

12. ÁTOMOS CON VARIOS ELECTRONES, EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN Y LA TABLA PERIÓDICA

En el Capítulo 10 estudiamos los átomos con un solo electrón, y vimos que con la introducción del spin (Capítulo 11) la Mecánica Cuántica proporciona una teoría perfectamente satisfactoria, si se toman en cuenta todas las correcciones (que nosotros no hemos desarrollado en sus detalles por razones de brevedad, pero que el lector puede encontrar tratadas en extenso en la bibliografía). Ahora queremos ver, al menos en forma cualitativa, cómo se puede aplicar la Mecánica Cuántica a los átomos con varios electrones. En particular, nos gustaría entender en términos generales los esquemas de niveles de energía de átomos más complicados y explicar, por ejemplo, la tabla periódica de los elementos, la existencia de elementos químicamente inertes como los gases nobles, etc.. Veremos que la Mecánica Cuántica, tal como la desarrollamos hasta aquí, no es todavía suficiente para esos fines, y que es necesario introducir un postulado adicional: el principio de exclusión de Pauli.

Descripción de un átomo con varios electrones

Consideremos los estados estacionarios de un átomo con N electrones. La correspondiente función de onda es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que en primera aproximación, despreciando el efecto spin-órbita y otras interacciones magnéticas se puede escribir como:

$$\mathcal{H}\psi_N = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_N = E\psi_N \quad (12.1)$$

Aquí \mathbf{r}_i y \mathbf{p}_i son la posición y la cantidad de movimiento del i -ésimo electrón y Ze es la carga del núcleo. Cabe observar que ψ_N depende de las $3N$ variables de posición y N variables de spin del conjunto de los electrones.

Este problema es el análogo cuántico del problema de muchos cuerpos de la Mecánica clásica, e igual que éste, no tiene solución en forma cerrada, ni siquiera para $N = 2$. Si bien en principio se puede resolver numéricamente la (12.1), tal proceder tendría poca utilidad pues sería difícil, o imposible, interpretar el significado de los resultados que se obtuvieran, como así calcular otras propiedades del átomo, además de los niveles de energía. En casos complicados como éste, es preferible formular un modelo aproximado, que retenga la esencia del problema exacto, pero que al mismo tiempo permita entender la naturaleza física de la solución y estudiar la influencia de los diversos parámetros. Como no existe una solución exacta en forma cerrada, la confianza que el modelo es correcto se funda sobre el éxito que tenga en predecir con razonable exactitud las magnitudes físicas de interés.

La complicación de la (12.1) proviene de la repulsión electrostática entre los electrones

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (12.2)$$

debido a que cada término de la (12.2) depende de las coordenadas de *dos* partículas.

Si no existieran esos términos, la (12.1) sería la ecuación de Schrödinger para N electrones, cada uno de los cuales se mueve en el campo producido por la carga nuclear Ze , sin interactuar con los demás. Este problema más simple es separable, y cada electrón se puede describir por medio de una función de onda del tipo estudiado en el Capítulo 10, con el agregado de la variable de spin. La función de onda total ψ_N se puede expresar entonces en términos del producto de las funciones de onda de los electrones individuales, y la energía total es la suma de las energías de cada uno de ellos, con lo que el problema queda resuelto.

Esta observación sugiere el programa a seguir para desarrollar nuestro modelo: tenemos que procurar aproximar la expresión (12.2) para transformarla en una suma, cada uno de cuyos términos sea función de las coordenadas de un sólo electrón, esto es, reemplazar

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{por} \quad \sum_{i=1}^N V_i'(r_i) \quad (12.3)$$

donde cada $V_i'(r_i)$ es un potencial *central*¹ que representa en forma *aproximada* el efecto sobre el i -ésimo electrón de la repulsión que ejercen sobre él los $N - 1$ electrones restantes. Con esta aproximación tenemos que

$$\mathcal{H} \cong \sum_{i=1}^N H_i \quad \text{con} \quad H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu} - V_i(r_i) \quad , \quad V_i(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + V_i'(r_i) \quad (12.4)$$

y entonces la ecuación de Schrödinger (aproximada) independiente del tiempo es

$$\left(\sum_{i=1}^N H_i \right) \psi_N = \mathcal{E} \psi_N \quad (12.5)$$

La (12.5) admite soluciones separables de la forma

$$\psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{k_i}(\mathbf{r}_i) \dots \psi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (12.6)$$

correspondientes al autovalor

$$\mathcal{E} = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_i} + \dots + E_{k_N} \quad (12.7)$$

donde las $\psi_{k_i}(r_i)$ son soluciones de las ecuaciones

$$H_i \psi_{k_i}(\mathbf{r}_i) = \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu} - V_i(r_i) \right] \psi_{k_i}(\mathbf{r}_i) = E_{k_i} \psi_{k_i}(\mathbf{r}_i) \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (12.8)$$

¹ Esta suposición involucra dos aproximaciones. La primera consiste en reemplazar la interacción sobre el i -ésimo electrón debida a los demás electrones por el campo eléctrico debido a la distribución media de carga de los mismos. La segunda estriba en suponer que dicha distribución media de carga tiene simetría esférica. Es verdad que la distribución de carga de un electrón en un estado s es esféricamente simétrica, y también es cierto que lo es la que proviene de una subcapa (n, l) llena. Pero cuando hay subcapas parcialmente llenas, la correspondiente distribución media de carga no es simétrica. Por lo tanto la segunda aproximación implica reemplazar estas distribuciones de carga no simétricas por un promedio sobre todas las direcciones.

En la (12.6) y la (12.8) hemos omitido escribir en las ψ_{k_i} la variable de spin, que daremos por sobreentendida en lo que sigue, cuando corresponda. Cada una de las (12.8) es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para *una única partícula* en un campo de fuerzas centrales dado por $V_i(r_i)$. Se puede notar que las ecuaciones (12.8) no cambian si se permutan entre sí las variables \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Por lo tanto podemos omitir los subíndices de las variables y escribir

$$H_i \psi_{k_i}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - V_i(r) \right] \psi_{k_i}(\mathbf{r}) = E_{k_i} \psi_{k_i}(\mathbf{r}) \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (12.9)$$

Por lo que vimos en los Capítulos 10 y 11, las soluciones de las (12.9) se pueden escribir como

$$\psi_{k_i}(\mathbf{r}, \sigma) = \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = \mathcal{R}_{i, nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (12.10)$$

donde las $\mathcal{R}_{i, nl}(r)$ son las soluciones de las ecuaciones radiales apropiadas y σ es la variable de spin. Por lo tanto el estado de cada electrón queda especificado por los cuatro números cuánticos n, l, m_l, m_s y el conjunto de N de tales cuaternas (que indicamos con k), una para cada electrón, especifica el estado del átomo. Claramente, esta promete ser una manera sencilla de atacar el problema, y vale la pena examinar si se puede llevar adelante nuestro programa de manera razonable.

Conviene ahora detenerse un momento para analizar el significado de lo que estamos haciendo y hacer varias aclaraciones. En primer lugar es importante observar que (habiendo despreciado los efectos de spin) la energía E_{k_i} de cada electrón depende solamente de los números cuánticos n y l , y no de m_l y m_s . Cada par de valores (n, l) define lo que se denomina una *subcapa* del átomo, la cual se designa por medio de un número (que es el valor de n) seguido de una letra (s, p, d, f, \dots , de acuerdo con el valor $0, 1, 2, 3, \dots$ de l). Así, por ejemplo, $3d$ designa la subcapa $n = 3, l = 2$. Por lo dicho, la energía de cada electrón es la misma para todos los $2(2l + 1)$ estados de cada subcapa y por consiguiente la energía total del átomo está determinada si se conoce cuántos electrones hay en cada subcapa. Esto es lo que se denomina la *configuración* del estado atómico que estamos considerando. La configuración se indica nombrando las subcapas ocupadas e indicando el número de electrones que reside en cada una de ellas por medio de un supraíndice. Por ejemplo $1s^2 2s^2 2p$ designa una configuración en la cual hay dos electrones en la subcapa $1s$, dos en la $2s$ y uno en la $2p$, y para esta configuración la energía total del átomo es entonces $\mathcal{E} = 2E_{1s} + 2E_{2s} + E_{2p}$. Debe quedar claro que cada configuración comprende varios estados diferentes ψ_N de la forma (12.6), todos los cuales tienen la misma energía, y que corresponden a los distintos valores que pueden tener los números cuánticos m_l y m_s de cada electrón.

También debemos notar que los V_i' , y por lo tanto los V_i que figuran en las (12.9) *dependen de la configuración*, porque el efecto sobre el i -ésimo electrón de la repulsión de los demás electrones depende de en qué subcapas residen éstos. Además, todos los V_i' están ligados entre sí, pues la distribución de carga de cada electrón deriva del respectivo $\mathcal{R}_{i, nl}(r)$ y contribuye a determinar la de los demás.

Hasta ahora no hemos dicho nada acerca de como calcular los V_i y por lo tanto como obtener las autofunciones ψ_{k_i} y los autovalores E_{k_i} . Eso lo veremos más adelante. Pero debe quedar claro que tanto la forma de las ψ_{k_i} como los valores de los E_{k_i} dependen de la configuración que estamos considerando, dado que ésta determina el conjunto de los V_i que se deben emplear en las

(12.9). Si se cambia la configuración es preciso entonces calcular de nuevo todas las ψ_{k_i} y los E_{k_i} . Por ejemplo, la energía de un electrón $1s$ no es la misma en la configuración $1s^2 2s^2 2p$ que en la $1s^2 2s 2p^2$ y las correspondientes funciones de onda, si bien son ambas $1s$, son distintas. Asimismo, debemos destacar que las diferentes ψ_{k_i} que se obtienen resolviendo las (12.9) *no son ortogonales*, puesto que son autofunciones de *diferentes* Hamiltonianos.

Por último es importante aclarar que cada uno de los estados ψ_N de la forma (12.6) pertenecientes a una dada configuración tiene una degeneración adicional. En efecto, si indicamos con $\mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ una *permutación* de los argumentos de ψ_N , la función

$$\psi_N^{\mathcal{P}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_N(\mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) \quad (12.11)$$

es también una solución de (12.5), correspondiente al mismo autovalor \mathcal{E} (un ejemplo podría ser la función $\psi'_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{k_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{k_2}(\mathbf{r}_1)\dots\psi_{k_j}(\mathbf{r}_i)\dots\psi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$, obtenida a partir de ψ_N por la transposición de los argumentos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2). Por consiguiente, todas las $N!$ funciones $\psi_N^{\mathcal{P}}$, obtenidas a partir de la (12.6) permutando sus N argumentos de todas las maneras posibles, son soluciones de la (12.5) correspondiente al mismo autovalor. Tendríamos entonces $N!$ autofunciones degeneradas de \mathcal{H} correspondientes al autovalor \mathcal{E} . Por lo que sabemos *hasta ahora*, cualquier combinación lineal de ellas podría describir un posible estado del sistema. Veremos, sin embargo, que debido a que los electrones no se pueden distinguir el uno del otro, tan sólo *una particular* combinación lineal entre todas es admisible. En el resto de este Capítulo no intentaremos escribir la ψ_N , dado que podemos avanzar sin necesidad de hacerlo, y recién en el Capítulo 13 volveremos sobre este asunto.

El método del campo autoconsistente

Por el momento concentraremos nuestra atención sobre la dependencia de las funciones de onda ψ_k de un electrón en las variables espaciales, que es la que determina la distribución en el espacio de la carga eléctrica del átomo (y por lo tanto la repulsión Coulombiana entre los electrones). Para ver como se puede llevar adelante nuestro programa, consideremos un problema concreto. Imaginemos el estado fundamental de un átomo de helio ionizado, en el cual el único electrón tiene una función de onda $1s$ dada por la ec. (10.138) con $Z = 2$, cuya parte espacial es

$$\psi_{1,0,0} = Ae^{-2r_1/a_0} \quad , \quad A = \text{cte.} \quad (12.12)$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Supongamos ahora que el ion captura otro electrón, en un estado débilmente ligado de momento angular grande, por ejemplo $3d$. Debido a que su momento angular es grande, este electrón tiene una probabilidad despreciable de encontrarse cerca del núcleo, lo cual implica dos cosas:

- puesto que el segundo electrón está casi siempre lejos del núcleo y fuera de la región donde se puede encontrar el primer electrón con una probabilidad apreciablemente diferente de cero, se mueve esencialmente en el campo Coulombiano de *una única carga* (la carga nuclear apantallada por el primer electrón). Por lo tanto, la parte espacial de su función de onda debe ser muy semejante a la correspondiente función hidrogenoide $\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}_2)$ calculada ahora con $Z = 1$;
- puesto que el segundo electrón no se acerca a la región ocupada por el primer electrón, su presencia perturba muy poco la función de onda de este último, la cual entonces difiere muy poco de la (12.12).

