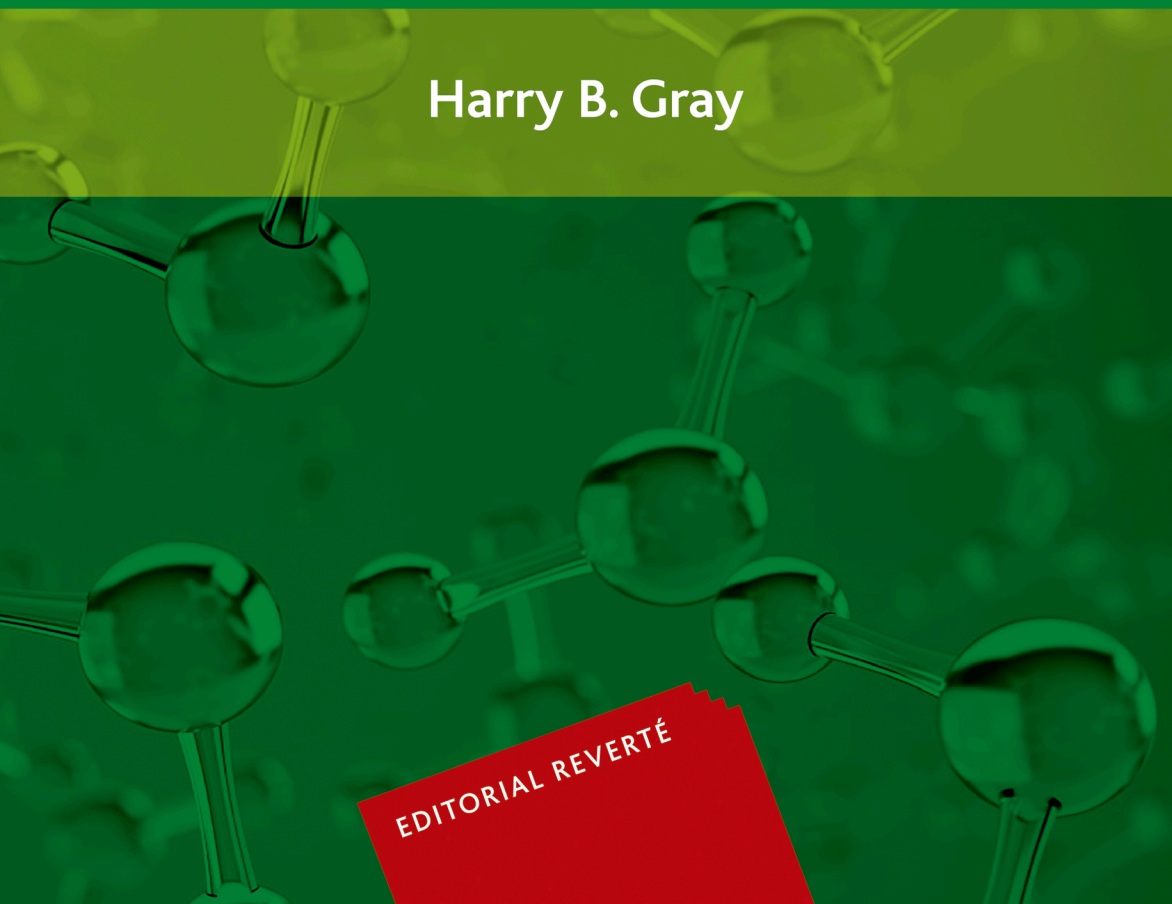
Electrones y enlaces químicos

Harry B. Gray



EDITORIAL REVERTÉ

Electrones
y
enlaces químicos

HARRY B. GRAY
Columbia University

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Barcelona - Bogotá - Buenos Aires - Caracas - México - Rio de Janeiro

Título de la obra original:
Electrons and Chemical Bonding

Edición original en lengua inglesa publicada por:
W. A. Benjamin, Inc., New York, USA

Copyright © W. A. Benjamin, Inc.

