

## I- Introducción

La química es la ciencia que estudia la constitución y el comportamiento de las sustancias materiales, como se transforman unas en otras y de la energía involucrada en estos procesos. Como aplicación, la química estudia la forma en que pueden utilizarse las distintas especies o productos tangibles y por ende es un motor de la industrialización y la generación de riqueza.

Para conocer una sustancia material es necesario saber su composición, su organización, la forma en que se unen sus partículas constituyentes y como se distribuyen espacialmente.

Dado que todas las ciencias están relacionadas entre sí, la química requiere de la física para algunos de sus conceptos e interpretaciones, de la matemática para su cálculo y contribuye a otras ciencias como la biología, medicina, ingeniería, geología e incluso astronomía. Otras ciencias de interés que pueden mencionarse son la Astroquímica, donde una de sus aplicaciones es el estudio de la composición de las estrellas, la geoquímica que se ocupa del estudio de la composición de la tierra, la química Orgánica que se ocupa del estudio de los compuestos químicos que presentan carbono como principal constituyente.

El camino que aplica el método científico se basa en general en el intento por interpretar datos recopilados (observables físicos), a partir de los cuales se proponen modelos que permiten interpretar el comportamiento de la naturaleza y de las especies presentes en ella cuando estas experiencias son reproducibles.

Los primeros utensilios y materiales usados por el hombre posiblemente fueron hechos de huesos, cuero, madera y piedras. Se sabe que los homínidos (*homo erectus*) ya usaban la piedra para confección de herramientas. Puntas de lanzas, hachas y flechas se han usado por 100.000 años. Posterior a la edad de piedra, en el Neolítico, hace más de 10.000 años, se aprende a utilizar la arcilla para realizar orfebrería y alfarería. Se sabe que el hombre usa el cobre y el oro hace 12.000 años. Es el inicio de la era de los metales para desarrollar herramientas, armas y utensilios en lugar de piedras. Se le conoce como edad del cobre. El cobre gradualmente se perfecciona con la adición de estaño, generando la aleación de ambos metales hace unos 3000 años, que se conoce como bronce, un metal más fuerte y fácil de fundir. Posteriormente hacia el 700 A.C., se aprende a usar el hierro, con lo cual se logra avanzar en el desarrollo de nuevas aplicaciones y mejores herramientas.

En Egipto, hace 6000 años, existía industria cosmética, fabricación de vidrios, tinturas, metalurgia y alfarería. Había minería no metálica que dio lugar a la construcción de los monumentos de piedra y granito. Se trabajaba la madera y ya existía comercio de diversos pueblos por interés en productos manufacturados. Se observaba la fundición de los metales, cuyas transformaciones se atribuían al misticismo y la magia, basando el punto de partida de la Alquimia más primitiva. Estas ideas Alquimistas se desarrollan en la Antigua Grecia helenística, China e India. Los alquimistas se proponían tres grandes misiones: la transmutación de los metales en oro, el descubrimiento de una panacea cuyo objetivo es una medicina universal y la creación de un elixir de la vida eterna. Así la metalurgia y ciertos hallazgos como los descubrimientos del mercurio, el azufre y el arsénico y la identificación de nuevas sustancias abrieron nuevos conceptos y motivaciones por un desarrollo científico. Los antiguos griegos reunieron los principios alquimistas en un solo concepto, la piedra filosofal, que transmutaba metales en oro y proporcionaba la vida eterna.

En Israel, en la época de Cristo, se manipulaba como preservante de alimentos el uso de sal. En la época medieval se conocía el petróleo como aplicación combustible y se usaba como “fuego griego”, el cual se inventa en

671 DC. China en 145 DC hace escritura en papel, usa infusiones de té como bebida en 275 DC, imprime el primer libro en 593 DC y trabaja porcelana fina en 665 DC. Sin duda la humanidad ha aprendido paulatinamente en base a la experiencia y observación el mundo que conocemos hoy en día, pero se piensa que en los tiempos antiguos todos los procesos químicos que se usaban, no se comprendían (se habla entonces de técnicas, pero no de tecnología). La primera escuela de Ingeniería se inicia en Roma en 230 DC. Por desgracia en Alejandría se quema su biblioteca en 641 DC, incidente en el cual se pierde gran cantidad de información.

En América, El Calendario Maya (Astronomía) data de 431 DC. Prosperan grandes civilizaciones en lo que hoy es México, Belice, Guatemala, el Salvador y Perú. Chichen Itza en el período del 900 -1000 DC, Tenochtitlan en 1325 y Machu Picchu, se construye en 1450 DC. Los pueblos prehispánicos usaban plumas, conchas marinas, jade y otras piedras como adornos (meso América). Los incas usaban lana y algodón en sus vestimentas y hacia meso América se usaba algodón y fibras vegetales. Se tejía y se hilaba. La medicina se realizaba por prácticas chamánicas, actos de magia y se usaban hierbas medicinales y carne de algunos animales. Usaban utensilios como cuchillos, morteros, tazones, esteras, cinceles, vasijas, platos y todo tipo de orfebrería. En algunos casos, hacían sus casas de adobe o ladrillos y poseían pocos muebles. La joyería de metales preciosos, comenzó en Perú hace unos 3500 años. El 850 A.C se introduce la metalurgia en Meso América desde Sudamérica. Mezclaban aleaciones de oro, plata y cobre. Explotaban diversas piedras y las manufacturaban: ónix, jade, turquesa, obsidiana, cuarzo y pórfido. Eran hábiles apicultores y agricultores.

Los griegos (s IV AC) reúnen gente con ansias de aprender temas comunes en lo que sería un concepto de Universidad, aunque la primera universidad como centro de enseñanza superior e investigación se crea en Bolonia en 1088 D.C. Es un lugar de sinergia intelectual, en el cual un maestro de conocimientos más avanzados los trasmite a un grupo de discípulos o seguidores. La Universidad es un lugar donde se genera nuevo conocimiento y con este propósito se realiza investigación. En un concepto clásico de Universidad, los griegos son los grandes filósofos de la antigüedad. Uno de sus máximos exponentes es el filósofo Aristóteles (350 A.C.). Dentro de sus ideas, apoyó la teoría de los cuatro elementos de Empédocles (490-430 A.C.), la cual supone que toda la materia está constituida por cuatro elementos: aire, agua, fuego y tierra, idea que prevaleció por siglos. Otros griegos, Leucipo y Demócrito postulaban que la materia estaba constituida por partículas pequeñas, indivisibles, llamadas átomos, pero fue la idea Aristotélica la que prevaleció por más de mil años. En 1667 D.C, Johann Joachim Becher, propuso la idea de un quinto elemento, El Flogisto, el cual existía dentro de los materiales combustibles y era liberado al arder. Uno de sus seguidores más importantes fue Joseph Priestley, descubridor del oxígeno.

La precursora de la química, fue la Alquimia (cuya traducción es “de metales”) nace en el Antiguo Egipto y Grecia como ya se señaló. Los griegos tenían la idea de que el oro y la plata eran los metales perfectos y su objetivo era buscar la piedra filosofal. Por su parte, los chinos buscaban el elixir de la inmortalidad, lo que se relacionaba con las artes marciales, la espiritualidad y la pureza del alma. Se descubre el cinabrio como uso médico (sulfuro de mercurio) y la pólvora (mezcla de salitre, carbón y azufre) en el siglo IX por monjes. Hasta entonces se conocía solo el fuego griego como arma incendiaria, llevada a Constantinopla por Calínico en 673 DC, que era un betún o crudo de petróleo que se incendiaba sobre los barcos enemigos. Antes de esto, y por un milenio, se usaban flechas incendiarias, empapadas en aceite, hay registros de ataques a Atenas en 480 AC.

Los hindúes focalizaron sus esfuerzos en farmacéutica y en inspirar su religión por medio de aplicaciones metalúrgicas. Hay grandes avances en técnicas de calentamiento, destilación y combustión. Estos conocimientos fueron heredados por los persas y árabes. Destacan los trabajos de Rasis, Geber y Avicena, alquimistas islámicos más prestigiosos, quienes descubren y clasifican un gran número de sustancias naturales, usando sofisticados equipos experimentales inventados por otros científicos árabes. Perfeccionan el trabajo experimental dándole un significado más científico, riguroso y metódico. Refinaron las técnicas de cristalización, destilación y filtración usando aparatos como el alambique. Descubrieron e identificaron sustancias como el alcohol y ácidos inorgánicos como el ácido

sulfúrico, nítrico y clorhídrico además de sus mezclas (agua regia mezcla de nítrico y clorhídrico), capaz de disolver el oro. El árabe Alhacén (965-1039 DC) desarrolla sus estudios en óptica, los cuales se traducen al latín en 1270 DC los que se publican en 1572 DC en Basilea. Sus estudios tratan de color, sombra, arcoíris, eclipses, lentes cóncavos y convexos de vidrio, explicó cómo funciona el ojo humano y la trayectoria rectilínea de la luz. Snell, 600 años después estudia las lentes simples (vidrios cóncavos y convexos) para investigar su capacidad de aumento. Con ellos nace la física óptica.

El islam expandió su influencia por medio oriente y la idea de convertir metales en oro y un elixir de la vida, encajaron con el misticismo cristiano de la época (siglo XII DC). Sus inicios son en el campo experimental. Los alquimistas medievales (uno de sus precursores fue el inglés Roger Bacon), tomaron escritos del dios Egipcio Tot y Hermes, creando un dios híbrido, Hermes Trismegisto, generando escritos conocidos como “La Hermética”, entre cuyas artes de enseñanza estaba la Alquimia. Se inicia nuevas técnicas, para extraer metales de la tierra, elaboraciones de esencias para usos medicinales y aromas, se busca transformar plomo en oro, además del elixir de la vida, de modo de conseguir la vida eterna, estudiando también aplicaciones para preservar alimentos o para usos bélicos. Sin duda los alquimistas brindaron elementos importantes para los cimientos de la química como ciencia: la observación, la metodología, el trabajo metódico y analítico.

En el Renacimiento, la alquimia se vuelca a la búsqueda de la Panacea, cuyo máximo exponente es el suizo Paracelso (1493-1541 DC). Sus esfuerzos estaban focalizados en descubrir usos medicinales de las distintas especies químicas. Uno de sus exponentes renacentistas fue Leonardo Da Vinci, a continuación se cita uno de sus estudios en botánica que ilustra la rigurosidad de sus observaciones:

“Las puntas de las ramas de las plantas, a no ser que se doblen por el peso de sus frutos, miran hacia el firmamento todo lo posible. La parte superior de las hojas mira hacia el cielo para recibir el alimento del rocío nocturno. El sol anima y da vida a las plantas y la tierra las alimenta con su humedad. Las ramas inferiores, después de formar el ángulo de separación del tronco paterno, se doblan siempre hacia abajo como para no agolparse con las que están por encima de ellas en el mismo tronco y así poder recibir mejor el aire que las alimenta.”

Las ideas Alquimistas y el misticismo asociado a ellas declinan a mediados del siglo XVI con la llamada revolución científica. Esta es la época conocida como renacimiento e ilustración (1500-1700). Kepler en 1609 postula órbitas elípticas planetarias y Galileo en 1633 se enfrenta a la Inquisición. Se celebra su frase “La naturaleza está escrita en el lenguaje de las matemáticas”. En 1614, el escocés John Napier desarrolla el concepto del logaritmo. Robert Hooke un contemporáneo de Newton, inventó el microscopio compuesto, desarrolla la famosa ley de Hooke de resortes y da nacimiento a la Royal Society de Londres junto a Robert Boyle y otros en 1660. Newton en 1670 presenta sus ecuaciones de fuerza. Newton, junto al filósofo y matemático alemán Gottfried Leibniz dan las bases del cálculo diferencial e integral. Este conocimiento es aprovechado por René Descartes, dueño de la frase célebre “pienso, luego existo”, en 1629 vincula la geometría y la analítica del cálculo generando la geometría analítica, mediante el uso de coordenadas cartesianas (en su honor). En 1691, el matemático suizo Jacob Bernoulli introduce su definición de coordenadas polares. Es el estallido de las matemáticas. En 1699, Hennig Brand, al hervir un concentrado de orina, descubre una sustancia que despidió una luz tenue verde la que llamó fósforo, lo que genera un descubrimiento importante de una idea basada en varios elementos y no de solo cinco como se pensaba con el Flogisto.

Sobrevivieron al siguiente siglo algunos seguidores que eran adeptos notables como el irlandés Robert Boyle (en 1662 introduce una ley de comportamiento de los gases, idea precursora del concepto de gases ideales,  $PV = cte$ ) o Isaac Newton, pero la revolución química encabezada por Antoine Lavoisier en el siglo XVIII, terminó con estas ideas.

Creó una lista de elementos químicos y nombró al oxígeno y al hidrógeno, eliminando la teoría de los cinco elementos (Flogisto). Introduce además el uso riguroso de la balanza, lo que permite avances significativos con mediciones de gases y metales. En 1787 Jacques Charles complementa este conocimiento de gases con su ley  $V/T = \text{cte}$ , idea que es finalizada con los trabajos de Gay – Lussac quien termina de formular la ecuación de gas ideal en 1802 estableciendo que  $P/T = \text{cte}$ .

John Dalton a fines del siglo XVIII, propone que los átomos son partículas indestructibles, pequeñas, constituyentes de toda la materia, de masa fija y que no cambiaban si se producían reacciones químicas. Apoya la concepción atomista con experimentos. Franklin postula la conducción de corriente en 1752. M. Faraday, realiza experimentos en electrólisis hacia 1830, proponiendo que los átomos no eran tan simples e indivisibles como se pensaba. Con un flujo de corriente sobre una solución salina, logra separar sobre los electrodos los constituyentes de dicha sal. Así debía existir una relación entre electricidad y materia. Otros científicos como Volta (1800), Edison y Tesla, desarrollan los conceptos de corriente, corriente alterna, corriente directa, baterías, potencia eléctrica y motores eléctricos. Tesla demuestra entre varios de sus logros, la posibilidad de comunicación inalámbrica por medio de ondas de radio (1894). A pesar que sus pares lo consideraron un excéntrico loco y murió pobre, Tesla en 1943, fue considerado por la Corte Suprema de Estados Unidos como el inventor de la radio, año en el que muere. La máquina de Vapor de Watt se propone en 1765. El teléfono se inventa en 1861. Hay una primera revolución del transporte y las comunicaciones. Nacen los trenes, telégrafo, teléfono y radio. Posteriormente con la electrónica (s. XX) aparecen los televisores.

René Descartes propone por primera vez una teoría ondulatoria de la luz en 1630, idea retomada por Hooke usando su novedoso microscopio en 1665 y corroborada por el astrónomo, físico, matemático y constructor de instrumentos, Christiaan Huygens, constructor entre otras cosas de telescopios e inventor del reloj de péndulo. La prueba definitiva de su naturaleza ondulatoria la da a principios del siglo XIX Thomas Young demostrando la interferencia entre dos ondas de luz difractadas después de pasar por dos ranuras. La reflexión de la luz se conocía del 600AC (fábulas de Esopo) y Snell crea su ley matemática de refracción de la luz calculando índices que presenta ésta al atravesar dos medios en 1620. La dispersión de la luz fue explicada por Newton en 1666 usando un prisma triangular cristalino logra proyectar en una pantalla un arcoíris donde el azul el más refractado y el rojo el menos refractado. Demuestra así que la luz blanca es un estado mezcla de todos los colores, la cual puede descomponerse en ellos por un prisma o recomponerse por medio de lentes en la luz inicial. Es el inicio de la espectroscopia. Otro científico destacable, Louis Pasteur, químico y bacteriólogo francés, conocido por su trabajo con microorganismos y fermentación de alcoholes por bacterias (1863), También descubrió la isomería óptica (1848), iniciando el estudio de la estereoquímica. Cambió el desarrollo de la Cervecería a nivel industrial al crear la pasteurización, que genera la muerte de la mayoría de las bacterias a temperaturas sobre 140°C. De este modo la cerveza, que se produce por fermentación de entes vivos como la levadura, puede conservarse por largo tiempo, ya que elimina las bacterias presentes en el proceso que agrían su sabor. A partir de esto es posible preservar este alimento y distribuirlo a grandes distancias. La industria de la cerveza a su vez requería métodos de refrigeración más eficientes y es así que en el siglo XIX se diseñan máquinas que extraen el nitrógeno y oxígeno líquido al comprimir el aire (compresores que ya se conocían en la industria cervecera). Ese mismo oxígeno líquido en el siguiente siglo se usa combinado con etanol para la propulsión de cohetes de guerra (primera guerra mundial) y para la carrera espacial (Wernher Von Braun). Louis Pasteur dedica sus esfuerzos hacia 1870 a ver las afecciones de enfermedades contagiosas y sus causas. En 1881 consigue la primera vacuna de la historia de bacterias desactivadas. Posteriormente logra una vacuna contra la rabia, hacia 1885, se usa por primera vez en un niño, Joseph Meister, quien había sido mordido por un perro rabioso.

Si nos remontamos a la época de la independencia de las Naciones Americanas, hace unos 200 años, la civilización era muy distinta a lo que conocemos hoy en día. Las personas vivían en su mayoría en zonas rurales, sin alcantarillado, la calefacción era a leña o carbón, no había agua potable, ni luz eléctrica, ni automóviles. La locomoción

e instrumento de trabajo era el caballo y el promedio de vida no superaba los 40 años. Podría mencionarse el uso de las máquinas de vapor y el uso del carbón como el gran avance de la época, para proporcionar energía a trenes y barcos a vapor. Una nación se beneficia con el uso del carbón por ser rico en yacimientos. Es el imperio Inglés (S. XVI-XX), cuyo pick fue entre 1815 y 1914. Las máquinas de vapor dan paso a las máquinas de combustión interna. Nacen los motores y con ellos la industria automotriz y aeronáutica. La primera guerra mundial (1914-1918), se pelea con aviones, tanques y armas químicas, aflora la industria química explosiva. Nobel, en 1867 patenta la dinamita, mediante la cual la nitroglicerina (líquido) se absorbe en una arcilla porosa y luego se envuelve en un cartucho de papel que se detona luego por medio de cables. Alfred Nobel, tras generar una gran riqueza por estos inventos regala parte de su fortuna en el premio nobel (el primero en darse, el de la paz, curiosamente), y señala “Pretendo dejar tras mi muerte un gran fondo para la promoción de la idea de la paz”. El bloqueo a Alemania del nitrógeno (usado en la industria de armas), los obliga a otra vía de obtención. Carl Bosch, mediante el método Haber, produce amoníaco en grandes cantidades. El salitre chileno, pierde su valor de productor exclusivo. Dado que el amoníaco también se usa en producción de fertilizantes, se genera una revolución agrícola. La aspirina se inventa por Bayer en 1899, siendo el primer fármaco sintético generado a partir de productos naturales. Nacen las industrias químicas.

A principios del siglo XIX, un simple resfriado podía matar personas de modo fácil (Aún no aparecía Pasteur en escena). Debe pensarse que la colonización de América mataba desde su descubrimiento con Colón, a millones de nativos por traer consigo enfermedades nuevas para los pueblos originarios. La revolución industrial y los nuevos conocimientos en química, biología, matemáticas y física cambian la definición de mundo. Uno de los puntos clave históricos de este proceso de generación de conocimiento se debe a la generación de científicos que desarrollan las bases de nuestro mundo moderno entre 1890 – 1940. Es una generación privilegiada. Uno de sus máximos exponentes es Albert Einstein. Este grupo de mentes da inicio a lo que se conoce como “era atómica”. Sus conocimientos dan pie a una serie de conocimientos en otras áreas del saber como es la astronomía, la medicina, la electrónica, la biología, desarrollo de láseres, satélites, desarrollo de computadores y nuevos materiales, entre ellos los plásticos (revolución del plástico) y el silicio. En 1970 se inicia la era de la información. Es notable, como el desarrollo de las ciencias básicas abre el camino de ciencias aplicadas y el desarrollo de nuevas aplicaciones.

En la construcción del modelo atómico hay una serie de personajes dignos de destacar. El primero de ellos es J.J. Thomson, quien observa partículas cargadas con electricidad negativa a la que denomina electrones. A partir de ello se concibe el átomo como una esfera cargada positivamente en cuyo interior se encuentran electrones en movimiento. H. Nagaoka, enuncia la hipótesis de que los electrones se ubican en el exterior de un corpúsculo cargado positivamente, pero circulando a su alrededor. Lord Rutherford, en 1910, llega a la conclusión de que la carga eléctrica positiva del átomo, la de mayor peso, estaba concentrada en un pequeño volumen (una billonésima del volumen del átomo), que denomina núcleo, admitiendo que los electrones giran alrededor del mismo. Previno teóricamente la existencia de neutrones. Chadwick, luego descubre los neutrones. E. Millikan, en 1911, por medio de un experimento de gotitas de aceite, en el cual se miden distintas velocidades de caída de una gota versus interacciones eléctricas, logra calcular la carga del electrón. N. Bohr, en 1914, establece un modelo atómico según el cual los electrones siguen trayectorias circulares y definidas alrededor del núcleo, que denomina órbitas, pudiendo saltar de una a otra órbita. Con sus aportes nace el concepto de “cuanto” de energía. Es el inicio de una nueva mecánica, distinta a la de Newton, es la mecánica cuántica. Sommerfeld, demuestra matemáticamente que en general las órbitas debían ser elípticas en lugar que circulares.

W. Heisenberg, P. Dirac y E. Schrödinger, postulan que no puede hablarse de órbitas plenamente definidas, sino que únicamente cabe calcular la probabilidad de que un electrón se halle en un cierto instante, en un cierto lugar determinado. Se introduce el concepto de orbital. L. de Broglie, descubre el carácter ondulatorio del electrón. Sin duda hay otras figuras prominentes entre 1890 y 1940 cuyos aportes en Ciencias Físicas, Químicas y Biológicas, cambian el concepto del mundo conocido hasta entonces y generan una revolución del conocimiento. Einstein explica el Efecto Fotoeléctrico, Pauling y su contribución en la naturaleza de los enlaces, Slater y Kirkwood y sus contribuciones a las posibles configuraciones determinantes y naturaleza de las interacciones intermoleculares, Planck, Born, Langmuir,

Haber, la familia Curie, London, Oppenheimer, Lyman, Dirac y muchos otros, son nombres recurrentes en la formulación de modelos Físicos y Químicos de diversos tipos. El mundo que conocemos hoy en día es la herencia de estos científicos y su nueva generación de conceptos. Con ellos nace un modelo atómico robusto, la comprensión de cómo se organiza la materia y funcionan sus componentes, crecen nuevas disciplinas asociadas y hay un auge como nunca antes visto en el desarrollo de la tecnología e instrumentación (DRX, IR, UV, RX, Florescencia, SEM, TEM, AFM, RAMAN, Absorción atómica, RMN, Sorptometría, DTG, ultrasonido, etc), técnicas de análisis y caracterización. Nace una verdadera explosión del conocimiento y sus aplicaciones.

La generación del siglo XX presencia la revolución del silicio y la electrónica, de las computadoras, las telecomunicaciones y de la microtecnología. La explosión tecnológica muestra avances en todos los campos como manifestación de esta herencia. El siglo XXI se presenta como la era de la miniaturización y los esfuerzos a principios de este siglo están volcados en el desarrollo de la nanotecnología y su desarrollo, la robótica y la automatización de procesos, la generación de nuevas fuentes de recursos como el agua y la energía, nuevas tecnologías, aplicaciones y descubrimientos. En este nuevo mundo de posibilidades la nanotecnología del Grafeno, su comprensión y sus posibles aplicaciones aparecen como una ventana a un nuevo mundo. Esta química del carbono y los nuevos conocimientos en genética, vislumbra una nueva era de desafíos para la ciencia, se vislumbra nuevas aplicaciones y revoluciones del conocimiento en ingeniería genética y clonación, usos y tecnologías hídras, exploración espacial, cirugía y medicina, nuevos materiales, aplicaciones en almacenamiento de energía y novedades en energías renovables, genómica humana, entre otras muchas posibilidades.

## Referencias:

- “Ciencia. La guía Visual Definitiva”, Adam Hart-Davis, Cosar Editores, Dorling Kindersley Ltd, (2009).
- “El mundo Maya Reconstituido”, en Español, Editorial Dante S.A., Yucatán, México, (2008).
- “Cuaderno de notas”, Leonardo Da Vinci, Edimat Libros, Madrid España, (1452-1519).
- “Los Mayas”, Carter Scott, Edimat Libros, Madrid España,.
- “Antiguo Egipto, Tierra de dioses y faraones”, Alberto Siliotti, ediciones folio S.A., Barcelona (2007).
- “Egipto. De la prehistoria a los romanos”, dietrich Wildung, Editorial Taschen, China, (2004).
- “Los Incas. Economía, Sociedad y Estado en la era del Tahuantinsuyu”, Waldemar Espinoza Soriano, Ediciones Inkamaru, La Paz, Bolivia, (2012).

## II- Sentido de Grande y Pequeño, nociones de mecánica cuántica.

La Química es una manifestación de fenómenos a escala microscópica. La experiencia enseña que no es posible describir fenómenos en los cuales participan partículas, pequeñas en sentido absoluto, utilizando los Principios de la Mecánica Clásica. En este sentido, es costumbre argumentar que esta rama de las Ciencias es una manifestación de fenómenos cuánticos. En este sentido, es preciso indagar en el concepto de grande y pequeño. Para estos efectos seguiremos la línea de pensamiento de Paul.M.Dirac, de su libro Principios en Mecánica Cuántica, en el cual elabora el concepto de tamaño con precisión. Todo objeto (ente material) al ser irradiado por luz (radiación electromagnética) experimenta una perturbación. Esta última puede ser, en una primera aproximación grande o pequeña. Grande, cuando la alteración es pequeña y Pequeña en caso contrario.

Resulta directo inferior que la definición anterior de grande o pequeño, es relativa y es necesario, por lo tanto, trabajar con mayor precisión el concepto de tamaño. Dirac, no obstante argumenta que debe existir un límite intrínseco a la naturaleza de las cosas e independiente del avance tecnológico y de las habilidades del investigador. Cuando nos aproximamos al límite, diremos que sí la alteración que experimenta el objeto al ser observado por el acto de hacer incidir radiación sobre éste es pequeño, entonces será Grande en sentido absoluto y en caso contrario, será pequeño en sentido absoluto.

Por lo tanto, en el "límite" y como consecuencia de la observación de la materia por el expediente de hacer incidir radiación sobre ella, diremos que: (A) Objetos Grandes: Es aplicable la Mecánica Clásica (es decir, los dos grandes pilares en los cuales se fundamentan las Ciencias Naturales, a saber Determinismo y Causalidad colapsan a nivel de partículas pequeñas en sentido absoluto) y, (B) Objetos Pequeños: Debemos aplicar los Principios de la Mecánica Cuántica.

### II.1- Inicios de la Química Moderna.

El padre de la Química Moderna es John Dalton (1802-1803), quien establece:

- 1.- la materia está constituida por átomos y que los átomos de cualquier sustancia pura no pueden subdividirse como tampoco transformarse, unos en otros.
- 2.- Los átomos no pueden ser destruidos ni creados y que los átomos de una sustancia pura son idénticos entres sí, en tamaño, peso y demás propiedades.
- 3.- Los átomos de una sustancia pura, difieren en peso y todas las otras características de sustancias distintas.
- 4.- La combinación química es la unión en proporciones definidas.

