El físico francés DeBroglie propuso en 1924 que podría existir una situación inversa, o sea, que las partículas materiales podrían tener propiedades de ondas. La proposición de las "ondas materiales" de DeBroglie se expresaban en términos matemáticos, los que predecían la longitud de onda asociada con el movimiento de una partícula.

9. EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE.

Muchas veces se piensa que las leyes de la física son verdades universales. Estas leyes nos dicen qué tipos de comportamiento físico son permitidos y cuáles serán los eventos futuros, como consecuencia del estado actual de un sistema físico. Al disparar un cohete se puede calcular el punto exacto del impacto. Pueden surgir errores en este cálculo debidos a inexactitudes al medir ciertas variables que afectan la trayectoria del cohete; sin embargo, estas variables pueden ser determinadas con la mayor precisión, al menos en principio, por lo que se puede obtener un resultado con cualquier grado de exactitud que se desee. La física clásica no deja nada al azar; el comportamiento físico se puede predecir con certeza.

Desde 1920 en adelante, Bohr y Heisenberg idearon muchos experimentos hipotéticos diseñados para calcular cuán precisamente sería posible determinar el comportamiento de partículas subatómicas. Las dos variables que determinan el comportamiento de una partícula son su posición x y su impulso p. La conclusión a la que llegaron fue que siempre debe haber incertidumbre en las medidas.

La importancia de esta expresión, conocida como *principio de incertidumbre,* es que establece la imposibilidad de medir con precisión el impulso y la posición simultáneamente. Si se diseña un experimento que revela la posición de una partícula con gran precisión, no es posible medir su impulso precisamente, por lo que sus acciones (trayectoria) futuras no se pueden predecir con certeza. Igualmente, si se determina con precisión el impulso no se puede conocer con certeza la posición de la partícula. Por lo tanto, el principio de incertidumbre parece imponer una restricción muy definitiva en cuanto a la precisión con que se pueden hacer las mediciones y en cuanto a la certeza de la predicción de eventos atómicos; más, ¿por qué ha de ser así?

El principio de incertidumbre se entenderá mejor con un ejemplo. Supongamos que se nos pidiera medir el espesor de una hoja de papel con una vara de medir que no tenga marcas. Evidentemente el resultado sería sumamente impreciso y carente de significado. Para lograr alguna precisión se tendría que usar un

instrumento graduado en unidades más pequeñas que el espesor de la hoja de papel. De análoga manera, para medir su electrón o determinar su posición tenemos que emplear una "vara de medir" calibrada en unidades más pequeñas que las dimensiones de un electrón. Para percibir un electrón podemos hacerlo reaccionar con "luz" o radiación electromagnética. La "luz" debe tener una longitud de onda menor que las dimensiones de un electrón. Pero tal "luz" tendría que poseer elevada energía y sus fotones cambiarían por colisión la energía de los electrones. Podríamos calcular la posición de la colisión, pero sabríamos muy poco de la energía o la velocidad del electrón después de la colisión.

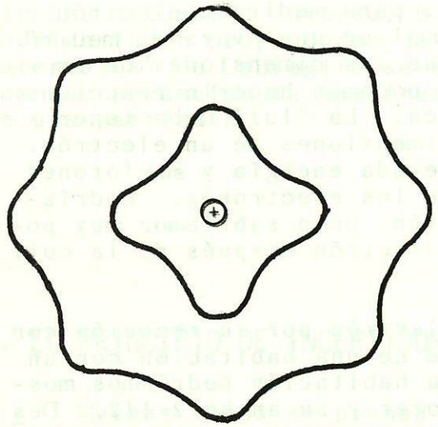
Determinar la posición de un electrón por su reacción con los fotones es como medir la longitud de una habitación con un bulldozer. Llevándolo a través de la habitación podríamos mostrar que su longitud *era 3 1/2* bulldozer y su ancho 2 1/2. Después de hacer la medida quedaríamos inciertos acerca del estado (energía) de la habitación.

10. MECANICA ONDULATORIA.

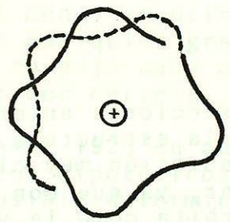
Los conceptos presentados en las dos secciones anteriores permiten varias deducciones en relación con la estructura atómica. En primer lugar, descubrimos una contradicción muy clara con la teoría del átomo del hidrógeno de Bohr, ya que con ésta es posible calcular tanto el radio de una órbita como la velocidad de un electrón en ella; lo primero representa una definición precisa de la posición del electrón, y lo segundo, de su impulso. Sin embargo, según el principio de incertidumbre, es imposible medir ambas magnitudes con precisión; no deberíamos adoptar una teoría que permite la predicción precisa de aquello que es imposible medir.