Versión española por:
Dr. Pascual Royo Gracia
Profesor Adjunto de Química Inorgánica de la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

Revisada por:
Dr. Rafael Usón
Catedrático de Química Inorgánica de la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
E-mail: reverte@reverte.com
Internet: http://www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Edición en español

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1978

REIMPRESIÓN: Diciembre de 2003

Impreso en España - Printed in Spain

ISBN: 84-291-7190-8

Depósito legal: B-50.259-2003

Impresión: Cargraphics

PROLOGO

Este libro surgió de mis clases teóricas sobre enlace químico en la Universidad de Columbia (Chemistry 10) en la primavera de 1962 y está dirigido principalmente a aquellos estudiantes que desean graduarse en química y necesitan una introducción a las teorías modernas del enlace químico. El contenido ha sido ideado para un curso de enlaces de un semestre de duración, pero puede ser útil como texto suplementario en cualquier curso de química para no graduados.

El libro comienza con una discusión de la estructura atómica y sigue con el objetivo principal que es el enlace químico. El primer Capítulo ha sido necesariamente condensado y se expone a modo de resumen. (Para más detalles, debe consultarse la obra de R. M. Hochstrasser, *Behavior of Electrons in Atoms*, Benjamin, New York, 1964.)

En la discusión de los enlaces, cada Capítulo se dedica a un grupo importante de moléculas. A través de los Capítulos II a VII se estudian por orden las principales estructuras moleculares que se encuentran en la tabla periódica, desde el hidrógeno hasta la segunda línea de elementos. De esta forma, se discuten en esta parte, los enlaces en moléculas diatómicas, triatómicas lineales, planas trigonales, tetraédricas, piramidales trigonales, y triatómicas angulares. Los Capítulos VIII y IX presentan una introducción a las ideas modernas del enlace en moléculas orgánicas y en complejos de los metales de transición. Se han utilizado puntos para representar las superficies límites de los orbitales, con la intención de proporcionar un efecto tridimensional. Dichas representaciones no tratan de indicar nubes de carga. Las representaciones de nubes de carga intentan señalar la densidad de carga electrónica en un orbital, en función de la distancia al núcleo, mediante variación de la « concentración de puntos ». La discusión de la estructura atómica no comienza con la ecuación de Schrödinger sino con la teoría de Bohr. En mi opinión, la mayor parte de los estudiantes aprecian la oportunidad de conocer el desarrollo de la teoría atómica a lo largo de este siglo y son capaces de pasar sin dificultad de órbitas a orbitales. Además, el estudiante tiene ocasión de calcular varias magnitudes físicas importantes mediante la sencilla teoría de Bohr. Al final del primer capítulo, se hace un estudio de los símbolos de términos atómicos, mediante la aproximación de Russell-Saunders, LSM_LM_S.

Para describir los enlaces en las moléculas, se utiliza la teoría del orbital molecular. En los casos en que resulta conveniente, se establecen comparaciones entre los orbitales moleculares y las descripciones del enlace de valencia y del campo cristalino. Este libro ha sido escrito para estudiantes que no tienen un conocimiento previo de la teoría de grupos. Aunque a lo largo del tratamiento del orbital molecular, se utilizan *principios* de simetría, no se emplean los métodos teóricos formales y sólo en el Capítulo IX se utilizan los símbolos de la teoría de grupos. Junto con el profesor Carl Ballhausen hemos publicado un tratado de introducción a la teoría del orbital molecular que se escribió a un nivel algo superior al del presente libro. En dicha publicación se pone de relieve la aplicación de la teoría de grupos a los problemas de estructura electrónica.

A lo largo de este texto se incluyen algunos problemas, la mayor parte de los cuales van acompañados de sus soluciones desarrolladas. Además, se proponen al final de cada capítulo un cierto número de problemas y preguntas.

Es un gran placer reconocer el constante apoyo, aliento y lealtad de los setenta y siete alumnos que asistieron al curso llamado Chemistry 10 de Columbia College, durante la primavera de 1962. No sé si tendré el privilegio de trabajar con un grupo mejor. Las notas de clase tomadas por Stephen Steinig y Robert Price me sirvieron de una ayuda valiosa en la preparación del primer borrador.

Tengo el placer de agradecer a los profesores Ralph G. Pearson, John D. Roberts y Arlen Viste la lectura del manuscrito y el ofrecimiento de muchas sugestiones útiles. En particular, deseo expresar mi agradecimiento a uno de mis estudiantes, James Halper, que leyó críticamente el manuscrito en cada prueba. Finalmente, mi agradecimiento a Diana Celeste por su excepcional ayuda en la preparación del manuscrito final.