Por lo tanto es razonable suponer que con buena aproximación las funciones de onda del primer y segundo electrón sean, respectivamente,

$$\psi'_{1,1s} \approx \psi_{1,0,0} \quad , \quad \psi'_{2,(n,l,m_l)} \approx \psi_{n,l,m_l} \quad (12.13)$$

Para llegar a este resultado, lo que en realidad hicimos fue sustituir la interacción entre los electrones (dada por los términos (12.2)) por el potencial eléctrico debido a la distribución de carga dada por la función de onda del otro electrón. Además, como el segundo electrón está siempre lejos, hemos supuesto que la carga del primer electrón está concentrada en el origen.

Esto sugiere que se puedan obtener soluciones bastante aproximadas de la (12.1) *para cada configuración* de interés sustituyendo los términos de repulsión entre los electrones por una serie de potenciales $V_i(r)$, uno para cada electrón, calculados a partir de la distribución de carga que resulta de las funciones de onda de los demás electrones. Claramente, el método de solución debe ser iterativo. Se comienza con una hipótesis acerca del potencial que siente cada electrón, como hicimos recién en el ejemplo del átomo de helio excitado. A partir de esos potenciales obtenemos las funciones de onda de cada electrón resolviendo las N ecuaciones de Schrödinger independientes del tiempo (12.9). A continuación calculamos un nuevo potencial para cada electrón a partir de la carga nuclear, más la distribución de carga que resulta de las funciones de onda de los demás electrones que se acaban de calcular. Con estos nuevos potenciales calculamos nuevas funciones de onda, y así seguimos realizando sucesivas iteraciones. Siempre y cuando nuestro punto de partida no haya sido muy errado, después de varias iteraciones encontraremos que el proceso converge, y las nuevas funciones de onda reproducen las distribuciones de carga a partir de la cual fueron calculadas. Esta es la esencia del *método del campo autoconsistente*, o *método de Hartree*, que fue introducido por Douglas Hartree en 1928.

En la práctica resulta que el método del campo autoconsistente es una aproximación de gran valor, pues permite atribuir una función de onda a cada electrón y por lo tanto describir un átomo dando los números cuánticos de las funciones de onda de cada uno de sus electrones. Además, estas funciones de onda no difieren mucho de las funciones de onda de átomos hidrogenoides. La parte angular es, naturalmente, la misma, porque no depende de la forma del potencial (siempre que éste sea central). En cuanto a la parte radial, para un dado n (que determina el número de nodos de $\mathcal{R}_{i,nl}(r)$), es cualitativamente parecida a la de un átomo hidrogenoide.

En resumidas cuentas, podemos concluir lo siguiente:

- En un átomo con varios electrones la interacción de un dado electrón con los demás se puede sustituir, con buena aproximación, por el potencial $V_i(r)$ que resulta de la distribución media de carga de los demás electrones.
- Se puede considerar entonces que cada electrón se mueve independientemente en el potencial $V_i(r)$ que resulta de la carga nuclear más la que se debe a los demás electrones, y que se suele llamar *potencial Coulombiano apantallado*.
- Los niveles de energía del átomo se pueden determinar a partir del conjunto de números cuánticos (n, l) de las N funciones de onda individuales de cada electrón. Este conjunto constituye lo que se llama la *configuración* electrónica del átomo.
- Las funciones de onda individuales de cada electrón no son muy diferentes de las funciones de onda hidrogenoides correspondientes a los mismos (n, l) .

Esperamos que el modelo aproximado que hemos esbozado describa razonablemente bien las propiedades de los átomos con varios electrones. Una de las razones para esperar que el modelo

funcione es que la interacción entre los electrones es una función que varía lentamente con la distancia y por lo tanto al sustituir la interacción real por un promedio no se está cometiendo un error demasiado grande. Veremos, sin embargo, que el modelo del átomo, como lo desarrollamos hasta aquí, ni por asomo puede reproducir las características que se observan en la tabla periódica. Para resolver la dificultad es necesario introducir un nuevo postulado en la teoría.

Propiedades de los elementos

La característica más notable del conjunto de los elementos químicos es que se pueden ordenar en la forma de una tabla periódica, lo cual como ya se dijo en el Capítulo 3 fue hecho por primera vez en 1869 por Dmitri Mendeleev. Existen diferentes versiones o maneras de presentar la tabla periódica, una de las cuales se muestra en la Fig. 12.1. Cuando los elementos se ordenan en la tabla de izquierda a derecha y de arriba abajo por orden de número atómico (Z) creciente, se observa que los elementos que pertenecen a la misma columna (o *grupo*) tienen propiedades químicas semejantes, pero hay una rápida variación de propiedades a medida que se recorren las filas (*períodos* y *series*) de la tabla. Así, todos los elementos del Grupo I (primera columna) son monovalentes, los del Grupo II son bivalentes, y los del Grupo 0 (última columna) son gases nobles, químicamente inertes.

Ahora bien, según la teoría que hemos esbozado, el estado fundamental de cada átomo es aquél en que cada electrón está en el estado de menor energía en el campo eléctrico producido por la carga nuclear y la distribución de carga de los demás electrones. Por otra parte, el estado más bajo de cualquier potencial es siempre un estado s , y por consiguiente las funciones de onda de cada electrón serán todas iguales. En efecto, si las funciones de onda de todos los electrones son idénticas, los potenciales en que se mueve cada electrón son idénticos, y por lo tanto dan lugar a funciones de onda idénticas respetando la autoconsistencia. Por lo tanto la configuración del estado fundamental de un átomo con N electrones sería $1s^N$, en la cual todos los electrones tendrían funciones de onda idénticas, iguales a la función del estado s de más baja energía que se puede presentar en el campo producido por el núcleo y por los demás electrones.

De ser cierta la anterior conclusión resulta lógico pensar que, al pasar de un elemento al siguiente, la naturaleza de esa función de onda cambiará muy poco, ya que sigue siendo del mismo tipo, y el agregado de una carga nuclear y un nuevo electrón no implica una variación sustancial del potencial. Por lo tanto, si bien se puede imaginar que haya cierta variación de las propiedades químicas entre los primeros elementos, a medida que Z aumenta los cambios deberían ser cada vez más pequeños.

Por lo tanto salta a la vista de inmediato que el modelo, así como está, no podrá *nunca* reproducir las características regulares y repetitivas de la tabla periódica, como ser la recurrencia de los metales alcalinos y de los gases nobles, y el aumento constante de la valencia al atravesar un período. Por lo tanto *no sirve* para explicar las características más evidentes de la química de los elementos.

Podemos tener indicios sobre la causa de las fallas del modelo si examinamos las primeras *energías de ionización* E_i de los átomos (Fig. 12.2), que dan la diferencia de energía entre el estado fundamental del átomo neutro y el estado fundamental del átomo ionizado una vez (es decir, que ha perdido un electrón).

Grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0	
Período	Serie											
1	1										${}^4_2\text{He}$	
2	2	${}^7_3\text{Li}$	${}^9_4\text{Be}$	${}^{11}_5\text{B}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{19}_9\text{F}$				${}^{20}_{10}\text{Ne}$
3	3	${}^{23}_{11}\text{Na}$	${}^{24}_{12}\text{Mg}$	${}^{27}_{13}\text{Al}$	${}^{28}_{14}\text{Si}$	${}^{31}_{15}\text{P}$	${}^{32}_{16}\text{S}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$				${}^{40}_{18}\text{Ar}$
4	4	${}^{72}_{19}\text{K}$	${}^{72}_{20}\text{Ca}$	${}^{72}_{21}\text{Sc}$	${}^{72}_{22}\text{Ti}$	${}^{72}_{23}\text{V}$	${}^{72}_{24}\text{Cr}$	${}^{72}_{25}\text{Mn}$	${}^{72}_{26}\text{Fe}$	${}^{72}_{27}\text{Co}$	${}^{72}_{28}\text{Ni}$	
	5	${}^{64}_{29}\text{Cu}$	${}^{65}_{30}\text{Zn}$	${}^{70}_{31}\text{Ga}$	${}^{72}_{32}\text{Ge}$	${}^{75}_{33}\text{As}$	${}^{79}_{34}\text{Se}$	${}^{80}_{35}\text{Br}$				${}^{84}_{36}\text{Kr}$
5	6	${}^{85}_{37}\text{Rb}$	${}^{88}_{38}\text{Sr}$	${}^{89}_{39}\text{Y}$	${}^{91}_{40}\text{Zr}$	${}^{93}_{41}\text{Nb}$	${}^{96}_{42}\text{Mo}$	${}^{99}_{43}\text{Tc}$	${}^{101}_{44}\text{Ru}$	${}^{103}_{45}\text{Rh}$	${}^{106}_{46}\text{Pd}$	
	7	${}^{108}_{47}\text{Ag}$	${}^{112}_{48}\text{Cd}$	${}^{115}_{49}\text{In}$	${}^{119}_{50}\text{Sn}$	${}^{122}_{51}\text{Sb}$	${}^{128}_{52}\text{Te}$	${}^{127}_{53}\text{I}$				${}^{131}_{54}\text{Xe}$
6	8	${}^{133}_{55}\text{Cs}$	${}^{137}_{56}\text{Ba}$	${}^{57-71}_*$	${}^{178}_{72}\text{Hf}$	${}^{181}_{73}\text{Ta}$	${}^{184}_{74}\text{W}$	${}^{186}_{75}\text{Re}$	${}^{190}_{76}\text{Os}$	${}^{192}_{77}\text{Ir}$	${}^{195}_{78}\text{Pt}$	
	9	${}^{197}_{79}\text{Au}$	${}^{201}_{80}\text{Hg}$	${}^{204}_{81}\text{Tl}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	${}^{209}_{83}\text{Bi}$	${}^{210}_{84}\text{Po}$	${}^{210}_{85}\text{At}$				${}^{222}_{86}\text{Rn}$
7	10	${}^{223}_{87}\text{Fr}$	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	${}^{89-103}_{**}$	${}^{261}_{104}\text{Rf}$	${}^{262}_{105}\text{Db}$	${}^{266}_{106}\text{Sg}$	${}^{264}_{107}\text{Bh}$	${}^{269}_{108}\text{Hs}$	${}^{268}_{109}\text{Mt}$	${}^{271}_{110}\text{--}$	

* Lantánidos:

${}^{139}_{57}\text{La}$	${}^{140}_{58}\text{Ce}$	${}^{141}_{59}\text{Pr}$	${}^{144}_{60}\text{Nd}$	${}^{145}_{61}\text{Pm}$	${}^{150}_{62}\text{Sm}$	${}^{152}_{63}\text{Eu}$	${}^{157}_{64}\text{Gd}$	${}^{159}_{65}\text{Tb}$	${}^{162}_{66}\text{Dy}$	${}^{165}_{67}\text{Ho}$	${}^{167}_{68}\text{Er}$	${}^{169}_{69}\text{Tm}$	${}^{173}_{70}\text{Yb}$	${}^{175}_{71}\text{Lu}$
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

** Actínidos:

${}^{227}_{89}\text{Ac}$	${}^{232}_{90}\text{Th}$	${}^{231}_{91}\text{Pa}$	${}^{238}_{92}\text{U}$	${}^{237}_{93}\text{Np}$	${}^{244}_{94}\text{Pu}$	${}^{243}_{95}\text{Am}$	${}^{247}_{96}\text{Cm}$	${}^{247}_{97}\text{Bk}$	${}^{251}_{98}\text{Cf}$	${}^{252}_{99}\text{Es}$	${}^{257}_{100}\text{Fm}$	${}^{258}_{101}\text{Md}$	${}^{259}_{102}\text{No}$	${}^{262}_{103}\text{Lr}$
--------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Fig. 12.1. La tabla periódica de los elementos. Los elementos se identifican por su símbolo químico, el número atómico Z (subíndice) y el número de masa A (supraíndice), que es el valor del peso atómico expresado en unidades del peso atómico del hidrógeno, redondeado al entero más próximo cuando el elemento tiene más de un isótopo estable. Los número de masa de los elementos con $Z > 83$ corresponden al isótopo más estable. El elemento 110 todavía no tiene nombre ni símbolo aceptado internacionalmente. Los elementos 111 y 112 han sido descubiertos pero no los hemos incluido en la tabla.

Consideremos el estado de menor energía de un electrón en un átomo con Z electrones. Cuando se encuentra lejos del núcleo, la energía potencial del electrón es esencialmente igual a

$$V_{\infty}(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (12.14)$$

porque la carga positiva Ze del núcleo está apantallada por los $Z - 1$ electrones restantes que lo rodean. Por otra parte, muy cerca del núcleo el apantallamiento debido a los demás electrones es despreciable y la energía potencial de un electrón es

$$V_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad r \rightarrow 0 \quad (12.15)$$

Por lo tanto tendremos que

$$-\frac{Ze^2}{r} < V(r) < -\frac{e^2}{r} \quad (12.16)$$

Claramente, si la energía potencial fuera $V_\infty(r)$ en todas partes, la energía de ionización sería de 13.6 eV como en el átomo de hidrógeno; si en cambio la energía potencial fuese $V_0(r)$ para todo r , tendríamos que $E_i \approx Z \times 13.6$ eV. El hecho que $V_0(r) < V(r) < V_\infty(r)$ implica que

$$13.6 \text{ eV} < E_i < Z \times 13.6 \text{ eV} \quad (12.17)$$

y por lo tanto si las funciones de onda de todos los electrones fuesen la que corresponde a la menor energía, sería razonable pensar que E_i crezca con Z , pero más lentamente que lo que resulta de una relación lineal. Sin embargo mirando la Fig. 12.2 se observa que en lugar de mostrar un constante y paulatino incremento con Z , los valores de E_i tienen el mismo tipo de comportamiento periódico que las propiedades químicas.