No obstante, las limitaciones de algunos de los enunciados anteriores, es preciso indicar que este autor complementa sus conceptos generales con valores para tamaños y pesos atómicos (estimaciones con un valor más bien histórico que real). Posteriormente, Prout (1815), sugiere que los pesos atómicos de los átomos eran múltiplos simples del correspondiente a Hidrógeno (esta hipótesis, significaría en la práctica que Hidrógeno sería “piedra fundamental” y, a partir de ésta se construyen los demás elementos. Es rescatable de esta hipótesis, el hecho que contiene la idea que los átomos son complejos y deberían existir algunas partículas más simples.

## II.2- Rayos catódicos y Rayos X

Un rayo catódico se produce en un tubo al vacío, provisto de un ánodo (electrodo positivo) y un cátodo (electrodo negativo) como terminales eléctricas las cuales presentan un suministro desde una fuente de alto voltaje. Los rayos catódicos fueron descubiertos por el físico Julius Plücker en 1859 y posteriormente desarrollados por William Crookes en 1875. Dado que los rayos son emitidos por el cátodo se asumió que su carga es negativa. Más tarde estos haces se identificaron como electrones. Se observa que se propagan en línea recta en ausencia de perturbaciones y proyectan sombras cuando se interponen obstáculos en su camino, sin embargo, frente a la presencia de un campo eléctrico o magnético son desviados. Otras de sus propiedades son su comportamiento corpuscular, al producir efectos mecánicos ya que pueden girar una veleta si se interpone al rayo. Del mismo modo transforman energía cinética en térmica y pueden impresionar placas fotográficas. Estos tubos son los precursores de los osciloscopios, y los televisores.

Posteriormente, el físico alemán W. K. Röntgen, cubrió con un cartón negro un tubo Crookes adaptado intentando estudiar una fluorescencia violeta observada. Observó entonces un haz radiante invisible, muy penetrante que atravesaba el papel y otros materiales poco densos. Con el uso de placas fotográficas y la mano de su mujer, obtuvo la primera radiografía humana. Les llamó rayos incógnitos o X, dado que no sabía que eran, conservando el nombre hasta nuestros días. Röntgen obtuvo el premio Nobel de física en 1901 por este descubrimiento. Röntgen perfeccionó su descubrimiento al observar que si el tubo de Crookes presenta un metal (foco), en su interior y se impactan con haces de electrones muy energéticos de 1KeV, se generan rayos X en forma abundante. Los rayos X posteriormente fueron identificados como radiación electromagnética con longitud de onda del orden de Amstrongs.

Exposiciones a dosis bajas de RX no son peligrosas para la salud humana, sin embargo, su exposición cotidiana o altas dosis pueden tener efectos severos como son quemaduras a la piel, caída de cabello, esterilidad, cataratas, náuseas, cáncer, defectos al nacer, retraso mental o la muerte.

## II.3- Radiactividad

Después de unos meses del descubrimiento de los RX, Becquerel (premio Nobel de física en 1903) descubre la radiactividad natural. Su descubrimiento fue accidental. Se observa ennegrecimiento de placas fotográficas al aproximar una fuente de uranio (sales de Uranio). Se observa que la radiación proveniente de las sales podía atravesar papeles negros y otros materiales opacos a la luz natural. El uranio decae muy lentamente emitiendo partículas alfa. El período que tiene para su semi desintegración del isótopo 238 es de unos 4510 millones de años y del isótopo 235 es de 704 millones de años, lo cual permite datos de por ejemplo la edad de la Tierra. El Uranio 235 se usa como combustible en centrales nucleares. El uranio no se absorbe en la piel y sus partículas alfa liberadas no la atraviesan, su ingesta es peligrosa ya que es un metal de alta toxicidad y puede afectar el funcionamiento de órganos como el



hígado, corazón, cerebro y pulmones. Su larga exposición puede tener efectos en la reproducción humana y producir cánceres diversos.

Junto a Becquerel compartió el Nobel en 1903 el matrimonio de Marie y Pierre Curie. Sus estudios se basan en Uranio en forma de Uranita (un mineral de uranio, pechblenda), cuya forma es más radiactiva que el uranio normal. Descubren el Torio como productor de radiactividad y sintetizan a partir de la pechblenda, el Polonio y el Radio, más radiactivos que el Uranio. Observan que la intensidad de radiación emitida es proporcional a la cantidad de Uranio presente. En 1910, Marie Curie, logra sintetizar Radio puro, logrando el premio Nobel de Química por su aporte.

La hija mayor de los Curie, Irene Joliot Curie en 1935, recibe también el Premio Nobel de Química por sus aportes en Radiactividad Natural. Muere de Leucemia por su exposición a la radiación sufrida por causa de sus trabajos. Su investigación es en el campo de la física nuclear, obteniendo artificialmente elementos radiactivos. La radiactividad artificial, se obtiene al incidir algunos núcleos atómicos (boro y aluminio) considerados estables con algunas partículas sub atómicas (partículas alfa), que emitían radiación (neutrones libres), incluso después de terminar la experiencia. El mismo año Fermi, bombardea Uranio con neutrones, otra partícula sub atómica recién descubierta. Al poco tiempo se logra dividir el núcleo de Uranio y por primera vez se observa evidencia de la fisión nuclear, rompiendo la idea de Dalton de un átomo indivisible. Irene Curie y su marido, observan que además del Bario generado como sub producto de la descomposición de Uranio del experimento de Fermi, es apreciable distinguir neutrones secundarios generados a partir de la fisión. Aparece por primera vez el concepto de reacción en cadena, ya que estos neutrones pueden descomponer nuevos núcleos de uranio y así sucesivamente.

Se entiende por radiactividad el fenómeno físico por el cual los núcleos de algunos elementos químicos pueden decaer en otros elementos más estables emitiendo radiación electromagnética o corpuscular, ya sea como rayos X o Gamma, neutrones, electrones, positrones o protones. La radiactividad al ionizar el medio que atraviesa genera principalmente tres tipos de radiación (alfa, beta y gamma).

#### **II.4- Radiación alfa, beta y gamma.**

Las partículas alfa son núcleos de helio ( $Z = 2$ ), compuestos por dos neutrones y dos protones. Lo anterior explica su carga positiva. Estas partículas se desvían por presencia de campos electromagnéticos. Son poco penetrantes y muy ionizantes. En general son emitidos por átomos pesados.

Los haces beta corresponden a electrones (cargas negativas). Dado que tiene carga son sensibles a campos electromagnéticos. Son menos ionizantes que las partículas alfa. Son medianamente penetrantes.

La radiación gamma por su parte son ondas electromagnéticas y es el tipo de radiación más penetrante que consiste en fotones de alta energía. No se desvían por acción de campos electromagnéticos. Por su poder de penetración es la radiación más peligrosa de las tres. En general siempre acompaña a radiaciones alfa y beta.

La emisión de partículas alfa y beta demuestra que los átomos tienen estructura y no son indivisibles al poder transformarse unos en otros. Estas observaciones conducen a un nuevo campo de estudio como es la física del núcleo del átomo y la energía involucrada en sus procesos.

El físico alemán, Johannes Hans Wilhelm Geiger, en estudios del núcleo atómico y la radioactividad inventa un dispositivo para medir la radiación de un objeto o lugar, que actualmente se conoce con el nombre de contador Geiger. El primero de su tipo solo detectaba partículas alfa. Un segundo prototipo generado por el mismo Geiger, permitía ampliar las radiaciones en 1928. Sydney H. Liebson en 1947 genera un prototipo de lo que es el dispositivo actual.

## II.5- Radiación Electromagnética.

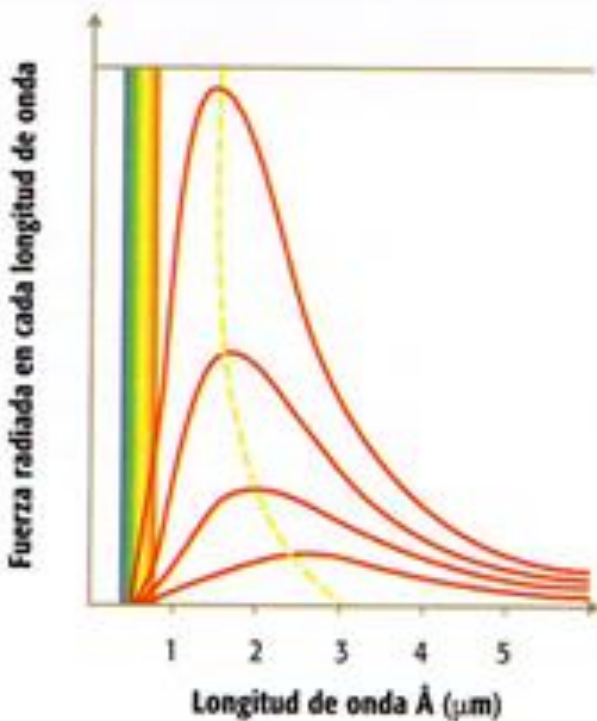
Alrededor del año 1900, el físico alemán Max Planck trabaja en interpretaciones de la intensidad de la luz de diferentes frecuencias cuyas emisiones eran producidas por un sólido caliente (cuerpo negro) a diferentes temperaturas al interior de un horno (provisto de un orificio de observación, ver figura 1). Se observa en sus experimentos que el sólido emite luz roja a temperaturas por sobre los 750°C y luz blanca por sobre los 1200°C. Planck explicó los picos en las curvas del cuerpo negro relacionando la temperatura y la intensidad de la energía radiada por él, a una longitud de onda dada. Propone que los picos son regiones de acumulación de átomos productores de fotones que al sumarse superaban a sus extremos. Dividió la luz en paquetes o cuantos de energía (E) y los relacionó con su frecuencia de modo que la energía "E" es proporcional a la frecuencia:

$$E = h\nu$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $h$  es una constante cuyo nombre es en su honor.

Las hipótesis de Planck indican que las energías de las diferentes radiaciones que emite el sólido a diferentes temperaturas, está formado por cantidades discretas o cuantos de energía, con lo cual crea la idea de **cuantización de la energía** que le permite acceder al premio Nobel de Física en 1918, al crear la mecánica cuántica.

Figura 1: Temperaturas en Cuerpo negro.



$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$h = 6,624 \cdot 10^{-34} [J \cdot s]$$

En la fórmula anterior "c" es la velocidad de la luz (radiación) y " $\lambda$ " la longitud de onda de la radiación.

Lo anterior permite concluir que la energía de la radiación electromagnética es discreta, formada por pequeños cuantos de energía. Los cuantos de energía son cifras enteras. Por lo anterior, un sistema puede tener valores finitos de energía y absorber o emitir ciertas cantidades discretas de energía cada vez que el cuerpo se enfríe o caliente.

Por ejemplo, un rayo X puede tener una frecuencia del orden de  $10^{20} [Hz]$  donde un Hertz tiene unidades de  $[s^{-1}]$ . Aplicando la fórmula anterior, es posible calcular la energía de un cuanto de rayo X en  $6,624 \cdot 10^{-14} [J]$ .

**Tabla 1:** Radiación del espectro electromagnético

$\lambda [nm]$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	400	500	600	700	$10^3$	$10^5$	$10^7$	$10^9$	$10^{11}$	$10^{13}$
$\nu [Hz]$	$10^{20}$	$10^{18}$	$10^{16}$	$\frac{3}{4} 10^{15}$	$\frac{3}{5} 10^{15}$	$\frac{1}{2} 10^{15}$	$\frac{3}{7} 10^{15}$	$10^{14}$	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^8$	$10^6$	$10^4$
radiación	R $\gamma$	RX	U.V.					IR	IR	MO	OR	OR	
color				violeta	verde	naranja	rojo						

Notar que:

$$1 [nm] = 10^{-9} [m]$$

$$c \cong 3 \cdot 10^8 \left[ \frac{m}{s} \right]$$

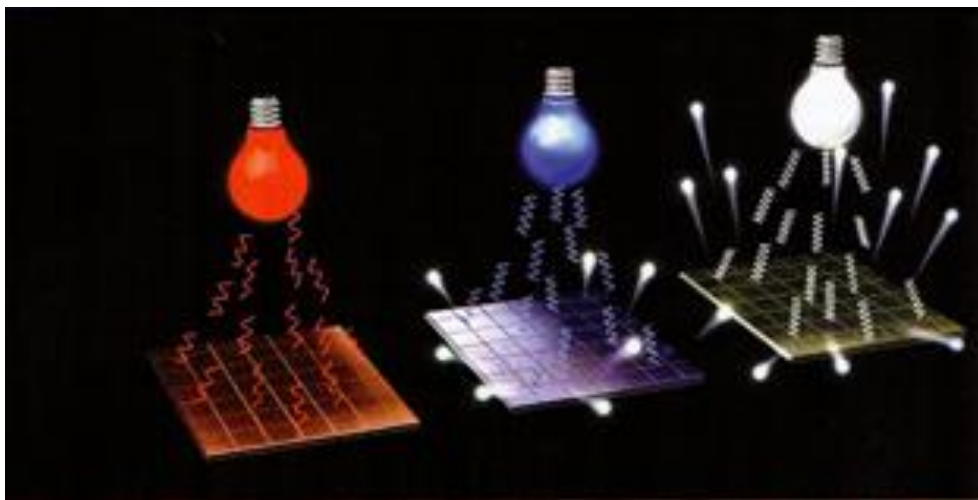
La tabla 1, usa la relación  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ . También se destaca el campo visible del espectro, destacando su color. Es posible identificar, la radiación gamma ( $R\gamma$ ), los rayos X (RX), el ultravioleta (U.V), la radiación infrarroja (IR), las microondas (MO) y finalmente las ondas de radio (OR).

## II.6- El efecto fotoeléctrico.

La luz puede actuar como partícula o como onda. Un experimento explicado por Einstein, llamado efecto fotoeléctrico demuestra las propiedades corpusculares de la luz determinando la emisión de electrones al irradiar un objeto. La variación de la intensidad, voltaje o de la longitud de onda de la luz radiada afectará la cantidad de flujo y energía de electrones emitidos por un objeto (es el principio de operación de varias tecnologías entre ellas los modernos paneles solares basados en semiconductores, los que reciben fotones, produciendo energía eléctrica). Para que la emisión de electrones sea posible es necesario que la radiación supere una frecuencia umbral (un mínimo de frecuencia) y dado que  $E = h\nu$  puede entenderse en términos de energía umbral o considerando  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  puede entenderse en términos de longitud de onda  $\lambda$ , donde “c” es la velocidad de la luz. Cuando la longitud de onda es más corta, es fácil deducir que es un haz más energético o de mayor frecuencia y posiblemente tiene mejores posibilidades de vencer este umbral

de energía o frecuencia necesarias para emitir electrones. Si un metal se irradia con luz roja, por su gran longitud de onda no se expulsan electrones, mientras que la luz azul por ser más energética permite superar el umbral y generarlos. La luz UV, aún más energética que la azul permite mayor flujo eléctrico que las dos anteriores. Ver figura 2.

**Figura 2:** Efecto fotoeléctrico de Luz roja (izquierda), azul (centro) y UV (derecha)



### III.- Modelos Atómicos.

Los primeros pasos en la concepción de un modelo atómico se logran a partir de los descubrimientos realizados usando rayos catódicos y rayos canales. Son los primeros pasos en los usos de la electricidad y las propiedades de los dispositivos que generan luz en tubos de vacío.

#### III.1- Carga y masa de los electrones. Modelo atómico de Thomson.

**Dalton** propone un átomo indivisible ignorando la estructura interna de los mismos. **J.J. Thomson**, logra identificar el electrón como partícula sub atómica en 1897, además concluye que la carga negativa es inseparable de los rayos y que los haces son sensibles a los campos electromagnéticos. Usando rayos catódicos que son haces de electrones, propone un modelo atómico basado en cargas donde se concibe el átomo como una “jalea positiva” donde existen pequeñas incrustaciones de partículas o electrones negativos distribuidos en forma uniforme, de manera que las cargas positivas y negativas se anulan. Sus experimentos permiten determinar la relación carga/masa para esta partícula ( $e/m$ ), lo cual se logra midiendo las intensidades que deben tener los dos campos (eléctrico y magnético) de modo que el electrón no sufriese desviación del haz de electrones. El valor obtenido, para ésta razón, es siempre el mismo con independencia de la naturaleza del cátodo y de los gases residuales en el tubo (todos los electrones son físicamente indistinguibles). Esta relación es un millar de veces mayor que la del ión hidrógeno, lo que indica que los electrones o bien son de menor peso o bien poseen una densidad de carga mayor. Se establece como relación carga masa del electrón ( $e^-$ ):  $10^{11}$  (coulomb/kg) y para el ion hidrógeno iones ( $H^+$ ):  $10^8$  (coulomb/kg). Así la masa del electrón es del orden de una milésima de la masa del núcleo.

De igual forma, la medida de la carga del electrón fue realizada por **Millikan** (premio Nobel de física en 1923), empleando el método de la gota de aceite, en el cual la velocidad de caída por acción de la gravedad de una pequeña gota de aceite cargada de electricidad es equilibrada exactamente por la acción de un campo electrostático de una intensidad medida.

Las gotitas de aceite de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , cargadas en ausencia de campo caen por una ranura lentamente, pero al suministrar campo se impide su caída. Es posible determinar la carga elemental del electrón ( $e^-$ ) en  $1,602 \cdot 10^{-19}$  coulomb.

### III.2- Modelo atómico de Rutherford.

Los físicos, Ernest Rutherford, Johannes Geiger y Ernest Marsden, estudiaron el poder de penetración de las partículas alfa en varios materiales entre ellos metales. Uno de sus experimentos notables, consistió en probar sobre hojas delgadas de oro como blanco de partículas alfa proveniente de una fuente radiactiva aislada por medio de un bloque de plomo, de modo que solo podía escapar direccionado un haz fino de radiación alfa. La idea era recoger los destellos desviados de radiación sobre una pantalla de sulfuro de zinc de manera de establecer una estadística. Dentro de las observaciones del experimento se aprecia que la mayoría de las partículas alfa penetraban la lámina de oro sin desviarse, sin embargo una de cada 20.000 se desviaban al penetrar la lámina y una cantidad similar rebotaban en la dirección de la cual provenían.

El experimento reformulaba el modelo atómico de Thomson. Rutherford interpreta sus resultados proponiendo que la masa y carga positiva de los átomos estaba concentrada en un pequeño volumen, al cual le llamó núcleo y los electrones ocupaban el volumen que rodeaba dicho núcleo. Se estima que el radio del núcleo es de  $10^{-15}$  [m] y que el radio de los átomos es unas 100.000 veces mayor. Propone también electroneutralidad entre electrones y protones, pero se entiende que la masa está concentrada en dicho centro positivo. Lo anterior no está libre de problemas, dado que no se entiende el motivo por el cual el núcleo (modelo de la física clásica), no perdería energía en su movimiento alrededor del núcleo, decayendo en una espiral hasta precipitarse en el centro. La estabilidad de este modelo del punto de vista electrostático tampoco es clara. Bohr, ayuda con parte de la solución a estas preguntas.

### III.3- Los espectros experimentales

Bajo ciertas condiciones de excitación (por luz, calor, etc.) los átomos emiten luz, en general radiación electromagnética (visible o no) policromática. Al análisis de esta luz (en términos de frecuencia) se le llama espectro.

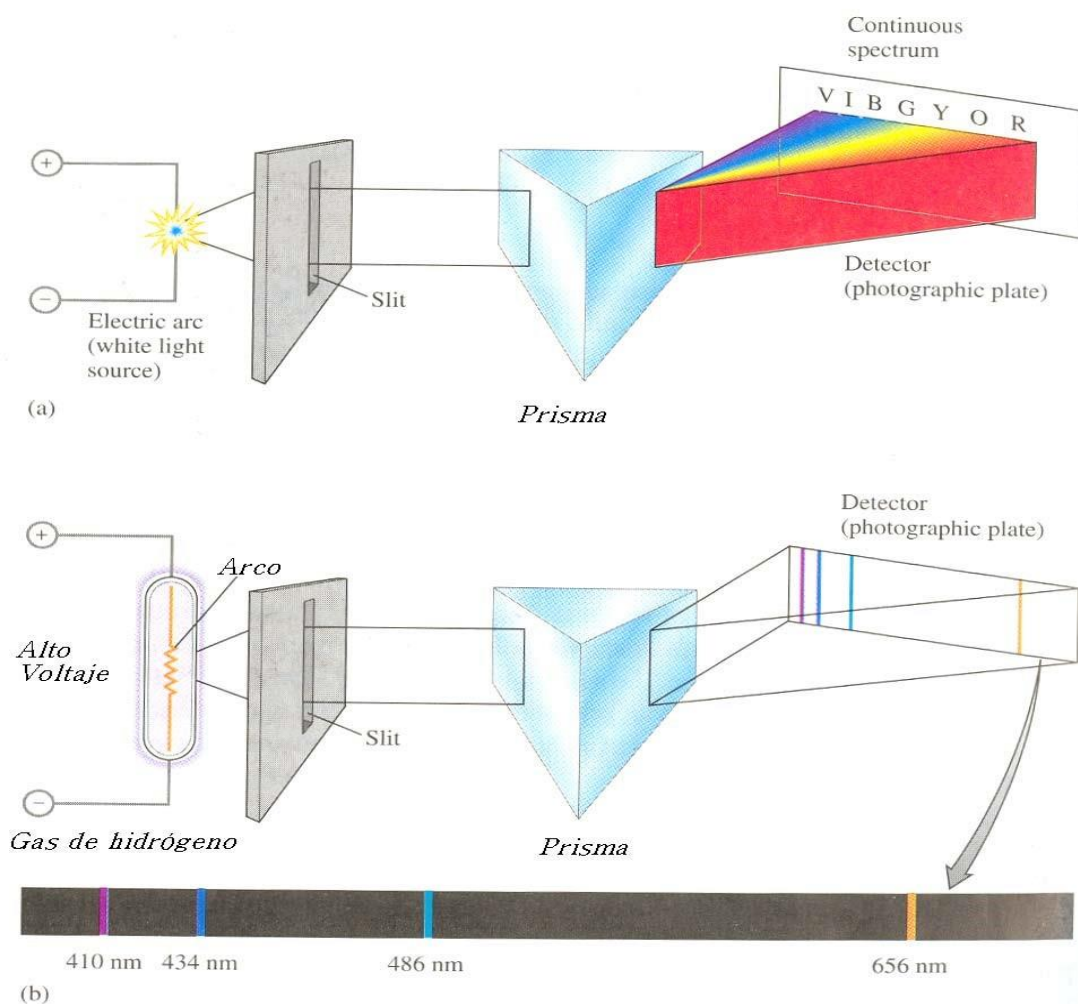
Newton había mostrado la descomposición de la luz en un espectro continuo. Al aparecer los tubos de gases que emitían luz (rayos catódicos y canales), aparece un fenómeno que la mecánica clásica no era capaz de explicar, como eran las líneas espectrales de emisión del Hidrógeno. Ver figura 3.

Al calentar gas bajo descargas eléctricas de alto voltaje, los átomos o moléculas de este alcanzan un estado energéticamente excitado, emitiendo luz, la cual, con ayuda de un prisma, por ejemplo, puede ser descompuesta y analizada ya que se difracta la luz en sus componentes. Se observa que la luz así emitida contiene ciertas frecuencias o rayas espectrales. Las primeras observaciones de este tipo se debieron a Balmer (1884) quien observaba el espectro

de emisión de hidrógeno. La relajación desde tales estados excitados se produce como emisión de radiación electromagnética que resulta característica del gas particular en estudio. Contrariamente a lo que se esperaba el haz difractado no era continuo. Se observan en su lugar un conjunto de varias series de líneas bien definidas espaciadas regularmente con patrones particulares. Ese conjunto de líneas se conoce como espectro de emisión. Además de las series de Balmer, se conocen otras como las de Paschen y Lyman.

El estudio empírico de las series permitió establecer una fórmula general que permite determinar las posiciones de cada una de las líneas espectrales.

**Figura 3** (a) Un espectro continuo conteniendo todas las longitudes de onda de la luz visible. (b) El espectro del hidrógeno conteniendo solo unas pocas longitudes de onda discretas.



Las frecuencias, número de onda, energía o longitud de onda, obtenidas experimentalmente para el hidrógeno, obedecen a la siguiente relación empírica:

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \forall n_1, n_2 \in \mathbb{N} / n_2 \geq n_1 + 1$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \text{ es el número de onda.}$$

donde  $R_H = 109677 [cm^{-1}]$ , conocida como constante de Rydberg.

Cuando  $n_1 = 1$  se conoce como serie de Lyman,  $n_1 = 2$  se conoce como serie de Balmer y  $n_1 = 3$  es conocida como serie de Paschen.

### III.4- La interpretación de los espectros

Para interpretar los espectros, Bohr recurrió a la ecuación de Planck-Einstein (1900), la que establece que la energía de E de una radiación está relacionada con su frecuencia por la ecuación:

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck.

Según postuló Bohr, mientras el electrón de hidrógeno esté en una órbita no emite ni absorbe radiación, por lo que se entiende en un estado energéticamente invariante (estacionario). Pero, cuando el electrón cambia de órbita, varía su energía, pues a cada órbita se asocia una energía determinada. Ahora bien, si un electrón pasa de una órbita de mayor energía  $E(N)$  a otra de menor energía  $E(n)$ , el electrón pierde energía. Según Bohr, esta energía se pierde en forma de radiación electromagnética emitida de frecuencia  $\nu$ , debiéndose satisfacer la relación  $E(N) - E(n) = h\nu$ .

Según teoría electromagnética clásica, los electrones acelerados (para mantener su órbita circular) deben emitir radiación electromagnética; ahora bien, al perder energía por este mecanismo, los electrones deberían terminar por ser atraídos al núcleo. Ante la evidencia experimental de la estabilidad de las órbitas, Bohr planteó el carácter estacionario de las órbitas electrónicas como un postulado.

En una órbita de radio r, la energía total del electrón (cinética + potencial) resulta ser:

$$E_T(r) = \frac{1}{2} m_e v_e^2 - \frac{ZeKe}{r}$$

En tal movimiento, la fuerza centrífuga es compensada por la atracción electrostática, por lo que se tiene:

$$\text{Fuerza coulombica núcleo - electrón: } \frac{ZeKe}{r^2}$$

$$\text{Fuerza centrífuga: } \frac{m_e v_e^2}{r}$$

$$\text{Luego: } \frac{ZeKe}{r^2} = \frac{m_e v_e^2}{r} \quad (*)$$

donde

e: carga del electrón.

r: radio de la órbita m: masa del electrón

$v_e$ : velocidad el electrón

$m_e$ : masa del electrón

Ze: carga del núcleo

Un postulado importante del modelo de Bohr cumple la condición de cuantización del momento angular orbital "L". Esta condición señala que "L" puede tomar solo valores enteros múltiplos de  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,

$$L = m_e v_e r = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots$$

Puede obtenerse de la relación anterior  $v_e = \frac{nh}{2\pi m_e r}$

Y reemplazando en (\*) se tiene:

$$\frac{ZKe^2}{r^2} = \frac{m_e \left( \frac{nh}{2\pi m_e r} \right)^2}{r}$$

y reordenando se tiene:

$$r(n) = \left( \frac{h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2 K} \right) n^2$$

$$r(n) = \frac{a_0 n^2}{Z}$$

Con  $a_0 = 0,529 \left[ \overset{0}{\text{Å}} \right]$ , conocido como radio de Bohr.

