconsistente de Hartree-Fock,  $\mathcal{E}_i^{\text{HF}}$ . Para átomos o iones con configuración  $(1s)^2(2s)^2$ , las ecuaciones son

$$\mathcal{E}_{1s}^{\text{HF}} = A(Z, \sigma_{1s, 1s})\mathcal{E}_{1s}^s(Z1) - B(Z2, \sigma_{1s, 2s})\mathcal{E}_{2s}^s(Z3) \quad \mathcal{E}_{2s}^{\text{HF}} = A(Z4, \sigma_{2s, 2s})\mathcal{E}_{2s}^s(Z3)$$

donde

$$A(Z, \sigma) = (Z - 3\sigma)/(Z - \sigma)$$

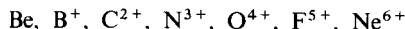
$$B(Z, \sigma) = 4\sigma/(Z - 2\sigma)$$

$$Z1 = (Z - \sigma_{1s, 1s}), \quad Z2 = Z - \sigma_{2s, 2s}$$

$$Z3 = Z2 - 2\sigma_{1s, 2s}, \quad Z4 = Z - 2\sigma_{1s, 2s}$$

$\sigma_{i,j}$  es el apantallamiento provocado por el orbital  $i$  sobre el  $j$ , según las reglas de Slater.

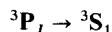
- a) Obtenga el eigenvalor  $2s$  de Hartree-Fock con estas ecuaciones para la serie isoelectrónica:



- b) Compare sus resultados con los siguientes datos experimentales para el potencial de ionización  $2s$  (en hartrees):

Be:	0.343	$\text{O}^{4+}$ :	4.188
$\text{B}^+$ :	0.924	$\text{F}^{5+}$ :	5.778
$\text{C}^{2+}$ :	1.761	$\text{Ne}^{6+}$ :	7.620
$\text{H}^{3+}$ :	2.848		

- 19 Construya un diagrama de desdoblamiento energético como el de la figura 8.24, pero para un átomo con configuración  $(2p)^3$ . Calcule los valores de  $g_j$  para cada término de la columna (c) de la figura.
- 20 Use funciones hidrogenoides con la carga nuclear correspondiente a las reglas de Slater para construir la densidad radial del nitrógeno en la configuración  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ .
- 21 Calcule la longitud de onda,  $\lambda$ , para las transiciones



para Ca, Mg y Be a partir de los siguientes datos de energía (en  $\text{cm}^{-1}$ ):

	Ca	Mg	Be
${}^3\text{P} \begin{cases} J = 0 \\ J = 1 \\ J = 2 \end{cases}$	34 146.9 34 094.7 33 988.9	39 819.1 39 798.7 39 758.0	53 212.9 53 212.2 53 209.8
${}^3\text{S}, J = 1$	17 765.3	20 471.7	23 110.3

(La regla de selección para  $J$  es  $\Delta J = 0, \pm 1$ .) ¿Qué comentario puede hacer de la magnitud de la interacción espín-órbita conforme aumenta el número atómico?

- 22 El átomo de helio puede emplearse como modelo en fotoquímica. Con su ayuda pueden interpretarse, simplemente, fenómenos como la fluorescencia y la fosforescencia. Investigue en qué consisten estos fenómenos y ejemplifíquelos en el helio. (Una referencia puede ser: Richards, W. G., y Scott, P. R., *Structure and Spectra of Atoms*, John Wiley, Londres, 1976.)

**BIBLIOGRAFIA**

- Bauschlicher, C. W., y Walch, S. P.**, «On the  $d^n4s^2 - d^{n+1}4s^1$  Separation for Selected First Row Transition Metal Atoms», *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5922.
- Berry, R. S.**, «Atomic Orbitals», *J. Chem. Educ.*, 1966, 43, 283.
- Blinder, S. M.**, «Basic Concepts of Self-Consistent-Field Theory», *Am. J. Phys.*, 1965, 33, 431.
- Clementi, E., y Raimondi, D. L.**, «Atomic Screening Constants from SCF Functions», *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2686.
- Clementi, E.; Raimondi, D. L., y Reinhardt, W. P.**, «Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons», *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1300.
- Cohen, I., y Bustard, T.**, «Atomic Orbitals. Limitations and Variations», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 187.
- Coppens, P.**, «Can we see the electrons», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 761.
- Everett, D. H.**, «A demonstration model illustrating the aufbau principle», *J. Chem. Ed.*, 1959, 36, 298.
- Eyring, H.; Walter, J., y Kimball, G. E.**, *Quantum Chemistry*, Nueva York, Wiley, 1944.
- Gorman, M.**, «Rules for Writing Ground State Russell-Saunders Symbols», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 189.
- Hameka, H. F.**, *Introduction to Quantum Theory*, Nueva York, Harper and Row, 1967, caps. 12 y 13.
- Hanley, J. R. (Jr)**, «A low-cost classroom demonstration of the aufbau principle», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 747.
- Hanna, M. W.**, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, Benjamin, 1981, cap. 6. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Hartree, D. R.**, *The Calculations of Atomic Structures*, Nueva York, Wiley, 1957.
- Herman, F., y Skilman, S.**, *Atomic Structure Calculations*, Nueva Jersey, Prentice-Hall, 1963.
- Herzberg, G.**, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Hochstrasser, R. M.**, *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, Benjamin, 1964.
- «The Energies of the Electronic Configurations of Transition Metals», *J. Chem. Ed.*, 1965, 42, 154.
- Hung-Cheh, C., y Ching-Hwei, T.**, «A simple aid for teaching the theory of atomic structure», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61.
- Hyde, K. E.**, «Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic Configurations», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 87.
- Johnson, C. S., y Pedersen, L. G.**, *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1974.
- Karplus, M., y Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Nueva York, Benjamin, 1970, cap. 4.
- Keller, J.**, «Configuración electrónica de los átomos. Regla de la diagonal», *México, Ciencia*, 1956, 16, 86.
- «Fundamentación matemática y desarrollo de la clasificación periódica natural de los elementos. II», *México, Rev. Soc. Quím.*, 1958, 2, 161.
- Keller, R. N.**, «Energy Level Diagrams and Extranuclear Building of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 289.
- Kerker, M.**, «The fable of the atomic theater», *J. Chem. Ed.*, 1957, 34, 1.
- La Paglia, S. R.**, *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971, cap. 4.

- Lee, S. Y., «The electron-repulsion integral and the independent-particle model for helium», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 935.
- Liberman, D. A.; Waber, J. T., y Crower, D. T., «Self Consistent Field Dirac-Slater Wave Functions for Atoms and Ions. I. Comparison with Previous Calculations», *Phys. Rev.*, 1965, 137, A27.
- Löwdin, P. O., «Expansion Theorem for the Total Wave Function and the Extended Hartree-Fock Scheme», *Revs. Mod. Phys.*, 1960, 32, 328.
- McKelvey, D. R., «Relativistic effects in chemical properties», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 112.
- Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, Nueva York, Wiley, 1970, cap. 12.
- Millikan, R. C., «Why teach the electron configuration of the atoms as we do?», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 757.
- Mizushima, M., *Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Benjamin, 1970.
- Moore, C. E., «Atomic Energy Levels», Washington, National Bureau of Standards, 1949, circular núm. 467.
- Moore, J. W., y Davies, W. G., «Illustration of Some Consequences of the Indistinguishability of Electrons», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 427.
- Patchen, T. F., «An orbital notation memory device», *Chemistry*, 1974, 47, 26.
- Pauncz, R., *Spin Eigenfunctions. Construction and Use*, Nueva York, Plenum, 1979.
- Perlmutter y Hayman, «The Graphical Representation of Hydrogen-like Wave Functions», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 429.
- Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968, cap. 8.  
 ——— «4s Is Always Above 3d», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 2.
- Purcell, K. F., y Kotz, J. C., *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Holt-Saunders, 1977, cap. 1.
- Records, R. M., «What is the atom really like», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 307.
- Sagi, S. R., «Aufbau principle: a simple model for demonstration», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 648.
- Salem, L., «A Faithfull Couple: the Electron Pair», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 344.
- Sanderson, R. T., «Atomic models in teaching chemistry», *J. Chem. Ed.*, 1960, 37, 307.
- Schaefer III, H. F., *The Electronic Structures of Atoms and Molecules*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- Shadmi, Y., «Teaching the Exclusion Principle with Philosophical Flavor», *Am. J. Phys.*, 1978, 46, 844.
- Slater, J. C., «Introduction to Chemical Physics», Nueva York, McGraw Hill, 1939.  
 ——— «Atomic Shielding Constants», *Phys. Rev.*, 1930, 36, 507.  
 ——— «One Electron Energies of Atoms, Molecules-and Solids», *Phys. Rev.*, 1955, 98, 1039.
- Snow, R. L., y Bills, J. L., «The Pauli Principle and Electronic Repulsion in Helium», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 585.
- Vivier, A., *Introdução à química quântica*, São Paulo, 1976, cap. 7.
- White, H. E., *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw Hill, 1944, cap. 8.
- Willmott, J. C., *Física atômica*, México, Limusa-Wiley, 1980, caps. 8 y 9.

# 9

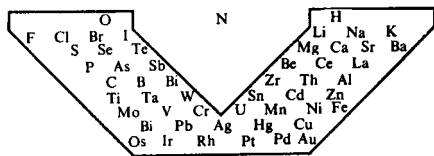
## El comportamiento periódico de los elementos

Li	Mg	Ca	Be	B	P	?	S	F	Cl
Na	?	Sr	Al	Si	As	Sb	Se	Te	Br
K	?	Ba	?	?	Bi	?	Te	?	I
Y	Zr	Fe	Ni	Ru	Pt	Ag	Pb	?	?
Ce	Ti	Co	Cu	Rh	Ir	Pd	Hg	?	?
?	Sn	Mn	Zn	Pd	Os	Cd	W	?	Ta

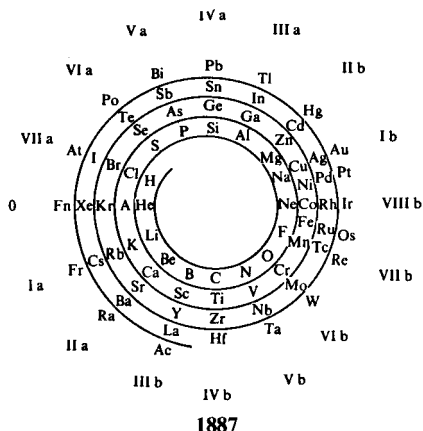
1829

La tabla periódica es la estrella orientadora para la exploración en el campo de la química, la física, la mineralogía y la técnica.

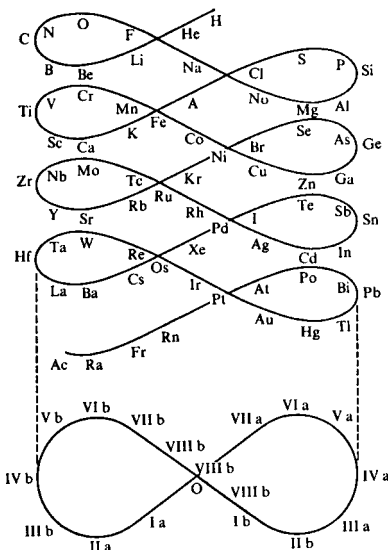
NIELS BOHR



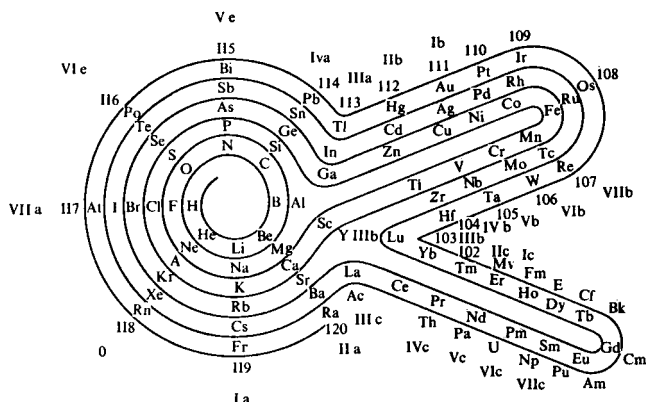
1843



1887



1898



1928

## 9.0 INTRODUCCION

La periodicidad, encontrada por Mendeleief en 1869, va más allá de la apariencia similar de los elementos en cada familia y de su comportamiento químico semejante. Existen multitud de otras propiedades de los elementos y sus compuestos que muestran un comportamiento periódico. Unas son de estricto carácter atómico, como la afinidad electrónica y la energía de ionización, de las que nos ocupamos en la primera sección. Otras son atribuibles a los átomos combinados.

Los químicos han introducido el concepto de «tamaño iónico» para analizar con él una multitud de fenómenos. En la segunda sección presentamos las diversas escalas de radio atómico generadas. Algunas se han obtenido mediante la correlación de un enorme número de experimentos donde se determina la distancia internuclear en compuestos. Otras, de carácter más fundamental, han hecho uso de los resultados de la mecánica cuántica aplicada al estudio de los átomos aislados.

En la tercera sección abordamos un concepto fundamental para el químico: la electronegatividad. Con ella han intentado explicarse una gran cantidad de hechos relacionados con la reactividad y estructura de las sustancias. Es increíble cómo el asignar un solo número a cada átomo ha permitido al químico ser predictivo de tal número de manifestaciones de los átomos, sus enlaces, las estructuras de sus compuestos y varios aspectos de su comportamiento químico. Desde luego, no toda explicación usa una escala de electronegatividad, por lo que se debe ser cauteloso en extrapolaciones peligrosas. Sin embargo, no por ello debemos restarle la enorme importancia que ha tenido.

Finalmente, en la cuarta sección, se discuten varios aspectos particulares de la periodicidad, entre ellos las contracciones (lantánida, escándida y boránida), varias propiedades termoquímicas y una discusión breve sobre los elementos de alto número atómico, incluso las de aquellos que aún no han sido sintetizados artificialmente.

## 9.1 PROPIEDADES ELECTRONICAS

La regularidad de ciertas propiedades físicas de los elementos se refleja en una correspondiente regularidad de su comportamiento químico. Aquí analizaremos la periodicidad de dos importantes propiedades físicas de naturaleza electrónica: por una parte, la energía de ionización, que expresa la facilidad con la que un elemento pierde electrones; por la otra, la afinidad electrónica, relacionada con la aceptación de electrones por los átomos neutros.

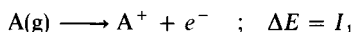
Debido a que, finalmente, el enlace químico tiene un origen electrónico, estas dos propiedades permiten hacer estimaciones preliminares sobre la reactividad de las especies químicas. De ahí su gran importancia.

### 9.1.1 Energía de ionización

La energía de ionización es uno de los parámetros más importantes de un átomo. La mayor o menor facilidad con la que un átomo neutro puede perder un electrón es un factor que habla, aunque parcialmente, de su mucha o poca reactividad frente a otras especies. De aquí su importancia para el químico.

Para la energía de ionización emplearemos el símbolo  $I$ . Su definición formal sería la siguiente:

En el proceso



donde el electrón que sale es el menos ligado al átomo A, la energía desarrollada se define como energía de ionización. En particular, *primera energía de ionización*,  $I_1$ .

Así, llamando  $E^+$  a la energía total de ion unipositivo y  $E^0$  a la del átomo neutro en estado gaseoso, la primera energía de ionización puede expresarse como

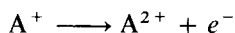
$$I_1 = E^+ - E^0 \quad (9-1)$$

Este concepto es generalizable para sistemas moleculares, donde A representaría una molécula neutra.

Ambas energías,  $E^+$  y  $E^0$ , se refieren a los estados basales del ion y el átomo neutro.

*Las energías de ionización son siempre positivas.* Es decir, siempre es más estable la especie neutra que la catiónica. Hay que emplear energía para eliminar un electrón.

Cuando, una vez ionizado el primer electrón, se extrae el segundo, la energía de este proceso se conoce como *segunda energía de ionización*,  $I_2$ . O sea, para la reacción



la energía necesaria es

$$I_2 = E^{2+} - E^+$$

y así sucesivamente se definen  $I_3, I_4, \dots, I_n$ .

Cuando el primer electrón abandona el átomo desaparece el efecto pantalla que ejercía sobre los demás electrones, de tal forma que los electrones remanentes son atraídos con mayor fuerza por el núcleo. Debido a ello, las sucesivas energías de ionización son crecientes. Es decir:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

donde  $n$  es el número total de electrones de la especie atómica bajo consideración.

Debe enfatizarse el hecho de que, por ejemplo,  $I_3$  representa la energía para

extraer el tercer electrón *una vez que se han eliminado otros dos*. Así, la energía necesaria para quitar tres electrones no es  $I_3$ , sino la suma  $I_1 + I_2 + I_3$ .

En la tabla 9.1 se muestran los valores experimentales para las energías de ionización. Se han dado en unidades de MJ/mol. En este capítulo, después de haber usado unidades atómicas en los dos anteriores, se retoman las unidades del sistema internacional. El factor de transformación para unidades de energía es el siguiente:

$$1 \text{ hartree} = 2.624 \text{ MJ/mol} \quad (9-2)$$

**Ejemplo 9.1** Utilice los valores de la tabla 9.1 para calcular la energía desarrollada en los siguientes procesos:

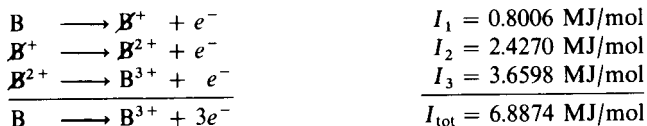
- a)  $\text{B}^{2+} \longrightarrow \text{B}^{3+} + e^-$   
 b)  $\text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}^{3+} + 3e^-$

*Solución*

- a) La reacción es la tercera ionización del boro, por lo que la energía involucrada es

$$I_3 = 3.6598 \text{ MJ/mol}$$

- b) Aquí hay que sumar los tres primeros valores de energía de ionización, como se demuestra en la siguiente «suma» de reacciones:



**PROBLEMA 9.1** ¿Cuáles son los procesos de ionización que pueden ocurrir al proporcionar a un mol de átomos de boro una energía de 3.7 MJ?

*Respuesta* Pueden ocurrir todos los procesos de ionización, ya que no se especifica en el enunciado cuánta energía absorbe cada átomo. Así, es posible la mono, di, ..., pentaionización de los átomos, siempre que la energía total absorbida no exceda de los 3.7 MJ adicionados.

**PROBLEMA 9.2** ¿Qué ionizaciones pueden ocurrir sobre un átomo de boro cuando se le adicionan 1.4 hartrees?

*Respuesta* 1.4 hartrees resultan suficientes para provocar una primera ionización ( $I_1 = 0.305$  hartrees). Incluso es factible que en el átomo se ionicen los primeros dos electrones ( $I_1 + I_2 = 1.23$  hartrees).

La energía de ionización es uno de los pocos parámetros fundamentales de los átomos que puede determinarse directamente. Sobre ello hemos discutido en varias ocasiones a lo largo del texto. Baste con recordar los experimentos de Franck y Hertz (Sec. 3.5.1) o las series espectroscópicas de los átomos hidrogenoides (Sec. 3.3.1), o alcalinos (Sec. 4.3.1), donde el límite de la serie da una medida de  $I_1$ . Sin embargo, en los últimos 25 años se ha desarrollado una



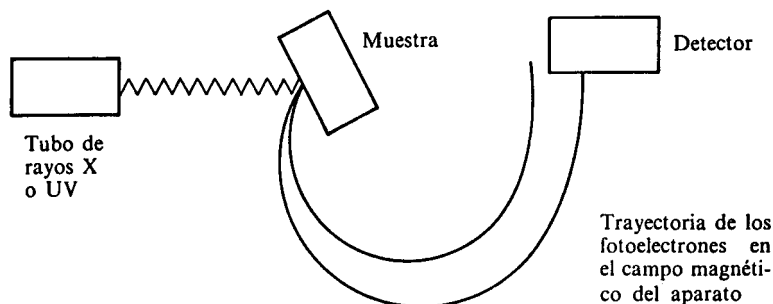


Figura 9.1 Esquema simplificado de un aparato ESCA.

nueva técnica, denominada ESCA<sup>1</sup> (espectroscopia electrónica para análisis químico), que ha resultado de extrema utilidad en la determinación de energías de ionización de átomos y moléculas.

**Ejemplo 9.2** ¿En qué consiste la técnica ESCA, también conocida como PES<sup>2</sup> (espectroscopia fotoelectrónica)?

*Solución* La espectroscopia fotoelectrónica es la aplicación del efecto fotoeléctrico (Sec. 2.9.1) al estudio de las estructuras electrónicas de átomos y moléculas.

Sobre un átomo o molécula que posee un electrón (entre otros) unido con su energía  $I$ , se hacen incidir fotones de alta energía. Si éstos son de rayos X, se habla de XPS, y si pertenecen al ultravioleta, UPS, donde la X o la U indican el origen de la radiación.

Siempre que la energía del fotón,  $h\nu$ , sea mayor o igual que la energía de ionización,  $I$ , del electrón, éste se emitirá adquiriendo una energía cinética residual,  $E_c$ . Por un balance simple de energía<sup>3</sup>

$$h\nu = E_c + I$$

Así, cuando la energía de la radiación alcanza el valor  $I$ , se fotoemite el electrón. Su energía cinética residual le permite llegar al detector. Un espectro ESCA consiste entonces en el número de cuentas por unidad de tiempo (número de electrones que llegan al detector en ese intervalo) contra la energía de la radiación incidente. Se presentan máximos a las energías donde se emiten gran cantidad de electrones, las que coinciden con las energías de ionización de los electrones en los diferentes niveles atómicos o moleculares.

Cada fotón incidente ioniza un electrón de un átomo neutro de la muestra. Es muy poco probable una doble ionización. Así, todos los máximos en el espectro corresponden a primeras ionizaciones, pero de electrones que ocupan diferentes orbitales en el átomo. Para ejemplificar esto presentamos en la figura 9.2 el espectro fotoelectrónico del neón.

El primer pico a la derecha corresponde a la ionización del electrón menos enlazado del neón: el electrón de valencia. La energía a la que aparece ese pico es la primera energía de ionización,  $I_1$ . Es decir,  $I_1$  corresponde a la ionización, pero del

<sup>1</sup> Siglas de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

<sup>2</sup> Siglas de *Photoelectron Spectroscopy*.

<sup>3</sup> En el balance se ha despreciado la energía de retroceso del átomo cuando emite el electrón.



Z	ELE- MENTO	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI		
52	Te	0.8693	1.79	2.698	3.610	5.669	6.82	13.2																
53	I	1.0084	1.8459	3.2																				
54	Xe	1.1704	2.046	3.10																				
55	Cs	0.3757	2.23																					
56	Ba	0.5029	0.96526																					
57	La	0.5381	1.067	1.8503	4.820																			
58	Ce	0.528	1.047	1.949	3.543																			
59	Pr	0.523	1.018	2.086	3.761	5.552																		
60	Nd	0.530	1.034	2.13	3.900	5.790																		
61	Pm	0.536	1.052	2.15	3.97	5.953																		
62	Sm	0.543	1.068	2.26	4.00	6.046																		
63	Eu	0.547	1.085	2.40	4.11	6.101																		
64	Gd	0.592	1.17	1.99	4.24	6.249																		
65	Tb	0.564	1.112	2.11	3.84	6.413																		
66	Dy	0.572	1.126	2.20	4.00	5.990																		
67	Ho	0.581	1.139	2.20	4.10	6.169																		
68	Er	0.589	1.151	2.19	4.11	6.282																		
69	Tm	0.5967	1.163	2.284	4.12	6.313																		
70	Yb	0.6034	1.175	2.415	4.22	6.328																		
71	Lu	0.5235	1.34	2.022	4.36	6.445																		
72	Hf	0.654	1.44	2.25	3.21	6.596																		
73	Ta	0.761																						
74	W	0.770																						
75	Re	0.760																						
76	Os	0.84																						
77	Ir	0.88																						
78	Pt	0.87	1.7911																					
79	Au	0.8901	1.98																					
80	Hg	1.0070	1.8097	3.30																				
81	Tl	0.5893	1.9710	2.878																				
82	Pb	0.7155	1.4504	2.0815	4.083	6.64																		
83	Bi	0.7033	1.610	2.466	4.37	5.40	8.62																	
84	Po	0.812																						
85	At																							
86	Rn	1.0370																						
87	Fr																							
88	Ra	0.5094	0.97906																					
89	Ac	0.49	1.17																					
90	Th	0.59	1.11	1.93	2.78																			
91	Pa	0.57																						
92	U	0.59																						
93	Np	0.60																						
94	Pu	0.585																						
95	Am	0.578																						
96	Cm	0.581																						
97	Bk	0.601																						
98	Cf	0.608																						
99	Es	0.619																						
100	Fm	0.627																						
101	Md	0.635																						
102	No	0.642																						

**Tabla 9.1** Energías de ionización de los átomos (MJ/mol). (Tomada de J. E. Huheey, Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad, México, Harla, 1977, págs. 42 y 43.)

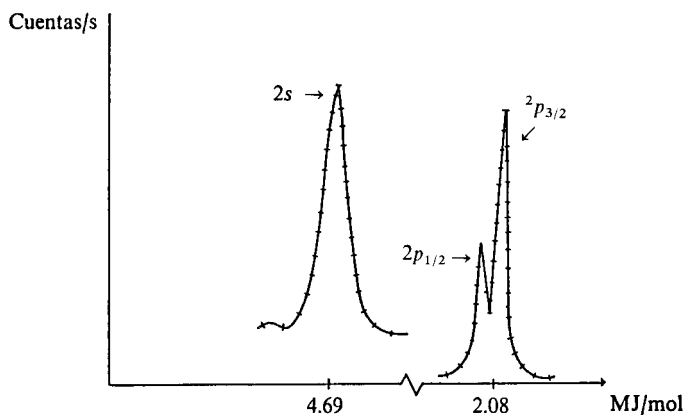


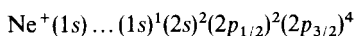
Figura 9.2 Espectro fotoelectrónico del neón.

electrón menos ligado del átomo. Como vemos en la figura 9.2, la técnica ESCA permite ionizar no sólo a un electrón de valencia, sino también a los del core.

Para que el espectro del neón quede bien entendido, escribimos a continuación las reacciones de ionización que ocurrieron en el experimento y dieron lugar a cada uno de los cuatro picos presentes:

	Energía (MJ/mol)
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(1s) + e^-$	83.65
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2s) + e^-$	4.69
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{1/2}) + e^-$	2.090
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{3/2}) + e^-$	$\dots I_1 = 2.081$

Como es claro, todas corresponden a primeras ionizaciones, pero el ion de neón que se obtiene es diferente, en cada caso. Por ejemplo, el primero, que hemos llamado  $\text{Ne}^+(1s)$ , tiene la configuración electrónica siguiente:



El fotoelectrón emitido ocupaba el orbital  $1s$ ; por ello fue necesaria tanta energía para eliminarlo.

Desde luego, en el espectro es visible que el acoplamiento espín-órbita (véase Sec. 7.5.3) ha desdoblado el nivel  $2p$  del neón unipositivo en sus componentes con  $j = 1/2$  y  $j = 3/2$ . La separación entre estos dos picos es apenas de 0.0094 MJ/mol. Para los otros gases nobles, al aumentar el número atómico, aumenta también este acoplamiento  $L \cdot S$ . Su desdoblamiento experimental es de 0.017 (Ar), 0.064 (Kr) y 0.100 MJ/mol (Xe).

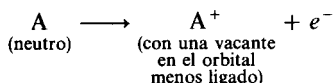
**PROBLEMA 9.3** Escriba las otras tres configuraciones de los iones monopositivos del Ne, así como sus términos basales.

Respuesta Términos:

- a)  $\text{Ne}(1s): {}^2S$       b)  $\text{Ne}(2s): {}^2S$   
 c)  $\text{Ne}(2p_{1/2}): {}^2P_{1/2}$       d)  $\text{Ne}(2p_{3/2}): {}^2P_{3/2}$

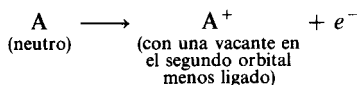
**Ejemplo 9.3** Distinga claramente la diferencia que existe entre la segunda energía de ionización y el segundo pico de un espectro ESCA.

Mientras  $I_1$  y el primer pico (el de menos energía) de un espectro ESCA son la misma cosa, pues ambos corresponden a la energía de ionización del electrón menos ligado al núcleo:

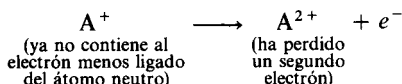


esto no sucede igual para  $I_2$  y el segundo pico ESCA.

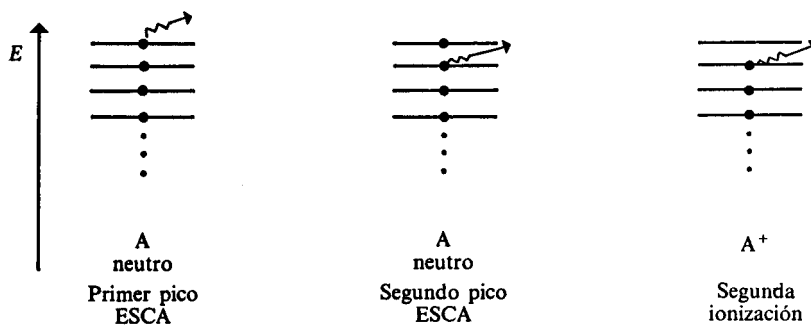
Este último corresponde a la energía de primera ionización del segundo electrón menos ligado del átomo neutro:



Por otra parte, la segunda energía de ionización es la energía necesaria para eliminar el electrón menos ligado del ion unipositivo. Es decir, es un proceso donde se elimina un segundo electrón al átomo:



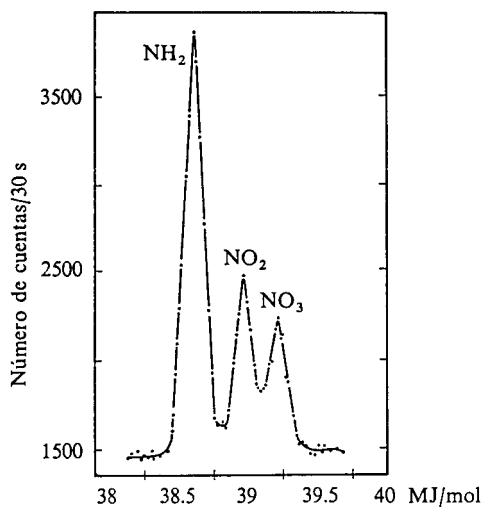
Como vemos, los estados inicial y final de ambos procesos no son los mismos y no tienen por qué coincidir sus diferencias energéticas. El siguiente diagrama resume lo discutido:



**Ejemplo 9.4** ¿Por qué un espectro ESCA es útil para el análisis químico?

*Solución* En el espectro ESCA de una molécula aparecen picos a las energías correspondientes a ionizaciones moleculares. Los electrones de valencia de los átomos que componen una molécula son los responsables del enlace químico y su distribución en el espacio es completamente diferente cuando el átomo está aislado o formando parte de una molécula. Sin embargo, los electrones internos de los átomos casi permanecen inalterados cuando el átomo forma parte de una molécula. Por ejemplo, el electrón 1s del nitrógeno atómico, o del nitrógeno de un grupo amino, o el de un grupo nitro tienen distribuciones espaciales y energías casi idénticas, pero no iguales. De esta pequeña

diferencia se vale la técnica ESCA. En realidad, la ionización de un electrón  $1s$  del nitrógeno aislado no es exactamente igual de aquél del nitrógeno de una amina, o de un grupo nitro, o de un ion nitrato. Como el entorno químico de ese electrón  $1s$  varía, también lo hace, aunque muy ligeramente, su energía de ionización. En la figura 9.3 se tiene un ejemplo de lo que acaba de mencionarse. La energía de ionización del electrón  $1s$  de un  $-\text{NH}_2$ , un  $-\text{NO}_2$  y un  $\text{NO}_3^-$  varía entre 38.5 y 39.3 MJ/mol. Así, cuando se tome el espectro a una sustancia desconocida y aparezca un pico alrededor de los 38.9 MJ/mol, se tiene, prácticamente, la seguridad de la existencia de un  $\text{NO}_2$ . Por esta razón, el ESCA es de enorme utilidad para el análisis químico.



**Figura 9.3** Espectro ESCA del electrón  $1s$  del nitrógeno en diferentes compuestos.

Como hemos visto en el ejemplo 9.2, la espectroscopia fotoelectrónica permite obtener la energía de ionización de cada uno de los electrones de un átomo. Debido a ello, se complementa con la química cuántica. Es decir, la PES arroja una serie de datos experimentales que luego pueden ser interpretados mediante los cálculos que la química cuántica desarrolla.

Como se discutió en la sección 8.3.4, en los métodos de campo autoconsistente la aproximación de Koopmans permite predecir energías de ionización teóricamente. Basta calcular el átomo en su estado basal y obtener las energías orbitales,  $\mathcal{E}_i$ . La aproximación de Koopmans indica que éstas, cambiadas de signo, corresponden a las energías de primera ionización de los diversos electrones en el átomo:

$$I = -\mathcal{E}_i \quad (\text{Koopmans}) \quad (9-3)$$

Aunque no lo mencionamos en el capítulo anterior, la fórmula de Koopmans es válida en tanto que los orbitales de átomo y catión sean los mismos, así como la energía de correlación de ambos. Como estas condiciones no se dan en la realidad, (9-3) no deja de ser una aproximación, aunque útil en muchos casos (véase Tabla 9.2).

Orbital	Na		S		Ar	
	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.
1s	102.5	103.6	236.1	238.9	305.3	309.0
2s	6.20	6.27	21.61	22.48	30.01	30.87
2p	3.50	3.67	16.58	16.26	23.90	23.73
3s	0.50	0.49	2.01	2.12	2.77	2.80
3p	—	—	0.99	1.00	1.40	1.52

**Tabla 9.2** Comparación entre las energías de ionización experimentales y las calculadas a partir del teorema de Koopmans mediante un cálculo Hartree-Fock.

Recientemente se han generado nuevas técnicas mecanocuánticas que rebasan ampliamente en precisión al teorema de Koopmans, aunque ninguna de ellas tiene la sencillez de esta aproximación.

En adelante, llevaremos a cabo el análisis del comportamiento periódico de las energías de ionización de los diferentes elementos. Nuevamente, cuando nos refiramos a  $I_1$ , estaremos hablando de la ionización del electrón menos ligado al átomo: el electrón de valencia. Para facilitar el análisis, separaremos a los elementos en dos grandes bloques: representativos y transicionales.

### Elementos representativos

La figura 9.4 muestra los valores de  $I_1$  e  $I_2$  para los elementos representativos hasta  $Z = 20$ . De su observación es importante hacer notar:

- (1) Ambas gráficas presentan, básicamente, la misma forma, aunque la de  $I_2$  está corrida un elemento a la derecha.
- (2) Los mayores valores de  $I$  corresponden a elementos o iones cuya configuración electrónica es  $(1s)^2$ , que son He y  $\text{Li}^+$ .
- (3) Siguen en importancia los de configuración  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$  (Ne y  $\text{Na}^+$ ) y después los de configuración  $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^6$  (Ar y  $\text{K}^+$ ).

De (2) y (3) es claro que los elementos o iones con configuración electrónica de gas noble difícilmente perderán un electrón, por el alto valor de energía de ionización. Por ello, los gases nobles casi no reaccionan químicamente y los metales alcalinos presentan un estado de oxidación de +1.

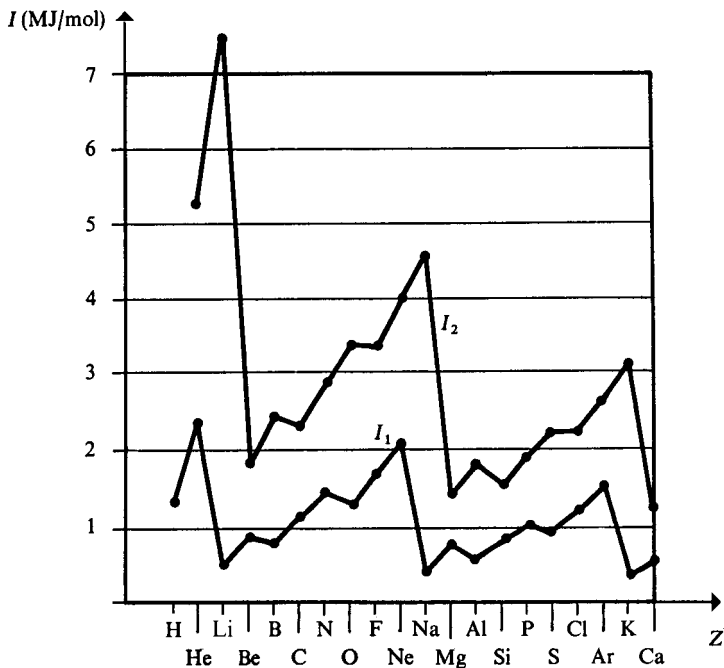
- (4) Los valores más pequeños de  $I$  corresponden a elementos o iones con configuración  $[\text{Ar}](4s)^1$  (K y  $\text{Ca}^+$ ), seguidos por los correspondientes a  $[\text{Ne}](3s)^1$  (Na y  $\text{Mg}^+$ ) y los de  $[\text{He}](2s)^1$  (Li y  $\text{Be}^+$ ). De aquí la extrema reactividad de los metales alcalinos, dada la relativa facilidad con la que pierden su electrón  $s$  solitario.
- (5) Las energías de ionización en una familia generalmente disminuyen al crecer el número atómico. Por ejemplo,

$$I_1(\text{He}) > I_1(\text{Ne}) > I_1(\text{Ar})$$

$$I_2(\text{Li}) > I_2(\text{Na}) > I_2(\text{K})$$

(6) *A lo largo de un periodo, la energía de ionización tiende a aumentar, aunque existen irregularidades que analizaremos en el ejemplo 9.5.*

**PROBLEMA 9.4** Con los datos de la tabla 9.1, grafique  $I_3$  contra  $Z$ , hasta  $Z = 20$ , y compare con la figura 9.4. Observe si se cumplen los comentarios anteriores.



**Figura 9.4** Primera y segunda energías de ionización (MJ/mol) para los átomos del H al Ca.

**Ejemplo 9.5** Empleando el modelo de carga nuclear efectiva,  $Z^*$ , de Slater, pueden estimarse energías orbitales mediante la ecuación (8-100), así como energías totales, mediante la suma (8-101). Demuestre, tomando como ejemplo el berilio, que el cálculo de las energías de ionización siguiendo la definición (9-1) no siempre conduce a la aproximación de Koopmans (9-3).

*Solución* Denominando  $E^0$  a la energía total electrónica del berilio,  $E^+$  a la del catión  $Be^+$  (donde se ha eliminado un electrón 2s) y  $\mathcal{E}_{2s}^0$  la energía orbital del electrón extraído al átomo, lo que desea demostrarse es que

$$E^+ - E^0 \neq -\mathcal{E}_{2s}^0$$

Las expresiones para  $E_0^+$  y  $E^0$  en el berilio son:

$$E^0 = 2\mathcal{E}_{1s}^0 + 2\mathcal{E}_{2s}^0 = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0 + 2\left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0$$

$$E^+ = 2\mathcal{E}_{1s}^+ + \mathcal{E}_{2s}^+ = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+ + \left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+$$



Como las cargas nucleares efectivas calculadas siguiendo las reglas de Slater son

$$\text{Be: } \begin{array}{l} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 1.95 \end{array} ; \text{ Be}^+: \begin{array}{l} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 2.3 \end{array}$$

las energías orbitales coinciden para los electrones 1s del átomo y del ion, pero difieren las 2s, en vista de que el electrón eliminado apantallaba 0.35 protones al electrón 2s remanente. Por ello, al sustituir las  $Z^*$  en las expresiones de energía total y restarlas, no se obtiene simplemente  $-\sigma_{2s}^0$  del átomo neutro, sino

$$E^+ - E^0 = \sigma_{2s}^+ - 2\sigma_{2s}^0 = \left( -\frac{2.3^2}{2(2)^2} \right) - 2 \left( -\frac{1.95^2}{2(2)^2} \right) = 0.289 \text{ hartrees} = 0.76 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$$

De donde se demuestra que la aproximación de Koopmans no es lícita cuando la energía orbital se calcula siguiendo el procedimiento de Slater.

**Ejemplo 9.6** Empleando el modelo de carga nuclear efectiva de Slater y la definición (9-1), haga predicciones cuantitativas de la energía de ionización para los elementos de  $Z = 3$  a  $Z = 18$ . Compare sus resultados con los experimentales y haga comentarios sobre sus diferencias.

*Solución* Ya que la energía de ionización va a calcularse por diferencia de energías totales de átomo neutro y catión, es necesario obtener todas las energías orbitales de ambas especies.

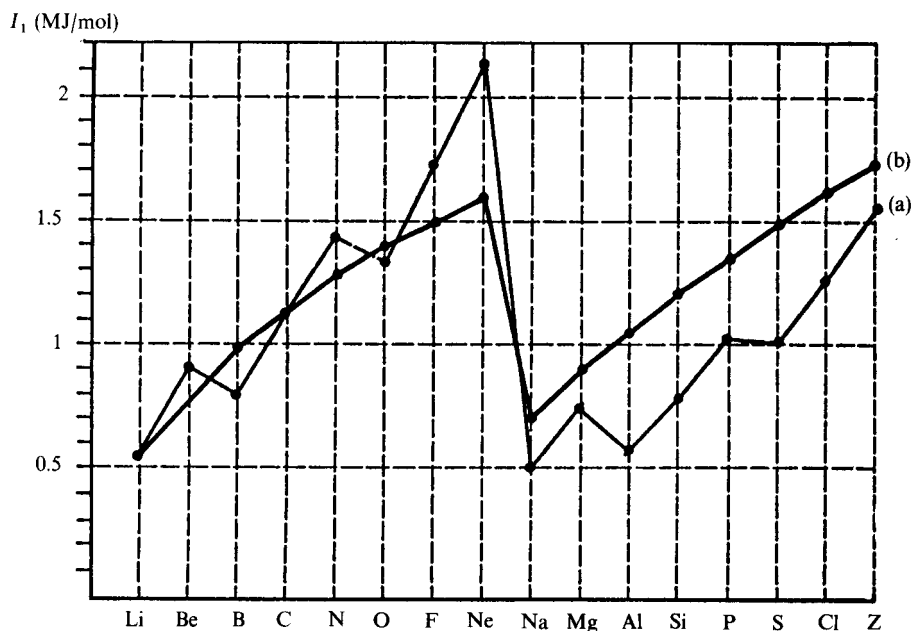
En la tabla 9.3 se muestran los resultados de cargas nucleares efectivas. Las energías totales se obtienen como suma de las energías orbitales calculadas mediante (8-100) y expresadas en MJ/mol, según (9-2).

En forma similar pueden calcularse los valores de  $I_1$  para los elementos del Na al Ar. En la figura 9.5 se han graficado los resultados obtenidos contra los valores experimentales.

Puede observarse que para ambos periodos se reproduce la tendencia del experimento: en un mismo periodo, al aumentar el número atómico, aumenta también la energía de ionización.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z_{1s}^*$	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
$E^0$	-19.68	-38.42	-64.64	-99.19	-142.77	-196.36	-260.74	-336.75
	Li <sup>+</sup>	Be <sup>+</sup>	B <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	Ne <sup>+</sup>
$Z_{1s}^*$	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	0.0	2.3	2.95	3.6	4.25	4.9	5.55	6.2
$E^+$	-19.13	-37.66	-63.67	-98.02	-141.51	-194.99	-259.27	-335.20
$I_1 = E^+ - E^0$	0.55	0.76	0.97	1.10	1.26	1.37	1.47	1.55

**Tabla 9.3** Valores de  $Z^*$ , energía total electrónica del átomo neutro y el catión y de su diferencia, la energía de ionización, para los elementos del Li al Ne.  $E^0$ ,  $E^+$  e  $I_1$  están dados en MJ/mol.

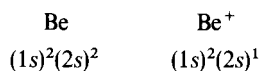


**Figura 9.5** Primera energía de ionización de los elementos del Li al Ar. (a) Datos experimentales. (b) Cálculos teóricos por diferencia de energías totales al usar la aproximación de carga nuclear efectiva de Slater.

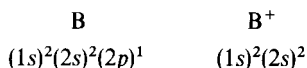
Si, en efecto,  $Z^*$  representa el número de protones que atraen efectivamente a un electrón dado, es lógico suponer que conforme  $Z^*$  aumente, debe aumentar la energía de ionización. Sin embargo, como vemos en la curva de resultados experimentales, existen excepciones a esta tendencia. La energía de ionización disminuye de Be a B y de N a O (en el segundo periodo), así como de Mg a Al y de P a S (en el tercero), a pesar de aumentar el número atómico y la carga nuclear efectiva.

En vista de que el modelo de Slater es incapaz de explicar este fenómeno, debemos emplear uno más complejo. En este caso, es necesario analizar los efectos de intercambio que estabilizan las configuraciones de capas electrónicas llenas o semillenas.

En la ionización del berilio, el fenómeno ocurre entre las configuraciones siguientes:

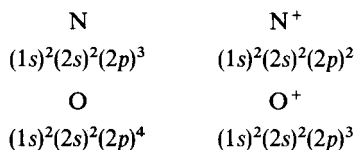


mientras que para el boro:



Por poseer capas electrónicas llenas, la configuración  $(1s)^2(2s)^2$  es muy estable. Así, el estado inicial de la ionización del berilio es estable, al igual que el estado final de la del boro. Por ello, la  $I_1$  del berilio es mayor que la prevista con el cálculo de carga nuclear efectiva, pues hay una estabilidad adicional por efecto de una configuración estable en el átomo neutro. Por otra parte, la  $I_1$  del boro resulta menor que la prevista con  $Z^*$ , pues es el ion el que adquiere la configuración estable.

En el caso de nitrógeno y oxígeno sucede algo similar:

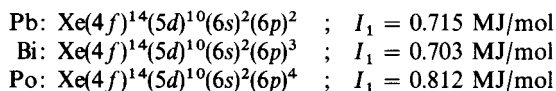


pero ahora la estabilidad adicional se debe a la presencia de un fuerte efecto de intercambio en la capa  $2p$  semillena en  $\text{N}$  y  $\text{O}^+$ .

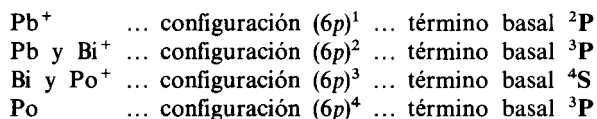
Del ejemplo anterior podemos resumir que un primer factor que afecta la magnitud de la energía de ionización es la carga nuclear efectiva sobre el electrón. Sin embargo, dependiendo de cada caso particular, existe otro tipo de efectos a considerar, como la estabilidad de la configuración electrónica debida al intercambio, o las características del orbital que ocupa el electrón que se ioniza, y, como veremos, deben considerarse otros factores, como la correlación electrónica o el acoplamiento espín-órbita y hasta efectos relativistas.

**PROBLEMA 9.5** Identifique las anomalías en las energías de ionización  $I_2$  e  $I_3$  debidas a la presencia de configuraciones estables.

**Ejemplo 9.7** Los valores de  $I_1$  para los siguientes elementos no están de acuerdo ni con el comportamiento creciente de  $Z^*$ , ni con el efecto de configuraciones estables de capas llenas o semillenas. Justifique este tipo de anomalía.



*Solución* En este caso conviene analizar los términos basales de cada átomo neutro y cada catión. Como, excepto la capa  $6p$ , todos los demás niveles están llenos, tenemos:

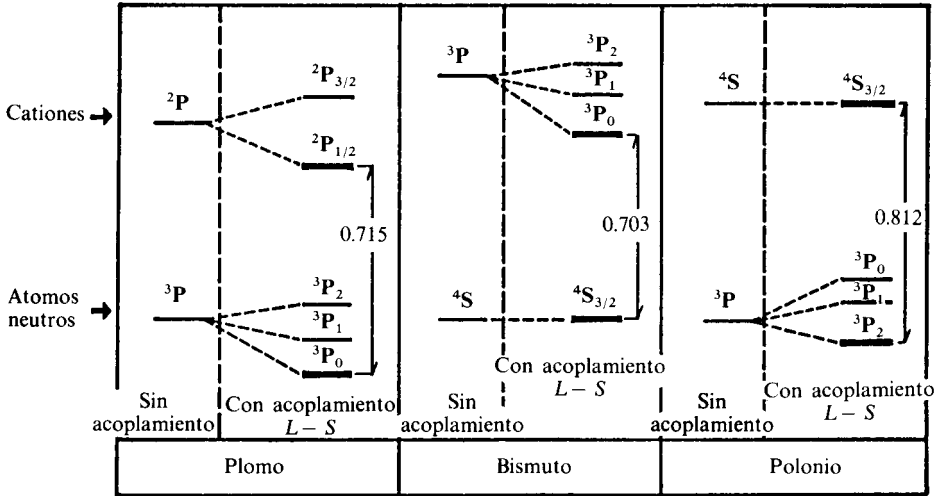


Debemos recordar que para estos átomos pesados la interacción espín-orbital es muy grande; así que conviene analizar los valores de  $J$  para cada término espectroscópico y considerar un fuerte desdoblamiento (véanse págs. 633-35 del capítulo anterior):

Término	Posibles valores de $J$
${}^2\text{P}$	1/2, 3/2
${}^3\text{P}$	0, 1, 2
${}^4\text{S}$	3/2

Así, este último término no sufrirá desdoblamiento. En la figura 9.6 se ha esquematizado la transición del estado basal del átomo neutro a aquél del catión.

De la figura vemos que existe una estabilización por acoplamiento espín-orbital para  $\text{Pb}^+$  y  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}^+$  y  $\text{Po}$ , que puede asignarse como la responsable de esta aparente anomalía. Lo que sucede, ya mencionado en el capítulo anterior, es que en los átomos



**Figura 9.6** Esquema de las ionizaciones de Pb, Bi y Po, con y sin acoplamiento espín-órbita.

pesados resulta más importante el acoplamiento espín-órbita que la interacción interelectrónica. Así como un efecto de intercambio (interacción electrónica) fue el responsable de que el nitrógeno tuviera una mayor  $I_1$  que el oxígeno, el acoplamiento  $L-S$  da el ordenamiento inverso para elementos de las mismas familias: bismuto y polonio.

**PROBLEMA 9.6** Verifique, para los elementos representativos, la regla siguiente:

«La suma de las energías de ionización de un elemento del grupo 1 y del correspondiente en el 17 del mismo periodo es semejante a la suma de aquellas de los elementos en 2 y 16, así como a la correspondiente a los de 13 y 15 o al doble de la energía de ionización de los de la familia 14.»

**Metales de transición**

En los metales de transición, el análisis periódico de la energía de ionización es más complicado. Esto ocurre porque, a diferencia de los elementos representativos, en donde el catión formado posee la configuración electrónica del átomo precedente, los elementos transicionales generan iones con configuraciones completamente diferentes a la de cualquier átomo neutro.

En la tabla 9.4 hemos colocado las configuraciones y términos basales de los átomos e iones de la primera serie de metales de transición. Puede verificarse que, en todos los casos, se pierde un electrón  $4s$  y en algunos de ellos el restante electrón  $4s$  pasa a ocupar el orbital  $3d$ . Excepto para el  $Mn^+$  y el  $Zn^+$ , que tienen idéntica configuración que el Cr y el Cu, todos los demás iones tienen configuraciones especiales.