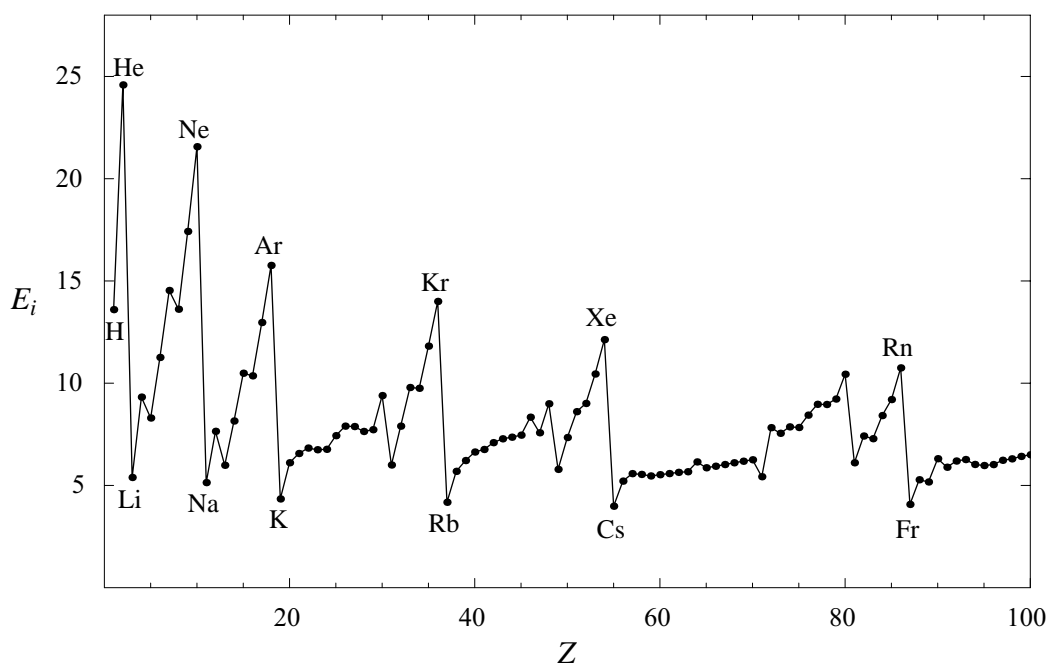


Fig. 12.2. Energías de ionización (en eV) de las diferentes especies atómicas.

Estudiando los valores correspondientes a los primeros elementos se puede entender lo que está ocurriendo. Para el He, $E_i = 24.5$ eV, algo menos del doble que para el hidrógeno. Hasta aquí no hay problemas, pero el elemento siguiente, el litio, tiene $E_i = 4.6$ eV, que es un valor llamativamente pequeño, muy inferior al del hidrógeno, mientras que en base a la (12.17) se esperaría un valor entre 30 y 40 eV. *Es imposible* tener una energía de ionización tan baja si todos los electrones tienen un número cuántico principal $n = 1$. Sin embargo, si uno de los electrones estuviera en un estado con $n = 2$, se entendería mejor el resultado experimental. En efecto, supongamos que el Li tiene dos de sus tres electrones en el estado más bajo ($1s$) y el tercero en el siguiente estado disponible que es el $2s$ (se prefiere este estado y no el $2p$ pues el experimento de Stern-Gerlach con átomos neutros de Li muestra que el estado fundamental es un estado s). La función de onda $2s$ en el campo de una sola carga da una densidad de probabilidad *muy pequeña* para $r < 2a_0$ (Fig. 12.3); por lo tanto el electrón pasa la mayor parte del tiempo a distancias *mayores* que $2a_0$, mientras que los dos electrones $1s$ tienen más del 99% de probabilidad de estar

en $r < 2a_0$. Por consiguiente cabe esperar que el tercer electrón del Li tenga una función de onda muy parecida a la $2s$ del átomo de hidrógeno. Luego su energía de ionización debe ser semejante a la del estado $2s$ del hidrógeno, que es de 3.4 eV, un valor mucho más cercano a los 4.6 eV reales que no los 30-40 eV que estimamos antes. La diferencia entre la nueva estimación y el valor verdadero tiene además el signo correcto, pues el electrón $2s$ del litio tiene una probabilidad pequeña pero *no nula* de estar más cerca del núcleo, lo cual tiende a *aumentar* la energía de ionización por encima de los 3.4 eV. Este modelo del átomo de litio resulta aún más plausible si se considera la *segunda* energía de ionización, esto es, la diferencia de energía entre el ion Li^+ y el ion Li^{++} , que es de 75.3 eV, lo que muestra que los dos electrones del Li^+ están mucho más fuertemente ligados que el tercer electrón del Li neutro, como se debe esperar si están en el estado $1s$.

Veamos ahora el comportamiento de la primera energía de ionización de los ocho átomos siguientes (Be, B, C, N, O, F, Ne y Na). Aunque se observan pequeñas irregularidades, E_i tiende a aumentar con Z , hasta que se llega al Ne. Este comportamiento es el que cabe esperar si los electrones que se van agregando están todos en estados con $n = 2$, puesto que la presencia de los otros electrones con $n = 2$ sólo neutraliza parcialmente el aumento de la carga nuclear. Pero al pasar del Ne al Na, se observa nuevamente una notable reducción de E_i , y con argumentos semejantes a los que usamos para el caso del litio podemos explicar esta disminución suponiendo que el último electrón del Na está en un estado con $n = 3$.

Por consiguiente el comportamiento de las primeras energías de ionización sugiere que en un sistema atómico formado por electrones que se mueven en un campo autoconsistente con funciones de onda caracterizadas por los números cuánticos n, l, m_l, m_s puede haber, cuanto mucho, dos electrones con $n = 1$ y ocho con $n = 2$. ¿De dónde surgen esos números? Es inmediato ver que para $n = 1$ hay 2 estados *diferentes*, los estados $1s$ con $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$. Asimismo, para $n = 2$ hay exactamente 8 estados *diferentes*: los dos estados $2s$ y los 6 estados $2p$ (ya que si $l = 1$, m_l puede tomar los valores $-1, 0, +1$, y para cada uno de ellos m_s puede valer $-1/2$ ó $+1/2$). Todo esto sugiere algo muy simple, pero al mismo tiempo *nuevo e inexplicable* en base a los conocimientos que se tenían allá en 1920: que *en cada estado* (n, l, m_l, m_s) *sólo cabe*, por así decir, *un electrón*.

El Principio de Exclusión

Durante varios años, la interpretación de la estructura de los átomos con más de un electrón fue causa de perplejidad para los físicos. Ya Bohr, en sus trabajos iniciales, había reconocido que la pregunta de porqué los electrones no se encontraban todos ligados en la capa más profunda constituía un problema fundamental, cuya respuesta no se podía encontrar en la Mecánica Clásica. La respuesta a este interrogante la dio Wolfgang Pauli en 1925, con base en un análisis de los datos de los niveles de energía de los átomos, del tipo que hemos comentado. Está contenida en un nuevo postulado, o principio, que en su enunciación primitiva establecía:

Principio de Exclusión:

- En un átomo multielectrónico, nunca puede existir más de un electrón en cada estado cuántico.

Es interesante mencionar que cuando Pauli formuló este principio aún no se conocía el spin del electrón. Si no se cuenta el spin, los estados de un electrón atómico se caracterizan por *tres* números cuánticos: n, l y m_l . Sin embargo Pauli en su artículo asignó *cuatro* números cuánticos al

electrón. Lo hizo de manera puramente formal, sin basarse en un esquema concreto, simplemente porque le hacía falta para obtener el resultado que buscaba. Fue precisamente al leer ese artículo que Uhlenbeck y Goudsmit, ponderando sobre cuál podría ser el significado físico del misterioso cuarto número cuántico, concibieron la idea del spin (Capítulo 11).

También resulta curioso que Bohr, quien en su momento tuvo la audacia de apartarse de la Mecánica y la Electrodinámica Clásicas para establecer sus célebres postulados, no haya dado el paso que dio Pauli, pese a tener plena conciencia de la importancia del problema a resolver.

Veremos en el próximo Capítulo que el Principio de Exclusión se relaciona con la *indistinguibilidad* de las partículas en la Mecánica Cuántica. Asimismo, como lo demostró 15 años después el mismo Pauli, se puede *deducir* a partir de la Teoría Cuántica de Campos. Pero todo eso no se sabía en 1925. Cuando fue formulado, el Principio de Exclusión no era más que un “decreto”, promulgado con el propósito introducir la regla que estaba faltando en la teoría de la estructura atómica y así legitimar el comportamiento que muestra la experiencia. Pero el de Pauli fue un decreto ciertamente muy inspirado, pues no sólo logró su objetivo original, sino que además puso orden en las propiedades de la materia en todas las escalas. En efecto, gracias al Principio de Exclusión hoy podemos entender desde las propiedades de la materia en el interior de las estrellas hasta la estructura de las partículas del núcleo, pasando por la impenetrabilidad de los sólidos, la razón de porqué ciertos medios conducen la electricidad mientras otros son aislantes, etc..

Antes de analizar la indistinguibilidad de las partículas y sus implicancias, vamos a mostrar que gracias al Principio de Exclusión podemos explicar la estructura de los átomos con varios electrones, y entender la lógica que está detrás de la Tabla Periódica de los elementos.

El Principio de Exclusión y la estructura atómica

Debido al Principio de Exclusión, en el estado fundamental de un átomo los electrones no tienen la misma energía y función de onda, sino que sus números cuánticos n, l, m_l, m_s (y las correspondientes funciones de onda) son todos distintos. Los valores de m_l y m_s dependen de la elección arbitraria de la dirección del eje z ; por lo tanto los electrones que tienen iguales n y l , pero diferentes m_l y m_s , tienen la misma energía $E_{n,l}$, que depende tanto de n como de l pues el campo autoconsistente no es Coulombiano.

Ahora bien, los electrones con diferente n tienen funciones de onda con extensiones espaciales distintas, como se ve en la Fig. 12.3 donde se muestra la distribución radial de probabilidad $P(r) = |u(r)|^2$ de los tres primeros estados s del hidrógeno. La diferencia es aún mayor en átomos con muchos electrones, ya que los electrones con n pequeño pasan más tiempo cerca del núcleo, donde la carga nuclear no está apantallada, luego su distribución radial de probabilidad se distorsiona respecto de la del átomo de hidrógeno, desplazándose hacia r menores.

Para los electrones con mayor n , la carga nuclear está fuertemente apantallada por los electrones con n menor, pero la recíproca, por supuesto, no es cierta. Luego los electrones que están en la capa $1s$ tienen una energía potencial que es prácticamente igual a $V_0(r)$, la que produce la carga Ze del núcleo. Por lo tanto se pueden representar bastante bien por medio de la función de onda

$$\psi_{1,0,0} = Ae^{-Zr/a_0} \quad , \quad A = \text{cte.} \quad (12.18)$$

cuya extensión radial es $1/Z$ veces la que corresponde al hidrógeno. En cambio, los electrones exteriores con el mayor n se mueven en un campo que varía entre $V_0(r)$ para r pequeño y $V_\infty(r)$

para r grande. Luego la parte interior de la función de onda (y por ende la distribución radial de probabilidad) se contrae, pero la parte externa queda casi igual a la del átomo de hidrógeno, y se acentúa la diferencia de energía entre electrones con diferente n . El resultado neto es que los electrones externos de todos los átomos tienen casi exactamente la misma extensión (dos o tres veces el radio de Bohr) como lo indica el valor casi constante de los radios atómicos.