Del mismo modo, puede calcularse la energía de respecto al nivel "n", donde "n" se conoce como número cuántico principal:

$$E_T(r) = \frac{1}{2} m_e v_e^2 - \frac{ZeKe}{r}$$

$$E_T(n) = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{nh4\pi^2 m_e e^2 ZK}{2\pi m_e h^2 n^2} \right)^2 - \frac{ZKe^2 4\pi^2 m_e Ze^2 K}{h^2 n^2}$$

$$E_T(n) = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{2\pi e^2 ZK}{hn} \right)^2 - \frac{4\pi^2 m_e Z^2 e^4 K^2}{h^2 n^2}$$

$$E_T(n) = \frac{2m_e \pi^2 e^4 Z^2 K^2}{h^2 n^2} - \frac{4m_e \pi^2 e^4 Z^2 K^2}{h^2 n^2}$$

Obteniendo:



$$E(n) = -\left(\frac{2\pi^2 m_e e^4 K^2}{h^2}\right) \frac{Z^2}{n^2},$$

$$E(n) = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} = -\left(\frac{2\pi^2 m_e e^4 K^2}{h^3 c}\right) \frac{Z^2}{n^2} = -R_H \frac{Z^2}{n^2}$$

$$R_H = 109677 [\text{cm}^{-1}]$$

Lo cual puede reescribirse al evaluar la función como:

$$E(n) = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} [\text{eV}]$$

Dado que para Hidrógeno  $Z=1$ , se tiene que los niveles de energía para los distintos niveles son los siguientes:

$n=1$ : -13,6 eV (radio 0,529)

$n=2$ : -3,4 eV (radio 2,116)

$n=3$ : -1,5 eV (radio 4,761)

Lo que da las órbitas y niveles de energía permitidos.

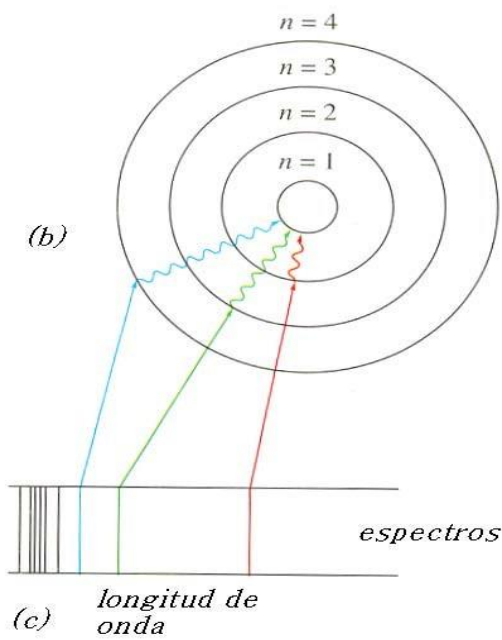
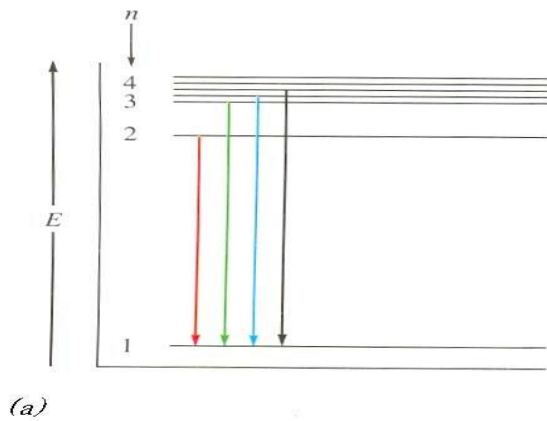
Del mismo modo puede obtenerse una relación para la variación de energía entre dos niveles de energía "k" y "l":

$$\Delta E = E(l) - E(k) = 13,6 Z^2 \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_l^2} \right) [\text{eV}]$$

Al comparar las ecuaciones de la frecuencia resultantes del modelo de Bohr y de los experimentos, se llegó a la conclusión de que había una buena concordancia entre ellas. Este fue el gran logro del modelo de Bohr. Ver figura 4, donde se ilustra los resultados del modelo de Bohr y los resultados del espectro de Hidrógeno.

Lo que se ha presentado corresponde a los espectros de emisión, algo similar se puede hacer para los espectros de absorción. En un espectro de absorción hay que considerar que las radiaciones externas que pueden ser absorbidas por los electrones de las órbitas, están limitadas a aquellas que corresponden exactamente a las diferencias de energía entre una órbita inferior y una superior contigua.

**Figura 4:** Transiciones electrónicas en el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. (a) Un diagrama de niveles de energía para las transiciones electrónicas. (b) Un diagrama de transición de orbitales. (c) Los espectros resultantes sobre un plano fotográfico.



### III.5- Dualidad onda partícula.

Louis Victor de Broglie en 1924, postula en su tesis doctoral, que la materia presenta comportamiento corpuscular y ondulatorio. De acuerdo a la física clásica la materia ocupa espacio y tiene masa, mientras que una onda se propaga en el espacio con velocidad definida y masa nula. Este postulado de la mecánica cuántica reformula estos conocimientos de modo que las partículas pueden comportarse como ondas y viceversa.

La principal relación física que postula:  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\vec{v}}$  donde  $\vec{v} = \lambda \nu$

### III.6- Principio de Incertidumbre.

La mecánica clásica basa su estructura en causalidad (donde todo fenómeno tiene causa y viceversa) y determinismo (que plantea que la naturaleza se rige por leyes precisas, por lo tanto hay una analítica o ley matemática que describe el fenómeno en estudio). De este modo, si se piensa en términos clásicos, debe existir un conjunto de ecuaciones que permiten en forma exacta definir la trayectoria de un cuerpo, su velocidad y de este modo, con un sistema coordenado adecuado, conocer su posición en todo instante de tiempo.

La mecánica cuántica rompe esta estructura de pensamiento ya que señala que es imposible tener la ecuación de trayectoria de un electrón. Heisemberg plantea que es imposible determinar de manera exacta posición y velocidad cuando se piensa en partículas pequeñas de escala atómica. Cuando se observa cuerpos grandes, la radiación o fotones incidentes no alteran de manera perceptible la posición o velocidad de un cuerpo, pero la misma conclusión no puede tenerse con partículas pequeñas como electrones. Basta recordar el efecto fotoeléctrico para entender que la radiación incidente podía desprender electrones de una placa metálica, incidiendo por lo tanto sobre su posición y velocidad. De este modo, sobre objetos pequeños, hay límites para determinar simultáneamente momentum lineal y posición:

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \hbar/2$$

La ecuación anterior señala que existe una cota inferior,  $\frac{\hbar}{2}$  la cual no puede decrementarse, al estimar el producto de los errores o incertezas en la medición simultánea de posición (x) y momentum (p), lo que se traduce en que al disminuir uno de los errores, por ejemplo posición, el error asociado a momentum (velocidad), necesariamente aumenta. En la expresión anterior Heisemberg asocia el error a una desviación cuadrática media de cada una de las variables consideradas.

### III.7- Ecuación de Onda Clásica y concepto de Función de Onda.

La ecuación de onda clásica se escribe de la forma:

$$\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}$$

*x: posición*

*t: tiempo*

$$D(x,t) = \phi(x)T(t)$$

$$\frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \{\phi(x)T(t)\}}{\partial t^2} = \phi(x) \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = (2\pi\nu)^2 \phi(x)T(t)$$

$$\frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \{\phi(x)T(t)\}}{\partial x^2} = T(t) \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2}$$

$$T(t) = e^{-2\pi i \nu t}$$

Luego la ecuación estacionaria queda: 
$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + \left[ \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \right] \phi(x) = 0$$

Introduciendo la ecuación de De Broglie se tiene:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \bar{v}}$$

$$\bar{v} = \lambda \nu$$

$$\frac{m_e \bar{v}}{h} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{\bar{v}}$$

$$\left( \frac{m_e \bar{v}}{h} \right)^2 = \left( \frac{\nu}{\bar{v}} \right)^2$$

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + \left[ \frac{4\pi^2 m_e^2 \bar{v}^2}{h^2} \right] \phi(x) = 0 \quad \text{y en adelante la función de onda clásica estacionaria } \phi(x) \text{ se escribe de la forma:}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left[ \frac{4\pi^2 m_e^2 \bar{v}^2}{h^2} \right] \psi(x) = 0$$

donde  $\psi(x)$  se conoce como función de onda y la ecuación anterior se conoce como ecuación de Schrödinger para estados estacionarios y que da cuenta del comportamiento dual de onda y corpúsculo.

Esta ecuación puede reescribirse usando la energía total del sistema:

$$E_T = E_C + V = \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2 + V$$

$$\bar{v}^2 = 2 \frac{(E_T - V)}{m_e}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left[ \frac{2m_e (E_T - V)}{\hbar^2} \right] \psi(x) = 0$$

Que se escribe en forma standard como:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right\} \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \hat{V}^2$$

Donde  $\hat{V}^2$  es el operador Laplaciano.

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right\}$$

Y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, el cual actúa sobre la función de onda, entregando como resultado un valor propio real, la energía E.

De este modo la ecuación de Schrödinger puede escribirse de la forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

La función de onda, a diferencia de una onda clásica, no puede medirse directamente. No obstante Max Born propone medir el cuadrado de la función de onda  $\Psi^2 = \Psi^*\Psi$ , que refleja una densidad de probabilidad de encontrar una partícula, que para el caso en estudio son electrones. Además  $\Psi^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi$ .

Dado que la función  $\Psi^2$  es una función de probabilidad de encontrar la partícula en el espacio 3D, al barrer todo el espacio la probabilidad de existencia de la partícula en algún lugar debe ser 1,0:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) \, dx \, dy \, dz = 1$$

Esto genera un modelo atómico con un diseño distinto al de Bohr, reemplazando el concepto de órbita por el de orbital, que es una región de probabilidad de encontrar un electrón en un instante dado (por ser una función independiente del tiempo).

### III.8- Modelo del átomo hidrogenoide.

Un átomo hidrogenoide es aquel que tiene un solo electrón de carga  $-e$ , rodeando un núcleo de carga  $+Ze$ . Átomos que cumplen esta descripción son el Hidrogeno y los cationes  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$ , ..., etc. En un espacio 3D, el electrón experimenta el potencial electrostático esférico del núcleo de la forma:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

La energía total del sistema en el cual hay un núcleo y un electrón asociado puede describirse en una primera aproximación como la suma de su energía potencial (V) y la energía cinética del núcleo del átomo y la del electrón. Al considerar la masa del núcleo mucho mayor que la del electrón, Born y Oppenheimer aproximan la energía cinética del sistema solo a un movimiento electrónico (T) considerando que el núcleo tiene movimiento despreciable. Recordar que la relación másica protón- electrón es  $\frac{1,0075700}{0,0005486} = 1836$ .

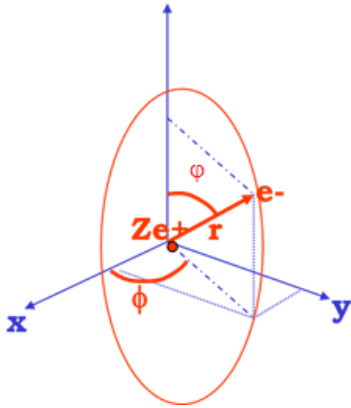
De esta forma el Hamiltoniano no relativista es de la forma:  $\hat{H} = \left( \hat{T}_1 - \frac{Ze^2}{r} \right)$

Dado que el sistema es esférico requiere el uso de coordenadas esféricas (figura 4) para su tratamiento matemático.

Para este caso, la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \widehat{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi(r, \varphi, \phi) = E\Psi(r, \varphi, \phi)$$

**Figura 5:** Modelo en coordenadas esféricas de un átomo Hidrogenoide:



Suponiendo la partícula en la esfera de potencial tal que  $r = \rho = cte$ , el potencial es  $V=0$  en la superficie del casquete y  $V = \infty$  dentro y fuera de él.

De este modo la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \widehat{\nabla}^2 \right\} \Psi(\varphi, \phi) = E\Psi(\varphi, \phi)$$

Donde  $\widehat{\nabla}^2$  es un operador que puede escribirse en coordenadas esféricas (ver figura 5) de la forma:

$$\widehat{\nabla}^2 = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \varphi}{\rho^2 \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

La función de onda  $\Psi$  puede desacoplarse como el producto de dos funciones dependientes cada una de una sola componente angular de manera que  $\Psi(\varphi, \phi) = \Theta(\varphi)\Phi(\phi)$  que puede usarse en la ec de Schrödinger generando dos ecuaciones diferenciales de variable independiente:

$$\frac{\sin^2 \varphi}{\Theta(\varphi)} \frac{\partial^2 \Theta(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\Theta(\varphi)} \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \Theta(\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \rho^2 \sin \varphi = A$$

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = A$$

Donde A es una constante. La primera ecuación tiene solución de la forma:

$$\Theta(\varphi) = N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$$

Donde  $P_l^{m_l}$  se conocen como polinomios de Legendre.

Los polinomios de Legendre pueden calcularse usando la fórmula de Rodrigues:

$P[n, x] = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (1 - x^2)^n$  que es una función descrita en Mathematica como **LegendreP[n,x]**

La segunda ecuación tiene solución de la forma:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi}$$

Donde  $m_l$  es un conjunto de valores que cumple  $|m_l| \leq l$

De este modo, la función de onda es de la forma:

$$\Psi(\varphi, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi} N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$$

Que se conocen como funciones armónicas esféricas.

Donde:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

En química suele representarse los orbitales por letras dada una correspondencia con el valor del número cuántico "l":

$l = 0$  corresponde a orbitales "s"

$l = 1$  corresponde a orbitales "p"

$l = 2$  corresponde a orbitales "d"

$l = 3$  corresponde a orbitales "f"

Etc.

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Generalizando ahora a una función de onda dependiente de la parte radial, se tiene:

$$\Psi(r, \varphi, \phi) = R(r)Y(\varphi, \phi)$$

Donde  $Y(\varphi, \phi) = \Psi(\varphi, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi} N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$

Por su parte la función radial tiene por solución un conjunto de polinomios conocidos como Polinomios de Laguerre, que se denotan por  $R_{n,l}(r)$  y que en unidades atómicas se calcula por medio de la ecuación:

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \text{ donde}$$

$L_n^\alpha(x)$  son los polinomios de Laguerre

De este modo la función de onda queda descrita por

$$\Psi(r, \varphi, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\varphi, \phi)$$

La función de onda es una funcional de tres números cuánticos descrita de este modo:

- “n” el número cuántico principal, que es un número entero distinto de cero y que fue descrito por Bohr.
- “l” el segundo número cuántico que cuantiza el cuadrado del momento angular orbital del electrón, proporcionalmente a  $\hbar^2$ :  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- “ $m_l$ ” que cuantiza la componente  $L_z$  del momento angular orbital en múltiplos de  $\hbar$ :  $L_z = m_l \hbar$

Algunas de las soluciones de las funciones armónicas esféricas pueden resumirse mediante la tabla 2. Del mismo modo se presenta algunas soluciones de la función radial en la tabla 3.

**Tabla 2:** Componente angular de la función de onda hidrogenoide.

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\varphi$
	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \operatorname{sen}\varphi e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\varphi - 1)$
	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \operatorname{sen}^2\varphi e^{\pm 2i\phi}$



**Tabla 3:** Componente Radial de la función de onda Hidrogenoide.

n	l	$R_{n,l}$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
	1	$\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\left(\frac{1}{9\sqrt{3}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	$\left(\frac{1}{9\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho)e^{-\rho/2}$
	2	$\left(\frac{1}{9\sqrt{30}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

Donde  $\rho = \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$ , Z es el N° atómico que da cuenta del número de protones presentes en el átomo y  $a_0$  es el radio de Bohr. Para efectos de cálculo puede expresarse en unidades de  $a_0$  considerando este valor unitario de modo que  $\rho = \left(\frac{2Zr}{n}\right)$

Las funciones Radiales pueden graficarse de manera de observar sus soluciones. Para esto se usa el software Mathematica donde se presentan las líneas de código y la resultante:

```
<< Graphics`ParametricPlot3D`
<< Graphics`Graphics`
<< Graphics`ContourPlot3D`
```

**(\*FUNCION RADIAL DEL ATOMO HIDROGENOIDE\*)**

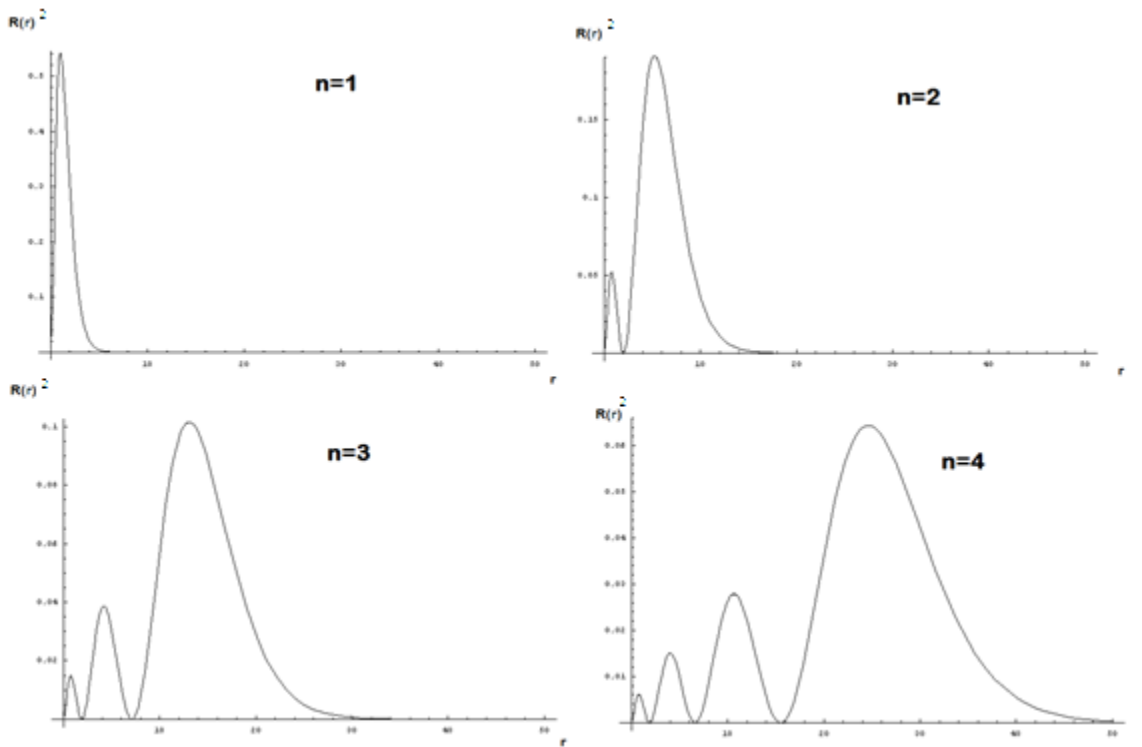
$$Rr[n_, l_, Z_, r_] := -\sqrt{\left(\frac{2 * Z}{n}\right)^3 \frac{(n - l - 1)!}{2 * n (n + 1)!}} * \text{Exp}\left[-\frac{2 * Z * r}{2}\right] \left(\frac{2 * Z * r}{n}\right)^l * \text{LaguerreL}\left[n - l - 1, 2 * l + 1, \frac{2 * Z * r}{n}\right];$$

$$Ra[n_, l_, Z_, r_] := r^2 * Rr[n, l, Z, r]^2;$$

```
Table[Plot[Ra[n, 0, 1, r], {r, 0, 50}, PlotRange -> All], {n, 1, 4}]
```

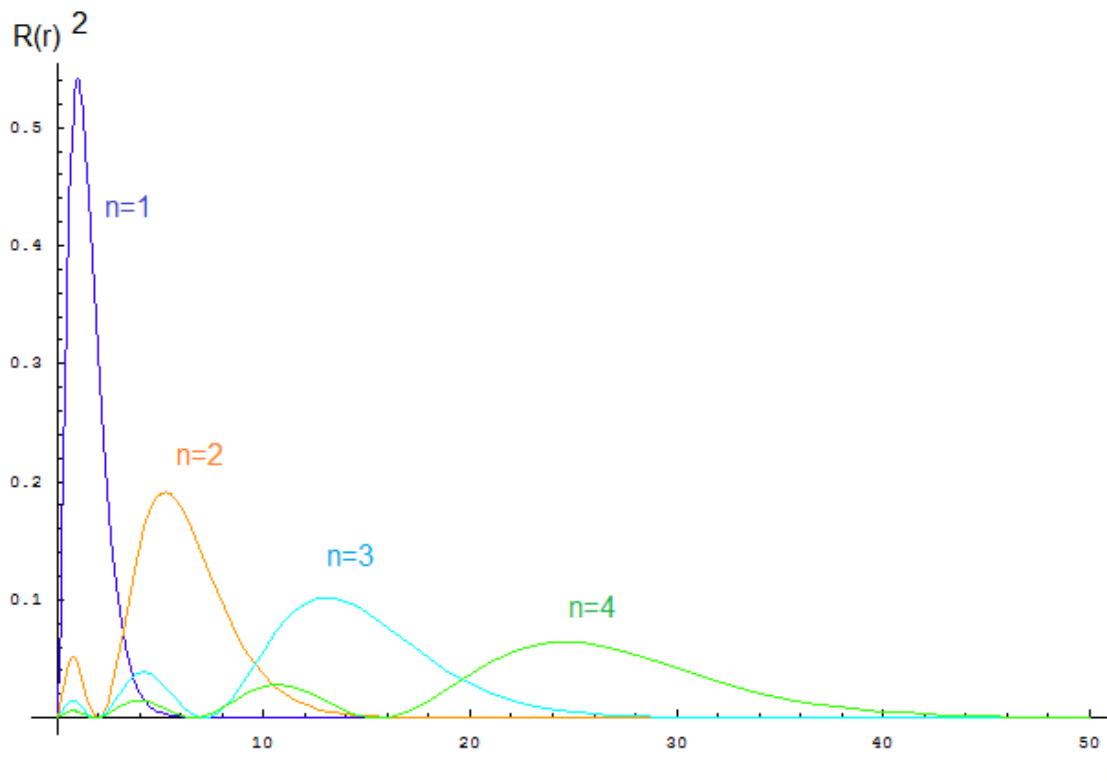
La solución entrega las funciones radiales gráficamente (su cuadrado, "Ra"), en la figura 6:

**Figura 6:** Cuadrado de la función radial



Se observa que a mayor “n” en general la función radial genera un orbital más grande. Además se observan zonas de mayor probabilidad y algunas zonas de probabilidad nula. En la figura 7, se representan las soluciones radiales de los niveles de energía 1, 2, 3 y 4 para  $l=0$  (orbitales “s”).

**Figura 7:** representación que compara funciones radiales de orbitales con nivel de energía 1s, 2s, 3s y 4s.



Las armónicas esféricas están definidas en el software Matemática y es simple usarlas:

```
SphericalHarmonicY[0,0,θ,φ]  
SphericalHarmonicY[1,0,θ,φ]  
SphericalHarmonicY[1,1,θ,φ]  
SphericalHarmonicY[4,3,θ,φ]
```

El resultado es:

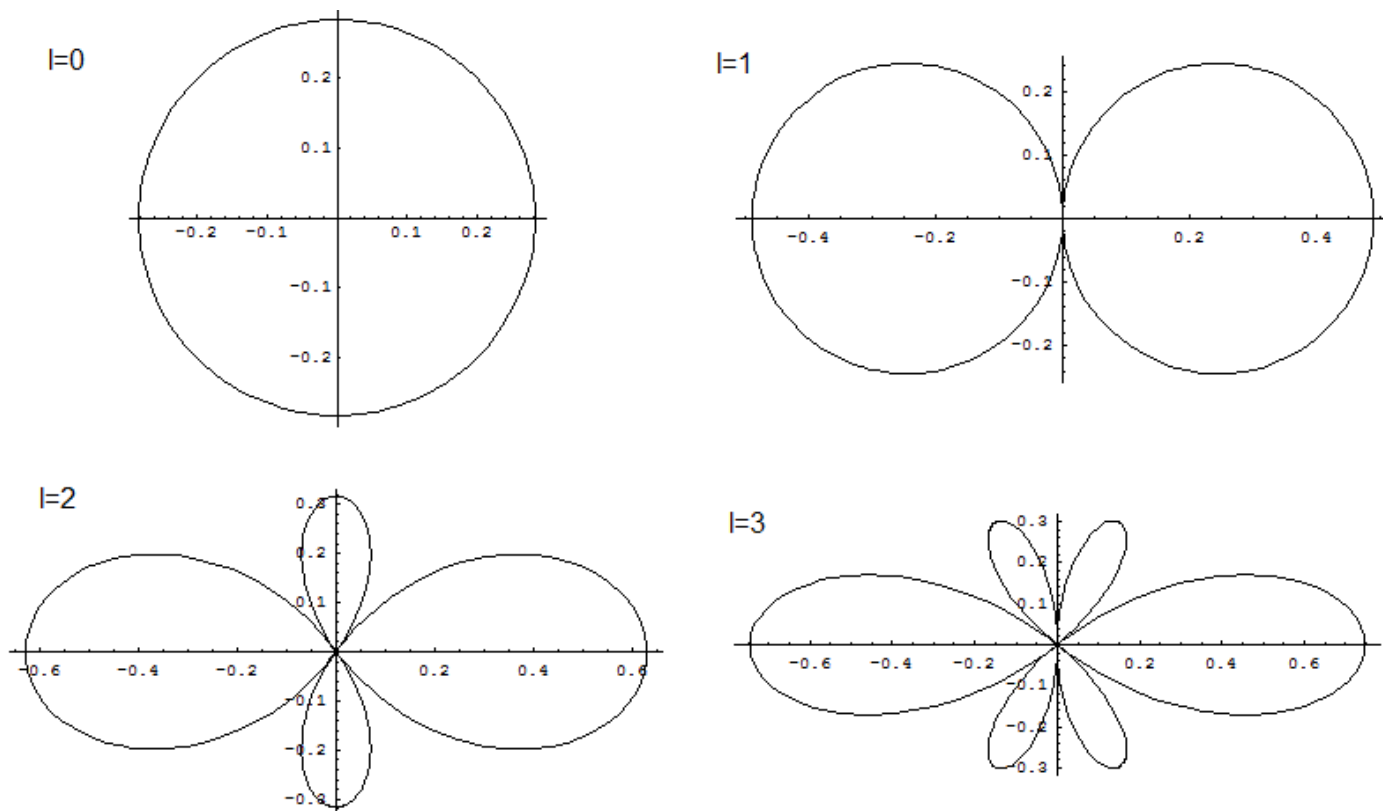
$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad ; \quad \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos[\theta] \quad ; \quad -\frac{1}{2} e^{i\varphi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin[\theta] \quad ; \quad -\frac{3}{8} e^{3i\varphi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos[\theta] \sin[\theta]^3$$

Se define el cuadrado de la parte angular y se grafica su geometría para el cuadrado de la función angular usando Mathematica de la siguiente forma:

```
Ω[l_, m_, θ_, φ_] := SphericalHarmonicY[l, m, θ, φ] * SphericalHarmonicY[l, m, θ, -φ];  
  
<< Graphics`Graphics`  
PolarPlot[Ω[0, 0, θ, φ], {θ, 0, 2 * π}]  
PolarPlot[Ω[1, 0, θ, φ], {θ, 0, 2 * π}]  
PolarPlot[Ω[2, 0, θ, φ], {θ, 0, 2 * π}]  
PolarPlot[Ω[3, 0, θ, φ], {θ, 0, 2 * π}]
```

Se grafican en la figura 8, solo los orbitales con “l” entre 0 y 3 y “m<sub>l</sub>” constante igual a cero. Se observa que la parte angular controla la geometría del sistema. Se observa una esfera en el caso de orbitales “s, l=0” y geometrías lobulares para orbitales “p”, “d” y “f”.