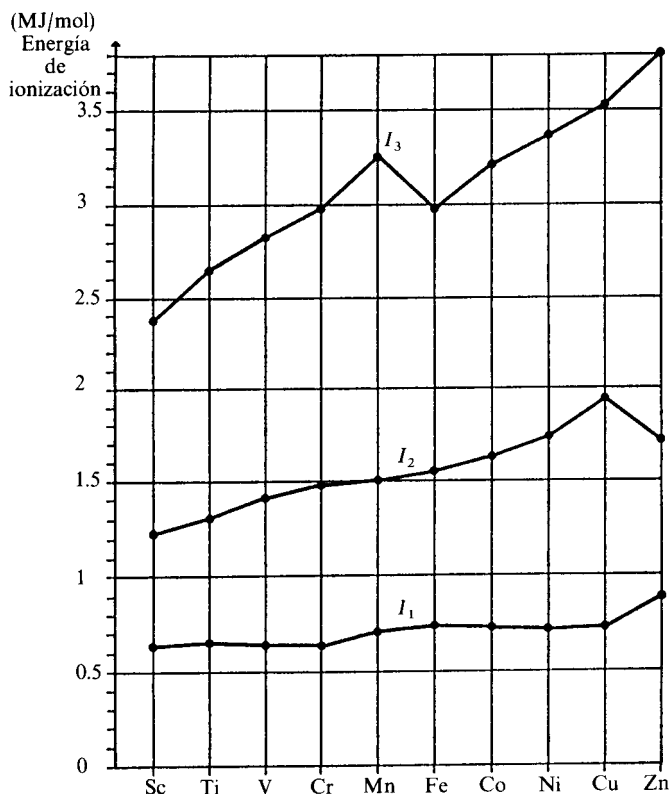
El hecho de que sea un electrón  $4s$  el que se pierda se discutió en el capítulo anterior (Sec. 8.3.6). Basta recordar que el modelo simple de cargas nucleares efectivas asigna para el hierro, por ejemplo,  $Z_{3d}^* = 6.25$  y  $Z_{4s}^* = 3.75$  (véase Ejemplo 8.23). O bien, que en el modelo de Hartree-Fock la energía

Sc: [Ar](3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>2</sup> D	Sc <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>3</sup> D
Ti: [Ar](3d) <sup>2</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>3</sup> F	Ti <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>2</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>4</sup> F
V: [Ar](3d) <sup>3</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>4</sup> F	V <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>4</sup> ... <sup>5</sup> D
Cr: [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>7</sup> S	Cr <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>5</sup> ... <sup>6</sup> S
Mn: [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>6</sup> S	Mn <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>7</sup> S
Fe: [Ar](3d) <sup>6</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>5</sup> D	Fe <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>6</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>6</sup> D
Co: [Ar](3d) <sup>7</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>4</sup> F	Co <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>8</sup> ... <sup>3</sup> F
Ni: [Ar](3d) <sup>8</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>3</sup> F	Ni <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>9</sup> ... <sup>2</sup> D
Cu: [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>2</sup> S	Cu <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>10</sup> ... <sup>1</sup> S
Zn: [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>1</sup> S	Zn <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>2</sup> S

**Tabla 9.4** Configuraciones y términos del estado basal de los átomos de la primera serie de metales de transición y sus iones monopositivos.

del orbital 4s es superior en todos los casos a la del 3d, siendo que para este método la aproximación de Koopmans da resultados aceptablemente predictivos de las energías de ionización.

Tomadas de la tabla 9.1, en la figura 9.7 se han graficado la primera, segunda y tercera energías de ionización para estos elementos.



**Figura 9.7** Primera, segunda y tercera energías de ionización para los metales de transición del cuarto periodo.

**PROBLEMA 9.7** En la figura 9.7 puede observarse una tendencia creciente para las tres energías de ionización. Consúltese la tabla 8.9 de cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi para responder las siguientes preguntas:

- ¿Hay congruencia entre la tendencia de las energías de ionización experimentales y las  $Z^*$ ?
- La pendiente es mayor para la tercera energía de ionización que para la primera. ¿Puede predecirse este fenómeno mediante el análisis de las cargas nucleares efectivas de la tabla 8.9?

**PROBLEMA 9.8** Los siguientes comportamientos experimentales de las energías de ionización no pueden predecirse mediante argumentos de carga nuclear efectiva:

- Constancia de  $I_1$  para Ti, V y Cr, y posteriormente para Fe, Co, Ni y Cu.
- Aumentos abruptos en  $I_1$  entre Cr y Mn, así como entre Cu y Zn.
- Máximo en  $I_2$  para el Cu.
- Disminución de la energía  $I_3$  de Mn a Fe.

¿Cuáles de estas anomalías puede explicar mediante estabilización debida al intercambio en configuraciones especiales? ¿Por qué la curva de  $I_3$  se asemeja a la de  $I_1$  para elementos que llenan una capa  $p$ ?

**PROBLEMA 9.9** Grafique las tres primeras energías de ionización para los elementos de transición de la segunda y tercera series e indique si las tendencias son similares a la de los átomos de la primera serie.

**Ejemplo 9.8** La energía de ionización para los elementos transicionales del sexto periodo es mayor que para los del quinto, tendencia opuesta a la que se encuentra en los elementos representativos. ¿Puede explicar esta situación en términos de cargas nucleares efectivas?

Como para átomos pesados las reglas de Slater pierden validez, emplearemos las de Clementi y Raimondi. De la tabla 8.9 podemos tomar las de dos elementos del quinto periodo, digamos Rh y Ag, y del artículo de Clementi y colaboradores (Bibliografía, Cap. 8), las de los elementos de las mismas familias en el sexto periodo:

Quinto periodo			Sexto periodo		
	$I_1$	$Z_{5s}^*$		$I_1$	$Z_{6s}^*$
Rh	0.72	6.639	Ir	0.88	10.566
Ag	0.731	6.755	Au	0.89	10.938

Es claro que las cargas nucleares justifican el aumento de la energía de ionización para el sexto periodo. En todo caso, el hecho de que el electrón  $6s$  esté más atraído por el núcleo de los elementos del sexto periodo que el  $5s$  por aquél de los del quinto, debe tener su explicación en la presencia de la capa  $4f$ , totalmente llena en los primeros.

**PROBLEMA 9.10** ¿Puede explicarse con los argumentos dados en esta sección que el praseodimio tenga la menor energía de ionización de toda la serie de tierras raras?

### • 9.1.2 Afinidad electrónica

Este parámetro está relacionado con la energía del proceso de aceptación de un electrón por un átomo dado. En este sentido, complementa al dato de

energía de ionización, pues con ambos se tiene información sobre la facilidad relativa con la que un átomo acepta o pierde un electrón.

Como hemos visto, ambos parámetros son esenciales para determinar la estabilidad de los cristales iónicos (Secs. 4.5.3 y 4.5.4).

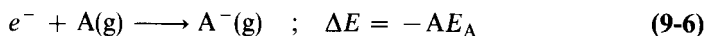
**Formalmente, la afinidad electrónica se define como la diferencia de energías totales del átomo A y de su ion negativo  $A^-$  en sus estados basales:**

$$AE_A = E_{\text{total}}(A) - E_{\text{total}}(A^-) \quad (9-4)$$

la que corresponde a la energía liberada en la reacción de ionización de  $A^-$ :



Las afinidades electrónicas son generalmente positivas. El nombre de esta propiedad se debe a que la reacción inversa



generalmente es exotérmica e indica la mayor o menor facilidad con la que A acepta un electrón. La razón por la que  $AE$  se define como la energía liberada en la reacción (9-5) y no en la (9-6), obedece a que correspondan a los átomos más electroafines las mayores afinidades electrónicas.

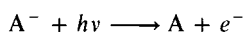
En vista de su definición como primera energía de ionización del ion uninegativo, la afinidad electrónica guarda relación con las otras energías de ionización. Por ejemplo, la afinidad electrónica del flúor (0.33 MJ/mol) representa la energía con la que el núcleo de nueve protones liga al décimo electrón. Similarmente, la primera energía de ionización del F corresponde a la energía de amarre del noveno electrón, y la segunda energía de ionización es aquella del octavo electrón remanente, y así sucesivamente. Por esta razón, también se conoce a la afinidad electrónica como la *energía de ionización cero*,  $I_0$ . En este texto emplearemos indistintamente ambos términos.

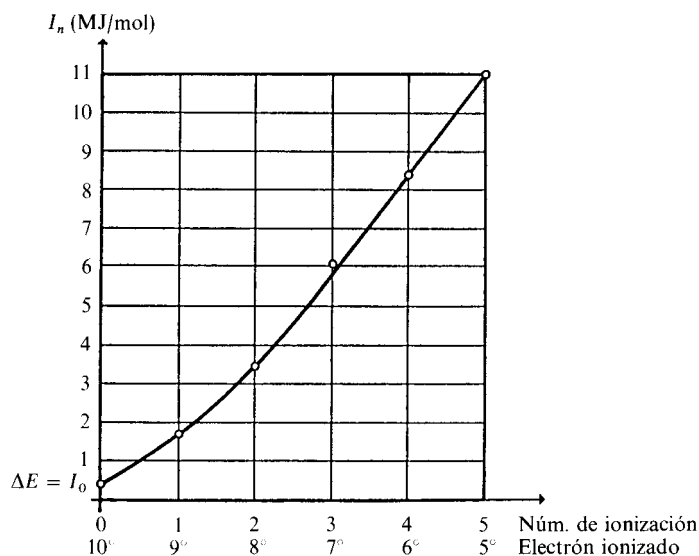
En la figura 9.8 hemos graficado las cinco primeras energías de ionización del flúor junto con su afinidad electrónica. Puede observarse una clara tendencia creciente conforme el núcleo se ve rodeado de menor cantidad de electrones.

La determinación experimental de la afinidad electrónica no es una empresa sencilla, pues los iones uninegativos son sumamente reactivos. Durante mucho tiempo sólo se la determinó indirectamente, mediante el ciclo de Born-Haber (Sec. 4.5.4), por lo que sólo se conocía para los halógenos, oxígeno y azufre. No obstante, durante los últimos veinte años se han desarrollado variadas técnicas experimentales gracias a las cuales contamos ahora con un buen número de determinaciones de esta magnitud.

**Ejemplo 9.9** ¿Cómo se determina experimentalmente la afinidad electrónica?

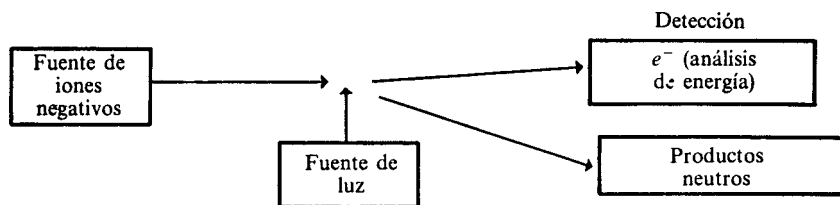
*Solución* Desde hace tiempo se había reconocido que el mejor método para determinarla sería a través del proceso





**Figura 9.8** Gráfica de  $I_0$  (afinidad electrónica) a  $I_5$  para el átomo de flúor. Cada uno de los electrones ionizados ocupa el orbital  $2p$ , por lo que se observa una tendencia suave.  $I_5$  corresponde a la ionización del último electrón  $2p$  e  $I_0$  a aquélla de un electrón de los de la capa  $2p$  llena.

o sea, la fotoionización del ion  $A^-$ . Se requería, por tanto, de *a*) una fuente de iones negativos; *b*) una fuente de luz, y *c*) un sistema de detección adecuado. Sólo recientemente han podido vencerse las dificultades técnicas enormes que suponen *a*) y *c*). Un esquema del aparato es el representado en la figura 9.9.



**Figura 9.9** Diagrama de componentes necesarios para la determinación de energías de ionización cero.

La fuente de luz es un rayo láser, cuya frecuencia (fija) es tal que la energía de los fotones supera a la afinidad electrónica por determinar.

La técnica recibe el nombre de *espectroscopia de fotoeliminación electrónica por láser* (EFEL), o por sus siglas en inglés, LPES<sup>4</sup>.

La energía del fotón,  $h\nu$ , logra ionizar el ion negativo y da al electrón una energía cinética residual, con la que alcanza el detector. Al igual que en la técnica PES, el balance de energía es simple:

$$h\nu = AE + E_c \quad (9-7)$$

<sup>4</sup> Laser Photodetachment Electrom Spectroscopy.



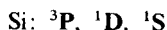
Sin embargo, ahora la frecuencia del fotón es constante; así que cuanto mayor sea la afinidad electrónica, menor será la energía cinética del fotoelectrón emitido.

A continuación presentamos un ejemplo de interpretación de un espectro LPES.

**Ejemplo 9.10** En la figura 9.10 se presenta el espectro de fotoeliminación electrónica por láser del silicio. El pico de mayor intensidad corresponde a la transición del estado basal del Si<sup>-</sup> al del Si. Los demás corresponden a otras ionizaciones entre estados excitados. Dé usted una interpretación global a este espectro.

*Solución* La fuente de iones negativos no necesariamente los produce a todos en su estado basal. Asimismo, después de la fotoeliminación, el silicio puede estar excitado. Por tanto, conviene analizar primero cuáles son los términos posibles en los que el ion y el átomo neutro pueden presentarse.

Para el silicio, con una configuración de valencia (3p)<sup>2</sup>, pueden existir los siguientes tres términos:



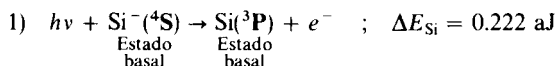
De igual forma, para el Si<sup>-</sup> con configuración (3p)<sup>3</sup> tenemos:



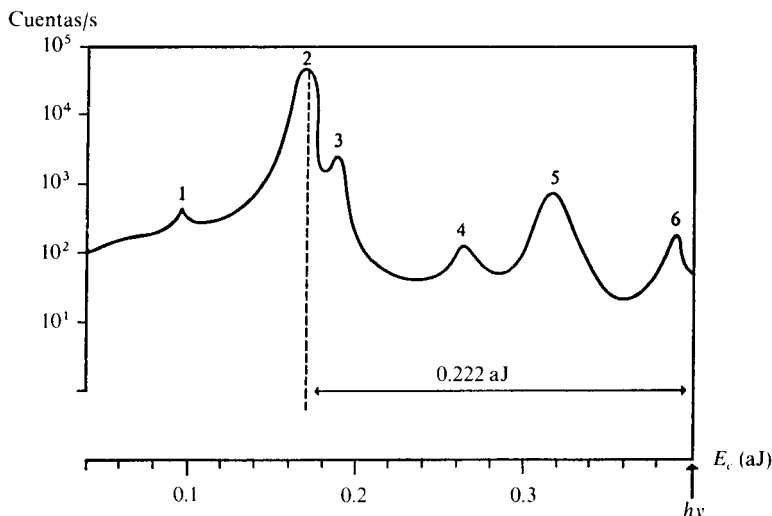
Así, tomando en cuenta que la fotoeliminación sólo ocurre cuando la diferencia de espín total entre ion y átomo es

$$\Delta S = \pm 1/2 \quad (\text{regla de selección}) \quad (9-8)$$

las posibles fotoionizaciones que pueden ocurrir son:

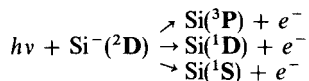


cuya energía corresponde precisamente a la afinidad electrónica del Si y aparece en el pico número 2.

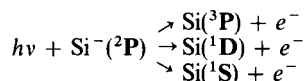


**Figura 9.10** Espectro LPES del silicio. La energía de los fotones del láser se muestra alrededor de 0.4 aJ = hν. Aparecen seis picos, correspondientes a diferentes ionizaciones del Si<sup>-</sup>. La energía entre el pico y hν corresponde a la de fotoionización.

2) A partir del término excitado  $^2D$  del  $Si^-$  pueden ocurrir tres ionizaciones congruentes con la regla de selección (9-8):



3) Finalmente, desde el  $^2P$  también son posibles otras tres fotoionizaciones:



Tomando en cuenta las reglas de Hund para situar en orden los términos del átomo neutro y el ion podemos llegar a la conclusión presentada en la figura 9.11, donde hemos asignado los seis picos a diferentes ionizaciones. Aquella del  $^2D$  del ion al  $^1S$  del Si, por ser la más energética, debe aparecer a baja  $E_c$ , pero no sale en el espectro.

PROBLEMA 9.11 Indique las ionizaciones factibles del  $N^-$ . Suponga una configuración  $(2p)^4$  para el ion y  $(2p)^3$  para el átomo de nitrógeno.

Respuesta

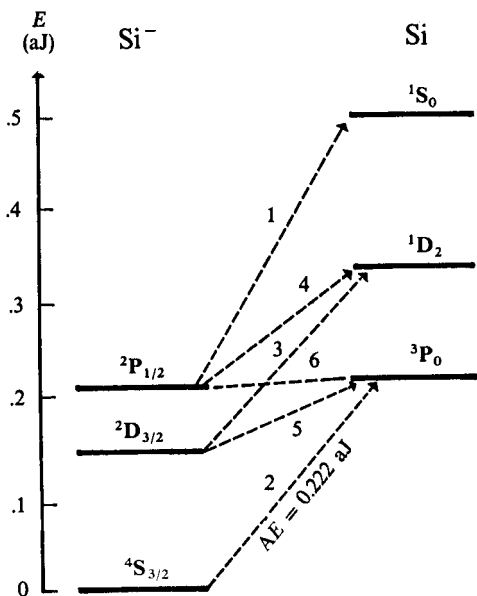
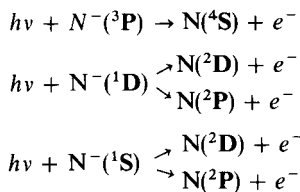


Figura 9.11 Interpretación de los seis picos del espectro de fotoeliminación del Si, mediante un diagrama energético que muestra los términos de átomo e ion.

**PROBLEMA 9.12** Indique el valor de la afinidad electrónica del silicio en kJ/mol, a partir del resultado experimental de 0.222 aJ.

*Respuesta*  $AE_{\text{Si}} = 133.7 \text{ kJ/mol}$ .

En la tabla 9.5 se muestran los valores experimentales más recientes para la afinidad electrónica, así como los términos basales del átomo neutro y el anión. Es necesario hacer notar que algunos de ellos están sujetos aún a controversia. Particularmente, para el nitrógeno, otros autores asignan una afinidad de  $-68 \text{ kJ/mol}$ , lo que indicaría gran inestabilidad del  $\text{N}^-$ , pues se ionizaría liberando energía.

Puede verse que para los elementos con configuración electrónica de capa llena no han podido determinarse las afinidades:

- a) Los gases nobles, con configuración  $(np)^6$ .
- b) Los metales alcalinotérreos, con  $(ns)^2$ .
- c) Algunos metales de transición.

En estos casos, los cálculos teóricos de afinidad ofrecen resultados menores que cero, así que el anión es inestable. La explicación de este hecho es bien simple, dada la estabilidad de intercambio presente en los átomos neutros en vista de sus configuraciones de capa llena.

En la tabla 9.5 pueden observarse comportamientos periódicos regulares para la afinidad electrónica. No obstante, son también notables variadas desviaciones que discutiremos en los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 9.11** Grafique los valores de la tabla 9.5 para los elementos del bloque  $p$  y discuta las tendencias observadas.

*Solución* El resultado de la graficación se muestra en la figura 9.12 como un diagrama tridimensional que respeta las posiciones de los átomos en la tabla periódica.

La tendencia general de todos los periodos es que la afinidad electrónica crece, como sucede para las energías de ionización, debido al aumento de la carga nuclear efectiva a lo largo del mismo. Sin embargo, toda la decimoquinta familia presenta una pronunciada depresión. Su explicación está en la configuración  $(np)^3$  de capa semillena estabilizada por efecto del intercambio, la cual se destruye al adicionar el electrón para formar el anión. En el sexto periodo esta mencionada depresión no existe, lo que se analiza en el siguiente ejemplo.

Otro aspecto notable es que, aunque la tendencia general a lo largo de las familias es el decrecimiento de la  $AE$ , ésta presenta máximos para los elementos del tercer periodo (excepto en la decimoquinta familia). Por lo visto, para los átomos pequeños del segundo periodo, no obstante la mayor carga nuclear efectiva que siente el electrón adicional, hay un mayor efecto de repulsión electrónica.

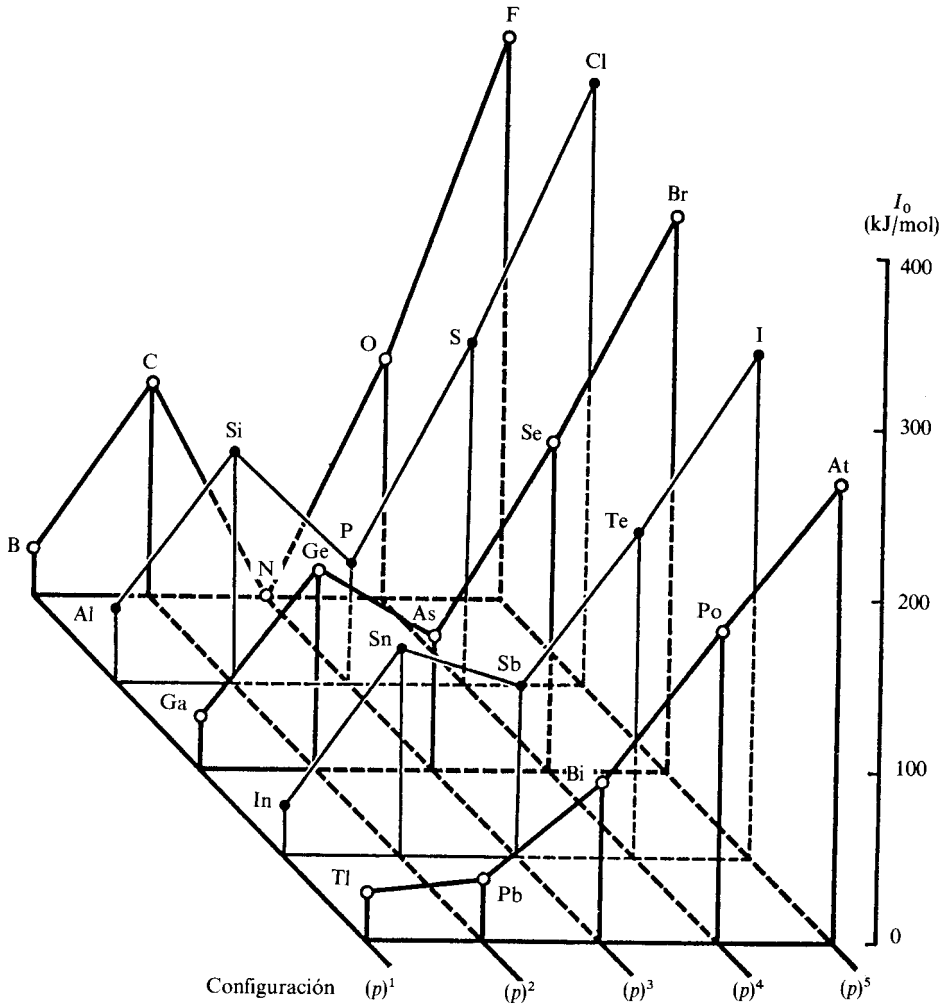
**Ejemplo 9.12** Dé una explicación al comportamiento irregular de la afinidad electrónica del plomo.

*Solución* Se pueden esgrimir argumentos similares a los usados en el ejemplo 9.7, donde la estabilización por acoplamiento espín-órbita permitió explicar la energía de ionización de plomo, bismuto y polonio.



ELECTRONICAS

								2	<b>He</b> → $^1S_0$ —										
								5	<b>B</b> $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 27	6	<b>C</b> $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 123	7	<b>N</b> $^2P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 0	8	<b>O</b> $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 141	9	<b>F</b> $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 328	10	<b>Ne</b> → $^1S_0$ —
								13	<b>Al</b> $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 43	14	<b>Si</b> $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 134	15	<b>P</b> $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 71	16	<b>S</b> $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 201	17	<b>Cl</b> $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 349	18	<b>Ar</b> → $^1S_0$ —
28	<b>Ni</b> $^2D_{5/2} \rightarrow ^3F_4$ 111	29	<b>Cu</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 119	30	<b>Zn</b> $^2S_{1/2} (?) \rightarrow ^1S_0$ 0?	31	<b>Ga</b> $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	32	<b>Ge</b> $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 116	33	<b>As</b> $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 77	34	<b>Se</b> $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 195	35	<b>Br</b> $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 324	36	<b>Kr</b> → $^1S_0$ —		
46	<b>Pd</b> $^2D_{5/2} \rightarrow ^1S_0$ 54	47	<b>Ag</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 125	48	<b>Cd</b> → $^1S_0$ —	49	<b>In</b> $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	50	<b>Sn</b> $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 121	51	<b>Sb</b> $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 101	52	<b>Te</b> $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 190	53	<b>I</b> $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 295	54	<b>Xe</b> → $^1S_0$ —		
78	<b>Pt</b> $^2D_{5/2} \rightarrow ^3D_3$ 206	79	<b>Au</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 223	80	<b>Hg</b> → $^1S_0$ —	81	<b>Tl</b> $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	82	<b>Pb</b> $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 35	83	<b>Bi</b> $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 91	84	<b>Po</b> $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 183	85	<b>At</b> $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 270	86	<b>Rn</b> → $^1S_0$ —		



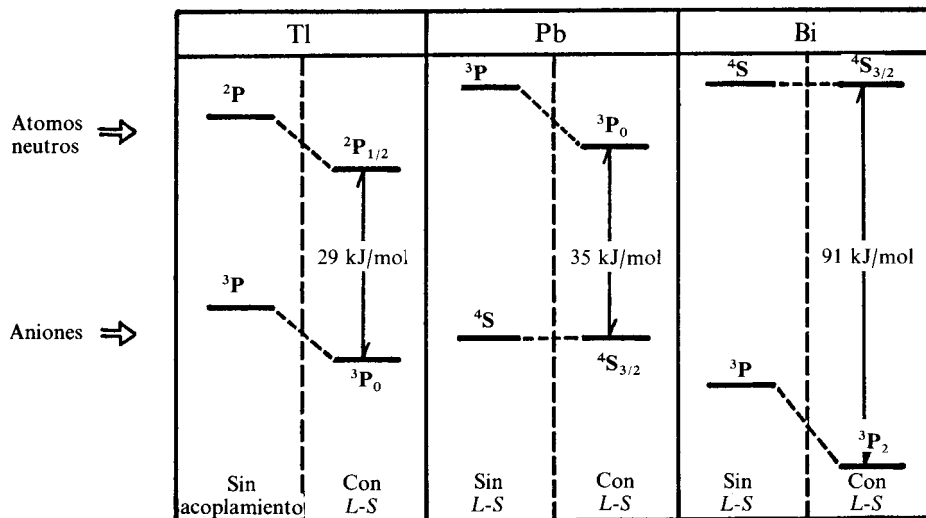
**Figura 9.12** Afinidades electrónicas (en kJ/mol) para los elementos del bloque  $p$ .

La figura 9.13 es enteramente similar a la figura 9.6. Allí puede observarse que la existencia del término basal  $^4S$  para el  $Pb^-$  y el Bi, para el cual no existe desdoblamiento espín-orbital, provoca la reducción relativa de la afinidad electrónica del plomo.

**PROBLEMA 9.13** Grafique conjuntamente los valores de  $I_0$  e  $I_1$  para los elementos del quinto y sexto periodos del bloque  $p$  y comente sus resultados.

**PROBLEMA 9.14** Aprovechando la definición (9-4) para la afinidad electrónica, calcule teóricamente su valor para el átomo de flúor empleando la aproximación de Slater para las energías orbitales (8-101). Compare el resultado con el experimental.

*Respuesta*  $AE_F = 0.368$  MJ/mol, un 12% de error respecto a la experimental.

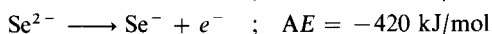
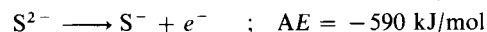
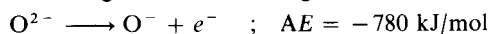


**Figura 9.13** Esquema de las ionizaciones de  $Tl^-$ ,  $Pb^-$  y  $Bi^-$ , con y sin acoplamiento espín-orbital.

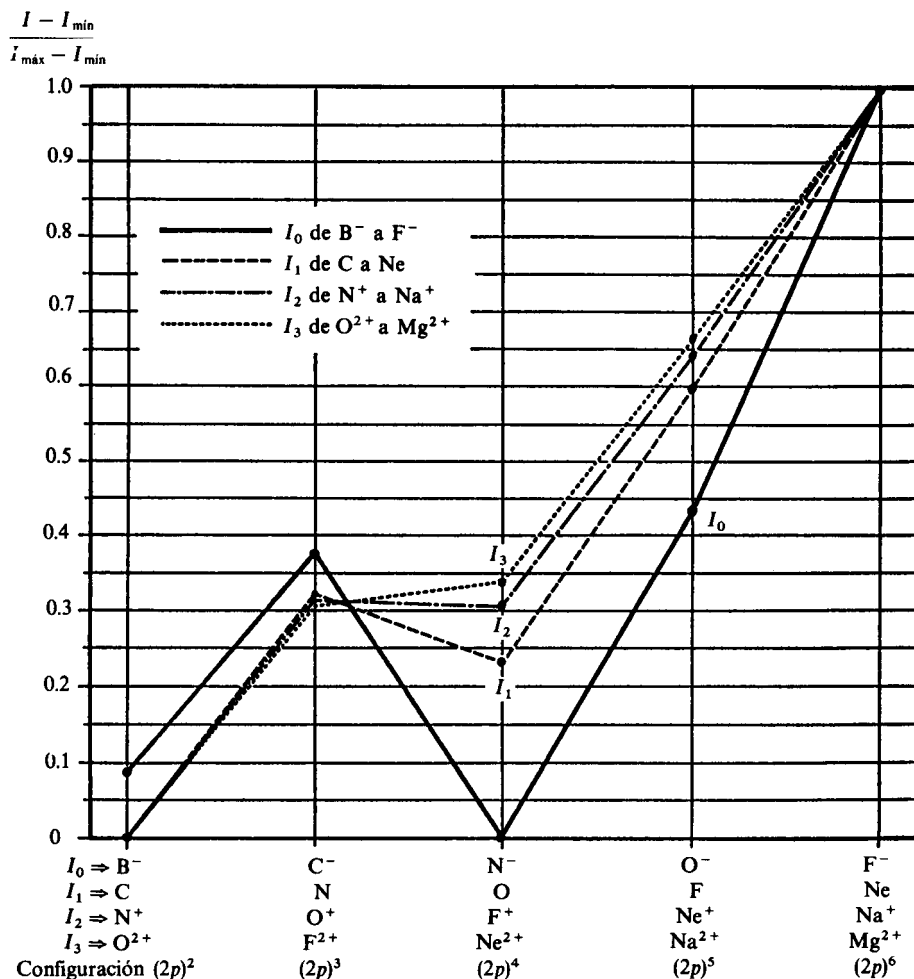
En la figura 9.14 se presenta una gráfica que justifica plenamente el nombre de energía de ionización cero dado a la afinidad electrónica. En las abscisas se tienen columnas de especies isoelectrónicas, cuyas energías de ionización se han colocado en una escala normalizada en las ordenadas, de tal forma que la menor de las  $I_n$  valga cero, y la mayor, la unidad. Así, aunque las terceras energías de ionización son mayores que las segundas, y éstas que las primeras y que la afinidad electrónica, la escala normalizada permite compararlas entre sí.

La curva de  $I_3$  para las especies del  $O^{2+}$  al  $Mg^{2+}$  es estrictamente creciente, lo que indica que el aumento progresivo de la carga nuclear efectiva domina. Sin embargo, en la de  $I_2$  ya notamos que la energía de ionización disminuye para la especie con configuración  $(2p)^4$ , debido a la ya mencionada estabilidad de intercambio para la configuración  $(2p)^3$  que resulta de la ionización. Este efecto aumenta un poco más en la curva para la primera energía de ionización, y se hace dramático para la afinidad electrónica. Ello indica que las configuraciones con capas semillenas se vuelven sumamente estables para los iones negativos, dominando este factor sobre el aumento en la carga nuclear efectiva. De cualquier forma, es clara una tendencia desde  $I_3$  hasta  $I_0$ , que justifica para la afinidad electrónica ese subíndice cero.

**PROBLEMA 9.15** Se han tomado de la literatura los siguientes valores para las afinidades electrónicas de los iones negativos de los calcógenos:



¿Puede usted dar alguna razón para la existencia de estos procesos de ionización exotérmicos?



**Figura 9.14** Energías de ionización y afinidad electrónica para varios conjuntos de especies isoelectrónicas.

**PROBLEMA 9.16** Los datos del problema anterior pueden interpretarse como energías de ionización «menos uno» del oxígeno, azufre y selenio. Esos procesos son isoelectrónicos con la ionización de  $F^-$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$ , así como con la de Ne, Ar y Kr. Coloque en una gráfica similar a la 9.14 los valores de  $I_{-1}$  para los calcógenos, los de  $I_0$  para los halógenos, los de  $I_1$  para los gases nobles, los de  $I_2$  para los metales alcalinos y los de  $I_3$  para los alcalinotérreos y vea si puede concluir algo sobre las tendencias del proceso de ionización a lo largo de las familias de la tabla periódica.

**Ejemplo 9.13** La mayoría de los iones uninegativos de los metales de transición adoptan la configuración basal  $(d)^k(s)^2$  en lugar de la  $(d)^{k+1}(s)^1$  o la  $(d)^{k+2}$ . ¿Predice este hecho un cálculo de energías totales usando cargas nucleares efectivas de Slater?



*Solución* Tomaremos como ejemplo el ion  $Nb^-$ . Sus tres configuraciones posibles son:  
 1)  $[Kr](4d)^6$  2)  $[Kr](4d)^5(5s)^1$  3)  $[Kr](4d)^4(5s)^2$

Como el core de kriptón es común en todas, no nos detendremos a calcular las cargas nucleares efectivas de los electrones internos. Los resultados para los externos son:

- Configuración 1)  $Z_{4d}^* = 3.25$
- Configuración 2)  $Z_{4d}^* = 3.6$      $Z_{5s}^* = 1.95$
- Configuración 3)  $Z_{4d}^* = 3.95$      $Z_{5s}^* = 2.45$

Al emplear la ecuación (8-100) para los eigenvalores, junto con el factor de transformación a MJ/mol (9-2), se obtiene:

Configuración	$n_d$	$n_s$	$\mathcal{E}_{5d}$ (MJ/mol)	$\mathcal{E}_{4s}$ (MJ/mol)	Suma de eigenvalores para los seis electrones
1	6	0	-1.069	—	-6.416
2	5	1	-1.312	-0.312	-6.872
3	4	2	-1.580	-0.492	-7.304

Vemos que la tercera configuración resulta la de menor energía, lo que es congruente con el hecho experimental.

## 9.2 EL TAMAÑO DE LOS ATOMOS

Desde que Dalton planteó la existencia de los átomos, e incluso antes, el hombre ha tratado de responder a la pregunta: «¿De qué tamaño es un átomo?» Con el tiempo nos hemos dado cuenta de que esta interrogante es muy difícil de responder, y no tenemos todavía una respuesta única y universalmente aceptada.

En la sección 1.3.3 ya vimos cómo Lothar Meyer utilizó el dato de los volúmenes atómicos para comprender el comportamiento periódico de los elementos.

**Ejemplo 9.14** Basándose en los siguientes datos del cobre, estime el volumen ocupado por un solo átomo:

$$\rho = 8.93 \text{ g/cm}^3$$

Masa molar: Cu = 63.54 g/mol.

*Solución* Con los dos datos del enunciado puede obtenerse el volumen ocupado por un mol de átomos de cobre:

$$V_{\text{molar}} = \frac{63.54 \text{ g/mol}}{8.93 \text{ g/cm}^3} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Este tipo de cocientes fue el que empleó Meyer a mediados del siglo pasado, ya que el número de Avogadro se desconocía. Con él podemos estimar el volumen de un solo átomo:

$$V_{\text{átomo Cu}} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol} / (6.023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) = 1.181 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{átomos}$$

Expresado en ángstroms cúbicos:

$$V_{\text{átomo de Cu}} = 11.81 \text{ \AA}^3$$

**PROBLEMA 9.17**

a) Suponga que los átomos de cobre son esféricos. ¿Cuál sería el radio del átomo para que tuviera el volumen del ejemplo anterior?

b) Si un millón de átomos de cobre se situaran uno detrás de otro, ¿qué longitud tendría esa cadena atómica?

*Respuesta* a)  $r_{\text{Cu}} = 1.413 \text{ \AA}$       b) 0.28 mm

Desde finales del siglo pasado, en cuanto se tuvieron las primeras buenas estimaciones del número de Avogadro, se conoció el orden de magnitud del tamaño de los átomos. Posteriormente se han diseñado experimentos para obtenerlos con mayor precisión. Por ejemplo, haciendo incidir rayos X sobre cristales se han determinado muy exactamente las distancias interatómicas. Sin embargo, como existe una gran multitud de sistemas cristalinos, pronto se encontró que el tamaño de un átomo dependía del entorno que lo rodeara.

El átomo no es una esfera rígida; así que dependiendo del tipo de fuerzas externas que sobre él se ejercen puede variar de tamaño. Además, dependiendo de los átomos vecinos, un átomo dado puede tener más o menos comprometidos sus electrones externos formando enlaces químicos de diversos grados. Por ello, para discutir el tema del tamaño atómico es necesario identificar los diferentes «ambientes» en los que se presentan los átomos en fase sólida.

**PROBLEMA 9.18** Investigue cómo se clasifican los sólidos de acuerdo con:

a) Sus propiedades de conducción de la electricidad.

b) Su tipo de empaquetamiento cristalino.

*Respuesta* a) Metales, semimetales, semiconductores y aislantes.

Aunque hay diversas clasificaciones de la materia en estado sólido, los químicos lo hacen de acuerdo al modelo de enlace que mejor explica las propiedades del mismo, y obtienen la clasificación mostrada en la tabla 9.6.

Todos los modelos de enlace incluidos tienen un origen electrónico común, y sólo son diversas manifestaciones de una misma cosa: el enlace químico en materia condensada. Sin embargo, aunque las fronteras entre uno y otro son difusas, esa clasificación ha sido de mucha utilidad.

TIPO DE SOLIDO	MODELO DE ENLACE	EJEMPLO
Iónico	Electrostático	Cloruro de sodio
Covalente	Covalente	Diamante
Molecular	Fuerzas residuales entre moléculas	Azúcar
Metálico	Metálico	Hierro

**Tabla 9.6** Clasificación de los sólidos según el modelo de enlace.

Así, según sea el tipo de sólido en el que se encuentra un átomo, hablamos de su radio iónico, covalente, de Van der Waals y metálico. Dedicaremos una sección a tratar cada uno de estos «diferentes» tamaños atómicos.

Existen también otros enfoques para abordar este problema, la mayoría de carácter teórico. En vista de que se emplean conceptos ya desarrollados desde el capítulo 7, como el valor esperado del radio, máximo de la función de distribución radial y probabilidad acumulativa, también tocaremos esas aproximaciones al tamaño atómico.

Para empezar, antes de discutir los diversos tipos de radios desarrollamos en la primera sección una breve descripción de las técnicas experimentales más importantes para la determinación de las distancias internucleares.

Adelantamos, desde este punto, que los valores de los diversos tipos de radio se han tabulado en la sección 9.2.7, página 736.

### 9.2.1 Técnicas experimentales para la determinación de distancias internucleares

Hemos hablado un poco sobre el descubrimiento de los rayos X, el 8 de noviembre de 1895, por Roentgen (Sec. 2.9.3), así como de algunas de sus propiedades. En el primer artículo donde describe sus experimentos, Roentgen menciona que estos rayos (invisibles y de naturaleza desconocida, por lo que los denominó X) podían penetrar libros gruesos, una hoja de aluminio de 3.5 cm de espesor y hasta una hoja muy delgada de plomo. Comenta que al interponer su mano entre la fuente de los rayos y la placa cubierta de cianoplatinato de bario se podía observar la sombra de los huesos de su mano.

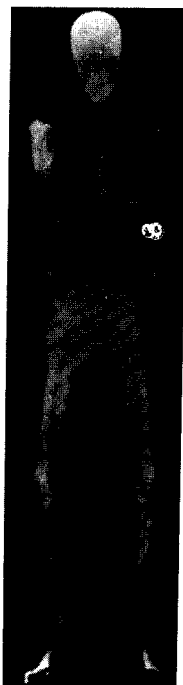
Ya en 1912, puede decirse que los médicos empleaban los rayos X como herramienta de trabajo.

Roentgen sugirió que los rayos X eran de naturaleza ondulatoria; pero, en 1912, Sommerfeld no tuvo éxito en difractarlos. Sin embargo, no interpretó esto como un fracaso, sino que indujo que la longitud de onda de los rayos debía de ser pequeñísima (de un ángstrom aproximadamente), pues de otra forma hubiera tenido éxito su experimento de difracción.

Atraído por la fuerte escuela de física teórica que había generado Sommerfeld en Munich, Max von Laue se presenta a trabajar con él. Entre 1911 y 1912 se le encomienda escribir un capítulo de una enciclopedia sobre óptica ondulatoria, de la que Sommerfeld era editor. Desde ese momento, su conocimiento sobre las teorías clásicas de difracción; en el que se discutía la posibilidad de difractar los rayos X, se incrementó notablemente. Von Laue estima la distancia internuclear en el diamante como  $2 \text{ \AA}$ , y sugiere la posibilidad de que un cristal pueda usarse como rejilla de difracción de los rayos X. En los Alpes bávaros, el grupo de Sommerfeld discute esta posibilidad durante unas vacaciones. Wien y el mismo Sommerfeld (los profesores más distinguidos del grupo) creen que el experimento no tendrá éxito, ya que el movimiento térmico de los átomos del cristal destruiría la regularidad del cristal, la cual



**Figura 9.15** Wilhelm Conrad Roentgen, descubridor de los rayos X. (Tomada de H. Judson, La búsqueda de respuestas, Fondo Educativo Interamericano, 1984. The Mansell Collection.)



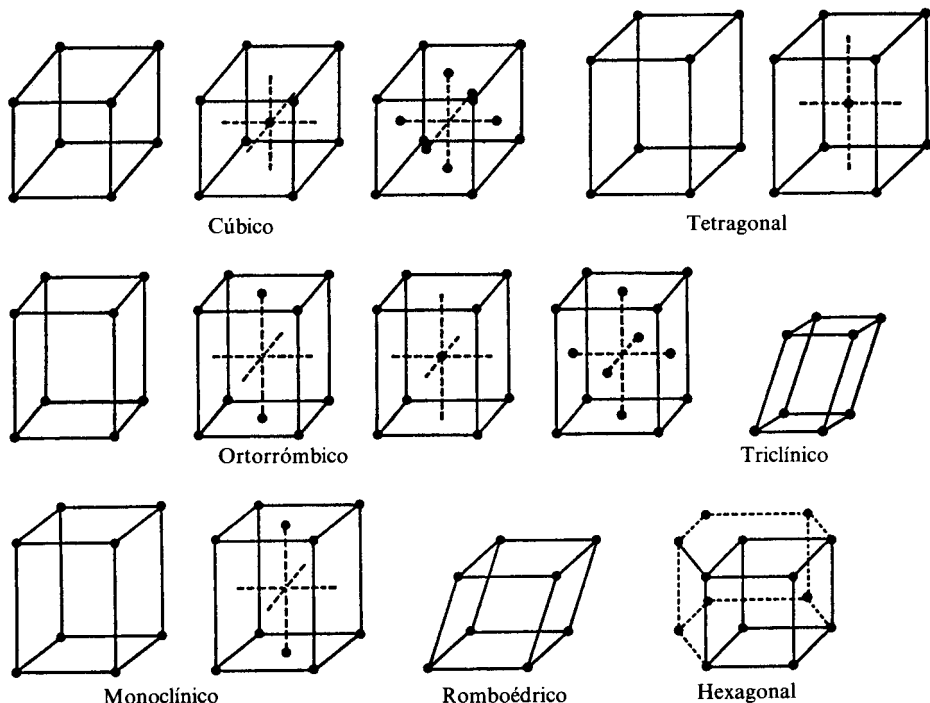
**Figura 9.16** Placa de rayos X original de Roentgen. (Tomada de J. Bronowski, El ascenso del hombre, Fondo Educativo Interamericano, 1979. Deutsches Museum. Munich.)

se pensaba como esencial para la difracción<sup>5</sup>. A pesar de ello, dos jóvenes del grupo, W. Friedrich y P. Knipping, ayudantes de Von Laue y Roentgen, respectivamente, deciden intentar el experimento. Después de una exposición de diez horas sobre sulfato de cobre, obtienen, por vez primera, un efecto de difracción de rayos X, demostrando su naturaleza ondulatoria.

En Inglaterra, entre 1912 y 1914, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg dan un fuerte impulso a la cristalografía de rayos X. Sus trabajos sobre las estructuras del cloruro de sodio, la blenda de cinc, las piritas y el diamante introducen esta técnica al campo de la química.

**PROBLEMA 9.19** Roentgen, Von Laue y los Bragg fueron galardonados con el premio Nobel de física en 1901, 1914 y 1915, respectivamente. Igualmente, otros investigadores merecieron tal premio por sus trabajos sobre rayos X, como es el caso de Ch. G. Barkla (1877-1944) y K. M. G. Siegbahn (1886- ), en física; M. F. Perutz (1914- ), en química, y J. D. Watson (1928- ) y F. H. Crick (1914- ), en medicina, por citar tan sólo algunos ejemplos. Investigue la razón por la que estos científicos fueron premiados.

<sup>5</sup> Actualmente se sabe que la temperatura influye en la intensidad de la difracción, pero no destruye el patrón de difracción.



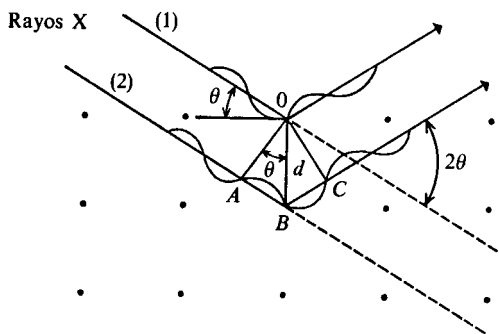
**Figura 9.17** En 1848, A. Bravais mostró que existen solamente 14 «enrejados» en tres dimensiones. Cualquier cristal consiste en la repetición periódica de estos enrejados de Bravais.

Fue Bragg quien encontró la relación entre el patrón de difracción y la estructura de los cristales. Su hallazgo se conoce como *ley de Bragg*. Su formulación matemática es compleja, pero aquí podemos presentar un enfoque intuitivo de ella.

Cualquiera que sea el tipo de malla cristalina (véase Fig. 9.17), en un sólido cristalino pueden identificarse multitud de planos que contienen gran cantidad de átomos. Los rayos X dirigidos hacia el cristal interactúan con los electrones de los átomos en esos planos, los cuales los «reflejan». Suponga que, en la figura 9.18, cada línea de puntos corresponde a un plano en el cristal. Parte de los rayos X son reflejados por el primer plano (rayo 1 en la figura), otros penetran y alcanzan el segundo (rayo 2), etc. Cuando entran al cristal, los rayos están en fase, pero al ser reflejados por los diferentes planos pueden desfasarse e interferir destructivamente. Sin embargo, una interferencia constructiva puede ocurrir (véase Fig. 9.18) cuando la distancia viajada adicionalmente por el segundo rayo,  $(AB + BC)$ , coincide con un número entero de longitudes de onda de la radiación.

Matemáticamente, la interferencia no destructiva ocurre, entonces, cuando

$$n\lambda = AB + BC \quad (9-9)$$



**Figura 9.18** Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

De la figura 9.18,  $AB = BC = d \text{ sen } \theta$ , donde  $d$  es la distancia entre planos y  $\theta$  el ángulo de incidencia; así que (9-9) puede escribirse como

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \tag{9-10}$$

De la fuente de rayos X puede conocerse la longitud de onda. Del aparato puede determinarse el ángulo de incidencia. Así, para reflexiones de primer orden (con  $n = 1$ ), puede obtenerse la distancia entre los planos de la fórmula

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta} \tag{9-11a}$$

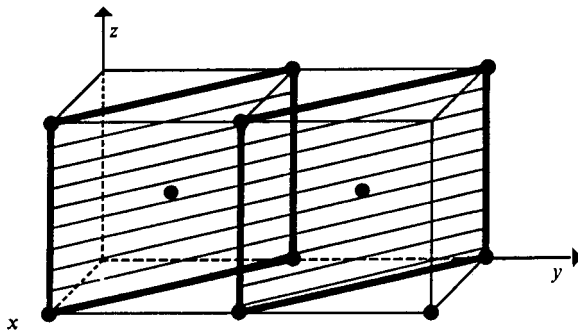
**Ejemplo 9.15** Al hacer incidir radiación X con  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , el menor ángulo de refracción mostrado por la plata fue de  $\theta = 19.076^\circ$ . Obtenga la separación entre los planos de la plata que provocó esa difracción.

Sustituyendo los datos en (9-11a), se obtiene

$$d = \frac{1.5418 \text{ \AA}}{2 \text{ sen } 19.076} = 2.356 \text{ \AA}$$

**PROBLEMA 9.20** Al usar rayos X de  $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ , un metal produjo un ángulo de reflexión de  $\theta = 23.6^\circ$ . Si los planos de difracción son los de la figura, calcule  $d$  y de ésta la distancia entre el átomo central y cualquiera de los vértices.

**Respuesta**  $d = 2.236 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{internuclear}} = 2.738 \text{ \AA}$ .



Desde luego, cuando el cristal contiene dos o más tipos de átomos, las cosas se complican. Aún más, en la figura 9.18 hemos simplificado cada átomo como si fuera un solo punto, lo cual es una fuerte aproximación. En realidad, cada átomo posee una distribución espacial dada de densidad de probabilidad electrónica. En aquellas regiones de alta densidad electrónica será más probable la difracción de los rayos X (en el core del átomo), pero ésta puede ocurrir en cualquier punto del cristal. Así, el patrón de difracción de rayos X refleja, en realidad, la densidad electrónica en el cristal. Debe enfatizarse que la determinación de  $\rho$  a partir de los datos de rayos X no es directa ni sencilla. Para hacerlo se requiere una enorme cantidad de cálculos matemáticos. Afortunadamente, los aparatos modernos tienen acoplado un computador, lo que permite abreviar el tiempo de cálculo.

En la figura 9.19 presentamos un ejemplo de una densidad electrónica obtenida de los datos de difracción. Podemos observar que las curvas de nivel enmarcan en forma bastante precisa las posiciones de los átomos, por lo que pueden obtenerse sin dificultad todas las distancias interatómicas y los ángulos de enlace necesarios.

Al proceso de interpretación del patrón de difracción hasta arribar a la densidad electrónica se le conoce como *síntesis de Fourier de la densidad electrónica*, ya que la técnica matemática incluye transformadas de Fourier. Esta teoría no será tocada en este texto, pero se remite al lector interesado a las referencias de Waser, Atkins y Woolfson en la bibliografía.

Otros métodos espectroscópicos que ayudan a determinar la estructura de las moléculas (véase Problema 9.22) son inaplicables a moléculas grandes. Por ello, la difracción de rayos X es un arma invaluable en este campo y para elucidar la estructura de polímeros o moléculas de interés biológico.