HARRY B. GRAY

New York
Marzo 1964

INDICE

Prólogo

I Electrones en los átomos 1

1-1 Introducción 1
1-2 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno (1913) 1
1-3 El espectro del átomo de hidrógeno 4
1-4 La necesidad de modificar la teoría de Bohr 8
1-5 Ondas electrónicas 9
1-6 El principio de indeterminación 11
1-7 La función de onda 11
1-8 La ecuación de onda de Schrödinger 12
1-9 La constante de normalización 12
1-10 La parte radial de la función de onda 13
1-11 La parte angular de la función de onda 13
1-12 Orbitales 13
1-13 Spin del electrón 16
1-14 La teoría de átomos polielectrónicos 19
1-15 Términos Russell-Saunders 19
1-16 Potenciales de ionización 27
1-17 Electroafinidades 27

II Moléculas diatómicas 35

2-1 Enlace covalente 35
2-2 Teoría del orbital molecular 37
2-3 Orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes 38
2-4 Niveles de energía de los orbitales moleculares 40
2-5 La molécula de hidrógeno 44
2-6 Longitudes de enlace en H_2^+ y H_2 45
2-7 Energías de enlace en H_2^+ y H_2 45
2-8 Propiedades de H_2^+ y H_2 en un campo magnético 46
2-9 Moléculas diatómicas homonucleares del segundo período 46

2-10 Otras moléculas A_2 54
2-11 Símbolos de los términos correspondientes a moléculas lineales 56
2-12 Moléculas diatómicas heteronucleares 58
2-13 Esquema de niveles de energía de los orbitales moleculares para LiH 63
2-14 Estado fundamental de LiH 64
2-15 Momentos dipolares 64
2-16 Electronegatividad 66
2-17 Enlace iónico 67
2-18 Modelo iónico simple para los haluros alcalinos 70
2-19 Moléculas AB en general 73

III Moléculas triatómicas lineales 81

3-1 BeH_2 81
3-2 Niveles de energía para BeH_2 83
3-3 Teoría del enlace de valencia para BeH_2 87
3-4 Moléculas triatómicas lineales con enlace π 87
3-5 Propiedades de enlace en CO_2 90
3-6 Moléculas triatómicas iónicas: Los haluros alcalino-térreos 94

IV Moléculas planas trigonales 99

4-1 BF_3 99
4-2 Orbitales moleculares σ 100
4-3 Orbitales moleculares π 103
4-4 Niveles de energía para BF_3 104
4-5 Equivalencia entre los orbitales σ_x y σ_y 105
4-6 Estado fundamental de BF_3 107
4-7 Enlaces de valencia para BF_3 107
4-8 Otras moléculas planas trigonales 109

V Moléculas tetraédricas 113

5-1 CH_4 113
5-2 Estado fundamental de CH_4 115
5-3 El ángulo del tetraedro 116
5-4 Enlaces de valencia para CH_4 116
5-5 Otras moléculas tetraédricas 117

VI Moléculas piramidales trigonales 123

6-1 NH_3 123
6-2 Solapamiento en σ_x, σ_y y σ_z 124
6-3 Las repulsiones interelectrónicas y el ángulo del enlace H—N—H en NH_3 129

6-4 Angulos de enlace en otras moléculas piramidales trigonales 131
6-5 Estado fundamental de NH_3 132

VII Moléculas triatómicas angulares 135

7-1 H_2O 135
7-2 Estado fundamental de H_2O 137
7-3 Moléculas triatómicas angulares con enlace π: NO_2 142
7-4 Orbitales σ 142
7-5 Orbitales π 144
7-6 Estado fundamental de NO_2 145