**Figura 8:** Solución de la componente angular, para distintos valores de “l”



Se define la función de onda cuadrada uniendo la parte radial y angular y se transforma el espacio coordenado de coordenadas esféricas a cartesianas de manera de poder usar funciones gráficas del software Mathematica:

```
Z := 1;
Pol[n_, l_, m_, r_,  $\theta$ _,  $\varphi$ _] := Ra[n, l, Z, r] *  $\Omega$ [l, m,  $\theta$ ,  $\varphi$ ];

Pol[1, 0, 0, r,  $\theta$ ,  $\varphi$ ] /. r -> 0.9 (*orbital 1 s*)
Pol[2, 1, 0, r,  $\theta$ ,  $\varphi$ ] /. r -> 0.9 (*orbital 2 pz*)
Pol[2, 1, 1, r,  $\theta$ ,  $\varphi$ ] /. r -> 0.9 (*orbital 2 px*)
```

Se calcula para Hidrógeno, ya que se asigna valor a  $Z=1$ .

El cambio de coordenadas se realiza mediante la siguiente asignación:

```
Polaracartes := {r ->  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ,  $\theta \rightarrow \text{ArcCos}\left[\frac{z}{r}\right]$ ,  $\varphi \rightarrow \text{ArcTan}\left[\frac{y}{x}\right]$ };

Cc[n_, l_, m_, x_, y_, z_] := Pol[n, l, m, r,  $\theta$ ,  $\varphi$ ] /. Polaracartes;
Cc[1, 0, 0, x, y, z]
Cc[2, 0, 0, x, y, z]
Cc[3, 0, 0, x, y, z]
```

Se observa, a modo de ejemplo, el cálculo en cartesianas de  $\Psi(n, l, m)$  para  $\Psi(1,0,0)$ ,  $\Psi(2,0,0)$  y  $\Psi(3,0,0)$ .

$$\frac{2 e^{-2 \sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2)}{\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2) (2 - \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})^2}{16 \sqrt{\pi}}$$

$$\frac{2 e^{-\frac{2}{3} \sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2) (27 - 18 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} + 2 (x^2 + y^2 + z^2))^2}{19683 \sqrt{\pi}}$$

Se calcula el cuadrado de la función de onda de los orbitales 1s, 2s y 3s usando la función de Mathematica DensityPlot. Se observa en todos los casos simetría esférica. Hay diferencias, sin embargo, en su componente radial, ya que hay zonas concéntricas en el caso 2s y 3s, donde se observan zonas oscuras que dan cuenta de zonas de baja probabilidad de existencia de un electrón. Se entiende que las zonas de mayor intensidad del blanco corresponden a regiones más probables.

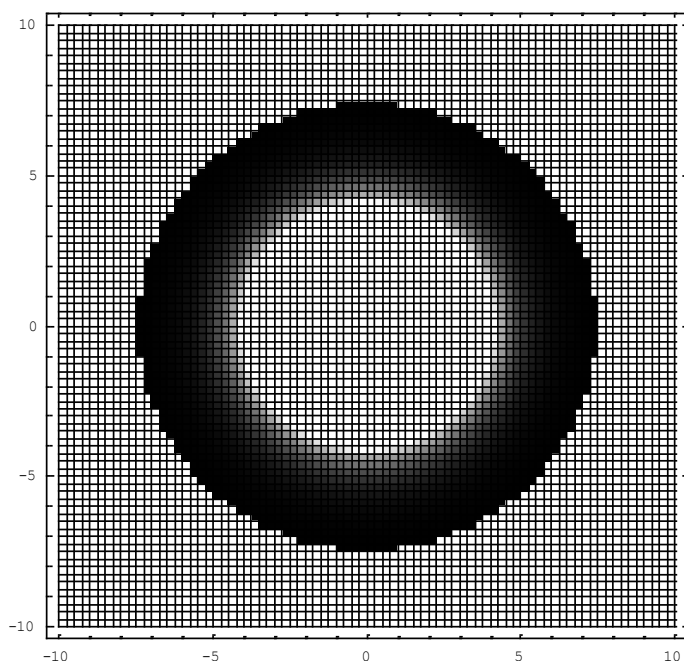
Ha continuación se presentan los resultados en dos dimensiones de la densidad de probabilidad de los orbitales 1s, 2s y 3s como se anunció.

Para el cálculo del orbital 1s (figura 9) se requiere escribir las siguientes líneas de código:

**(\*1 S\*)**

```
DensityPlot[ $\frac{2 e^{-2 \sqrt{x^2+z^2}} (x^2 + z^2)}{\sqrt{\pi}}$ , {x, -10, 10}, {z, -10, 10}, PlotPoints -> 80]
```

**Figura 9:** Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 1s

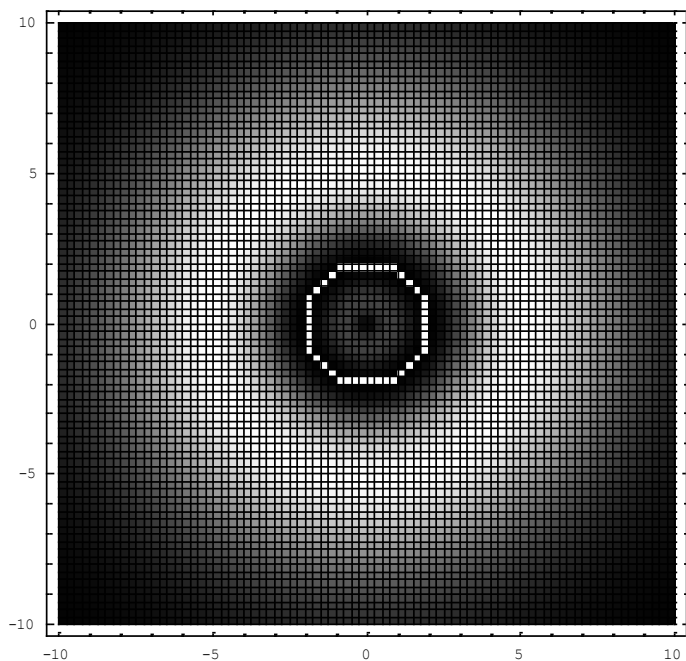


Análogamente se calcula la región de probabilidad del orbital 2s (figura 10). Se observa en estas graficas 2D, la probabilidad en el interior del orbital.

(\*2 S\*)

$$\text{DensityPlot}\left[\frac{e^{-\sqrt{x^2+z^2}} (x^2 + z^2) (2 - \sqrt{x^2 + z^2})^2}{16 \sqrt{\pi}}, \{x, -10, 10\}, \{z, -10, 10\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 80\right]$$

Figura 10: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 2s

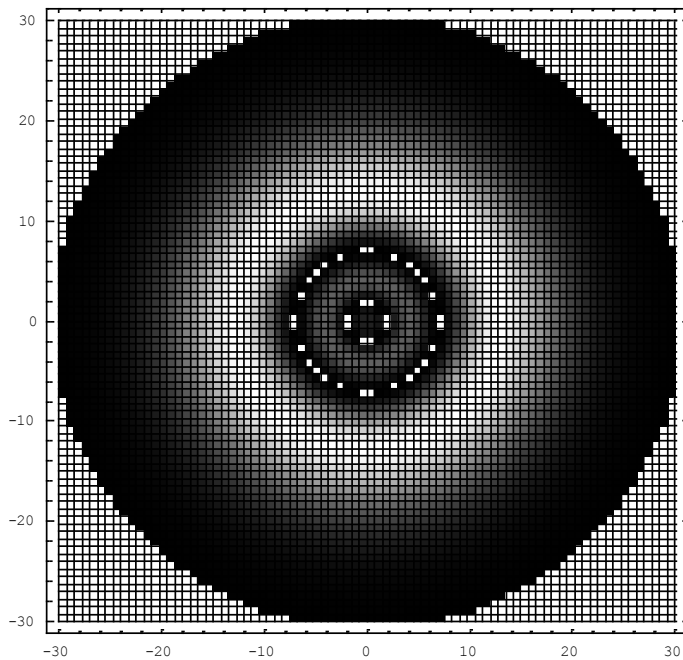


El orbital 3s, presenta una representación gráfica que se presenta en la figura 11. Se observa un orbital parecido al resultado de un orbital 2s. Las líneas de programación se ilustran a continuación.

(\*3 S\*)

$$\text{DensityPlot}\left[\frac{2 e^{-\frac{2}{3}\sqrt{x^2+z^2}} (x^2 + z^2) (27 - 18 \sqrt{x^2 + z^2} + 2 (x^2 + z^2))^2}{19683 \sqrt{\pi}}, \{x, -30, 30\}, \{z, -30, 30\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 80\right]$$

**Figura 11:** Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 3s



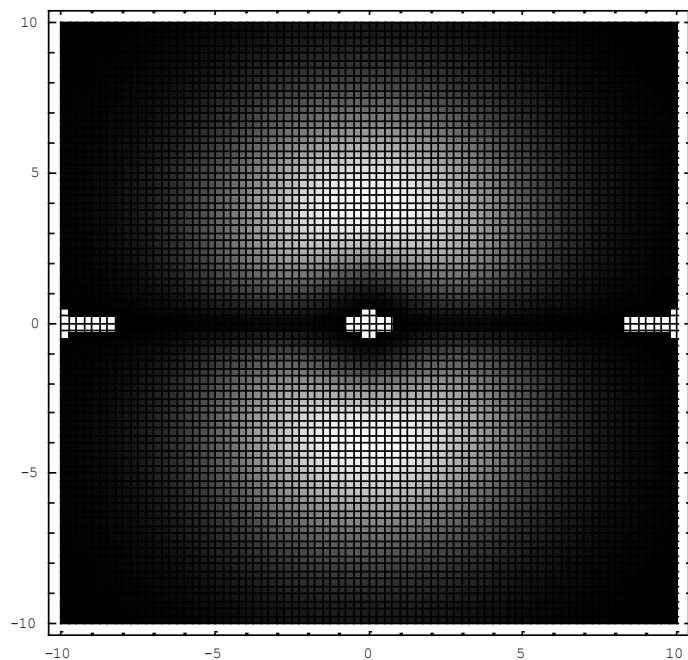
Es también posible desplegar las gráficas de probabilidad 2D, (considerando la componente  $y=0$ ), de igual modo que se hizo con las soluciones de orbitales "s", para orbitales "p", "d" y "f", de manera de ver la probabilidad de existencia de los electrones en esta región del espacio (ejes  $x - z$ ).

Del mismo modo pueden ilustrarse y calcularse los orbitales 2d, 3d y 4f. Ver figura 12, 13 y 14.

**(\*2 pz\*)**

$$\text{DensityPlot}\left[\frac{e^{-\sqrt{x^2+z^2}} \sqrt{\frac{z^2}{x^2+z^2}} (x^2 + z^2)^2}{16 \sqrt{3} \pi}, \{x, -10, 10\}, \{z, -10, 10\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 80\right]$$

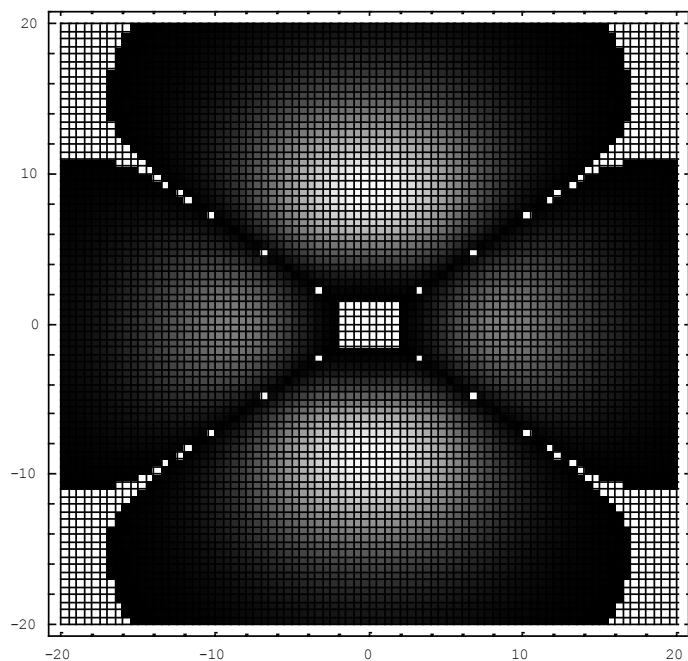
**Figura 12:** Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 2pz



(\*3 d\*)

$$\text{DensityPlot}\left[\frac{2 e^{-\frac{2}{3} \sqrt{x^2+z^2}} (x^2+z^2)^3 \sqrt{\left(-1+\frac{3z^2}{x^2+z^2}\right)^2}}{19683 \sqrt{5} \pi}, \{x, -20, 20\}, \{z, -20, 20\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 80\right]$$

**Figura 13:** Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 3d

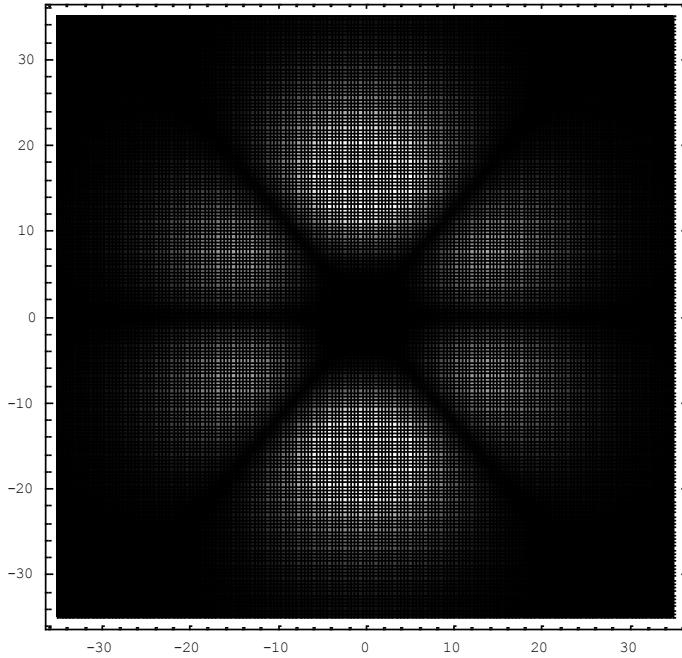




(\*4 E\*)

$$\text{DensityPlot}\left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\sqrt{x^2+z^2}}(x^2+z^2)^4\sqrt{\left(\frac{5z^2}{(x^2+z^2)^{3/2}}-\frac{3z}{\sqrt{x^2+z^2}}\right)^2}}{11796480\sqrt{7\pi}},\{x,-35,35\},\{z,-35,35\},\text{PlotPoints}\rightarrow 160\right]$$

Figura 14: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 4f

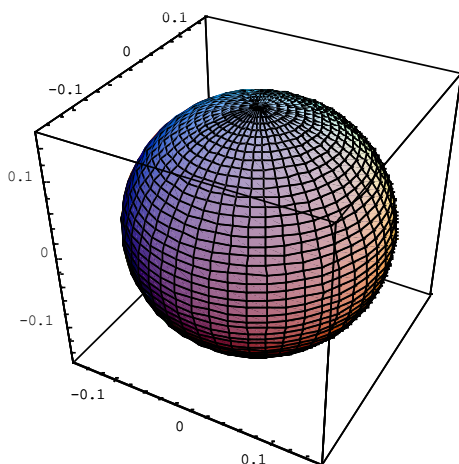


Otra representación muy utilizada para los orbitales de átomos hidrogenoides se basa en calcular la región de contorno de probabilidad, con dimensiones de radios de 0,9 r. Debe recordarse que los orbitales en teoría son de radio infinito, pero se estima que la probabilidad es baja muy lejos del núcleo atómico (pero no nula).

(\*Orbital 1s\*)

$$\text{SphericalPlot3D}[0.15108105566876331,\{\theta,0,\text{Pi}\},\{\varphi,0,2\text{Pi}\},\text{PlotPoints}\rightarrow 50]$$

Figura 15: orbital 1s

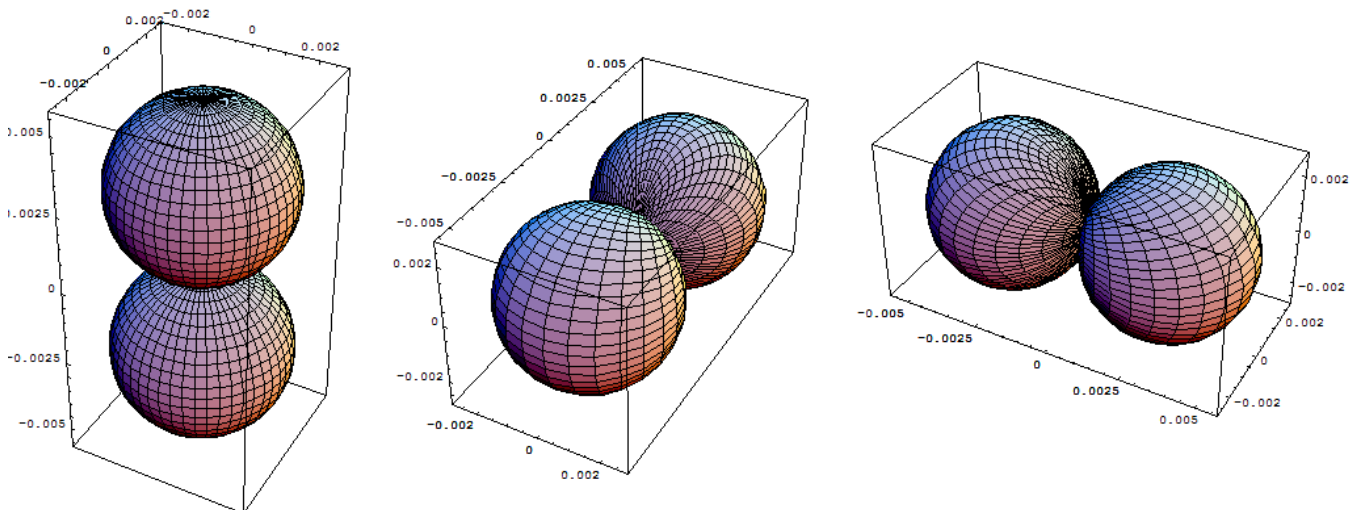


Se observa en 3D la geometría esférica del contorno de probabilidad del orbital 1s en la figura 15. Es posible realizar el cálculo para desplegar en Mathematica cualquier orbital. Se presenta el cálculo para 2p (figura 16) y 3d (figura 17):

(\*Orbital 2 p\*)

```
SphericalPlot3D[0.005430620537336659` $\sqrt{\text{Cos}[\theta]^2}$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 50]
SphericalPlot3D[ $\sqrt{(-0.006678585584573037`i e^{-0.9-i\varphi} (-1 + e^{2i\varphi}) \text{Sin}[\theta])^2}$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 50]
SphericalPlot3D[ $\sqrt{(0.006678585584573037` e^{-0.9-i\varphi} (1 + e^{2i\varphi}) \text{Sin}[\theta])^2}$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 50]
```

Figura 16: orbital p

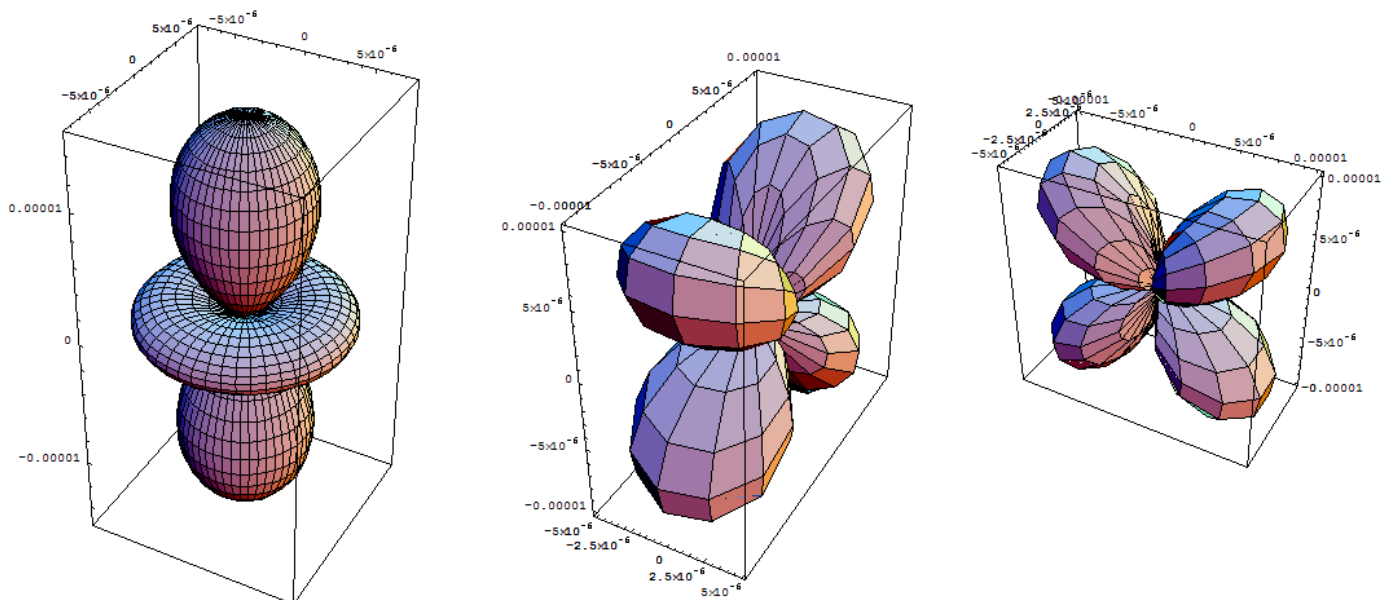


(\*Ejemplo de Orbital 3 d\*)

```
SphericalPlot3D[7.477512232456428` $\wedge{-6} \sqrt{(1 - 3 \text{Cos}[\theta]^2)^2}$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 50]
SphericalPlot3D[(0. - 6.4757155504161595` $\wedge{-6} i) e^{-i\varphi} (-1. + e^{2i\varphi}) \text{Sin}[2\theta]$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 20]
SphericalPlot3D[6.4757155504161595` $\wedge{-6} e^{-i\varphi} (1. + e^{2i\varphi}) \text{Sin}[2\theta]$ , { $\theta$ , 0, Pi}, { $\varphi$ , 0, 2 Pi}, PlotPoints -> 20]
```

Solo se grafican usando analítica 3 funciones de las 5.

Figura 17: Orbital "3d"



Se aprecian contornos de probabilidad lobular para estas soluciones. Es posible calcular todas las posibilidades de orbitales.

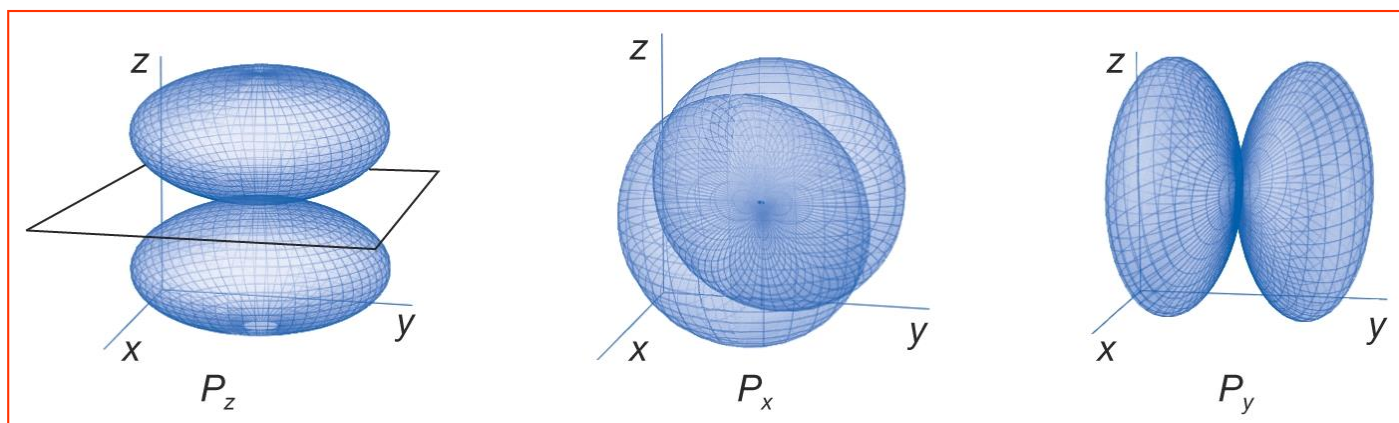
Resumiendo, las soluciones se ilustran a continuación para orbitales “p” y se despliegan gráficamente en la figura 18.

$$Y_{1,0}(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm 1}(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$Y_{1,\pm 1}(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi$$

**Figura 18:** orbitales px, py y pz



Del mismo modo se despliegan las funciones resultantes para orbitales “d”:

$$Y_{3,0}(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{3,\pm 1}(d_{xz}) = \left(\frac{10}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}\theta \cos\theta \cos\varphi)$$

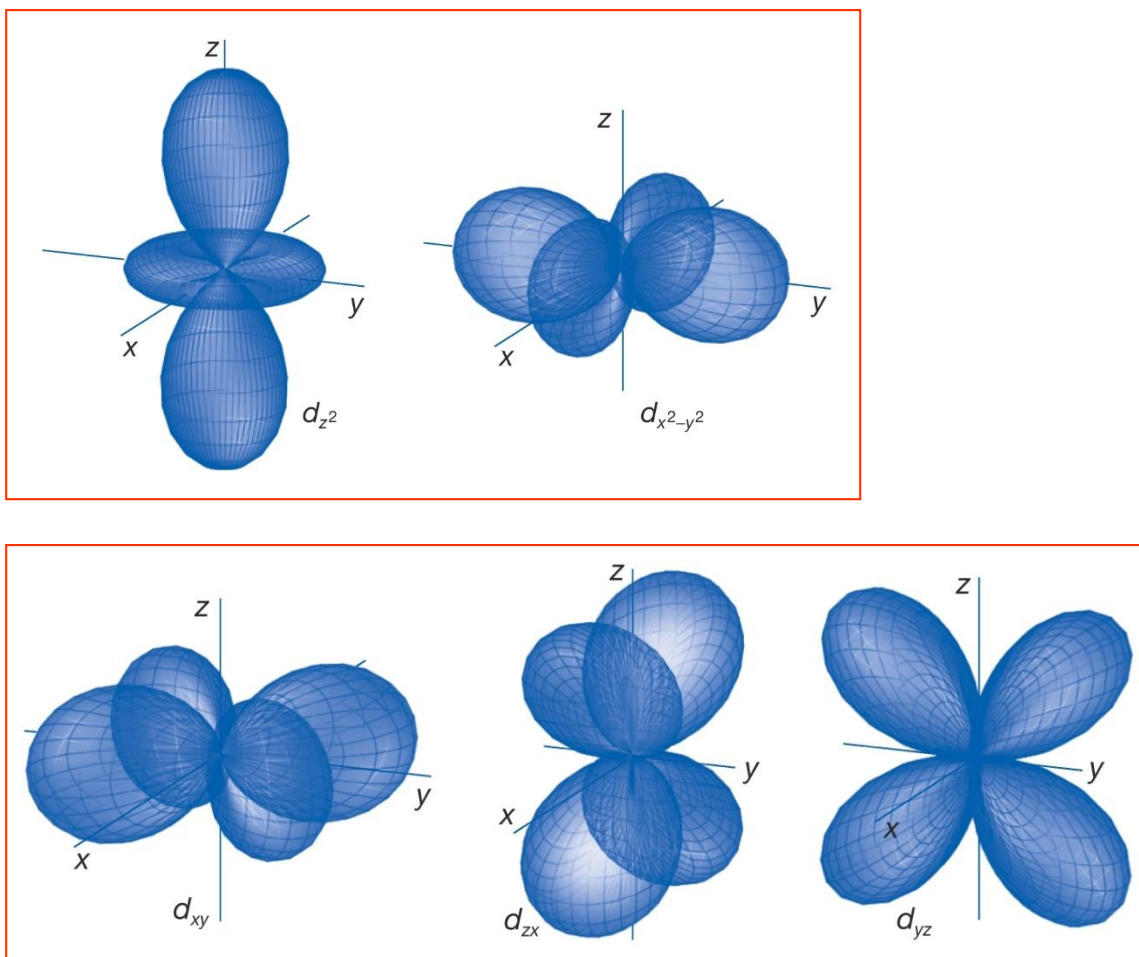
$$Y_{3,\pm 1}(d_{yz}) = \left(\frac{10}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\varphi)$$

$$Y_{3,\pm 2}(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}^2\theta \cos 2\varphi)$$

$$Y_{3,\pm 2}(d_{xy}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}^2\theta \text{sen} 2\varphi)$$

A continuación se muestra la región de probabilidad de orbitales “d” en la figura 19:

**Figura 19:** orbitales d



En síntesis es posible resumir en una tabla 4 los resultados de los distintos orbitales atómicos y sus estados permitidos:

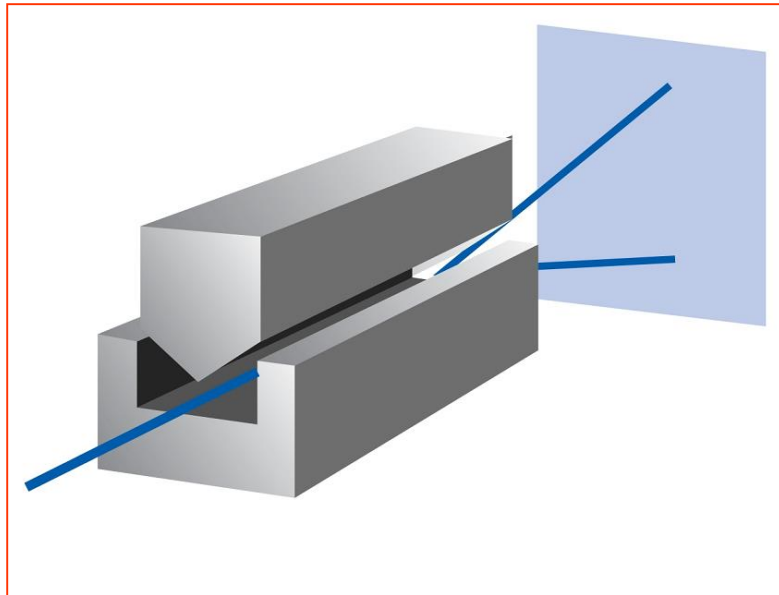
Tabla 4: Resumen.