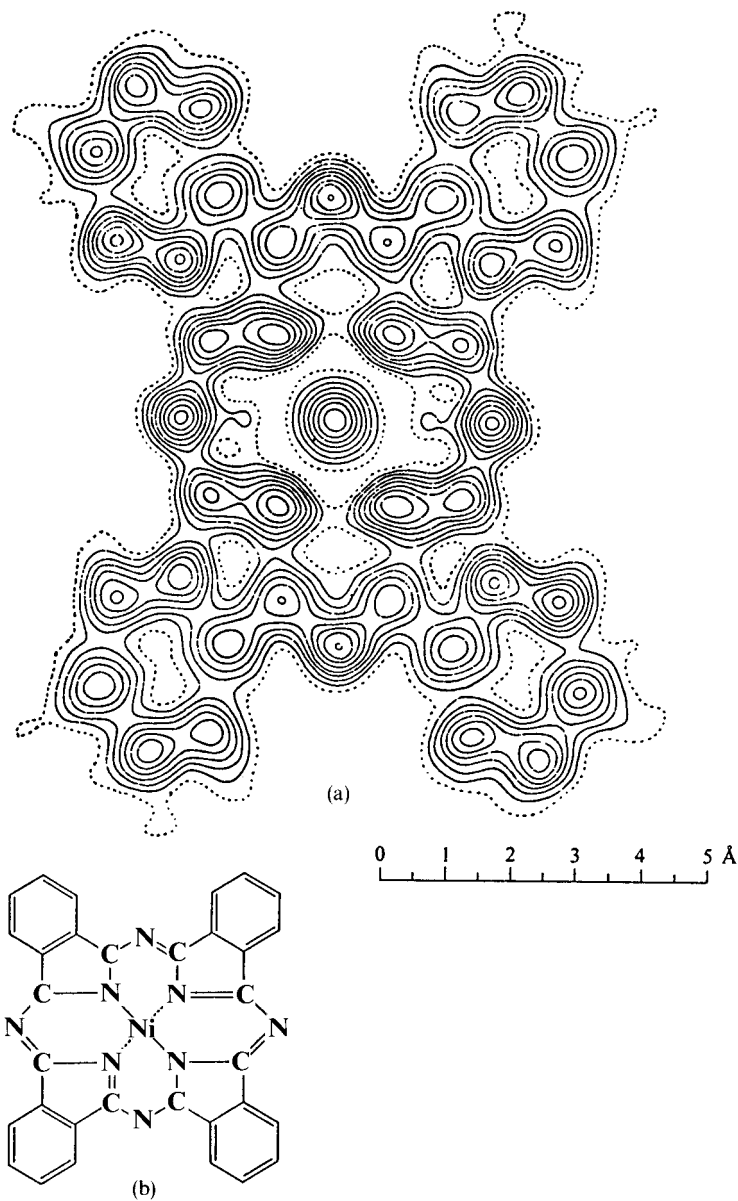
A pesar de las ventajas de la difracción de rayos X frente a otras técnicas, también tiene dos limitaciones:

- a) Su aplicación se restringe al estado sólido.
- b) No se obtiene respuesta de difracción por parte de los átomos de hidrógeno presentes, por lo que debe complementarse con otras técnicas. Ello se debe a la pequeña contribución a la densidad electrónica por parte de los hidrógenos.

En los siguientes ejemplos y problemas complementamos lo citado hasta ahora con otras técnicas empleadas para determinar estructura molecular y cristalina.

**PROBLEMA 9.21** En una pila atómica se genera un haz de neutrones. Cada uno de ellos viaja a una velocidad de 3.9 km/s y posee una cantidad de movimiento de  $5.2 \times 10^{-24}$  kg m/s. Calcule la longitud de onda de estos neutrones e indique si pueden ser difractados por un cristal, como los rayos X.

*Respuesta*  $\lambda = 1.27 \text{ \AA}$ . Sí pueden ser difractados.



**Figura 9.19** (a) Diagrama de contorno de densidad electrónica para la ftalocianina de níquel obtenida a partir de datos de difracción de rayos X. (b) Este diagrama representa la estructura química de la ftalocianina de níquel. Las curvas de nivel están graficadas a intervalos unitarios de densidad electrónica excepto para el átomo de níquel, donde el intervalo es el quintuple. Note la ausencia de señales provenientes de los hidrógenos presentes en la molécula. (Material adaptado de Atkins, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, 1985.)



**Ejemplo 9.16** Investigue en qué consiste la técnica de difracción de neutrones y su utilidad.

*Solución* La dispersión de rayos X es causada por las oscilaciones inducidas sobre los electrones de los átomos. Así, al oscilar, éstos emiten radiación. Por otra parte, la dispersión de neutrones es un fenómeno nuclear; los neutrones pasan a través de la estructura electrónica e interactúan con los núcleos. Por tanto, la dispersión de neutrones sí muestra las posiciones de los protones, por lo que es ampliamente empleada para obtener las distancias interatómicas entre diversos átomos e hidrógeno.

El otro atributo de los neutrones que los distingue de los rayos X es que poseen un momento magnético de espín. Este puede acoplarse con los campos magnéticos de los iones del cristal (si tienen electrones no apareados). Aprovechando esta propiedad, la difracción de neutrones ha sido útil para estudiar ordenamientos magnéticos en sólidos.

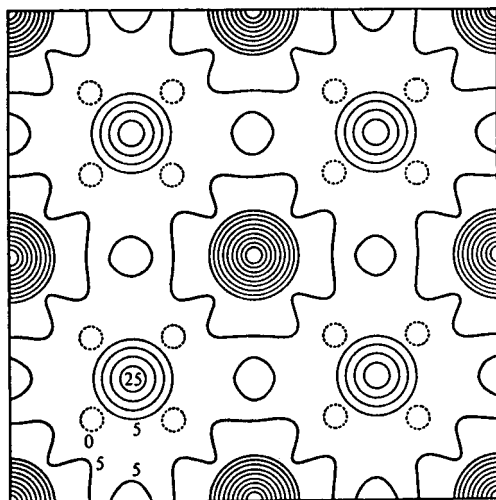
**Ejemplo 9.17** Describa los resultados que pueden obtenerse empleando difracción electrónica.

*Solución* En la sección 4.1.2 citamos los primeros experimentos de difracción electrónica, desarrollados en 1927.

Los electrones pueden ser acelerados hasta energías controladas mediante la aplicación de cierta diferencia de potencial. Cuando  $\Delta\phi = 10$  keV adquieren, por ejemplo, una longitud de onda de unos 12 pm, con la que pueden emplearse en experimentos de difracción en moléculas aisladas.

Los electrones son fuertemente dispersados por la carga de los electrones y núcleos de la muestra, por lo que no son muy penetrantes. Por ello, se emplean para estudiar la estructura de moléculas en fase gaseosa, o bien, para superficies o láminas delgadas. Como la interacción con la muestra es de tipo electrostático, el análisis del patrón de difracción electrónica permite obtener un barrido del potencial eléctrico en cada punto del espacio, y no la densidad electrónica, como en el caso de los rayos X. En la figura 9.20 se presenta, por ejemplo, un mapa de potencial en el fluoruro de bario.

La difracción electrónica nos ha proporcionado una amplia variedad de muy precisas distancias de enlace en moléculas aisladas.



**Figura 9.20** Distribución del potencial eléctrico en  $\text{BaF}_2$ , obtenido por difracción electrónica.

Cuando se aplica al estudio de superficies se la refiere como *difracción de electrones de baja energía* o *LEED*, por sus siglas en inglés (*Low-Energy Electron Diffraction*). Con esta técnica se han venido estudiando las configuraciones en las que se absorben diversas moléculas sobre superficies sólidas, lo cual es de gran utilidad para interpretar la acción de los catalizadores.

Un resumen sobre las tres técnicas de dispersión mencionadas puede observarse en la tabla 9.7.

**PROBLEMA 9.22** La espectroscopia de microondas se ha utilizado también para determinar distancias interatómicas en moléculas en fase gaseosa. Investigue en qué consiste esta técnica.

TECNICA	FASE	AGENTE DISPERSOR	$\lambda$ (pm)	COMENTARIOS
Rayos X	Sólida	Electrones	10-1000	Pueden determinarse densidades electrónicas.
Neutrones	Sólida Líquida Gas	Núcleos	~ 100	Permite localizar hidrógeno y analizar ordenamientos magnéticos.
Electrones	Sólida Líquida Gas	Electrones y núcleos	10-1000	Se detectan fácilmente átomos pesados. Ideal para superficies.

**Tabla 9.7** Comparación de las técnicas de dispersión.

Una vez revisadas, someramente, las técnicas más usadas para determinar estructura, pasamos a la discusión de los diversos tipos de radio atómico, que se apoyan en todas estas mediciones experimentales.

## 9.2.2 Radio iónico

Cuando el modelo iónico describe mejor el tipo de enlace en cierto sólido, los tamaños de las especies químicas involucradas se cuantifican como su «tamaño iónico».

En la sección 4.5.3 revisamos un poco sobre la estructura de los cristales iónicos, y en la 4.5.5 presentamos los valores de algunos radios iónicos. Sin embargo, en aquel momento no se indicó lo que significaban ni cómo habían sido calculados, que es lo que pretendemos en esta sección.

**Ejemplo 9.18** En la siguiente tabla se dan los datos de distancia internuclear (en pm) para varios halogenuros de metales alcalinos, los cuales tienen la misma estructura cristalina:

	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{Li}^+$	257	275	302
$\text{Na}^+$	281	298	323
$\text{K}^+$	314	329	353

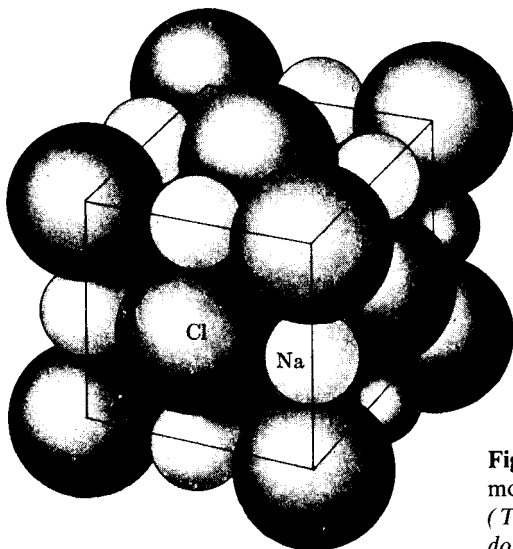
Indique cómo pueden estimarse, a partir de esos datos, los valores de los radios iónicos de  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ .

*Solución* La idea central que descansa detrás de la determinación de los radios iónicos es que cada ion puede representarse por una esfera, de tal forma que la de cada catión es tangente a la de sus aniones vecinos, y viceversa (véase Fig. 9.21), de tal forma que se cumple que

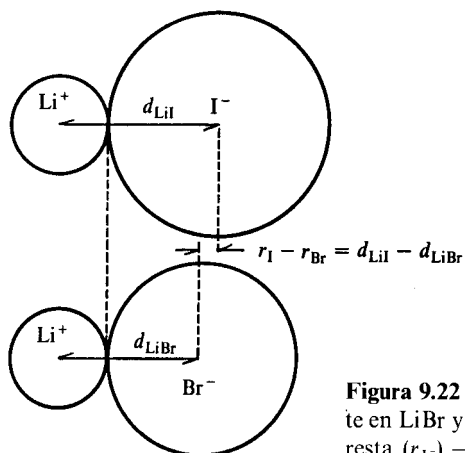
$$r_{\text{C}^+} + r_{\text{A}^-} = d_{\text{CA}} \quad (9-11b)$$

donde  $r_{\text{C}^+}$  y  $r_{\text{A}^-}$  son los radios de anión y catión y  $d_{\text{CA}}$  la distancia internuclear. No obstante, (9-11b) es una ecuación con dos incógnitas,  $r_{\text{A}^-}$  y  $r_{\text{C}^+}$ , y no basta para resolver el problema. Para ello, se han tomado como válidas dos suposiciones:

1) El radio de cualquier ion permanece constante, siempre que forme compuestos con estructura semejante. Así, por ejemplo, el radio del  $\text{Li}^+$  en el  $\text{LiBr}$  será igual que en el  $\text{LiI}$ ; así que las diferentes distancias de enlace  $\text{Li-Br}$  y  $\text{Li-I}$  son atribuibles únicamente a la variación de tamaño del anión. Esta primera suposición permite estimar la diferencia de los radios iónicos entre dos cationes o dos aniones, como lo muestra la figura 9.22, mediante la resta de las distancias interatómicas.



**Figura 9.21** Estructura cristalina del  $\text{NaCl}$ , mostrando a cada ion como una esfera. (Tomada de Castellan, Físicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)



**Figura 9.22** Estimando que el radio del  $\text{Li}^+$  es constante en  $\text{LiBr}$  y  $\text{LiI}$ , la diferencia  $d_{\text{LiI}} - d_{\text{LiBr}}$  corresponde a la resta  $(r_{\text{I}^-}) - (r_{\text{Br}^-})$ .

La validez de esta primera suposición puede sopesarse al calcular de esta manera la diferencia de radios de  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ , empleando las sales de litio, sodio y potasio:

$$\text{para } \text{Li}^+ : r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 302 - 275 = 27 \text{ pm}$$

$$\text{para } \text{Na}^+ : r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 323 - 297 = 26 \text{ pm}$$

$$\text{para } \text{K}^+ : r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 353 - 329 = 24 \text{ pm}$$

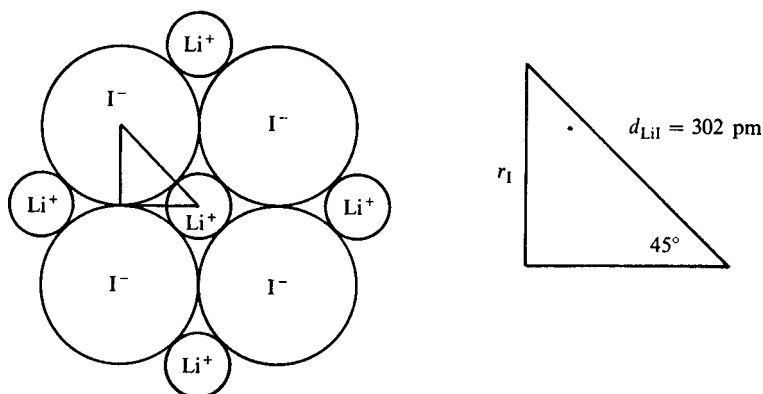
Como vemos, se obtienen resultados muy cercanos; así, podemos decir que

$$r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 26 \pm 2 \text{ pm} \quad (9-12)$$

2) La segunda suposición fue introducida por Landé en 1920, y considera que los  $\text{I}^-$  son aniones lo suficientemente grandes como para que se encuentren en contacto al estar combinados con los cationes  $\text{Li}^+$ , que serían los más pequeños (véase Fig. 9.23).

Del triángulo de la figura 9.23 obtenemos

$$r_{\text{I}^-} = 213 \text{ pm}$$



**Figura 9.23** Suponer tangencia para las esferas de  $\text{I}^-$  en  $\text{LiI}$  es suficiente para calcular el radio iónico del  $\text{I}^-$ , pues correspondería a la mitad de la distancia  $\text{I}^- - \text{I}^-$ .

Finalmente, empleamos (9-12) para obtener el radio del  $\text{Br}^-$ :

$$r_{\text{Br}^-} = 213 - 26 = 187 \text{ pm}$$

**PROBLEMA 9.23** Tome como punto de partida los resultados del problema anterior para estimar ahora los valores de los radios iónicos de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ .

*Respuesta*  $r_{\text{Cl}^-} = 171 \text{ pm}$      $r_{\text{Li}^+} = 88 \text{ pm}$      $r_{\text{Na}^+} = 110 \text{ pm}$      $r_{\text{K}^+} = 142 \text{ pm}$

**PROBLEMA 9.24** Emplee la siguiente tabla de valores de distancia internuclear para determinar el radio iónico de las cuatro especies dicargadas. Suponga que el ion  $\text{Se}^{2-}$  toma el lugar del  $\text{I}^-$  en el ejemplo 9.18.

	$\text{S}^{2-}$	$\text{Se}^{2-}$
$\text{Mg}^{2+}$	260	273
$\text{Mn}^{2+}$	259	273

*Respuesta*  $r_{\text{Se}^{2-}} = 193 \text{ pm}$      $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$      $r_{\text{Mg}^{2+}} = r_{\text{Mn}^{2+}} = 80 \text{ pm}$

Los primeros conjuntos de radios iónicos fueron calculados como se ha mostrado en el ejemplo 9.18. Sin embargo, lo poco justificado de la segunda suposición de Landé condujo a que se dieran otras formas para calcularlos. Una de las que más ha trascendido es la de Linus Pauling, quien propuso calcular *radios iónicos univalentes* a partir de datos de distancia internuclear en  $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{RbBr}$ , donde conviven iones isoelectrónicos con configuración de gas noble. Pauling propuso que, en estos casos, el radio iónico deberá ser inversamente proporcional a la carga nuclear efectiva del electrón más externo:

$$r_{\text{A}^-} = C/Z_{\text{A}^-}^* \quad ; \quad r_{\text{C}^+} = C/Z_{\text{B}^+}^* \tag{9-13}$$

$C$  es una constante de proporcionalidad. Pauling empleó  $Z^*$  diferente a la de Slater, aunque pueden estimarse pragmáticamente usando el procedimiento de Slater sin descontar el electrón bajo consideración (véase Ejemplo 9.19).

**Ejemplo 9.19** Calcule el valor del radio iónico de Pauling para  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , si la distancia internuclear experimental es de 314 pm.

*Solución* En primer lugar, se calcula la constante pantalla de Slater para un electrón 3p sin eliminarlo de la contribución:

$$\sigma = (8 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1.0) = 11.6$$

y entonces las cargas nucleares efectivas

$$Z_{\text{K}^+}^* = 19 - 11.6 = 7.4$$

$$Z_{\text{Cl}^-}^* = 17 - 11.6 = 5.4$$

De las ecuaciones (9-11b) y (9-13), los radios iónicos pueden calcularse por

$$r_{\pm} = \frac{Z_{\mp}^*}{Z_{\pm}^* + Z_{\mp}^*} d \tag{9-14}$$

Al sustituir los datos, tenemos:

$$r_{K^+} = \frac{5.4}{5.4 + 7.4} 314 \text{ pm} = 133 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = \frac{7.4}{5.4 + 7.4} 314 \text{ pm} = 181 \text{ pm}$$

**PROBLEMA 9.24** Obtenga la ecuación (9-14) a partir de las (9-11) y (9-13). ¿Cuál es la expresión explícita de la  $C$  de Pauling?

**PROBLEMA 9.25**

- Calcule la  $C$  de Pauling para los iones  $K^+$  y  $Cl^-$ .
- A partir del dato  $d_{NaF}$ , calcule la  $C$  de Pauling para los iones isoelectrónicos al Ne.

*Respuesta* a)  $C = 980 \text{ pm}$     b)  $C = 614 \text{ pm}$

**PROBLEMA 9.26**

- Para el  $MgO$ , supuestamente compuesto por iones  $Mg^{2+}$  y  $O^{2-}$ , isoelectrónicos con el Ne, use la  $C = 614$  y las ecuaciones (9-13) para obtener los radios univalentes de Pauling para esos iones.
- Compare la suma de los radios en a) con el dato experimental  $d_{MgO} = 210 \text{ pm}$ .

*Respuesta*

- $r_{univMg^{2+}} = 82 \text{ pm}$ ,  $r_{univO^{2-}} = 176 \text{ pm}$ .
- La suma de radios es  $258 \text{ pm}$ ,  $23\%$  mayor que el valor experimental. Un error considerable.

Del resultado del problema 9.26 vemos que cuando se usa la fórmula de Pauling para iones con carga diferente de uno los resultados son mayores que los experimentales. Pauling razonó que la corrección debía ser función del exponente de Born (véase Tabla 4.16) y propuso la siguiente ecuación para los que llamó *radios cristalinos de los iones*:

$$r_{\text{crist}} = r_{\text{univ}} Q^{-2/n-1} \quad (9-15)$$

donde  $n$  es el referido exponente de Born y  $Q$  el valor absoluto de la carga iónica.

**PROBLEMA 9.27** Use la ecuación (9-15) para encontrar los radios cristalinos de  $Mg^{2+}$  y  $O^{2-}$  a partir de sus radios univalentes. Cerciórese de que el acercamiento al dato experimental de distancia es mucho mejor.

*Respuesta*  $r_{\text{crist}Mg^{2+}} = 65 \text{ pm}$      $r_{\text{crist}O^{2-}} = 140 \text{ pm}$

Cuando los iones tengan números de coordinación diferentes a los que presentan halógenos y metales alcalinos ( $NC = 6$ ), debe hacerse una corrección adicional en los radios cristalinos:

$$r_a = r_{\text{crist}} \left( \frac{a}{6} \right)^{1/(n-1)} \quad (9-16)$$

donde  $a$  es el número de coordinación y  $n$ , nuevamente, el exponente de Born.

**PROBLEMA 9.28** El radio iónico de Pauling para el  $K^+$ , cuando está hexacoordinado, es de 133 pm. Indique qué valor toma para números de coordinación de 4, 8 y 12.

*Respuesta*  $r_4 = 126$  pm     $r_8 = 138$  pm     $r_{12} = 145$  pm

**Ejemplo 9.20** Slater, en 1930, al elaborar su trabajo sobre carga nuclear efectiva, propuso su propia ecuación para calcular radios iónicos (en pm):

$$r_{\text{Slater}} = \frac{(n^*)^2}{Z^*} k \tag{9-17}$$

donde  $n^*$  y  $Z^*$  son los valores efectivos (de Slater) de número cuántico y carga nuclear, y  $k$  es una constante de proporcionalidad, al estilo Pauling, que toma los valores de la tabla 9.8.

$n$ DE LA ÚLTIMA CAPA LLENA	$n^*$	$k$
1	1	178.8
2	2	131.7
3	3	119.0
4	3.7	108.4
5	4.0	103.7

**Tabla 9.8** Valores de  $k$  para la fórmula de radios iónicos de Slater (9-17).

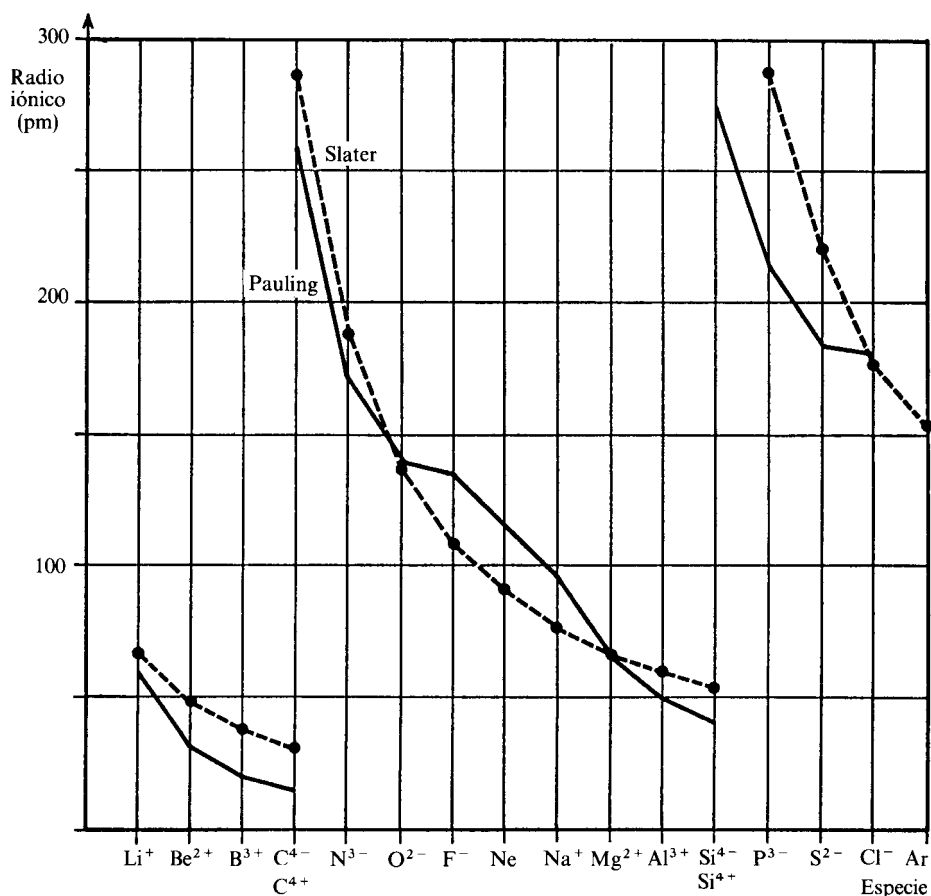
Calcule con (9-17) los radios iónicos de la serie isoelectrónica que va del  $C^{4-}$  al  $Si^{4+}$  y compárelos con los valores de radio cristalino de Pauling.

*Solución* Por ser bastante simple, sólo mostramos el resultado de los cálculos en la figura 9.24.

De la figura, es de comentarse que los dos conjuntos de valores son similares, ya que están basados en una relación inversa entre el tamaño iónico y la carga nuclear efectiva.

Hasta el momento, hemos presentado tres maneras diferentes de estimar el radio de los iones. Por ejemplo, para el  $Na^+$  ya tenemos: a) 110 pm siguiendo la aproximación de Landé (Problema 9.23); b) 94 pm para el radio de Pauling, y c) 77 pm para el de Slater. La pregunta lógica que surge inmediatamente es ¿cuál es el verdadero? Por si fuera poco, esos radios deben ser adaptados para números de coordinación diferentes de 6, como lo indica (9-16). A nuestro parecer, cualquiera de las escalas presentadas tiene una justificación pragmática, ya que son útiles al químico para efectuar diversas predicciones, como las que discutimos en la sección 9.2.3. No obstante, la idea de visualizar un anión como una esfera y un cristal como un empaquetamiento de esferas más o menos rígidas es un modelo demasiado simplista y alejado de la realidad de los sólidos iónicos. En todo caso,

la asignación de radios iónicos a partir de datos de cristalografía de rayos X nos parece la más congruente, realista y moderna.



**Figura 9.24** Radios iónicos de Pauling (—) y de Slater (-----). A la izquierda, iones con configuración de He. Al centro, aquellos con configuración de Ne. A la derecha, los isoelectrónicos con el Ar.

Así, introducimos a continuación una cuarta forma de estimar los tamaños iónicos, aunque ésta parece ser «la mejor».

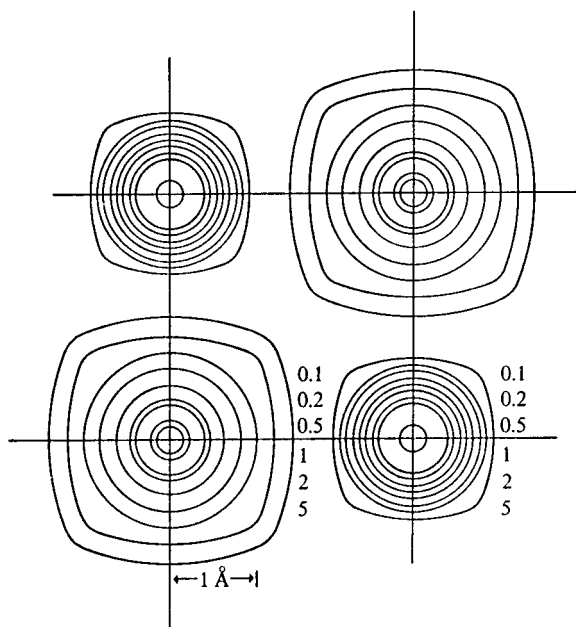
En la figura 9.25 presentamos un diagrama de contorno de densidad electrónica para el NaCl obtenido por difracción de rayos X.

Si, a partir de ese diagrama, graficamos la densidad electrónica sobre la línea que une un núcleo de cloro con uno de sodio, obtenemos la figura 9.26.

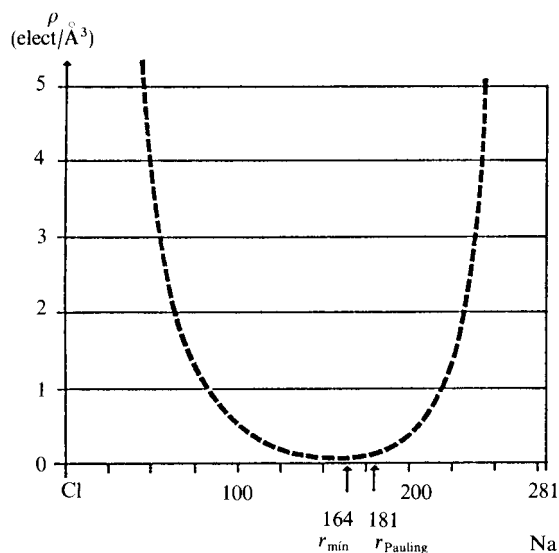
Es claro que la densidad electrónica presenta un mínimo a una distancia de 164 pm del núcleo de Cl. Podemos decir que la carga electrónica a la izquierda del mínimo corresponde al cloro, y aquella a la derecha, al sodio. Podemos entonces asignar un radio iónico al  $\text{Cl}^-$  de 164 pm, y al Na, de 117 pm.

En la misma figura hemos marcado el radio iónico de Pauling, el cual es de 181 pm para el  $\text{Cl}^-$ . Se ve claramente que éste se encuentra en una zona donde





**Figura 9.25** Densidades electrónicas (en electrones/Å<sup>3</sup>) para NaCl, sobre una cara cúbica que contiene dos Na<sup>+</sup> y dos Cl<sup>-</sup>.

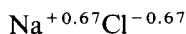


**Figura 9.26** Densidad electrónica sobre la línea de unión Cl-Na en el cristal.

la densidad electrónica vuelve a crecer. Decir que el Cl<sup>-</sup> tiene tal alcance implica invadir la región de los electrones propios del Na<sup>+</sup>, lo cual parece incorrecto.

Con los radios obtenidos por difracción de rayos X se ha integrado la densidad electrónica en el interior de las esferas. Para el caso del NaCl se ha

obtenido que 10.05 electrones se encuentran en la esfera del Na y 17.70 en la del cloro, quedando el resto de 0.25 electrones en la región interesferas. Estos cálculos han dado una validez experimental a la existencia de iones en los cristales. Otro resultado ha sido reportado en la referencia de Sanderson, que indica que corresponden al sodio 10.33 electrones y 17.67 al cloro. Este muestra que sería correcto escribir la fórmula iónica del cloruro de sodio como



y no como  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .

Este punto del grado de transferencia electrónica en un enlace iónico está sujeto aún a controversia, pero parece claro que para cualquier sólido iónico nunca se presenta una transferencia mayor que un electrón, aun en especies supuestamente di o tricargadas. Estos análisis de densidad electrónica por rayos X recientes han llevado a aclarar que el uso de estados de oxidación mayores que la unidad, como en  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , no es más que una costumbre simbólica, una conveniencia, y no una realidad como transferencia electrónica.

En la tabla 9.9 se presenta un conjunto de radios iónicos determinados por rayos X, junto con sus radios de Pauling. Puede verse que, sistemáticamente, los valores de Pauling para los cationes son más pequeños y aquellos de los aniones son mayores. Ello parece deberse a que la transferencia electrónica no es total, a que existe cierto grado de covalencia. Así, el cloruro no resulta ser tan grande como Pauling predijo, pues adquiere una ionicidad de  $-0.67$  y no de  $-1$ , y el sodio no es tan pequeño, pues no pierde un electrón completo, sino también una fracción.

CRISTAL	$d_{\text{MX}}$	$r_{\text{min}}$ (pm)	$r_{\text{Pauling}}$ (pm)
LiF	201	Li <sup>+</sup> = 92 F <sup>-</sup> = 109	Li <sup>+</sup> = 60 F <sup>-</sup> = 136
NaCl	281	Na <sup>+</sup> = 117 Cl <sup>-</sup> = 164	Na <sup>+</sup> = 195 Cl <sup>-</sup> = 181
KCl	314	K <sup>+</sup> = 144 Cl <sup>-</sup> = 170	K <sup>+</sup> = 133 Cl <sup>-</sup> = 181

**Tabla 9.9** Radios iónicos calculados por el mínimo de la densidad electrónica. Note que el  $\text{Cl}^-$  en NaCl y KCl posee radios ligeramente diferentes.

La recopilación más reciente de radios iónicos es la desarrollada por Shannon. En su trabajo, ha combinado los resultados de difracción de rayos X junto con otras mil determinaciones de distancias internucleares. Por basarse en hechos experimentales irrefutables, hemos recogido los radios de Shannon en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739) como los mejores radios iónicos que existen hasta la fecha. Así, las contribuciones de Landé, Pauling y Slater han quedado, hasta cierto punto, en el pasado, al igual que la idea de que los sólidos iónicos están compuestos por iones con cargas enteras.

### 9.2.3 Algunas consecuencias de los tamaños iónicos

Parte de las conclusiones que pueden extraerse al comparar los radios iónicos se han presentado ya en la sección 4.5.5, donde se analizaron las reglas de Kasimir Fajans. Con ellas pueden hacerse predicciones cualitativas respecto a temperaturas de ebullición y fusión, solubilidad y otros parámetros termodinámicos de los sólidos iónicos con mayor o menor grado de covalencia. En esta sección pretendemos complementar lo anterior, con otro tipo de estimaciones que pueden realizarse. La primera es de tipo estructural.

**Ejemplo 9.21** En la figura 9.27 se presenta esquemáticamente la estructura cúbica del cloruro de cesio. Para un compuesto con esta estructura, si los iones fueran considerados como esferas rígidas, el tamaño de los aniones está limitado por la condición (véase Fig. 9.28).

$$r_{A^-} = \frac{a}{2} \quad (9-18)$$

Considere, además, que catión y anión son tangentes:

$$2(r_{A^-} + r_{C^+}) = AD \quad (9-19)$$

¿Cuál es la mínima relación de radios  $r_{C^+}/r_{A^-}$  que permite este empaquetamiento octacoordinado?

*Solución* Para empezar, debemos obtener  $AD$  en función del parámetro de malla,  $a$ .

En el triángulo  $ABC$  de la figura 9.27 se da que

$$(AC)^2 = (AB)^2 + (BC)^2 = 2a^2 \quad (9-20)$$

y en el  $ACD$ :

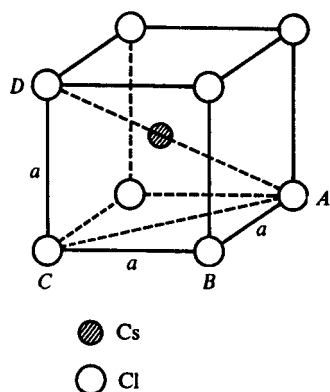
$$(AD)^2 = (AC)^2 + (CD)^2$$

De (9-20), y como  $CD = a$ ,

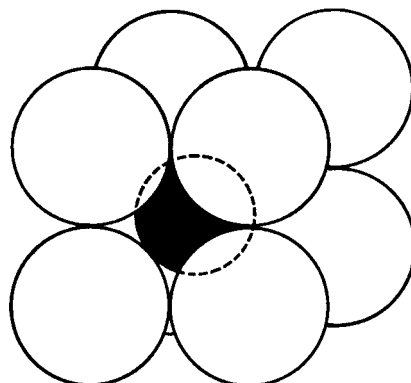
$$(AD)^2 = 3a^2$$

$$AD = 1.732a \quad (9-21)$$

Esta es la conocida relación entre la diagonal y el lado en un cubo.



**Figura 9.27** Estructura del tipo cloruro de cesio.



**Figura 9.28** Límite de empaquetamiento cuando los aniones son tangentes entre sí.

Igualando la condición de tangencia de catión y anión a (9-21), obtenemos

$$1.732a = 2(r_{A^-} + r_{C^+}) \quad (9-22)$$

Podemos ahora sustituir en (9-22) la condición límite del anión (9-18) para alcanzar una ecuación sólo en función de los radios iónicos:

$$1.732(2r_{A^-}) = 2(r_{A^-} + r_{C^+})$$

de la cual podemos, finalmente, despejar el cociente

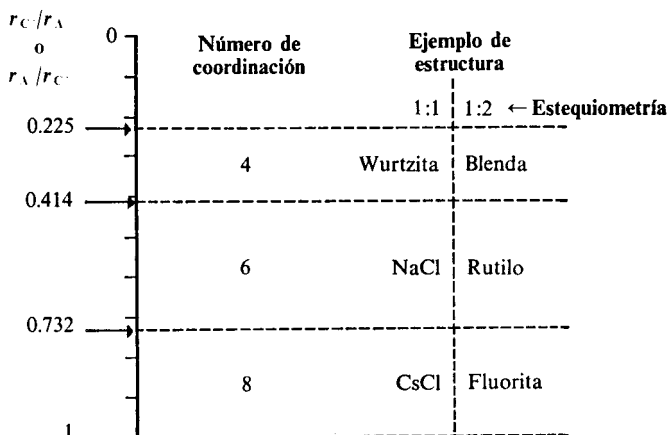
$$r_{C^+}/r_{A^-} = 0.732 \quad (\text{límite inferior}) \quad (9-23)$$

**PROBLEMA 9.29** Repita el ejemplo 9.21 para obtener la mínima relación de radios para:

- Una sal con número de coordinación 6, como el NaCl, donde cada catión está rodeado de seis aniones en una estructura octaédrica.
- Una estructura tetraédrica, con número de coordinación 4.

*Respuesta* a) 0.414    b) 0.225

Los cálculos geométricos del ejemplo 9.21 y del problema 9.29 permiten construir la tabla 9.10, donde puede estimarse la estructura que adquirirá cierto sólido iónico con sólo tomar el cociente de los radios catiónico y aniónico.



**Tabla 9.10** Razón de radios iónicos y número de coordinación.

Desde luego, la tabla 9.10 no es infalible; así que los resultados deben tomarse, a veces, con reservas.

De acuerdo con cálculos geométricos, una sal con cociente de radios superior a 0.732 puede optar por cualquiera de las tres estructuras, pero en esta tabla se ha eliminado esta posibilidad en vista de que las constantes de Madelung (véase Tabla 4.15) indican mayor estabilidad hacia mayor número de coordinación. [Véase Ec. (4-31) para la energía de la red cristalina, la cual depende también de otros factores.]

**PROBLEMA 9.30** Todos los halogenuros de metales alcalinos cristalizan en la malla cúbica, con número de coordinación 6, del cloruro de sodio, exceptuando al cloruro, bromuro e ioduro de cesio.

Tome los cocientes de radios iónicos de la tabla 9.17 y discuta la validez de la tabla 9.10.

*Respuesta* Varias de las sales hexacoordinadas se predicen como octacoordinadas. Tome en cuenta lo cercanas que son ambas constantes de Madelung (1.7476 contra 1.7627).

**PROBLEMA 9.31** ¿Qué número de coordinación predice la tabla 9.10 para los óxidos de los metales alcalinotérreos? (Use los radios iónicos de Shannon de la tabla 9.17).

*Respuesta*

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$	0.47	0.68	0.90	1.05	1.18

La realidad es que, exceptuando el óxido de Be, todos los demás tienen la estructura de sal de roca del NaCl. El BeO tiene una estructura tetracoordinada del tipo de la wurtzita [Fig. 4.37(b)].

**Ejemplo 9.22** Para cristales con estequiometría diferente a la 1:1 no se ha aclarado cómo aplicar la tabla 9.10.

Prediga los números de coordinación para  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  en el óxido de estaño.

*Solución* El cociente de los radios iónicos es

$$r_{\text{Sn}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = \frac{83}{126} = 0.66$$

con lo cual podemos predecir que el máximo número de coordinación es de 6. Sin embargo, como el número de oxígenos en la sal es el doble que el de estaños, los correspondientes números de coordinación deben ser:

$$\begin{aligned} \text{NC de Sn}^{4+} & \dots 6 \\ \text{NC de O}^{2-} & \dots 3 \end{aligned}$$

En efecto, el óxido de estaño tiene una estructura tipo rutilo, como la del óxido de titanio de la figura 4.39, con coordinación 3:6.

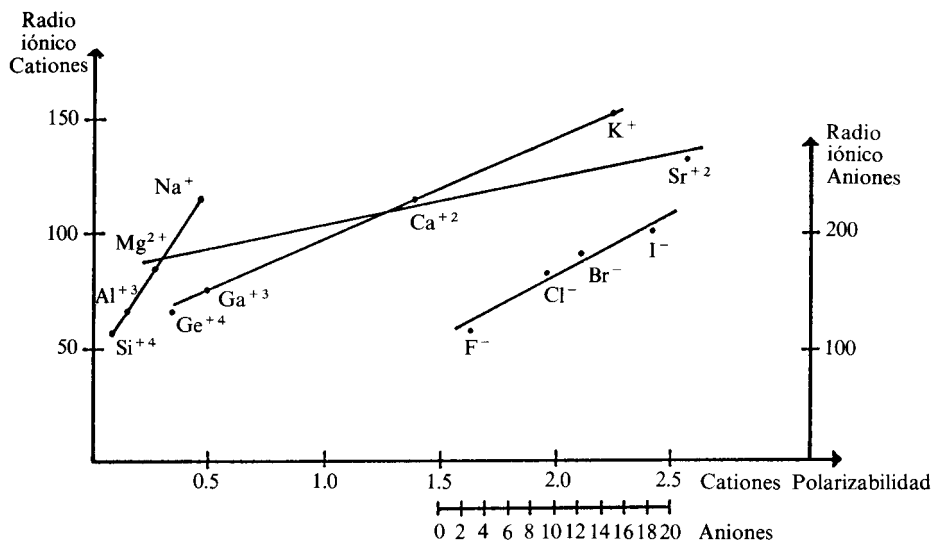
**PROBLEMA 9.32** Prediga los números de coordinación para los iones del  $\text{CaF}_2$  (fluorita) y contrástelos con la figura 4.38.

*Respuesta* En efecto, la relación de radios predice una coordinación 4:8.

Diversas aplicaciones de radios iónicos permiten relacionarlos con otras propiedades físicas y químicas, de tal forma que su magnitud indique las características de los compuestos donde los iones intervienen.

**Ejemplo 9.23** Basándose en valores experimentales de la polarizabilidad, estime si hay alguna relación entre ella y el radio iónico.

*Solución* La figura 9.29 muestra que hay una relación lineal razonable entre la



**Figura 9.29** Existe una relación aparentemente lineal entre la polarizabilidad y el radio iónico en periodos y familias.

polarizabilidad y el radio iónico, siempre que los iones se agrupen por familias o por conjuntos isoelectrónicos. Sin embargo, es peligroso hacer predicciones sobre iones de diferentes familias y periodos.

**PROBLEMA 9.33** A su parecer, ¿justifica totalmente la figura 9.29 las reglas de Fajans incluidas en el capítulo 4?

**PROBLEMA 9.34(a)** A continuación se dan los puntos de ebullición de varios compuestos. Encuentre una relación lineal entre éstos y la distancia internuclear (o bien, el radio del anión).

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
PE (K)	1261	1074	1013	933

*Respuesta* Puede obtenerse una relación recta aproximada:

$$PE = -3.80(r_{C^+} + r_{A^-}) + 2152$$

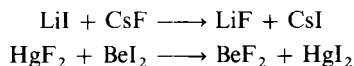
**Ejemplo 9.24** ¿Existe alguna relación entre el radio iónico y la reactividad química?

*Solución* Uno de los modelos cualitativos más frecuentemente empleados para predecir reactividad química es el desarrollado por R. G. Pearson, denominado por él mismo como *ácidos y bases duros y blandos*. En él se clasifican a los cationes (ácidos según el concepto de Lewis) y los aniones (bases) en duros y blandos, de acuerdo a varios parámetros, siendo uno de los más importantes el radio iónico.

Las especies de radio iónico pequeño ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , etc.) son duras, según Pearson, y blandas aquellas de radio grande ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , etc.).

Pearson estableció reglas sobre la reactividad de las especies duras y blandas. Una de ellas indica que los ácidos duros «prefieren» reaccionar con bases duras, y los ácidos blandos, con las bases blandas. La palabra «prefieren» debe interpretarse como una mayor velocidad de reacción y mayor conversión al equilibrio.

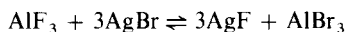
Por ejemplo, las siguientes reacciones ocurren espontánea y rápidamente:



mientras que las reacciones inversas no ocurren espontáneamente.

En esas reacciones vemos, entonces, que el equilibrio está desplazado hacia la formación de compuestos donde se forman especies de ácidos duros con bases duras (LiF y BeF<sub>2</sub>) y de ácidos blandos con bases blandas (CsI y HgI<sub>2</sub>).

PROBLEMA 9.34(b) Prediga, en la reacción siguiente, si el equilibrio está desplazado hacia la derecha o la izquierda:



*Respuesta* Hacia la izquierda.

## 9.2.4 Radio covalente

Cuando entre dos átomos existe un enlace covalente, puede cuantificarse el radio covalente de los mismos a partir de la distancia de enlace.

Como puede verse en la tabla 9.11, las distancias internucleares en enlaces covalentes son aproximadamente constantes.

	ENLACE	SISTEMA	LONGITUD DE ENLACE (pm)
Enlace covalente puro	C—C	Diamante	154
	C—C	Etano	154
	C—C	<i>n</i> -hexano	153
Enlace covalente parcial	O—H	Agua	96
	O—H	Metanol	96
	O—H	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97

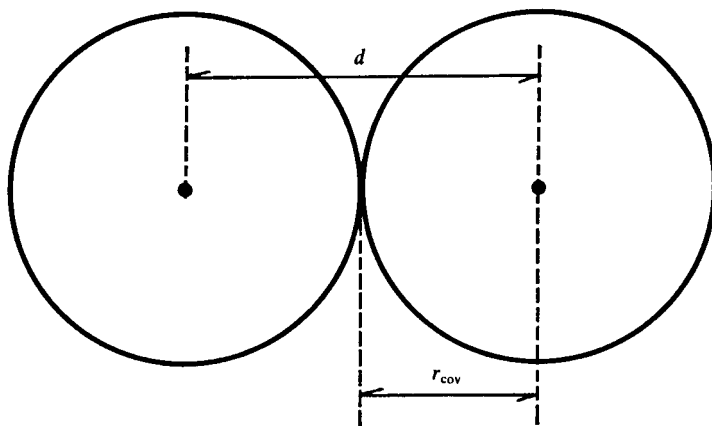
**Tabla 9.11** Longitud de algunos enlaces covalentes.

Al igual que en especies iónicas, surge la pregunta sobre si es posible asignar radios covalentes a todos los átomos, de tal manera que su suma reproduzca los datos de longitudes de enlace covalente.

**Ejemplo 9.25** Calcule los radios covalentes de H, F, Cl, Br e I desde las siguientes distancias en moléculas diatómicas homonucleares:

Molécula	$d$ (pm)
H <sub>2</sub>	74
F <sub>2</sub>	142
Cl <sub>2</sub>	199
Br <sub>2</sub>	228
I <sub>2</sub>	267

*Solución* Es claro que, en este caso, basta partir en dos la distancia internuclear (véase Fig. 9.30).



**Figura 9.30** Cuando un átomo forma parte de moléculas diatómicas homonucleares, su radio covalente es la mitad de la longitud de enlace.

Así, obtenemos:

$$\begin{aligned} r_{\text{H}} &= 37 \text{ pm} \\ r_{\text{F}} &= 71 \text{ pm} \\ r_{\text{Cl}} &= 99.5 \text{ pm} \\ r_{\text{Br}} &= 114 \text{ pm} \\ r_{\text{I}} &= 133.5 \text{ pm} \end{aligned}$$

**Ejemplo 9.26** Emplee los radios covalentes del ejemplo anterior para estimar la longitud de enlace de las siguientes moléculas y compare su resultado con el experimental:

Molécula	$d_{\text{experimental}}$ (pm)
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	161
ClF	163
BrF	176
IF	191
BrCl	214
ICl	232



**Solución** Sumando los radios covalentes del ejemplo 9.26, en cada caso, obtenemos la tabla 9.12, donde se ha incluido, también, la diferencia con el resultado experimental del enunciado y el porcentaje de error.

MOLECULA	SUMA DE $r_{\text{cov}}$	DIFERENCIA CON $d_{\text{exp}}$	PORCEN- TAJE DE ERROR
HF	108	16	17.4
HCl	136.5	9.5	7.5
HBr	151	10	7.1
HI	170.5	9.5	5.9
ClF	170	7	4.3
BrF	185	9	5.1
IF	204.5	13.5	7.1
BrCl	213.5	-0.5	0.2
ICl	233	-1	0.4

**Tabla 9.12** Estimación de distancias de enlace a partir de la suma de los radios covalentes.

Podemos ver que, salvo en dos casos, la suma de radios covalentes excede a la distancia experimental. Parece ser que los radios covalentes de H y F del ejemplo 9.25 están excedidos por 10 pm y 7 pm, respectivamente. Así, no cabe duda de que los valores de la tabla 9.12 mejorarían mucho usando  $r_{\text{H}} = 27$  pm y  $r_{\text{F}} = 64$  pm. Sin embargo, al hacerlo, las distancias en  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$  son las que serían pobremente predichas.

Los radios covalentes se obtienen dividiendo en dos los enlaces covalentes puros. Pero para los átomos que no forman enlaces covalentes homonucleares se ha recurrido a compuestos heteronucleares «seleccionados», con la menor polaridad posible. Mediante este criterio se ha construido el conjunto que presentamos en las páginas 738 y 739, al final de la sección 9.2.8.

**PROBLEMA 9.35** Para corregir la relativa no aditividad de los radios covalentes, Shomaker y Stevenson han propuesto la siguiente ecuación para calcular distancias de enlace:

$$d_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 9(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}) \quad (9-24)$$

$\chi$  es la electronegatividad de Pauling, dada en la tabla 4.13.

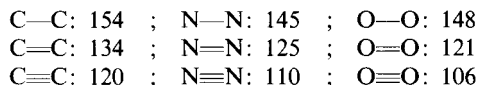
Emplee la fórmula (9-24) para calcular las distancias de enlace de las moléculas dadas en el ejemplo 9.26.

**Respuesta**

Molécula	$d$
HF	90.9
HCl	128.4
HBr	144.7
HI	166.9
ClF	161
BrF	174.2
IF	191
BrCl	211.7
ICl	228.5

**Ejemplo 9.27** ¿Cómo varía el radio covalente cuando se presentan enlaces múltiples?

*Solución* En diversos compuestos se han recopilado las siguientes distancias de enlace (en pm):



Es claro que el radio covalente disminuye al aumentar el orden de enlace. En promedio, un doble enlace reduce un 15 % la distancia internuclear, y un triple lo hace un 25 %.

**PROBLEMA 9.36** En el problema 4.26 ya discutíamos la relación entre el orden de enlace y la distancia internuclear: la última disminuye conforme el primero aumenta. Esta tendencia es importante para investigar estructuras resonantes, con órdenes de enlace no enteros, donde las reglas de aditividad no funcionan. Para remediar esta situación, Pauling propuso la ecuación siguiente:

$$d_n = d_1 - 71 \log n' \quad (9-25)$$

donde  $d_1$  es la distancia del enlace sencillo y  $d_n$  aquella para el enlace de orden  $n'$ .

Grafique esta ecuación para  $n'$  entre uno y dos para obtener el orden de enlace  $n'$  en las moléculas siguientes:

- Benceno:  $d = 139$  pm.
- Antraceno:  $d = 144$  pm.
- Naftaleno:  $d = 136$  pm y  $d = 142$  pm.