Una segunda deducción, que fuera explorada con gran éxito por Schrodinger en 1927, es que los electrones atómicos pueden ser tratados como ondas materiales y que sus movimientos pueden compararse con los de las ondas. Los estados estacionarios de los electrones en un átomo corresponden a modelos ondulatorios permitidos, tal como lo sugiere la figura 17. Para poder resolver las ecuaciones matemáticas que describen estas ondas es necesario asignar un conjunto único de valores a ciertos parámetros de dichas ecuaciones; éstos, son tres, y sus valores permitidos resultan ser los mismos de los números cuánticos n, ℓ y m.

¿Cómo hemos de describir un electrón según este movimiento "ondular"? ¿Deja de existir como partícula? ¿O está desfigurado como onda de forma indeterminada? Una respuesta evidente



(a) Aceptable



(b) Inaceptable

Fig. 17

para todas estas preguntas es que no sabemos, ni lo podemos saber. El principio de incertidumbre de Heisenberg siempre nos recuerda nuestra incapacidad para describir precisamente a las partículas subatómicas. Sin embargo, la mayoría de los científicos continúan considerando al electrón como una partícula y al movimiento ondulatorio asociado como una simple indicación a la probabilidad de encontrar esa partícula en lugares determinados. Donde la amplitud o intensidad de onda es grande, es mayor la probabilidad de la presencia del electrón que en regiones de amplitud pequeña.

La resolución de las ecuaciones matemáticas que describen el movimiento ondular de un electrón es una tarea formidable que queda fuera del alcance de este texto; sin embargo, es factible una descripción cualitativa adecuada de sus resultados. En lugar de considerar un conjunto de órbitas electrónicas discretas, hablamos solamente de la probabilidad de encontrar un electrón en ciertos lugares; aquellas regiones en que la probabilidad de encontrar electrones es particularmente elevada se denominan *orbitales.*

La teoría de Bohr incluye el empleo de un *número cuántico principal,* o número entero n, que hemos llamado *órbita, capa o nivel de energía.* La energía y el radio de la órbita de un electrón están *determinados precisamente* en la teoría de Bohr si el valor del número cuántico n está especificado.

El *número cuántico de momento angular* ℓ especifica el momento angular del electrón y, lo que es más importante para nosotros, la forma de la nube de electrones. Junto con el número cuántico principal, ℓ determina la distancia r entre el electrón y el núcleo.

Recuérdese que no podemos conocer la distancia exacta que separa el electrón del núcleo y al mismo tiempo tener un valor preciso de la energía. De acuerdo con el principio de incertidumbre, no podemos determinar con exactitud la posición del electrón. No podemos calcular la separación exacta r entre el electrón y el núcleo, pero sí podemos calcular la separación media r.

El número cuántico de momento angular ℓ puede tener cualquier valor entero entre 0 y n-1. En el primer nivel de energía, ℓ puede ser igual a 0 sólo porque el valor máximo de ℓ, n-1, es 1-1, ó 0. En el segundo nivel de energía el valor máximo de ℓ es 1 porque n-1 es igual a 1 y por tanto en el segundo nivel de energía ℓ puede ser 0 y 1.

En la descripción mecánica-cuántica de los electrones de los átomos, nos referimos al *orbital* en el cual se encuentra un electrón. El término *órbita,* empleado al hablar de la teoría de Bohr, connota un recorrido circular o esférico, mientras que el término orbital no tiene esa connotación. El orbital está determinado por el valor de l: cuando l=0, el electrón está en un orbital s.. En este caso, la *probabilidad* de hallar un electrón depende únicamente de la distancia del núcleo. Las superficies de densidad constante de electrones y la nube de electrones en un orbital s son esféricamente simétricas alrededor del núcleo.
En el primer nivel de energía, donde ℓ sólo puede ser igual a 0, el único tipo de orbital es un orbital s. El orbital s del primer nivel de energía se llama orbital 1s, indicando que n = 1 y ℓ = 0.