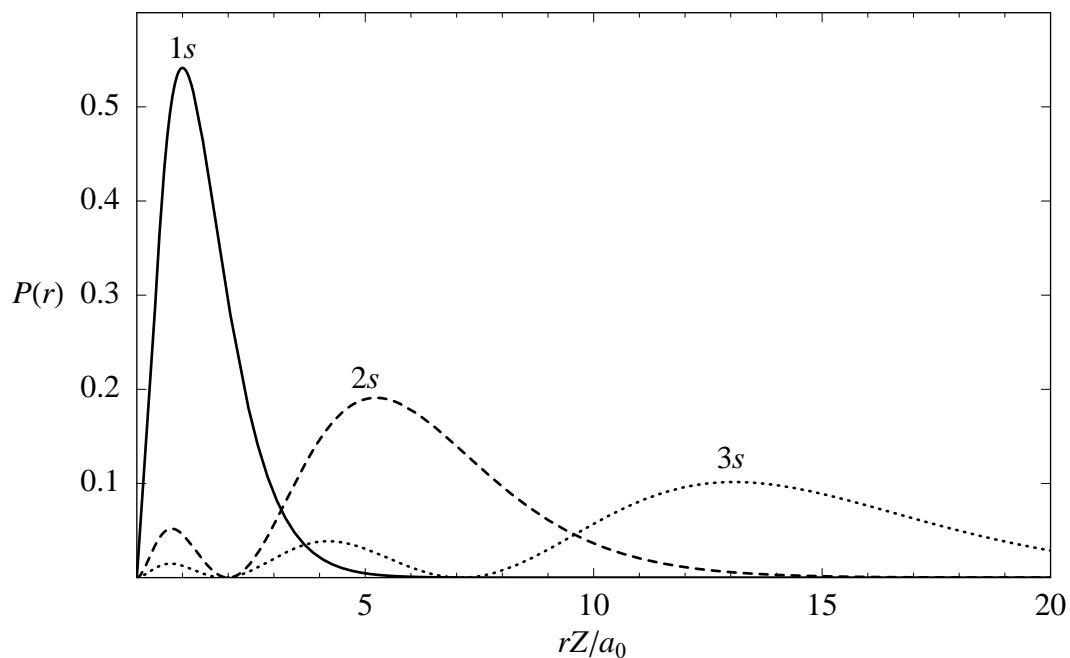


Fig. 12.3. Distribución de probabilidad radial para los tres primeros estados s del hidrógeno.

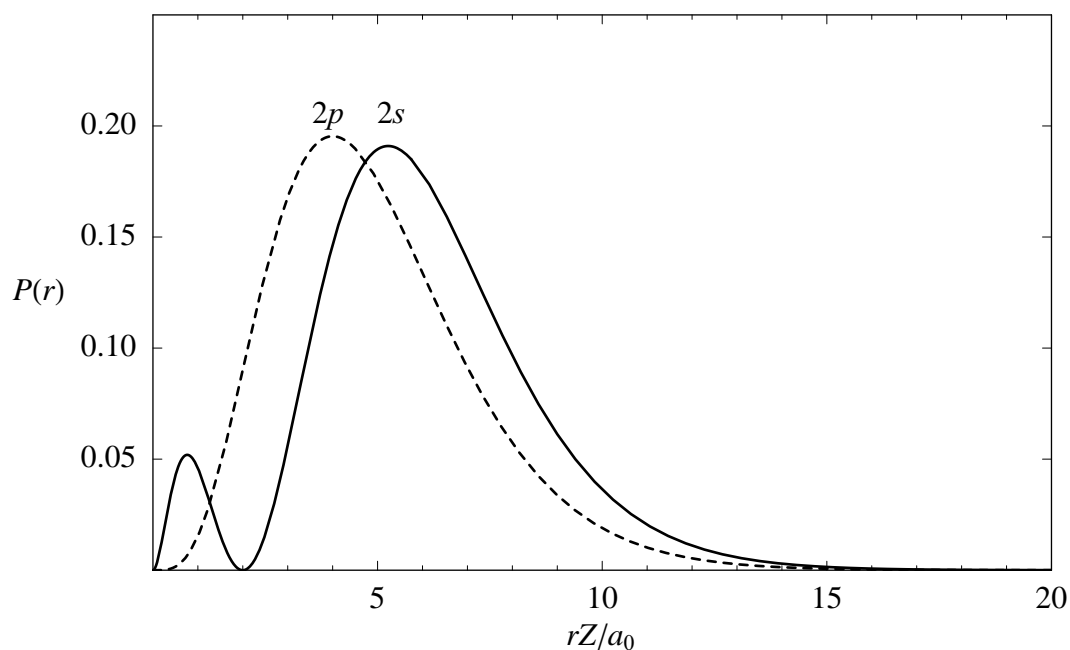


Fig. 12.4. Distribución de probabilidad radial de los estados $2s$ y $2p$ del hidrógeno.

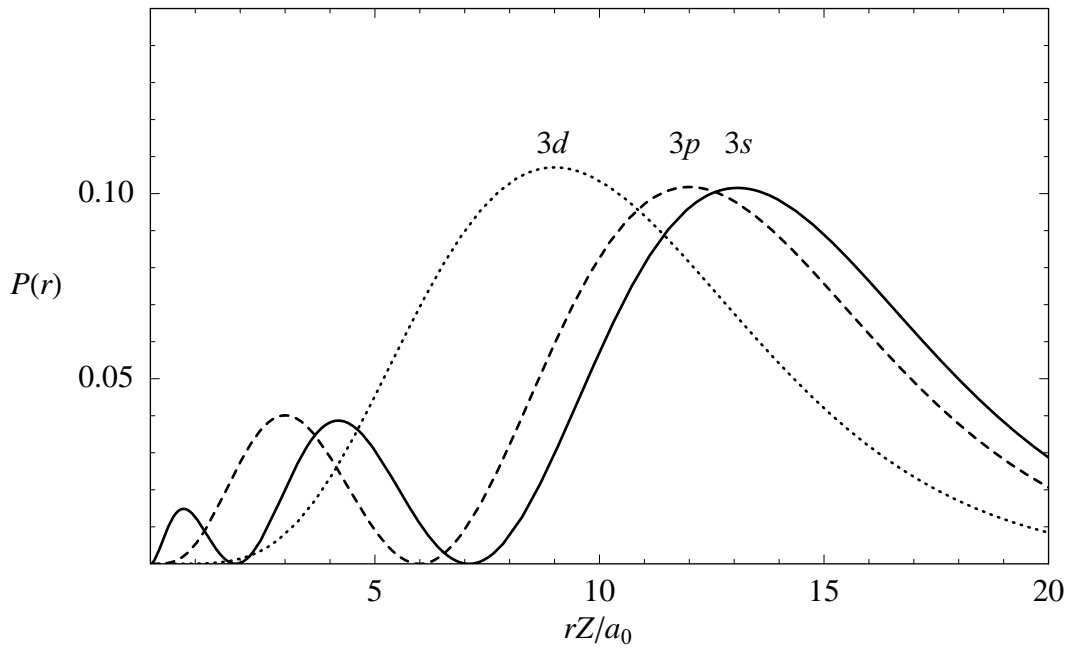


Fig. 12.5. Distribución de probabilidad radial de los estados $3s$, $3p$ y $3d$ del hidrógeno.

Las Figs. 12.4 y 12.5 muestran las distribuciones de probabilidad radial de los estados de diferente l de las capas con $n = 2$ y $n = 3$ del hidrógeno, respectivamente. Es importante observar el comportamiento de $P(r)$ para r pequeño. Se ve que a medida que l aumenta, la barrera centrífuga empuja al electrón cada vez más lejos del núcleo. Recordemos, en efecto, que para $r \rightarrow 0$ se tiene que $u(r) \sim r^{l+1}$ y entonces $P(r) \sim r^{2l+2}$. Esto implica que a igual n , el apantallamiento de la carga nuclear (debido a los electrones que están más cerca del núcleo) es tanto mayor cuanto más grande es l . Este efecto rompe la degeneración de los niveles con igual n y diferente l que existe para el potencial Coulombiano: la energía de los niveles *aumenta* con l , de modo que

$$E_{2s} < E_{2p} \quad , \quad E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \quad , \quad \dots \quad (12.19)$$

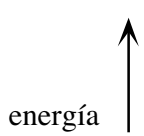
También resulta que

$$E_{4s} < E_{3d} \quad , \quad E_{5s} < E_{4d} \quad , \quad E_{6s} < E_{5d} \quad , \quad \dots \quad (12.20)$$

Esto es, por efecto de la barrera centrífuga los niveles de las capas con diferente n se separan lo suficiente como para intercalarse entre sí.

Los efectos de la extensión espacial de las funciones de onda de diferente n , y de la barrera centrífuga para las funciones de onda del mismo n y diferente l que acabamos de comentar se combinan para producir el ordenamiento de niveles que se indica esquemáticamente en la Fig. 12.6. De acuerdo con el Principio de Exclusión cada *subcapa* n, l puede contener $2(2l + 1)$ electrones. Por lo tanto a medida que se recorre la Tabla Periódica a partir del hidrógeno, las subcapas se van llenando comenzando por la $1s$ y en orden de energía creciente. En la figura se consignan los elementos cuyos electrones de mayor energía se encuentra en cada subcapa.

Número de electrones que caben en cada subcapa				Z
(2)	(6)	(10)	(14)	
$\frac{7s}{\text{Fr, Ra}}$		$\frac{6d}{104 \rightarrow \dots}$	$\frac{5f}{\text{Ac} \rightarrow \text{Lr}}$	
				86
$\frac{6s}{\text{Cs, Ba}}$	$\frac{6p}{\text{Tl} \rightarrow \text{Rn}}$	$\frac{5d}{\text{Hf} \rightarrow \text{Hg}}$	$\frac{4f}{\text{La} \rightarrow \text{Lu}}$	
				54
$\frac{5s}{\text{Rb, Sr}}$	$\frac{5p}{\text{In} \rightarrow \text{Xe}}$	$\frac{4d}{\text{Y} \rightarrow \text{Cd}}$		
				36
$\frac{4s}{\text{K, Ca}}$	$\frac{4p}{\text{Ga} \rightarrow \text{Kr}}$	$\frac{3d}{\text{Sc} \rightarrow \text{Zn}}$		
				18
$\frac{3s}{\text{Na, Mg}}$	$\frac{3p}{\text{Al} \rightarrow \text{Ar}}$			
				10
$\frac{2s}{\text{Li, Be}}$	$\frac{2p}{\text{B} \rightarrow \text{Ne}}$			
				2
$\frac{1s}{\text{H, He}}$				



energía ↑

Fig. 12.6. Orden de las subcapas. Los efectos de la extensión espacial de las funciones de onda de diferente n y de la barrera centrífuga de las funciones de onda del mismo n y diferente l hacen que los niveles se ordenen como se indica en la figura (la energía crece de abajo hacia arriba, la escala no es lineal). Cada nivel con n, l dados se denomina *subcapa*. A medida que se recorre la Tabla Periódica a partir del hidrógeno, las subcapas se van llenando en orden de energía creciente empezando por la $1s$. En la figura se mencionan los elementos para los cuales el electrón de mayor energía se encuentra en la subcapa indicada.

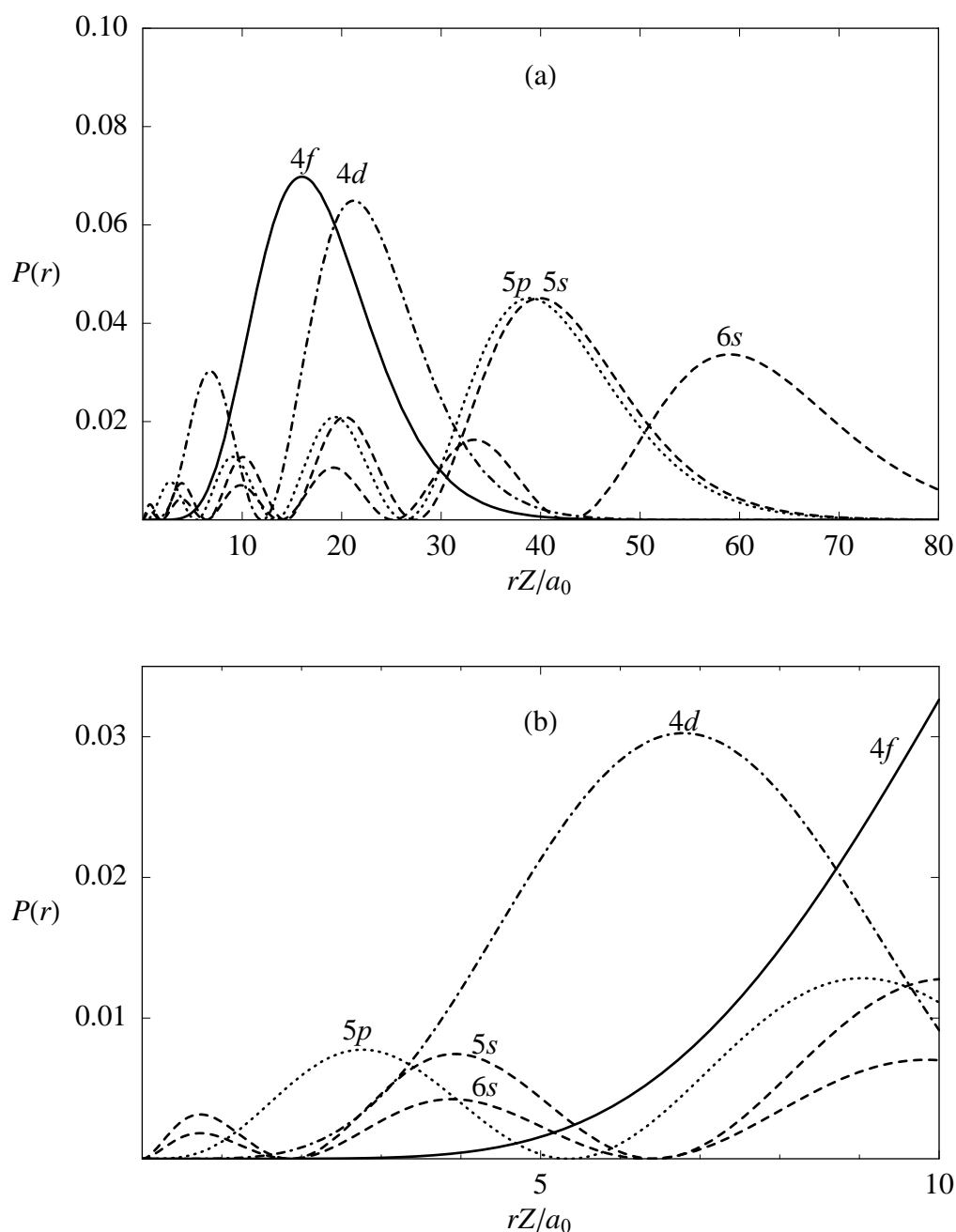


Fig. 12.7. Densidad de probabilidad radial para el nivel $4f$ y para los niveles $5s$, $6s$, $5p$ y $4d$ del átomo de hidrógeno. En (a) se puede apreciar que los electrones $4f$ se mueven en el interior del átomo, pues su extensión es menor que la de los electrones de los demás niveles representados. En (b) se puede apreciar que la barrera centrífuga no permite que los electrones $4f$ se acerquen al núcleo y entonces en los átomos con muchos electrones son fuertemente apantallados por los que ocupan las otras subcapas. Por lo tanto están débilmente ligados y la energía de la subcapa $4f$ es más alta que las de las subcapas $5s$, $6s$, $5p$ y $4d$, como se muestra en la Fig. 12.6. Los lantánidos (el grupo constituido por el La y los siguientes 14 elementos en los cuales se va llenando la subcapa $4f$) tienen propiedades químicas muy semejantes entre sí, porque los electrones $4f$, que se mueven en el interior del átomo, tienen una influencia casi nula sobre ellas.