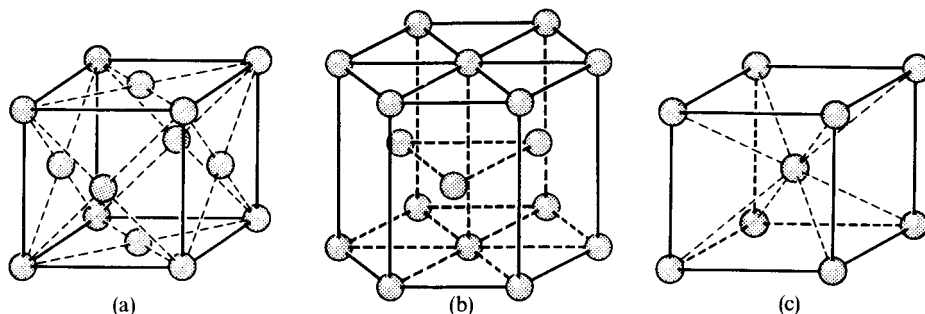
*Respuesta* a) 1.63. b) 1.38. c) 1.79 y 1.48. Estos resultados de orden de enlace pueden interpretarse como la mitad del número de electrones entre los enlaces C—C.

**Ejemplo 9.28** Investigue si se conocen enlaces cuádruples y de mayor orden. ¿Sigue reduciéndose la distancia de enlace?

*Solución* En 1844 se obtuvo el primer compuesto con un enlace cuádruple,  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , que no fue reconocido como tal sino hasta 1970. La síntesis de compuestos con estas características se ha incrementado desde entonces. Sin embargo, no se presenta un comportamiento regular en cuanto a distancias internucleares. Para el enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  las distancias varían desde 185 a 254 pm. En compuestos diméricos de molibdeno se han reportado distancias cercanas a 200 pm, las cuales son extremadamente pequeñas si se toma en cuenta el alto número atómico del molibdeno. Para complementar este punto, se remite al lector a las referencias bibliográficas de Cotton y Vahrenkamp.

## 9.2.5 Radio metálico

Para los átomos metálicos existe, además, el radio metálico, definido como la mitad de la distancia entre vecinos cercanos en el seno del metal.



**Figura 9.31** Celdas unitarias para las estructuras metálicas: (a) cúbica de faceta centrada, *fcc*; (b) hexagonal de empaquetamiento compacto, *hec*, y (c) cúbica centrada en el cuerpo, *ccc*. (Tomada de Castellan, Físicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)

Los metales tienden a formar estructuras de alto empaquetamiento. Las más comunes son las presentadas en la figura 9.31.

**PROBLEMA 9.37(a)** Existen dos formas de colocar tres capas de canicas en una caja. Una corresponde a la *fcc* y otra a la *hec*. Inténtelo y reconozca ambas estructuras.

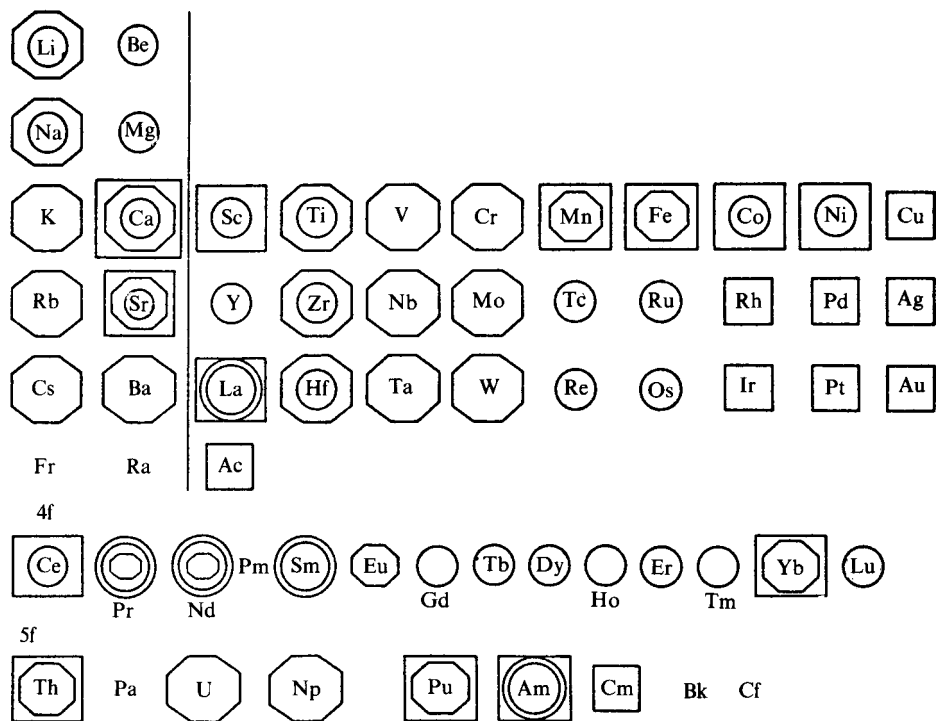
**PROBLEMA 9.37(b)** Para la estructura *ccc* es claro que cada átomo metálico tiene un número de coordinación 8 (existen 8 primeros vecinos para cada átomo). Desarrolle un esquema con dos o más celdas unitarias de las estructuras *fcc* y *hec* para demostrar que su número de coordinación es de 12.

En la figura 9.32 se muestran las diversas estructuras que adquieren los metales de la tabla periódica. Allí puede verse lo comunes que son los tres enrejados de la figura 9.31.

Como resultado de las mediciones de distancias interatómicas, se sabe que el radio metálico aumenta conforme lo hace el número de coordinación (véase Tabla 9.13).

NÚMERO DE COORDINACIÓN	RADIO METÁLICO RELATIVO
12	1.0
8	0.97
6	0.96
(4)	(0.88)

**Tabla 9.13** Aumento relativo del radio metálico con el número de coordinación. El valor para  $NC = 4$  es aproximado, por lo poco común de esa coordinación en metales.



**Figura 9.32** Estructura cristalina de los metales. Símbolos:



Al final de la sección 9.2 (págs. 738 y 739) se tabulan los radios metálicos corregidos para un número de coordinación 12. En algunos casos, ha sido necesario tomar promedios de las distancias en diferentes estructuras. En otros, como el de Be e Y, existen seis vecinos ligeramente más cercanos que los otros seis, y también se ha promediado.

Para tener aquí una idea de la variación periódica del radio metálico, se presentan en la figura 9.33 las distancias a primeros vecinos para los arreglos cristalinos más comunes de cada metal.

Puede observarse que los mayores radios (excepto en el Li) son los de los metales alcalinos, lo que habla de su menor densidad. Estos son seguidos de los alcalinotérreos (aunque el del berilio es sumamente pequeño). En la tercera serie de metales de transición tenemos los más densos, ya que el número atómico (y, por ende, el peso atómico) es grande y, sin embargo, los radios metálicos son menores a 150 pm. Todos esos átomos son menores al de sodio, siendo que tienen masas casi 10 veces mayores.

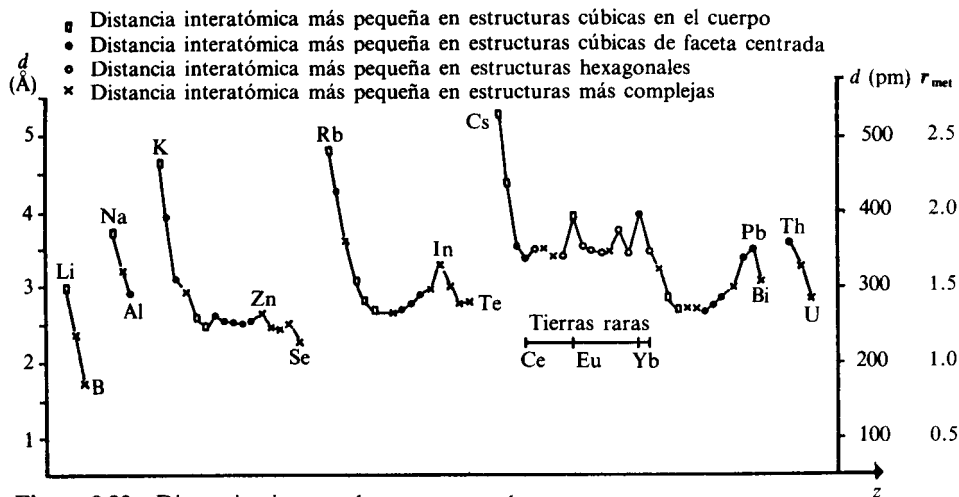


Figura 9.33 Distancias internucleares en metales.

PROBLEMA 9.38 Los radios covalentes de los metales alcalinos se han calculado a partir de sus diatómicas según los datos siguientes:

Molécula	d (pm)
Li <sub>2</sub>	267.2
Na <sub>2</sub>	307.8
K <sub>2</sub>	392.3

Estas distancias son considerablemente menores a las metálicas. ¿Es esto congruente con la tabla 9.13?

**Ejemplo 9.29** ¿Qué relación guardan los radios metálicos, evaluados en el seno del metal, con los de los llamados «cúmulos metálicos»?

*Solución* El número de síntesis de cúmulos metálicos, particularmente la de los que contienen carbonilos, se ha incrementado notablemente en los últimos años. Sin embargo, aún no se tiene una ruta sintética totalmente confiable para construir cúmulos de más de veinte átomos metálicos. En la figura 9.34 se muestran un par de ejemplos de cúmulos con carbonilos.

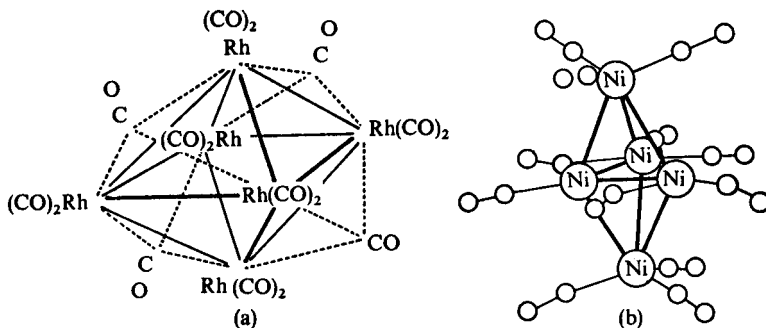


Figura 9.34 Un par de cúmulos metálicos. (a) Con seis átomos de rodio. (b) Con cinco de níquel.

Una de las razones para estudiar este tipo de compuestos era la de analizar sus propiedades catalíticas, para así explicar las de los metales. No obstante, muchas veces los cúmulos no son similares a las superficies metálicas. Por ejemplo, para las octava, novena y décima familias, la distancia entre átomos metálicos es generalmente mayor que la existente en el seno del material metálico, como lo muestra la tabla 9.14, aunque varían en un rango a veces amplio, lo que ha permitido construir catalizadores muy específicos para ciertas reacciones.

En otros cúmulos metálicos de cromo, molibdeno y renio las distancias resultan ser menores a las metálicas, lo que se ha atribuido a la presencia de enlaces múltiples.

METAL	DISTANCIAS M-M EN CUMULOS (pm)	DISTANCIAS EN EL SENO DEL METAL (pm)	DIFERENCIAS
Fe	258-271	252	6-19
Ru	278-290	268	10-22
Os	275-291	270	5-21
Co	249-252	250	1-2
Rh	273-290	268	5-22
Ir	268-298	272	4-26

**Tabla 9.14** Distancias metal-metal en cúmulos, comparadas con las del seno del metal.

**Ejemplo 9.30** Las aleaciones metálicas son conocidas desde hace mucho tiempo por el hombre. Sin embargo, su estudio sistemático es complicado, debido a la gran cantidad de factores involucrados en su formación. Uno de ellos es el radio metálico. ¿Cuál es el papel que desempeña este parámetro en la formación de aleaciones?

**Solución** El investigador Hume-Rothery ha propuesto las siguientes reglas empíricas para que dos metales sean miscibles y formen una aleación:

- 1) Los átomos deben tener radios metálicos que no difieran en más del 15%.
- 2) Las estructuras cristalinas de los metales originales deben ser idénticas.
- 3) Los metales deben tener propiedades químicas similares.

Como ejemplo, investiguemos la posibilidad de formación de aleaciones entre los metales alcalinos, donde las reglas 2) y 3) son satisfechas. En la tabla 9.15 se presenta la relación de radios metálicos para esta familia.

METAL	$r_{\text{met}}$	COCIENTE ( $r_{>}/r_{<}$ )				
		Li	Na	K	Rb	Cs
Li	157	1				
Na	191	1.22	1			
K	235	1.50	1.23	1		
Rb	250	1.60	1.31	1.06	1	
Cs	272	1.73	1.42	1.16	1.09	1

**Tabla 9.15** Relaciones de radios para los metales alcalinos.

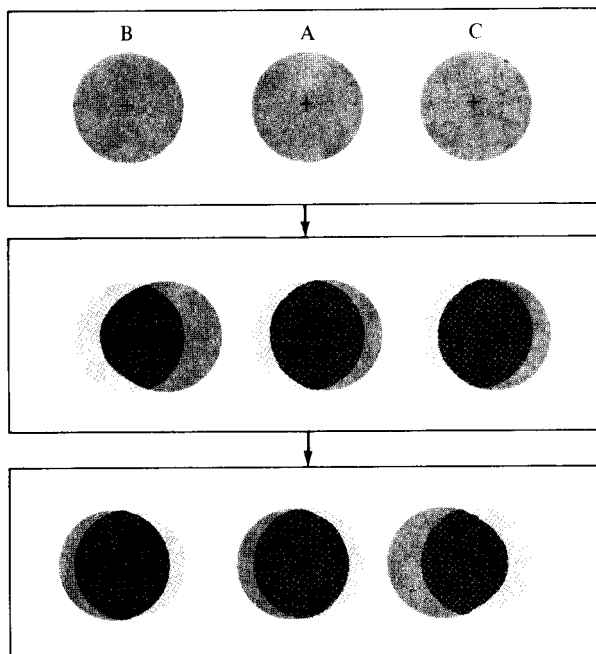
La primera regla es satisfecha sólo por las aleaciones Rb-K y Cs-Rb, y se encuentra en la frontera del 15% la de Cs-K. En efecto, éstas son las tres únicas aleaciones que pueden obtenerse experimentalmente para los metales alcalinos.

**PROBLEMA 9.39** Cuando no se satisfacen todas las reglas del ejemplo anterior, las aleaciones pueden construirse, pero en un cierto intervalo de concentración. Además, ocurren ocasionalmente dos o más aleaciones con diferentes estructuras, formando diversas fases. Por ejemplo, en el bronce, una aleación de Cu y Sn presenta, entre otras, la fase  $\beta$ , que es la más común.

- Investigue cuál de las reglas citadas no se cumple para el bronce.
- Investigue la estructura de cada una de las fases formadas por Cu y Sn. Consulte la referencia de Harvey y Porter en la bibliografía.

### 9.2.6 Radio de Van der Waals

Los átomos de los gases nobles tienen una tendencia prácticamente nula a ceder electrones o a compartirlos entre sí. En los estados sólido y líquido las fuerzas de atracción son débiles y se han denominado «fuerzas de dispersión». Su origen se debe a la combinación de movimientos de las nubes electrónicas y los núcleos, éstos debidos a vibraciones térmicas, lo que crea un sistema de dipolos fluctuantes (Fig. 9.35).

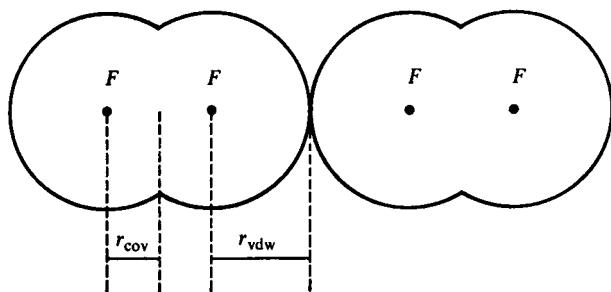


**Figura 9.35** Origen de las fuerzas de dispersión o de Van der Waals. La vibración de núcleos y el movimiento de electrones en el átomo A induce una polarización de los átomos adyacentes. (Tomada de Dillard y Goldberg, Química, Fondo Educativo Interamericano, 1977.)

Este fenómeno se presenta también en cristales orgánicos, donde las diversas moléculas permanecen reunidas en fase sólida en virtud de estas fuerzas, así como por la interacción de dipolos permanentes.

Así, las distancias de Van der Waals son aquellas que separan dos átomos cercanos (de gas noble o que forman parte de moléculas unidas por esta interacción) donde existen fuerzas de dispersión.

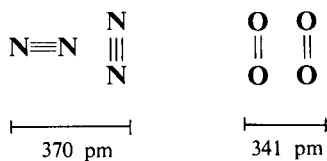
La idea central, con el concepto de radio de Van der Waals, es que al colocarlas en cada átomo, las especies unidas por fuerzas de dispersión resultan tangentes. Ello se ha ejemplificado en la figura 9.36. En fase sólida, las moléculas de  $F_2$  están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Por tanto, además de encontrarse la distancia de enlace covalente, puede medirse aquella entre el flúor de una molécula y el de la vecina. La mitad de esta distancia corresponde al radio de Van der Waals.



**Figura 9.36** Para el flúor, el radio covalente es de 71 pm y el de Van der Waals, de 147 pm. Al colocar estos radios sobre los átomos, las dos moléculas de  $F_2$  resultan tangentes.

Para los gases nobles, el radio de Van der Waals se ha podido determinar con toda precisión, pero no sucede lo mismo con otros sistemas, donde pueden darse interacciones en diferentes geometrías, como las de la figura 9.37.

Por esta razón, sólo los radios de los gases nobles (y los de Mg y Ca) pueden considerarse exactos. Para los demás elementos, los valores que incluimos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739) son sólo promedios obtenidos de diferentes



**Figura 9.37** Geometría de un par de «moléculas de Van der Waals», diferente de la lineal de la figura 9.36.



interacciones de dispersión. Debido a lo incompleto del conjunto de valores es difícil realizar un análisis periódico, aunque este concepto ha sido sumamente útil en variados aspectos de química estructural.

**Ejemplo 9.31** Los puntos de ebullición para los gases nobles son: He, 4 K; Ne, 27 K; Ar, 87 K; Kr, 120 K; Xe, 166 K, y Rn, 211 K. ¿Qué puede decir sobre la magnitud de las fuerzas de Van der Waals en estos sistemas?

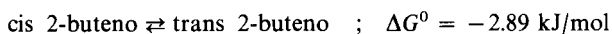
*Solución* La ebullición corresponde al proceso de ruptura de las fuerzas de dispersión que mantienen la fase líquida. Conforme el punto de ebullición aumente, ello indica una creciente fuerza de Van der Waals entre los átomos. Así, la fuerza es mayor en radón y decrece hasta el helio, que es explicable en virtud de la mayor polarizabilidad de los átomos grandes de los gases nobles (véase Tabla 4.8), que da lugar a una mayor interacción del tipo de la figura 9.35.

**Ejemplo 9.32(a)** Es de esperarse que en sólidos o líquidos compuestos de moléculas isoméricas se dé mayor interacción de Van der Waals en las más abiertas y menor en las más compactas. Muestre un ejemplo donde esto sea evidente.

*Solución* Los siguientes puntos de ebullición de hidrocarburos muestran lo indicado en el enunciado:

Butano:	-0.5 °C
Isobutano:	-11.7 °C
Pentano:	36.1 °C
Isopentano:	27.9 °C
Neopentano:	9.5 °C

**PROBLEMA 9.40** El trans 2-buteno es más estable que el isómero cis:



Con los datos de radio generados en este capítulo, dibuje la estructura de ambos compuestos y coloque una esfera de Van der Waals alrededor del hidrógeno ( $r = 120 \text{ pm}$ ) y otra como metilo ( $r = 200 \text{ pm}$ ), para estimar las interacciones de Van der Waals que pudieran predecir la estabilidad del trans.

**Ejemplo 9.32(b)** Para identificar la presencia de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares (véanse las referencias de Huheey, Adams y Lagowsky) se ha sugerido que la distancia entre los dos átomos pesados debe ser menor que la suma de sus radios de Van der Waals. Ejemplifique este hecho para varios enlaces de hidrógeno.

*Solución* En la tabla 9.16 se presentan diversas distancias experimentales contra la suma de radios de Van der Waals de los átomos «ligados» al hidrógeno (tomados de la Tabla 9.17).

Es claro que los enlaces de hidrógeno más fuertes se dan con el átomo de F, siguiéndole el O, N y Cl, y que la regla dada en el enunciado resulta válida. Esta es una muestra de cómo un análisis estructural permite concluir acerca de la magnitud de las fuerzas presentes en un sistema.

**PROBLEMA 9.41** Investigue la importancia de la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno en el ADN (ácido desoxirribonucleico).

*Respuesta* Son los responsables de su estructura helicoidal.

ENLACE X—H...X'	$d_{XX'}$	$d_{H...X'}$	SUMA DE $r_{rdw}$
C—H...O	320	230	322
N—H...S	340	240	335
N—H...N	310	220	310
N—H...Cl	330	200	325
N—H...F	280	190	302
N—H...O	290	200	307
O—H...Cl	310	220	327
O—H...N	280	190	307
O—H...O	270	170	304
O—H...F	270	170	299
F—H...F	240	120	296

**Tabla 9.16** Algunas distancias en posibles puentes de hidrógeno (pm).

**PROBLEMA 9.42** Dé una razón por la que el hielo es menos denso que el agua.

*Respuesta* Consulte la referencia de Pimentel y Spratley (Sec. 8.5).

### 9.2.7 Radio atómico

Hasta este momento hemos hablado del radio de los átomos como algo dependiente del lugar donde se encuentren. Tenemos cuatro diferentes conjuntos de radios; así que si nos preguntan cuál es el radio de la plata, habremos de responder: «La información es insuficiente. ¿Dónde está ese átomo de plata inmerso?» Dependiendo de ese dato daremos alguno de los cuatro diferentes valores.

Intentando sobrepasar esa situación, se han hecho diversos intentos para generalizar el concepto de radio atómico y generar un conjunto de radios que sea útil en cualquier circunstancia.

#### Radios de Bragg-Slater

La primera de estas aproximaciones fue generada por Bragg en 1920. Basándose en datos cristalográficos recabados en sólidos iónicos, covalentes y metálicos, Bragg trató de obtener un conjunto de radios que reprodujera de la mejor forma posible las distancias internucleares al sumarlos en pares. Logró un buen ajuste a la aditividad, con un error promedio de 6 pm. Esta idea fue retomada por Slater en 1964, cuando se poseía una enorme cantidad de datos adicionales. Ese nuevo conjunto fue probado por Slater para estimar la distancia internuclear en 1200 cristales, y obtuvo un valor promedio de 12 pm de desviación.

No importa lo iónico o covalente que sea el tipo de enlace en el sólido; los radios de Bragg-Slater pueden usarse con cierta confianza para estimar distancias internucleares. Por ello, los hemos incluido en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739).

**Ejemplo 9.33** Emplee los valores de radio iónico de la tabla 9.17 para compararlos con los de Bragg y Slater para las especies  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ .

*Solución* Podemos obtener la siguiente tabla, con las diferencias entre los dos tipos de radios:

Ion	Radio iónico	Radio Bragg-Slater	Diferencia
$\text{Li}^+$	90	145	55
$\text{Na}^+$	116	180	64
$\text{K}^+$	152	220	68
$\text{Rb}^+$	166	235	69
$\text{F}^-$	119	50	-69
$\text{Cl}^-$	167	100	-67
$\text{Br}^-$	182	115	-67
$\text{I}^-$	206	140	-66

Puede observarse que los radios de Bragg-Slater se exceden para los cationes aproximadamente lo mismo que se reducen para los aniones; así que su suma, como predicción de la distancia internuclear, es similar a la de los radios iónicos.

Sin embargo, los radios de Bragg y Slater son algo menores que los radios metálicos, por lo que no deben dar buenos resultados para las distancias en el seno de los metales. Además, al no tomar en cuenta el número de coordinación, pueden llevar a errores considerables en casos extremos.

#### Radios estimados teóricamente

El resto de las aproximaciones para el radio atómico son teóricas y se basan en conceptos desarrollados previamente para el átomo de hidrógeno:

- 1) El valor esperado de la distancia al núcleo para el electrón de valencia.
- 2) El valor de la distancia al núcleo al cual se maximiza la función de distribución radial del orbital de valencia.
- 3) El valor de la distancia al núcleo que encierra cierta carga del electrón de valencia.

En general, la evaluación rigurosa de cualquiera de las tres aproximaciones requiere el uso de una computadora de alta rapidez. No obstante, como existen formas simplificadas para obtenerlos, y debido a que esos cálculos ya han sido realizados, los discutiremos, en orden, a continuación.

#### 1) $\langle r \rangle$

Una forma simplificada de obtener el valor esperado de la distancia al núcleo es usar la fórmula del hidrógeno (7-70), que rearrreglada puede escribirse como:

$$\langle r \rangle = \frac{n^2}{Z^*} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\} a_0 \quad (9-26)$$

donde hemos colocado  $Z^*$  en lugar de  $Z$  para emplearla para átomos polieletrónicos. En especial, se usa la carga nuclear efectiva del electrón más externo del átomo.

Z	ELE- MENTO	(a) RADIO IONICO	(b) RADIO COVA- LENTE	(c) RADIO DE VAN DER WAALS	(d) RADIO META- LICO	(e) RADIO DE BRAGG- SLATER	(f) <r>	(g) r <sub>max</sub>
1	H		37	120		25		
2	He			149			49	29
3	Li	90 (+1)	134	182	157	145	205	157
4	Be	59 (+2)	125		112	105	140	104
5	B	41 (+3)	90			85	116	78
6	C	30 (+4)	77	170		70	90	60
7	N	132 (-3)	75	155		65	75	49
8	O	126 (-2)	73	152		60	65	41
9	F	119 (-1)	71	147		50	57	36
10	Ne			155			51	32
11	Na	116 (+1)	154	227	191	180	223	171
12	Mg	86 (+2)	145	195	160	150	172	128
13	Al	67.5 (+3)	130		143	125	181	131
14	Si	54 (+4)	118	210		110	145	107
15	P	58 (+3)	110	180		100	123	92
16	S	170 (-2)	102	180		100	109	81
17	Cl	167 (-1)	99	175		100	97	73
18	Ar			188			88	66
19	K	152 (+1)	196	275	235	220	277	216
20	Ca	114 (+2)		214	197	180	223	169
21	Sc	88.5 (+3)			164	160	210	157
22	Ti	100 (+2)			147	140	200	148
23	V	93 (+2)			135	135	191	140
24	Cr	87 (+2)			129	140	185	145
25	Mn	81 (+2)	139		137	140	179	128
26	Fe	75 (+2)	125		126	140	172	123
27	Co	79 (+2)	126		125	135	167	118
28	Ni	83 (+2)	121	163	125	135	162	114
29	Cu	87 (+2)		140	128	135	157	119
30	Zn	88 (+2)	120	139	137	135	153	107
31	Ga	76 (+3)	120	187	153	130	181	125
32	Ge	67 (+4)	122		139	125	152	109
33	As	72 (+3)	122	185		115	133	99
34	Se	184 (-2)	117	190		115	122	91
35	Br	182 (-1)	114	185		115	112	84
36	Kr		110	200			103	78
37	Rb	166 (+1)			250	235	298	229
38	Sr	132 (+2)			215	200	245	184
39	Y	104 (+3)			182	180	227	169
40	Zr	86 (+4)			160	155	216	159
41	Nb	86 (+3)			147	145	207	159
42	Mo	83 (+3)			140	145	200	152
43	Tc				135	135	195	139
44	Ru	82 (+3)			134	130	189	141
45	Rh	81 (+3)			134	135	184	136
46	Pd	100 (+2)		163	137	140	179	56
47	Ag	129 (+1)		172	144	160	175	129
48	Cd	109 (+2)		158	152	155	171	118

Z	ELE- MENTO	(a) RADIO IONICO	(b) RADIO COVA- LENTE	(c) RADIO DE VAN DER WAALS	(d) RADIO META- LICO	(e) RADIO DE BRAGG- SLATER	(f) <r>	(g) $r_{\text{máx}}$
49	In	94 (+3)	193	167	155	200	138	
50	Sn	83 (+4)	140	217	158	145	172	124
51	Sb	90 (+3)	143		161	145	153	116
52	Te	207 (-2)	135	206		140	142	108
53	I	206 (-1)	133	198		140	132	100
54	Xe		130	218			124	96
55	Cs	181 (+1)			272	260	334	252
56	Ba	149 (+2)			224	215	278	206
57	La	117 (+3)			188	195	274	192
58	Ce	115 (+3)	165		182	185	270	198
59	Pr	113 (+3)	164		183	185	267	194
60	Nd	112 (+3)	164		182	185	264	191
61	Pm	111 (+3)	163			185	261	188
62	Sm	110 (+3)	162		180	185	259	185
63	Eu	109 (+3)	185		206	185	256	183
64	Gd	108 (+3)	162		180	180	253	171
65	Tb	106 (+3)	161		178	175	251	178
66	Dy	105 (+3)	160		177	175	249	175
67	Ho	104 (+3)	158		177	175	247	173
68	Er	103 (+3)	158		176	175	244	170
69	Tm	102 (+3)	158		175	175	242	168
70	Yb	101 (+3)			194	175	240	166
71	Lu	100 (+3)	158		173	175	225	155
72	Hf	85 (+4)			159	155	215	148
73	Ta	82 (+4)			147	145	208	141
74	W	80 (+4)			141	135	202	136
75	Re	77 (+4)			137	135	193	131
76	Os	77 (+4)			135	130	191	126
77	Ir	76.5 (+4)			136	135	187	123
78	Pt	76.5 (+4)		173	139	135	183	122
79	Au	151 (+1)		166	144	135	179	119
80	Hg	116 (+2)		155	155	150	176	113
81	Tl	103 (+3)		196	171	190	207	132
82	Pb	91.5 (+4)		202	175	180	181	122
83	Bi	117 (+3)			182	160	163	121
84	Po	108 (+4)				190	152	114
85	At	76 (+7)					143	112
86	Rn		(145)				134	102

**Tabla 9.17** Diferentes estimaciones del tamaño de los átomos.

- (a) Tomado de la referencia de Shannon para número de coordinación 6.
- (b) Tomado de la referencia de Huheey.
- (c) Tomado de la referencia de Bondi.
- (d) Tomado de la referencia de Wells para número de coordinación 12.
- (e) Tomado de la referencia de Slater.
- (f) Tomado de la referencia de Froese. Los valores para metales de transición corresponden a la configuración  $d^n s^2$ .
- (g) Tomado de la referencia de Waber y Cromer, evitando la diferencia de valores asociados al acoplamiento espín-órbita.

**Ejemplo 9.34** Aproxime  $\langle r \rangle$  por la fórmula (9-26) para los elementos del segundo periodo y de la primera familia.

*Solución* Tomando los valores de  $Z^*$  de la tabla de Clementi y Raimondi, (8-9), podemos obtener las tabulaciones siguientes:

Segundo periodo ( $n = 2$ )

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z^*$	1.279	1.912	2.421	3.136	3.834	4.453	5.100	5.758
$l$	0	0	1	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$ (pm)	248	166	109	84	69	59	52	46

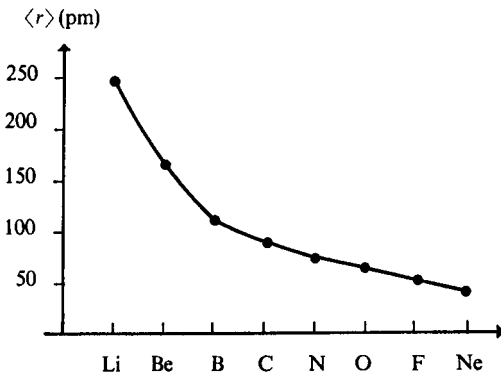
Primera familia ( $l = 0$ ):

	Li	Na	K	Rb	Cs
$n$	2	3	4	5	6
$Z^*$	1.279	2.507	3.495	4.985	6.363
$\langle r \rangle$ (pm)	248	285	363	398	449

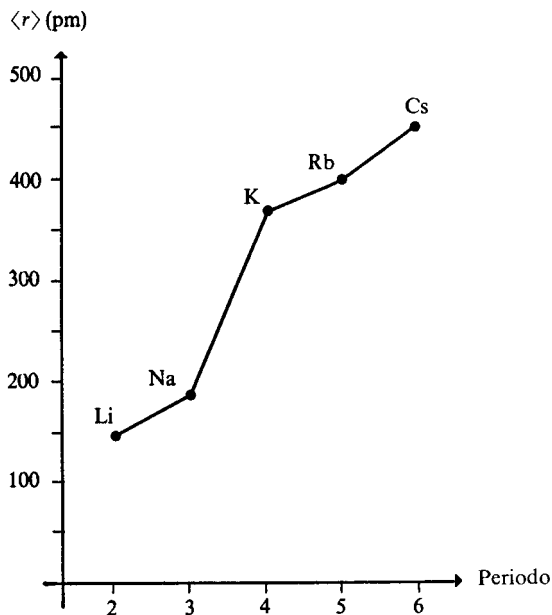
Hemos graficado estos valores en las figuras 9.38 y 9.39. Puede observarse que el aumento de la carga nuclear efectiva en un periodo hace que  $\langle r \rangle$  vaya disminuyendo, como sucedía con los radios descritos previamente. Asimismo, en una familia, el  $\langle r \rangle$  crece, ya que el aumento de  $Z^*$  no compensa al del cuadrado del número cuántico  $n$ .

Al emplear la ecuación (9-26) en el ejemplo 9.34, sólo estamos estimando el valor esperado de la distancia al núcleo para uno de los electrones de valencia. Desde luego, existen mejores descripciones para este parámetro. Por ejemplo, puede realizarse un cálculo Hartree-Fock para el átomo en cuestión (Sec. 8.2.4) y obtener rigurosamente el valor esperado del radio por su definición mecano-cuántica. De esta forma, se han calculado los valores que presentamos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739).

La figura 9.40 contiene, por ejemplo, los resultados de Hartree-Fock para  $\langle r \rangle$  de todos los electrones del átomo de europio. Aquel del electrón 6s es el indicado en la tabla 9.17 (256 pm). Esta figura confirma que los electrones con la mayor  $n$  están más alejados del núcleo, en promedio. Sin embargo, la



**Figura 9.38** Variación del valor esperado del radio, estimado con la ecuación (9-26) para los electrones de valencia de los elementos del segundo periodo de la tabla periódica.



**Figura 9.39** Estimación del valor esperado del radio para los metales alcalinos.

secuencia encontrada en el hidrógeno, donde (para  $n$  constante) estaban más cerca del núcleo los electrones con la mayor  $l$ , no se cumple. En el europio, los electrones  $3s$  son los más alejados del núcleo dentro de la capa  $n = 3$  (como en el hidrógeno), pero en las capas  $n = 4$  y  $n = 5$  se da el ordenamiento inverso.

**PROBLEMA 9.43** Slater, en su trabajo sobre carga nuclear efectiva, propuso la siguiente ecuación para evaluar el radio atómico (es la misma del Problema 8.16):

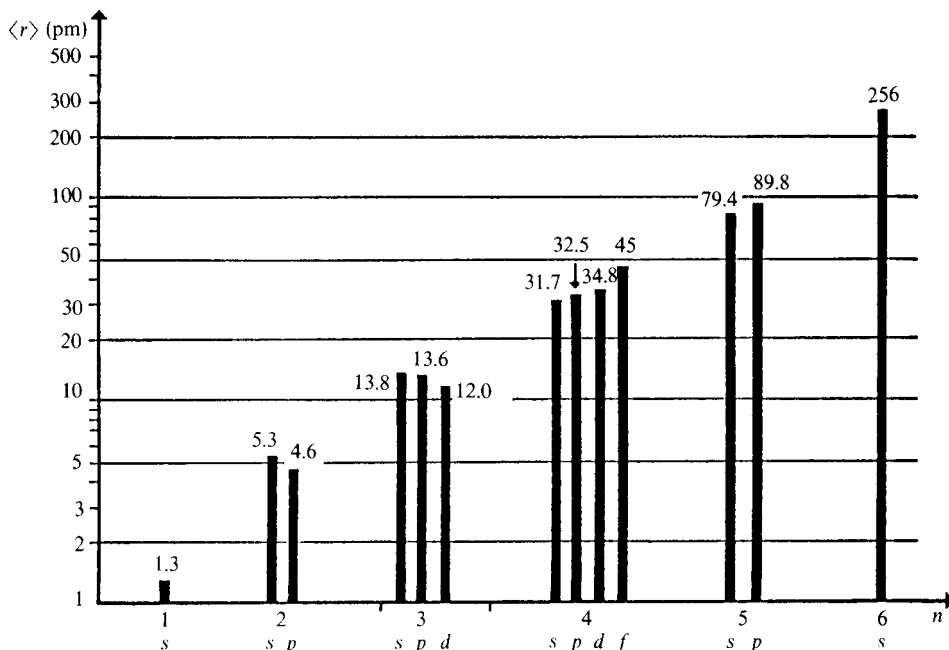
$$r = \frac{(n^*)^2}{Z^*} (52.9 \text{ pm}) \tag{9-27}$$

Calcule con ella la distancia al núcleo de cada electrón del europio y compárelas con las de la figura 9.40.

**2) Máximo de la función de distribución radial**

Las funciones de distribución radial,  $f_{nl}(r)$ , para los electrones de valencia de los átomos, pueden presentar uno o más máximos locales (véase Fig. 8.35). El más intenso de todos es el más alejado del núcleo. En esa zona es más densamente probable encontrar al electrón de valencia; así que la evaluación de ese máximo permite estimar el «alcance» del átomo.

Waber y Cromer han obtenido estos máximos para toda la tabla periódica y sus resultados han sido también incluidos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739). Estos



**Figura 9.40** Valor esperado de la distancia al núcleo para los orbitales del europio ( $Z = 63$ ).

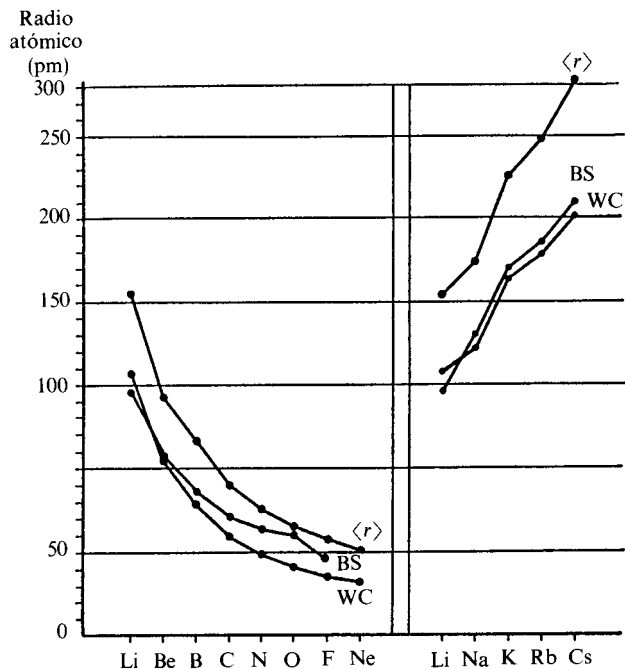
muestran la misma tendencia que siguen los de  $\langle r \rangle$ , pero resultan, además, ser bastante similares a los de Bragg y Slater. Esto puede constatarse en la figura 9.41, donde se han graficado los valores de los tres métodos para el segundo periodo y la primera familia.

Los cálculos de los máximos de  $f_{nl}(r)$  para todos los electrones del uranio se presentan en la figura 9.42, de donde pueden extraerse conclusiones similares a las que comentamos para la figura 9.40.

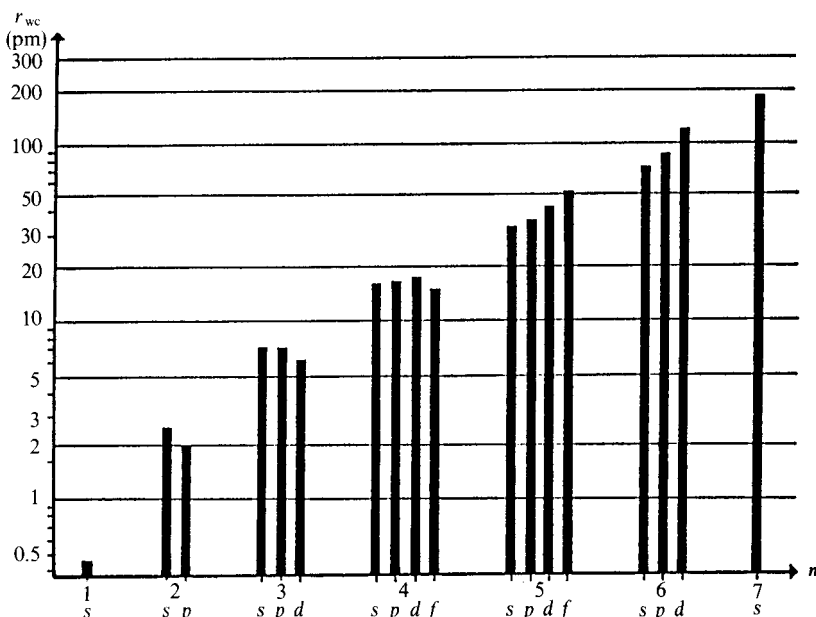
### 3) Distancia al núcleo a la que se engloba cierta probabilidad para el electrón de valencia

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, los átomos son de tamaño infinito. El cuadrado de la función de onda va decayendo conforme se aleja del núcleo, pero sólo vale cero en el límite  $r \rightarrow \infty$ . Sin embargo, podemos sugerir que el tamaño atómico se evalúe como la distancia al núcleo a la cual se engloba, digamos, un 99 % de la probabilidad electrónica de valencia. Este radio puede obtenerse rigurosamente mediante el método de Hartree-Fock, pero en esta sección sólo lo estimaremos a partir de ecuaciones hidrogenoides. Por ejemplo, pueden emplearse las ecuaciones para la probabilidad radial acumulativa de la tabla 7.4 e igualarlas a 0.99, teniendo cuidado de usar la  $Z^*$  de Clementi y Raimondi para el electrón de valencia del átomo en lugar del número atómico.





**Figura 9.41** Comparación de los radios atómicos de Bragg-Slater (BS), Waber y Cromer (WC) y valor esperado de la distancia al núcleo del electrón de valencia,  $\langle r \rangle$ , para un periodo y una familia.



**Figura 9.42** Máximos absolutos de la función de distribución radial de los electrones del uranio ( $Z = 92$ ). El del 7s corresponde al valor del radio atómico de Waber y Cromer.

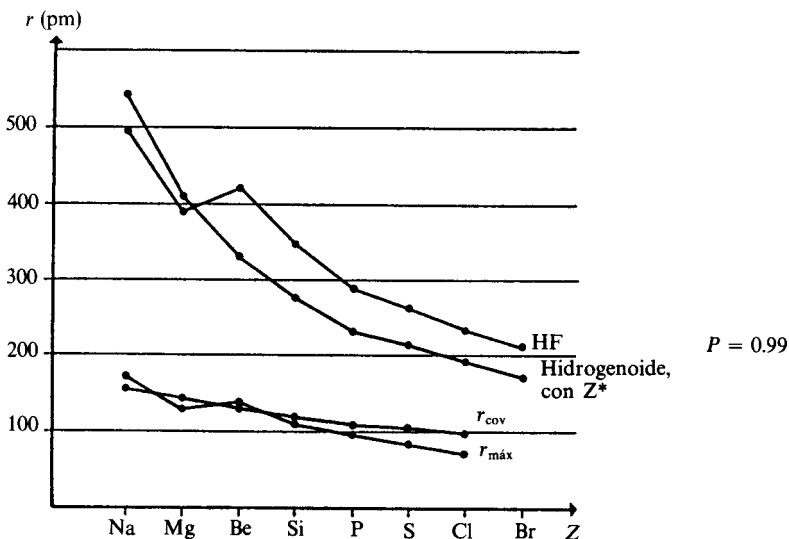
**PROBLEMA 9.44** Iguale a 0.99 las funciones de probabilidad radial acumulativa  $3s$  o  $3p$  (según el caso) para obtener los radios que encierren el 99 % de la carga electrónica de valencia para los átomos del tercer periodo. Use  $Z^*$  de la tabla 8.9 (Clementi y Raimondi).

*Respuesta* Na, 537 pm    Mg, 407 pm    Al, 327 pm    Si, 275 pm  
 P, 228 pm    S, 212 pm    Cl, 190 pm    Ar, 174 pm

En la figura 9.43 hemos graficado los resultados del problema anterior junto a los que se obtienen, utilizando el mismo criterio, por el método de Hartree-Fock. Es claro que esta aproximación hidrogenoide da resultados cercanos a los rigurosos. Hemos añadido los radios atómicos covalentes y de Waber y Cromer para hacer notable que el criterio de probabilidad igual a 0.99 lleva a radios mucho mayores a los de las demás aproximaciones desarrolladas hasta aquí, aunque se reproduce la tendencia general a lo largo de un periodo.

### 9.2.8 Recapitulación y tabla de radios atómicos

Al concluir esta sección sobre el tamaño atómico debe ser claro para el lector lo difícil que es responder a la pregunta con la que iniciamos: «¿De qué tamaño es un átomo?» En realidad, es una pregunta un poco ingenua. En rigor, los átomos son infinitos, de acuerdo con los resultados de la mecánica cuántica. Sin embargo, es cierto que existen átomos donde los electrones de



**Figura 9.43** Radio atómico de los elementos del tercer periodo definido como probabilidad acumulativa ( $P = 0.99$ ) en las dos curvas superiores. Por debajo, el radio covalente y el de máxima función de distribución radial.

valencia están (en promedio) cerca, y en otros lejos, del núcleo. Esto se refleja en las mayores o menores distancias internucleares determinadas experimentalmente, ya que son los electrones de valencia los encargados de enlazar químicamente los átomos. Por ello, el químico ha «idealizado» o «creado» el concepto de radio atómico. Su objetivo puede ser el de predecir distancias internucleares, inducir la magnitud y carácter de las fuerzas de unión, predecir reactividad o emplearlo como parámetro para dar explicación a otros fenómenos. Cuando sea de importancia considerar el ambiente en el cual el átomo se encuentra inmerso, es conveniente tomar el radio iónico, covalente, metálico o de Van der Waals. Si sólo se desea una comparación entre dos o más átomos aislados, sin importar su entorno, las estimaciones hidrogenoides o rigurosas que proporcionan los métodos teóricos pueden ser útiles como modelos.

Así, es nuestro deseo que el lector utilice adecuadamente los radios atómicos de la tabla 9.17. Los siete valores de radio se han graficado en la figura 9.44 para magnesio y oxígeno. Exceptuando los iónicos, donde el oxígeno crece debido a la transferencia de carga a su favor, siempre el radio del magnesio es mayor que el del oxígeno. Si ésta es la información que el químico buscaba, cualquiera de las escalas puede responderla, pues en todas se siguen tendencias similares a lo largo de la tabla periódica. Si desea información más específica, habrá de decidir qué tipo de radio debe consultar, de acuerdo con el problema a resolver. En pocas palabras, el uso adecuado de la tabla 9.17 depende, en gran medida, de lo aprendido a lo largo de esta sección.

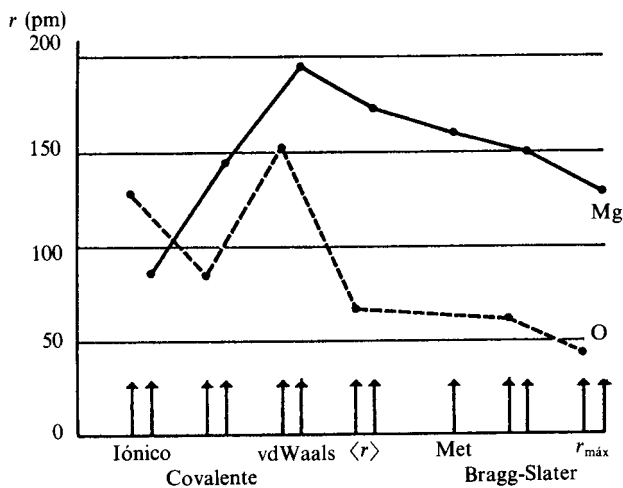


Figura 9.44 Diferentes valores de radio para oxígeno y magnesio.

### 9.3 ELECTRONEGATIVIDAD

Pauling fue quien introdujo la concepción moderna del término «electronegatividad», como mencionamos en la sección 4.4.3. Este puede entenderse como

una forma de cuantificar *la capacidad de un átomo de atraer electrones en una molécula*.

En esta sección retomamos el término y analizamos sus variaciones periódicas una vez que discutamos los diferentes enfoques modernos que han sido considerados.

Debe enfatizarse que en todo intento de construir una escala de electronegatividad se parte del concepto de *átomo enlazado*. Es decir, no se trata de la capacidad de un átomo aislado para atraer electrones, sino de uno dentro de un entorno químico específico.

Consideraremos aquí las escalas de electronegatividad que parten de la consideración de variables atómicas como sus argumentos. Es decir, ignoraremos las aproximaciones que desde datos experimentales (fundamentalmente espectroscópicos) proponen diversas escalas de este parámetro. A pesar de ello, muchas de estas escalas empíricas guardan una estrecha relación con las que aquí desarrollamos.

Agrupándolas por sus similitudes, podemos hablar de dos aproximaciones metodológicas para la electronegatividad:

- a) Métodos basados en propiedades electrónicas.
- b) Métodos basados en el tamaño atómico.

Sobre éstos se discute en las dos primeras secciones. En la tercera se abordan globalmente las diversas escalas de electronegatividad y sus unidades correspondientes.

### 9.3.1 Métodos basados en propiedades electrónicas

La relativa facilidad con que un átomo aislado puede atrapar un electrón puede medirse cuantitativamente mediante su afinidad electrónica (Sec. 9.1.2). Cuanto mayor sea la afinidad, mayor cantidad de energía se libera, y se hace más espontáneo el proceso. Así, desde el punto de vista energético, es más factible que un átomo de flúor atrape un electrón, a que lo haga uno de sodio.

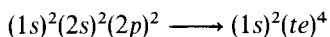
De la misma forma, un átomo aislado puede perder con mayor facilidad un electrón cuanto menor sea su energía de ionización. En este sentido, es más sencillo que sea el sodio el que pierda un electrón y no el flúor.

**Sin embargo, aunque afinidad electrónica y energía de ionización son parámetros que permiten estimar la relativa facilidad de perder o ganar electrones, no pueden usarse directamente para construir una escala de electronegatividad, debido a que *ambas propiedades se refieren a átomos aislados*.**

Si, de alguna forma, pudieran estimarse estos parámetros para los átomos al momento de formar enlaces químicos, entonces sí serían de utilidad para ese propósito.

**La idea de estado de valencia**

John Hasbrouck van Vleck <sup>6</sup> (1899- ) fue quien definió el concepto de «átomo en una molécula». Los valores de energía de ionización y afinidad electrónica para un «átomo en una molécula» no serían los mismos que para un átomo aislado, ya que el arreglo electrónico de éste es diferente, una vez que participa en uno o varios enlaces. Se acostumbra decir que el «átomo en una molécula» está en un *estado de valencia* (*v*), el cual se define como el que adquiere el átomo cuando en la molécula se eliminan los átomos vecinos adiabáticamente, sin permitir ningún rearrreglo electrónico. Por ejemplo, el estado de valencia del átomo de carbono en el CCl<sub>4</sub> puede visualizarse si sobre esta molécula se eliminan los átomos de cloro sin que se afecte la estructura electrónica del carbono. El resultado es un átomo de carbono donde sus orbitales de valencia apuntan en la dirección antes ocupada por los cloros: hacia los vértices de un tetraedro. En este sentido, mientras que en el átomo aislado se acepta una configuración (2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>2</sup>, en el átomo enlazado se presenta una configuración (te)<sup>4</sup>, con cuatro orbitales tetraédricos ocupados, cada uno, por un electrón:



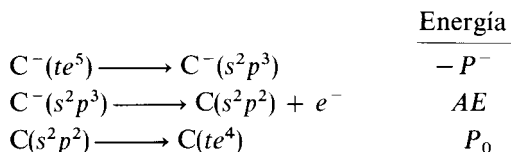
Transición del estado basal del átomo de carbono a su estado de valencia

Para que un átomo pase de su estado basal a su estado de valencia debe proporcionársele energía, llamada «de promoción», *P*.