	“s”	“p”	“d”	“f”
n	1,2,3,4,.....	2,3,4,....	3,4,....	4,....
l	0	1	2	3
$m_l$	0	0,±1	0,±1, ±2	0,±1, ±2, ±3

**Spin, El cuarto número cuántico.**

Experimento de Stern-Gerlach (1924). Al pasar a través de un campo magnético inhomogéneo los átomos de hidrógeno en el estado fundamental ( $l=0$ ) se orientan (responden al campo) de dos formas, ambas con 50% de ocurrencia. Dado que los electrones son cargas en movimiento, generan un campo magnético en su entorno que interactúa con el campo externo y el resultado son las dos fracciones de haces. Ver figura 20.

**Figura 20:** Experimento de Stern - Gerlach



El momentum angular orbital obedece las siguientes reglas de cuantización:

$$L^2 = l(l + 1)\hbar^2$$

$$L_z = m_l \hbar \text{ con } m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Con un total de  $(2l + 1)$  componentes de  $m_l$  para cada "l"

De modo análogo el spin electrónico "S" y su componente " $S_z$ " satisfacen:

$$S^2 = s(s + 1)\hbar^2$$

$$S_z = m_s \hbar \text{ con } m_s = -s, \dots, 0, \dots, +s$$

Con un total de  $(2s + 1)$  componentes de  $m_l$  para cada "s"

Del experimento se sabe que hay dos estados posibles, luego:  $2s+1 = 2$  luego

$$s = \frac{1}{2}, \text{ por lo que } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

De este modo el spin electrónico en momento angular intrínseco, producido por el movimiento del electrón, lo que genera un momento magnético (se habla de giro del electrón). En general se denota mediante flechas su notación:

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \uparrow$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad \downarrow$$

La inclusión de espín al Hamiltoniano introduce una corrección relativista. Un electrón se mueve en el estado fundamental a l rededor de  $10^8 [cm/s]$ , 100 veces menor que la velocidad de la luz. La corrección relativista se conoce como interacción spin – orbita y se define incorporando al Hamiltoniano un nuevo término:

$$\hat{H} = \xi(\vec{r})(\vec{l} \cdot \vec{s})$$

Donde  $\xi(r) = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \left(\frac{l}{r}\right) \frac{\partial V(r)}{\partial r}$

De este modo los electrones poseen un momento magnético intrínseco ( $\vec{s}$ ) y un momento magnético orbital ( $\vec{l}$ ).

### III.9- Funciones determinantes de Slater. (Átomos polielectrónicos)

El principio de exclusión de Pauli, indica que en un átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos principales iguales ( $n, l, m_l, m_s$ ).

Un Hamiltoniano polielectrónico considera una Hamiltoniano relativista con varias componentes. Por ejemplo consideremos Helio (Z=2) en estado neutro:

$$\hat{H} = T_1 + T_2 + T_N + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Z_{ef}e^2}{r_1} - \frac{Z_{ef}e^2}{r_2} + \xi(\vec{r}_1)(\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1) + \xi(\vec{r}_2)(\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2)$$

Donde N representa el núcleo de Helio y “T” da cuenta de la energía cinética. Se adiciona un término hasta ahora no mencionado que da cuenta de la interacción electrostática del potencial electrón – electrón.

Además  $Z_{ef}$  da cuenta de la carga nuclear efectiva, definida como  $Z_{ef} = Z - S$  que es la diferencia entre el número atómico y el efecto pantalla. Dado que los orbitales “s”, “p” y “d” son orbitales que difieren radialmente en su probabilidad de ocurrencia en torno al núcleo, posiblemente se encuentre con mayor probabilidad electrones “s” en su cercanía y con menor probabilidad los electrones “p” y “d”. Esto hace que los electrones experimenten repulsiones electrónicas por capas de orbitales de manera que apantallan el potencial de atracción electrostática del núcleo con aquellos que se ubican en orbitales más lejanos. Se habla entonces de una carga efectiva o número atómico efectivo, debido a este apantallamiento. De este modo hay energías distintas en los orbitales aunque estén en el mismo nivel de energía y puede deducirse que en general se cumple que en términos energéticos se da la relación  $s < p < d$ . A medida que aumenta el número de electrones en un orbital, el efecto de los electrones internos es más apreciable y dado que a valores de “n” elevados (número cuántico principal), los niveles se aproximan, puede escribirse un ordenamiento de orbitales según n, l de la siguiente forma:

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

De este modo puede realizarse un llenado de los electrones en los distintos orbitales, asumiendo al átomo aislado, en una primera aproximación o idealización que llamaremos configuración electrónica de los elementos y que en general está descrita en las tablas periódicas. Una excepción es Cromo (Z=24) que tiene un acomodo en su configuración más

estable o estado basal, dado que tienden a llenar una capa o generar una capa semillena en el caso de orbitales “d”, lo cual es en estos casos excepcionales, una configuración de mayor estabilidad. Los orbitales 3d y 4s poseen energías comparables y cercanas, lo que permite la excepción a la regla. Lo mismo ocurre en los cuya última capa de llenado son orbitales “d” (por ejemplo Cobre con Z=29).

Por ejemplo carbono (C, Z=6) se denota por  $1s^2 2s^2 2p^2$

Dependiendo de cómo termina esta configuración electrónica para cada átomo (configuración de los últimos electrones de la configuración), es posible agrupar los átomos en ciertos grupos que confieren propiedades a los átomos. Es así que la configuración  $ns^2 np^6$  corresponde a los átomos llamados como “Gases nobles”, que en general son poco reactivos y gaseosos a temperatura ambiente. La excepción es Helio con configuración en estado neutro  $1s^2$ .

Otro grupo importante es el de los metales alcalinos, grupo I, cuya excepción es Hidrógeno (Z=1), cuyas configuraciones son  $ns^1$  cuya tendencia es perder su único electrón perdiendo su neutralidad, formando cationes. Luego está el grupo de los alcalinos térreos, cuya configuración es  $ns^2$ , grupo II, con excepción del Helio. En el otro extremo están los orbitales cuya configuración es  $ns^2 np^5$  conocido como grupo de los halógenos. Su tendencia es captar electrones y formar aniones. Al igual que los metales alcalinos son reactivos. Configuraciones electrónicas que llenan orbitales “d” terminal corresponden a elementos de transición y los orbitales “f” dan lugar a los Lantánidos y los Actínidos, cuya diferencia  $l$  da el nivel de energía “n”.

Debe recordarse que los valores de  $m_l$  definen la cantidad de orbitales de cada orbital “l”, a los cuales puede asociarse tan solo dos electrones por orbital dado las características del spin con posibilidades  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ .

La regla de Hund señala además que el llenado de electrones se efectúa llenando un orbital con un electrón y luego apareándolos obviamente con spin opuesto. A diferencia del caso hidrogenoide, puede observarse que la repulsión electrón – electrón no solo es gobernada por “n” donde las capas se denominan por K,L,M,N,O, etc (dependiendo del valor de n) , sino que es  $\{n, l\}$  los responsables del ordenamiento energético.

Respecto del operador bielectrónico  $\frac{e^2}{r_{12}}$ , genera un término adicional al modelo de átomo hidrogenoide que genera una ruptura de la degeneración (separación energética entre orbitales que tenían igual energía), de manera que los orbitales pueden separarse en nuevos sub grupos degenerados.

Las funciones determinantes de Slater, son funciones propias, cuyas combinaciones lineales son vectores propios de los operadores de momentum angular  $\{L^2, L_z, S^2, S_z\}$ , además:

$$m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, +2 - l, +1 - l, -l$$

$$m_s = s, s - 1, s - 2, \dots, -s + 2, -s + 1, -s$$

Luego, el número de funciones para términos espectroscópicos son  $(2S + 1)(2L + 1)$  donde  $(2S + 1)$  es la multiplicidad de espín. Slater asegura electrones con los cuatro números cuánticos no iguales, cumpliendo el principio

de exclusión de Pauli. Para electrones equivalentes, con configuraciones del tipo  $p^n, d^n$  o  $f^n$ , el número de funciones determinantes de Slater permitidas (microestados) está dado por:

$$\frac{(4l + 2)!}{(4l + 2 - n)!n!}$$

Donde da cuenta del número de electrones.

Por ejemplo, para  $n=2$  y un orbital de tipo "p" ( $l=1$ ) se tiene:

$$\frac{(4 \cdot 1 + 2)!}{4!2!} = 15$$

que da cuenta de 15 microestados de igual energía en un modelo Hidrogenoide.

Las funciones son:

1	$\bar{1}$
1	0
1	$\bar{0}$
$\bar{1}$	0
$\bar{1}$	$\bar{0}$
1	-1
1	$-\bar{1}$
$\bar{1}$	-1
$\bar{1}$	$-\bar{1}$
0	$\bar{0}$
0	$-\bar{1}$
0	$\bar{1}$
$\bar{0}$	$-\bar{1}$
$\bar{0}$	-1
-1	$-\bar{1}$



Donde 0, 1, -1 dan cuenta de los orbitales pz, px, py y la barra gorro da cuenta de si el spin es positivo o negativo. Notar que ninguna configuración se repite y que ningún los electrones en todos los casos poseen los 4 números cuánticos distintos.

Para un  $p^3$  hay 20 microestados distintos y por ejemplo para  $d^2$  hay 45.

En el ejemplo  $p^2$  hay 2 electrones. Puede considerarse el primero de ellos con  $l_1 = 1$  y el segundo electrón también con  $l_2 = 1$ . Ambos con spin  $\frac{1}{2}$ . Una relación triangular (desigualdad triangular) da cuenta de la representación de estados del término espectroscópico  $^{2s+1}L$  que da cuenta de la ruptura de la degeneración de los microestados hidrogenoides, al considerar los nuevos términos al Hamiltoniano (operador bieletrónico y spin), de manera que se cumple en este caso:

Valores de L posibles:  $l_1 + l_2 = 2 \dots\dots\dots l_1 - l_2 = 0$ , lo que otorga 3 posibles valores,  $L = 0, 1, 2$ , que corresponden a estados que dan cuenta de orbitales S ( $L=0$ ), P ( $L=1$ ) y D ( $L=2$ ) en clara analogía a los orbitales del átomo hidrogenoide

Para "s" la desigualdad triangular opera como sigue:  $s_1 + s_2 = 1 \dots\dots s_1 - s_2 = 0$ , por lo que S puede tomar valores:  $S=1$ ,  $S=0$ . La multiplicidad de spin es  $(2S+1)$  y por esto, para  $S=0$ ,  $(2S+1) = 1$  (singulete) y para  $S=1$ ,  $(2S+1)=3$ , triplete. Esto también es análogo al caso hidrogenoide.

Pueden definirse también los valores de  $M_L = m_{l(1)} + m_{l(2)}$  y de  $M_S = m_{s(1)} + m_{s(2)}$

De este modo en una configuración de  $p^2$  se tienen las siguientes posibilidades de L y S:

- a)  $L=0$  y  $S=0$  cuya multiplicidad total es  $(2L+1)(2S+1) = 1$ ,  $M_L = 0$  y  $M_S = 0$  ( $^1S$ )
- b)  $L=1$  y  $S=1$  con multiplicidad  $(2L+1)(2S+1) = 9$ ,  $M_L = +1, 0, -1$  y  $M_S = +1, 0, -1$  ( $^3P$ )
- c)  $L=2$  y  $S=0$  con multiplicidad  $(2L+1)(2S+1) = 5$ ,  $M_L = +2, +1, 0, -1, -2$  y  $M_S = 0$  ( $^1D$ )
- d)  $L=1$  y  $S=0$  no es permitido (no se desea demostrar por el momento)
- e)  $L=2$  y  $S=1$  no es permitido (no se desea demostrar por el momento)

De este modo al considerar la repulsión interelectrónica al Hamiltoniano y el espín electrónico, los 15 microestados de energía posibles rompen su degeneración en tres grupos descritos por (a), (b) y (c). De este modo las 15 posibilidades ahora se explican por tres términos de multiplete ( $^1S$ ), ( $^3P$ ), ( $^1D$ ), con multiplicidades 1, 9 y 5.

$1 + 9 + 5 = 15$  microestados.

Si se considera el acoplamiento del momento angular orbital y spin en estos átomos polieletrónicos, aprovechando la definición de  $M_L$ , L y S se define  $J=L+S \dots\dots(L-S)$ . De este modo aparecen nuevas funciones que rompen la degeneración de los estados anteriores (modelo de Russell – Saunders), de manera que se definen nuevos microestados  $^{2s+1}L_J$ . Para el ejemplo de  $p^2$  se tiene:

( $^1S_0$ ), ( $^3P_2$ ), ( $^3P_1$ ), ( $^3P_0$ ), ( $^1D_2$ ) se observa que los microestados P rompen la degeneración. La multiplicidad de estos nuevos estados está dada por  $(2J+1)$  de modo que respectivamente las multiplicidades son 1,5,3,1,5, cuya suma de microestados es nuevamente 15.

Estos microestados son diferenciados ahora por  $M_J = +J, J - 1, \dots, -J + 1, -J$  que a su vez pueden desgenerarse todos y separarse por la acción de campo magnético externo.

Las reglas de Hund definen los niveles relativos de energía:

El estado fundamental del sistema es aquel con máxima multiplicidad de spin (en este caso es  $^3(P)$ ). Para un mismo valor de S el estado más estable (de menor energía) es aquel con mayor valor de L. de este modo D(L=2) es de menor energía que S(L=0).

Si L y S son iguales el estado más estable es el de menor J, siempre y cuando la capa se encuentre ocupada por un número menor de electrones que el número de orbitales.

A nivel de correcciones adicionales del Hamiltoniano pueden mencionarse los siguientes términos:

- a) Movimientos electrónicos y nucleares con inclusión de términos de energía potencial electrostática interna.
- b) Interacción entre el movimiento orbital de los electrones del sistema y un campo electromagnético.
- c) Interacción entre spines electrónicos y un campo electromagnético.
- d) Interacción órbita – órbita.
- e) Acoplamiento espín –órbita y espín otras órbitas.
- f) Acoplamiento espín – espín.
- g) Acoplamiento espín nuclear – espín electrónico.
- h) Interacción entre espín nuclear y campo magnético (Resonancia Magnética Nuclear)
- i) Interacción magnética entre spines nucleares y el movimiento orbital de los electrones.
- j) Interacción espín nuclear – espín nuclear

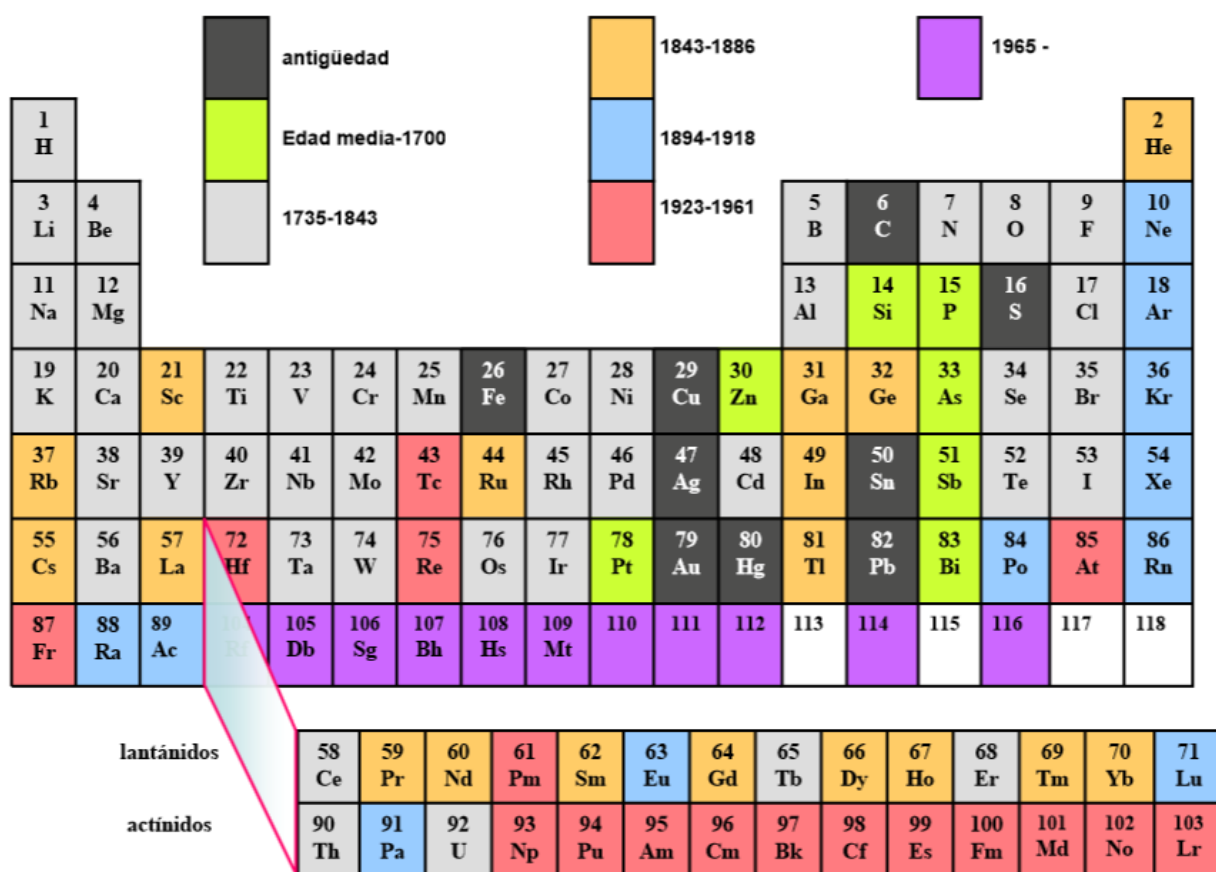
Estos términos no se desarrollan en detalle pero es bueno declarar su existencia de modo que se entienda que los modelos descritos son una primera aproximación de un modelo que puede considerar muchos otros términos que son perturbaciones y correcciones de los cálculos expuestos.

#### **IV- Tabla Periódica y Propiedades Periódicas.**

Las tablas periódicas permiten realizar un ordenamiento de los elementos de manera de poder tener comprensión sobre algunas de las propiedades de esos y visualizar tendencias de éstas. El ruso Dmitri Mendeléyev, en 1869 publicó su libro de Principios de la Química en la que desarrolla su tabla periódica. Su ordenamiento se basa en un ordenamiento de los elementos según su masa atómica (considerar que en esa época no existía aún la teoría de orbitales atómicos), atreviéndose a dejar espacios vacíos que debían ser posiblemente elementos desconocidos.

Con posterioridad, se complementó la idea de Medeléyev y se realizó un ordenamiento según Grupos, que no son otra cosa que las columnas de la tabla periódica y que siguen un ordenamiento según las terminaciones que presentan las configuraciones electrónicas de los elementos y períodos, que definen su posicionamiento en una fila que es gobernada por el nivel de energía que posee el orbital del átomo más lejano del núcleo y que es determinado por el número cuántico principal “n”. Además hay una clasificación según el tipo de orbital de llenado después de la última configuración de gas noble que alcanza el elemento. Según este patrón los elementos se clasifican en Grupos A (I-VII, orbitales “s” y “p”) y B (orbitales “d”), lantánidos (orbitales “4f”) y actínidos (“orbitales 5f”). A continuación, en la figura 21, se presentan los elementos ordenados en la tabla periódica indicando su época de aparición. Se observa aquellos que eran conocidos en la mitad del siglo XIX, al escribir Medeléyev su libro.

**Figura 21:** Tabla periódica de los elementos.

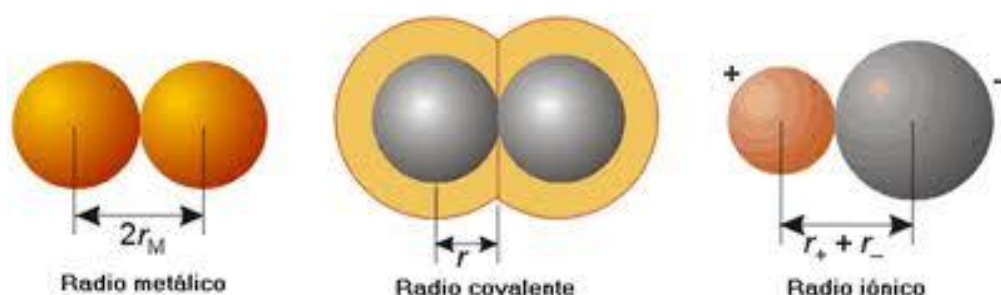


#### IV.1- Tamaño de los átomos.

El tamaño de un átomo puede observarse pensando en un posible radio o volumen del átomo suponiendo un modelo de esfera rígida. Por cierto este es un supuesto fuerte, ya que claramente los átomos difieren de esta geometría dado que son una superposición de orbitales, los cuales físicamente tienen posibilidad de existencia en los confines del espacio físico. Sin embargo, se sabe que dada su alta probabilidad de encontrarse en torno al núcleo del átomo confinado a orbitales, parece razonable asumir una geometría esférica en una primera

aproximación, de manera de simplificar el modelo. Además se supone al átomo totalmente aislado y en nivel de energía basal, lo que se traduce en que todos los electrones se encuentran en niveles de energía más bajos posibles. El estudio de radios de átomos puede hacerse mediante el uso de teoría (cálculos por ejemplo en átomos hidrogenoides) o bien experimentales, midiendo la longitud de enlace que existe en un cristal (lo que ya elimina el supuesto de un átomo aislado) y requiere que el radio tenga un “apellido”, que lo confiere el tipo de enlace que presentan los átomos al conformar la estructura sólida ya sea cristalina o amorfa. Si el cristal es un metal, se consideran un modelo de esferas rígidas no superpuestas. Si es un cristal iónico supone cationes y aniones que son esferas rígidas que no se superponen. En cambio si el sólido está formado por enlaces covalentes, las nubes electrónicas se superponen y el radio covalente es en la práctica la mitad de la distancia internuclear si se trata de átomos equivalentes (por ejemplo un enlace Carbono – carbono). La figura 22 ilustra los tres tipos de radios que pueden visualizarse en sólidos o moléculas. Estas definiciones solo tienen sentido en un contexto polinuclear y no de átomos aislados. Esto de igual forma supone un modelo atómico de esferas rígidas como se observa en la figura 22. Las técnicas experimentales que permiten visualizar las posiciones entre átomos son la difracción de rayos X, los microscopios de fuerza atómica y los microscopios TEM (transmisión electrónica), aunque en general se usa con estos fines la primera tecnología.

**Figura 22:** radio metálico, covalente e iónico.

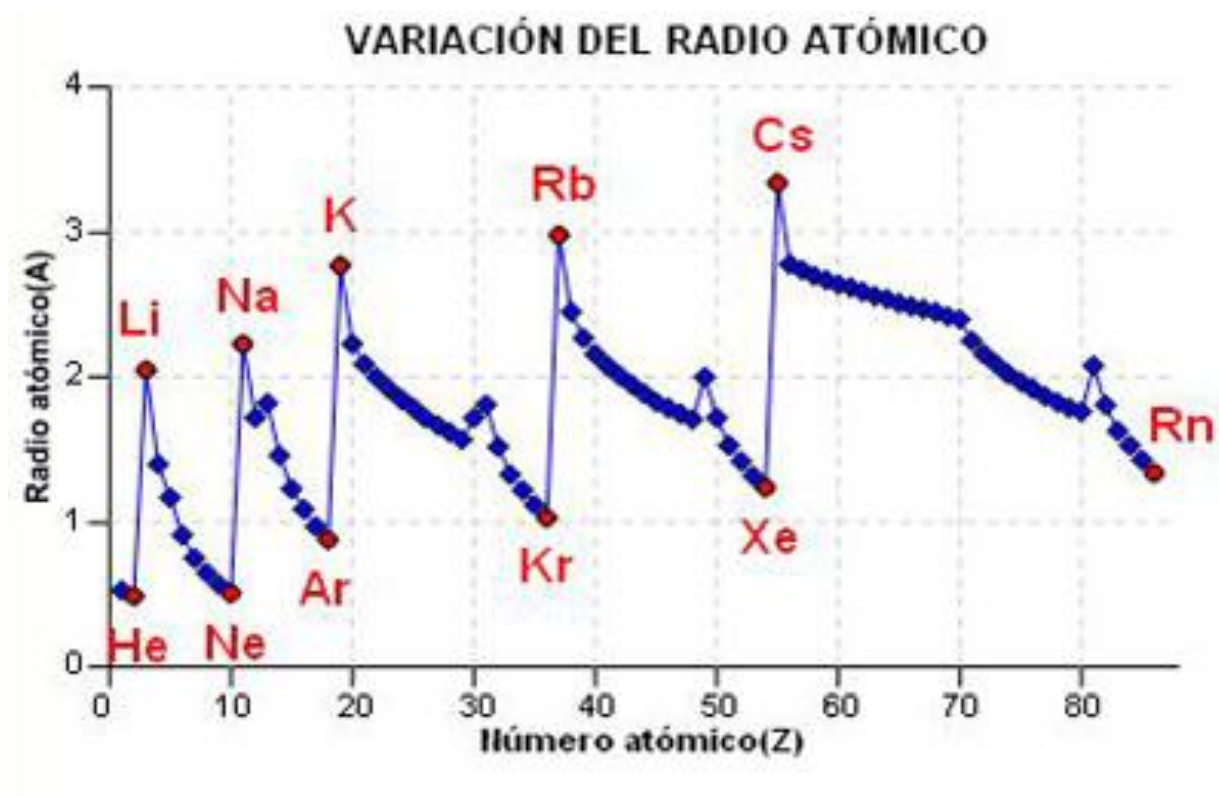


El radio atómico se define como ya se mencionó considerando el átomo aislado (lo cual en la naturaleza sería excepcional encontrar). Se estudia ya que da una idea de la tendencia que tienen los elementos en la tabla periódica y sus implicancias que otorgan los tamaños en fenómenos de reactividad química, consideraciones geométricas en cristales y moléculas e interacciones moleculares (densidad de carga de un anión o catión).