En el segundo nivel de energía ℓ puede ser 0 y 1. Cuando ℓ=0 tenemos un orbital 2s, indicando que n=2 y ℓ=0. El orbital 2s es esféricamente simétrico alrededor del núcleo. Cuando l=1 se dice que el electrón está en un orbital p. Has *tres* orbitales p en todos los niveles por encima del primero. El orbital p del segundo nivel de energía se llama orbital 2p, significando que n=2 y ℓ=1. En tales orbitales las superficies de densidad constante de electrones circundan volúmenes en lados opuestos del núcleo. Las nubes de electrones de los orbitales p se parecen a un ocho. (18b) en la figura, muestra los tres orbitales p del segundo nivel de energía. Obsérvese que se considera que estas nubes están situadas en los ejes *x, y, z,* y son, por tanto, perpendiculares entre sí.

En el tercer nivel de energía, n=3, el valor máximo de ℓ es 2. En consecuencia, si n=3 podemos tener ℓ=0 para conseguir un orbital 3s; ℓ=1, para los orbitales 3p; y ℓ=2. Cuando ℓ=2, el orbital se denomina orbital d; hay cinco de estos orbitales en todos los niveles de energía por encima del segundo. En (18c) aparecen representaciones tridimensionales de las nubes de electrones de los orbitales d del tercer nivel de energía.

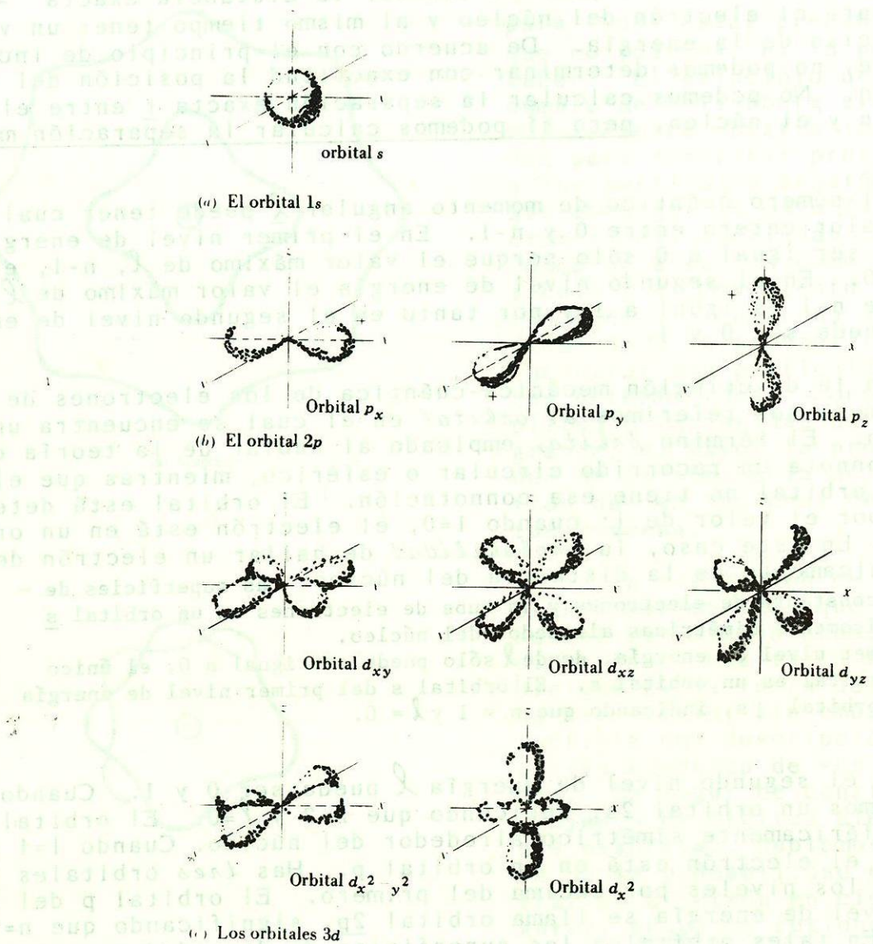


Fig. 18

Cuatro de las cinco nubes orbitales -*d* se parecen a un trébol de cuatro hojas tridimensional. La quinta se parece a una nube $2p_z$ con una rosquilla en la mitad.