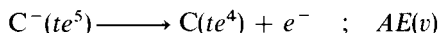
Mediante datos empíricos se ha estimado, por ejemplo, que la energía de promoción para el átomo de carbón es *P*<sub>0</sub> = 0.63 MJ/mol.

Gracias a las estimaciones sobre energías de promoción se han calculado la afinidad electrónica y la energía de ionización de los «átomos en una molécula», los cuales, como se verá, han sido de gran utilidad para construir escalas de electronegatividad. En la figura 9.45 se muestra cómo están relacionadas *AE* e *I*<sub>1</sub> para los estados basal y de valencia de los átomos.

Por ejemplo, la secuencia de «reacciones»:



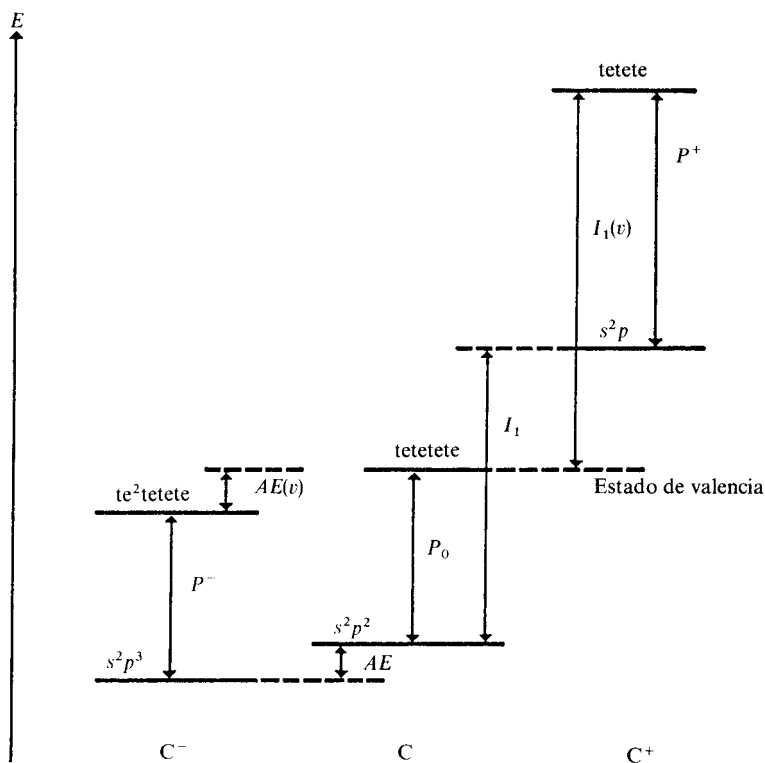
tiene como suma:



que corresponde a la afinidad electrónica del estado de valencia. Por tanto,

$$AE(v) = AE + P_0 - P^- \tag{9-28}$$

<sup>6</sup> Premio Nobel de física en 1927 por sus trabajos teóricos sobre magnetismo y semiconductores amorfos.



**Figura 9.45** Relación entre las energías de promoción, las afinidades electrónicas y las energías de ionización del estado basal y de valencia del carbono y sus iones.

En forma similar, puede demostrarse que

$$I_1(v) = I_1 + P^+ - P_0 \quad (9-29)$$

**PROBLEMA 9.45** Plantee la secuencia de reacciones que permite alcanzar la ecuación (9-29).

**Ejemplo 9.35** Basándose en los siguientes datos para la energía de promoción:  $P^+ = 0.96$  MJ/mol,  $P_0 = 0.63$  MJ/mol y  $P^- = 0.61$  MJ/mol, calcule  $AE(v)$  e  $I_1(v)$  para el carbono.

**Solución** De las tablas 9.1 y 9.5 tomamos los valores para el átomo aislado:

$$AE = 0.123 \text{ MJ/mol}, \quad I_1 = 1.086 \text{ MJ/mol}$$

Así, aplicando las ecuaciones (9-28) y (9-29), obtenemos:

$$AE(v) = 0.123 + 0.63 - 0.61 = 0.125 \text{ MJ/mol}$$

$$I_1(v) = 1.086 + 0.96 - 0.63 = 1.416 \text{ MJ/mol}$$

PROBLEMA 9.46 Trace un diagrama equivalente al de la figura 9.45 para el boro, empleando los datos siguientes:

$$P^+ = 0.717 \text{ MJ/mol}, P_0 = 0.428 \text{ MJ/mol} \text{ y } P^- = 0.358 \text{ MJ/mol}$$

Calcule, además, los valores de  $I_1(v)$  y  $AE(v)$ . El estado de valencia del boro se denomina *trtrtr*, por poseer tres orbitales apuntando hacia los vértices de un triángulo equilátero.

Respuesta 1.09 y 0.097 MJ/mol

No analizaremos en este texto cómo se obtienen los valores de las energías de promoción. Fueron calculados originalmente por Robert Sanderson Mulliken (1896- ) y generalizados, después, por J. Hinze y H. H. Jaffé, para la mayoría de los elementos representativos. En la tabla 9.18 mostramos valores de  $I_1$  y  $AE$  para ciertos estados de valencia.

ELEMENTO	ESTADO DE VALENCIA	(MJ/mol)	
		$I_1(v)$	$AE(v)$
Li	<i>s</i>	0.52	0.079
Be	<i>didi</i>	0.828	0.096
B	<i>trtrtr</i>	1.089	0.097
C	<i>tetetete</i>	1.416	0.125
N	<i>te<sup>2</sup>tetetete</i>	1.827	0.400
O	<i>te<sup>2</sup>te<sup>2</sup>tete</i>	2.353	0.590
F	<i>s<sup>2</sup>p<sup>2</sup>p<sup>2</sup>p</i>	2.013	0.338
Cl	<i>s<sup>2</sup>p<sup>2</sup>p<sup>2</sup>p</i>	1.450	0.360

**Tabla 9.18** Valores de afinidad electrónica y energía de ionización para algunos estados de valencia de los átomos del segundo periodo.

Vale la pena hacer notar que un mismo átomo puede presentarse en diferentes estados de valencia en varias moléculas. Por ejemplo, la distribución electrónica del carbón no es la misma en metano (ambiente tetraédrico), etileno (tres enlaces a  $120^\circ$  y un segundo enlace tipo  $\pi$ ) o acetileno (dos enlaces a  $180^\circ$  y otros dos más tipo  $\pi$ ). Los valores de  $AE(v)$  e  $I_1(v)$  varían dependiendo del estado de valencia, como puede apreciarse en la tabla 9.19.

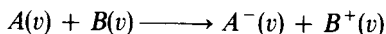
ESTADO DE VALENCIA	$I_1(v)$ (MJ/mol)	$AE(v)$ (MJ/mol)
<i>sppp</i> (basal atómico)	1.087	0.123
<i>didi</i> $\pi\pi$	1.681	0.128
<i>trtrtr</i> $\pi$	1.507	0.077
<i>tetetete</i>	1.416	0.125

**Tabla 9.19** Datos de afinidad y energía de ionización para cuatro estados de valencia del carbón.

Una vez aclarado el concepto de «átomo en una molécula», estamos listos para entender cómo Mulliken generó una escala de electronegatividad basada en las propiedades electrónicas que hemos venido discutiendo.

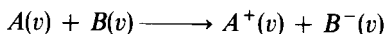
#### La escala de electronegatividad de Mulliken

Supongamos que tenemos a dos átomos en sus estados de valencia. Si el átomo  $A$  es más electronegativo que el  $B$ , esperamos que pueda atraer un electrón de él:



La energía de este proceso es  $\Delta E = -AE_A(v) + I_{1_B}(v)$ .

Por el contrario, si  $B$  es más electronegativo, lo que se espera es:



con energía  $\Delta E' = I_{1_A}(v) - AE_B(v)$ .

Para el caso intermedio, donde ambos átomos tengan la misma electronegatividad, debemos tener una igualdad en la energía de ambas reacciones:

$$-AE_A(v) + I_{1_B}(v) = -AE_B(v) + I_{1_A}(v) \quad (9-30)$$

De (9-30), Mulliken razonó que la igualdad de electronegatividades implicaba:

$$AE_A(v) + I_{1_A}(v) = AE_B(v) + I_{1_B}(v) \quad (9-31)$$

Además, si definitivamente la electronegatividad de  $A$ ,  $\chi_A$ , fuera mayor que la de  $B$ ,  $\chi_B$ , debía darse  $\Delta E < \Delta E'$ , de donde

$$AE_A(v) + I_{1_A}(v) > AE_B(v) + I_{1_B}(v) \quad (9-32)$$

Empleando las dos últimas ecuaciones, Mulliken indujo que la electronegatividad debía estar relacionada con la suma de afinidad y energía de ionización, y definió

$$\begin{array}{l} \chi_A = \frac{1}{2} [AE_A(v) + I_{1_A}(v)] \\ \chi_B = \frac{1}{2} [AE_B(v) + I_{1_B}(v)] \end{array} \quad (9-33)$$

Es claro que las unidades de la electronegatividad de Mulliken son de energía. El factor 1/2 es de proporcionalidad, y, en tanto no avancemos, debe tomarse como arbitrario.

En la época en la que Mulliken propuso su fórmula (9-33) no se contaba con mediciones precisas de las afinidades electrónicas para muchos elementos, y en ello radicó la limitación de su escala.

**PROBLEMA 9.47** Obtenga las electronegatividades de Mulliken para los átomos de la tabla 9.18, con los datos para los estados de valencia allí dados.



*Respuesta* Li, 0.3; Be, 0.46; B, 0.59; C, 0.77; N, 1.11; O, 1.47;  $\bullet$ , 1.17, y Cl, 0.91. Es notable el hecho de que en la escala de Mulliken sea el oxígeno el átomo más electronegativo, al menos para los estados de valencia de la tabla 9.18. Sin embargo, calculando  $\chi_{\text{Mulliken}}$  para el oxígeno en el estado de valencia  $s^2p^2pp$ , obtenemos  $\chi_0 = (1.667 + 0.194)/2 = 0.931$  MJ/mol, resultando ahora menor a la del flúor. Como conclusión, sólo son comparables las electronegatividades de Mulliken para átomos en el mismo estado de valencia.

Las electronegatividades de Mulliken no pueden compararse directamente con las de Pauling. Sin embargo, se ha construido una relación lineal aproximada entre ellas:

$$\chi_{\text{Pauling}} = 0.336(\chi_{\text{Mulliken}} - 0.615) \quad (9-34)$$

**PROBLEMA 9.48** Convierta sus resultados del problema anterior a la escala de Pauling mediante (9-34) y compare sus resultados con los de Pauling (Tabla 9.22).

**Ejemplo 9.36** Utilizando un diagrama de energía para los estados de valencia de un átomo neutro y sus iones, dé una interpretación a la electronegatividad de Mulliken.

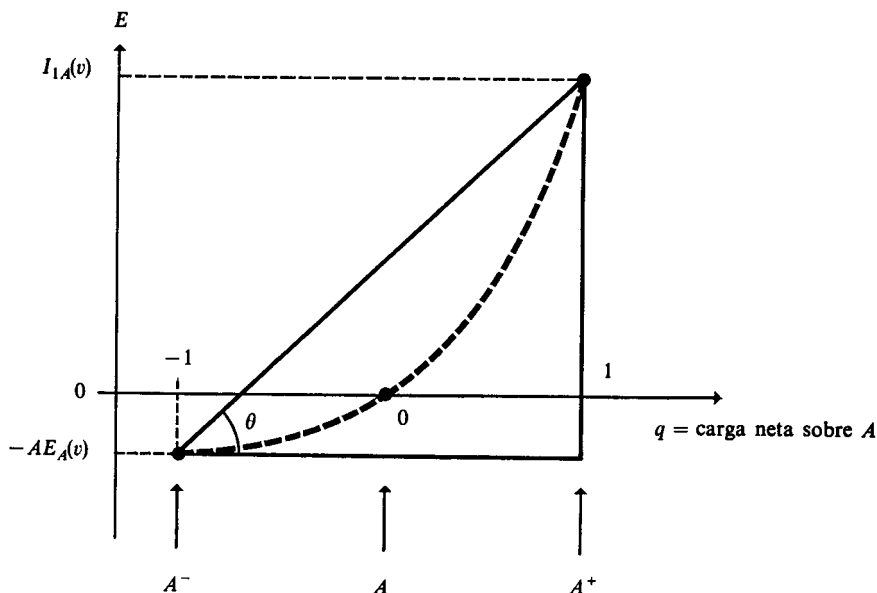
*Solución* Sea  $A$  un átomo neutro y digamos, por conveniencia, que tiene una energía de cero. En ese caso, el ion  $A^+$  tendría una energía de  $I_{1,A}(v)$  y el anión  $A^-$  de  $-AE_A(v)$ . Con ello podemos construir el diagrama de la figura 9.46, de energía contra carga neta.

La curva discontinua trazada entre los tres puntos de la gráfica puede indicarnos cuál es la variación de la energía,  $E$ , con la carga neta,  $q$ , como si ésta fuera un parámetro continuo. Cada punto en la curva nos da el valor de la energía cuando al átomo neutro se adiciona o quita una fracción de electrón. En este sentido, podemos hablar de la función  $E(q)$ , que toma valores conocidos para  $q$  entera:

$$E(-1) = -AE_A(v) \quad ; \quad E(0) = 0 \quad ; \quad E(1) = I_{1,A}(v) \quad (9-35)$$



R. S. MULLIKEN. Premio Nobel de química, en 1966, por su trabajo sobre el enlace químico y la estructura electrónica de las moléculas por el método de orbitales moleculares. (Tomada de «*Chemical Bonding*», *Annual Review Physical Chemistry*, 1978, 29, 1-30.)



**Figura 9.46** Energía relativa de  $A^-$ ,  $A$  y  $A^+$  en sus estados de valencia. Se ha trazado una curva discontinua entre ellas.

En el triángulo que hemos trazado uniendo los puntos extremos podemos identificar que la tangente del ángulo  $\theta$  es precisamente la electronegatividad de Mulliken:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\text{cateto opuesto}}{\text{cateto adyacente}} = \frac{I_{1A}(v) + AE_A(v)}{2} = \chi_{\text{Mulliken}}$$

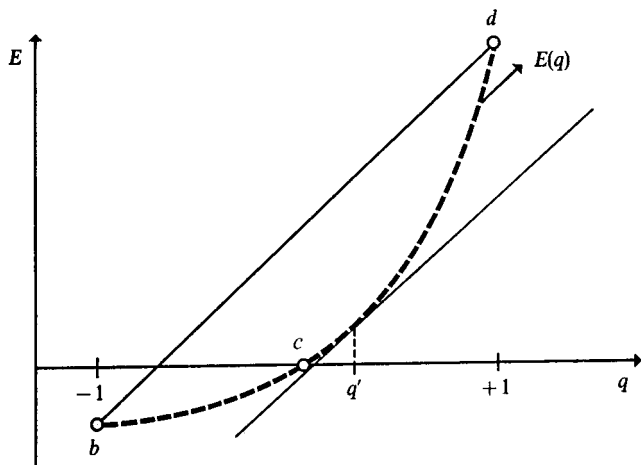
Así, la electronegatividad de Mulliken puede interpretarse geoméricamente como el valor de la tangente de la recta secante a la función  $E(q)$ . Sin embargo, usando el teorema del valor medio del cálculo podemos alcanzar otra mejor interpretación. Según éste, existe sobre la curva  $E(q)$  un punto, cuyo valor de  $q$  denominaremos  $q'$ , tal que la tangente allí es paralela a la de la recta secante (véase Fig. 9.47).

Como la derivada de  $E(q)$  en  $q'$  es, precisamente, la pendiente de la recta tangente, la cual es paralela a la secante  $b-d$ , la electronegatividad de Mulliken puede interpretarse como sigue:

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \left. \frac{dE}{dq} \right|_{q'} \quad (9-36)$$

$\chi_{\text{Mulliken}}$  indica la variación de la energía contra la carga en un punto cercano al átomo neutro,  $q'$ .

Del resultado del ejemplo anterior, un átomo con alta electronegatividad será aquel cuya energía varíe rápidamente al adquirir o perder pequeñas cantidades de carga electrónica,  $dq$ . En un átomo poco electronegativo tendremos el caso contrario: su energía poco se altera ante la transferencia de carga.



**Figura 9.47** La derivada de  $E(q)$  en  $q'$  es igual a la pendiente de la recta secante.

**Ejemplo 9.37** Suponga que la curva  $E(q)$  puede describirse apropiadamente por una parábola que pasa por el origen:

$$E(q) = aq + bq^2 \tag{9-37}$$

Haciendo uso de los valores conocidos para  $E(q)$  de (9-35), calcule los coeficientes  $a$  y  $b$  en (9-37) y discuta su relación con la electronegatividad de Mulliken.

*Solución* El valor  $E(0) = 0$  es automáticamente satisfecho por (9-37); así que habrá que utilizar los otros dos de (9-35):

$$\begin{aligned} E(-1) &= -a + b = -AE_A(v) \\ E(1) &= a + b = I_{1,A}(v) \end{aligned} \tag{9-38}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{2}(I_{1,A} - AE_A) \\ a &= \frac{1}{2}(I_{1,A} + AE_A) \end{aligned} \tag{9-39}$$

Vemos inmediatamente que  $a$  es la electronegatividad de Mulliken. Podemos escribir, entonces,

$$E(q) = \chi_{\text{Mulliken}} q + (I_{1,A} - AE_A)q^2/2 \tag{9-40}$$

Así, en este modelo parabólico, la derivada de  $E(q)$  es

$$\frac{dE}{dq} = \chi_{\text{Mulliken}} + (I_{1,A} - AE_A)q$$

Vemos que para satisfacer (9-36) es necesario evaluar esta derivada en  $q' = 0$ . Es decir, en la aproximación parabólica para  $E(q)$  tenemos:

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \left. \left( \frac{dE}{dq} \right) \right|_0 \tag{9-41}$$

Como el punto  $q'$  de la figura 9.47 no está claramente definido o, en última instancia, depende del átomo para el cual se traza la curva de  $E(q)$ , se aprovecha el resultado (9-41) de la aproximación parabólica para definir a la electronegatividad de una manera general como

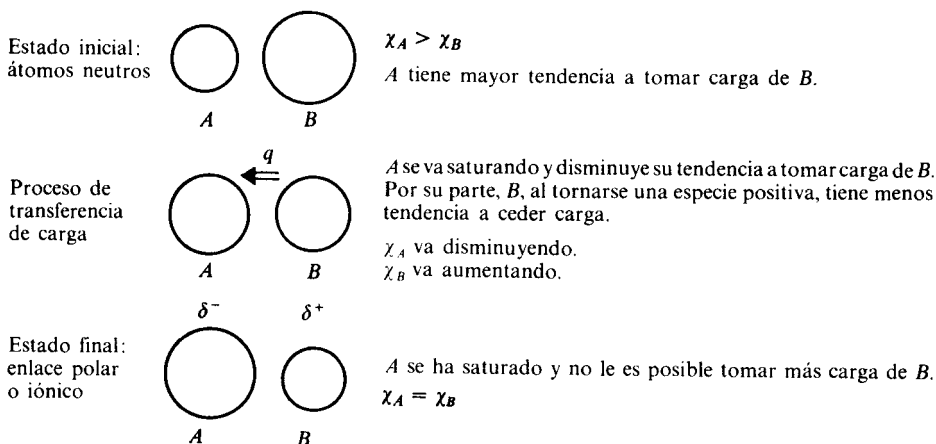
$$\chi = \left( \frac{dE}{dq} \right) \Big|_{q=0} \quad (9-42)$$

El trabajo más reciente basado en esta definición es el de Robert G. Parr. Aunque no describiremos su método aquí, mostramos sus resultados en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767), en vista de que representa la más completa recopilación de valores de  $\chi$  basada en un método teórico. Su trabajo fue extendido, en 1984 por Robles y Bartolotti.

### Concepto de igualación de electronegatividades<sup>7</sup>

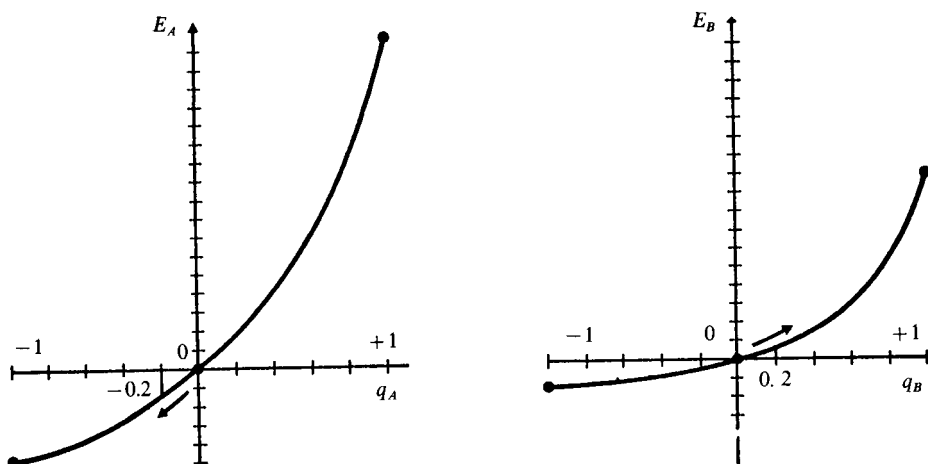
Hasta aquí, la electronegatividad ha sido considerada como un parámetro fijo de cada átomo, dependiente sólo de su estado de valencia. Existe otra concepción más dinámica del término, que discutiremos a continuación.

Si identificamos a la electronegatividad como una especie de potencial que estima la mayor o menor tendencia al flujo de carga electrónica entre dos átomos, puede emplearse para interpretar la formación de enlaces polares. Pensemos en el proceso ideal de colocar dos átomos frente a frente. El más electronegativo irá sustrayendo carga del otro, pero poco a poco irá saturándose. Al átomo que va ganando carga le será cada vez más difícil extraer carga del que la va cediendo. Llegará el momento en que el primer átomo pierda la capacidad de seguir polarizando y transfiriendo la carga del segundo y el proceso cesará. Podemos interpretar este proceso mental como si inicialmente la electronegatividad del primer átomo fuera grande y disminuyera, poco a poco, conforme sucede la transferencia, hasta que se iguala con la del segundo átomo, que es el momento en el que el proceso se detiene (Fig. 9.48).



**Figura 9.48** La especie más electronegativa va tomando carga de la menos electronegativa, hasta que se igualan ambas electronegatividades.

<sup>7</sup> Propuesto por R. T. Sanderson en 1945.



**Figura 9.49** Dependencia de la energía,  $E$ , en función de la transferencia de carga.  $A$ , el átomo más electronegativo, tendería a tomar carga «viajando» hacia la izquierda en su curva.  $B$  lo haría hacia la derecha. En la figura se muestran los cambios de energía correspondientes a una transferencia de  $-0.2$  electrones en  $A$  y  $0.2$  en  $B$ .

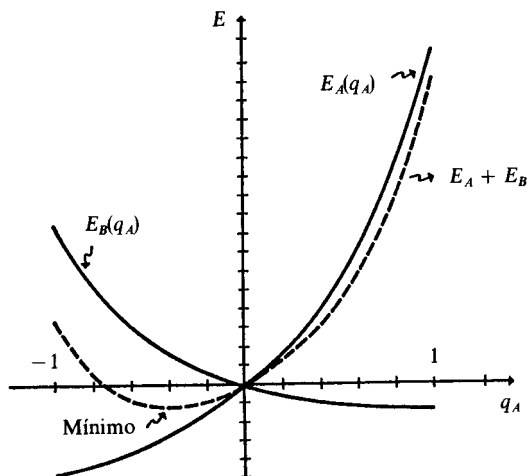
A continuación haremos un análisis energético del proceso de transferencia de carga. Cada uno de los átomos,  $A$  y  $B$ , tendría una curva  $E(q)$  diferente, del tipo de las de la figura 9.49.

La transferencia de carga será energéticamente favorable mientras la energía que pierde  $A$  sea menor a la que es necesario proporcionar a  $B$ .

Como en el proceso de transferencia siempre se cumple que

$$q_B = -q_A$$

podemos mostrar ambas energías en función de una sola de las transferencias, digamos  $q_A$ , lo que presentamos en la figura 9.50 junto con la suma de ambas.



**Figura 9.50** La suma de las energías  $E_A + E_B$  se minimiza para cierto valor de la transferencia  $q_A$ . En este punto, el proceso se detendría, pues es el momento de mayor estabilidad del enlace polar.

El mínimo de la curva de  $E_A + E_B$  se obtendría de la condición suficiente

$$\frac{d(E_A + E_B)}{dq_A} = 0 = \frac{dE_A}{dq_A} + \frac{dE_B}{dq_A} \quad (9-43)$$

Pero ya que, por la regla de la cadena,

$$\frac{dE_B}{dq_A} = \frac{dE_B}{dq_B} \cdot \frac{dq_B}{dq_A}$$

y, de (9-42),

$$\frac{dq_B}{dq_A} = -1$$

podemos escribir la condición de minimización (9-43) como:

$$\frac{dE_A}{dq_A} - \frac{dE_B}{dq_B} = 0$$

Es decir, en el mínimo, donde hemos postulado que se igualarían las electronegatividades de  $A$  y  $B$ , resulta que se cumple la igualdad

$$\frac{dE_A}{dq_A} = \frac{dE_B}{dq_B} \quad (9-44)$$

con lo que podemos identificar a estas derivadas como las electronegatividades mismas. Definimos entonces a  $\chi$  como la función de  $q$ :

$$\chi(q) = \frac{dE}{dq} \quad (9-45)$$

De esta manera, al principio del proceso  $q = 0$ , el átomo más electronegativo sería aquel con mayor pendiente de  $E(q)$  en el origen. Al ir tomando carga, su electronegatividad iría disminuyendo (a la izquierda del origen la pendiente decrece), mientras que la del otro átomo aumentaría (a la derecha del origen la pendiente crece), terminando el proceso en el punto donde las pendientes de ambas curvas fueran iguales.

**Ejemplo 9.38** En la figura 9.50, al mínimo de la curva  $E_A + E_B$  se le conoce como *energía electronegativa*,  $E_\chi$  y representa la mayor estabilidad que adquiere el sistema como resultado de la transferencia de carga entre  $A$  y  $B$ . Emplee la aproximación parabólica de la ecuación (9-37) para obtener una ecuación para  $E_\chi$ .

*Solución* Para las especies  $A$  y  $B$  tendríamos:

$$E_A = a_A q_A + b_A q_A^2 \quad (9-46)$$

$$E_B = a_B q_B + b_B q_B^2 \quad (9-47)$$

Sus electronegatividades serían, de acuerdo con (9-45),

$$\chi_A = a_A + 2b_A q_A \quad (9-48)$$

$$\chi_B = a_B + 2b_B q_B \quad (9-49)$$

Para cierta transferencia de carga,  $q_{A_{\min}}$ , ambas electronegatividades se igualan, pudiéndose obtener el valor de  $q_{A_{\min}}$  como:

$$q_{A_{\min}} = \frac{a_B - a_A}{2(b_B + b_A)} \quad (9-50)$$

Para alcanzar (9-50) se han igualado (9-48) y (9-49), una vez sustituido  $q_B = -q_A$ , y se ha despejado  $q_A$ .

Finalmente, sustituyendo este valor de  $q_A$  que minimiza  $E_A + E_B$  en la ecuación (9-46) y el correspondiente de  $q_B$  en (9-47), obtenemos la energía electronegativa:

$$E_x = (E_A + E_B)_{\min} = -\frac{(a_B - a_A)^2}{4(b_A + b_B)} \quad (9-51)$$

**Ejemplo 9.39** Para el flúor y el cloro se han obtenido los siguientes valores de  $a$  y  $b$ :

	$a$	$b$
F	1.221	0.839
Cl	0.948	0.545

- a) Haga una gráfica de  $E_F$  y  $E_{Cl}$  en función de la transferencia, para la molécula ClF.
- b) Obtenga el valor de  $q_F$  donde se minimice la suma de energías.
- c) Calcule la energía electronegativa del ClF.

*Solución*

- a) Sustituyendo los valores de  $a$  y  $b$  en las ecuaciones (9-46) y (9-47) podemos obtener la gráfica de la figura 9.51. Es claro que para ambos átomos la electronegatividad es alta, aunque la pendiente para el flúor, en el origen, es un poco mayor que para el cloro (electronegatividad estática). Así, puede transferirse carga del cloro al flúor, pues este último se estabiliza más de lo que el cloro se desestabiliza frente a la transferencia.
- b) Mediante la ecuación (9-50), obtenemos:

$$q_{F_{\min}} = \frac{(0.948 - 1.221)}{2(0.839 + 0.545)} = -0.0986$$

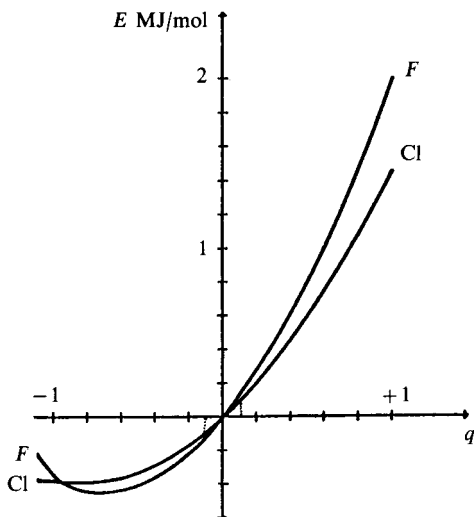
así que la molécula se estabiliza después de una transferencia de 0.1 electrones.

- c) El valor de la energía electronegativa (9-51) resulta:

$$E_x = \frac{-(0.948 - 1.221)^2}{4(0.839 + 0.545)} = -0.013 \text{ MJ/mol}$$

**PROBLEMA 9.49** Verifique que las electronegatividades de F y Cl de las ecuaciones (9-48) y (9-49) se igualan para la transferencia calculada en el inciso b) del ejemplo anterior.

*Respuesta*  $\chi_F = \chi_{Cl} = 1.055 \text{ MJ/mol}$  en el mínimo.



**Figura 9.51** Energía en función de transferencia de carga para los átomos de cloro y flúor. Para una transferencia de 0.1 electrones, se muestra cómo la energía que gana el flúor es mayor a la que pierde el cloro.

**PROBLEMA 9.50** Se han propuesto otras aproximaciones, diferentes a la parabólica, para representar a la función  $E(q)$ . Por ejemplo:

$$E(q) = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4 \quad (9-52)$$

De la referencia de Iczkowski y Margrave, los datos de las constantes para flúor y cloro son:

	$a$	$b$	$c$	$d$
F	1.221	0.839	-0.039	-0.008
Cl	0.948	0.545	-0.035	-0.004

Verifique que los resultados del ejemplo 9.39 y del problema 9.49 prácticamente no se alteran al emplear este polinomio de cuarto grado.

Por considerarlo de utilidad, hemos incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767) los valores de  $a$  y  $2b$  para los átomos en ciertos estados de valencia seleccionados. De las ecuaciones (9-48) y (9-49) vemos que éstos corresponden a los coeficientes para calcular la electronegatividad, dentro de la aproximación parabólica. Además, los valores de  $a$  son los de la electronegatividad estática de Mulliken, según la ecuación (9-39). De esta misma ecuación, conocidos  $a$  y  $b$ , pueden obtenerse los valores de afinidad electrónica y potencial de ionización para el estado de valencia de los átomos.

**PROBLEMA 9.51** Considere la molécula de metano,  $\text{CH}_4$ .

- Con los datos de  $a$  y  $2b$  de la tabla 9.22 obtenga los de afinidad electrónica y potencial de ionización del estado de valencia de estos átomos.
- Calcule la transferencia de carga hacia el carbono que minimiza la energía de la molécula  $E_C + 4E_H$ .

**Respuesta**  $q_C = -0.12$



### 9.3.2 Métodos basados en el tamaño atómico

Existen varios métodos que utilizan el tamaño de los átomos para caracterizar a la electronegatividad. La mayoría parten de los valores del radio covalente. En esta sección sólo consideraremos dos de las aportaciones más importantes: la de D. L. Allred y E. G. Rochow y aquella de R. T. Sanderson.

#### Método de Allred-Rochow

En este modelo se cuantifica a «la capacidad de un átomo de atraer electrones en una molécula» por medio de una fuerza. Se supone que los electrones de valencia se encuentran a una distancia del núcleo igual al radio covalente del átomo, y se cuantifica la fuerza de atracción sobre ellos mediante un modelo de carga nuclear efectiva. Al emplear la ecuación clásica para la fuerza en electrostática, Allred y Rochow proponen su electronegatividad como:

$$\chi = \frac{\kappa e^2 Z^*}{r^2} \quad (9-53)$$

donde  $r$  es el radio covalente y  $Z^*$  se calcula con las reglas de Slater, sin descontar el apantallamiento del electrón de valencia bajo consideración (como en el caso del radio iónico de Pauling).

Con la ecuación (9-53) se obtienen fuerzas del orden de una fracción de microneutónios, por lo que Allred y Rochow reescalaron sus valores para que fueran comparables directamente a los de Pauling, proponiendo la siguiente ecuación:

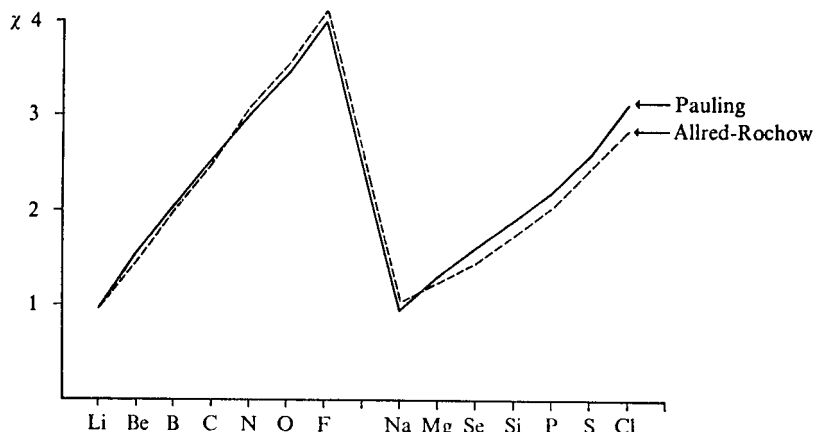
$$\chi_{AR} = 3590 \frac{Z^*}{r^2 \text{ (pm)}} + 0.744 \quad (9-54)$$

Los valores originales de  $\chi_{AR}$  calculados en  $mN$  mediante (9-53) se han incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767). Muestran gran concordancia con los de Pauling, como se presenta en la figura 9.52, una vez que se usa la forma reescalada (9-54). En la tabla periódica de las páginas 810 y 811 también hemos incluido los valores de  $\chi_{AR}$  reescalada.

La aproximación electrostática de Allred y Rochow al concepto de electronegatividad ha recibido atención reciente por varios grupos de investigación, que pretenden modificarla y mejorarla. Algunos, por ejemplo, utilizan a la energía potencial:

$$V = \frac{-\kappa Z^* e^2}{r}$$

en lugar de la fuerza. Otros simplemente sugieren emplear otra carga nuclear efectiva (Clementi y Raimondi) u otro radio atómico (el de Waber y Cromer, por ejemplo).



**Figura 9.52** Comparación entre la electronegatividad de Pauling y la de Allred-Rochow para los átomos del Li al Cl. Los datos para Ne y Ar no se presentan debido a la ausencia de radios covalentes para estos átomos.

Una contribución reciente sobre esta misma línea es la de R. J. Boyd, quien propone una escala de electronegatividad basada en la ecuación

$$\chi = \frac{KZ_a}{r_a^2} \left[ 1 - \int_0^{r_a} f_{nl}(r) dr \right]$$

Entre paréntesis se tiene la fracción de carga del electrón de valencia que se encuentra fuera del radio atómico,  $r_a$ . La constante  $K$  sirve para escalar la electronegatividad de Boyd a la escala de Pauling.

### Electronegatividad de Sanderson

Hacia 1960, R. T. Sanderson propuso una escala de electronegatividad de origen enteramente diferente al de las anteriores. Sanderson concibe como parámetro fundamental a la densidad electrónica promedio de los átomos.

Es fácil observar que, a lo largo de cualquier periodo, aunque el número total de electrones crece, el radio atómico decrece (con cualquiera de las escalas que se le evalúe).

Así, a la derecha de la tabla periódica, en la familia de los halógenos, tenemos a los átomos con mayor número de electrones en ese periodo y con menor tamaño atómico, también. Son los átomos más compactos, con mayor número de electrones por unidad de volumen.

La densidad electrónica promedio, concebida como la carga electrónica total,  $Z$ , dividida entre el volumen atómico,  $V$ , es, por tanto, un parámetro periódico:

$$\bar{\rho} = Z/V \quad (9-55)$$

Sanderson estimó el volumen atómico mediante una esfera con el radio covalente del átomo:

$$\bar{\rho} = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{cov}}^3} = \frac{Z}{4.19r_{\text{cov}}^3} \quad (9-56)$$

y se preguntó si este parámetro podía reflejar, por sí solo, una escala de electronegatividad.

**Ejemplo 9.40** Investigue cómo dedujo Sanderson que la densidad electrónica promedio debía estar relacionada con la electronegatividad.

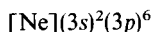
*Solución* Desde las teorías de Kossel (Sec. 4.2.2) se pensaba que los átomos tienden a asociarse con otros en forma tal que adquieren una configuración isoelectrónica a la de un gas noble. Al menos así se explicaba la formación de compuestos iónicos. En el cloruro de sodio, por ejemplo, tendríamos  $\text{Na}^+$  (isoelectrónico al Ne) y  $\text{Cl}^-$  (isoelectrónico al Ar). Sin embargo, Sanderson razonó que aunque estos iones tienen configuración de gas noble, poseen gran reactividad, no atribuible a su carga, una propiedad que un gas noble no posee.

Por ejemplo, en la serie isoelectrónica:



- Los aniones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  pueden actuar como agentes reductores y, de hecho, pueden establecer enlaces coordinados donde actúan como bases de Lewis.
- Los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  pueden reaccionar como oxidantes y también coordinar a otras especies, actuando como ácidos de Lewis.
- El argón es totalmente inerte.

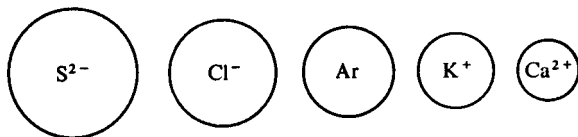
Vemos que, aunque estas especies tienen todas la configuración



muestran una reactividad totalmente diferente. ¿Qué es lo que da tanta estabilidad al gas noble y ninguna a los iones?

Lo cierto es que el tamaño atómico decrece en la serie y, por tanto, crece su densidad electrónica promedio (véase Fig. 9.53).

Los electrones en exceso de los aniones hacen aumentar su tamaño y se convierten en potenciales donadores de carga con baja densidad electrónica promedio. Por su parte, los cationes son especies compactas, donde los electrones remanentes son fuertemente atraídos por un núcleo no tan apantallado. Tienen una fuerte tendencia a atraer carga y una alta densidad electrónica promedio. El argón, en la mitad de la serie, posee una densidad electrónica intermedia, que ni le permite ceder ni tomar carga. Es un elemento inerte.



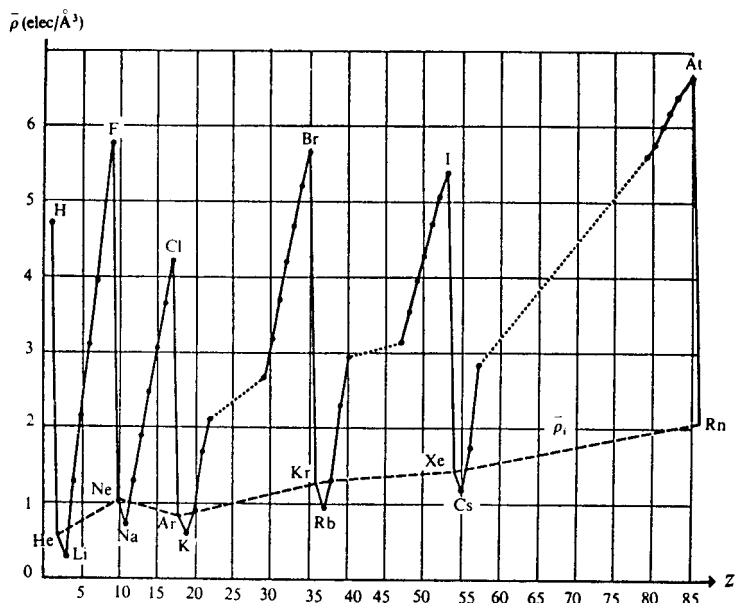
**Figura 9.53** En una serie isoelectrónica, el tamaño se reduce al aumentar el número de protones en el núcleo.

De todo lo anterior, Sanderson razonó que la tendencia a tomar carga en un enlace (electronegatividad) debía estar relacionada directamente con la densidad electrónica promedio de las especies, siendo los gases nobles un «punto muerto» en la escala, como discutiremos más adelante.

**PROBLEMA 9.52** Utilice los datos de radio covalente de la tabla 9.17 para obtener los valores de densidad electrónica promedio (9-56) para los elementos del segundo periodo y de la familia de los halógenos. (Use los radios en Å, para obtener  $\bar{\rho}$  en electrones por Å<sup>3</sup>.)

*Respuesta* Li, 0.3      Be, 0.49      B, 1.64      C, 3.13      N, 3.96  
O, 4.91      F, 6.00      Cl, 4.18      Br, 5.64      I, 5.38

Sanderson obtuvo, para todos los átomos que tenían asignado un radio covalente, la densidad electrónica promedio que se muestra en la figura 9.54.



**Figura 9.54** Valores de densidad electrónica promedio informados por Sanderson en 1960. Entonces los valores de radio covalente para muchos elementos de transición no habían sido determinados. Con una línea discontinua se han unido los valores de los gases nobles, estimados según se indica en el ejemplo 41.

**Ejemplo 9.41** Investigue cómo determinó Sanderson los valores de  $\bar{\rho}$  para los gases nobles.

*Solución* Desde luego, no contaba con valores de radios covalentes para estos átomos. Los de kriptón y xenón se han estimado a partir de la síntesis de sus primeros compuestos. en 1962. Sin embargo, recurriendo a los radios de iones isoelectrónicos (véase Fig. 9.24) pueden interpolarse valores para los radios de los gases nobles. Sanderson realizó estas interpolaciones, pero modificando los radios monovalentes de Pauling para los iones polivalentes, y obtuvo los resultados de la tabla 9.20.

GAS NOBLE	$r$ (Å)	(elec/Å <sup>3</sup> )
He	0.93	0.59
Ne	1.32	1.06
Ar	1.74	0.82
Kr	1.88	1.27
Xe	2.09	1.41
Rn	2.14	2.09

**Tabla 9.20** Valores de los radios covalentes interpolados por Sanderson para los gases nobles y densidades electrónicas promedio calculadas con estos radios y (9-56).

Son estos valores los que se presentan en la figura 9.54 para estos elementos, unidos por una línea discontinua.

De los resultados del problema 9.52, donde bromo e iodo muestran valores de  $\bar{\rho}$  mayores que oxígeno y cloro, se llega inmediatamente a la conclusión de que la densidad electrónica media no constituye por sí sola una escala de electronegatividad. Además, de la figura 9.54, los resultados para los gases nobles son diferentes, siendo que estos elementos representan la ausencia de reactividad (o la menor reactividad, en todo caso).

La idea de Sanderson fue emplear la línea discontinua que une los valores de  $\bar{\rho}$  para los gases nobles como una «línea base» para corregir las densidades electrónicas y construir una verdadera escala de electronegatividad. Es claro que la  $\bar{\rho}$  de los gases nobles tiende a crecer, siendo que estos elementos ni tienden a ceder ni tomar carga en los enlaces (en 1960 no se conocía ningún enlace con gases nobles); así que había que descontar esta tendencia atribuible sólo al crecimiento del número atómico y no al carácter periódico de los valores de  $\bar{\rho}$ .

Así, Sanderson define

$$\chi_S = \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_i} \quad (9-57)$$

donde  $\bar{\rho}_i$  se toma de la línea discontinua de la figura 9.55 y representa algo así como la densidad electrónica del átomo hipotético, con  $Z$  electrones, que tuviera la estabilidad de un gas noble.

Sanderson llamó a su  $\chi_S$  «relación de estabilidad», por su definición como cociente, interpretándola como la mayor o menor densidad electrónica respecto a un elemento inerte isoelectrónico. Este átomo puramente imaginario se introduce, repetimos, para corregir la  $\bar{\rho}$  por aquellas variaciones con el número atómico no relacionadas con la reactividad química.

**PROBLEMA 9.53** Obtenga las electronegatividades de Sanderson para los átomos de sodio y azufre.

*Respuesta*  $\chi_{Na} = 0.72/1.03 = 0.7$      $\chi_S = 3.62/0.88 = 4.11$

Los valores de la electronegatividad de Sanderson se han incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767), junto con los de las otras escalas discutidas.

El mismo Sanderson ha propuesto una ecuación que permite reescalar sus electronegatividades y hacerlas comparables a las de Pauling:

$$\chi_P = (0.21\chi_S + 0.77)^2 \quad (9-58)$$

La escala de Sanderson ha recibido críticas y elogios recientes en la literatura. La hemos incluido por representar un enfoque diferente que acaba conduciendo, mediante (9-58), a resultados similares a los de Pauling y las otras escalas que ya hemos discutido.

En 1965 (véase Bibliografía), después de la síntesis de compuestos con gases nobles, Sanderson complementó su escala y propuso para estos elementos electronegatividades diferentes a 1.0, que son las que les corresponderían con lo discutido hasta aquí. Para mayor información, se aconseja al lector acudir a la fuente original.

### 9.3.3 Escalas de electronegatividad

Después de haber discutido en secciones anteriores cuáles han sido los modelos más frecuentados para generar una escala de electronegatividad, podemos preguntarnos cuál de ellos evalúa de mejor forma «la capacidad de un átomo para atraer electrones en una molécula». Esta es una pregunta nada fácil de contestar.

Para empezar, cada electronegatividad posee unidades propias, como se muestra en la tabla 9.21.

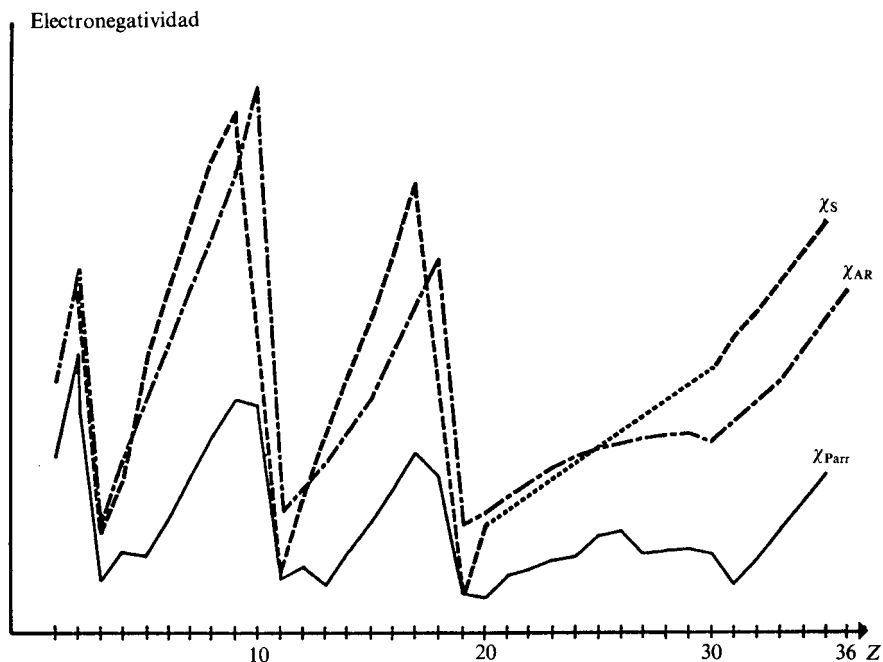
AUTOR	ECUACION DE DEFINICION	UNIDADES
Pauling	$\chi_A - \chi_B = \kappa(\Delta_{AB})^{1/2}$	Energía <sup>1/2</sup>
Mulliken	$\chi_M = \frac{1}{2}(I_1(v) + AE(v))$	Energía/electrón
Allred-Rochow	$\chi_{AR} = \frac{\kappa e^2 Z^*}{r}$	Fuerza
Sanderson	$\chi_S = \bar{\rho}/\bar{\rho}_i$	Adimensional

**Tabla 9.21** Unidades de varias escalas de electronegatividad.

Desde luego, no resulta simple comparar magnitudes medidas en diferentes unidades. Las ecuaciones que hemos presentado, como las (9-34), (9-54) y (9-58), no son más que ajustes numéricos para correlacionar las diferentes escalas con la de Pauling, que fue la primera en aparecer, por lo que son aproximadas. No pueden emplearse para comparar datos de electronegatividad para un elemento dado.

Nos encontramos, por tanto, ante un concepto que ha generado multitud de interpretaciones diferentes, difícilmente comparables, aparentemente. Sin embargo, veamos cuál es el comportamiento de cada conjunto de valores de electronegatividad. En la tabla 9.22 los presentamos en las unidades originales propuestas.

En general, las tendencias en las diferentes escalas coinciden, como puede verse en la figura 9.55.



**Figura 9.55** Electronegatividades de Sanderson, Allred-Rochow y Parr para los átomos del H al Kr. No se muestra la escala de cada electronegatividad, pues no son comparables. Sólo se pretende hacer ver que presentan tendencias similares.

Así, aunque aparentemente incomparables, *las diversas escalas parecen reflejar un comportamiento relativo similar*. Por tanto, la única recomendación al lector para aplicar el concepto de electronegatividad a alguna interpretación específica sería usar *una* de las escalas. Además, dependiendo del problema, alguna de ellas puede ser más aplicable que las otras. Por ejemplo, si se desea estimar energías de enlace, se usará la de Pauling; si se quieren comparar reactividades de diferentes estados de valencia de algún átomo, será conveniente emplear la de Mulliken (extendida por Hinze y Jaffe), etc.