VIII Enlaces en moléculas orgánicas 149

8-1 Introducción 149
8-2 C_2H_4 150
8-3 Niveles de energía para C_2H_4 152
8-4 Estado fundamental de C_2H_4 152
8-5 Representación de C_2H_4 mediante enlaces angulares 153
8-6 Propiedades de enlace en el grupo C=C 155
8-7 El valor de β_{cc} para C_2H_4 156
8-8 H_2CO 157
8-9 Estado fundamental de H_2CO 158
8-10 Transición $n \rightarrow \pi^*$ exhibida por el grupo carbonilo 159
8-11 C_2H_2 159
8-12 Estado fundamental de C_2H_2 160
8-13 CH_3CN 160
8-14 C_6H_6 162
8-15 Energías de los orbitales moleculares para C_6H_6 163
8-16 Estado fundamental de C_6H_6 165
8-17 Energía de resonancia en C_6H_6 166

IX Enlaces con intervención de orbitales de valencia *d* 169

9-1 Introducción 169
9-2 El complejo octaédrico $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 169
9-3 Niveles de energía para $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 172
9-4 Estado fundamental de $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 175
9-5 El espectro electrónico de $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 175
9-6 Teoría del enlace de valencia para $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 176
9-7 Teoría del campo cristalino para $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 178
9-8 Relaciones entre el tratamiento general del orbital molecular y las teorías del enlace de valencia y del campo cristalino 179
9-9 Tipos de enlaces π en complejos metálicos 179
9-10 Complejos plano-cuadrados 182

9-11 Complejos tetraédricos 185
9-12 El valor de Δ 188
9-13 Las propiedades magnéticas de los complejos: Ligandos de campo débil y fuerte 190
9-14 Espectros electrónicos de los complejos octaédricos 192

Bibliografía recomendada 203
Apéndice: Energías de ionización de los orbitales atómicos 207
Indice 209

CONSTANTES FISICAS[a]

Constante de Planck, h	$= 6{,}6256 \times 10^{-27}$ erg-s
Velocidad de la luz, c	$= 2{,}997925 \times 10^{10}$ cm s^{-1}
Masa en reposo del electrón, m_e	$= 9{,}1091 \times 10^{-28}$ g
Carga electrónica, e	$= 4{,}80298 \times 10^{-10}$ ues ($cm^{3/2}$ s^{-1})
Radio de Bohr, a_0	$= 0{,}529167$ Å
Número de Avogadro, N	$= 6{,}0247 \times 10^{23}$ mol^{-1} (escala física)

Factores de conversión

Energía

1 electrón voltio (eV) $= 8066$ $cm^{-1} = 23{,}069$ kcal mol^{-1}

1 unidad atómica (ua) $= 27{,}21$ eV $= 4{,}3592 \times 10^{-11}$ erg $= 2{,}1947 \times 10^5$ $cm^{-1} = 627{,}71$ kcal mol^{-1}

Longitud

1 Angstrom (Å) $= 10^{-8}$ cm

[a]Valores recomendados por el National Bureau of Standards; ver *J. Chem. Educ.* **40**, 642, (1963)

I

ELECTRONES EN LOS ATOMOS

1 - 1 Introducción

El objeto principal de este libro es discutir varios tipos importantes de moléculas. Antes de empezar esta discusión, repasaremos brevemente algunos aspectos de la estructura atómica. Puesto que, en nuestra opinión, las teorías modernas de la estructura atómica tuvieron su punto de partida en las ideas de Niels Bohr, empezaremos por la teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno.

1 - 2 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno (1913)

Bohr consideraba al electrón en un átomo de hidrógeno moviéndose en una órbita circular alrededor del protón (ver Fig. 1-1). En la Fig. 1-1 se observará que m_e representa la masa del electrón, m_n la masa del núcleo, r el radio de la órbita circular y v la velocidad lineal del electrón.

Para una órbita estable, se debe cumplir la siguiente condición: la fuerza centrífuga ejercida por el electrón en su movimiento, debe ser igual a las fuerzas combinadas de atracción entre el núcleo y el electrón:

$$\text{fuerza centrífuga} = \frac{m_e v^2}{r} \tag{1-1}$$

Existen dos fuerzas atractivas que tienden a mantener al electrón en su órbita: la fuerza eléctrica de atracción entre el protón y el electrón, y la fuerza gravitatoria de atracción. De estas dos, la fuerza eléctrica es con mucho la más importante y podemos despreciar la fuerza gravitatoria:

