

ESTRUCTURA ATOMICA

UN ENFOQUE QUIMICO

DIANA CRUZ-GARRITZ

JOSE A. CHAMIZO

ANDONI GARRITZ

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México



ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA

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

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

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

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

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

A César

«La amistad es lluvia de flores preciosas.»

Prefacio

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

VICTOR F. WEISSKOPF

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

México, D. F.

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

Índice general

1

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

2

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

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

3

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

4

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

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

5

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

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

6

Mecánica cuántica moderna **359**

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

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

7

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

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



Átomos polieletrónicos 579

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



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