Terminamos esta sección indicando al lector que el tema de la electronegatividad sigue siendo discutido actualmente en la literatura química; así que no todo se ha dicho, permaneciendo aún múltiples aspectos de controversia ac-

Z	ELEMENTO	PAULING	SAN- DERSON	PARR (MJ/mol)	ALLRED- ROCHOW ( $nN$ )	MULLIKEN-JAFFE (MJ/mol)		
						ESTADO DE VA- LENCIA	a	2b
1	H	2.2	3.55	0.769	58.5	<i>s</i>	0.692	1.240
2	He	0.98	0.74	1.217	98.5	<i>s</i>	0.936	2.875
3	Li	0.98	0.74	0.249	9.07	<i>s</i>	0.299	0.441
4	Be	1.57	1.99	0.367	29.1	<i>di</i>	0.461	0.732
5	B	2.04	2.93	0.328	51.3	<i>tr</i>	0.611	0.956
6	C	2.55	3.79	0.495	70.4	<i>te</i>	0.770	1.280
7	N	3.04	4.49	0.673	93.3	<i>te</i>	1.113	1.426
8	O	3.44	5.21	0.861	110.6	<i>te</i>	1.471	1.764
9	F	3.98	5.75	1.061	134.6	<i>p</i>	1.175	1.675
10	Ne			0.995				
11	Na	0.93	0.70	0.224	10.7	<i>s</i>	0.270	0.451
12	Mg	1.31	1.56	0.293	19.4	<i>di</i>	0.395	0.581
13	Al	1.61	2.22	0.217	29.1	<i>tr</i>	0.528	0.648
14	Si	1.90	2.84	0.347	39.9	<i>te</i>	0.704	0.872
15	P	2.19	3.43	0.483	52.8	<i>te</i>	0.858	1.093
16	S	2.58	4.12	0.629	70.0	<i>te</i>	0.978	1.035
17	Cl	3.16	4.93	0.783	84.2	<i>p</i>	0.905	1.090
18	Ar			0.686				
19	K	0.82	0.42	0.185	6.62	<i>s</i>	0.280	0.278
20	Ca	1.00	1.22	0.179	11.8	<i>di</i>	0.318	0.457
21	Sc	1.36	1.88	0.243	18.3			
22	Ti	1.54	2.27	0.294	23.0			
23	V	1.63		0.321	28.4			
24	Cr	1.66		0.333	36.7			
25	Mn	1.55		0.418	34.3			
26	Fe	1.90		0.454	37.4			
27	Co	1.88		0.363	38.3			
28	Ni	1.91		0.372	40.3			
29	Cu	1.95	2.43	0.381	40.3	<i>s</i>	0.416	0.658
30	Zn	1.65	2.98	0.353	36.7	<i>di</i>	0.454	0.620
31	Ga	1.81	3.28	0.204	43.2	<i>tr</i>	0.581	0.722
32	Ge	2.01	3.59	0.325	51.1	<i>te</i>	0.779	0.658
33	As	2.18	3.90	0.447	58.5	<i>te</i>	0.801	0.867
34	Se	2.55	4.21	0.570	69.7	<i>te</i>	0.942	1.066
35	Br	2.96	4.53	0.699	80.1	<i>p</i>	0.810	0.907
36	Kr	2.90		0.596				
37	Rb	0.83	0.36	0.173	5.90	<i>s</i>	0.202	0.403
38	Sr	0.95	1.06	0.169	9.94	<i>di</i>	0.303	0.426
39	Y	1.22	1.75	0.217	14.7			
40	Zr	1.33	2.26	0.290	19.2			
41	Nb	1.6		0.315	19.4			
42	Mo	2.24		0.322	22.3			
43	Tc	1.9		0.442	24.8			
44	Ru	2.2		0.333	27.1			
45	Rh	2.28		0.337	28.4			
46	Pd	2.20		0.334	24.3			
47	Ag	1.93	2.30	0.343	27.1			
48	Cd	1.69	2.59	0.323	28.7			
49	In	1.78	2.84	0.202	29.9	<i>tr</i>	0.509	0.655
50	Sn	1.88	3.09	0.309	39.2	<i>te</i>	0.762	0.483
51	Sb	2.05	3.34	0.412	43.2	<i>te</i>	0.818	0.904
52	Te	2.1	3.59	0.516	50.8	<i>te</i>	0.932	1.053



Z	ELEMENTO	PAULING	SANDERSON	PARR (MJ/mol)	ALLRED-ROCHOW (nN)	MULLIKEN-JAFFE (MJ/mol)		
						ESTADO DE VALENCIA	a	2b
53	I	2.66	3.84	0.622	58.7	<i>p</i>	0.782	0.883
54	Xe	2.6		0.517	66.4			
55	Cs	0.79	0.28		4.61			
56	Ba	0.89	0.78		9.07			
57	La	1.10	1.90		13.5			
58	Ce	1.12		0.174	13.5			
59	Pr	1.13		0.178	13.1			
60	Nd	1.14		0.183	13.1			
61	Pm			0.186	13.1			
62	Sm	1.17		0.189	13.1			
63	Eu			0.188	10.7			
64	Gd	1.20		0.195	14.7			
65	Tb			0.193	14.3			
66	Dy	1.22		0.194	14.3			
67	Ho	1.23		0.196	14.3			
68	Er	1.24		0.197	14.7			
69	Tm	1.25		0.199	14.7			
70	Yb			0.179	12.7			
71	Lu	1.27		0.373	15.8			
72	Hf	1.3			19.4			
73	Ta	1.5			23.5			
74	W	2.36			26.4			
75	Re	1.9			28.7			
76	Os	2.2			31.1			
77	Ir	2.20			32.4			
78	Pt	2.28			27.9			
79	Au	2.54	2.88		27.1			
80	Hg	2.0	2.93		27.9			
81	Tl	1.83	3.02		27.9			
82	Pb	2.1	3.08		32.4			
83	Bi	2.0	3.16		37.1			
84	Po	2.0			40.7			
85	At	2.2			46.4			
86	Rn							
87	Fr	0.7			4.61			
88	Ra	0.9			9.07			
89	Ac	1.1			10.2			
90	Th	1.3			14.7			
91	Pa	1.5			15.8			
92	U	1.7			19.2			
93	Np	1.3			19.2			
94	Pu	1.3			19.2			
95	Am	1.3			18.3			
96	Cm	1.3			18.3			
97	Bk	1.3			18.3			
98	Cf	1.3			18.3			
99	Es	1.3			18.3			
100	Fm	1.3			18.3			
101	Md	1.3			18.3			
102	No	1.3			18.3			

**Tabla 9.22** Diferentes escalas de electronegatividad.

tual; entre ellos, para dar un ejemplo, los valores de electronegatividad que han podido obtenerse para los gases nobles y su posible interpretación.

## 9.4 PERIODICIDAD

Hasta este momento hemos discutido cuatro propiedades útiles para interpretar, en primera aproximación, el comportamiento químico. A manera de resumen, hemos identificado las siguientes tendencias generales de ellas dentro de la tabla periódica:

- 1) La primera energía de ionización aumenta conforme crece  $Z$  en un periodo y disminuye a lo largo de una familia.
- 2) La afinidad electrónica presenta un comportamiento difícil de clasificar como estrictamente periódico. Sin embargo, salvo sus pequeños valores (o incluso negativos) para los elementos con configuración de capa llena, también crece al aumentar  $Z$  en periodos y decrece en familias.
- 3) El tamaño atómico, como quiera que se le interprete, tiene el comportamiento inverso: decrece al crecer  $Z$  en un periodo y crece en una familia.
- 4) La electronegatividad tiene la misma tendencia general de las dos primeras propiedades electrónicas.

Hemos venido discutiendo, *grosso modo*, algunas irregularidades del comportamiento de estas propiedades. Iniciamos esta sección con la presentación

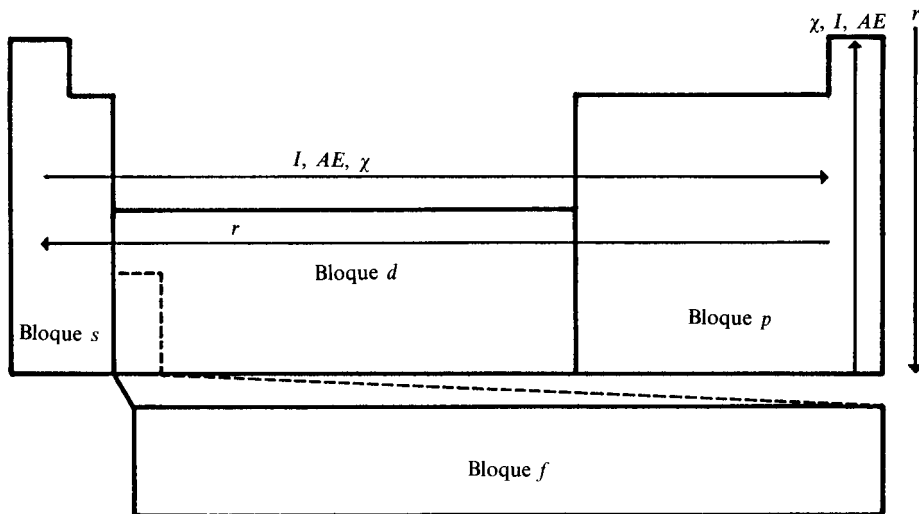


Figura 9.56 Tendencias generales de  $I$ ,  $AE$ ,  $r$  y  $\chi$  en la tabla periódica.

de varias anomalías conocidas respecto al comportamiento del tamaño atómico, las llamadas *contracciones*. En la segunda sección reunimos varios tópicos relacionados con periodicidad para otras propiedades. Finalmente, hacemos un análisis de la naturaleza de los elementos no existentes en la naturaleza, ya sea que se hayan sintetizado artificialmente o no.

### 9.4.1 Contracciones. Periodicidad secundaria

El análisis detallado del comportamiento de los radios atómicos es sumamente importante para predecir, en primera instancia, el comportamiento químico (véase, por ejemplo, la referencia de Moeller). Cuando se le grafica utilizando la misma agrupación que muestra la tabla periódica, se encuentran un buen número de anomalías interesantes. Para ejemplificarlo, presentamos la figura 9.57, donde se grafica el radio de Waber y Cromer (máximo de la función de distribución radial del electrón de valencia) por periodos. Allí podemos apreciar que:

- a) A lo largo de un periodo disminuye el radio, salvo al penetrar al bloque *p*.
- b) En determinadas familias, el incremento de *Z* no necesariamente da lugar al aumento del radio.

El segundo punto es muy claro para los elementos transicionales «*d*» del sexto periodo, los que presentan menor tamaño que los de *n* = 5, e incluso

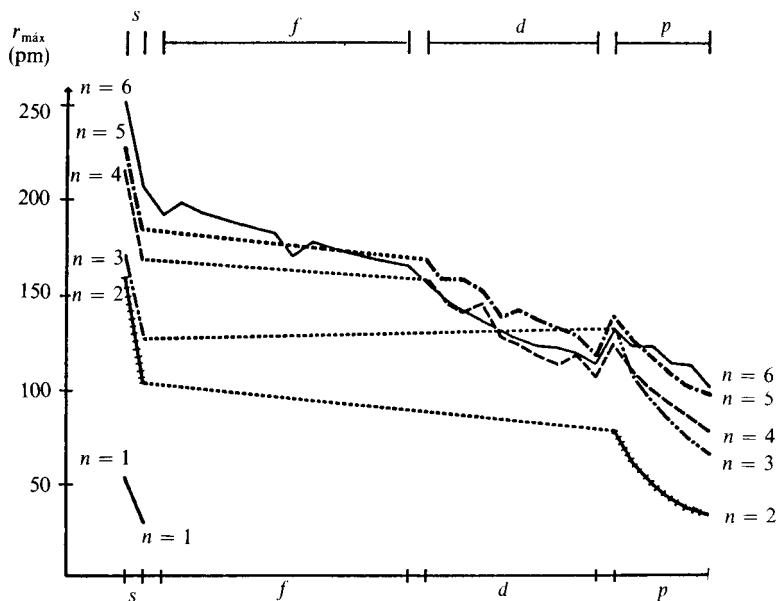


Figura 9.57 Tamaño atómico de los primeros 86 elementos, ordenados en bloque.

que algunos con  $n = 4$ . Dado que para esos elementos acaba de ser llenada la capa  $4f$ , y a ello se atribuye, como veremos, la reducción relativa de su tamaño, a este fenómeno se le conoce con el nombre de *contracción lantánida*. Un fenómeno similar se presenta para los radios de los elementos del bloque  $p$ . Por ejemplo, el Al ( $n = 3$ ) resulta mayor que el Ga ( $n = 4$ ). Este último ya presenta una capa  $3d$  llena, que es responsable del fenómeno, al que se denomina *contracción escándida* (por ser el Sc el primer elemento que ocupa el orbital  $3d$ ).

Considerando la presencia innegable de estas dos contracciones, una para los elementos que acaban de llenar la capa  $4f$  y otra para los de capa  $3d$  llena, se ha sugerido la presencia de una tercera contracción para los elementos que hayan acabado de llenar la capa  $2p$ , conocida como *contracción boránida*, por similitud con las anteriores. Esta no se puede observar de la figura 9.57, salvo por la cercanía de los radios para  $n = 2$  y  $n = 3$  a la izquierda, en el bloque  $s$ , en virtud de que es la menos notable de las tres.

Conviene, entonces, analizar cuál es la naturaleza del fenómeno que hace disminuir el tamaño de los átomos post- $4f$ , post- $3d$  y post- $2p$ .

Para mostrar cuantitativamente las contracciones, la tabla 9.23 presenta el decrecimiento del radio a lo largo de cada periodo.  $\Delta$  es la resta del radio del elemento mayor (metal alcalino) menos el menor (gas noble). Resulta claro que las mayores diferencias se dan para los periodos  $n = 2, 4$  y  $6$ , precisamente donde se llenan los orbitales  $2p, 3d$  y  $4f$ . No se nota la misma reducción para quinto y tercer periodos, donde se llenan las capas  $4d$  y  $3p$ , respectivamente.

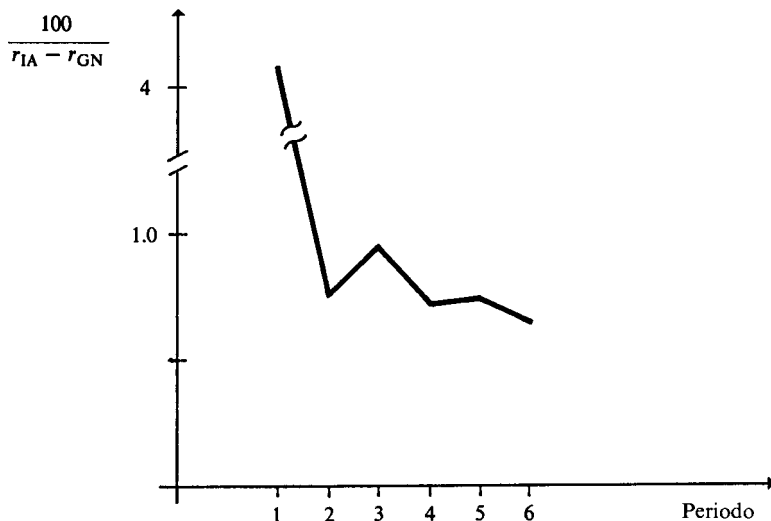
$l$	$r_l$	$r_{18}$	$\Delta$	$100/\Delta$	ORBITALES QUE SE LLENAN
$n = 1$	53	29	24	4.16	$1s$
$n = 2$	159	32	127	0.79	$2p$ $2s$
$n = 3$	171	66	105	0.95	$3p$ $3s$
$n = 4$	216	78	138	0.72	$3d$ $4p$ $4s$
$n = 5$	229	96	133	0.75	$4d$ $5p$ $5s$
$n = 6$	252	102	150	0.67	$4f$ $5d$ $6p$ $6s$

**Tabla 9.23** Contracciones atómicas para los periodos  $2(2p)$ ,  $4(3d)$  y  $6(4f)$ .

En la figura 9.58 se han graficado los valores de la última columna de la tabla. Es claro que la contracción lantánida es más drástica que la escándida, y ésta, a su vez, que la boránida.

**Ejemplo 9.42** ¿Cuál es la razón de la contracción lantánida?

**Solución** En la figura 9.57 puede observarse para el bloque  $f$ , del lantano al yterbio, una reducción de  $r_{\text{máx}}$ . Hay que recordar que, en este caso,  $r_{\text{máx}}$  está tomado del máximo en la distribución radial del orbital  $6s$ , que es el más externo de los lantánidos. Si el orbital  $6s$  se «acerca» al núcleo a lo largo de la serie, es porque la atracción nuclear efectiva es mayor. De acuerdo con las reglas de Slater, ello no debía suceder,



**Figura 9.58** Contracción en el tamaño de los átomos como consecuencia del llenado de los orbitales  $2p$ ,  $3d$  y  $4f$ , llamada también *periodicidad secundaria*.

pues los electrones  $4f$  que se van introduciendo tienen una constante pantalla de 1.0. Así, aunque se aumente un protón en el núcleo, éste debía estar totalmente apantallado por el nuevo electrón  $4f$ , sin ser afectada la posición del orbital externo,  $6s$ , de uno a otro átomo. Pero como ello sucede, debe concluirse que el efecto apantallante de los electrones  $4f$  no es total. Del segundo artículo de Clementi y Raimondi hemos tomado las cargas nucleares efectivas de la tabla 9.24, donde es claro que  $Z_{6s}^*$  aumenta en la serie de los lantánidos y se puede concluir sobre el débil apantallamiento  $4f$ .

Esta contracción permanece en los elementos subsiguientes, los de la tercera serie de metales de transición. Podemos decir que la acumulación de estas 14 contracciones sucesivas es la contracción lantánida.

Debe agregarse que de los resultados de cálculos no relativistas y relativistas en estos átomos se estima que de un 5 a un 15% de la contracción se debe a efectos relativistas que afectan a los electrones internos de los átomos, debido a las altas

ELEMENTO	$Z_{6s}^*$
Sm	8.01
Eu	8.12
Gd	8.21
Tb	8.30
Dy	8.34
Ho	8.44
Er	8.48
Tm	8.58
Yb	8.59
Lu	8.80

**Tabla 9.24** Carga nuclear efectiva del electrón  $6s$  de las tierras raras, según Clementi y Raimondi. Los datos del cerio al prometio se han omitido, pues los autores indican que tuvieron problemas de convergencia.

energías cinéticas que poseen, las que corresponden a velocidades ya cercanas a la de la luz.

**PROBLEMA 9.54** Cuando un objeto se acerca a la velocidad de la luz, su masa se incrementa. Este es un conocido fenómeno relativista. Se estima, por ejemplo, que el electrón 1s del mercurio tiene una masa 1.2 veces la de un electrón en reposo. Utilice el modelo de Bohr para predecir qué sucede con la órbita de un electrón como el 1s del mercurio.

*Respuesta* El radio de su órbita decrece un 20%.

**PROBLEMA 9.55** Grafique los valores del radio iónico de la tabla 9.17 para los lantánidos con número de oxidación +3. ¿Qué puede comentar sobre su comportamiento químico?

*Respuesta* Como la variación de su tamaño es pequeña, es previsible que presenten prácticamente las mismas propiedades químicas.

**PROBLEMA 9.56** Un electrón 3d no apantalla totalmente un protón a los electrones 4s o 4p. Asimismo, un electrón 2p tampoco apantalla totalmente un protón a los electrones 3s. ¿Será ése el origen de las contracciones escándida y boránida?

**PROBLEMA 9.57** ¿Qué tienen en común los orbitales 2p, 3d y 4f, responsables de las contracciones?

*Respuesta* No tienen nodos radiales.

Otra muestra de que la contracción lantánida es mayor que la escándida se presenta en la tabla 9.25.

Esta presenta la reducción del tamaño iónico a lo largo de la serie de los lantánidos y de los metales de transición «d». En promedio, la contracción escándida es 2/3 de la lantánida. Un análisis similar para la contracción boránida es imposible de realizar, ya que no existen los iones necesarios, aunque es claro que sus efectos deben hacerse presentes en Na y Mg.

ESTADO DE OXIDACION	CONTRACCION ESCANDIDA			CONTRACCION LANTANIDA		
	RADIO IONICO (pm)	$\Delta_1$		RADIO IONICO (pm)	$\Delta_2$	$\Delta_1/\Delta_2$
$M^{+2}$	Ca: $d^0$	114		Ba: $f^0$	149	
	Zn: $d^{10}$	88	26	Yb: $f^{14}$	116	33 0.79
$M^{+3}$	Sc: $d^0$	89		La: $f^0$	117	
	Ga: $d^{10}$	76	13	Lu: $f^{14}$	100	17 0.76
$M^{+4}$	Ti: $d^0$	75		Cl: $f^0$	101	
	Ge: $d^{10}$	67	8	Hf: $f^{14}$	85	16 0.50
					$\Delta_1/\Delta_2$	0.68

**Tabla 9.25** Comparación entre la contracción escándida y lantánida.

**Ejemplo 9.43** Comente alguno de los efectos de la contracción lantánida.

*Solución* Sin entrar en detalles que rebasarían los objetivos de este texto, los siguientes hechos han sido justificados, en parte, por la contracción lantánida:

- a) Mayor energía de ionización para algunos elementos del sexto periodo, respecto a los del quinto (véanse también los Ejemplos 9.7 y 9.8).
- b) Mayor afinidad electrónica de los mismos elementos que en a).
- c) Mayor energía de ionización y menor tamaño para Fr y Ra, comparados con los de Cs y Ba.
- d) Disminución de la estabilidad de los compuestos con altos estados de oxidación para los elementos del sexto periodo. Sobre ello se comenta a continuación.

Desde tiempo atrás se sabe que los compuestos que forman los elementos más pesados de las familias 13, 14 y 15 son más estables en estados de oxidación diferentes a los del resto de los elementos en la familia. Es decir, los compuestos con  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Bi^{3+}$  son preferidos a los de  $Tl^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$  y  $Bi^{5+}$ . La explicación que se ha dado a este hecho se basa en el llamado *efecto de par inerte*, que supone que los electrones 6p de estos elementos entran fácilmente en combinación, mientras que los dos electrones 6s, no, comportándose como un par de electrones no reactivos.

La tendencia a la estabilidad de esos bajos estados de oxidación es clara con los datos de la energía de disociación de la tabla 9.26, donde se muestra que cada vez es necesario aplicar menos energía para liberar un par de halógenos de los compuestos con altos estados de oxidación.



FAMILIA								
13			14			15		
Ga	Cl <sub>3</sub>	343	Ge	Cl <sub>4</sub>	381	Ge	I <sub>4</sub>	167
In	Cl <sub>3</sub>	305	Sn	Cl <sub>4</sub>	276	Sn	I <sub>4</sub>	142
Tl	Cl <sub>3</sub>	209	Pb	Cl <sub>4</sub>	121	Pb	I <sub>4</sub>	17

**Tabla 9.26** Manifestación del efecto de par inerte. Entalpías de disociación (kJ/mol).

La explicación al efecto de par inerte no es simple, aunque parece ser que la misma contracción relativista es la responsable. De la referencia de Dasent (Cap. 5) hemos tomado la tabla 9.27.

ELEM- ENTO	s		p		$\Delta = (s - p)$	
	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA*	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA
Ge	1.463	1.497	0.707	0.703	0.756	0.794
Sn	1.258	1.339	0.652	0.647	0.606	0.692
Pb	1.205	1.487	0.629	0.625	0.576	0.862

\* Promediados  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$ .

**Tabla 9.27** Energías orbitales para Ge, Sn y Pb (MJ/mol).

Se puede observar que el cálculo no relativista indica que los orbitales  $6s$  y  $6p$  en Pb están más cerca, energéticamente, que los  $5s$  y  $5p$  en Sn o los  $4s$  y  $4p$  en Ge, lo que apunta en contra de la existencia de un par inerte  $6s$  en Pb. Sin embargo, al incorporar efectos relativistas en el cálculo, se obtiene una mayor diferencia  $s-p$  para el Pb. Ello indica que los electrones  $6s$  están más profundos (en energía), lo que explica su dificultad de participar en enlaces químicos.

Se ha sugerido también, aunque sobre ello existe controversia, que el efecto de par inerte y la contracción lantánida son causantes de que el Hg sea un líquido, mientras que Cd y Zn son sólidos.

**Ejemplo 9.44** Comente alguno de los efectos de la contracción escándida.

*Solución* En forma semejante, la contracción escándida es una de las posibles explicaciones empleadas para responder a los siguientes hechos:

- a) Mayor electronegatividad de los elementos « $p$ » del cuarto periodo respecto a los del tercero.

Al estar relacionada la electronegatividad de los átomos con su tamaño (o con su densidad electrónica, en el sentido de Sanderson), es claro que la contracción debe hacer que  $\chi$  aumente. Puede observarse, en cuatro de las cinco escalas de electronegatividad de la tabla 9.22, que sus valores para Ga y Ge (cuarto periodo) son mayores que los de Al y Si (tercer periodo).

- b) Poca estabilidad para los altos estados de oxidación de los elementos del bloque  $p$  en el cuarto periodo.

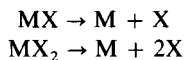
Es bien conocido el hecho de que As, Se y Br difícilmente alcanzan sus mayores estados de oxidación. Así, el  $\text{AsCl}_5$  no ha podido sintetizarse, mientras que sus vecinos de familia  $\text{PCl}_5$  y  $\text{SbCl}_5$  son estables. El ácido perbrómico,  $\text{HBrO}_4$ , apenas ha sido preparado, mientras que  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HIO}_4$  son reactivos comunes de laboratorio. Además, el ion perbromato es un agente oxidante más poderoso que el perclorato y el periodato. En la sexta familia, un ejemplo de inestabilidad es el sólido  $\text{SeO}_3$ , que se descompone fácilmente, lo que no sucede con  $\text{SO}_3$  y  $\text{TeO}_3$ .

- c) Anomalías en el cuarto periodo en los calores de formación de algunos compuestos. Sobre este punto la gráfica de la figura 9.59 habla por sí sola.

**Ejemplo 9.45** Comente alguno de los efectos de la contracción boránida.

*Solución* Para este caso, las evidencias experimentales son menos. Se cree que la contracción boránida es responsable, al menos en parte, de las bajas energías de atomización para compuestos de Na y Mg.

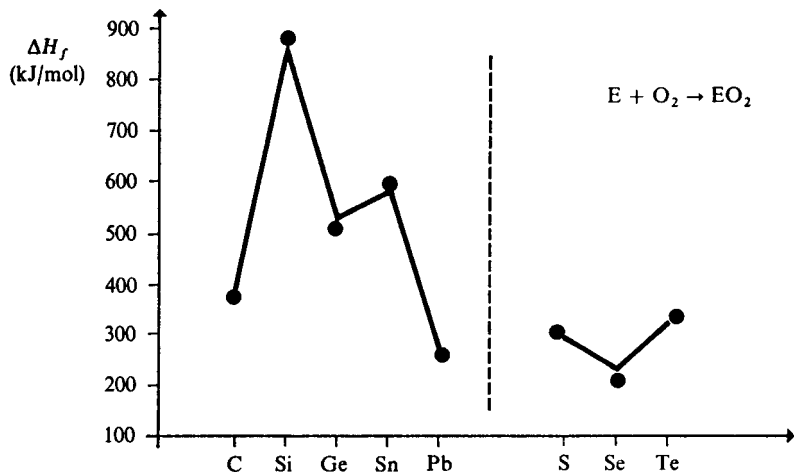
En la figura 9.60 se presentan las energías de atomización:



para los halogenuros de la primera y segunda familias. Los menores valores corresponden a Na y Mg. Puede observarse también que Rb y Sr, los elementos post-3d, muestran otro mínimo.

Sodio y magnesio presentan varias anomalías en otras propiedades, aunque no todas ellas en forma conjunta, como son: potenciales de óxido-reducción, dureza, puntos de ebullición, calores de formación de hidruros, etc. No obstante, como también Li y Be presentan, a su vez, diferencias de comportamiento respecto al resto de sus familias (véase Sec. 9.4.2), es difícil establecer el grado de importancia de la contracción boránida en estos fenómenos.





**Figura 9.59** Entalpías de formación de los óxidos de los elementos de las familias 14 y 15, en kJ/mol.

### 9.4.2 Algo más sobre periodicidad

Trataremos aquí varios problemas de la más distinta índole, pero pertenecientes todos al «mundo» de la tabla periódica.

#### Relaciones diagonales

Desde la sección 4.5.5 recalcamos la importancia del «poder polarizante» de los cationes para interpretar las propiedades físicas y químicas de los compuestos. De la ecuación (4-33), el potencial iónico,  $\phi$ , se definió como

$$\phi = q/r_{C^+}$$

donde  $q$  es la carga del catión y  $r_{C^+}$  su radio iónico. Cuanto mayor es el potencial iónico, el catión resulta más polarizante.

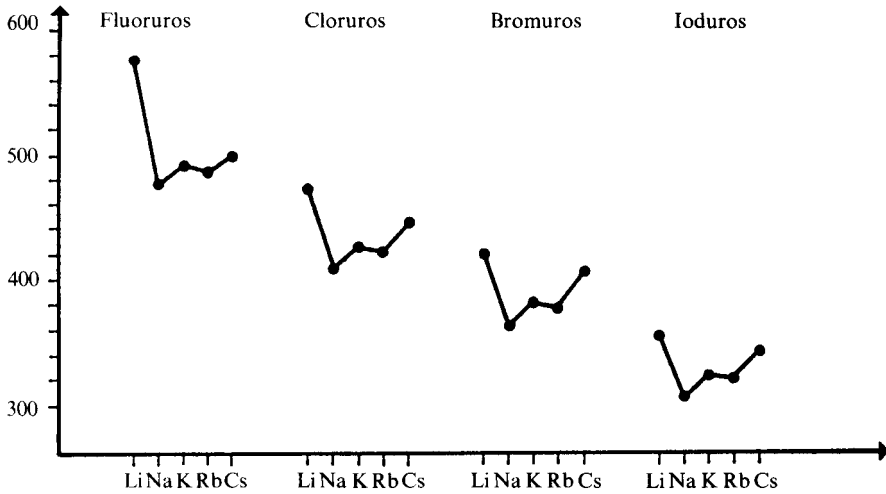
Empleando a  $\phi$  como parámetro, puede entenderse la similitud de comportamiento que presentan algunos elementos que no pertenecen a la misma familia, sino que están relacionados por una diagonal en la tabla periódica.

En la tabla 9.27 presentamos los valores de potencial iónico para tres pares de elementos *conectados por una relación diagonal* (véase, además, la Tabla 9.28 sobre las propiedades semejantes que presentan).

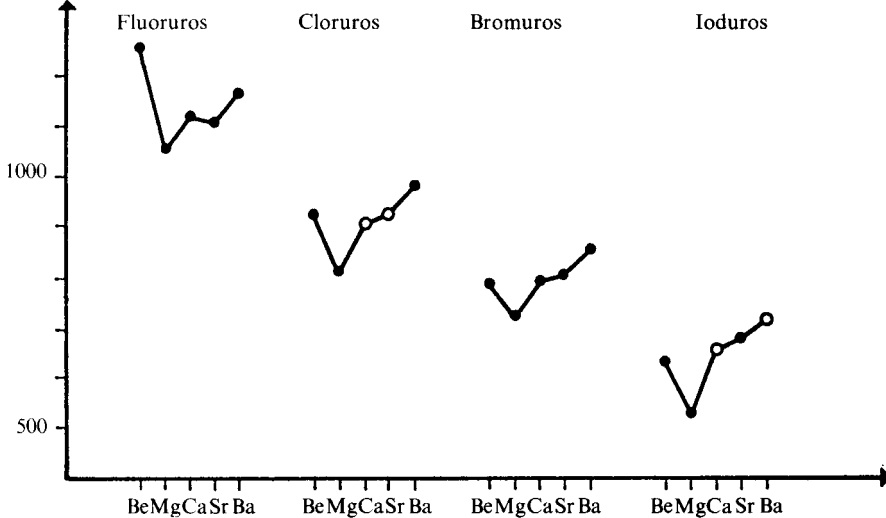
Li 1.11	Be 3.39	B 7.32	C 13.32
Na 0.86	Mg 2.32	Al 4.41	Si 7.41

**Tabla 9.27** Valores del potencial iónico (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) para algunos elementos representativos. Como  $\phi$  crece en un periodo y decrece en las familias, los elementos en diagonales tienen  $\phi$  semejante.

Energías de atomización  
kJ/mol



Energías de atomización  
kJ/mol



**Figura 9.60** Energías de atomización de los halogenuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos. ○ Valores estimados.

Li-Mg	Be-Al	B-Si
<ul style="list-style-type: none"> <li>— Metales.</li> <li>— Ambos forman nitru-ros (el Li es el único elemento de la familia 1 en hacerlo).</li> <li>— Sus carbonatos, fosfa-tos y fluoruros son insolubles en agua (mientras que los de los demás elementos de la fami-lia 1 son solubles).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Metales.</li> <li>— Sus carburos dan, por hidrólisis, metano (mientras que los de la familia 2 dan acetileno).</li> <li>— Ambos metales se di-suelven en álcalis cáus-ticos, generando hidró-geno.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Metales.</li> <li>— Sus hidruros son volá-tiles y muy reactivos (y el <math>\text{AlH}_3</math> es un sólido polimérico).</li> <li>— Sus cloruros son mo-noméricos y covalen-tes. Se hidrolizan total-mente en agua para dar ácido bórico y HCl.</li> </ul>

**Tabla 9.28** Algunas muestras de las relaciones diagonales.

Las relaciones diagonales son aplicables para los elementos de las familias 1, 2, 3 y 4. Más allá se encuentran los elementos de mayores electronegatividades, que difícilmente pueden formar cationes.

**Energía de atomización de los elementos**

A condiciones usuales de presión y temperatura, los elementos se presentan en diferentes estados de agregación, dependiendo de las fuerzas interatómicas o intermoleculares que los mantienen unidos. La magnitud de estas fuerzas puede determinarse mediante la energía de atomización, que es la energía necesaria para convertir al elemento (en el estado físico en el que se encuentre) en sus átomos en fase gaseosa.

En la figura 9.61 hemos graficado las energías de atomización para multitud de elementos. A lo largo de cada periodo aparecen dos máximos, uno correspondiente al centro de la serie de transición y otro al centro del bloque *p*.

Dentro de los elementos representativos, el C es aquél con mayor valor de energía de atomización. La razón es que, en su forma de diamante, el carbono forma una red tridimensional de átomos, donde cada uno está enlazado a otros cuatro (véase Fig. 9.62). Para atomizar un mol de diamante es necesario romper dos moles de enlaces C—C, y de aquí su alta  $E_{at}$ . A su izquierda, la energía de atomización del boro es menor debido a que éste presenta tres enlaces para cada átomo, lo mismo que el nitrógeno, que en su estado elemental forma la molécula  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Más hacia los extremos, la energía de atomización del oxígeno incluye la ruptura de dobles enlaces  $\text{O}=\text{O}$ , y la del flúor, enlaces simples F—F. Resumimos que, *para los elementos representativos, las energías de atomización forman una curva de campana debido a que hacia el*

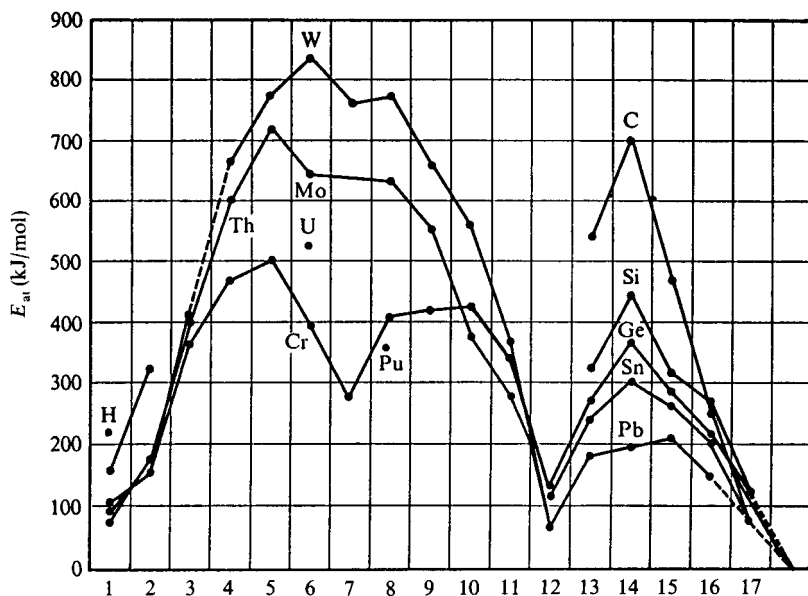


Figura 9.61 Energías de atomización de los elementos.

centro de las familias se tienen más electrones disponibles para enlazarse múltiplemente a otros átomos. Los elementos más fácilmente atomizables son, excluyendo a los gases nobles, los metales alcalinos y los halógenos, lo que los hace muy reactivos, ya que «fácilmente» pueden dejar de estar combinados entre ellos mismos y formar otro tipo de enlaces más estables. Para atomizar un mol de flúor basta romper media mol de enlaces.

Para los metales de transición la situación es similar. También se presenta una curva de campana, donde  $E_{at}$  se maximiza a la mitad de la serie. En la primera, el máximo ocurre en V, con tres electrones  $d$ . En la segunda, en el Nb, con cuatro electrones  $4d$ . Para la tercera, en W, también con cuatro electrones.

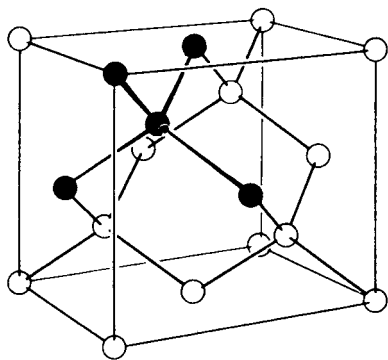


Figura 9.62 Celda unitaria del diamante. Resaltados en color negro se muestran a cuatro vecinos de un determinado átomo de carbono dentro del cubo. (Tomada de Castellan, Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)

El incremento hasta llegar a estos máximos se debe a la participación progresiva de los electrones  $d$  en los enlaces en los sólidos. A partir de estos máximos, hacia su derecha, la energía de atomización disminuye por dos razones: por una parte, por apareamiento de electrones  $d$ , hasta llegar al Zn con capa llena, y, por otra, a que conforme se avanza en la serie, los electrones  $d$  van adquiriendo carácter de core (véase Fig. 8.36), con lo que pueden intervenir más difícilmente en enlaces.

**PROBLEMA 9.58**

- Demuestre, con la ayuda de la figura 9.62, que para atomizar un mol de átomos de carbono en diamante es necesario romper dos moles de enlaces C—C.
- ¿Cuántas moles de triples enlaces  $N\equiv N$  hay que romper para atomizar el  $N_2$  formando un mol de átomos de N?

*Respuesta* b)  $1/2$  mol de triples enlaces, o sea,  $3/2$  mol de enlaces sencillos.

*Sugerencia* a) Cuente el número de átomos de carbono en cada celda unitaria. ¡Cuidado! Hay átomos compartidos entre varias celdas. Además, cuente el número de enlaces en cada celda.

**Ejemplo 9.46** Investigue si existe alguna relación entre las energías de atomización y la estabilidad de los diferentes estados de oxidación de los metales de transición.

*Solución* Es aparente una relación entre ambas propiedades. Por ejemplo, en la primera serie de transición, la máxima  $E_{at}$  se alcanza en el vanadio, elemento común de encontrar formando compuestos estables con estado de oxidación +5. Los estados de oxidación Cr(+6) y Mn(+7), que corresponden a los números de sus respectivas familias, no son tan estables sino que son fácilmente reducibles a menores estados de oxidación. En la tercera serie de transición, el W se encuentra frecuentemente formando compuestos en estado de oxidación de +6, lo que, como indicamos, no es usual para Cr, siendo que está en su misma familia. Esto puede tener relación con la elevada energía de atomización para el tungsteno, la más grande de todos los elementos.

**PROBLEMA 9.59** Busque los puntos de ebullición de los elementos del K al Kr y gráfíquelos contra su energía de atomización. ¿Qué comentarios puede hacer usted respecto a tal gráfica?

**Máximos estados de oxidación de los elementos transicionales**

Como ejemplo, tomemos esta propiedad y hagamos un análisis periódico más complejo para interpretarla.

Recordemos, para empezar, que el estado de oxidación de un elemento se define como la carga hipotética (con su signo) que tendría en la descripción iónica de formación de compuestos. Así, por ejemplo, dada la existencia del compuesto  $TiF_4$  y asignando una carga de  $-1$  en cada fluoruro, concluimos que el titanio está en su estado de oxidación +4: Ti(IV). El signo en el estado de oxidación se decide considerando la electronegatividad de los elementos enlazados. En el ejemplo anterior, por ser el flúor el más electronegativo, se le asigna el estado de oxidación negativo.

En los elementos representativos, el máximo estado de oxidación coincide

con el número de familia en la tabla periódica. No obstante, para metales de transición, lantánidos y actínidos se presenta otro comportamiento.

Para los primeros, presentamos sus máximos estados de oxidación (obtenidos de los fluoruros) en la figura 9.63. Vemos que el máximo estado de oxidación se presenta para el renio, un elemento de la tercera serie. Los menores valores se tienen para la primera serie, que presenta un máximo en su primer tercio, para el vanadio.

Con el objeto de buscar explicaciones a la figura 9.63 se han citado varios hechos, los cuales iremos comentando:

- Hacia el centro de cada serie se tienen los elementos con un número máximo de electrones desapareados, lo que les permite efectuar un mayor número de enlaces con otros átomos.
- Los electrones  $3d$  para los elementos de la primera serie son más localizados que los  $4d$  para la segunda y que los  $5d$  para la tercera. Además de ésta, hay multitud de muestras espectroscópicas y químicas que señalan que los electrones  $d$  de la mayor  $n$  participan más activamente en los enlaces que los de  $n = 3$ .
- Conforme se avanza en la serie, los electrones  $d$ , debido a razones de apantallamiento nuclear, van siendo más ligados al núcleo, argumento que ya se empleó para explicar las energías de atomización. Para la última familia, la 12, sólo se observan los estados de oxidación de  $+2$ , donde sólo participan los electrones  $s$  en los enlaces.

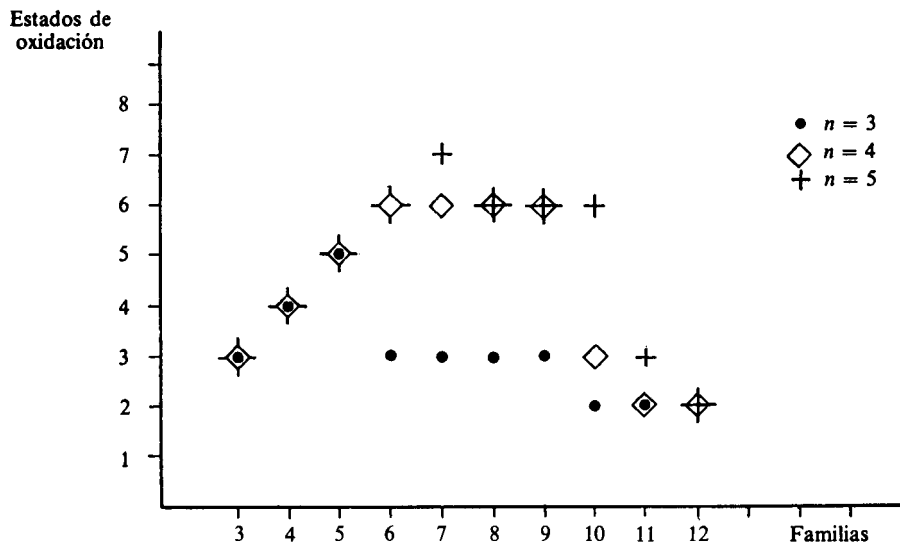
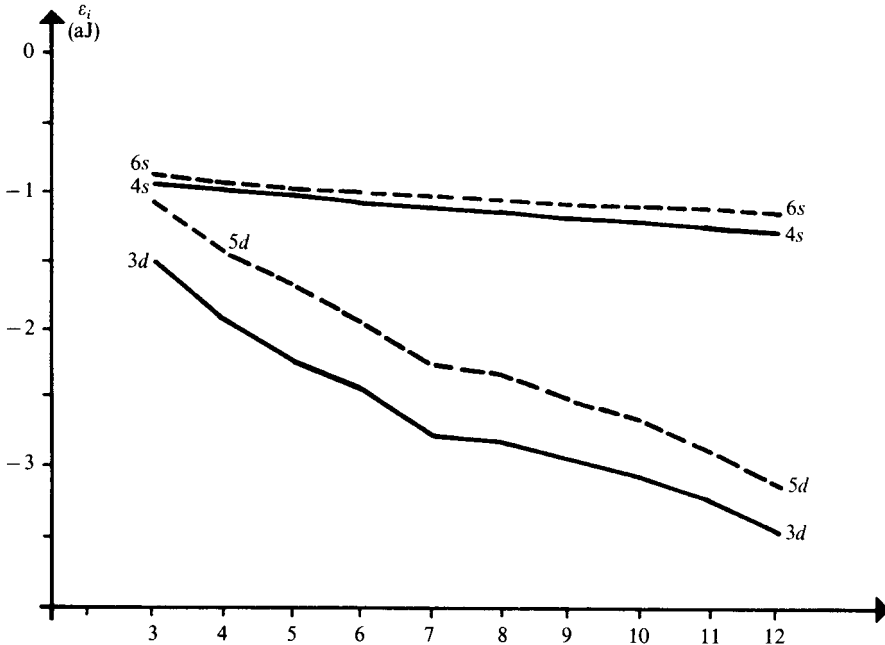


Figura 9.63 Máximos estados de oxidación para los metales de transición (como fluoruros).

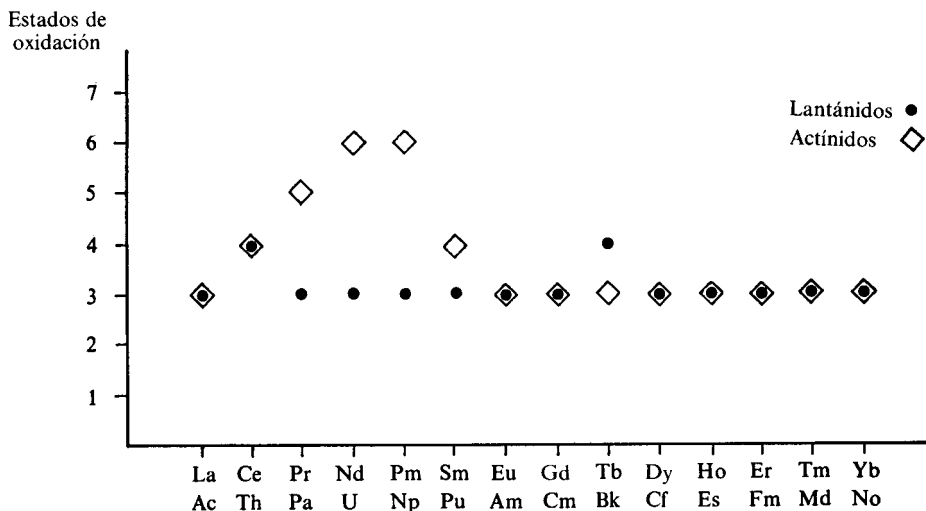
d) Otro argumento, que va de la mano con los dos anteriores, es de carácter energético y se muestra en la figura 9.64. Allí es claro que la energía que separa a los electrones 4s de los 3d en la primera serie es mayor que aquella entre los 6s y 5d para la tercera. Además, paulatinamente, en ambos casos la energía *d* disminuye más rápidamente hacia el fin de las series, tornándose estos electrones en «no aptos» para los enlaces.

Por otra parte, para lantánidos y actínidos, los máximos estados de oxidación se presentan en la figura 9.65. Salvo el caso de cerio y terbio, los lantánidos nunca sobrepasan el estado de oxidación de +3, aunque en los actínidos ello ocurre en todo el primer tercio de la serie. Las razones que se aducen son similares a las presentadas para los metales de transición, salvo que aquí el carácter tan localizado de los electrones *f* invalida (o encubre, más bien) el primer argumento dado:

- a) Los electrones 4*f* son aún más localizados que los 3*d* de los metales de la primera serie. Así, a lo más, puede disponerse de un solo electrón *f*, presentándose casi solamente el estado +3.
- b) Avanzando en la serie, los electrones *f* van convirtiéndose en electrones de core, estando cada vez menos disponibles para enlaces químicos.



**Figura 9.64** Energías orbitales (Hartree-Fock): 4s y 3d para la primera serie de metales de transición (líneas sólidas), 6s y 5d para la tercera serie (líneas discontinuas). (Tomados de la bibliografía de Froese Fisher. Todos los cálculos corresponden a la configuración con dos electrones s.)



**Figura 9.65** Máximos estados de oxidación de lantánidos y actínidos.

Los electrones  $5f$  son menos localizados que los  $4f$ , lo que permite que los primeros elementos de la serie de los actínidos sí presenten altos estados de oxidación. Sin embargo, a partir del americio, la contracción  $5f$  no permite más este hecho.

- c) La gráfica energética que apoya y complementa lo anterior se muestra en la figura 9.66. Aunque los datos proceden de diferentes referencias, es un hecho que la separación  $4f-6s$  en los lantánidos es notablemente superior a la  $5f-7s$  en los actínidos.

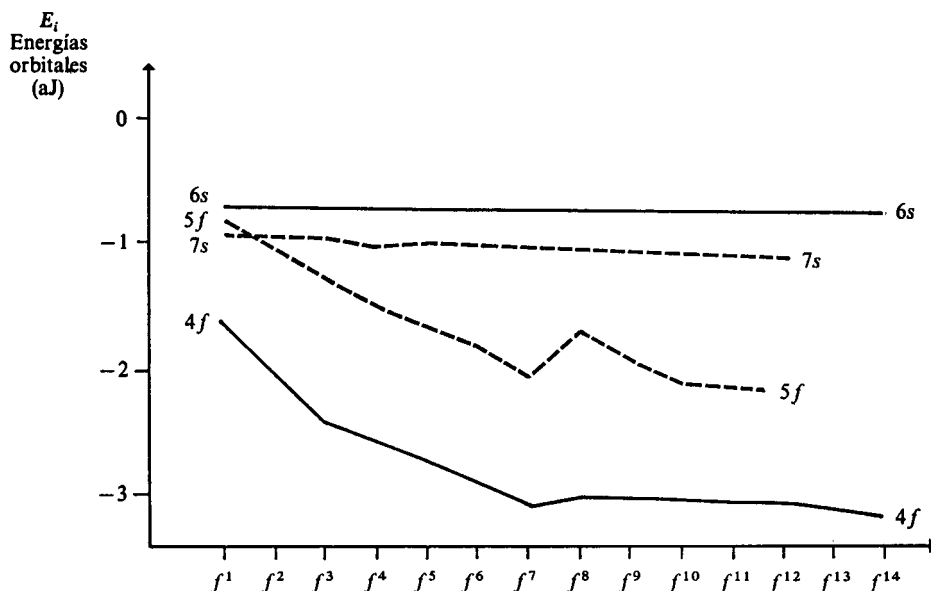
Como comentario final que engloba lo dicho respecto a metales de transición, tierras raras y actínidos, vale la pena decir que se ha llegado a la conclusión de que *los electrones  $5f$  de los actínidos tienen un carácter localizado intermedio entre los  $4f$  de los lantánidos y los  $3d$  de la primera serie de transición*. Ello parece indicar el hecho de que los primeros actínidos tienen ciertos comportamientos similares a metales de transición, mientras que, a partir de americio o curio, son más bien similares a las tierras raras.

**Ejemplo 9.47** Comente alguna de las semejanzas entre la química de los metales de la primera serie de transición y los actínidos.

*Solución*

- 1) El Pu(IV) es la especie más venenosa conocida (1 mg es capaz de matar a una persona), puesto que es capaz de desplazar y tomar el lugar del Fe(III) de la transferrina, una proteína encargada de algunas reacciones de oxidación en nuestro cuerpo. El potencial iónico de ambas especies es muy similar.
- 2) El único actínido conocido que presenta un estado de oxidación de +1 es el Md, penúltimo de la serie. El cobre está en la misma situación.