Por ejemplo, la *configuración* del estado fundamental del K es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Las líneas horizontales de trazos de la Fig. 12.6, entre las subcapas $1s$ y $2s$, $2p$ y $3s$, $3p$ y $4s$, ... etc., indican que la separación en energía entre cada uno de esos pares de subcapas es siempre grande.

Nuestro diagrama es *cualitativo*, pues en realidad si se quieren hacer predicciones cuantitativas exactas es necesario calcular un esquema como el de la Fig. 12.6 *para cada átomo* (con el método de Hartree). Cuando se hace eso, al pasar de un átomo a otro aparecen pequeñas diferencias respecto del orden de algunas de las subcapas, respecto del que se ve en la Fig. 12.6. Por ejemplo, las subcapas $4f$ y $5d$, que están muy próximas en energía, no siempre se encuentran en el orden indicado en la Fig. 12.6. Lo que sí es *siempre* correcto es el orden (por l creciente) de las diferentes subcapas de una dada capa y el orden (por n creciente) de subcapas del mismo l pero distinto n , que se presentan encolumnadas en la Fig. 12.6.

Los elementos cuya subcapa llena de mayor energía es np (como Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) son los *gases nobles*. Puesto que dos de sus electrones exteriores están en la subcapa ns , no proporcionan un apantallamiento eficaz de la carga del núcleo. Por lo tanto los electrones np están ligados muy fuertemente. La energía de ionización es entonces muy alta y esos átomos son químicamente inertes pues no comparten fácilmente sus electrones externos con otros átomos como es necesario para que se formen compuestos. El He también es un gas noble, dado que sus dos electrones $1s$ están muy fuertemente ligados.

Se dice que los gases nobles tienen una configuración de *capas cerradas*, dado que el siguiente electrón se tiene que acomodar en la subcapa cuyo número cuántico principal es $n' = n + 1$, como se advierte observando la Fig. 12.6. Se debe notar, sin embargo, que debido al ordenamiento de energía (12.18), para todo $n > 2$ la capa n se cierra *antes* de que se llenen los niveles con l más alto (es decir, las subcapas nd y nf), como se ve en la Fig. 12.6. Esta circunstancia explica la aparición de los *lantánidos* y los *actínidos*, que son dos grupos de 15 elementos que comienzan, respectivamente, a partir del La y el Ac. En los lantánidos se va llenando la subcapa $4f$, que como se puede apreciar en la Fig. 12.7 se encuentra en el interior del átomo pese a tener más energía que las subcapas *externas* $6s$, $5p$ y $4d$ que están llenas. Por este motivo los elementos del grupo de los lantánidos tienen propiedades químicas casi idénticas, lo cual hace difícil separarlos. El caso de los actínidos es análogo, y en ellos se va llenando la subcapa $5f$, que se encuentra en el interior del átomo igual que la $4f$.

El ordenamiento de niveles de la Fig. 12.6, junto con el Principio de Exclusión, permiten entender las principales características de la Tabla Periódica y las interacciones entre los átomos de diferentes elementos.

La unión química y otras interacciones entre átomos

Las fuerzas interatómicas son sumamente complejas. En estas notas nos limitaremos a una discusión cualitativa pues un tratamiento detallado sería demasiado extenso. La idea básica es que en presencia de otro átomo, debido a las fuerzas electrostáticas y al Principio de Exclusión, las funciones de onda de los electrones de cada átomo se distorsionan, lo cual modifica la energía de los electrones. Si la nueva distribución tiene menor energía, será el estado preferido del sistema y la interacción interatómica será atractiva. Viceversa, si la nueva distribución lleva a un incremento de energía, la fuerza resultante será repulsiva. Los efectos de este mecanismo se manifiestan de diversas maneras en diferentes rangos de distancias, pero a grandes rasgos podemos reconocer tres clases fundamentales de fuerzas interatómicas. Cuando la distancia es muy pequeña todos los átomos se repelen mutuamente. A distancias intermedias prevalecen fuerzas que

dan lugar a enlaces químicos, de resultados de los cuales los átomos se mantienen unidos formando moléculas o estructuras más complejas como cristales. Finalmente, a distancias muy grandes, todos los átomos y moléculas se atraen débilmente. Todas estas interacciones se explican mediante la Mecánica Cuántica de los electrones atómicos. Examinaremos a continuación estas tres clases de interacciones.

La impenetrabilidad de la materia

La repulsión universal que se presenta para distancias muy pequeñas es responsable de que los átomos ocupen un volumen definido, lo que se manifiesta en la escala macroscópica como la *incompresibilidad* de la materia condensada. Esto se debe a que la fuerza repulsiva crece muy rápidamente a medida que disminuye la distancia entre los centros de los átomos, de modo tal que a muchos efectos prácticos los podemos considerar como esferas rígidas con un valor definido del radio. La repulsión a pequeñas distancias tiene dos causas. En primer lugar, cuando dos átomos se procuran interpenetrar, el apantallamiento de las cargas nucleares por parte de los electrones se torna menos efectivo, y la fuerza electrostática entre los núcleos los repele. La segunda causa radica en el Principio de Exclusión. No solamente no está permitido que dos electrones tengan la misma función de onda, sino que también sus funciones de onda deben ser suficientemente diferentes como para construir una función de onda total completamente antisimétrica, como se verá en el Capítulo 13. Cuando dos átomos están tan próximos que sus nubes electrónicas se comienzan a superponer, los electrones de la región de superposición, para satisfacer el Principio de Pauli se ven obligados a pasar parte del tiempo fuera de sus órbitas originales, en orbitales de mayor energía². Esto implica un aumento de la energía del sistema al disminuir la distancia interatómica, que equivale a una fuerza repulsiva.

La unión química

Cuando dos átomos se unen para formar un compuesto químico el rearrreglo afecta algunos de sus electrones externos, y deja al sistema compuesto en un estado cuya energía total es *menor* que la suma de las energías de los estados fundamentales de sus átomos por separado. De resultados de ello el compuesto adquiere una configuración *estable* cuya geometría está bien definida y en la cual los átomos están a distancias *fijas* entre sí. Tal configuración corresponde al estado de mínima energía del sistema, respecto de variaciones de los parámetros que caracterizan la configuración. La energía asociada con los enlaces químicos está típicamente comprendida entre 1 y 10 eV. El rearrreglo de los electrones atómicos puede ocurrir de varias maneras y los enlaces resultantes reciben diferentes denominaciones. El estudio detallado de la unión química es sumamente complejo. Incluso cuando hay un solo electrón en la subcapa más externa, la situación se puede complicar porque a veces los estados de la siguiente subcapa tienen una energía apenas mayor; esto ocurre con las subcapas *4s* y *3d* que están muy próximas en energía, y también con la *5s* y la *4d*, así como con las subcapas *6s*, *4f* y *5d*.

En forma elemental, la *valencia* se define como el número de átomos de hidrógeno que se combinan con (o que son desplazados por) un átomo del elemento que se está considerando. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, cabe esperar que los átomos que tienen un solo electrón fuera de una capa cerrada fuertemente ligada sean *monovalentes*. Así ocurre efectivamente con los

² Esto es, su nueva función de onda es una combinación lineal de la función de onda original y funciones de onda de los estados electrónicos no ocupados, que son de mayor energía.

metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr). Del mismo modo cabe esperar que los átomos que necesitan *un electrón adicional* para cerrar una capa sean monovalentes. Tal es el caso de los *halógenos* (F, Cl, Br, I y At), que preceden a los gases nobles y tienen por lo tanto energías de ionización elevadas; en consecuencia no comparten con facilidad sus electrones con otros átomos, pero pueden *recibir* un electrón adicional (y sólo uno) para cerrar la capa. De manera semejante los átomos con *dos* electrones fuera de una capa cerrada (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) o que necesitan dos electrones más para cerrar una capa (O, S, Se y Te) suelen ser *bivalentes*. Más allá de estos casos sencillos, la variedad de modos en que se pueden ordenar los electrones implica que generalmente puede existir más de una valencia, y que la valencia del elemento que estamos considerando puede depender de la naturaleza de los átomos con los cuales se combina. No obstante, se encuentra que los elementos con el mismo número de electrones externos y con estructura semejante de sus capas internas tienen propiedades químicas parecidas.

Se conocen varias clases de enlaces químicos. Si el rearrreglo produce un desplazamiento neto de parte de la nube electrónica de un átomo a otro, el enlace se denomina *heteropolar*; el caso extremo de una unión de esta clase es el enlace *iónico*, en el cual un electrón de un orbital del primer átomo pasa a ocupar un orbital del segundo átomo. Si no hay transferencia neta de carga de un átomo a otro la unión se denomina *homopolar*, o *covalente*. Discutiremos ahora brevemente los enlaces iónico y covalente.

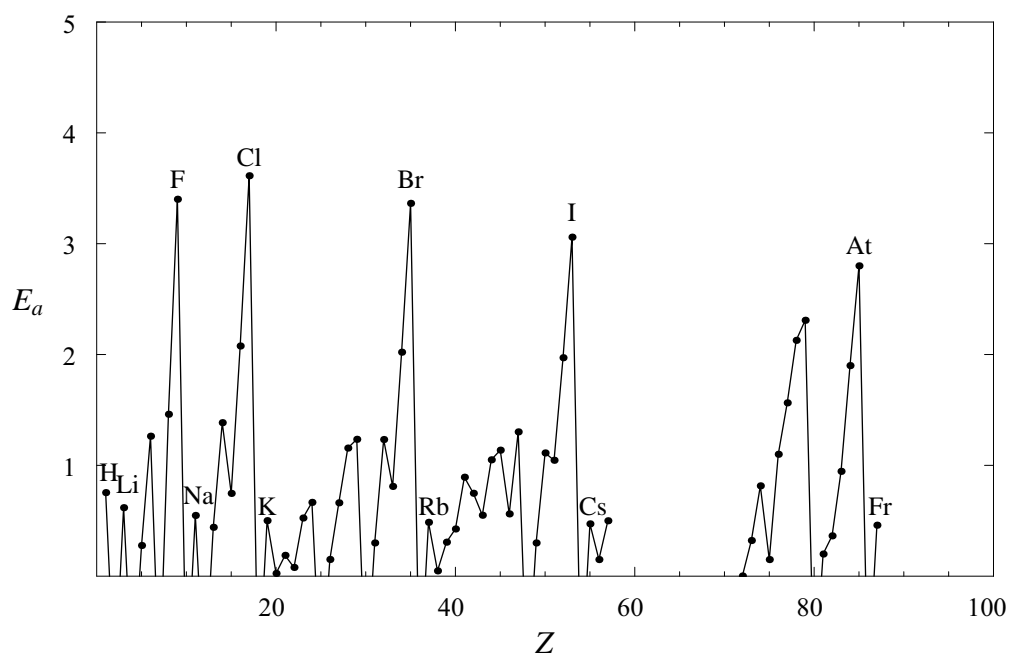


Fig. 12.8. Afinidades electrónicas de los elementos (en eV). La afinidad electrónica se define como la energía E_a liberada cuando el elemento adquiere un electrón adicional para convertirse en un ion negativo. No se dan datos para los lantánidos ($58 \leq Z \leq 71$) ni para los elementos que siguen al Fr ($Z \geq 87$). El Be, N, Mg, Mn, Zn, Cd y Hg y los gases nobles no forman iones negativos (se podría pensar que su afinidad es negativa).