$$\text{fuerza eléctrica de atracción} = \frac{e^2}{r^2} \tag{1-2}$$

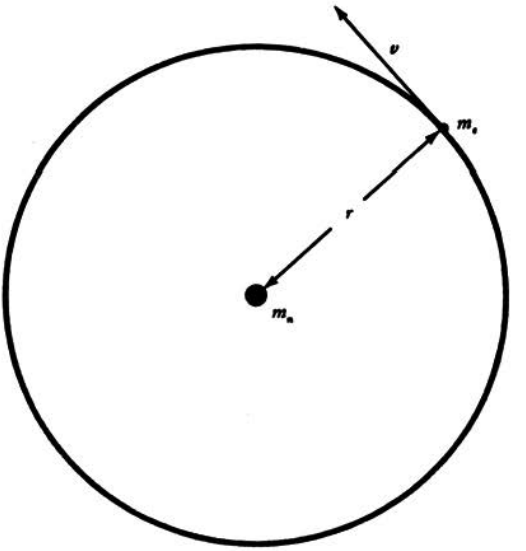


Figura 1-1 El átomo de hidrógeno según la teoría de Bohr

Igualando las Ecs. (1-1) y (1-2), la condición para una órbita estable resulta ser

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \tag{1-3}$$

Ahora podemos calcular la energía de un electrón que se mueve en una de las órbitas de Bohr. La energía total es la suma de la energía cinética T y la energía potencial V; así

$$E = T + V \tag{1-4}$$

en donde T es la energía que resulta del movimiento

$$T = \tfrac{1}{2} m_e v^2 \tag{1-5}$$

y V es la energía que resulta de la atracción eléctrica.

$$V = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{r^2}\, dr = \frac{-e^2}{r} \tag{1-6}$$

Así, la energía total es

$$E = \tfrac{1}{2}m_e v^2 - e^2/r \tag{1-7}$$

Sin embargo, la condición para una órbita estable es

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{o} \quad m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \tag{1-8}$$

Así, sustituyendo para $m_e v^2$ en la Ec. (1-7), se obtiene

$$E = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r} \tag{1-9}$$

De esta forma, basta especificar el radio de la órbita para poder calcular la energía. De acuerdo con la Ec. (1-9), todas las energías son posibles, desde cero ($r = \infty$) a infinito ($r = 0$).

A este respecto, Bohr hizo una nueva suposición: *el momento angular del sistema, igual a* $m_e vr$, *solamente puede tener ciertos valores discretos o cuantos.* Como consecuencia, sólo ciertas órbitas electrónicas son permitidas. De acuerdo con la teoría, la *unidad cuántica* de momento angular es $h/2\pi$ (h es una constante, llamada constante de Planck, que se define en la pág. 5). En términos matemáticos, la *suposición de Bohr* era

$$m_e vr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \tag{1-10}$$

con $n = 1, 2, 3 \ldots$ (todos los números enteros hasta ∞). Despejando v en la Ec. (1-10) se obtiene

$$v = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{1}{m_e r} \tag{1-11}$$

Sustituyendo el valor de v de la Ec. (1-11) en la condición para que una órbita sea estable [Ec. (1-8)], se obtiene

$$\frac{m_e n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{r} \tag{1-12}$$

o

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \tag{1-13}$$

La ecuación (1-13) da el radio de las órbitas electrónicas permitidas para el átomo de hidrógeno en términos del *número cuántico n*. De este modo, se puede ahora calcular la energía asociada con cada órbita permitida, sustituyendo el valor de r de la Ec. (1-13) en la expresión de energía [Ec. (1-9)], resultando

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \tag{1-14}$$

PROBLEMAS

1-1. Calcular el radio de la primera órbita de Bohr.

Solución. El radio de la primera órbita de Bohr se puede obtener directamente de la Ec. (1-13)

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$$

Sustituyendo $n = 1$ y los valores de las constantes se obtiene

$$r = \frac{(1)^2(6{,}6238 \times 10^{-27}\ \text{erg-seg})^2}{4(3{,}1416)^2(9{,}1072 \times 10^{-28}\ \text{g})(4{,}8022 \times 10^{-10}\ \text{ues abs})^2}$$
$$= 0{,}529 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 0{,}529\ \text{Å}$$

El radio de Bohr para $n = 1$ se designa por a_0.