Cuando $\ell=3$, hablamos de orbitales *f*. Siete orbitales *f* se encuentran de n=3. La nube de electrones de un orbital $4f$ tiene forma muy complicada y no se representará aquí. Los orbitales f son importantes para comprender las propiedades de los elementos llamados tierras raras (los lantánidos).

El número cuántico magnético m caracteriza la orientación de la nube de electrones en un campo magnético. Para entender -- por qué una nube de electrones se orienta en un campo magnético, recuérdese que una carga en movimiento, como es el electrón en - un átomo, produce un campo magnético perpendicular a la direc- - ción de su movimiento. Este es la base del electroimán. Una bobina de alambre por la cual se hace pasar una corriente eléctrica produce un campo magnético. Como resultado, la bobina puede hacer desviar un imán cercano, o puede ser desviada por un imán.

Como el electrón es una carga en movimiento, su movimiento y, por lo tanto, la nube de electrones pueden ser afectados por un campo magnético. Podemos imaginar que el campo magnético hace tomar nuevas orientaciones en el espacio a una nube de electrones. A causa de la naturaleza del electron en un átomo, sólo se permiten ciertas orientaciones fijas. Estas corresponden a los - diferentes valores permisibles del número cuántico magnético *m*, - el cual puede ser cualquier número entero entre -1 y +1, pasando por O. Cuando $n=1$ $\ell=0$, *m* sólo puede ser igual a 0. El número de los distintos valores de *m*, o sea $2\ell+1$, se llama la *multiplicidad* y es igual al número de orbitales de un determinado valor de en cualquier nivel de energía. Ahora podemos comprender por qué no hay sino un orbital *s*, tres orbitales *p*, cinco orbitales *d* y - siete orbitales *f* en un determinado nivel de energía. Cuando - - $\ell=0$, *m* sólo puede ser igual a 0 y $2\ell+1$ es igual a 1; sólo hay un - orbital *s*. Cuando $\ell=2$, puede ser igual a -2, -1, 0, +1 y +2; - hay cinco orbitales *d*.

10.1. PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI.

Antes de estudiar el cuarto número cuántico, debemos presentar el principio de exclusión de Pauli, el cual afirma que *dos - - electrones de un átomo no pueden tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos.* Este principio no se desprende de la teoría. - Ha sido descubierto experimentalmente y es ciertamente razonable, pues si hay diferentes electrones en un átomo deben distinguirse - en alguna forma que se pueda describir.

Tras un examen más detenido encontramos que las rayas "simples" del espectro del hidrógeno son en realidad pares de líneas - muy juntas, o *parejas*. Cuando un haz de electrones se hace pasar a través de un campo magnético fuerte, el haz se divide en dos. - Estos fenómenos aparentemente aislados pueden explicarse si imaginamos que un electrón rota sobre un eje de la misma manera que la Tierra rota sobre el suyo al mismo tiempo que hace su recorrido alrededor del Sol. Es sabido que las cargas en movimiento producen campos magnéticos; por consiguiente la rotación de un electrón sobre un eje producirá un campo magnético. Puesto que el haz de - -

electrones se divide en dos, tenemos que deducir que si los electrones están rotando, sólo pueden rotar en una de dos direcciones. El concepto de un electrón rotatorio es un modelo adecuado para explicar nuestras observaciones, pero no hay pruebas directas de que el electrón realmente gire.

número cuántico de rotación S especifica la dirección de giro. Unicamente puede ser -1/2 ó + 1/2. Cuando n=1, ℓ=0, S puede ser $\pm$1/2. Por tanto, en el primer nivel de energía, cuando n=1, sólo hay un valor para ℓ(=0) y un valor para m(=0). Hay dos posibles valores para S ($\pm$1/2). Hay un orbital, descrito por los tres números cuánticos (n=1, ℓ=0, m=0), el cual puede contener dos electrones que rotan en sentidos contrarios. Por consiguiente, el principio de exclusión de Pauli se puede plantear así: *un orbital puede contener dos electrones siempre que sus rotaciones sean contrarias o antiparalelas.*

La descripción en números cuánticos de los dos electrones del átomo de helio sería

	n	l	m	s
1er. electrón	1	0	0	-1/2
2do. electrón	1	0	0	+1/2

o en forma abreviada He $1s^2$, significando que en el orbital $1s$ hay dos electrones con rotaciones opuestas o pareadas. Obsérvese que el primer nivel de energía está lleno cuando sólo contiene dos electrones. Esto es conforme con la regla de que el número máximo de electrones de un nivel de energía dado es $2n^2$.