**Figura 9.66** Energías orbitales: — 6s y 4f para los lantánidos (de la bibliografía de Froese Fisher). - - - - 7s y 5f para los actínidos (de la bibliografía de Spitsyn.)

- 3) Es común en los metales de transición formar complejos de coordinación con ligandos azufrados o nitrogenados. Algo similar se presenta para los actínidos con mayor regularidad que para los lantánidos. En particular, el Am(III), que por su relativamente alto tiempo de vida media ha podido estudiarse más intensamente, presenta esa tendencia más marcadamente que la tierra rara correspondiente, el Eu(III).

Desde luego, muchas otras evidencias apuntan hacia la no coincidencia de propiedades, pero no deja de ser interesante anotar algunas de las similitudes.

#### Los subgrupos A y B de la tabla periódica

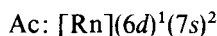
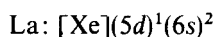
En la mayoría de las representaciones de tablas periódicas, los elementos representativos (bloques *s* y *p*) forman el llamado subgrupo A de las familias I a VII. Por otra parte, los metales de transición forman el subgrupo B. La razón inicial para establecer esta separación nace con la tabla de Mendeleiev, en 1869, dada la estequiometría de los óxidos. Por ejemplo, MO es tanto la estequiometría de los de Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra como de los de Zn, Cd y Hg. Por ello, Mendeleiev identificó dos familias II, a las que puso dos «apellidos» diferentes, A y B.

Sin embargo, con el paso del tiempo, las razones aducidas para separar en subgrupos A y B a los elementos de la tabla (o cualquier otro tipo de separación, como usando números arábigos y romanos o las letras M, por *main* = principal, y T, por *transicional*) han creado más confusiones de las que

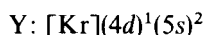
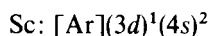
han resuelto<sup>8</sup>. Por esta razón, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA) acordó, en 1970, que emplear las letras A y B era puramente convencional, ya que no identifica ninguna característica fundamental de los elementos. Decidió que la parte izquierda de la tabla lleve la letra A, y la derecha, la B. Al fin, en 1984, la IUQPA acordó eliminar tanto los números romanos como las letras y enumerar las familias de la 1 a la 18, como se muestra en la tabla de las páginas 810 y 811.

### Los elementos del grupo 3 de la tabla periódica

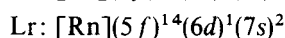
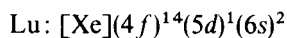
Tradicionalmente se incluyen en este grupo a Sc, Y, La y Ac. Estos últimos, debido a que en sus configuraciones:



el *electrón diferencial* (el que los diferencia del elemento inmediatamente anterior) es tipo *d*, al igual que en Sc e Y:



No obstante, al final de la serie de los lantánidos y actínidos aparecen los átomos de lutecio y laurencio, con configuraciones cuyo electrón diferencial es también *d*:



y presentan, además, el estado de oxidación +3, como los miembros de esta familia.

¿Sería, entonces, más congruente conformar esta familia con Sc, Y, Lu y Lr? Para dar respuesta a esta pregunta haremos uso de algunas propiedades periódicas que mostramos en la figura 9.67. Es claro que la terna (Sc, Y, Lu) refleja el mismo comportamiento que las restantes cinco familias de metales de transición.

Una comparación semejante para Ac y Lr es difícil por la ínfima información que sobre este último se tiene. Sin embargo, el resultado de la comparación establecida entre La y Lu nos basta para decidir que la familia 3 esté formada por Sc, Y, Lu y Lr, por lo que así la colocamos en la tabla periódica, páginas 810 y 811, pasando a La y Ac a la serie *f*.

**PROBLEMA 9.60** Para lantano y lutecio, investigue las siguientes propiedades y compárelas con las de Sc e Y. (Consulte la referencia de Jensen.)

<sup>8</sup> Sobre este particular, se recomienda al lector revisar los libros de Heslop, Rich, Lagowski y Puddephatt en la bibliografía.

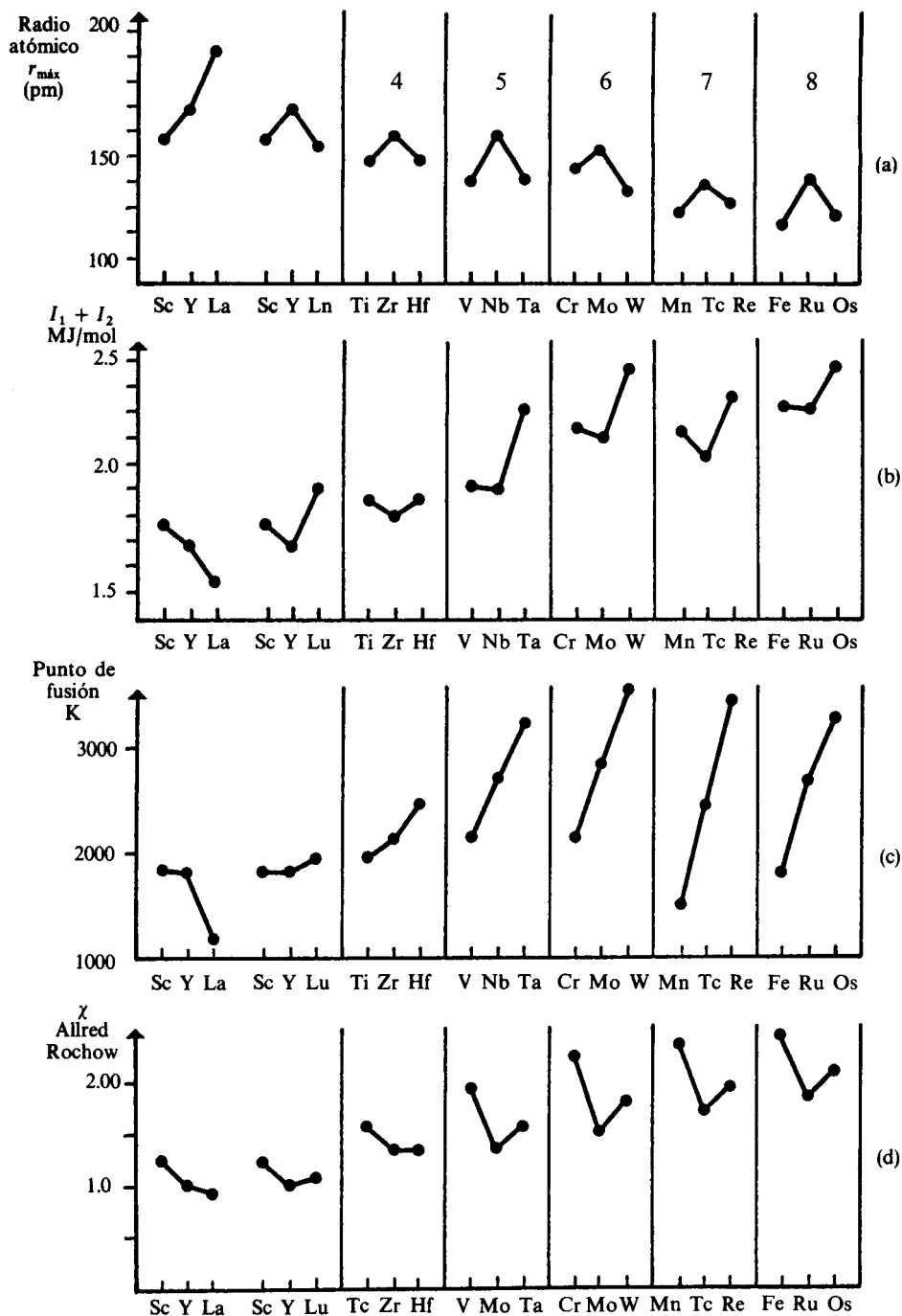


Figura 9.67 Cuatro propiedades periódicas de las ternas (Sc, Y, La) y (Sc, Y, Lu) comparadas con las de otras cinco familias de metales de transición.

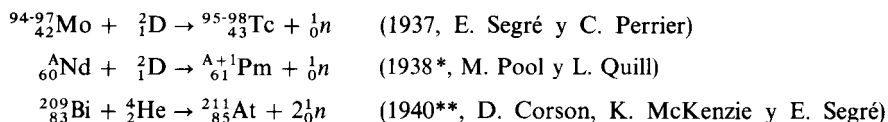
- a) Estructura del metal.
- b) Propiedades de superconductividad.
- c) Constante de solubilidad del sulfato.

### 9.4.3 Extensión de la tabla periódica

En el año 1937, la tabla periódica constaba de 88 elementos. Como se conocía la ley de Moseley (véase Sec. 3.5.3), no quedaba ninguna duda de que el más pesado de todos, el uranio, tenía número atómico de 92. Así, quedaban cuatro huecos en la tabla: los correspondientes a los elementos con números atómicos 43, 61, 85 y 87.

Años antes fueron publicadas sensacionales comunicaciones sobre el descubrimiento de alguno de ellos, todas erróneas o que fueron negadas por estudios posteriores más precisos. Incluso se dio nombre a los elementos aparentemente descubiertos, como masurio (Ma), de número atómico 43; ilinio (Il), florencio (Fr) y ciclonio (Cy) y aquél con  $Z = 61$ ; alabanio (Ab), para el 85, y alcalinio (Ak) y virginio (Vi), al 87.

Entre 1937 y 1947 se logra la síntesis de estos cuatro elementos (véase Tabla 9.28).



\* Como estos investigadores no intentaron su aislamiento e identificación química, se asigna a Marinsky, Glendesim y Coryell, en 1947, como sus descubridores.

\*\* Se ha encontrado posteriormente en la naturaleza, en algunos minerales de U, en tan pequeñas cantidades, que se ha estimado que la cantidad total de este elemento en la Tierra es menor a 30 g.

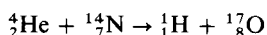
**Tabla 9.28** Reacciones utilizadas para obtener los elementos 43, 61 y 85 ( ${}^2_1\text{D}$  = deuterón,  ${}^1_0n$  = neutrón, A = número de masa).

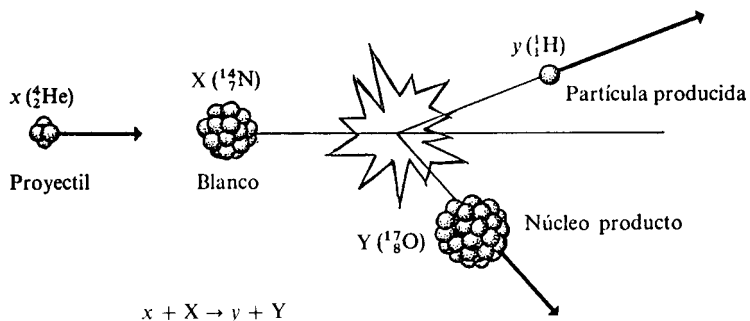
Como vemos, tecnecio, prometio y astatinio se obtuvieron mediante reacciones nucleares (véase Ejemplo 9.48). El francio ( $Z = 87$ ) no se preparó artificialmente, sino que fue descubierto, en 1939, por la investigadora francesa Margarita Perey mediante un cuidadoso análisis de los productos de la desintegración radiactiva del actinio. Así, los científicos requirieron 122 años para reunir a la familia completa de los metales alcalinos.

**Ejemplo 9.48** ¿En qué consiste una reacción nuclear?

**Solución** Cuando dos núcleos, superando su repulsión coulombica, son puestos en contacto, es factible que sus nucleones (protones y neutrones) se intercambien. El resultado es una reacción nuclear.

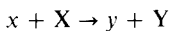
La primera reacción nuclear fue realizada por Rutherford, como se comentó en la sección 2.10.3 (pág. 126), bombardeando átomos de nitrógeno con partículas alfa:





**Figura 9.68** Esquema de una reacción nuclear.

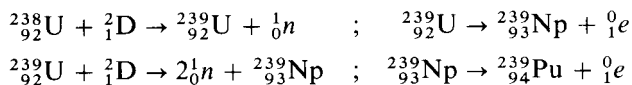
Esta, como muchas otras reacciones nucleares, puede escribirse de la manera siguiente:



donde  $x$  es un proyectil, o núcleo ligero, que puede acelerarse a alta energía y proyectarse sobre el «blanco»,  $X$ . Se produce otra partícula ligera,  $y$ , y un nuevo núcleo pesado,  $Y$ .

Los primeros intentos por producir elementos más pesados que el uranio (*transuránicos*) fueron realizados por Fermi y Segré, en Italia, en 1934<sup>9</sup>. La idea era bombardear al uranio con neutrones, esperando luego una emisión de una partícula  $\beta$  (electrón), con lo que se habría logrado un átomo con  $Z = 93$ . A pesar de que en un principio reportaron resultados positivos, hubieron de corregir posteriormente; esta línea de investigación, sin embargo, los condujo más tarde al descubrimiento de los neutrones lentos y al liderazgo mundial de la fisión (ruptura) nuclear. De hecho, ésta fue descubierta por un grupo alemán compuesto por Hahn, Meitner y Strassman, quienes después de bombardear uranio con neutrones lentos identificaron que el núcleo de uranio se había «roto» en pequeños pedazos, formados por átomos de bario, lantano, iodo, telurio, molibdeno y otros.

Como veremos, el fracaso de Fermi y Segré se debió a que emplearon un proyectil incorrecto, el neutrón. En 1940, se tuvo por fin éxito en la síntesis de dos elementos transuránicos, el neptunio ( $Z = 93$ ), por McMillan y Abelson, y el plutonio ( $Z = 94$ ), por McMillan, Kennedy, Wahl y Seaborg, en la Universidad de California, en Berkeley. Este grupo empleó el deuterón como proyectil y se realizaron las reacciones siguientes:



<sup>9</sup> Toda esta historia ha sido reportada por el mismo Segré en *Enrico Fermi, Physicist*, Chicago Press, 1970. En México se tradujo el tercer capítulo en «Enrico Fermi, profesor en Roma», *Ciencia y Desarrollo*, enero-febrero, 1981, 36, pág. 77.

—El de Darmstadt, en Alemania Occidental, dirigido por G. Munzenberg y P. Armbruster.

Los tres se disputan los descubrimientos de los elementos post-laurencio. Cada uno ha dado diversos nombres a los elementos 104, 105 y 106: joliotio, rutherfordio, kurchatovio, hannio y nielsbohrio.

Para evitar disputas, la UIQPA, en 1979, emitió una serie de recomendaciones para nombrar a los elementos con  $Z$  mayor a 100:

- 1) Los nombres de los elementos deben relacionarse con su número atómico.
- 2) Los símbolos consistirán en tres letras (para evitar duplicidad con aquellos de número atómico menor a 100).
- 3) Todos los nombres terminarán con la letra «o». Y se usarán las raíces numéricas siguientes:

0 = <i>nil</i>	3 = <i>tri</i>	6 = <i>hex</i>	
1 = <i>un</i>	4 = <i>quad</i>	7 = <i>sept</i>	9 = <i>enn</i>
2 = <i>bi</i>	5 = <i>pent</i>	8 = <i>oct</i>	

debiendo colocarse juntas las raíces en el orden de los dígitos que forman el número atómico.

Como un ejemplo, tenemos los ya descubiertos:

Número atómico	Nombre	Símbolo
104	unnilquadio	Unq
105	unnilpento	Unp
106	unnilhexo	Unh
107	unnilsepto	Uns
108	unniloctio	Uno
109	unnilenno	Une

Se han realizado diversos estudios teóricos acerca de la posible configuración electrónica de los elementos aún no sintetizados. Una conclusión es que, a partir del elemento 121, se empezaría a llenar la subcapa  $5g$ , con 18 electrones. También se estima que la diferencia entre estos orbitales y los  $6f$  sería tan pequeña, que se formaría una «super-serie» de 32 elementos con propiedades similares, que han sido bautizados como superactínidos. De ser ciertas estas estimaciones, y factibles las síntesis correspondientes, la tabla periódica habrá de extenderse como se muestra en la figura 9.69.

**PROBLEMA 9.61** ¿Cuál es el nombre y símbolo de los elementos con  $Z = 120, 153, 168, 204$  y  $750$ ?

*Respuesta* Ubn Upt Uho Bnq Spn

Todos los elementos transuránicos son radiactivos, es decir, sus núcleos no son estables y se fragmentan tarde o temprano, emitiendo partículas alfa o beta.

**PROBLEMA 9.62** Investigue qué se conoce como tiempo de vida media de un elemento radiactivo.

*Respuesta* Es el tiempo en el que la mitad de una muestra del elemento ha decaído radiactivamente.

<b>H</b> 1																	<b>He</b> 2				
<b>Li</b> 3	<b>Be</b> 4															<b>B</b> 5	<b>C</b> 6	<b>N</b> 7	<b>O</b> 8	<b>F</b> 9	<b>Ne</b> 10
<b>Na</b> 11	<b>Mg</b> 12															<b>Al</b> 13	<b>Si</b> 14	<b>P</b> 15	<b>S</b> 16	<b>Cl</b> 17	<b>Ar</b> 18
<b>K</b> 19	<b>Ca</b> 20	<b>Sc</b> 21	<b>Ti</b> 22	<b>V</b> 23	<b>Cr</b> 24	<b>Mn</b> 25	<b>Fe</b> 26	<b>Co</b> 27	<b>Ni</b> 28	<b>Cu</b> 29	<b>Zn</b> 30	<b>Ga</b> 31	<b>Ge</b> 32	<b>As</b> 33	<b>Se</b> 34	<b>Br</b> 35	<b>Kr</b> 36				
<b>Rb</b> 37	<b>Sr</b> 38	<b>Y</b> 39	<b>Zr</b> 40	<b>Nb</b> 41	<b>Mo</b> 42	<b>Tc</b> 43	<b>Ru</b> 44	<b>Rh</b> 45	<b>Pd</b> 46	<b>Ag</b> 47	<b>Cd</b> 48	<b>In</b> 49	<b>Sn</b> 50	<b>Sb</b> 51	<b>Te</b> 52	<b>I</b> 53	<b>Xe</b> 54				
<b>Cs</b> 55	<b>Ba</b> 56	<b>Lu</b> 71	<b>Hf</b> 72	<b>Ta</b> 73	<b>W</b> 74	<b>Re</b> 75	<b>Os</b> 76	<b>Ir</b> 77	<b>Pt</b> 78	<b>Au</b> 79	<b>Hg</b> 80	<b>Tl</b> 81	<b>Pb</b> 82	<b>Bi</b> 83	<b>Po</b> 84	<b>At</b> 85	<b>Rn</b> 86				
<b>Fr</b> 87	<b>Ra</b> 88	<b>Lr</b> 103	<b>Unq</b> 104	<b>Unp</b> 105	<b>Unh</b> 106	<b>Uns</b> 107	<b>Uno</b> 108	<b>Uue</b> 109													
119	120	121	122	123	124	125	126	127	128												

Elementos sintéticos  
ya caracterizados

Elementos por descubrir

Lantánidos

<b>La</b> 57	<b>Ce</b> 58	<b>Pr</b> 59	<b>Nd</b> 60	<b>Pm</b> 61	<b>Sm</b> 62	<b>Eu</b> 63	<b>Gd</b> 64	<b>Tb</b> 65	<b>Dy</b> 66	<b>Ho</b> 67	<b>Er</b> 68	<b>Tm</b> 69	<b>Yb</b> 70
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinidos

<b>Ac</b> 89	<b>Th</b> 90	<b>Pa</b> 91	<b>U</b> 92	<b>Np</b> 93	<b>Pu</b> 94	<b>Am</b> 95	<b>Cm</b> 96	<b>Bk</b> 97	<b>Cf</b> 98	<b>Es</b> 99	<b>Fm</b> 100	<b>Md</b> 101	<b>No</b> 102
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------

Superactinidos

121	122	123	124	125	126	127	128						
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--	--	--	--	--	--

Figura 9.69 ¿La tabla periódica del futuro?

Esa es, precisamente, la razón de que no se presenten hoy en la naturaleza. Tal vez se formaron en explosiones estelares que dieron lugar al polvo cósmico que integró el sistema solar, pero poco a poco fueron decayendo hasta desaparecer. No quedan restos de ellos después de los más de cuatro mil millones de años de existencia de la Tierra.

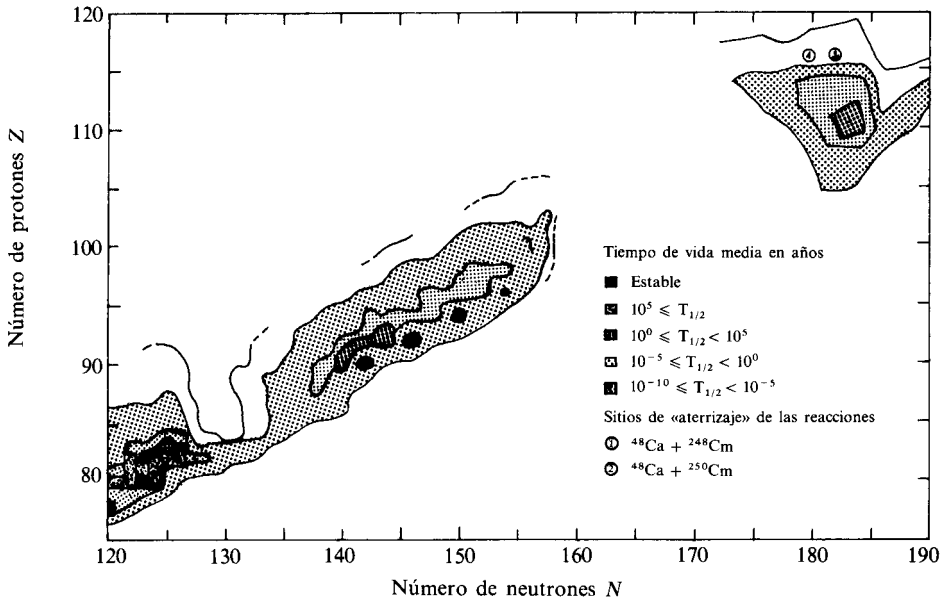
El corto tiempo de vida media de los elementos transuránicos hace difícil realizar estudios para conocer su comportamiento. Del elemento 104 (Unq) sabemos que es un homólogo del hafnio, por lo que su posición en la tabla corresponde al grupo 4. Para el 105 (Unp) y 106 (Unh) no se han podido hacer suficientes estudios. El tiempo de vida media del isótopo más estable del primero ( $^{262}\text{Unp}$ ) es de 40 segundos, y del segundo ( $^{263}\text{Unh}$ ), sólo un segundo. Para el unnileno ( $Z = 109$ ), reportado en agosto de 1982 por el grupo de Darmstadt, el tiempo de vida es apenas de 5 milisegundos, por lo que no es posible realizar pruebas de su comportamiento químico. El mismo grupo, en 1984, detectó el unniloctio.

Si se extrapolan con estos datos el tiempo de vida media de los elementos 110 (Uun) y 115 (Uup), éstos serían de  $10^{-10}$  y  $10^{-15}$  segundos, respectivamente. Esto hace aparecer de manera muy pesimista el crecimiento ulterior de la

tabla periódica. Sin embargo, empleando teorías modernas de la estructura nuclear se predice que los átomos con alrededor de 114 protones y 184 neutrones serán estables contra la fisión espontánea. Esta estabilidad sería producto del llenado completo de las capas de neutrones y protones en el núcleo, similar a la obtenida por los gases nobles al completar sus capas con electrones.

En la figura 9.70 se muestra la estabilidad predicha para los átomos superpesados a la que hemos hecho referencia. La «península» de la izquierda, abajo, muestra las zonas oscuras correspondientes a los átomos estables conocidos, y las más claras, a aquellas de átomos con cada vez menor tiempo de vida media. A la derecha, arriba, aparece la llamada «isla de relativa estabilidad», separada de la península por el «mar de la inestabilidad». Los científicos están tratando de sintetizar un núcleo con esas características, pero para ello es necesario emplear un proyectil relativamente pesado. El grupo de Seaborg realiza actualmente arreglos para bombardear núcleos de calcio sobre curio. Si ambos núcleos logran fundirse, se «aterrizaría» en la isla de la estabilidad en las zonas marcadas como 1 y 2 en la figura.

Si es cierto que el ununquadio es bastante estable, ¿sería factible encontrarlo en la Tierra? Los que opinan que sí, han hecho uso de su localización en la tabla periódica y analizado las tendencias de varias propiedades de la familia del carbono, para construir la tabla 9.29 y buscar un elemento con esas características.



**Figura 9.70** Mapa de los elementos pesados, su número atómico y de neutrones, así como su tiempo de vida media.



	Pb	Uuq
Configuración electrónica	Xe: $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Rn: $5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$
Peso atómico	207	298
Estado de oxidación más estable	+2 (+4)	+2
$I_1$ MJ/mol	0.715	0.82
$I_2$ MJ/mol	1.450	1.62
Radio iónico	119 (+2)	131
Radio metálico	175	185
Estado físico	Sólido	Líquido o gas

**Tabla 9.29** Propiedades predichas para el ununquadio,  $Z = 114$ .

En la predicción de propiedades para los elementos superpesados deben tomarse muy en cuenta los efectos relativistas. Por ejemplo, los seis electrones  $7p$  formarían dos grupos bien definidos: cuatro de ellos en el orbital  $7p_{3/2}$  y dos en el  $7p_{1/2}$ . El ununquadio llenaría el orbital  $7p_{1/2}$ , y podría considerarse un elemento de capa llena. El efecto de par inerte (los electrones  $7s$ ) sería más notable que en el plomo, por lo que sólo presentaría el estado de oxidación +2. El efecto de capa llena haría más difícil su ionización que la del plomo.

Para el Uup ( $Z = 115$ ), al poseer una configuración de valencia  $(7p_{1/2})^2(7p_{3/2})^1$ , presentaría seguramente el estado de oxidación de +1, contra lo que sucede con su homólogo, el bismuto. Así, una disolución de una sal de ununpento sería una muestra de la relatividad contenida en un tubo de ensayo.

El Uub, que estaría debajo del mercurio, sería muy posiblemente un gas o un líquido muy volátil.

Se ha propuesto que existe otra isla de estabilidad para números atómicos mucho mayores, para los elementos Uht (163) y Uhq (164), miembros de las familias 13 y 14. De poderse sintetizar, estos elementos tendrían propiedades interesantísimas, las que les daría la «contracción superactínida», después de haberse llenado los niveles  $5g$  y  $6f$ . Tendrían, por ejemplo, un menor tamaño que sus vecinos en la familia, a pesar de su enorme masa atómica, es decir, una altísima densidad. Evidentemente, también tendrían una alta electro-negatividad, dado su reducido tamaño.

En todo caso, esta sección final es, hasta cierto punto, fantástica mientras no se logren las síntesis correspondientes. Un ejercicio mental similar realizó hace más de 100 años Mendeleief, y atinó en sus predicciones. Hoy, con los elementos que la mecánica cuántica ha generado, este ejercicio mental tiene también sentido: el predecir algo aún desconocido. En esto radica el poder de cualquier teoría que se digne serlo.

## 9.5 RESUMEN

Este capítulo cierra el ciclo, abierto desde el primero, respecto a la naturaleza periódica del comportamiento químico.

Después de más de 80 años de desarrollo de la teoría cuántica y de la implantación, en este siglo, de variadas técnicas experimentales muy refinadas, hoy podemos dar interpretación inequívoca a multitud de fenómenos atómicos y moleculares.

Como ejemplo, hemos presentado la periodicidad de propiedades electrónicas, del tamaño atómico, de la electronegatividad y de otras propiedades más.

Desde luego, no podemos decir que entendemos todo. La naturaleza es algo, o mucho, más complicada que un conjunto de ecuaciones o de tablas de datos. Sin embargo, contamos con un sustento sólido y moderno que nos ha permitido acercarnos un poco más a ella.

Creemos, y esperamos, que el lector que haya llegado hasta este último resumen haya adquirido el fundamento moderno de la estructura atómica que hemos intentado presentar. Con él, los cursos formales posteriores de química orgánica e inorgánica podrán tomarse desde una perspectiva diferente: la que dan estas bases de estructura atómica, orientada hacia la química.

## PROBLEMAS

- 1 Recuerde que el cero de la energía electrostática está referido a cargas infinitamente separadas (no hay repulsión ni atracción entre cargas a distancia infinita). Así, en el proceso siguiente:

átomo neutro  $\rightarrow$  núcleo y electrones infinitamente separados

la energía del estado final es cero, por lo que

$$\Delta E = 0 - E_{\text{átomo neutro}}$$

Entonces, una forma de alcanzar la energía electrónica total del átomo neutro es obtener  $\Delta E$  y cambiar su signo.

Es obvio que  $\Delta E$  puede calcularse sumando todas las sucesivas energías de ionización del átomo en cuestión, pues en cada ionización se separa al infinito uno de los electrones del átomo:

$$\Delta E = -E_{\text{átomo neutro}} = I_1 + I_2 + \cdots + I_Z$$

Mediante esta ecuación y los valores de la tabla 9.1, obtenga la energía electrónica experimental del oxígeno y el nitrógeno y compárela con la que reportamos en la tabla 8.10.

- 2 Una regla empírica que relaciona en forma aproximada los valores de altas energías de ionización sucesivas de electrones que ocupan la misma capa atómica es:

$$I_n \simeq \frac{n+1}{n} I_{n-1}$$

Utilizando el dato experimental de  $I_3$ , estime con ella el valor de  $I_4$  para Sn, Sb, Te e I, y discuta su validez.

- 3 Dé una explicación a la siguiente secuencia de valores de  $I_1$ :

Familia 13		Familia 14	
In (0.558)		Sn (0.708)	
Tl (0.589)		Pb (0.716)	

- 4 Una presentación interesante de los valores de  $I_1$  para toda la tabla periódica puede lograrse graficando sobre tres ejes ( $x =$  periodo,  $y =$  familia,  $z = I_1$ ). Intente la realización de este diagrama o consulte la referencia de Dickerson y colaboradores en la bibliografía.
- 5 El  $\text{CoF}_3$  y el  $\text{MnF}_3$  son agentes oxidantes de fuerza similar. ¿Es congruente este hecho con los valores de energía de ionización para los iones metálicos? (Consulte la referencia de Blake en la bibliografía.)
- 6 Los datos que se dan a continuación son un ejemplo de lo que se conoce como «ley de las segundas diferencias», en este caso para especies isoelectrónicas con configuración  $(1s)^2$ :

		$I$ (MJ/mol)	$\Delta I/\Delta Z$	$\Delta(\Delta I/\Delta Z)$
$I_1$	He	2.37		
$I_2$	Li	7.30	4.93	2.62
$I_3$	Be	14.85	7.55	2.62
$I_4$	B	25.02	10.17	2.64
$I_5$	C	37.83	12.81	

$\Delta I/\Delta Z$  no es más que la diferencia de las energías de ionización del primer electrón  $1s$ , y  $\Delta(\Delta I/\Delta Z)$ , la segunda diferencia.

- a) Con los datos de la tabla, estime  $I_7$  para el nitrógeno e  $I_8$  para el oxígeno y compárelas con las experimentales.
- b) Verifique que la segunda diferencia también se mantiene casi constante para especies isoelectrónicas con configuración tipo neón: Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.
- 7 Para las tierras raras,  $I_2$  es máxima para el gadolinio, e  $I_3$  presenta dos máximos, uno para europio y otro para yterbio. ¿Por qué?
- 8 El ion  $\text{Sc}^{10+}$  es isoelectrónico con el Na, y el  $\text{Co}^{10+}$  lo es con el Cl. Emplee la regla enunciada en el problema 9.6, usando  $I_{11}$  de Sc y Co, de Ti y Fe, de V y Mn, así como el doble del Cr, e indique si sigue siendo válida.
- 9 Emplee el método de Slater para calcular las afinidades electrónicas de los elementos del segundo periodo y compare sus resultados con los experimentales de la tabla 9.5. ¿Qué puede comentar al respecto?
- 10 Calcule el cociente  $r_{\text{cov}}/r_{\text{ion}}$  para los halógenos. ¿Pueden servirle estos valores para explicar por qué sigue esa tendencia la afinidad electrónica en esa familia?
- 11 ¿Por qué si el cloro tiene una mayor afinidad electrónica que el flúor, este último es un agente oxidante más poderoso que el primero?
- 12 Lea la referencia de Johnson dada en la bibliografía y discuta si el AuH está formado por  $\text{Au}^+$  y  $\text{H}^-$  o por  $\text{Au}^-$  y  $\text{H}^+$ .

- 13 Se ha propuesto la siguiente ecuación (Hotop) para estimar, por extrapolación, los valores de la afinidad electrónica:

$$AE = 3I_1(Z) - 3I_2(Z_1) + I_3(Z_2)$$

donde  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  son, respectivamente, las energías de ionización del átomo neutro y de los cationes monopositivos ( $Z_1$ ) y dipositivo ( $Z_2$ ) isoelectrónicos con el átomo neutro.

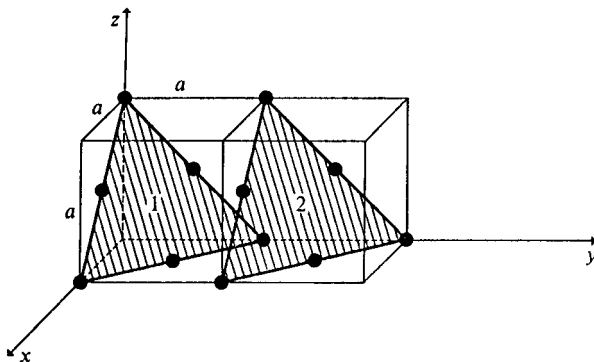
Estime con esta ecuación las afinidades electrónicas de los elementos del segundo periodo y compárelas con las experimentales.

- 14 La densidad electrónica (en  $\text{\AA}^{-3}$ ) sobre la línea de unión de los átomos de nitrógeno en el  $\text{N}_2$  se ha expresado como la siguiente función:

$$\rho(x) = -1.16 \cos 2\pi x + 0.38 \cos 2\pi(2x) + 0.30 \cos 2\pi(3x) - 0.56 \cos 2\pi(4x) + 0.43 \cos 2\pi(5x)$$

Grafique esta función en el intervalo (0, 1), considerando 20 valores de  $x$ .

- 15 Una curva de densidad electrónica para  $\text{LiF}$  y  $\text{CaF}_2$  ha sido obtenida por difracción de rayos X. En el mínimo, la densidad electrónica es de 0.19 y 0.23 electrones/ $\text{\AA}^3$ , respectivamente. ¿Qué comentario podría hacer para justificar la mayor densidad electrónica en el mínimo para  $\text{CaF}_2$ ?
- 16 El parámetro de la malla en la plata (estructura *fcc*) es  $a = 4.086 \text{\AA}$ . Los rayos X producen una fuerte reflexión, correspondiente a los planos mostrados en la figura, para un ángulo  $\theta = 19.1^\circ$ . ¿Cuál es la longitud de onda del haz incidente de rayos X?



- 17 Los siguientes sólidos tienen reportadas las estructuras cristalinas:

$\text{CaS}$  ... cúbica, tipo cloruro de sodio  
 $\text{CeO}_2$  ... tipo fluorita  
 $\text{MnO}_2$  ... tipo rutilo

Mediante el cociente de radios iónicos, verifique que se predigan esas mismas estructuras. (Datos adicionales: radios iónicos de Shannon;  $\text{Ce}^{4+} = 101 \text{ pm}$ ,  $\text{Mn}^{4+} = 67 \text{ pm}$ . Los demás radios aparecen en la Tabla 9.17.)

- 18 El  $\text{Li}_2\text{Te}$  tiene la estructura de la fluorita, con coordinación 4:8. ¿Qué puede predecirse mediante el cociente de radios iónicos?

- 19 Se ha observado experimentalmente que, al aplicar una presión de 5000 atm sobre un cristal de RbCl, éste cambia su estructura pasando de  $NC = 6$  a  $NC = 8$ , la cual corresponde a la predicha por la relación de radios. Sugiera una explicación de este hecho.
- 20 A continuación se dan los valores de dureza de varios cristales con  $NC = 6$ . Establezca la relación que guarda esta propiedad con la distancia interatómica y con la carga de los iones.

	LiF	LiCl	LiBr	MgS	CaS	MgSe
Dureza (Mohs)	3.3	3	2.5	4.75	4	3.5

- 21 A continuación se dan los valores de los máximos de la función de distribución radial para varias especies (los que corresponderían a los radios iónicos de Waber y Cromer).
- Calcule el porcentaje de incremento o decremento al pasar del átomo neutro al ion.
  - Compare los radios iónicos de Waber y Cromer con los de Shannon de la tabla 9.17.

$F^{-1}$ :	2p (40)	$Na^{+}$ :	2p (28)
$Cl^{-1}$ :	3p (74)	$K^{+}$ :	3p (59)
$Br^{-1}$ :	4p (87)	$Rb^{+}$ :	4p (73)
$I^{-1}$ :	5p (106)	$Cs^{+}$ :	5p (92)

- 22 La refractividad está directamente relacionada con la polarizabilidad ( $R = 4\pi\alpha N/3$ ). A continuación se dan los valores de refractividad y los respectivos puntos de ebullición para los gases nobles:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$R \left( \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \text{cm}^3 \right)$	1.0	4.15	6.26	10.09
PE ( $^{\circ}\text{C}$ )	-246	-186	-151	-109

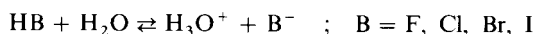
La ecuación linealizable que mejor correlaciona los valores es  $PE = 30R^{0.75} - 273$ . Suponga esta ecuación válida para el  $N_2$  y  $O_2$  y obtenga sus puntos de ebullición y coteje con los experimentales.

- 23 Suponga la ecuación del problema anterior también aplicable a:



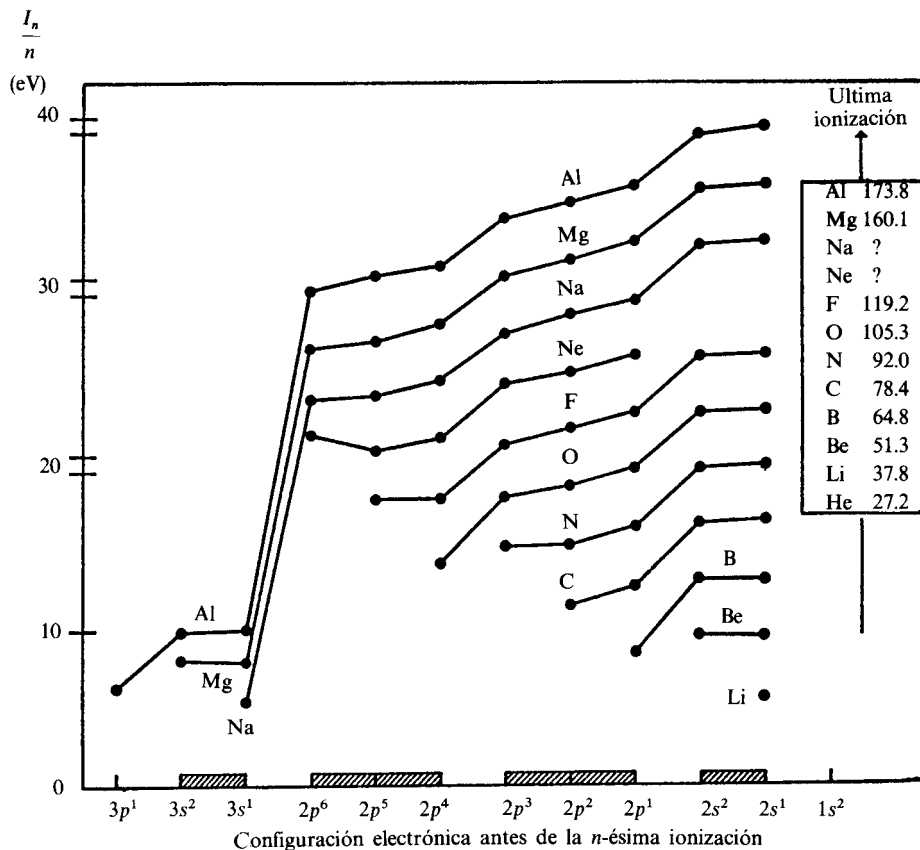
- Consulte las refractividades de estas moléculas en una enciclopedia química (CRC, por ejemplo) y estime sus puntos de ebullición.
  - ¿Encuentra usted alguna relación entre la distancia intermolecular y el punto de ebullición?
- 24 Empleando el modelo de ácidos y bases duros y blandos, prediga cuál de los siguientes ácidos de Brönsted es más débil en agua: HF, HCl, HBr, HI.

La reacción es:

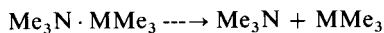


Considere a la molécula de agua como una base dura.

25 Extraiga conclusiones del análisis de la figura siguiente. (Tomada de C. S. G. Phillips y R. J. P. Williams, Inorganic Chemistry, Oxford Press, 1965, tomo I, pág. 48.)



26 Los valores de  $\Delta H$  de la reacción



se dan para diferentes átomos M:

M	$\Delta H$ (KJ/mol)
B	76
Al	126
Ga	88
In	84

Dé una explicación a esta secuencia en función de la escala de radios de Van der Waals.

- 27 Busque en la literatura (enciclopedia CRC, por ejemplo) los puntos de ebullición de los compuestos de los elementos de las familias 14 a 17 con hidrógeno. Grafíquelos y explique las anomalías existentes para HF, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>.
- 28 Para estimar radios iónicos, Sanderson propuso la siguiente ecuación:

$$r_{\text{ion}} = r_c - B\delta$$

Donde  $r_c$  es el radio covalente del átomo y  $\delta$  la carga del ion. La constante  $B$  es empírica. Los datos de  $B$  para Li, Sn, P y Ge se dan a continuación, junto con las distancias internucleares de sus cloruros. Para el cloro,  $B_{\text{Cl}} = 0.727$ ,

	LiCl	SnCl <sub>2</sub>	PCl <sub>3</sub>	GeCl <sub>4</sub>
$d$ (pm)	202	242	204	209
$B_{\text{catión}}$	1.201	0.331	0.404	0.577

- a) Suponga  $\delta = -1$  y calcule el radio iónico del cloro.  
 b) Con  $\delta = +1$ , calcule el radio de los cationes.  
 c) ¿Con qué precisión la suma de radios reproduce la distancia experimental?  
 d) ¿Cómo se comparan los valores obtenidos en a) y b) con los de Shannon de la tabla 9.17?
- 29 Las distancias metal-metal para los complejos [Cp(CO)<sub>3</sub>M-M(CO)<sub>3</sub>Cp], donde Cp = ciclopentadienilo son:

M = Metal	$d_{\text{M-M}}$ (pm)
Cr	328
Mo	324
W	322

¿Cómo puede interpretar estos datos? (Véase Adams, R. D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 749, 96, 1974.)

- 30 Recurriendo a los siguientes datos de distancias homonucleares de enlace, estime la distancia del enlace doble Te = Te.

$d$ (pm)	O	S	Se	Te
Enlace sencillo	74	102.5	117	135
Doble enlace	60.5	94.5	107.5	?

- 31 Para nitrógeno y oxígeno se tienen los siguientes valores de los coeficientes de la ecuación (9-52):

	$a$	$b$	$c$	$d$
N	7.16	6.21	0.46	-0.01
O	9.26	7.63	0.32	-0.02

Usando primero todos los términos, y después sólo los dos primeros, calcule:

- a) La carga sobre nitrógeno y oxígeno en el NO.  
 b) La energía electronegativa del NO.
- 32 Los valores de electronegatividad para los gases nobles son muy altos, particularmente para el Ne. ¿Indicaría esto la posibilidad de existencia de especies como CsNe? (Consulte la referencia de Blake y Clarck.)

- 33 La electronegatividad molecular puede definirse como la capacidad de una molécula de atraer electrones de otras moléculas. Sanderson sugirió una forma simple de calcular la electronegatividad molecular tomando la media geométrica de las electronegatividades de todos sus átomos. Para una molécula compuesta de  $N$  átomos:

$$\chi_{\text{mol}} = (\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N)^{1/N}$$

Calcule  $\chi_{\text{mol}}$  para las siguientes y compárela con las de los átomos participantes.

- a)  $\text{OF}_2$                       c)  $\text{HCl}$   
b)  $\text{S}_4\text{N}_4$                      d)  $\text{SbCl}_5$

- 34 El mismo Sanderson propuso la siguiente ecuación para calcular la carga parcial de cada átomo en una molécula:

$$\delta_A = \frac{\chi_{\text{mol}} - \chi_{\text{át}}}{2.08\sqrt{\chi_{\text{át}}}}$$

Calcule la carga del átomo de oxígeno en cada una de las moléculas siguientes:

- a)  $\text{H}_2\text{O}$                               d)  $\text{HCOOH}$   
b)  $\text{CH}_3\text{OH}$                          e)  $\text{CO}_2$   
c)  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$

- 35 El concepto de electronegatividad se ha extendido también a radicales o grupos de átomos. Investigue en la bibliografía (referencias de Huheey y Wells) en qué consiste la electronegatividad grupal y qué fenómenos es capaz de explicar.
- 36 En este capítulo se ha insistido en que las propiedades químicas de los lantánidos son semejantes. Investigue cuál es el procedimiento para separarlos (consulte la referencia de Bargalló).
- 37 ¿Cuál es la hipotética configuración electrónica de los siguientes elementos?  
a) Ubu                      b) Ubh
- 38 Proponga una reacción nuclear, aunque sea descabellada, para la síntesis de alguno de estos elementos:  
a) Une                      b) Uuq                      c) Uuh
- 39 Utilice lo aprendido en este capítulo para dar una explicación a los siguientes hechos sobre el mercurio:  
a) A excepción de los gases nobles, es el único elemento que se presenta en forma atómica a temperaturas moderadas.  
b) Forma preferentemente compuestos con enlaces covalentes, y no iónicos.  
c) El ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  es el único de ese tipo en su familia.  
d) Su óxido se descompone al calentarlo, mientras que los de cadmio y zinc tienen temperaturas de fusión por encima de 1500 y 2000 °C, respectivamente.
- 40 Algunos elementos tienden a formar moléculas en las que se enlazan dos o más átomos de la misma especie, formando lo que se denomina un «cúmulo». ¿Para qué elementos de la tabla esperaría mayor facilidad en la formación de cúmulos?
- 41 Dé una razón por la que el óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  se descompone a 0 °C, mientras que el  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  funde a 120 °C y el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  a 220 °C.

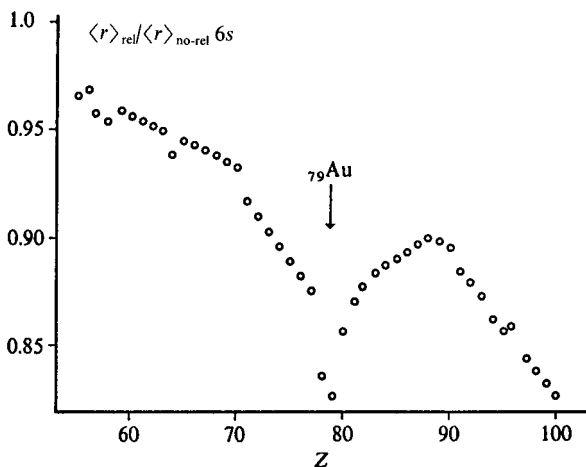


- 42 Grafique los potenciales de óxido-reducción de los elementos de las familias IA y VIIB contra su valor de electronegatividad. Comente sus resultados.
- 43 La entalpía de hidratación  $\Delta H_{\text{hid}}^0$  de un ion se define como el cambio de entalpía que acompaña a la disolución de un mol de iones, en estado gaseoso, en un volumen infinito de agua. Esta propiedad se utiliza en variados aspectos químicos y tiene un comportamiento aproximadamente periódico.
- Grafique los datos que se dan, por familias, contra el valor de  $\phi$  de los iones y comente sus resultados.  $\Delta H_{\text{hid}}^0$  está en kJ/mol.

Ion	$\Delta H_{\text{hid}}^0$	Ion	$\Delta H_{\text{hid}}^0$	Ion	$\Delta H_{\text{hid}}^0$	Ion	$\Delta H_{\text{hid}}^0$
Li <sup>+</sup>	519	Be <sup>2+</sup>	2494	Al <sup>3+</sup>	4665	Cu <sup>+</sup>	593
Na <sup>+</sup>	409	Mg <sup>2+</sup>	1921	Ga <sup>3+</sup>	4700	Ag <sup>+</sup>	473
K <sup>+</sup>	322	Ca <sup>2+</sup>	1577	In <sup>3+</sup>	4112	Au <sup>+</sup>	615
Rb <sup>+</sup>	293	Sr <sup>2+</sup>	1443	Tl <sup>3+</sup>	4105		
Cs <sup>+</sup>	264	Ba <sup>2+</sup>	1266				

(Consulte la referencia de Smith en la Bibliografía.)

- 44 Emplee la ecuación (9-50) para calcular la carga sobre el hidrógeno en los ácidos HF, HCl, HBr y HI. Compare el segundo con el resultado del ejemplo 4.16.
- 45 En la siguiente figura se ha graficado el cociente del valor esperado de la distancia al núcleo para el orbital 6s por cálculos relativista y no relativista. Es clara la contracción atómica debida a las correcciones relativistas, la cual se hace más drástica en el átomo de oro. Investigue si se atribuye a ese efecto relativista su comportamiento anómalo respecto a los otros dos miembros de la familia, Cu y Ag. (Consulte la referencia bibliográfica de Pyykko.)



## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.
- Adams, P. M., *Inorganic Solids*, Londres, John Wiley, 1974, caps. 2 y 3.
- Adler, I., et al., «The Smart Electron», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 757.
- Agafoshin, N. P., *Ley periódica y sistema periódico de los elementos de Mendeleiev*, Barcelona, Editorial Reverté, S. A., 1974.
- Allred, A. L., y Rochow, E. G., «A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force», *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, 5, 264.
- American Chemical Society Committee on Nomenclature, «Recommended Format for the Periodic Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 136.
- Aranco, A., «Groups and Subgroups in the Chemical Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 785.
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, San Francisco, Freeman, 1978, cap. 22. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Balfow, W. J., y Whitlock, R. T., «The Visible Absorption Spectrum of Diatomic Calcium», *Can. J. Phys.*, 1975, 53, 472.
- Barbe, J., «Convenient Relations for the Estimation of Bond Ionicity in A-B Type Compounds», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 640.
- Bargalló, M., *Tratado de química inorgánica*, México, Ed. Porrúa, 1962.
- Barnard, A. K., *Theoretical Basis of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw-Hill, 1965.
- Barsanov, S. S., *Refractometry of Chemical Structure*, Princeton, Van Nostrand Co., 1961.
- Bartolotti, L. J.; Gadre, S. R., y Parr, R. G., «Electronegativities of the Elements from Simple  $X\alpha$  Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2945.
- Berry, R. S., «Small Free Negative Ions», *Chem. Rev.*, 1969, 69, 533.
- Blake, A. B., «Exchange Stabilization on the Variation of Ionization Energy in the  $p^n$  and  $d^n$  Series», *J. Chem. Ed.*, 1981, 58, 393.
- Blake, P. G., y Clack, D. W., «Cesium Neonide: Molecule or Thermochemical Exercise», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 637.
- Bleich, A. R., *The Story of X-rays*, Nueva York, Dover, 1960.
- Blustin, P. H., y Raynes, W. T., «An Electronegativity Scale Based upon Geometry Charges on Ionization», *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981, 1237.
- Bondi, A., «Van der Waals Volumes and Radii», *J. Chem. Phys.*, 1964, 68, 441.
- Boyd, R. J., y Markus, G. E., «Electronegativities on the Elements from Nonempirical Electrostatic Model», *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 5385.
- Bratsch, S. G., «Electronegativity Equalization with Pauling Units», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 588.
- Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980, parte IV.
- Brooks, D.; Meyers, E. A.; Sicilio, F., y Neaving, J. C., «Electron Affinity: The Zeroth Ionization Potential», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 487.
- Bunting, R. K., «Element Number 61», *Chemistry*, junio 1977, 50, 16.
- Bykov, G. V., «The Electronegativity of Atoms in Molecules», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 688.
- , «The Terms Electronegativity of Electrophilicity of Atoms in Molecules», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 683.
- Cartmell, E., *Principles of Crystal Chemistry*, Londres, The Royal Institute of Chemistry, 1971, Monographs for Teachers No. 18.