1-2. Calcular la velocidad de un electrón en la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno.

Solución. De la Ec. (1-11),

$$v = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{1}{m_e r}$$

Sustituyendo $n = 1$ y $r = a_0 = 0{,}529 \times 10^{-8}$ cm se obtiene

$$v = (1)\frac{(6{,}6238 \times 10^{-27}\ \text{erg-seg})}{2(3{,}1416)} \times \frac{1}{(9{,}1072 \times 10^{-28}\ \text{g})(0{,}529 \times 10^{-8}\ \text{cm})}$$

$$= 2{,}188 \times 10^{8}\ \text{cm seg}^{-1}$$

1 - 3 El espectro del átomo de hidrógeno

El estado más estable de un átomo tiene la energía más baja y se llama *estado fundamental*. En la Ec. (1-14) se puede ver que el estado electrónico más estable del átomo de hidrógeno, se presenta cuando $n = 1$ Estados que tengan $n > 1$ son menos estables que el estado fundamental y por ello se llaman *estados excitados*. El electrón en el átomo de hidrógeno puede saltar del nivel $n = 1$ a otro nivel n, si se aporta la cantidad de energía necesaria. Si la energía aportada es ener-

gía luminosa, el átomo absorbe luz de la frecuencia exactamente equivalente a la energía requerida para realizar el *salto cuántico*. Por otro lado, si un electrón cae de un nivel más alto al estado fundamental ($n = 1$), se emite luz.

La luz absorbida o emitida a ciertas frecuencias características como resultado de los saltos electrónicos, puede ser recogida en una placa fotográfica como una serie de líneas. Las líneas que resultan de la luz absorbida constituyen un *espectro de absorción* y las líneas que resultan de la emisión constituyen un *espectro de emisión*. La frecuencia ν de la luz absorbida o emitida está relacionada con la energía E mediante la ecuación deducida por Planck y Einstein,

$$E = h\nu \tag{1-15}$$

donde h es la llamada constante de Planck y es igual a $6{,}625 \times 10^{-27}$ erg-seg.

Mucho antes de la teoría de Bohr, se sabía que las posiciones de las líneas de emisión en el espectro del átomo de hidrógeno, podían describirse mediante una ecuación muy simple

$$\nu_H = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{1-16}$$

donde n y m son enteros y R_H es una constante, llamada *constante de Rydberg* en honor del descubridor de dicha ecuación empírica.

Esta ecuación se puede obtener directamente de la teoría de Bohr de la forma siguiente: La energía de transición (E_H) de cualquier salto electrónico en el átomo de hidrógeno es la diferencia de energía entre un estado inicial I y un estado final II. O sea,

$$E_H = E_{II} - E_I \tag{1-17}$$

o de la Ec. (1-14),

$$E_H = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n_{II}^2 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n_I^2 h^2}\right) \tag{1-18}$$

$$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right) \tag{1-19}$$

Sustituyendo E_H por la frecuencia luminosa equivalente de la Ec. (1-15), se obtiene

$$\nu_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right) \tag{1-20}$$

La ecuación (1-20) es equivalente al resultado experimental, Ec. (1-16), con $n_I = n$, $n_{II} = m$ y $R_H = (2\pi^2 m_e e^4)/h^3$. Usando el valor $9{,}1085 \times 10^{-28}$ g para la masa en reposo del electrón, el valor de la constante de Rydberg deducido de la teoría de Bohr es

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} = \frac{2(3{,}1416)^2(9{,}1085 \times 10^{-28})(4{,}8029 \times 10^{-10})^4}{(6{,}6252 \times 10^{-27})^3}$$
$$= 3{,}2898 \times 10^{15} \text{ ciclos/seg} \qquad (1\text{-}21)$$

Se suele expresar R_H en *números de onda* ν en lugar de frecuencia. Los números de onda y la frecuencia están relacionados por la ecuación

$$\nu = c\bar{\nu} \qquad (1\text{-}22)$$

donde c es la velocidad de la luz. Así

$$R_H = \frac{3{,}2898 \times 10^{15} \text{ ciclos/seg}}{2{,}9979 \times 10^{10} \text{ cm/seg}} = 109\,737 \text{ cm}^{-1} \qquad 1\text{-}23)$$

El valor experimental exactamente conocido de R_H es 109 677,581 cm^{-1}. Este notable acuerdo entre el valor experimental y el deducido teóricamente fue un gran triunfo de la teoría de Bohr.