11. ATOMOS CON DOS O MAS ELECTRONES.

Los electrones de los átomos multielectrónicos se considera que se encuentran en orbitales semejantes a los del hidrógeno y que las funciones de onda para los átomos multielectrónicos son funciones de onda para átomos de hidrógeno modificadas. A cada electrón se le atribuyen cuatro números cuánticos, n, ℓ, m y S. Estos números cuánticos determinan plenamente la función de onda y la energía del electrón tal como en el átomo de hidrógeno. En los átomos multielectrónicos la energía de un electrón está determinada por los valores de n y ℓ, en contraste con el átomo de un electrón, en el cual la energía del electrón está determinada por el valor de n, únicamente. En la siguiente tabla, donde se comparan las energías orbitales del hidrógeno, el

helio y el litio, es obvio que la energía depende tanto más del número cuántico de momento angular ℓ, cuando mayor sea el número atómico Z.

Las energías de los átomos multielectrónicos dependen de n y l.

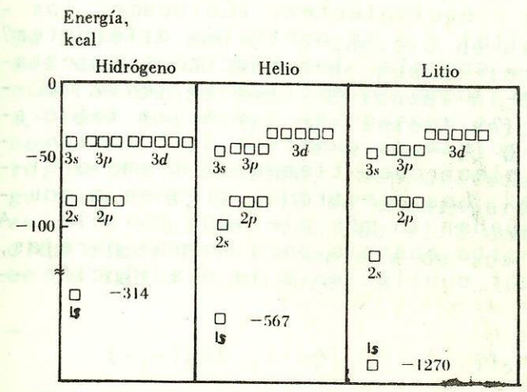


Fig. 19

Especificar los cuatro números cuánticos de cada electrón de un átomo equivale a definir la estructura electrónica del mismo. Antes de que aprendamos a atribuir números cuánticos a los electrones tenemos que tener en cuenta el *principio Aufbau* (en alemán, "construcción"), el cual afirma que en la determinación de la estructura electrónica del estado base (estado no excitado) de un átomo, podemos imaginar como si se quitaran todos los electrones del núcleo y luego se le volvieran a introducir uno por uno en los orbitales disponibles empezando por los orbitales de más baja energía. En la figura del margen se presenta un diagrama nemotécnico del orden en el cual los electrones llenan los orbitales disponibles de otros átomos diferentes del hidrógeno. El orden que se desprende del diagrama es $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, etc,. Este orden no es infalible pero sí bastante preciso. Obsérvese que el orbital 4 comienza a llenarse antes que los orbitales $3d$.

EJEMPLO 1: Escribir la configuración electrónica del litio; número atómico Z=3.

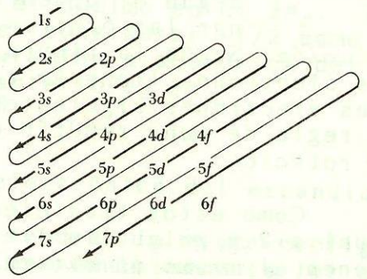
Solución: Los dos primeros electrones tienen los mismos números cuánticos que los dos electrones del helio, representados en la página anterior. El tercero queda en el orbital $2s$ (n=2, ℓ=0, m=0, S=- 1/2) donde hemos escogido en forma arbitraria S=-1/2 para representar el valor menor del número cuántico de rotación. La configuración electrónica del litio es

$$_3\text{LI}\ 1s^2\ ,\ 2s^1$$

Esta orbita $2s$ es de menor energía que el $2p$. En los átomos multielectrónicos el orden ascen-

FIGURA 20

Orden de las energías orbitales en los átomos multielectrónicos



dente de energía orbital en cualquier nivel de energía es *s*, *p*, *d*, *f*, ... (o ℓ=0, 1, 2, 3, ...)

EJEMPLO 2: Escribir la configuración electrónica del carbono; - Z=6.