El enlace iónico

La transferencia de un electrón de un átomo a otro deja al primero con una carga neta positiva y al segundo con una carga neta negativa. Los iones así obtenidos se mantienen unidos por la

atracción electrostática entre cargas de signo opuesto. Es interesante recordar que el concepto original de unión química se basó justamente en la atracción entre cargas de signo opuesto.

El enlace iónico se da en los cristales de los haluros alcalinos, por ejemplo en la sal común (NaCl). Los metales alcalinos se ionizan fácilmente, pues su energía de ionización es baja (ver Fig. 12.2). Por otra parte los halógenos tienen una fuerte afinidad para electrones adicionales (ver Fig. 12.8).

Para que una unión iónica en la que el átomo A cede un electrón al átomo B sea energéticamente posible es preciso que la variación ΔE de energía que resulta de ello sea negativa, de modo que

$$\Delta E = E_{i,A} - E_{a,B} + V_{AB} < 0 \quad (12.21)$$

donde V_{AB} es la energía potencial electrostática de la molécula formada por los iones A^+ y B^- .

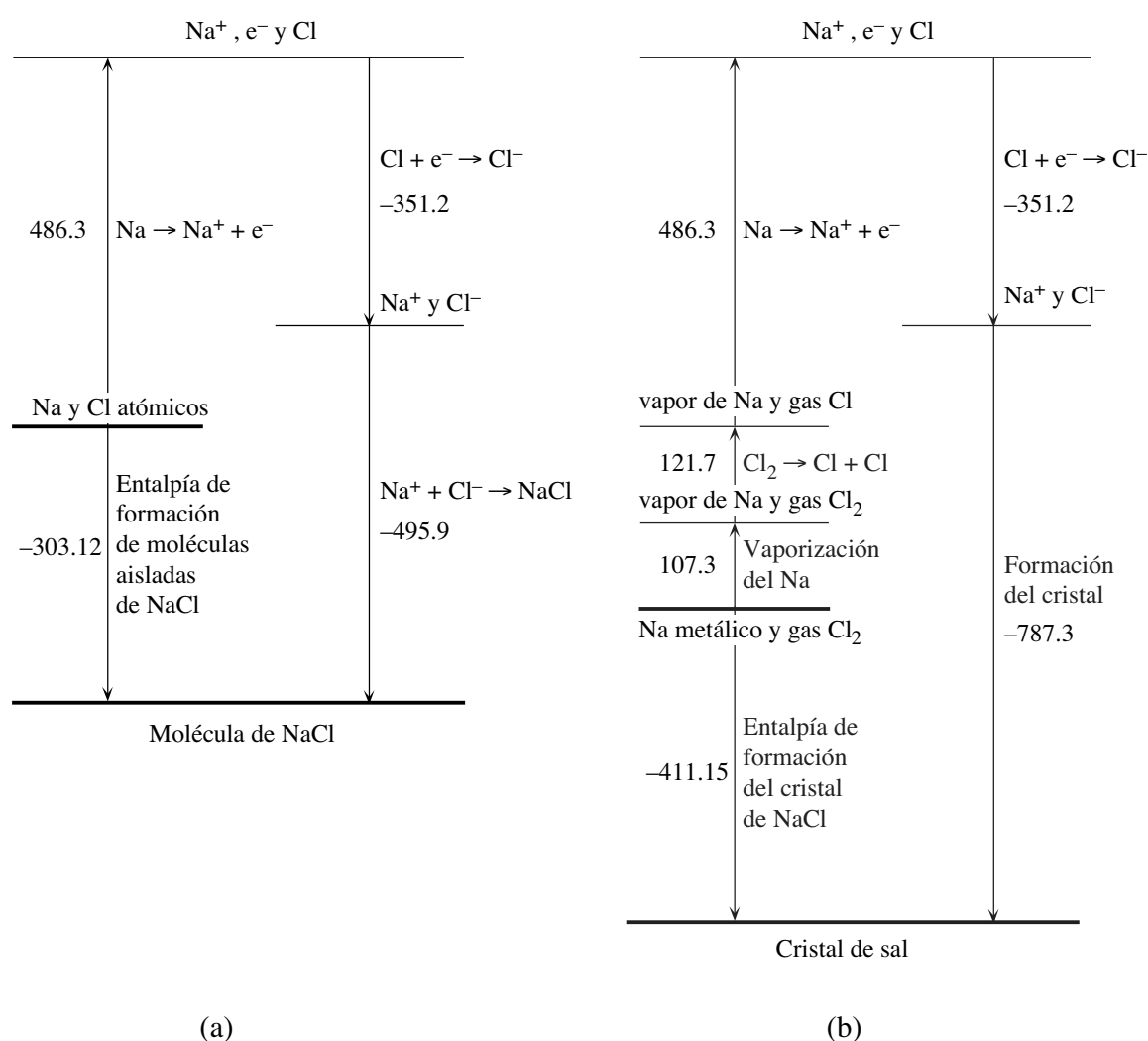


Fig. 12.9. (a) Formación de una molécula aislada de NaCl a partir de átomos aislados de Na y Cl. (b) El ciclo de Born-Fajan-Haber para la formación de un cristal de sal a partir de sodio metálico y gas cloro en condiciones standard. Las entalpías específicas para los diferentes procesos se expresan en KJ/mol.

Consideremos la sal común. Tenemos que $E_{i,\text{Na}} = 5.39$, $E_{a,\text{Cl}} = 3.613$. Para calcular V_{NaCl} necesitamos conocer la distancia d entre los iones, que es igual a la suma de los radios de los iones

Na^+ y Cl^- que valen, respectivamente, 0.99 y 1.81 Å. Luego $d = 2.8$ Å de donde obtenemos $V_{\text{NaCl}} = -5.14$ eV. Resulta entonces $\Delta E = -3.36$ eV, que equivalen³ a -303.12 KJ/mol (Fig. 12.9a). Por otra parte, de acuerdo con las tablas⁴ la entalpía de formación del NaCl es de -411.2 KJ/mol. La diferencia se debe a que se están considerando, en realidad, diferentes procesos. Nuestro cálculo se refiere a la formación de una molécula *aislada* de NaCl a partir de átomos *aislados* de Na y Cl, un proceso de interés puramente teórico dado que no ocurre en la naturaleza ni en el laboratorio. En cambio, la *entalpía de formación* que figura en las tablas se define como el calor absorbido en un proceso real, que a partir del *sodio metálico* y el *cloro gaseoso* en sus estados en las condiciones standard de temperatura y presión, lleva a un cristal de sal en las mismas condiciones de temperatura y presión. En este caso, se puede imaginar una serie de procesos ideales (que representamos en la Fig. 12.9b, donde se consignan las variaciones de entalpía de cada uno de ellos) que permiten calcular la entalpía de formación. Esta serie de procesos (que se denomina ciclo de Born-Fajan-Haber) consiste en: (1) *vaporizar* el sodio metálico, (2) *disociar* las moléculas del gas cloro para tener átomos aislados, (3) *ionizar* el sodio gaseoso para formar los cationes Na^+ y liberar electrones, (4) *combinar* los átomos de cloro con los electrones para formar los aniones Cl^- , y por último (5) *reunir* los cationes Na^+ y los aniones Cl^- para formar el cristal de sal. Al comparar nuestro cálculo anterior con el resultado del ciclo de Born-Fajan-Haber, cabe observar que la liberación de energía en la formación del cristal, *no es igual* al producto de nuestro V_{AB} por el número de pares de cationes y aniones presentes en el cristal. En efecto, en el cristal cada catión (o anión) no interactúa con un único anión (o catión), sino con todos los demás iones del cristal. En tal sentido, se puede pensar que el cristal se comporta como si fuese una única molécula. Los cálculos muestran entonces que la energía potencial electrostática por ion (-4.08 eV) en un cristal de sal es considerablemente mayor que $V_{\text{NaCl}}/2 = -2.57$ eV.

A partir de este ejemplo podemos reconocer dos características básicas del enlace iónico, que lo diferencian del enlace covalente que discutiremos a continuación. En primer lugar, el enlace iónico *no es saturable*, porque la energía de unión por ion varía (en el caso de la sal, entre -2.47 y -4.08 eV) con el número de cationes y aniones que forman el cristal. Esto se debe a que las fuerzas electrostáticas son de largo alcance. En segundo lugar, estas fuerzas son isótropas⁵, pues su intensidad es la misma en todas las direcciones. Por lo tanto la unión iónica *no es direccional*, y en consecuencia no determina la configuración geométrica del cristal. Esta última depende del tamaño de los iones, que a su vez determina de qué forma se deben disponer para minimizar la energía del cristal.

El enlace covalente

En este caso no hay transferencia neta de carga de un átomo a otro, y el rearrreglo de la distribución electrónica responsable del enlace es más sutil. En un enlace covalente participan dos electrones, uno de cada átomo, cuya distribución espacial se desplaza desde la superficie externa de los átomos hacia la región situada entre los centros atómicos. Se podría pensar que esto es con-

³ 1 eV = 96.4853 KJ/mol = 23.0605 kcal/mol.

⁴ Ver por ejemplo Handbook of Physics and Chemistry, Editor en Jefe D. E. Lide (82ª edición 2001-2002, CRC Press).

⁵ En efecto, tanto el catión como el anión son estructuras de capas cerradas y por lo tanto su distribución de carga es esféricamente simétrica.

trario al Principio de Pauli, ya que éste tiende a apartar los electrones el uno del otro. Sin embargo, el Principio de Exclusión se puede satisfacer si los spines de los dos electrones son opuestos, pues en tal caso las partes espaciales de las funciones de onda se combinan de modo que los electrones se acercan.

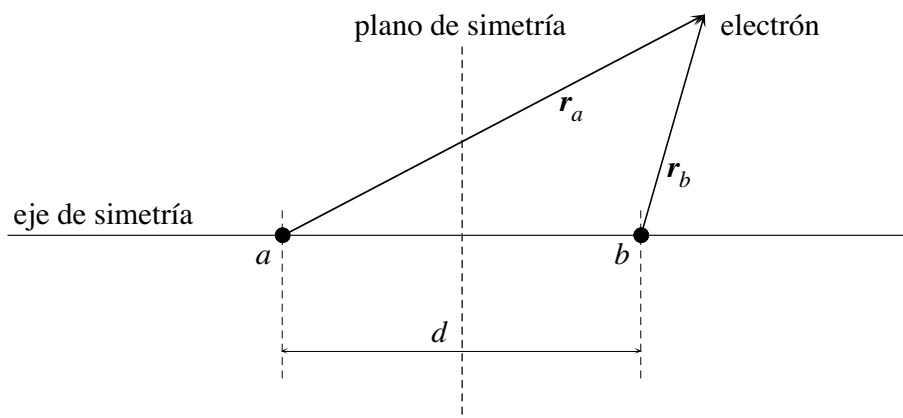


Fig. 12.10. Geometría del problema de la molécula ion hidrógeno H_2^+ .

Para ver los aspectos físicos básicos de la unión covalente, consideremos el caso más simple, la molécula ion hidrógeno H_2^+ . Este sistema consiste de dos protones a y b separados por una distancia d y un único electrón (ver Fig. 12.10). Trataremos a los núcleos como si fueran puntos fijos del espacio, ignorando sus movimientos⁶. El Hamiltoniano del electrón es

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} = H_a - \frac{e^2}{r_b} = H_b - \frac{e^2}{r_a} \quad (12.22)$$

donde r_a y r_b son la distancia entre el electrón y los protones a y b , respectivamente, y

$$H_a = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r_a}, \quad H_b = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r_b} \quad (12.23)$$

son los Hamiltonianos de átomos de hidrógeno ubicados en a y b , respectivamente. Estamos interesados en el estado fundamental del electrón en el campo Coulombiano de ambos protones.

Es evidente que cuando $d \rightarrow \infty$ hay dos estados de mínima energía, equivalentes entre sí, pues el electrón puede estar ligado al protón a o al protón b . Sus funciones de onda normalizadas (ver el Capítulo 10) son, respectivamente

$$\psi_a = \psi_{1,0,0}(r_a, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr_a/a_0}, \quad \psi_b = \psi_{1,0,0}(r_b, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr_b/a_0} \quad (12.24)$$

En ambos casos la energía del sistema está dada por

⁶ Se puede proceder así dado que su masa es enormemente mayor que la de los electrones, y por lo tanto se mueven mucho más lentamente. Por consiguiente no es preciso considerar también el movimiento de los núcleos y se los puede considerar fijos. Esta importante simplificación del problema se denomina *aproximación de Born-Oppenheimer*.

$$E_a = E_b = E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13.6 \text{ eV} \quad (12.25)$$

Supongamos, para fijar ideas, que el electrón está ligado al protón a . Si el protón b se acerca a una distancia finita del protón a , hay una probabilidad no nula que el electrón pase a moverse cerca del protón b , atravesando por efecto túnel la barrera de potencial entre ambos. Por lo tanto su función de onda ya no es ψ_a , sino una superposición de ψ_a y ψ_b . En consecuencia vamos a suponer que cuando d es finito la función de onda del electrón tiene aproximadamente la forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_a(t)\psi_a + c_b(t)\psi_b \quad (12.26)$$

donde c_a y c_b son funciones del tiempo. La (12.26) es solamente una aproximación, pues la descripción exacta del estado del electrón requiere superponer *todas* las autofunciones de H_a y H_b ; sin embargo la inclusión de todos los estados atómicos excitados complica el cálculo sin ayudar para nada a la comprensión física del problema. Nosotros no estamos interesados aquí en obtener un resultado cuantitativo exacto, tan sólo queremos estudiar el problema en forma cualitativa para entender sus aspectos fundamentales.