Es posible ilustrar gráficamente el comportamiento del radio atómico. Se observa que en un mismo grupo el radio aumenta si aumenta el número atómico ( $Z$ ), lo cual puede explicarse fácilmente si se piensa en un modelo hidrogenoide donde el número cuántico principal crece (lo cual obliga a los electrones a ocupar niveles de energía superiores y así orbitales más lejanos al núcleo del átomo), lo que explica el aumento de tamaño. Si se observa el período en la tabla periódica, el comportamiento es distinto. Se observa en general una disminución de tamaño de los átomos neutros. Esto se debe a que los átomos poseen en general funciones radiales equivalentes, (lo cual supondría átomos de tamaños equivalentes), pero su contracción radial se explica ya que al tener mayor cantidad de electrones localizados en estos orbitales, la atracción electrostática núcleo-electrón, aumenta al existir mayor cantidad de electrones. La figura 23, ilustra la gráfica de estos comportamientos del radio atómico versus el

número atómico (Z). Se observa además que el mayor radio pertenece a los elementos del grupo I y los menores tamaños se observan en Halógenos (grupo VIIA) y Gases Nobles.

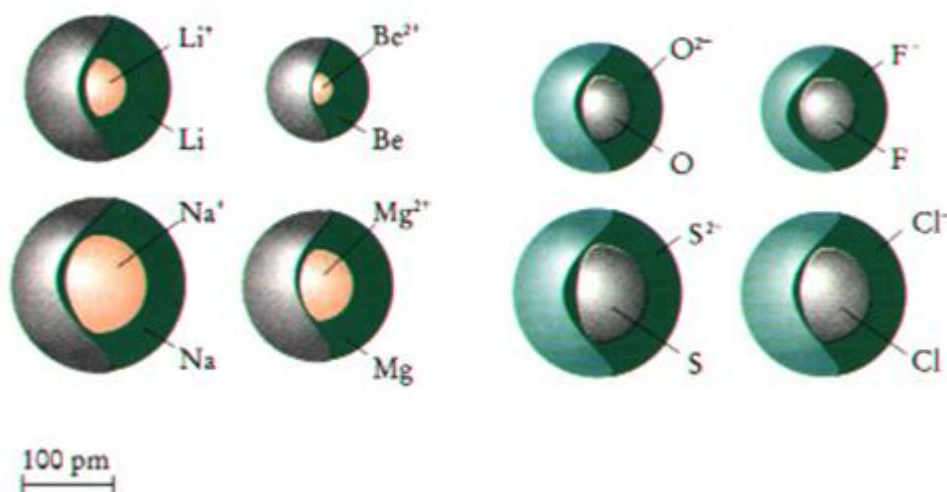
**Figura 23:** Tendencia del Radio Atómico.



Si se observa un átomo de sodio ( $Na^0$ ) por ejemplo en estado neutro se calcula su radio atómico en 1,86 Amstrong. Ahora bien, si se observa el radio iónico del catión Sodio ( $Na^+$ ) se estima experimentalmente su radio en 0,95 Amstrong. Claramente al perder un electrón, el átomo reduce su radio en forma significativa. Por el contrario, si se observa el radio atómico de Flúor en estado neutro  $F^0$ , su radio es de 0,64 Amstrong. Al observar el anión Flúor, el radio iónico es de 1,36 Amstrong. Al captar un electrón el Flúor aumenta su tamaño, lo cual se condice con la explicación anterior relativa a potenciales coulómicos (interacción electrostática). La figura 24 ilustra gráficamente las diferencias de tamaños entre átomos neutros, cationes y aniones.

Finalmente cabe destacar que las medidas de radios iónicos, covalentes y metálicos son datos referenciales y presentan variaciones que dependen del entorno que rodea a cada átomo, dado que el entorno afecta las posiciones de equilibrio de un átomo dentro de un sólido o molécula y de este modo estas dimensiones se distorsionan.

**Figura 24:** Diferencia de tamaños entre átomos neutros, sus aniones y cationes.



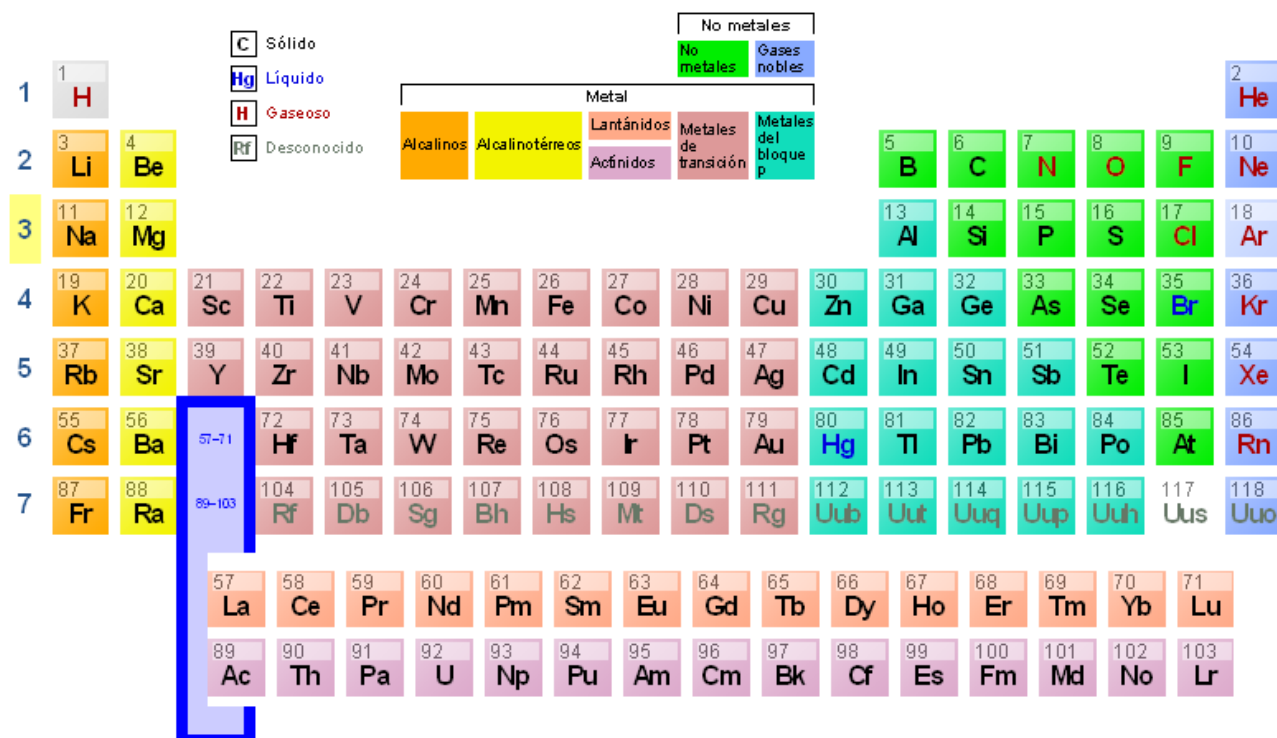
## IV.2- Propiedades Eléctricas

De acuerdo a sus propiedades eléctricas, los elementos químicos se pueden clasificar en metales (conductores), semiconductores y no metales (aislantes). Los metales son conocidos por ser de lustres brillantes, maleables y dúctiles, buenos conductores de la electricidad y generalmente buenos conductores de calor. En general son todos sólidos a temperatura ambiente con excepción del Mercurio (líquido en condiciones normales, punto de fusión de  $-39^{\circ}\text{C}$ ). el Cesio funde a  $28,4^{\circ}\text{C}$  mientras que Cromo por ejemplo funde a  $1900^{\circ}\text{C}$ . Poseen una tendencia a perder electrones, formar cationes y a oxidarse. En general pueden modelarse como un cristal ordenado (si son cristalinos), de cationes, rodeados de una nube confinada de electrones deslocalizada que permite elevada movilidad de cargas eléctricas. Su conductividad eléctrica en general supera los  $10^4 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ .

Los no metales por su parte poseen conductividades eléctricas bajas o despreciables. En general esto se debe a un gran GAP de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción. Este GAP (diferencia de niveles de energía) en el caso de los metales es reducido o se traslapa y en el caso de los semiconductores ambas bandas se aproximan. Los no metales en general no son lustrosos y por lo general conducen mal el calor. Suelen tener puntos de fusión menores que los metales aunque hay casos excepcionales como el carbono diamante que funde a  $3570^{\circ}\text{C}$ . Existen en variadas formas estructurales, ya sea como moléculas en las tres fases, gas, líquida y sólida. Suelen ser frágiles y pueden ser duros como el diamante o blandos como el azufre.

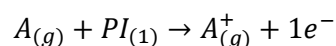
Los semiconductores poseen conductividades del orden de los  $10$  a  $10^{-5} [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ . Suelen doparse con impurezas que determinan su naturaleza. Se suelen usar como dispositivos electrónicos. Hay del tipo “n” y tipo “p” según el tipo de dopaje que se utiliza. En la tabla periódica los metales, no metales y metaloides se localizan en la tabla periódica, según se ilustra en la figura 25.

Figura 25: Metales, Metaloides y No metales



### IV.3- Potencial de Ionización.

El potencial de ionización se define como la mínima energía necesaria que se requiere para extraer un electrón de un átomo en estado gaseoso. Un átomo neutro tiene tantos potenciales de ionización como electrones tenga asociados a él. El caso más sencillo de estudio corresponde al primer potencial de ionización  $PI_{(1)}$  que suele escribirse para un átomo "A" de la forma:



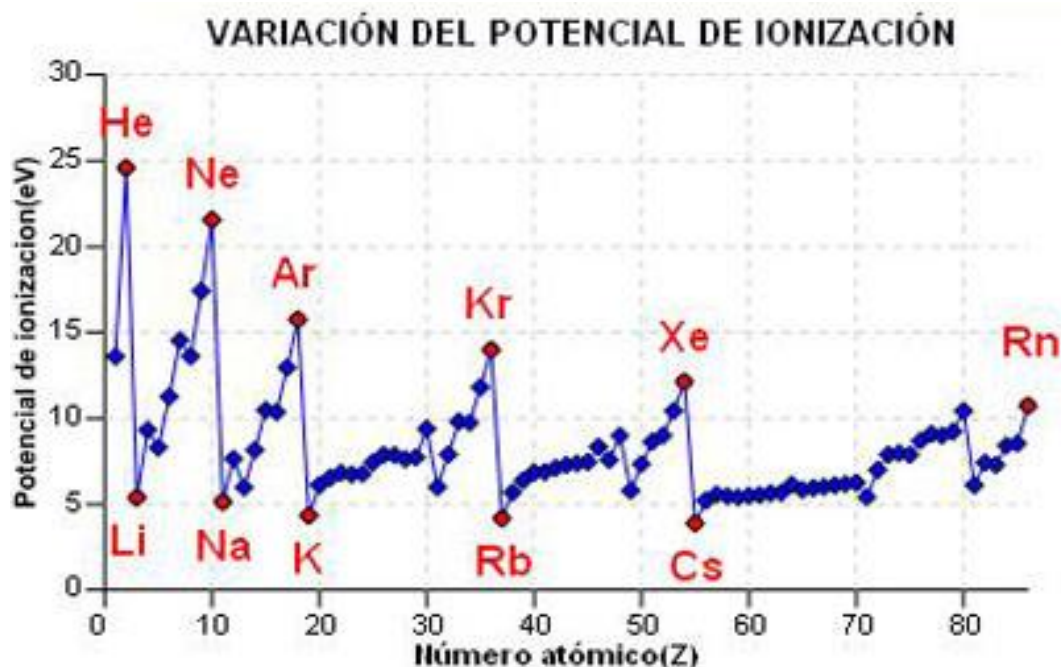
Pensando en un átomo hidrogenoide y suponiendo que el electrón no tiene energía ni cinética ni potencial, puede suponerse que la energía del último electrón del orbital "n" es aproximadamente la energía del primer potencial de ionización.

Se consideran las capas llenas y semillenas (por ejemplo de orbitales p, d o f), como configuraciones de mayor estabilidad. Sin duda la configuración electrónica de gas noble resulta ser la más estable y en general todos los iones y cationes tienen una tendencia a asemejarse a esta configuración. La teoría de Lewis del dueto y el octeto diseñada para elementos de los grupos A, da cuenta de esta observación. Lo anterior da cuenta que en general cuesta un mayor gasto energético romper aquello que es más estable. La figura 26 ilustra los potenciales de ionización de los primeros 86 elementos de la tabla periódica. Se observa el alto potencial asociado a los Gases nobles y los bajos potenciales asociados a los elementos de los grupos IA. La tendencia es un aumento del valor



en el periodo y un descenso del valor del potencial en el grupo. Se explica el descenso en el grupo ya que es más fácil retirar un electrón que está localizado más lejos del núcleo de modo que requiere menos energía. En el periodo a medida que aumenta Z, es más estable la configuración electrónica y por esto más difícil retirar un electrón. Ver figura 26.

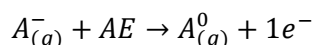
**Figura 26:** Primer potencial de Ionización.



En general el primero potencial de ionización es menor que el segundo y este menor que el tercero y así sucesivamente. Esto se debe a que al disminuir la repulsión inter electrónica entre los electrones presentes en un orbital, suele ser más fuerte la interacción que estos electrones sienten por el núcleo (menor apantallamiento). El otro cambio significativo que se observa es el quiebre que se observa por ejemplo entre Helio (Z=2) y Litio (Z=3). Es fácil deducir que la razón se deba a un cambio de nivel de energía y por lo tanto, a la distancia relativa entre el último electrón y el núcleo atómico y del hecho que en caso de Helio se tiene una capa llena correspondiente a una configuración de gas noble, caso de alta estabilidad, cosa que no ocurre con el electrón externo de Litio.

#### IV.4- Afinidad Electrónica.

La afinidad electrónica (AE) corresponde a la energía mínima requerida para extraer un electrón de un ión negativo (o anión) y producir un átomo neutro. De este modo es posible definir el proceso por la expresión:

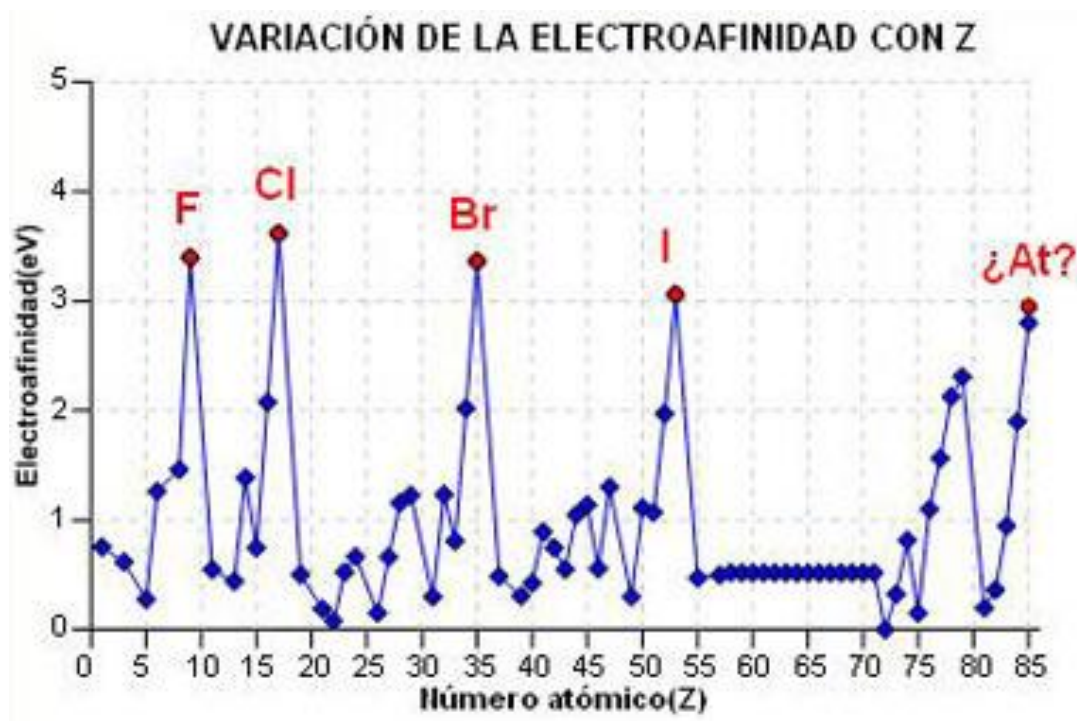


En el caso de los Halógenos, los átomos son más estables al ganar electrones, adoptando una configuración similar a la del gas noble más cercano. En el caso de gases nobles estos valores son nulos o negativos. También los



elementos de los grupos I y II A presentan valores bajos. Ver figura 27. La afinidad electrónica disminuye si aumenta el radio atómico, aumenta si aumenta la carga nuclear efectiva ( $Z-S$ ). Puede decirse adicionalmente que es mayor mientras menos electrones deban capturar el átomo para alcanzar una configuración de gas noble.

**Figura 27:** Electroafinidad de los átomos versus Número Atómico, para los primeros 85 elementos.



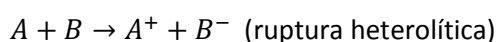
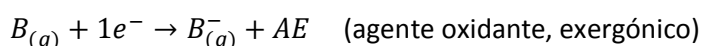
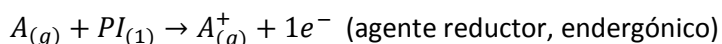
#### IV.5- Electronegatividad.

La electronegatividad ( $\chi$ ) es una propiedad que dice relación con la capacidad que tiene un átomo de atraer hacia sí, la distribución de carga eléctrica que está asociada a la nube electrónica que representa un enlace químico. En una molécula diatómica, formada por dos átomos indistinguibles (por ejemplo H-H), la distribución de carga que se observa es un elipsoide perfecto, donde los átomos de hidrógeno se ubican en los focos de manera simétrica. Ninguno de los dos átomos es capaz de distorsionar esta nube dado que son equivalentes. Cuando los átomos son de naturaleza distinta, suele romperse esta simetría y la diferencia de electronegatividad entre los átomos da cuenta del grado de distorsión de la nube de manera que el elemento más electronegativo atrae con mayor fuerza la nube en torno a su posición de equilibrio. Esto suele generar polarizaciones distintas en los átomos que conforman el enlace tendiendo a generar una carga negativa en torno al elemento más electronegativo y una carga positiva en torno a aquel que es menos electronegativo. Cuando estas diferencias son muy grandes se habla de enlaces iónicos. Cuando estas diferencias son pequeñas se habla de enlaces metálicos (si los átomos constituyentes son metales) y covalentes si son no metales. Se habla de covalencia pura cuando los átomos son

no metálicos e idénticos (diferencia de electronegatividad nula). Obviamente existen todos los matices de covalencia o grado iónico de un enlace. Hay estudios que tratan de generar escalas de electronegatividades dada la importancia de la propiedad (ya que define el tipo de cristal o molécula).

Uno de los primeros estudios fue calcular la electronegatividad a partir del potencial de ionización y la electroafinidad. Mulliken definió que podía calcularse la electronegatividad como sigue:

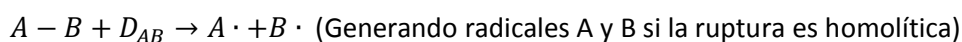
$$\chi = \frac{1}{2}(PI_{(1)} + AE)$$



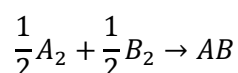
De este modo la escala de Mullikan presenta como electronegatividad dos tendencias que actúan en forma simultánea, por un lado liberar carga y por otro lado captar carga, o sea mide el carácter como agentes oxidante y reductor de los átomos que conforman un enlace.

Posteriormente Linus Pauling, Premio nobel de Química en 1954 y Premio Nobel de la Paz en 1962, en 1939 publicó su libro de "La naturaleza del enlace Químico", donde desarrolla la teoría de hibridación de orbitales atómicos. Descubrió también la forma alfa de hélice de las proteínas siendo un precursor de la estructura del ADN. Uno de sus notables trabajos dice relación con el cálculo de electronegatividades para moléculas diatómicas, generando una tabla que tabulaba de manera relativa los distintos valores de los elementos en la tabla periódica. Si bien es una escala con significado cualitativo, puede de realizar cálculos simples de manera de establecer si un enlace posee naturaleza iónica o covalente. Su estudio se basa en el cálculo de energías de enlace de moléculas diatómicas heteronucleares, de tipo AB. Se define  $D_{AB}$  como la energía de enlace entre los átomos A y B.

Esta energía puede expresarse mediante el proceso que consiste en separar ambos átomos hasta una distancia infinita:



Del mismo modo es posible definir la energía de enlace asociada a las moléculas diatómicas homonucleares del tipo A-A o B-B, mediante  $D_{AA}$  y  $D_{BB}$ . De este modo puede medirse una escala en función del carácter iónico parcial o tendencia a atraer la nube electrónica del enlace hacia alguno de los átomos A o B, que se denota por  $\Delta$ , de modo que:



$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} * D_{BB}}$$

Además es posible relacionar las electronegatividades de los átomos A y B con  $\Delta$ , mediante:

$$\Delta = 96(\chi_A - \chi_B)^2, \text{ si las energías de enlace se expresan en Kcal/mol.}$$

Pauling estableció como patrón de referencia el átomo de hidrógeno, al cual asignó el valor  $\chi_H = 2,1$ . Los gases nobles son considerados con valores nulos en la tabla dado que en general no son reactivos (con excepción de aquellos que son más pesados). No tiene mucho sentido su evaluación. Cabe destacar que cuando los valores de diferencia de electronegatividades superan el valor 2,1 se considera que se trata de cristales iónicos puros, lo que indica que no hay superposición de las nubes electrónicas de los átomos considerando un modelo de esferas rígidas. Es notable observar que los metales alcalinos poseen bajas electronegatividades mientras los halógenos los mayores valores. Flúor es el valor más alto (4,0), mientras que Francio, Rubidio y Cesio los valores más bajos (0,9 y 0,8). Además puede decirse que son metales aquellos elementos con electronegatividad de 0 – 2,1 y no metales aquellos que presentan valores entre 2,1 y 4. Se consideran excepcionales por presentar un carácter intermedio entre metal y no metal al P(2,1), As(2,0), B(2,0), Si(1,8), Sb(1,9) y Bi (1,9).

Cuando la superposición es máxima de estas nubes se entiende que el enlace es covalente puro y la diferencia de electronegatividad entre los átomos es nula. La figura 28 ilustra la escala de electronegatividades de Pauling, que además es la más popular y usada en las tablas periódicas. Se indicó anteriormente que es un valor referencial y debe usarse como tal, dado que las moléculas o cristales no son diatómicos sino que polinucleares, lo que genera distorsiones importantes en estos cálculos de energía tabulados por Pauling. Por esto no puede extenderse este cálculo a sistemas complejos y solo es una aproximación cualitativa que nos permite intuir el modelo que se puede enfrentar. Hay otras escalas (Sanderson, Allred – Rochow y Gordy entre otros) con modelos que poseen consideraciones adicionales y pretender hacerse cargo de estas limitantes u otras consideraciones. Aun así, nos permite la escala de Pauling evaluar los cristales como la Halita (NaCl), cuya diferencia de electronegatividad entre los átomos constituyentes del cristal (observar que no es una molécula), es 2,1, caracterizando una fuerte naturaleza iónica. Del mismo modo se puede comprender que los enlaces Carbono –Carbono, que definen la estructura básica de la química orgánica, son ejemplos de covalencia pura.

El modelo de Allred Rochow se basa en cálculos a partir de efecto pantalla que generan los electrones respecto a electrones ubicados en los últimos orbitales del átomo y el radio atómico del elemento:

$$X = 0,359 \frac{Z - S}{R^2} + 0,74$$

Donde:

R: radio covalente (Å)

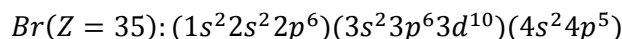
S: Efecto Pantalla

Z: Número atómico

Por ejemplo si se calcula la electronegatividad de Br (Z=35) se tiene:

$$R = 1,14 \text{ \AA}$$

Se calcula mediante la fórmula de Slater donde las distintas capas de la configuración electrónica se ponderan de la forma:  $S = 0,35N + 0,85(N - 1) + N$  que en este caso particular se obtiene:



*donde la primera capa externa tiene 7 electrones, la segunda 18 electrones*

*y el resto de las capas internas suma 10 electrones.*

Se tiene:

$$S = 0,35 * 7 + 0,85 * 18 + 10 = 27,35$$

Luego

$$Z - S = 7,25$$

Operando se obtiene una electronegatividad para Br de 2,746.

Otra fórmula es la relación de Gordy:

$$\chi_G = 0,31 \frac{N + 1}{R} + 0,5$$

$$\text{Para Br se tiene: } 0,31 \frac{7 + 1}{1,14} + 0,5 = 2,68$$

Obteniendo un valor parecido.

Sanderson define a la electronegatividad como la relación de estabilidad, RE, entre la densidad electrónica media del átomo y su densidad electrónica ideal:

$$RE = D / D_i$$

La densidad electrónica media, D, se calcula suponiendo el átomo perfectamente esférico y con su nube electrónica uniforme, tanto en la periferia como en las proximidades del núcleo:

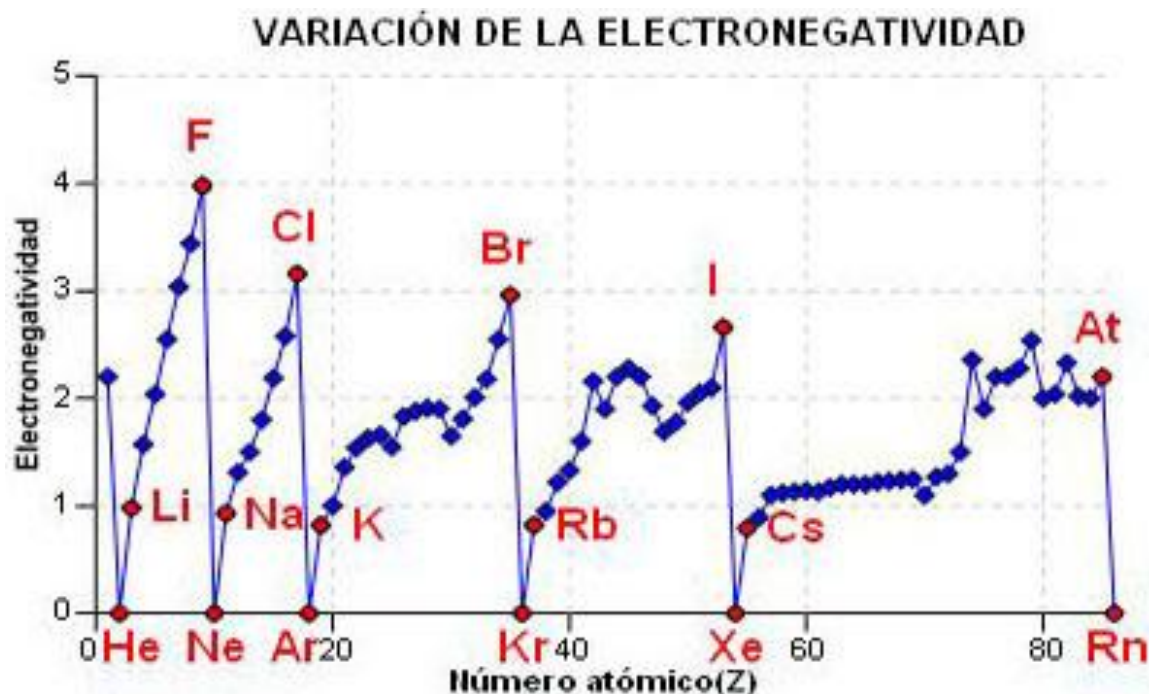
$$D = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

La densidad electrónica ideal, Di, es aquella que tendría el átomo, si manteniendo su N° Atómico, poseyera la configuración de gas noble. La Di se obtiene por interpolación lineal entre los valores de D correspondientes a los gases inertes entre los que se encuentra el elemento en cuestión, en el Sistema Periódico.