Solución: En este caso los primeros cuatro electrones llenarán los orbitales 1*s* y 2*s*. Habrá otros dos electrones disponibles para los orbitales 2*p* que son los de la siguiente energía más - alta. Pero hay tres orbitales *p* equivalentes. ¿Colocamos los - dos electrones en el mismo orbital *p* o en orbitales diferentes? En el estado base o de más baja energía, los electrones *p* estarían en orbitales separados tal como lo explica la *regla de -- Hund: los electrones tienden a no aparearse, o a tener rotaciones paralelas o a tener el mismo número cuántico de rotación.* - Esto es razonable, ya que los electrones tienen el mismo orbi-- tal, la repulsión sería máxima. Los electrones tienden a ocu-- par distintos orbitales para quedar lo más alejados posible. A causa de la repulsión, se necesita energía para formar parejas, u ocupar el mismo orbital, y por consiguiente la descripción -- electrónica del carbono es

$$_{6}C\ 1s\ (\uparrow\downarrow),\ 2s\ (\uparrow,\downarrow),\ 2p_x(\uparrow,-),\ 2p_y(\uparrow,-),\ 2p_z(-,-)$$

Cada flecha representa un electrón. Cuando la flecha mira ha-- cia arriba, por convención S=+1/2; cuando mira hacia abajo, - - S=-1/2; también podemos escribir.

$$_{6}C\ 1s^2,\ 2s^2,\ 2p_x{}^1,\ 2p_y{}^1,\ 2p_z^0 \quad ó \quad _{6}C\ 1s^2,\ 2s^2,\ 2_p{}^2$$

Dos de los orbitales *p*($2p_x$ y $2p_y$) están a medio llenar; un orbi tal ($2p_z$) está completamente desocupado.

Los subíndices de *p* indican que los tres orbitales *p* son - perpendiculares entre sí, esto es, que están en la dirección de los ejes, *x*, *y*, *z*. Estas tres descripciones del carbono son -- equivalentes: la primera proporciona la información más explíci ta que la última, pero cualquiera presupone las otras dos.

EJEMPLO 3: Escribir el conjunto de los cuatro números cuánticos de cada uno de los electrones del átomo de neón, Z=10, según el orden que los electrones seguirían para llenar las órbitas.

Solución: Según la figura anterior ( ), los cuatro prime-- ros electrones llenarán totalmente los orbitales 1*s* y 2*s*. Los tres electrones siguientes irán a los orbitales 2*p*, pero según la regla de Hund tendrán el mismo valor para el número cuántico de rotación.

Como estos tres electrones van a los orbitales 2*p* *n* es -- igual a 2 y ℓ igual a 1 en todos ellos. También, como todos -- tienen el mismo número cuántico de rotación S+-1/2 para todos. Por lo tanto, los números cuánticos *n*, ℓ y S para los electro-- nes quinto, sexto y séptimo son idénticos:

Electrón	*n*	ℓ	*m*	*S*
Quinto	2	1	?	-1/2
Sexto	2	1	?	-1/2
Séptimo	2	1	?	-1/2

De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electro- nes del mismo átomo no pueden tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos. Entonces el único número cuántico restante *m* tiene que tener distintos valores para estos tres electro- - nes. Los valores de *m* son -1, 0 y +1 para los electrones quin- to, sexto y séptimo, respectivamente. Los tres electrones si-- guientes, 8, 9 y 10 se emparejarán con los electrones quinto, - sexto y séptimo, tomando +1/2 como valor para S. La descrip- - ción electrónica completa de los 10 electrones del neón se da - en la tabla siguiente.

Orbital	*n*	*l*	*m*	S	*Orden en que los electrones llenan los orbitales disponibles*
1*s*	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	1
	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	2
2*s*	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	3
	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	4
$2p_x$	2	1	−1	$-\frac{1}{2}$	5
	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$	**8**
$2p_y$	2	1	0	$-\frac{1}{2}$	6
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	**9**
$2p_z$	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$	7
	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$	**10**

Los electrones quinto y octavo van en el orbital $2p_x$, el sexto y el noveno en el $2p_y$, y el séptimo y el décimo en el $2p_z$. Tome nota de que la convención arbitraria es considerar -1/2 como el menor valor de la energía. La configuración electrónica del - neón de acuerdo con las asignaciones anteriores es

$$_{10}Ne\ 1s^2.\ 2s^2\ .\ 2p^6$$

EJEMPLO 4: Escribir la configuración electrónica del escandio, - -Z=21.

Solución: Los primeros 10 electrones tendrán la misma configura ción del neón. Los ocho siguientes llenarán totalmente los orbi tales 3*s* y 3*p*. Según el diagrama ya conocido, el siguiente orbi tal a llenar es el 4.