Sustituyendo la (12.26) en la ecuación de Schrödinger $i\hbar\partial\Psi/\partial t = H\Psi$ resulta

$$i\hbar\dot{c}_a\psi_a + i\hbar\dot{c}_b\psi_b = c_a\left(E_0 - \frac{e^2}{r_b}\right)\psi_a + c_b\left(E_0 - \frac{e^2}{r_a}\right)\psi_b \quad (12.27)$$

Si ahora tomamos el producto escalar⁷ de ψ_a y ψ_b por la (12.27) obtenemos las siguientes ecuaciones diferenciales para los coeficientes c_a y c_b :

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_a + i\hbar\dot{c}_b\delta &= c_a(E_0 - W) + c_b(E_0\delta - X) \\ i\hbar\dot{c}_a\delta + i\hbar\dot{c}_b &= c_a(E_0\delta - X) + c_b(E_0 - W) \end{aligned} \quad (12.28)$$

Aquí

$$\delta = (\psi_a, \psi_b) = (\psi_b, \psi_a) = e^{-D}\left(1 + D + \frac{1}{3}D^2\right) \quad , \quad D = d/a_0 \quad (12.29)$$

es un número real menor que la unidad pues las funciones (12.24) son reales, y

$$\begin{aligned} W &= e^2 \int \frac{\psi_a^2}{r_b} dV = e^2 \int \frac{\psi_b^2}{r_a} dV = E_0 \left[\frac{1}{D} - e^{-2D} \left(1 + \frac{1}{D}\right) \right] \\ X &= e^2 \int \frac{\psi_a\psi_b}{r_b} dV = e^2 \int \frac{\psi_a\psi_b}{r_a} dV = E_0 \left[e^{-D} (1 + D) \right] \end{aligned} \quad (12.30)$$

son funciones de la distancia d entre los protones, siempre positivas y que disminuyen al aumentar d . Las segundas igualdades en las (12.30) se verifican fácilmente recordando que ψ_a y ψ_b tienen paridad definida por reflexiones en planos perpendiculares al eje de simetría y que pasan por a y b (en nuestro caso son funciones pares, pero igual resultado se obtendría si fuesen impares, como puede ocurrir, para estados p). La cantidad $-W(d)$ es el valor medio de la ener-

⁷ Se debe tener presente que ψ_a y ψ_b no son ortogonales.

gía potencial del electrón de un átomo en a debido a la presencia de un ion en b , o viceversa, la energía potencial del electrón de un átomo en b debido a la presencia de un ion en a . La cantidad $-X(d)$ es una suerte de “energía potencial” que depende del solapamiento de las funciones de onda ψ_a y ψ_b , y se suele llamar *integral de resonancia* o de *intercambio*.

Conviene combinar las (11.28) y obtener ecuaciones separadas para \dot{c}_a y \dot{c}_b , para lo cual multiplicamos la segunda por δ y la restamos de la primera, y luego multiplicamos la primera por δ y la restamos de la segunda. Resulta:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_a(1-\delta^2) &= c_a[E_0(1-\delta^2) - W + X\delta] + c_b(-X + W\delta) \\ i\hbar\dot{c}_b(1-\delta^2) &= c_b[E_0(1-\delta^2) - W + X\delta] + c_a(-X + W\delta) \end{aligned} \quad (12.31)$$

Estas ecuaciones muestran que c_a y c_b están acopladas. Podemos obtener dos ecuaciones desacopladas si introducimos las nuevas variables c_+ y c_- definidas por

$$c_+ = c_a + c_b \quad , \quad c_- = c_a - c_b \quad (12.32)$$

En efecto, sumando y restando las (12.30) obtenemos

$$i\hbar\dot{c}_+ = E_+c_+ \quad , \quad i\hbar\dot{c}_- = E_-c_- \quad (12.33)$$

donde

$$E_+(d) = E_0 - \frac{W}{1+\delta} - \frac{X}{1+\delta} \quad , \quad E_-(d) = E_0 - \frac{W}{1-\delta} + \frac{X}{1-\delta} \quad (12.34)$$

Integrando las (12.33) obtenemos

$$c_+ = A_+e^{-i\hbar E_+t} \quad , \quad c_- = A_-e^{-i\hbar E_-t} \quad (12.35)$$

donde A_+ y A_- son constantes de normalización.

Las ecuaciones no acopladas (12.33) nos dicen que c_+ y c_- son las amplitudes de dos *estados estacionarios* ψ_+ y ψ_- del Hamiltoniano H del sistema, correspondientes a los autovalores E_+ y E_- . En efecto, si $\Psi_+(\mathbf{r}, t) = c_+(t)\psi_+(\mathbf{r})$, se tiene que

$$i\hbar\dot{c}_+\psi_+ = i\hbar\frac{\partial\Psi_+}{\partial t} = H\Psi_+ = c_+(t)E_+\psi_+ \quad (12.36)$$

que es la primera de las (12.33), y análogamente si $\Psi_-(\mathbf{r}, t) = c_-(t)\psi_-(\mathbf{r})$ se obtiene la segunda de las (12.33). Para encontrar la función de onda ψ_+ , observemos que si el sistema se encuentra en ese estado, entonces se debe tener $c_- = 0$, o sea $c_b = c_a$. Del mismo modo, si el sistema se encuentra en el estado $\Psi_-(\mathbf{r}, t)$ se debe tener $c_+ = 0$, y entonces $c_b = -c_a$. Por lo tanto, reemplazando en la (12.26) obtenemos, respectivamente:

$$\begin{aligned} \Psi_+(\mathbf{r}, t) &= \psi_+(\mathbf{r})e^{-i\hbar E_+t} \quad , \quad \psi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta)}}(\psi_a + \psi_b) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) &= \psi_-(\mathbf{r})e^{-i\hbar E_-t} \quad , \quad \psi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-\delta)}}(\psi_a - \psi_b) \end{aligned} \quad (12.37)$$

La diferencia de energía entre de los estados estacionarios ψ_+ y ψ_- es

$$\Delta = E_- - E_+ = \frac{2}{1 - \delta^2} (X - \delta W) > 0 \quad (12.38)$$

El estado estacionario *simétrico* ψ_+ tiene *menos* energía que el estado *antisimétrico* ψ_- ya que la energía potencial del electrón en ese estado es menor porque en la región de bajo potencial entre los núcleos $|\psi_+|^2 > |\psi_-|^2$, y su energía cinética es más baja pues en esa misma región $|\nabla\psi_+|^2 < |\nabla\psi_-|^2$, y es casi igual en el resto del espacio, como se puede ver en la Fig. 12.11 en la que mostramos las variaciones espaciales de ψ_+ y ψ_- a lo largo del eje de simetría.

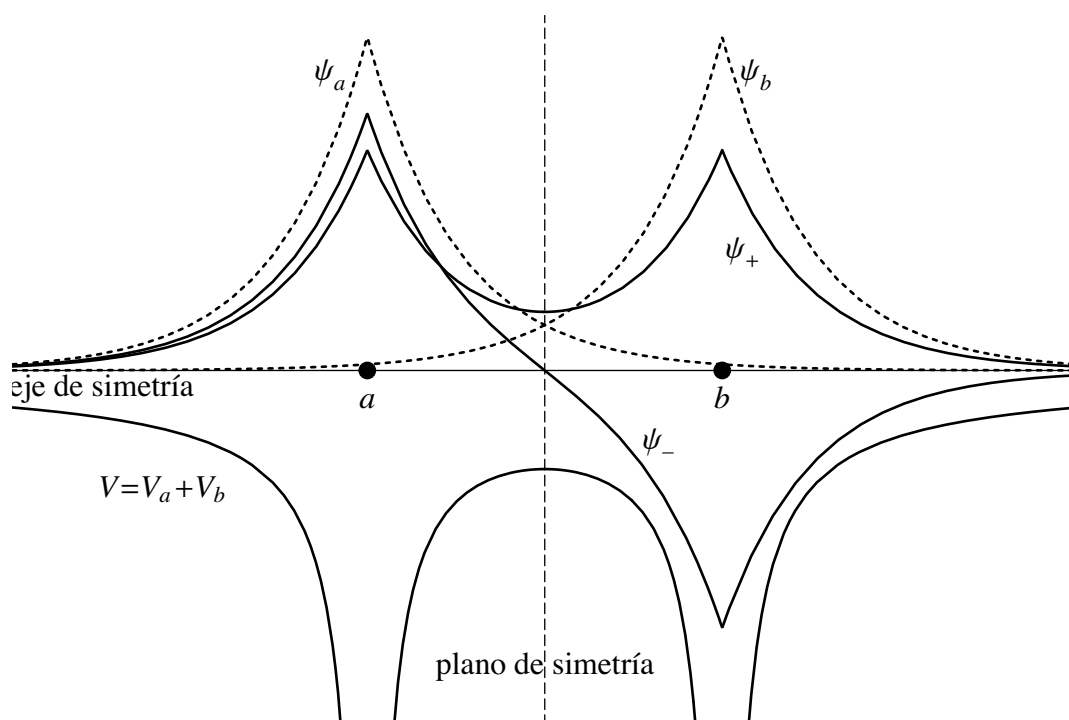


Fig. 12.11. Las funciones de onda ψ_+ y ψ_- de los estados estacionarios del H_2^+ .

Como ya dijimos, nuestro cálculo no es exacto porque en las ecs. (12.31) no consideramos los estados atómicos excitados. Sin embargo los resultados anteriores son una buena aproximación siempre y cuando d no sea muy pequeño. Asimismo, nuestro análisis permite inferir algunos valores límite exactos de la energía, aprovechando las propiedades de simetría de las soluciones (12.36), dado que tales simetrías se deben mantener para todo d . El estado simétrico ψ_+ no tiene nodos, igual que un estado s atómico. Por lo tanto, en el límite $d \rightarrow 0$ cabe esperar que ψ_+ se convierta en el estado $1s$ del ion He^+ ($Z = 2$), cuya energía es $-4E_0 = -54.4$ eV. Por otra parte ψ_- tiene un único plano nodal, que coincide con el plano de simetría del H_2^+ . Esta simetría es la misma que la de un estado atómico $2p$, y por consiguiente cabe esperar que en el límite $d \rightarrow 0$ el estado ψ_- se convierta en el estado $2p$ del ion He^+ , de energía $-E_0 = -13.6$ eV.

En la Fig. 12.12a hemos reproducido el resultado del cálculo exacto⁸ de las energías de los estados simétrico y antisimétrico del H_2^+ , en función de d . Se puede observar que los valores límite que inferimos son correctos.

⁸ El lector interesado puede encontrar una exposición detallada de los refinamientos que permiten realizar un cálculo exacto en el libro *Introduction to Quantum Mechanics* de L. Pauling y E. B. Wilson (Mc Graw-Hill 1935).

Por último, para obtener la energía total del ion, tenemos que sumar a E_+ y E_- la energía potencial debida a la interacción electrostática entre los dos protones⁹, que vale

$$V_{ab} = +\frac{Z^2 e^2}{d} \quad (12.38)$$

Se obtienen así las curvas de la Fig. 12.12.b. Se puede observar que la curva $E_+ + V_{ab}$ muestra un mínimo para $d \approx 2a_0$, que corresponde al estado ligado estable de la molécula H_2^+ . Por este motivo la función de onda simétrica ψ_+ se denomina *orbital ligante*, o *de enlace*. En cambio $E_- + V_{ab}$ no tiene mínimo, y por eso ψ_- se denomina *orbital antiligante*, o *de antienlace*.