Las densidades electrónicas de los gases noble son: He = 0,59, Ne = 1,06, Ar = 0,82, Kr = 1,27, Xe = 1,41 y Rn = 2,09 [e- / Å<sup>3</sup>]. Los valores de Electronegatividad encontrados por Sanderson, se relacionan con los de Pauling, por la conversión:

$$\chi_p = (0,21 RE + 0,77)^2$$

**Figura 28:** Electronegatividad de los átomos versus Número Atómico, para los primeros 85 elementos.



#### IV.6- Tendencias periódicas.

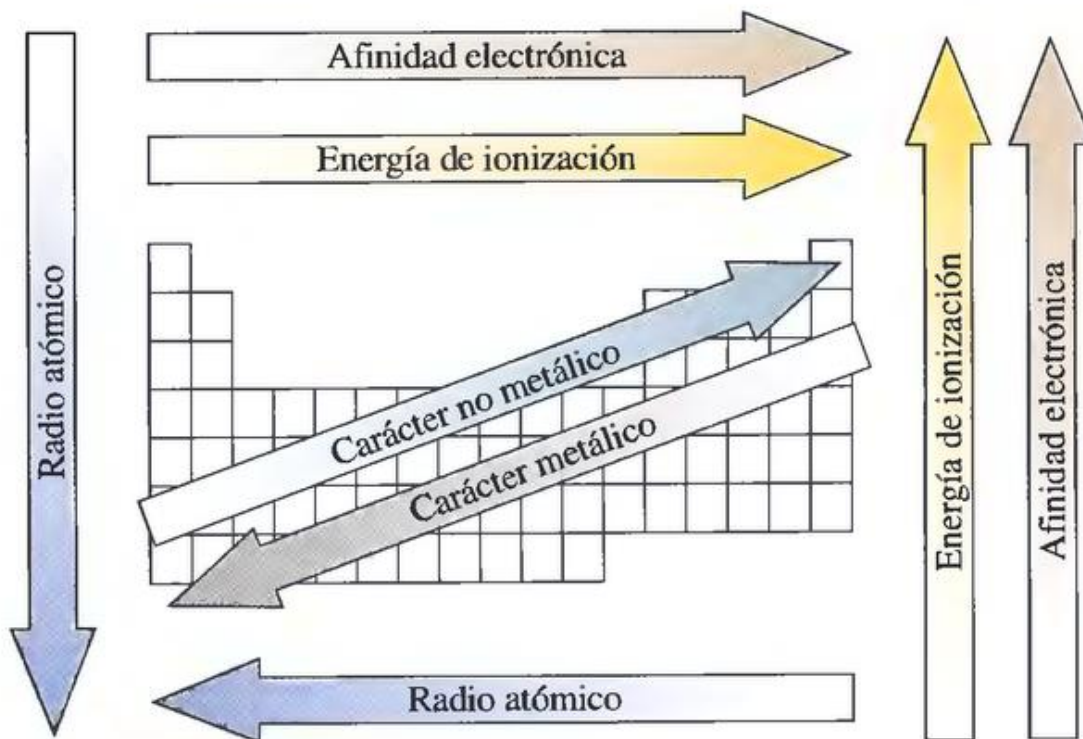
Se han presentado varias tendencias periódicas que pueden observarse en una tabla periódica según la propiedad que se observe. Se han diferenciado tamaño o volumen atómico, para átomos neutros o sus iones, volumen atómico y tipos de radios que pueden definirse al definir un enlace. Adicionalmente se han presentado propiedades que relacionan la facilidad o dificultad de desprender electrones de los átomos o captarlos y los procesos involucrados como son los potenciales de ionización y las electroafinidades. Se ha descrito también la propiedad que define la polarización de un enlace (como es el caso de la electronegatividad) y su carácter metálico o no metálico.

Por cierto estas propiedades adicionalmente determinan si una ruptura de enlace deriva en radicales libres (ruptura hemolítica) o en la formación de iones (cationes o aniones), en el caso de una ruptura heterolítica. Por cierto la electronegatividad juega un rol muy importante en este sentido, dado que definen que tipo de ruptura se podría producir. En general rupturas de enlaces iónicos dan lugar a iones (rupturas heterolíticas) y forman cationes y aniones. En el caso de covalencia pura, la ruptura esperada es homolítica y se espera formación de

radicales, especies altamente reactivas y muy usadas por ejemplo en explicar mecanismos de reacción de diversas reacciones químicas, reacciones fotoquímicas (por acción de UV) y reacciones de polimerización. También son muy mencionadas en el deterioro del ser humano y su envejecimiento.

Puede resumirse en la tabla periódica las tendencias de las propiedades descritas en el siguiente cuadro general que solo pretende dar una gráfica de tendencias. La figura 29 resume este cuadro.

**Figura 29:** Resumen de propiedades periódicas.



## V. Concepción del átomo y su complejidad.

La concepción de partículas más simples fue adquiriendo relevancia en la medida que avanzamos hacia el siglo XIX, y a modo de ejemplo, es posible citar los trabajos de Michael Faraday (1833), de los cuales se demuestra que la materia posee naturaleza eléctrica y de igual forma fue posible comenzar con la existencia de una suerte de equivalencia entre la energía eléctrica y las reacciones químicas. La complejidad del átomo comienza a ser mayor, a partir del descubrimiento del electrón, de los rayos X y de otro tipo de radiaciones, de la radioactividad, de las reacciones nucleares y de un número de partículas sub-atómicas. En una primera aproximación, es posible adelantar que en la construcción del átomo se requiere de un número de partículas, conocidas como partículas fundamentales. En principio, existen dos tipos de partículas: (a) Estables (con una estabilidad suficiente como existir fuera del átomo) y (b) Inestables (pueden existir solo momentáneamente fuera del átomo o poseer una existencia efímera en el interior del mismo). La mayor cantidad de partículas estables son simples y son éstas precisamente las que juegan un rol

importante en la estabilidad del átomo. A diferencia de estas partículas simples, existen las compuestas las cuales, juegan un rol notablemente menos importante.

A nivel de las partículas estables, se conocen los electrones, protones y neutrones. De igual forma, a nivel de las partículas inestables se conoce el positrón, neutrino y anti-neutrino, el mesón, etc. Algunos detalles con relación a estas partículas pequeñas en sentido absoluto, se entregan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Partículas Elementales

<i>Partícula</i>	<i>Notación</i>	<i>Masa(uma)</i>	<i>Carga(ues)</i>
<i>Electrón</i>	$e^-$	0,0005486	$-e$
<i>Protón</i>	$p$	1,0075700	$+e$
<i>Neutrón</i>	$n$	1,0089300	0
<i>Positrón</i>	$e^+$	0,0005486	$+e$
<i>Neutrino</i>	$\nu$	—	0
<i>Anti – neutrino</i>	—	—	0
<i>Mesón</i>	$\pi, \mu$	0,156;0,118	$\pm e; \pm e$
<i>Deuterón</i>	$d$	2,01416000	$+e$
<i>Alfa</i>	$\alpha$	4,00279000	$+2e$

$$1\text{uma} = \frac{1}{N_0} \text{grs. } N_0 = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ es el número de Avogadro}$$

## V.1- Núcleo del átomo y partículas sub atómicas.

El comportamiento onda-corpúsculo asociado al electrón, en conformidad con la Hipótesis de De Broglie, permite argumentar que bajo determinadas circunstancias el electrón se comporta como partícula y en otras exhibe un comportamiento ondulatorio. Es importante recalcar que ambos comportamientos no pueden darse simultáneamente; o es una partícula o se comporta como una onda y viceversa. Otros aspectos interesantes, son parte del dominio de la Mecánica de Objetos Pequeños en Sentido Absoluto (Mecánica Cuántica).

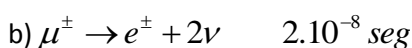
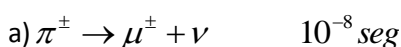
Con relación a los protones, es posible indicar que los experimentos con tubos catódicos demostraron la existencia de haces de partículas positivas (rayos positivos o canales) que, a diferencia de los rayos catódicos, presentan masas y cargas que dependen de la naturaleza de los gases residuales en los tubos. Se descubrió que era posible obtener partículas positivas monovalentes, caracterizadas por una relación máxima  $\left(\frac{e}{m}\right)$ , toda vez que el gas residual sea Hidrógeno. Estos protones son idénticos a los átomos de hidrógeno con un déficit de una carga ( $H^+$ ). La

aparición de estas partículas como producto de una gran variedad de reacciones nucleares, sugiere su presencia en todas las especies atómicas.

A propósito del neutrón, ésta partícula se sugiere hacia el año 1920. La detección de esta partícula, no fue una tarea simple, por cuanto entre otros aspectos, los neutrones no son capaces de ionizar a otros materiales (salvo por colisión directa) como tampoco ser desviados por la acción de campos eléctricos y magnéticos. La existencia de esta partícula es muy posterior y el inicio de su descubrimiento, surge con las observaciones de Bothe y Becker, los cuales encontraron que el bombardeo de algunos elementos livianos, tales como *Li, Be, B* con partículas alfa, produce una radiación muy penetrante (la cual, había sido confundida con radiación gamma). Hacia el año 1932, Chadwick, demostró que la radiación observada provenía de la existencia de partículas neutras con una masa próxima a la unidad (1,0089300 uma), las cuales aparecen de reacciones del tipo:  ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$

Vemos que hemos, típicamente introducido la notación  ${}^A_Z\text{E}$ , donde *Z* indica el número de protones y  $A = Z + N$ , corresponde al número másico (suma del número de protones y neutrones). En el caso de una partícula neutra, el número de protones es exactamente igual al de electrones (condición de neutralidad) y como observamos, el número máximo corresponde a una aproximación al entero más próxima de la masa, expresada en unidades de masa atómica.

Una situación relevante aparece a propósito de las partículas inestables. De acuerdo a la Tabla 1, tenemos al positrón, neutrino y antineutrino y el mesón. Hacia 1932, Anderson estudiaba el efecto del campo magnético al incidir sobre partículas, originadas de los núcleos atómicos como consecuencia de la absorción de rayos cósmicos. Este investigador, observó la aparición de trazas en la niebla, exactamente iguales a las observadas en el caso de electrones, pero que se desvían en sentido opuesto. Se sugiere que, aparecen a expensas de la radiación cósmica por la creación de pares electrón-positrón. En el caso del neutrino y antineutrino, se trata de partículas de masa pequeña y carga cero. Su existencia ha sido postulada para explicar las variaciones de energía durante la emisión radioactiva de electrones y positrones. Se supone que el neutrino está asociado con el electrón y comparte su energía, en cambio el antineutrino cumple igual papel y se asocia con el positrón. Con relación del mesón: Yukawa, postuló la existencia de una partícula de masa intermedia entre la del electrón y del protón. Los mesones se producen como consecuencia de los efectos de los rayos cósmicos sobre la materia. Estas partículas, son de tipo  $\pi$  y  $\mu$ , donde el cociente de masas es del orden de:  $\frac{m_\pi}{m_\mu} = 1,32$ , ambos son inestables y se supone que se desintegran de acuerdo a las reacciones nucleares:





Todo indica que ambos mesones, pueden tener carga positiva y negativa. Con respecto de las partículas compuestas: El deuterón es un núcleo de deuterio ( ${}^2_1H$ ), es de utilidad en el bombardeo del núcleo, cuando es utilizado como proyectil. La partícula  $\alpha({}^4_2He)$ , corresponde a un núcleo de Helio con dos cargas positivas, ver Tabla 1, y aparece como producto de los procesos de desintegración radioactiva. Finalmente, sugerencias a partículas, tales como: antiprotones, antineutrones y otros tipos de mesones requieren de verificaciones experimentales y ameritan un estudio más profundo en física de partículas.

## V.2- El núcleo atómico

Existe más de una representación para intentar la racionalización del núcleo atómico y su rol en el átomo. De las representaciones más importantes, desarrolladas podemos señalar las que se indican a continuación:

- (1) **Modelo protón-electrón:** En este modelo se suponía al núcleo con un número suficiente de protones como para justificar su masa y el número adecuado de electrones de modo de respetar el carácter neutro. Los electrones y protones nucleares se suponían esencialmente libres, estableciéndose la diferencia entre protones intranucleares y extra nucleares. No obstante, es muy improbable la existencia de partículas con cargas opuestas en un volumen (correspondiente al núcleo), digamos esférico de diámetro del orden de  $10^{-12} \text{ cm}$ , lo cual hizo que los hombres de ciencias desistieran de este modelo. De esta forma, hacia el año 1919, Harkins y Rutherford postularon la existencia del neutrón.
- (2) **Modelo protón-neutrón:** En esa época se consideraba al neutrón como la resultante de una asociación íntima de un electrón con un protón. De esta forma, se sugirió el considerar al núcleo formado por un número de protones igual a su número atómico ( $Z$ ) y un número de neutrones ( $N$ ), correspondiente a la diferencia  $A - Z$ , donde  $A$  es el número másico. El concepto protón-neutrón es, sin lugar a dudas, el más consistente con la interpretación de la mayoría de las propiedades de los núcleos atómicos. Este es el modelo que, es utilizado por muchos como una buena aproximación al núcleo atómico, no obstante, que está muy lejos de ser un modelo perfecto o exento de críticas. A modo de ejemplo, no es trivial concebir el empaquetamiento estable de un número abundante de partículas positivas ( $Z$ ), en un volumen tan pequeño como el correspondiente al núcleo. De igual forma, resulta complejo (en el sentido corriente, digamos ley de Coulomb), la existencia de fuerzas atractivas intensas entre protones y neutrones. También el considerar al neutrón como una suerte de asociación de un protón y de un electrón, es también probablemente incorrecto, sin embargo, éste modelo cualitativamente es de gran utilidad.

(3) **Modelo positrón-neutrón:** Se ha sugerido la posibilidad de considerar al núcleo, como sí estuviese constituido por un número de positrones iguales al número atómico ( $Z$ ) y un número de neutrones igual al número másico ( $A$ ). Lo anterior, supone considerar al protón como una asociación íntima de un neutrón con un positrón. La verdad es que este modelo no es mejor que el correspondiente al esquema protón-neutrón y será descartado de plano, por cuanto contiene una cantidad importante de interrogantes.

A continuación se describe el Modelo protón-neutrón para el núcleo, por cuanto resulta ser más conveniente desde un punto de vista cualitativo, no obstante que se reconocen sus limitaciones. En principio, se puede escribir:

(a) neutrón + carga positiva  $\leftrightarrow$  protón

(b) protón + carga negativa  $\leftrightarrow$  neutrón

La experiencia muestra que para efectos ilustrativos y prácticos, en particular sí se desea explicar las variaciones de las cargas nucleares durante los procesos de desintegración radioactiva, esta carga positiva puede asociarse a un positrón y la carga negativa, a un electrón. De esta forma, podemos sugerir que el neutrón y el protón pueden ser considerados como relacionados por una transformación como la que se enuncia a continuación:

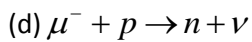
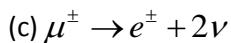
(c) neutrón  $\leftrightarrow$  protón, lo cual equivale a:

(d) neutrón +  $e^+$   $\rightarrow$  protón y, simultáneamente la reacción inversa: protón +  $e^-$   $\rightarrow$  neutrón

No obstante, la naturaleza no se comporta de esta forma tan simple. Se supone que las fuerzas atractivas entre neutrones y protones se deben a procesos de canje o resonancia. Las masas pequeñas de electrones y positrones, excluyen la participación de éstos en los procesos mencionados anteriormente. En este sentido, los mesones con masas a lo menos 284 veces superiores a la de los electrones, se suponen juegan un rol destacado y se piensa que son, en cierta medida responsables de las fuerzas nucleares. Serber, sugirió que estas fuerzas son las resultantes de la creación y aniquilación de mesones  $\pi$ , por efecto de partículas nucleares. Este autor, propuso el siguiente esquema para intentar la racionalización de los procesos de canje (resonancia):

(a)  $p \leftrightarrow n + \pi^+$

(b)  $\pi^\pm \rightarrow \mu^\pm + \nu$



Observamos de las transformaciones anteriores la relación del protón ( $p$ ) con el neutrón ( $n$ ), con la participación activa de mesones del tipo  $\pi$  y  $\mu$ , y del neutrino  $\nu$ . En este punto de la discusión, introduzcamos los llamados números mágicos, a saber: 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126. Los núcleos que contienen alguno de estos números mágicos en neutrones o protones han demostrado ser particularmente estables. Estos números mágicos se han introducido, con el objetivo de representar las capas cerradas de nucleones. A continuación, introduzcamos una nueva Tabla 6, cuyo propósito será el de ilustrar algunos tipos de núcleos atómicos y el número de ejemplos de éstos con una estabilidad alta.

**Tabla 6.** Tipos de núcleos estables

<i>Tipo</i>	<i>Denominación</i>	<i>Número de ejemplos estables</i>
$Z(par), N(par)$	<i>par – par</i>	163
$Z(par), N(impar)$	<i>par – impar</i>	56
$Z(impar), N(par)$	<i>impar – par</i>	50
$Z(impar), N(impar)$	<i>impar – impar</i>	5

En la notación en Tabla 6, Z es el número atómico y N representa el número de neutrones, en consecuencia, el número másico representará el número de nucleones. Las combinaciones modificadas de la Tabla 6, corresponden a las reglas de Harkins. En palabras, estas reglas pueden ser enunciadas en la forma que se indica:

- (1) No existe núcleo común, con la notable excepción de Hidrógeno que posea menos neutrones que protones. Se observa que la relación (número de neutrones/número de protones) no excede el valor 1,60.
- (2) Los elementos con carga nuclear par son más abundantes, más estables y más ricos en isótopos (átomos de un mismo elemento químico, es decir con igual valor de Z, pero que difieren en el número másico) que los elementos con un número impar de cargas nucleares.

- (3) Los núcleos con número par de neutrones son más abundantes y más estables que los que tienen un número impar.
- (4) Los núcleos con números másicos pares son más abundantes que los caracterizados por números impares. A modo de dato ilustrativo, alrededor de un 87 % de los núcleos de la corteza terrestre, presentan números másicos pares.

### V.3- Las Masas Atómicas y de los Núcleos Atómicos

Los elementos químicos, designados por  ${}_Z E$ , donde  $Z$  indica el número atómico se presentan en la naturaleza como combinaciones de átomos del mismo elemento químico, pero que difieren en el número másico (es decir, en el número de neutrones) Así en el caso de Hidrógeno, éste presenta tres isótopos: (a)Hidrógeno simple,  ${}_1^1 H$ , (b)Deuterio,  ${}_1^2 H$  y (c)Tritio,  ${}_1^3 H$ . Sus porcentajes de abundancia relativa son: 99,9844 %, 0,0156 % y  $\approx 0$ , respectivamente. Es interesante recordar que los primeros datos del espectrógrafo de masa, reportados por Aston, dieron el valor 1,007775, para el peso atómico de este elemento.

Este valor fue reportado, bajo el supuesto que Oxígeno (patrón de referencia) no es una mezcla isotópica y que su peso atómico es 16. La constatación posteriormente realizada que nos indica que Oxígeno es una mezcla de tres isótopos, a saber:  ${}_{8}^{16}O(16;99,757\%)$ ,  ${}_{8}^{17}O(17,00450;0,039\%)$  y  ${}_{8}^{18}O(18,00490;0,204\%)$ , donde el primer número del par ordenado indica el peso isotópico y el segundo su abundancia relativa. Bajo estas condiciones, se hizo necesaria una revisión de los valores reportados por Aston, procediéndose a establecer un nuevo patrón de referencia, para los valores reportados por el espectrograma de masa. De esta forma, se establecieron dos escalas de pesos atómicos; la física y la química. Así, los pesos atómicos físicos están referidos al isótopo de Oxígeno de masa isotópica 16 y abundancia relativa 99,757 %. Por otra parte, los pesos atómicos en la escala química están referidos a la masa promedio de la mezcla de los isótopos naturales del Oxígeno, considerada para efectos prácticos igual a 16, Es interesante, llevar a cabo una pequeña comparación de estos pesos atómicos en las dos escalas, mencionadas anteriormente.

Observemos, el valor:  $[16 \times 0,999757 + 17 \times 0,00039 + 18 \times 0,00204] = 16,00447$ . En este cálculo, hemos despreciado las masas de los electrones y hemos utilizado para la masa isotópica, la aproximación al entero más cercano. En este sentido, los pesos atómicos físicos se relacionan con los químicos por medio del factor de Mecke-Childs, es decir: 1,00028, el cual corresponde al cociente que se indica:  $\left( \frac{16,00470}{16} \right) = 1,00028$ . De esta forma, los pesos atómicos en la escala física son mayores que los correspondientes a la escala química.

En esta primera etapa, deseamos adelantar que los pesos atómicos utilizados universalmente son los químicos, sin embargo los físicos siempre que se desee describir una propiedad o proceso relacionado con los núcleos atómicos. Los pesos atómicos físicos son los utilizados en la evaluación de los cambios de energía asociados a los procesos nucleares.

#### V.4- La Estabilidad Nuclear

En el modelo protón-neutrón, para explicar la estabilidad nuclear debemos admitir la existencia de fuerzas de atracción protón-neutrón. La naturaleza de estas fuerzas no es completamente conocida, sin embargo se sugiere que están asociadas a un canje de energía a través de mesones. Al mismo tiempo, debemos recordar la existencia de fuerzas de repulsión (coulómbicas) entre los protones. Al considerar solo las fuerzas de atracción entre protones y neutrones, resulta directo observar que cualquier canje de energía entre estas partículas, alcanzará un valor máximo cuando la relación:  $\left(\frac{N(n)}{N(p)}\right) = 1$ , es decir, cuando el número de neutrones  $N(n) = N$  coincide exactamente con el número de protones  $N(p) = Z$ . De igual forma, considerando que los protones se repelen entre sí, se requiere una tendencia hacia la disminución de estas fuerzas repulsivas, por un efecto de reducción del número de protones (efecto, que cobra cada vez más importancia en la medida que aumenta el valor de Z). La relación óptima entre el N y Z debe ser tal que el sistema logre un equilibrio entre la tendencia a que el núcleo quede con igual número de protones y de neutrones y por otra lado, una tendencia a la disminución del número de protones. En efecto, intentemos explicar la aseveración anterior en mayor detalle: Cuando los núcleos poseen un bajo número de protones (número atómico bajo, elemento livianos), entonces la primera tendencia predomina, es decir el cociente anterior es la unidad o tiende a la unidad, sin embargo, al aumentar el número de protones, comienza a crecer el valor de este cociente y el valor aumenta hasta un máximo de 1,60. La aplicación de las reglas de estabilidad de los isóbaros (átomos de distintos elementos, con igual valor del número másico) de Mattauch, permite predecir si un núcleo alcanzará la estabilidad por emisión beta, por emisión de positrones o captura K. Empíricamente, se afirma que no existen pares de isóbaros estables cuando las cargas, cuando las cargas nucleares difieren en una unidad (existen, no obstante algunas excepciones, muy probablemente debidas al hecho caracterizado por la existencia de un isótopo inestable, de largo período de semi-desintegración y de baja actividad (débil). De esta forma, un núcleo se desintegra tendiendo hacia la generación de un núcleo isobárico estable. De la discusión anterior, es posible adelantar que solo puede existir una distribución de protones y neutrones en una especie nuclear dada y si tal especie fuese inestable entonces, en principio solo podría desintegrarse de una forma. La aseveración anterior, es por lo general verdadera, pero se dispone de abundantes pruebas que sugieren que los nucleones (partículas en el núcleo), pueden distribuirse en un conjunto infinito de niveles nucleares. Estos niveles son meta-estables con relación al su contenido mínimo de energía, sin embargo, en numerosas ocasiones, su estabilidad para un núcleo dado (valores dados de Z y de A) puede ser tal que, exista en más de un nivel y tener, por lo tanto propiedades distintas (Isomería nuclear).

Los procesos de desintegración se complican por el fenómeno descrito anteriormente. Supongamos, la situación de un núcleo inestable  $X$ , el cual pueda existir en algunos de los niveles de energías nucleares, digamos:  $E(A'') < E(A') < E(A)$ , donde los estados energéticos nucleares excitados son meta-estables con relación del nivel  $A''$ . Es directo observar que este núcleo puede, en principio ganar estabilidad liberando energía por medio de transiciones del tipo:  $A \rightarrow A'$ ,  $A \rightarrow A''$  y  $A' \rightarrow A''$  (transiciones isoméricas). No se produce variación alguna de masa o de carga, pero se libera energía de una baja longitud de ondas (en el intervalo entre 0,1 y 0,01 Ångstrom, correspondiente a radiación gamma) o, por transferencia a los electrones orbitales. Esto último, puede deberse al hecho de que uno o más electrones corticales (electrones de conversión interna) sean emitidos por el átomo en estudio. Estos electrones son tales en su comportamiento que su liberación va, generalmente acompañada por emisión de rayos X (al igual que lo que ocurre con el proceso, conocido como captura K). La situación no es tan simple como lo esbozado anteriormente, por cuanto el núcleo inestable  $X$  puede desintegrarse para alcanzar un estado estable, digamos  $Y$ , por más de un camino (esto significa la existencia de más de un período de semi-desintegración, que designaremos por  $\tau = t_{1/2}$ ), de esta forma la isomería nuclear puede originar más de un producto de desintegración. Las transiciones nucleares están en el rango de energías correspondiente a la radiación gamma, la cual corresponde a una radiación penetrante, caracterizada por una longitud de ondas aún más corta que la correspondiente a los rayos X (los cuales afectan a capas internas y transiciones electrónicas). Esta radiación gamma se asocia con variaciones de energía al interior del núcleo, sin embargo no significa variación de carga o de masa alguna. Esta radiación se produce por un mecanismo secundario de emisión de energía. Existe otro factor de inestabilidad y que tiene relación con la masa irregular de un núcleo. Así, podemos adelantar que los núcleos que poseen masas excesivas son inestables por definición. A modo de ejemplo, no existen núcleos estables de una masa superior a 209, en consecuencia estos núcleos "reajustan sus masas", hasta llegar a un nivel que les otorgue estabilidad, por un proceso de emisión de partículas  $\alpha$ . De esta forma, la emisión de esta partícula, disminuye el número másico en cuatro unidades y la carga nuclear en dos unidades. La emisión de partículas de este tipo (correspondientes a núcleos del tipo  ${}^4_2\text{He}(\alpha)$ , requiere de núcleos ricos en energía (con muy raras excepciones, solo los núcleos pesados poseen estas energías. Se infiere que la emisión de partículas de esta naturaleza por núcleos livianos es altamente improbable. En resumen, la tendencia general de los núcleos a alcanzar estabilidad por emisión por emisión de energía, mediante los mecanismos indicados anteriormente, da origen naturalmente al fenómeno de radioactividad. Algunos procesos típicos de desintegración nuclear son los que se indican a continuación. En la Tabla 7, se muestran algunos procesos de desintegración nuclear.