- Cartledge, G. H.**, «Studies on the Periodic System: The Ionic Potential as a Periodic Function», *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2855.
- Cordeman, R. R.**, y **Lineberger, W. C.**, «Negative Ion Spectroscopy», *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, 30, 347.
- Cotton, F. A.**, «Discovering and Understanding Multiple Metal-to-Metal Bonds», *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 225.
- Cotton, F. A.**, y **Wilkinson, G.**, *Advanced Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 4.<sup>a</sup> ed., 1980.
- Chamizo, J. A.**, «The Anomalous Electron Affinity of Lead: An Example of Isoelectronic Behaviour», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 874.
- Chatt, J.**, «Recommendation for the Naming of Elements of Atomic Numbers Greater than 100», *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 381.
- Chen, E. C. M.**, y **Wentworth, W. E.**, «The Experimental Values of Atomic Electron Affinities», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 486.
- Dasent, W. E.**, *Nonexistent Compounds*, Nueva York, Dekker, 1965, caps. 5 y 6.
- Day, M. C.**, y **Selbin, J.**, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand-Reinhold, 1969.
- Den, K. D.**; **Schmidt, P. C.**, y **Weiss, A.**, «Orbital Electronegativity and Electron Affinity of Rare Earth Atoms Using X $\alpha$ -theory», *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, 1980, 58, 69.
- Dickerson, R. E.**; **Gray, H. B.**, y **Haight, Jr., G. P.**, *Chemical Principles*, Menlo Park, California, Benjamin, 1974, 2.<sup>a</sup> ed., cap. 9.
- Douglas, B. E.**, y **McDaniel, D. H.**, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Blaisdell Pu. Co., 1965.
- Durrant, P. J.**, y **Durrant, B.**, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Londres, Longman, 1970.
- Eggs, B. R.**, *Estructura química y reactividad*, Barcelona, Ediciones Bellaterra, S. A., 1974.
- Ewing, G. E.**, «Structure and Properties of Van der Waals Molecules», *Acc. Chem. Res.*, 1975, 6, 185.
- Feigerle, C. S.**; **Cordeman, R. R.**; **Bobasher, S. V.**, y **Lineberg, W. C.**, «Binding Energies and Structure of Transition Metal Negative Ions», *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 1580. *Ibid.*, 1981, 74, 1513.
- Fernelius, W. C.**, y **Powell, W. H.**, «Confusion in the Periodic Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 504.
- Ferreira, R.**, «Electronegativity and Chemical Bonding», *Adv. Chem. Phys.*, 1967, 13, 55.
- Froese Fisher, Ch.**, *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Nueva York, J. Wiley, 1977.
- Galway, A. K.**, *Chemistry of Solids*, Londres, Chapman and Hall Ltd., 1967, cap. 1. ——— «Chemistry of Solids», *Science Paperbacks*, Londres, Chapman and Hall, 1967.
- Gázquez, J. L.**, «Al rescate de la electronegatividad», *Rev. Contactos*, 1984, 1, 50.
- Haight, G. P.**, «The Use of Tables of Data in Teaching», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 468.
- Harvey, K. B.**, y **Porter, G. B.**, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1965.
- Hendrickson, D. N.**, *Photoelectron Spectroscopy*, en R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977, 566-584.
- Heslop, R. B.**, y **Jones, K.**, *Inorganic Chemistry*, Amsterdam, Ebevier, 1976.
- Hinze, J.**, y **Jaffe, H. H.**, «Electronegativity I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms», *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 540.

- Hobza, P., y Zahradnik, R.**, «Van der Waals System: Molecular Orbitals, Physical Properties, Thermodynamics of Formation and Reactivity», *Topics in Current Chemistry*, Berlín, Springer Verlag, 1980, vol. 93.
- Hotop, H., y Lineberger, W. C.**, «Bindings Energies in Atomic Negative Ions», *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1975, 4, 539.
- Huheey, J. E.**, *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, México, Harla, 2.ª ed., 1981, cap. 2.
- Huheey, J. E., y Huheey, C. L.**, «Anomalous Properties of Elements that Follow "Long Periods" of Elements», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 227.
- Iczkowski, R. P., y Margrave, J. L.**, «Electronegativity», *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3547.
- Jensen, W. B.**, «The Positions of Lanthanum (Actinium) and Lutetium (Laurencium) in the Periodic Table», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 634.
- Johnson, O.**, «Role of *f* Electrons in Chemical Binding», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 431.
- Jolly, W. L.**, *The Principles of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1976.
- Kasdan, A.; Herbst, E., y Lineberger, W. C.**, «Laser Photoelectron Spectrometry of the Negative Ions of Silicon and its Hydrides», *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 541.
- Kemp, M. K.**, *Physical Chemistry. A Step-by-Step Approach*, Nueva York, Dekker, 1979, seccs. 14.4 y 14.5.
- Klopman, G.**, «Electronegativity», *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 5124.
- Kurtz, H. A.**, «LUMO Energies and Negative Electron Affinities», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 580.
- Kurtz Carpenter, A.**, «4s, 3d, what?», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 562.
- Ladd, M. F. C.**, «The Radii of Spherical Ions», *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, 1968, 12, 333.
- Lagowski, J. J.**, *Modern Inorganic Chemistry*, Nueva York, Dekker, 1973.
- La Paglia, S. R.**, *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Levine, I. N.**, *Physical Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978, cap. 24.
- Liebman, J. F.**, «Regularities and Relations among Ionization Potentials of Non-transition Elements», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 831.
- Little, E. J., y Jones, M. M.**, «A Complete Table of Electronegativities», *J. Chem. Ed.*, 1960, 37, 231.
- Mazuns, E. G.**, *Graphic Representation of the Periodic System: During One Hundred Years*, Alabama, University of Alabama Press, 1974.
- McKelvey, D. R.**, «Relativistic Effects in Chemical Properties», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 112.
- McWeeny, R.**, *Coulson's Valence*, Oxford, Oxford University Press, 1979.
- Moeller, T.**, *Inorganic Chemistry an Advanced Textbook*, Nueva York, John Wiley, 1952, 151.
- *The Chemistry of the Lanthanides*, Nueva York, Reinhold, 1963.
- Muenzenberg, G., et al.**, «The identification of element 108», *Z. Phys. A.*, 1984, 317, 235.
- Mulliken, R. S.**, «A New Electroaffinity Scale Together with Data on Valence Scale and Valence State and on Valence Ionization Potential and Electrom Affinities», *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 782.
- Nobel Foundations**, *Nobel Lectures*, Amsterdam, Elsevier, 1967.
- Pauling, L.**, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Nueva York, Cornell University Press, 1960, caps. 3, 7 y 13.
- *Química general*, Madrid, Aguilar, 1977, cap. 5.

- Phillips, C. S. G., y Williams, R. J. P., *Inorganic Chemistry*, Londres, Oxford University Press, 1966, vols. 1 y 2.
- Pimcatel, G. C., y Spratley, R. D., *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969, cap. 2.
- Pitzer, K. S., «Are Elements 112, 114, and 118 Relatively Inert Gases?», *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 1032.
- «Relativistic Effects on Chemical Properties», *Accs. Chem. Res.*, 1979, 12, 271.
- Pritchard, H. O., y Skinner, H. A., «The Concept of Electronegativity», *Chem. Rev.*, 1955, 55, 745.
- Puddephatt, R. J., *The Periodic Table of the Elements*, Oxford University Press, 1978.
- Pyykko, P., y Desclaux, J. P., «Relativity and the Periodic System of Elements», *Accs. Chem. Res.*, 1979, 12, 276.
- Rawls, R., «Element 109 Made by West Germany Researchers», *Chem. and Eng. News.*, 11 octubre 1982, 27.
- Rich, R. L., *Periodic Correlations*, Nueva York, Benjamin, 1965.
- Robles, J., y Bartolotti, L. J., «Electronegativities, Electron Affinities, Ionization Potential and Hardnesses of the Elements within Spin Polarized Density Functional Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3723.
- Rundel, R. E., «On the Probable Structure of  $\text{XeF}_4$  and  $\text{XeF}_2$ », *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 112.
- Sanderson, R. T., *Periodicidad química*, Madrid, Aguilar, 1964.
- «Chemistry of the M8 Elements and Electronegativity», *J. Inorganic Nucl. Chem.*, 1965, 989.
- «The Nature of Ionic Solids», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 517.
- Scientific American, «Element 109 and Beyond», en *Science and the citizen*, enero 1983.
- Seaborg, G. T., «Prospects for Further Considerable Extension of the Periodic Table», *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 627.
- Seaborg, G. T.; Loveland, W., y Morrissey, D. J., «Superheavy Elements: A Crossroads», *Science*, 1979, 203, 711.
- «The Periodic Table», *Chem. and Eng. News*, abril 1979, 16, 51.
- Shannon, R. D., «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides», *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751.
- Siegbahn, K., «La espectroscopia electrónica: nuevo método de estudiar el interior de la materia», *Endeavour*, 1973, 32, 52.
- Singman, C. N., «Atomic Volume and Allotropy of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 137.
- Slater, J. C., «Atomic Radii in Crystals», *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 3199.
- Smith, D. W., «Ionic Hydration Enthalpies», *J. Chem. Ed.*, 1977, 540, 540.
- «The Anomalous Ionization Potential of Bismuth», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 577.
- Spitsyn, U. I.; Mikheev, N. B., y Ionova, G. V., «Problems of Unusual Valence States of Actinide Elements», en *Heavy Elements Properties*, Amsterdam, Ed. W. Muller and H. Blank, 1976.
- Sproull, W. T., *X-rays in Practice*, Nueva York, McGraw Hill, 1946.
- St. John, J., y Block, A. N., «Quantum-Defect Electronegativity Scale for Nontransition Elements», *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 33, 1095.
- Tatevskii, V. M., y Spiridonov, V. P., «Comment on G. V. Bykov's Papers», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 684.

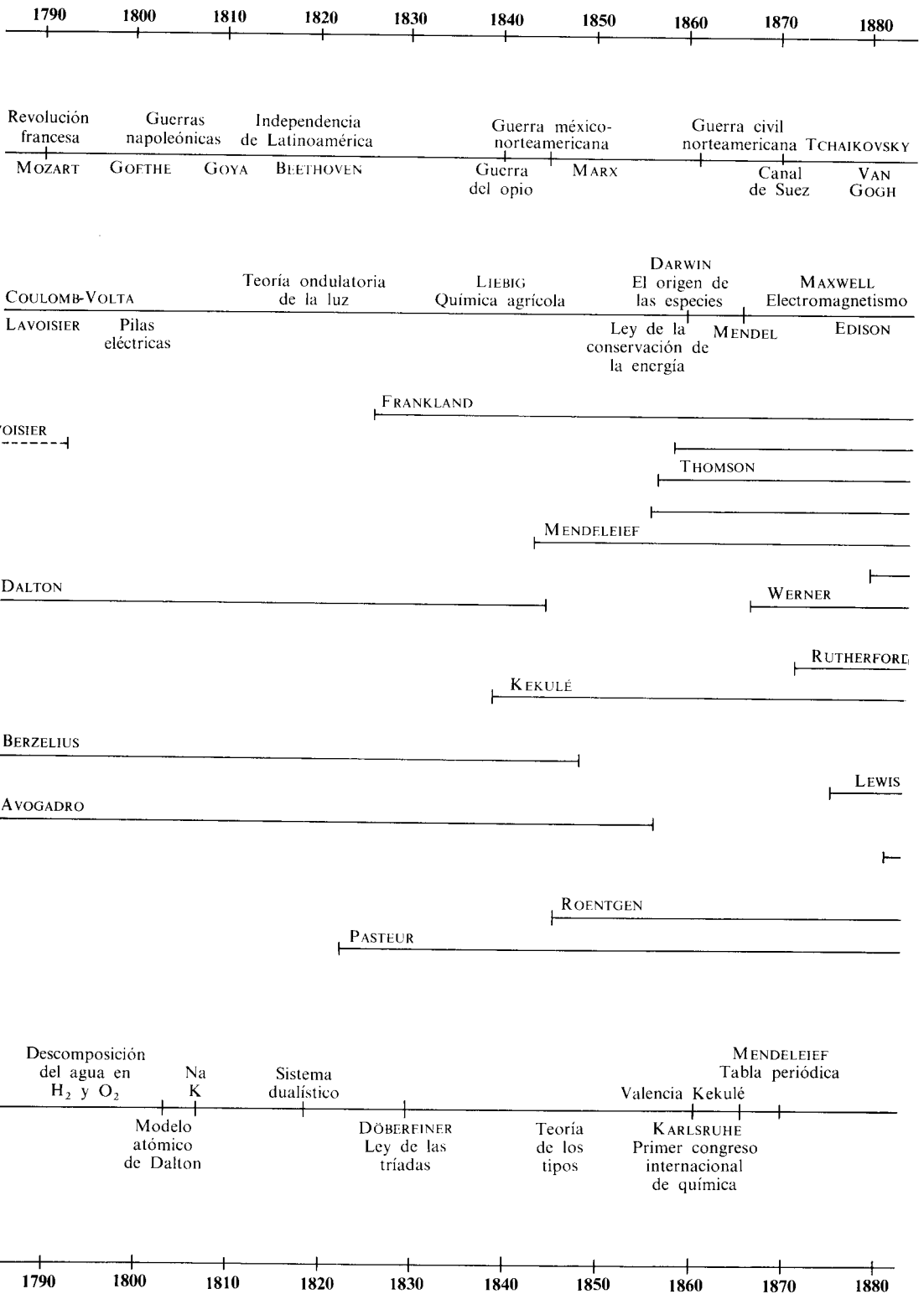
- Vahrenkamp, H., «What do we Know about the Metal-Metal Bond?», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 379.
- Vivier-Bunge, A., «El concepto de afinidad electrónica», *Rev. Contactos*, 1984, 1, 62.
- Waber, J. T., y Crower, D. T., «Orbital Radii of Atoms and Ions», *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 4116.
- Waser, J., «Pictorial Representation of the Fourier Method of X-ray Crystallography», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 446.
- Weast, R. C., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Florida, CRC Press Inc., sexagésima edición, 1979.
- Weiss, A. W., «Theoretical Electron Affinities for Some of the Alkali and Alkaline-earth Elements», *Phys. Rev.*, 1968, 166, 70.
- Wells, P. R., «Group Electronegativity», *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1968, 6, 111.
- Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 4.<sup>a</sup> ed., 1975.
- Woolfson, M. M., *An Introduction to X-ray Crystallography*, Cambridge, Cambridge University Press, 1970.

# Apéndice

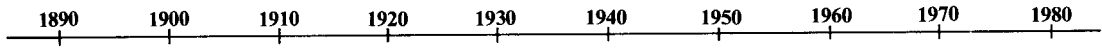
## Constantes físicas

Velocidad de la luz	$c$	$2.997\,925 \times 10^8$ m/s
Carga del protón	$e$	$1.602\,19 \times 10^{-19}$ C
Constante de Planck	$h$	$6.626\,18 \times 10^{-34}$ J · s
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.054\,6 \times 10^{-34}$ J · s
Constante de Avogadro	$N_0$	$6.022\,05 \times 10^{23}$ l/mol
Unidad de masa atómica	uma	$1.660\,565 \times 10^{-27}$ kg
Masa del electrón	$m_e$	$9.109\,53 \times 10^{-31}$ kg
Masa del protón	$M$	$1.672\,65 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Rydberg	$R_H$	$1.096\,775\,81 \times 10^7$ l/m
Radio de Bohr	$a_0$	$0.529\,177\,1 \times 10^{-10}$ m
Magnetón de Bohr	$\mu_B$	$9.274\,08 \times 10^{-24}$ J/T
Constante de los gases	$R$	8.314 41 J/mol K
Constante de Boltzman	$k$	$1.380\,662 \times 10^{-23}$ J/K
Constante de Coulomb	$\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8.987\,55 \times 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2}$

# Tabla cronológica

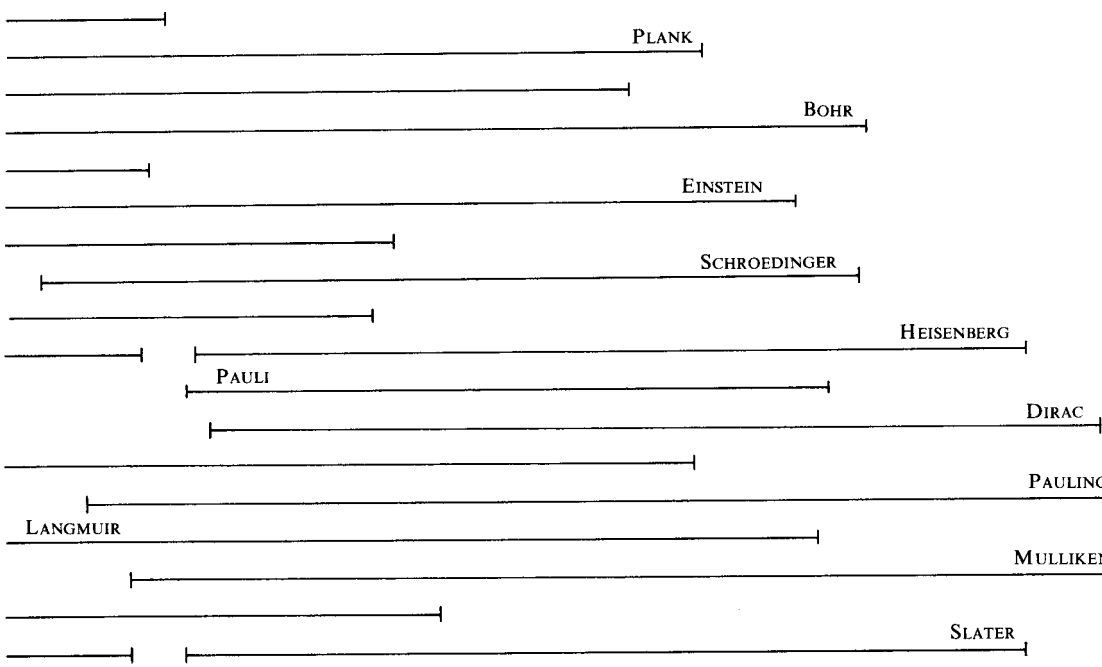




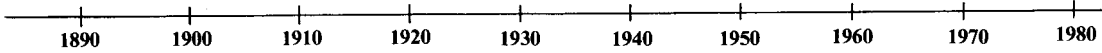


Rebelión de los boxers  
 BERNARD SHAW  
 Primera guerra mundial  
 Revolución mexicana  
 Revolución rusa  
 Muralismo mexicano  
 Guerra civil española  
 Segunda Guerra Mundial  
 ONU china  
 Revolución china  
 Formación de Israel  
 STRAVINSKY  
 Movimientos estudiantiles  
 Fin de la guerra de Vietnam

Termodinámica  
 Teoría especial de la relatividad  
 AMUNDSEN llega al polo Sur  
 Proceso Haber  
 Bakelita  
 LINDBERG  
 Desarrollo del radar  
 Nylon  
 Bomba atómica  
 TV  
 DNA  
 Sputnik  
 GAGARIN  
 Transistores  
 ARMSTRONG descende en la Luna  
 Microprocesadores



Radiactividad  
 Gases nobles  
 Fotón  
 Modelo atómico de Thomson  
 Modelo atómico de Rutherford  
 Modelo atómico de Lewis-Langmuir  
 Isótopos  
 Modelo atómico de Bohr  
 SCHROEDINGER  
 Mecánica cuántica ondulatoria  
 Electronegatividad  
 Espín  
 Positrón  
 Neutrón  
 Np  
 Cf  
 LINNETT  
 Lr  
 ¿Cuarks?  
 Unh



1	H	2	He
	1s <sup>1</sup>		1s <sup>2</sup>
53	37	29	149
1.312	0.072	2.372	
2.1	1.008		4.003

5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
78	90	60	77	49	75	41	73	36	71	32	155
0.801	0.027	1.086	0.123	1.402		1.314	0.141	1.681	0.328	2.081	
2.01	10.81	2.50	12.01	3.07	14.01	3.50	16.00	4.10	19.00		20.18

13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar
	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>		[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>		[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>		[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>		[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
131	143	107	118	92	110	81	102	73	99	66	188
0.577	0.043	0.787	0.134	1.012	0.071	1.00	0.201	1.251	0.349	1.52	
1.47	26.98	1.74	28.09	2.06	30.97	2.44	32.06	2.83	35.45		39.95

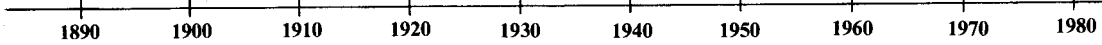
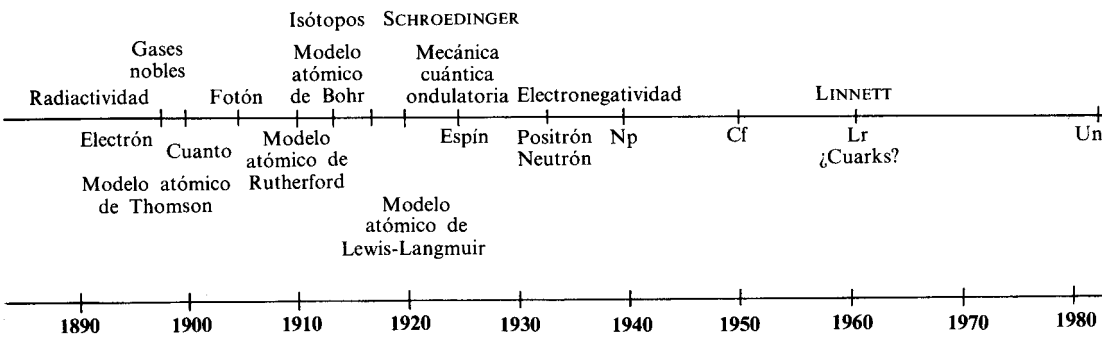
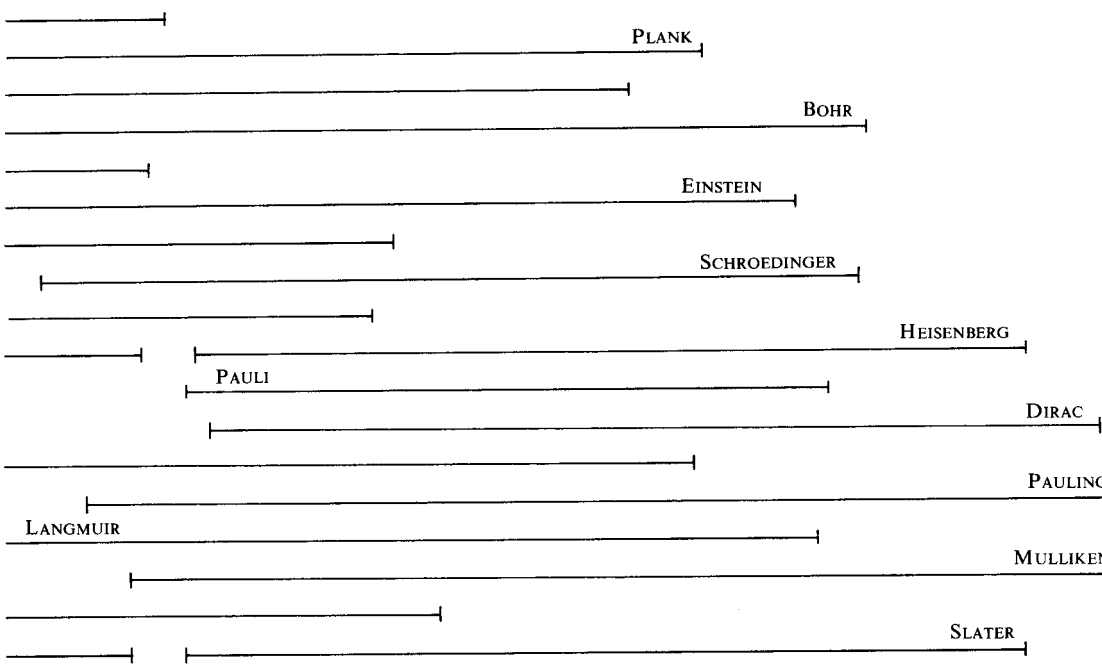
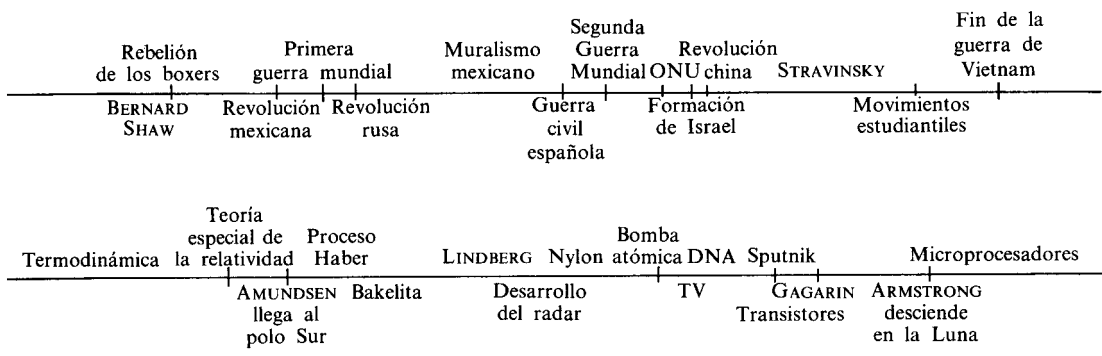
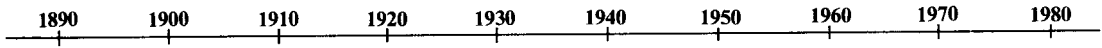
28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
114	125	119	128	107	137	125	153	109	139	99	122	91	117	84	114	78	200
0.737	0.111	0.745	0.119	0.906		0.578	0.029	0.762	0.116	0.944	0.077	0.991	0.195	1.140	0.324	1.35	
1.75	58.71	1.75	63.55	1.66	65.37	1.82	69.72	2.02	72.59	2.20	74.92	2.48	78.96	2.74	79.90		83.80

46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
156	137	129	144	118	152	138	167	124	158	116	161	108	135	100	133	96	218
0.815	0.054	0.731	0.125	0.87		0.558	0.029	0.709	0.121	0.832	0.101	0.869	0.190	1.018	0.295	1.170	
1.35	106.4	1.42	107.9	1.46	112.4	1.49	114.8	1.72	118.7	1.82	121.7	2.01	127.6	2.21	126.9		131.3

78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>0</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
122	139	119	144	113	155	132	171	122	175	121	182	114		112		102	
0.87	0.206	0.890	0.225	1.007		0.589	0.029	0.715	0.035	0.703	0.091	0.812	0.183		0.270	1.037	
1.44	195.1	1.42	197.0	1.44	200.6	1.44	204.4	1.55	207.2	1.67	209.0	1.76	210	1.96	210		222

64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb
	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
171	180	178	170	175	177	173	177	170	176	168	175	166	194
0.592	0.048	0.564	0.048	0.572	0.048	0.581	0.048	0.589	0.048	0.597	0.048	0.603	0.048
1.11	157.2	1.10	158.9	1.10	162.5	1.10	164.9	1.11	167.3	1.11	168.9	1.06	173.0

96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No
	[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>
166	174	163		160		158		156		153		158	
0.581		0.601		0.608		0.619		0.627		0.635		0.642	
1.2	247	1.2	247	1.2	249	1.2	254	1.2	253	1.2	256	1.2	254



# Índice de materias

- Abelson, 787  
 absorción, coeficiente de, 92  
 acción, 177  
 aceleración centrípeta, 76  
 ácidos y bases duros y blandos, 724  
 acoplamiento  
   espín-orbital, 554, 690, 697  
   Russell-Saunders, 620  
 afinidad electrónica, 275, 697  
   del estado de valencia, 747  
   determinación experimental de la, 693  
   tabla de, 698, 699  
 aleaciones metálicas, 732  
 Allred, D. L., 759  
   método de Allred-Rochow, 759  
 Ampère, A. M., 8  
   ley de, 81  
 amperio, 48  
 Anderson, C. D., 115  
 Ångstrom, A. J., 149  
 ángulo de enlace, 331, 333, 334  
 antiferromagnetismo, 325  
 apantallamiento, 594  
 aproximación  
   de electrones independientes, 588  
   de Koopmans, 653, 684  
 armónico esférico, 549  
   real, 518, 521, 549  
   gráfica, 521  
 Arrhenius, S., 20, 73  
 Aston, F. W., 78  
 átomo del helio, 588  
 átomos polielectrónicos, 580  
 Avogadro, A., 3  
   hipótesis de, 7  
   moléculas elementales, 7  
   moléculas integrales, 7
- Back, F., 318  
 Balmer, J. J., 149  
 Bardeen, J., 122  
 Barkla, Ch. G., 706  
 Becquerel, H., 122  
 Béguyer de Chancourtois, A. E., 31
- Bergman, T. O., 12  
 Berthollet, C. L., 12  
 Berzelius, J. J., 8  
   electronegatividad de, 10  
   sistema dualístico de, 9  
   tabla de pesos atómicos de, 11  
 Boisdardram, L., 35  
 Bohr, A., 209  
 Bohr, N. H. D., 106, 156, 361  
   modelo inicial de, para átomos con más de un  
   electrón, 207  
   principio de construcción de, 237  
   sistemas moleculares, 211  
 Boltzmann, L., 93  
   constante de, 105  
 Born, M., 377  
   interpretación estadística del cuadrado de la  
   función de onda, 393  
 Born-Haber, ciclo de, 287  
 Bose, S. N., 105, 583  
 bosones, 583  
 Boyle, R., 9  
 Bravais, A., 708  
   enrejados de, 708  
 Bragg, W. H., 193, 706  
 Bragg, W. L., 193, 706  
 Bunsen, R., 41  
 Butlerov, A. M., 16
- campo  
   eléctrico, 56, 57, 67  
   escalar, 59  
   magnético, 69  
   homogéneo, 71  
   vectorial, 59  
 candela, 48  
 Cannizaro, S., 18, 27  
   principio de, 28  
 cantidad de movimiento angular, 170  
 carácter iónico, 247, 257  
 carga,  
   formal, 260  
   nuclear efectiva, 198, 594, 686  
   transferencia de, 754

- Carlisle, A., 8  
 catástrofe del ultravioleta, 99  
 Cavendish, H., 3  
 celda unitaria, 729  
 centro de masa, 166  
 Clementi, E., 647  
 color, 445  
 colores visibles, 89  
 compartición de electrones, 210  
 Compton, A. H., 116, 361  
 condiciones a la frontera, 429, 481  
 conducción, 90  
 configuración(es), 593  
   atómicas de capa cerrada, 619  
   de capa abierta, 616  
   electrónicas, 241, 620  
 constante  
   de estructura fina, 192, 200  
   de Madelung, 280  
   giromagnética, 560  
   pantalla, 596  
 contorno(s), diagrama(s) de,  
   de densidad de probabilidad electrónica, 531  
   de densidad electrónica, 718  
   de probabilidad acumulativa, 537  
 contracción(es), 769  
   boránida, 770  
   escándida, 770  
   lantánida, 770  
 convección, 90  
 coordenadas,  
   esféricas polares, 473  
   graficación en,  
     esféricas polares, 513  
     polares planas, 511  
 correlación, 344, 667  
 Corson, D., 786  
 Coulomb, Ch. A., 54  
 Couper, A. S., 16  
 covalencia, origen del término, 215  
 Crick, F. H. C., 706  
 cristales iónicos, estructura de, 275  
 Crookes, W., 74  
 cuantización,  
   de la carga, 80  
   de la energía, 431  
   de la radiación electromagnética, 106  
   del espacio, 182  
   momento angular, 315  
   reglas de, 176  
 cuanto, 104  
 cuarcs, 570  
 cubo de potencial, 448  
 cuerpo negro, 92, 96  
 cúmulos metálicos, 731  
 Curie, M. S., 106  
 Curie, P., 122  
 curvas de nivel, 532  
  
 Chadwick, J., 131  
  
 Dalton, J.,  
   pesos atómicos de, 25  
   teoría atómica de, 3  
 Davisson, C. J., 366  
 Davy, H., 8  
 De Broglie, L. V., 362  
   hipótesis de, 361, 461  
 De Broglie, M., 362  
 Debye, P., 245  
 debye (unidad de momento dipolar), 245  
 degeneración, 448, 487  
   del espín, 586  
   ruptura de la, 450  
 densidad  
   de energía, 95  
   de estados, 454  
   de probabilidad, 394, 396, 489  
   electrónica, 655, 709, 719  
     promedio, 760  
   radial de probabilidad, 498  
   radial electrónica, 656  
 desdoblamiento  
   de singletes y tripletes, 602  
   energético, 450  
 deslocalización electrónica, 264  
 diagramas isométricos, 574  
 diamagnetismo, 325  
 difracción  
   de electrones, 366, 711  
   de neutrones, 462, 711  
   de rayos X, 705  
 dina, 55  
 dipolo eléctrico, 244  
 Dirac, P. A. M., 115, 443, 487, 551, 567  
 distancia(s)  
   al núcleo, valor esperado de la, 737  
   entre planos, 707  
   internucleares, determinación de, 705  
   internucleares en metales, 731  
   promedio al núcleo, 181  
 distribución de Rayleigh-Jeans, 100  
 Döbereiner, J. W., 23  
 dobles, 191  
 Doppler, C. J., 147  
 dual, naturaleza, 361  
 dual-corpúsculo-onda, naturaleza, 121, 493  
   de la luz, 120

- Dulong, P. L., 26  
 Dumas, J. B. A., 40
- ecuación  
 de Born-Landé, 286  
 de Schroedinger para el hidrógeno, 479  
 de una onda estacionaria, 376  
 de valores propios, 385  
 general del movimiento ondulatorio, 370, 372  
 general de onda, 371  
 para una onda sinusoidal, 84  
 unidimensional independiente del tiempo de Schroedinger, 378
- efecto(s)  
 anormal de Zeeman, 310, 554, 559, 636  
 Compton, 119  
 de intercambio, 688  
 Doppler (corrimiento hacia el rojo), 147  
 fotoeléctrico, 107  
 normal de Zeeman, 309, 310  
 pantalla, 197  
 Paschen-Back, 318  
 túnel, 497  
 Zeeman, 318
- Einstein, A., 100, 106
- electrólisis, 8, 73
- electrón, el, 73  
 5 f, 782  
 del core, 209  
 descubrimiento del, 73  
 determinación de la carga del, 79  
 de valencia, 209  
 libre, 451  
 voltio, 67
- electronegatividad(es), 206, 745  
 de Sanderson, 760  
 escala de Berzelius, 10  
 escala de Mulliken, 750  
 escala de Pauling, 244  
 escalas de, 764  
 igualación de, 754  
 molecular, 798  
 unidades, 764
- electrovalencia, 213
- elementos artificiales, 788
- emisión  
 fotoeléctrica, 107  
 por campo, 107  
 secundaria, 107  
 termiónica, 107
- energía(s)  
 de atomización, 776, 777  
 de correlación, 667  
 de ionización, 189, 275, 590, 678  
 de ionización cero, 693  
 de ionización (tabla), 681  
 de red cristalina, 276  
 de resonancia iónica, 252  
 de Fermi, 454  
 diagrama de, para el átomo de hidrógeno, 487  
 electronegativa, 756  
 electrónica, 480  
 en el átomo de hidrógeno, 484  
 total, 793  
 orbital, 598, 604  
 potencial para una carga, 68  
 radiante, 92  
 total electrónica, 641  
 transferencia de, a través de la radiación, 90
- enlace,  
 covalente, 215, 224, 259  
 covalente-coordinado, 260  
 cuádruple, 728  
 electrovalente, 224  
 ideas electroquímicas del, 8  
 iónico, 212
- entalpía de hidratación, 800
- ESCA, 679
- espectro(s),  
 atómicos, multipletes en los, 306  
 de absorción, 147  
 de emisión, 145  
 del helio, 611  
 de los metales alcalinos, 232  
 fotoelectrónico, 682
- espectrógrafo de masas, 78
- espectroscopia, 144  
 de fotoeliminación electrónica por láser, 694
- espín electrónico, 306, 319, 321, 487, 567  
 g, 321
- espinos, 568
- estado(s)  
 basal, 165, 590  
 de dispersión, 472  
 de oxidación, 779  
 de valencia, 747  
 estacionario, 157  
 excitado, 165, 598  
 ligado, 472
- estereoquímica, 19
- estructura(s)  
 cristalina de los metales, 730  
 fina, 191  
 resonantes, 264
- Euler, relación de, 457, 518
- expansión del octeto, 262
- exponente de Born, 285, 716

- factor giromagnético, 318, 321  
 Fajans, K., 290  
 Faraday, M., 54, 78  
   ley de, 81  
 Fermi, E., 454, 583  
 fermiones, 583  
 ferrimagnetismo, 325  
 ferromagnetismo, 71, 325  
 Feynman, R. P., 121  
 fluorescencia, 74, 612  
 fosforescencia, 612  
 fotones, 111  
 Franck, J., 187, 678  
 Frankland, E., 14, 148  
 Fraunhofer, J., 147  
 frecuencia, 83  
   umbral, 110  
 Friedrich, W., 706  
 fuerza  
   coulombiana, 54  
   de dispersión, 733  
   eléctrica, 54, 68  
   magnética, 54  
 función(es)  
   angular, 573, 484, 511  
   *d*, 525  
   de distribución radial, 498, 741  
   degeneradas, 448  
   del espín para un sistema de dos electrones, 584  
   de onda, 381  
   del hidrógeno, 472  
   para átomos polieletrónicos, 615  
   simétrica y antisimétrica, 581  
   de probabilidad, 394  
   electrónica, 480  
   *f*, 528  
   orbitales, 655  
   *p*, 522  
   propia del operador, 385  
   radial, 483, 489, 673  
   *s*, 521  
   trabajo, 107  
  
 Gamow, G., 377  
 Gauss, K. F., 72  
 Gay-Lussac, J. L., 6  
   ley de los volúmenes de combinación, 6  
 Gázquez, J. L., 597  
 Geiger, J. H. W., 123, 126  
 Gerhardt, C., 12  
   teoría de los tipos, 12  
 Germer, L. H., 366  
 Gillespie, R. J., 326  
  
 Goudsmit, S., 319, 551  
 Gouy, balanza de, 326  
  
 Hahn, 787  
 Hamilton, W. R., 379, 385  
 Hannay, 257  
 hartree, 678  
 Hartree, D. R., 488, 597  
 Heisenberg, W., 377, 413  
   relaciones de incertidumbre, 410  
 Hertz, G. L., 187, 678  
 Hertz, H., 81, 113, 361  
 híbrido de resonancia, 264  
 Hinze, J., 749  
 Hughes, A. L., 114  
 Hume-Rothery, 732  
   reglas de, 732  
 Hylleraas, E. A., 598  
  
 infrarrojo, 88  
 integral  
   coulómbica, 602  
   de intercambio, 602  
 interacción  
   espín-órbita (véase *acoplamiento*)  
   de intercambio, 344, 604  
 interferencia, 119, 707  
 interpretación  
   de Copenhague, 409, 416, 493, 497  
   de las relaciones de incertidumbre, 415  
   estocástica, 420, 493  
 iónico,  
   carácter, 247  
   enlace, 212  
 isomería, 13  
   *cis-trans*, 19  
   óptica, 19  
 isosterismo, 230  
 isótopos, 78, 123  
  
 Jacobi, M. H., 379  
 Jaffé, H. H., 749  
 Jeans, J. H., 100  
 Jordan, P., 377  
  
 Karlbaum, F., 98  
 Kaufmann, W., 75  
 Kekulé, F. A., 16  
 kelvin, 48  
 Kelvin, *lord* W. T., 123  
 Keller, J., 240, 640

- Kennedy, 787  
 kilogramo, 48  
 Kirchhoff, G. R., 92  
 Knipping, P., 706  
 Kolbe, A. W. H., 14  
 Kossel, W., 210, 275  
 Kramers, H. A., 361
- Lagrange, J. L., 379  
 Landé, A., 307, 714  
 Langmuir, I., 221  
 Laue, M., 193, 706  
 Lavoisier, A. L., 3  
 Le Bel, J. A., 19  
 LEED, 712  
 Lenard, P., 113  
 Lewis, G. N., 210  
   estructuras de, 259  
   formación de moléculas, 215
- ley,  
   de Bragg, 707  
   de Coulomb, 69  
   de desplazamiento de Wien, 96  
   de Dulong y Petit, 26  
   de la conservación de la materia, 3  
   de las octavas de Newlands, 31  
   de las segundas diferencias, 794  
   de las triadas, 23  
   del isomorfismo, 27  
   de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac, 6  
   de Moseley, 193  
   de Stefan-Boltzman, 93, 95  
   periódica, 32  
   segunda, de Newton, 77
- Liebig, J. von, 13  
 líneas de emisión  
   del helio, 146  
   del hidrógeno, 150  
   del mercurio, 146  
   del neón, 146  
   del sodio, 147
- Linnett, J. W., 343  
 localizabilidad, 181  
 longitud de onda, 82  
 Lorentz, H. A., 71, 105, 310, 451  
 Löwdin, P. Ö., 594  
 Lummer, O., 98
- magnetón de Bohr, 315  
 Marsden, E., 126  
 masa reducida del sistema electrón-núcleo, 168, 480
- Maxwell, J. C., 81  
 McKenzie, K., 786  
 McMillan, 787
- mecánica  
   cuántica, 378  
   matricial, 377  
   ondulatoria, 377
- Meitner, 787  
 Mendeleiev, D. I., 32, 33, 676
- metales, 451  
   de transición, 657  
   estructura cristalina de los, 731
- método  
   de campo autoconsistente, 597  
   de Hartree-Fock, 650, 686  
   variacional, 595
- metro, 48  
 Meyer, J. L., 32  
   curva de, 32, 703  
 Meyer, V., 19
- microestado, 552, 620  
 microondas, 88  
 microscopia de ionización por campo, 369  
 microscopio electrónico, 368  
 Michelson, A. A., 191  
 Millikan, R. A., 79, 114  
 Mitscherlich, E., 27
- modelo(s), 258  
   atómico de Bohr, 156  
   atómico de Langmuir, 221  
   atómico de Kelvin-Thomson, 123  
   atómico de Rutherford, 126  
   atómico planetario, 151  
   conceptual, 391  
   de Bohr-Sommerfeld, 182  
   del doble cuarteto de Linnett, 343  
   de Lewis, 215  
   de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia, 326  
   de resonancia, 264  
   mecánica cuántica como un, 390  
   para los electrones en los metales, 451  
   teórico, 391
- mol, 48
- momento  
   angular, 170, 309  
   del espín, 321, 551  
   en mecánica cuántica, 543  
   orbital, 544  
   orbital total, 600  
   total del electrón, 321, 554  
   dipolar, 244, 340  
   magnético, 312  
   de espín, 711
- Mosander, C. G., 37



- Moseley, H. G. J., 194  
 multipletes, 306  
 Mulliken, R. S., 749
- Nernst, H. W., 106  
 Newlands, J. A. R., 31  
 Newton, I., 147, 361  
 Nicholson, W., 8  
 Nilson, I. F., 35  
 nodo,  
   función de onda, 435  
   función radial, 494, 505  
 normalización, condición de, 402  
 núcleo atómico, descubrimiento del, 121, 127  
 número(s) cuántico(s), 176, 556  
   acimutal, 178, 320  
   aparición de tres, 478, 481  
   de momento angular total, 600  
   espín, 321  
   hidrogenoides, 591  
   magnético, 182, 315, 320  
   principal, 179, 320  
 número de coordinación, 283  
 Nyholm, R. S., 326
- ocupación de las órbitas atómicas, 238  
 Oersted, H. Ch., 54  
 onda(s)  
   electromagnéticas, 81  
   estacionaria, 363, 376  
   piloto, 361, 362  
 operador(es),  
   cantidad de movimiento, 384  
   de escalera, 573, 669  
   dispersión de un, 410  
   energía cinética, 382, 478, 488  
   energía potencial, 479, 488  
   en mecánica cuántica, 382  
   hamiltoniano, 385, 478, 555, 588  
   laplaciano, 390  
 orbital(es)  
   atómicos, 482  
   difuso, 503  
   híbrido, 574  
   hidrogenoide, 501  
   localizado, 503  
   penetrante, 503  
   tipo Slater, 645  
 órbitas  
   de Bohr, 510  
   elípticas, 175  
   estacionarias, 159  
 ordenamiento magnético en sólidos, 711  
 paramagnetismo, 325  
 pares,  
   compartidos, 327  
   creación de, 115  
   solitarios, 327  
 par inerte, 773  
   efecto de, 773  
 Parr, R. G., 754  
 partícula  
   alfa, 122  
   beta, 122  
   en una caja de potencial tridimensional, 447  
   en una caja de potencial unidimensional, 428  
   en un círculo de potencial, 455  
   libre unidimensional, 425  
 Paschen, F., 97, 244, 318  
 Pasteur, L., 18  
 patrón de difracción, 119, 422  
 Pauli, W., 319, 551  
 Pauling, L. C., 122, 251, 715, 751  
 penetrabilidad, 181, 503  
 periodicidad, 676, 768  
   secundaria, 769  
 periodo, 83  
 Perrier, C., 786  
 Perutz, M. F., 706  
 pesos atómicos, 23  
 Petit, A. T., 26  
 Pickering, E. C., 151  
 Planck, M. K. E. L., 79, 92  
   constante de, 104  
 polaridad, 247  
 polarizabilidad, 248, 723  
 polarización (véase *reglas de Fajans*)  
 Pool, M., 786  
 Pope, W. J., 19  
 porcentaje de carácter iónico, 257  
 positrón, 115  
 potencia emisiva, 93  
   de la longitud de onda, 93  
 potencial  
   de ionización (véase *energía de ionización*)  
   efectivo, 597  
   eléctrico, 63, 65, 711  
   iónico, 294, 775  
 prefijos del SI, 49  
 Priestley, J., 3  
 principio  
   de antisimetría, 580  
   de *aufbau*, 238  
   de complementariedad, 417  
   de construcción progresiva, 231, 238, 637  
   de Bohr, 237

de equipartición, 99  
 de exclusión, 306, 319, 615  
 de incertidumbre, 414  
 heurístico, 113  
 Pringsheim, E., 98  
 probabilidad, 394, 491  
     acumulativa, 396  
     radial acumulativa, 503, 742  
 protón, 61  
 Proust, J. L., 4  
 Prout, W., 11  
 punto de retorno clásico, 496

Quill, L., 786

radiación, 90  
     absorción o emisión de, 92  
     electromagnética, 81  
 radiactividad, 122  
 radio(s)  
     atómico, 736  
         tabla de, 744  
     covalente, 725  
     cristalinos de los iones, 716  
     de Bohr, 161, 483  
     de Bragg-Slater, 736  
     de Van der Waals, 733  
     de Waber y Cromer, 742  
     iónico, 712  
         razón de, 722  
     iónico univalente, 715  
     metálico, 728  
 radiofrecuencia, 88  
 Raimondi, D. L., 647  
 Ramsay, W., 37  
 Rayleigh, L., 37, 99  
 rayos  
      $\alpha$ , 122  
      $\beta$ , 122  
     catódicos, 74  
      $\gamma$ , 90, 122  
     X, 89, 116, 193, 705  
 reactividad, 677, 724  
 red cristalina, 275, 281  
 refractividad, 796  
 regla(s)  
     de Fajans, 290  
     de Hund (primera), 604, 632  
     de Hund (segunda), 632  
     de Hund (tercera), 634  
     de la diagonal, 640  
     de selección, 234, 316, 559, 612, 633  
     de Slater, 643

relación(es)  
     de estabilidad, 763  
     de incertidumbre, 409, 413, 441  
     de radios en cristales, 721  
         diagonales, 775  
 Richter, J. B., 4  
 Roentgen, W. C., 89, 705  
 Rochow, E. G., 760  
 Rubens, H., 98  
 Rutherford, E., 123, 126  
 Rydberg, J. R., 149, 173, 212  
     átomo de, 574

Sanderson, R. T., 760  
 Sanger, F., 122  
 Schroedinger, E., 377  
     ecuación para el hidrógeno, 479  
 Seaborg, G. T., 787  
 Segré, E., 786  
 segundo, 48  
 serie  
     difusa, 232  
     exacta, 232  
     fundamental, 232  
     principal, 232  
 Shanon, radios iónicos de, 720  
 Siegbahn, K. M. G., 706  
 Silverstone, 597  
 singulete, 586  
 síntesis de Fourier de la densidad electrónica,  
     709  
 Sistema Internacional de Unidades, 47  
 Slater, J. C., 361, 717  
     determinante de, 590  
 Soddy, F., 123  
 Sommerfeld, A., 166, 176, 233, 568, 706  
 Stark, J., 210  
 Stefan, J., 93  
 Stern y Gerlach, 670  
 Stoner, E. C., 238  
 Stoney, G. J., 73  
 Strassman, 787  
 superficie nodal, 449, 495, 524  
 susceptibilidad  
     diamagnética molar, 573  
     eléctrica, 250

tabla periódica, 21  
     de Langmuir, 223  
     de Mendeleiev, 34, 35  
     grupo 3, 784  
     subgrupos A y B, 783

- tamaño atómico, 704
- tautomerismo, 227
- teorema
  - variacional, 595
  - virial, 153
    - en mecánica cuántica, 508
- teoría
  - atómica de Dalton, 2, 3
  - cuántica, 92, 101
    - vieja, 323
  - cúbica del átomo, 216
  - de coordinación, 20
  - de la atomicidad, 15
  - del octeto de valencia, 225
  - de los tipos, 12
  - de perturbaciones, 608
- término(s), 307
  - atómico, 553
  - espectroscópicos, 601, 620
- tesla, 71, 312
- Tesla, N., 71
- Thomson, G. P., 367
- Thomson, J. J., 75, 113, 210
- transición prohibida, 612
- transuránicos, 787
- tripleto, 586
  
- Uhlenbeck, G. E., 320, 551
- ultravioleta, 89
- unidad(es)
  - atómicas, 488
  - electrostática de carga, 56
  - SI, 47
- UPS, 679
  
- valencia,
  - concepto, 15
  - primaria y secundaria, 20
- valor(es)
  - esperado, 388, 440
  - esperado de la distancia al núcleo y de la energía potencial, 508
  - propios del operador, 382, 385
- Van't Hoff, J. H., 19
- van Vleck, J. H., 747
- variables dinámicas, 381
- velocidad de la luz, 48, 81
- visible, 88
- von Hoffman, A. W., 12
  
- Wahl, 787
- Watson, J. D., 706
- Werner, A., 19, 20
- Wichelhaus, C. W., 15
- Wiechert, E., 75
- Wien, W., 96, 705
- Wilson, W., 176
- Williamson, A. W., 12
- Winkler, C. A., 35
- Wislicenus, J. A., 19
- Wohler, F., 10, 13
- Wollaston, W. H., 147
  
- XPS, 679
  
- Young, T., 361
  
- Zeeman, P., 71, 309