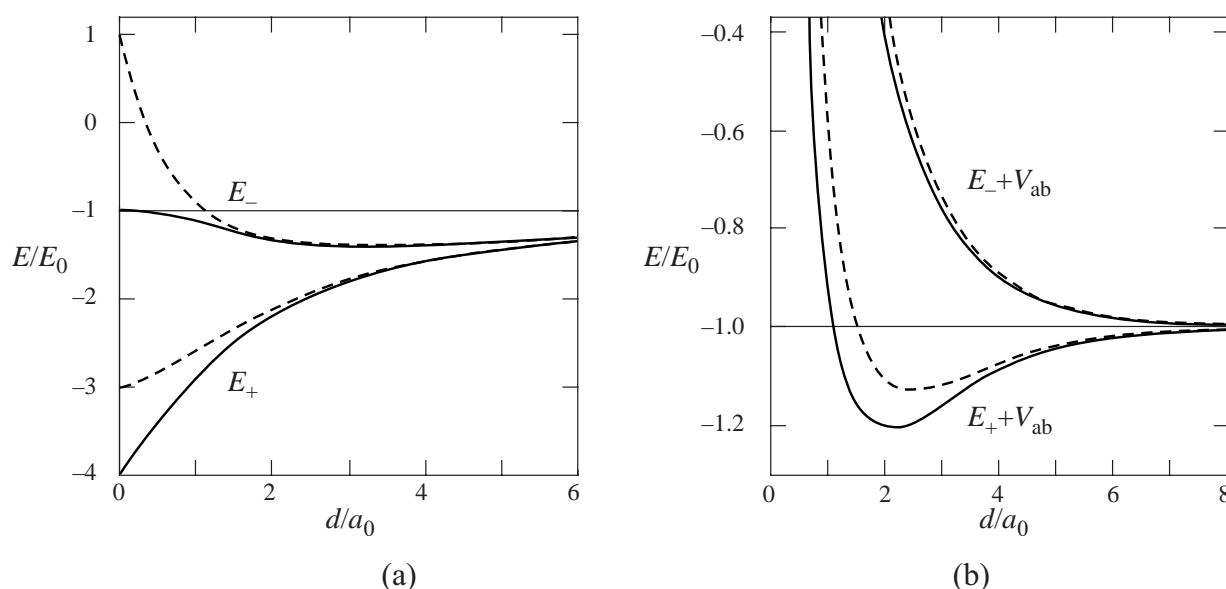


Fig. 12.12. (a) Energías de los estados estacionarios ψ_+ y ψ_- del H_2^+ . (b) Energías de la molécula H_2^+ . Las líneas llenas representan el resultado exacto. Las líneas de puntos muestran el resultado del cálculo aproximado.

El enlace de dos protones por medio de un único electrón que acabamos de estudiar muestra que el origen de la unión covalente es la disminución de la energía debida a la concentración de carga negativa en la región entre los dos núcleos. Sin embargo no es un caso típico, dado que la molécula H_2^+ está cargada. La unión de átomos neutros por medio de electrones compartidos implica que *cada uno de ellos aporta un electrón* para formar el enlace. Consideremos el ejemplo más sencillo, que es la molécula neutra H_2 . Si ignoramos la repulsión Coulombiana entre los electrones, los podemos tratar como independientes¹⁰ y entonces podemos aplicar de inmediato los resultados anteriores para el H_2^+ . El estado de menor energía se obtiene entonces poniendo los dos electrones en el orbital de enlace, lo cual está permitido por el principio de exclusión, siempre y cuando los dos electrones tengan spin opuesto. Si queremos ser precisos, de-

⁹ Esto no se debe hacer cuando $d = 0$, esto es cuando los protones se han unido para formar el núcleo del He^+ .

¹⁰ Esta aproximación de partícula independiente se usa ampliamente en la Física de Sólidos. Es una aproximación bastante razonable, y además es la única tratable en problemas en los que intervienen muchos electrones. Una discusión de la clase de errores a los que da lugar para la molécula de hidrógeno (que permite formarse una idea de cuán confiable es la aproximación) se puede encontrar en R. E. Hall, Física del Estado Sólido (Limusa 1978).

bemos calcular de nuevo la función de onda del orbital de enlace con el método del campo auto-consistente, para así tomar en cuenta la interacción de los electrones.

Por consiguiente, una característica esencial del enlace covalente es que involucra una *pareja* de electrones (uno de cada átomo). Por lo tanto el hidrógeno solo puede formar *un* enlace covalente y, en general, un átomo no puede formar más enlaces covalentes que electrones tiene fuera de capas cerradas. En virtud de esto es que se dice que el enlace covalente es *saturable*.

Un enlace covalente entre dos átomos se puede formar si en cada uno de ellos hay un electrón *no apareado*, lo que a su vez depende de la degeneración de las subcapas externas. Por ejemplo el N tiene 5 electrones externos distribuidos en los 4 orbitales de las subcapas $2s$ y $2p$. Dos de ellos ocupan la subcapa $2s$ formando un par, pero los tres restantes están desapareados en diferentes orbitales $2p$ y por este motivo el N es trivalente.

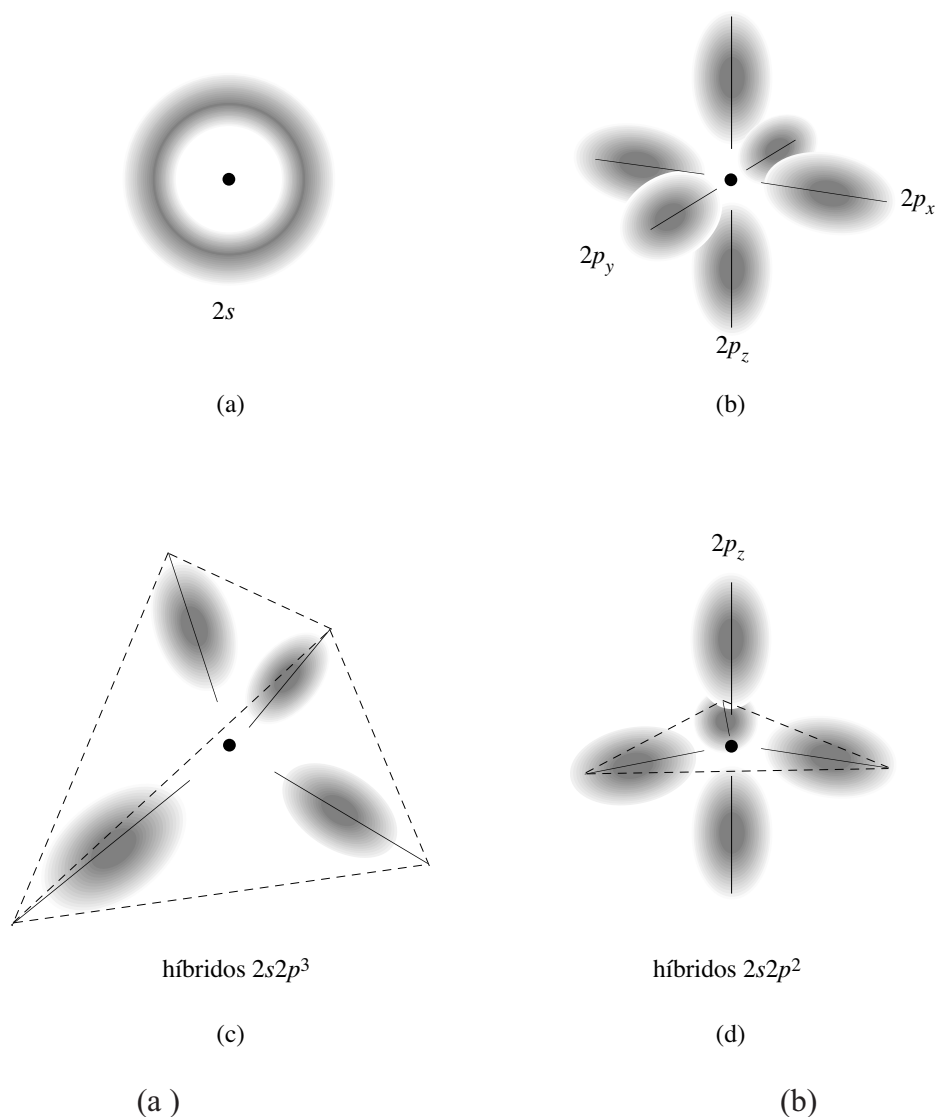


Fig. 12.13. La estructura espacial de las moléculas cuyos átomos están unidos por enlaces covalentes depende de la forma de los orbitales, que tienen lóbulos que apuntan en diferentes direcciones. Aquí hemos representado cualitativamente forma de la distribución espacial de probabilidad para: (a) el orbital $2s$ puro, (b) los tres orbitales $2p$ puros, que son mutuamente ortogonales, (c) los cuatro orbitales híbridos $2s2p^3$, que se disponen en forma de tetraedro, (2) los tres orbitales híbridos $2s2p^2$, que se disponen en el plano (x, y) a 120° entre sí y el restante orbital $2p_z$, que no se modifica.

La geometría de los compuestos químicos, con ángulos definidos entre los enlaces de las moléculas con tres o más átomos, depende de la forma de los orbitales, que tienen lóbulos que apuntan en diferentes direcciones. Si las uniones se forman a partir de orbitales p puros, los enlaces se orientan en direcciones mutuamente ortogonales, como lo hacen las funciones de onda p (Fig. 12.13b).

En realidad, sin embargo, muchos enlaces químicos reales se forman a partir de funciones de onda que son *combinaciones lineales* de orbitales p y s . Este fenómeno se llama *hibridización*, y da lugar a funciones de onda de geometría diferente. Por ejemplo, el carbono, cuyo estado fundamental tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, puede formar hasta *cuatro* enlaces covalentes, pues a partir de la única función de onda $2s$ y las tres funciones $2p_x, 2p_y, 2p_z$ se forman cuatro combinaciones lineales independientes (orbitales híbridos sp^3) cada uno de los cuales está ocupado por uno de los cuatro electrones externos (Fig. 12.13c). En el carbono, esta hibridización da lugar a cuatro enlaces dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. El ángulo entre dos cualesquiera de esos enlaces es de 109.5° . Esta circunstancia es la que da lugar a la estructura cristalina del diamante.

La hibridización sp^3 no es la única posible en el carbono, aunque es la más usual. Por ejemplo, se da también la hibridización sp^2 , en la cual la función de onda $2s$ se combina con dos de las funciones $2p$ para dar *tres* orbitales híbridos equivalentes cuyos lóbulos se disponen en un plano formando entre sí ángulos de 120° (Fig. 12.13d); el restante orbital $2p$ no se modifica y tiene sus lóbulos orientados perpendicularmente a dicho plano. Este tipo de hibridización es responsable de la estructura cristalina del grafito.

De lo dicho se desprende que cuando un átomo forma más de un enlace covalente, estos enlaces forman entre sí ángulos bien definidos. Por lo tanto los enlaces covalentes son *dirigidos*, además de saturables. Estas propiedades son fundamentales porque determinan la geometría de las moléculas y el tipo de estructura cristalina del compuesto.

Los enlaces iónico y covalente son dos casos extremos en lo que hace al comportamiento de los enlaces químicos, y se dan situaciones intermedias. Asimismo, las funciones de onda responsables del enlace no necesariamente están localizadas en el entorno de dos átomos vecinos. Existen *enlaces no localizados*, en los cuales las funciones de onda de los electrones involucrados se extienden sobre varios átomos.

Todas estas propiedades se describen muy bien a partir de la teoría de Hartree. Primero se determinan en forma grosera las posiciones de los centros de los átomos. Después se resuelve la ecuación de Schrödinger para cada electrón, en forma autoconsistente con la densidad de carga debida a los demás electrones. Cuando se han encontrado las funciones de onda de todos los electrones se calcula la energía de la molécula. Luego se repite el mismo procedimiento para otras posiciones de los centros atómicos hasta encontrar la que corresponde al mínimo de la energía de la molécula. La disposición espacial de centros y funciones de onda que se obtiene de este modo es la configuración geométrica de la molécula. Según sea el comportamiento de las funciones de onda de Hartree se pueden encontrar varios tipos de enlace químico. Las predicciones de la geometría de las moléculas y el carácter de los enlaces basadas teoría de Hartree son muy confiables. Sin embargo la teoría no siempre predice con exactitud las energías de unión.

Interacciones atómicas de largo alcance

Cuando los átomos y moléculas han ya establecido entre sí sus posibles uniones químicas, subsisten interacciones más débiles y de largo alcance. Dichas fuerzas tienen dos orígenes.

Cuando una molécula tiene una distribución *heteropolar* de electrones (esto es cuando tiene un momento dipolar eléctrico permanente) existe una fuerza de largo alcance debida a los campos eléctricos asociados con dicha distribución. Un ejemplo es la molécula de agua, en la cual hay una transferencia neta de carga desde los átomos de hidrógeno al oxígeno. El campo eléctrico dipolar que resulta de ello atrae tanto a iones cargados positivamente como negativamente, dependiendo de la orientación de la molécula de agua. Esto explica porqué el agua es tan buen solvente para las moléculas polares y las moléculas con uniones iónicas.

Otra fuerza de largo alcance es la *fuerza de van der Waals*, que es una atracción débil que se ejerce entre toda clase de átomos o moléculas no polares. Esta fuerza es la que da cohesión a los líquidos no polares (como el aire líquido y la nafta). Tales líquidos tienen un punto de ebullición bajo, porque las energías de unión debidas a las fuerzas de van der Waals son muy pequeñas (apenas unas décimas de eV). Las fuerzas de van der Waals provienen de un sutil efecto cuántico: la existencia de campos eléctricos fluctuantes fuera de un átomo, pese a que la nube electrónica rodea al núcleo y neutraliza su carga. Estos campos fluctuantes están asociados con las posibles posiciones de los electrones que se mueven en sus orbitales.

No entraremos aquí en más detalles para no extender en demasía este Capítulo, y remitimos al lector interesado a la abundante literatura que existe sobre estos temas. Pero debe quedar claro que el modelo atómico de capas, junto con el Principio de Exclusión, permiten explicar satisfactoriamente la estructura atómica de los elementos y sus propiedades.