PROBLEMAS

1-3. Calcular el potencial de ionización del átomo de hidrógeno.

Solución. El potencial de ionización (PI) de un átomo o molécula es la energía necesaria para eliminar completamente un electrón del átomo o molécula en su estado fundamental, para obtener un ion positivo. El proceso, para el átomo de hidrógeno, es

$$H \rightarrow H^+ + e \qquad E = PI$$

Podemos empezar tomando la Ec. (1-19),

$$E_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right)$$

Para el estado fundamental, $n_I = 1$; para el estado en que el electrón se haya eliminado completamente del átomo, $n_{II} = \infty$. Así

$$PI = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$$

Recuérdese que

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$$

y por tanto

$$\frac{1}{2a_0} = \frac{2\pi^2 m_e e^2}{h^2}$$

En consecuencia

$$\text{PI} = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{(4{,}8022 \times 10^{-10} \text{ ues abs})^2}{2(0{,}529 \times 10^{-8} \text{ cm})} = 2{,}179 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

Los potenciales de ionización se expresan generalmente en electrón voltios. Puesto que 1 erg = $6{,}2419 \times 10^{11}$ eV, se calcula

$$\text{PI} = 2{,}179 \times 10^{-11} \text{ erg} = 13{,}60 \text{ eV}$$

El valor experimental del PI del átomo de hidrógeno es 13,595 eV.

1-4. Calcular el tercer potencial de ionización del átomo de litio.

Solución. El átomo de litio se compone de un núcleo de carga + 3($Z = 3$) y tres electrones. El primer potencial de ionización de un átomo PI_1 con más de un electrón es la energía necesaria para eliminar un electrón; para el litio,

$$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ \qquad E = \text{PI}_1$$

La energía necesaria para eliminar un electrón del ion monopositivo Li^+, se define como el segundo potencial de ionización del litio, PI_2,

$$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+} \qquad E = \text{PI}_2$$

y el tercer potencial del litio PI_3 es por tanto la energía necesaria para arrancar el último electrón del Li^{+2}.

El problema de un electrón moviéndose alrededor de un núcleo de carga + 3 (o + Z) es semejante al problema del átomo de hidrógeno. Puesto que la fuerza atractiva es Ze^2/r^2, la condición para una órbita estable será

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

Resolviendo esta ecuación como en el caso del átomo de hidrógeno e introduciendo de nuevo la condición cuántica

$$m_e v r = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

se encuentra

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2}$$

y

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

De esta forma, para el caso general de una carga nuclear Z, la Ec. (1-19) da

$$E = \frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right)$$

o simplemente $E = Z^2 E_H$. Para el litio, $Z = 3$ y $PI_3 = (3)^2(2{,}179 \times 10^{-11}$ erg$) = 1{,}961 \times 10^{-10}$ erg $= 122{,}4$ eV.

1-5. Las líneas espectrales de la serie de Lyman proceden de transiciones en las que el electrón excitado cae al nivel $n = 1$. Calcular el número cuántico n para el estado inicial de la línea $\bar{\nu} = 97\,492{,}208$ cm^{-1} de Lyman.
Solución. Tomando la ecuación (1-20)

$$\nu_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right)$$

en donde n_{II} es el número cuántico del estado inicial para una línea de emisión, y $n_I = 1$ para la serie de Lyman. Haciendo uso del valor experimental

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} = 109\ 677,581\ \text{cm}^{-1}$$

se obtiene

$$97\,492{,}208 = 109\,677{,}581\left(1 - \frac{1}{n_{II}^2}\right) \qquad \text{o} \qquad n_{II} = 3$$

1 - 4 La necesidad de modificar la teoría de Bohr

La idea de un electrón con movimiento circular alrededor del núcleo en una órbita perfectamente definida, de la misma forma que la luna gira alrededor de la tierra, era fácil de entender, y la teoría de Bohr consiguió extensa aceptación.