**Tabla 7:** Procesos de Desintegración Nuclear

Proceso	Nombre	$\Delta Z$	$\Delta A$
Emisión $\beta$	$\beta^-$	+1	0
Emisión de Positrones	$\beta^+$	-1	0
Captura de electrones K	K	-1	0
Transmisión Isómera	T.I	0	0
Emisión $\alpha$	$\alpha$	-2	-4

## V.5- Desintegración nuclear

Este es un proceso esencialmente azaroso y corresponde a una cinética de orden uno, es decir a una ley del tipo:  $-\frac{dn}{dt} = kn \rightarrow n = n_0 \exp[-kt]$ . En esta expresión,  $k$  es una constante característica de la especie en estudio.

Introduzcamos el período de semi-desintegración ( $t_{1/2}$ ), tiempo en el cual la cantidad inicial de sustancia se reduce

exactamente a la mitad de la cantidad inicial, es decir:  $-kt_{1/2} = \ln \frac{n(t=t_{1/2})}{n_0} = \ln \frac{n_0/2}{n_0} = -\ln 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .

Cada especie radioactiva está caracterizada por su valor de  $t_{1/2}$ , los cuales varían en el intervalo desde  $0,10 \mu s$  a  $10^{14}$  años. En nuestra notación 1 microsegundo ( $\mu s$ ) equivale a  $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ seg}$ . En términos generales, la desintegración de una especie radioactiva dada, da origen a un producto estable, no obstante se conocen cadenas de desintegración. Así, en el proceso de producción de radioisótopos por bombardeo o por fisión, aparecen como productos especies con un exceso de neutrones, siendo necesario que se produzcan una serie de emisiones del tipo  $\beta$  sucesivas (ver la Tabla anterior del proceso de desintegración nuclear) de modo que se logre una relación adecuada para el cociente  $\left(\frac{N(n)}{N(p)}\right)$  y se logre la estabilidad deseada. De igual forma, en los núcleos pesados, una serie de emisiones  $\alpha$

conduce a una disminución general para el cociente anterior, no obstante la curva cae más rápidamente de lo que es permitido predecir a partir de estas emisiones. Por esta razón, se forman núcleos con un número excesivo de neutrones y se producen emisiones del tipo  $\beta$ , regulares. Adicionalmente, si un radio-isótopo determinado para dar origen a un nuevo material radioactivo, entonces la actividad del primero disminuirá en el tiempo, aumentando la del segundo. Eventualmente, se alcanzará un estado de equilibrio aparente entre ambas especies (estado en el cual el descenso de la actividad del primero se compensa con el aumento de la actividad del segundo). En una serie radioactiva participarán todos los elementos y el estado general de equilibrio será gobernado por el período de semi-

desintegración del "elemento padre". La ecuación diferencial asociada es de la forma:  $-\frac{dn}{dt} = kn \rightarrow n = n_0 \exp[-kt]$

Este equilibrio se caracteriza, por una expresión de la forma que se indica a continuación:

$$n_1 \lambda_1 = n_2 \lambda_2 = \dots = n_n \lambda_n$$

Expresión en la cual, los sub-índices se refieren a las distintas especies que participan del proceso de semi-desintegración radioactiva.

Para efectos ilustrativos, consideremos las series de desintegración, que se designan por medio de la notación  $4n, 4n+1, 4n+2$  y  $4n+3$ , correspondientes a las series de *Th, Np, U* y *Ac*, respectivamente.

## V.6- Series de Desintegración

Serie	Padre	$t_{1/2}$ (años)	P.Final	$\alpha$	$\beta^-$	Masa
$4n$	${}_{90}^{232}\text{Th}$	$1,39 \cdot 10^{10}$	${}_{82}^{208}\text{ThD}$	6	5	207,90
$4n+1$	${}_{93}^{237}\text{Np}$	$2,25 \cdot 10^6$	${}_{83}^{209}\text{Bi}$	7	4	—
$4n+2$	${}_{92}^{238}\text{U}$	$4,51 \cdot 10^9$	${}_{82}^{206}\text{RaG}$	8	7	206,03
$4n+3$	${}_{92}^{235}\text{AcU}$	$7,07 \cdot 10^8$	${}_{82}^{207}\text{AcD}$	7	5	207,00

(Las columnas quinta y sexta indican el número de partículas perdidas en los procesos globales)

En los encabezados de la quinta y sexta columna, la Tabla se refiere al número de partículas liberadas de modo de optimizar la relación (neutrón/protón) para el producto final (P.Final). En lo que dice relación con la séptima columna, nos referimos a la masa del Plomo de los minerales. A modo de ilustración, podemos señalar que la mayor parte de los isótopos que se presentan en la naturaleza, poseen elevados valores del número atómico y grandes valores para los correspondientes números másicos. Todos los núcleos con un valor de  $Z$  superior a 83 son radioactivos, como también los correspondientes a los valores de  $Z = 81, 82$  y  $83$ . Raras son las excepciones a la regla anterior, no obstante se han detectado muy pocos ejemplos de isótopos de la naturaleza con cargas nucleares menores que el valor de  $Z = 83$  de carácter radioactivo. Por completitud, en enunciemos la Regla de Mattauch (Regla de estabilidad de los Isóbaros): Esta permite predecir, sí un núcleo alcanzará su estabilidad por emisión  $\beta^-$ , por emisión de positrones o por captura K. Se trata de una generalización empírica, la cual indica que: No existen pares de isóbaros estables, cuando los números atómicos difieren en una unidad (no obstante, que se conocen algunas excepciones y no es improbable que éstas correspondan se caractericen por un isótopo inestable de un período de semi-desintegración largo y de una actividad débil). Los isótopos radioactivos pesados pueden ser agrupados en las llamadas series de desintegración, como se observa en la Tabla anterior. Tres de éstas son para isótopos naturales y otra para la serie de productos que se forman a partir de los nuevos isótopos pesados, obtenidos sintéticamente. Estas son las series:  $4n$  (Torio),  $4n+1$  (Neptunio),  $4n+2$  (Uranio) y  $4n+3$  (Actinio). La nomenclatura se explica, sí al dividir los números másicos de los miembros de cada una de ellas se obtienen expresiones algebraicas del tipo

$\left(\frac{A}{Z}\right) = 4n + x$ , donde  $x = 0, 1, 2, 3$ . Cada una de estas series se caracteriza por poseer un núcleo padre de larga vida



y una serie de procesos de desintegración, proceso que al culminar conduce a un isótopo estable. Las tres series naturales terminan en isótopos de Plomo, en cambio la serie  $4n+1$  termina en un isótopo de Bismuto. Los datos de la Tabla anterior, entregan algunas características generales de las series de desintegración. Los datos de ésta, indican que las muestras de Plomo aisladas de los minerales de Torio, Uranio y Actinio concuerdan en masa atómica con las calculadas a partir de las series de desintegración, lo que sugiere que este Plomo se ha ido formando como producto de desintegraciones. Las relaciones Plomo-Uranio y Plomo-Torio en los minerales, en conjunto con los períodos de semi-desintegración de los términos correspondientes de las series, sugieren que la edad de la tierra es de 2.000 a 3.000 millones de años.

Algunos isótopos radiactivos son el uranio-238 que decae en un período de 4510 millones de años emitiendo partículas alfa, el plutonio-239, lo hace en 24400 años, también emite alfa, el Carbono-14 que lo hace en 5730 años emitiendo partículas beta, el Cobalto -60 que demora 5,27 años mediante partículas gamma, el fósforo-32 lo hace en 14,3 días, emitiendo partículas beta y el Radón-222, que demora solo 3,82 días emitiendo partículas alfa.

## VII- Sistemas con dos o más núcleos. Nube Sigma y Pi. Electrones localizados y deslocalizados.

### VII.1- Introducción a orbitales moleculares.

Entenderemos la nube  $\pi$  como electrones deslocalizados en la formación de un enlace y  $\sigma$  como una configuración de electrones localizados, de acuerdo al modelo de Pauling para enlaces covalentes, por ejemplo del tipo carbono – carbono, donde los electrones  $\pi$ , son responsables de la reactividad química.

La función de onda propia del Hamiltoniano,  $\Psi$ , independiente del tiempo, puede escribirse como una función que intenta separar ambas nubes de la forma:

$$\Psi = \Psi(\sigma) + \Psi(\pi) + X(\sigma - \pi),$$

donde  $X(\sigma - \pi)$  da cuenta del acoplamiento del sistema. Una simplificación del modelo puede obviarla en una primera aproximación. Otras consideraciones de simplicidad aparte de las anteriores tienen relación con la aproximación de Born - Openheimer que se traduce en un núcleo con movilidad despreciable frente al movimiento electrónico. Además se puede pensar en un Hamiltoniano que solo considere los potenciales efectivos, o sea solo considera la energía cinética y potencial de los electrones del sistema y desprecia otros términos presentes como por ejemplo spin o interacciones con otras orbitales.

$$\text{Sea } \Psi_i = \sum_i c_i \phi_i$$

$$\Psi_j = \sum_j c_j \phi_j$$

Dado que  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  se puede operar las funciones:

$$\sum_{i,j} c_i c_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dv = \varepsilon \sum_{i,j} c_i c_j \int \phi_i^* \phi_j dv$$

$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dv$ , se conoce como energía en la zona de recubrimiento de las funciones. Cuando  $i = j$  se conoce como integral de coulomb y si  $i \neq j$  se conoce como integral de canje o resonancia. Por otra parte,  $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dv$  da cuenta del volumen de la zona de recubrimiento de las dos funciones y se conoce como integral de recubrimiento.

Derivando respecto al coeficiente de expansión "k" se tiene:

$$\sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial c_k} c_i c_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dv = \frac{\partial}{\partial c_k} \left( \varepsilon \sum_{i,j} c_i c_j \int \phi_i^* \phi_j dv \right)$$

$$\sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial c_k} (c_i c_j) H_{ij} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} \sum_{i,j} c_i c_j S_{ij} + \varepsilon \sum_{i,j} c_i \left( \frac{\partial c_j}{\partial c_k} \right) S_{ij} + \varepsilon \sum_{i,j} \left( \frac{\partial c_i}{\partial c_k} \right) c_j S_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

$$\sum_{i,j} [c_i \delta_{jk} H_{ij} + c_j \delta_{ik} H_{ij}] = \varepsilon \sum_{i,j} c_i \delta_{jk} S_{ij} + \varepsilon \sum_{i,j} c_j \delta_{ik} S_{ij} \text{ además para todo } k, \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = 0$$

$$\sum_i c_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj} = \varepsilon \sum_i c_i S_{ik} + \varepsilon \sum_j c_j S_{kj}$$

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) + \sum_i c_i (H_{ki} - \varepsilon S_{ki}) = 0$$

$$\boxed{\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0} \text{ conocida como ecuación secular.}$$

Ahora, conocida esta ecuación y las definiciones de las distintas integrales podemos abordar un ejemplo simple para la molécula de eteno  $C_2H_4$ , molécula con un enlace doble, de hibridación  $sp^2$  en cada átomo central de carbono, donde uno de los orbitales del enlace carbono - carbono es de naturaleza  $\sigma$ , mientras que el otro es  $\pi$ . Utilizando una aproximación razonable se usa la separación  $(\sigma - \pi)$ .

$$\text{Para } \Psi_{\pi} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Se tienen las ecuaciones seculares

$$c_1(H_{11} - \epsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \epsilon S_{12})$$

$$c_1(H_{21} - \epsilon S_{21}) + c_2(H_{22} - \epsilon S_{22})$$

donde las soluciones triviales no son deseadas. Luego se resuelve el determinante secular, considerando  $H_{11} = H_{22} = \alpha$  y  $H_{12} = H_{21} = \beta$ . Además  $S_{11} = S_{22} = 1$  y  $S_{12} = S_{21} = s$ , de este modo:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon s \\ \beta - \epsilon s & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \text{ las soluciones son } \epsilon = \frac{\alpha - \beta}{(1 - s)} \quad \wedge \quad \epsilon = \frac{\alpha + \beta}{(1 + s)}$$

s es un valor entre 0,1 y 0,15 (siempre está entre 0 y 1)

si se desprecia s,  $\Delta\epsilon = -2\beta > 0$ . Las dos soluciones dan cuenta de la solución de para un orbital enlazante  $\epsilon = \frac{\alpha + \beta}{(1 + s)}$

y el otro antienlazante  $\epsilon = \frac{\alpha - \beta}{(1 - s)}$ .

## VII.2- Ejemplo 1, La molécula de Hidrógeno.

A partir de dos orbitales atómicos que llamaremos  $\Psi_{1s}(A)$  y  $\Psi_{1s}(B)$  se construyen dos orbitales moleculares cuyas funciones corresponden a la solución enlazante y antienlazante anteriormente descrita, cuyas soluciones están dadas por:

$$\Psi_{\text{enlazante}} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + s)}} \{ \Psi_{1s}(A) + \Psi_{1s}(B) \}$$

$$\Psi_{\text{antienlazante}} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - s)}} \{ \Psi_{1s}(A) - \Psi_{1s}(B) \}$$

Donde las nuevas funciones al combinarse proporcionan una solución de mayor energía llamada antienlazante, que los orbitales atómicos 1s de hidrógeno atómico y otra de menor energía (más estable), llamada enlazante.

La solución anterior puede visualizarse para un átomo de hidrógeno  $H_2$ . En Mathematica se despliega el programa de modo de obtener las gráficas:

$$\Psi_1[n, l, m, x, y, z] := (\sqrt{\text{Ra}[n, l, 1, r]} * \Omega[l, m, \theta, \phi]) // . \text{Polaracartes}$$

$$\Psi_2[n, l, m, x, y, z] := (\sqrt{\text{Ra}[n, l, 1, r]} * \Omega[l, m, \theta, -\phi]) // . \text{Polaracartes}$$

$$\Psi_1[1, 0, 0, x, y, z] /. x \rightarrow x - 2 /. y \rightarrow 0$$

$$\Psi_2[1, 0, 0, x, y, z] /. x \rightarrow x + 2 /. y \rightarrow 0$$

Que ofrece como solución

$$\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(-2+x)^2+z^2}} ((-2+x)^2+z^2)}}{2\pi}$$

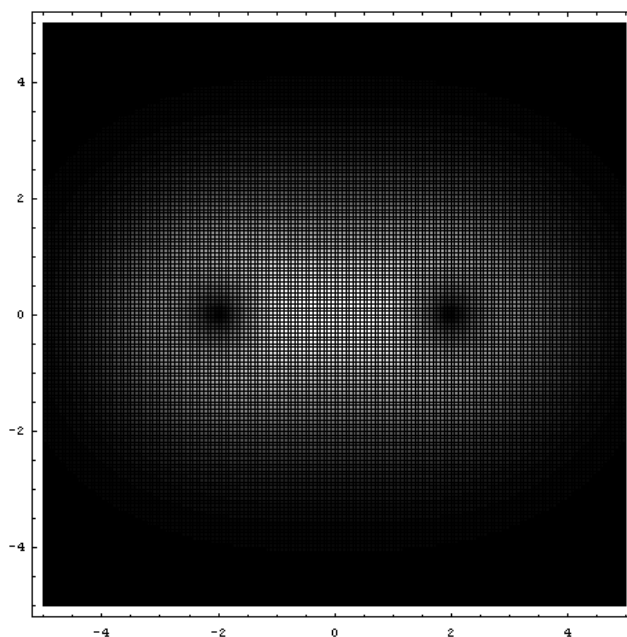
$$\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(2+x)^2+z^2}} ((2+x)^2+z^2)}}{2\pi}$$

Se resuelve la solución enlazante de la molécula de hidrógeno gráficamente mediante:

$$\text{DensityPlot}\left[\left(\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(-2+x)^2+z^2}} ((-2+x)^2+z^2)}}{2\pi} + \frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(2+x)^2+z^2}} ((2+x)^2+z^2)}}{2\pi}\right)^2, \{x, -5, 5\}, \{z, -5, 5\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 160\right]$$

La solución gráfica resultante se ilustra en la figura 30:

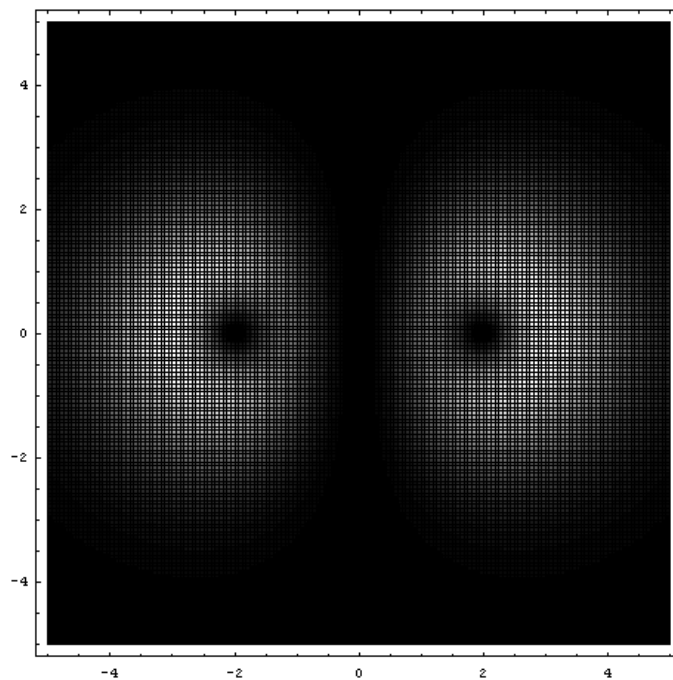
**Figura 30:** Solución enlazante 2D de la molécula de hidrógeno.



Es posible análogamente presentar la solución antienlazante e ilustrarla en la figura 31:

$$\text{DensityPlot}\left[\left(\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(-2+x)^2+z^2}}((-2+x)^2+z^2)}}{2\pi} - \frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(2+x)^2+z^2}}((2+x)^2+z^2)}}{2\pi}\right)^2, \{x, -5, 5\}, \{z, -5, 5\}, \text{PlotPoints} \rightarrow 160\right]$$

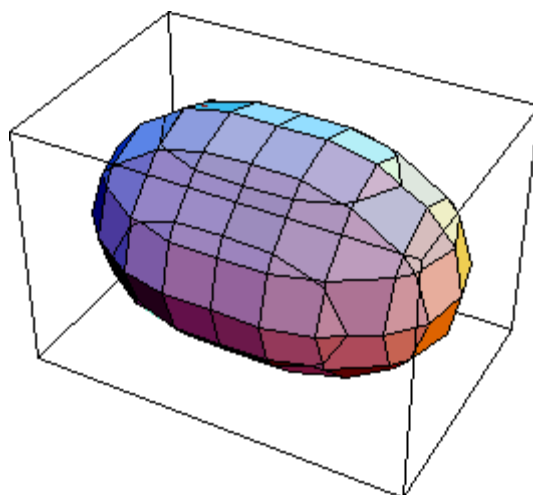
**Figura 31:** Solución anti enlazante 2D de la molécula de hidrógeno.



Una vista 3D del contorno de probabilidad se obtiene para la solución enlazante, se presenta en la figura 32 y se calcula mediante las siguientes líneas de código en Mathematica:

$$\text{ContourPlot3D}\left[\left(\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(-2+x)^2+y^2+z^2}}((-2+x)^2+y^2+z^2)}}{2\pi} + \frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(2+x)^2+y^2+z^2}}((2+x)^2+y^2+z^2)}}{2\pi}\right)^2, \{x, -5, 5\}, \{y, -5, 5\}, \{z, -5, 5\}, \text{Contours} \rightarrow \{0.001\}\right];$$

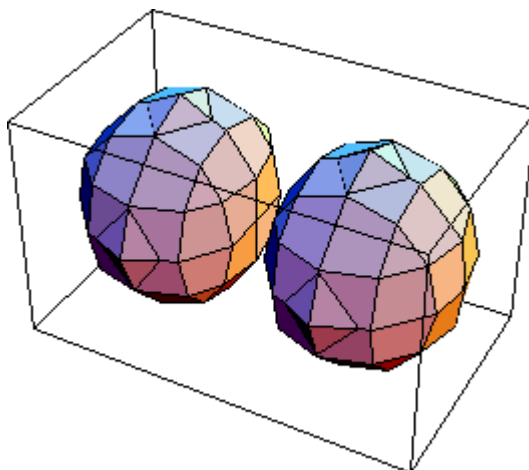
**Figura 32:** Solución enlazante 3D de la molécula de hidrógeno.



Del mismo modo se obtiene la solución antienlazante de la molécula de Hidrógeno y se ilustra en la figura 33:

$$\text{ContourPlot3D}\left[\frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(-2+x)^2+y^2+z^2}}((-2+x)^2+y^2+z^2)}}{2\pi} - \frac{\sqrt{e^{-2\sqrt{(2+x)^2+y^2+z^2}}((2+x)^2+y^2+z^2)}}{2\pi}\right]^2, \{x, -5, 5\}, \{y, -5, 5\}, \{z, -5, 5\}, \text{Contours} \rightarrow \{0.0005\};$$

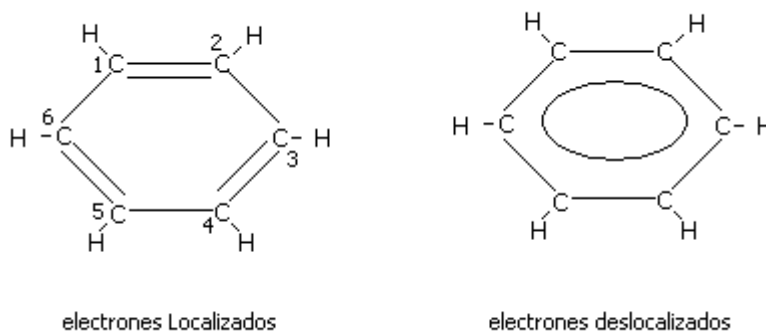
**Figura 33:** Solución anti enlazante 3D de la molécula de hidrógeno.



### VII.3- Ejemplos 2, El benceno.

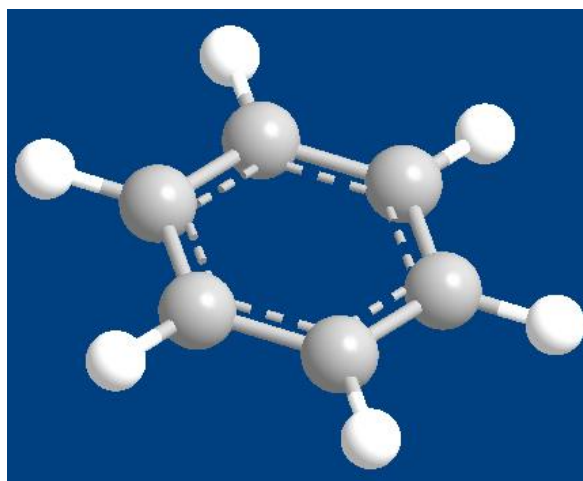
Si se considera un modelo de Hückel simplificado, o sea, se asume ( $s = 0$ ), podemos extender el modelo anterior a moléculas más grandes como por ejemplo el benceno y calcular estructuras en un modelo localizado y en el caso deslocalizado usando determinantes seculares. Debe distinguirse cada átomo de carbono, como se ilustra en la figura 34.

**Figura 34:** Representación de la molécula de Benceno



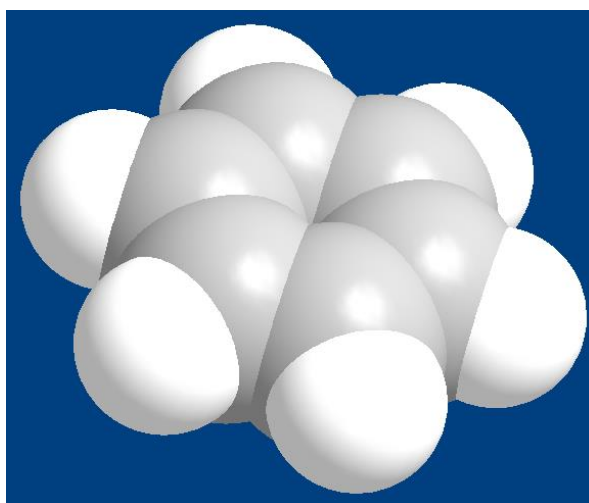
La figura deslocalizada suele representarse en un modelo de barras y esferas como se indica en la figura 35:

**Figura 35:** Modelo de benceno de barras y esferas rígidas.



La figura 36 ilustra un modelo de nube electrónica, modelo más cercano a la realidad de la molécula del punto de vista gráfico de su densidad de carga.

**Figura 36:** Benceno como densidad de carga electrónica.



sea  $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ , se escriben los determinantes seculares (A) localizados y (B) deslocalizados y se calculan las distintas soluciones:

$$(A) \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

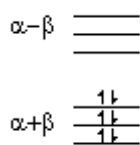
$$(B) \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

El determinante de (A) es  $-1 + 3x - 3x^4 + x^6 = 0$ , lo que genera 2 soluciones con tripletes cada una:  $x = -1$ ,  $x = 1$ , esto significa que puede calcularse  $\varepsilon$ :

Para  $x = -1$ ,  $\varepsilon = \alpha + \beta$  (*enlazante*)  
 $x = 1$ ,  $\varepsilon = \alpha - \beta$  (*antientazante*)

La figura 37 da cuenta de la energía de los seis electrones ubicados en el triplete enlazante cuya energía es  $6(\alpha + \beta)$

**Figura 37:** energía del sistema localizado para benceno.



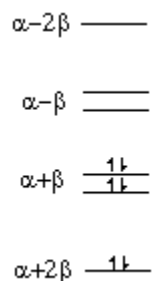
A continuación se determina el caso (B) de electrones deslocalizados:

El determinante es  $-4 + 9x^2 - 6x^4 + x^6 = 0$  cuyas soluciones son:

$x = -2$ ,  $x = -1$ ,  $x = -1$ ,  $x = 1$ ,  $x = 1$ ,  $x = 2$ .

La figura 38 refleja el nivel de energía del estado deslocalizado.

**Figura 38:** Niveles de energía del estado localizado.



Se observa que la energía de estos seis electrones es para el caso deslocalizado  $6\alpha + 8\beta$ .



La energía de la nube  $\pi$  puede calcularse entonces, simplemente como la diferencia entre la energía deslocalizada y la energía localizada. En este caso:

$$\varepsilon(\pi) = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta < 0. \text{ El valor es negativo dado que } \beta < 0.$$

En general, los sistemas son más estables cuando la energía es menor. Lo anterior significa que el sistema es más estable en un estado deslocalizado y la energía anteriormente calculada se le conoce como energía de resonancia.

Usando este criterio puede calcularse la energía de resonancia de especies alifáticas o aromáticas de grandes dimensiones (muchos átomos de carbono centrales). En general, la matemática y criterios usados es similar.