Sin embargo, poco a poco, se ponía de manifiesto que esta teoría no era la respuesta final. Una de las dificultades era el hecho de que un átomo en un campo magnético tiene un espectro de emisión más complicado que el mismo átomo en ausencia del campo magnético. Este fenómeno se conoce con el nombre de *efecto Zeeman* y no se puede explicar haciendo uso de la simple teoría de Bohr. No obstante, el físico alemán Sommerfeld, fue capaz de salvar la validez de la teoría, introduciendo órbitas elípticas para el electrón además de las órbitas circulares. La *teoría de Bohr-Sommerfeld* explicó adecuadamente el efecto Zeeman.

Sin embargo, ni siquiera esta teoría de Bohr-Sommerfeld fue capaz de explicar los detalles espectrales de los átomos que tienen varios electrones. Por esta época (1920) la física teórica atravesaba un período de esplendor y muy pronto las ideas de Broglie, Schrödinger y Heisenberg establecerían una sólida base para la teoría atómica.

1 - 5 Ondas electrónicas

En 1924, el físico francés Luis de Broglie sugirió que los electrones se mueven como ondas semejantes a las ondas luminosas. Las unidades más pequeñas de luz (*cuantos de luz*) se llaman *fotones*. La ecuación de Einstein que establece la relación entre masa y energía, da la masa de un fotón

$$E = mc^2 \tag{1-24}$$

Según la Ec. (1-15) la energía y la frecuencia de la luz se relacionan por la ecuación

$$E = h\nu \tag{1-25}$$

Combinando las Ecuaciones (1-24) y (1-25), se obtiene

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \tag{1-26}$$

El momento p de un fotón es

$$p = m\nu = mc \tag{1-27}$$

Sustituyendo la masa de un fotón según la Ec. (1-26), se obtiene

$$p = \frac{h\nu}{c} \tag{1-28}$$

Puesto que la frecuencia ν, longitud de onda λ, y velocidad v, están relacionadas por la expresión

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \tag{1-29}$$

se deduce

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1-30}$$

La ecuación (1-30) da la longitud de onda de las ondas luminosas o electrónicas. Para un electrón que se mueve en una órbita circular de Bohr, debe haber un número entero de longitudes de onda para que haya una onda estacionaria (ver Fig. 1-2), o sea

$$n\lambda = 2\pi r \tag{1-31}$$

Sustituyendo el valor de λ de la Ec. (1-30), se obtiene

$$n\left(\frac{h}{p}\right) = 2\pi r$$

o

$$n\left(\frac{h}{2\pi}\right) = rp = \text{momento angular} \tag{1-32}$$

De este modo, se pueden utilizar las *ondas de De Broglie* para explicar el primer postulado de Bohr [Ec. (1-10)].

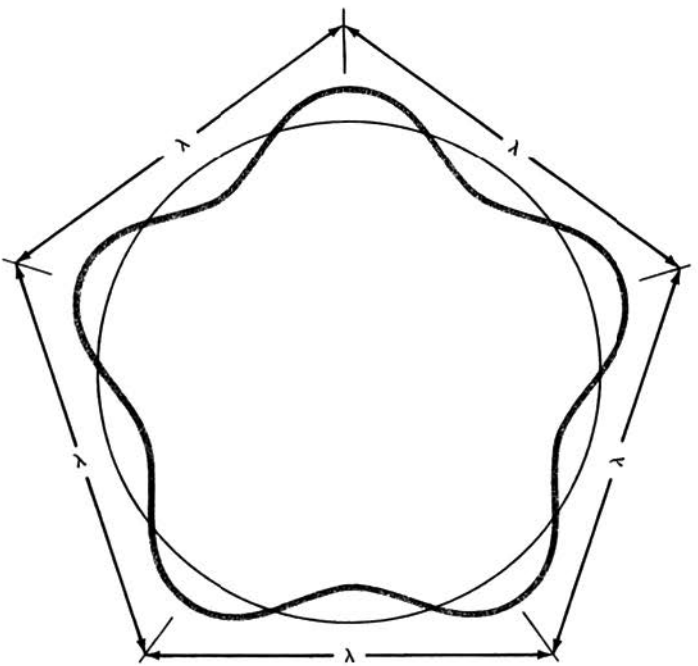


Figura 1-2 Una onda electrónica estacionaria con $n = 5$