

EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI Y SU APLICACION AL SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS

P O R

RAMON DE IZAGUIRRE

CATEDRATICO DE QUIMICA-FISICA DE LA UNIVERSIDAD

El modelo atómico de *Rutherford* y *Bohr* ha sido durante más de treinta años, la base de los estudios acerca de la constitución atómica. Sus éxitos al interpretar fenómenos hasta entonces incomprendidos, elevó la hipótesis a una casi realidad, a pesar de las contradicciones que presentaba no sólo respecto de las ideas de la mecánica y óptica clásicas, sino también frente a los resultados experimentales, ya que mediante éstos, no había manera de fijar la órbita o plano de giro del electrón exterior en el átomo de hidrógeno (el elemento más sencillo). La mecánica ondulatoria de *Schrödinger* no prescindió de este modelo que tan fecundo había resultado, y mediante razonamientos matemáticos, puso de manifiesto que aunque la idea de considerar el átomo como un sistema planetario (con la diferencia de que aquí los «planetas»—los electrones—no se atraen entre sí sino que se repelen) era algo genial, no se podía hablar de órbitas, excentricidades, etc. por ser estas magnitudes imposibles de determinar experimentalmente con exactitud (Principio de indeterminación de *Heisenberg*).

En sustitución de los números cuánticos n y k del átomo de Bohr, modificado por Sommerfeld, nos encontramos en la mecánica ondulatoria con las magnitudes n y l que nos indican la mayor o menor probabilidad energética de que un electrón pueda ocupar una determinada posición, dV . Aunque en los cálculos se prescinde de radios y excentricidades, se sigue llamando a n , número cuántico principal y a l , número cuántico secundario. Los otros números cuánticos no es necesario considerarlos para nuestro objeto, limitado al estudio del sistema periódico de los elementos. El momento de rotación de electrón $s_e \frac{1}{2}$ que combinado con l nos da $j = l + \frac{1}{2}$, y el momento magnético total de átomo proyectado sobre un campo magnético que nos conduce a la posibilidad de la existencia de electrones que respondan a configuraciones entre j y $-j$, no nos dicen nada respecto de la probabilidad energética, propia de las capas en que pueden situarse los diferentes electrones. Esta característica de cada capa, depende de los valores de n y l , y ella nos indica en qué forma deben de ir colocándose los electrones cuando aumenta la carga nuclear Z , o en otras palabras, el número atómico, o lo que es lo mismo, la posición del elemento en el sistema periódico.

La cuestión es en realidad sencilla, por lo que resulta un tanto extraño que en muchos libros, al aplicar el principio de exclusión de PAULI, según el cual no pueden existir en el mismo sistema (átomo) (1) corpúsculos con idénticas características (los mismos números cuánticos n, l, j, m), se olviden de considerar que en cada «capa» atómica, son dos los números que la caracterizan, a saber n y l , y que es la suma de estos $S = n + l$, la que en primera aproxi-

(1) El principio de PAULI referente a los electrones de los diferentes elementos, y que puede considerarse como una condición especial impuesta al edificio atómico, lo eleva la mecánica ondulatoria a principio universal, puesto que sería imposible discernir en los sistemas reales (únicos que pueden comprobarse experimentalmente) la permutación de una partícula por otra idéntica.

mación nos da la energía potencial del sistema y que por lo tanto cuanto menor sea S , mayor será la estabilidad del conjunto.

No tratamos aquí de dar cálculos exactos sino sólo de hacer unas consideraciones con fines didácticos a causa de las deficiencias que se encuentran en libros que sirven de texto o consulta en nuestras Universidades. En el *Eggert* (1) se dice en las pags. 117 y sig. que los elementos 19 (K) y 20 (Ca) se forman a «destiempo» por que las órbitas excéntricas de los nuevos electrones se acercan más al núcleo y son por esto más estables. En los siguientes períodos se hacen tácitamente consideraciones análogas para explicar el sistema de clasificación de los elementos que nos es tan corriente a los químicos.

No es mucho más explícito *A Eucken* (2) que en las pags. 636 y sig. indica, refiriéndose a párrafos anteriores en que se trata de la deformación de las capas electrónicas y del efecto de pantalla que éstas hacen respecto de la carga central, la forma en que se van colocando los electrones a medida que aumenta la carga nuclear, pero no da ninguna regla que permita predecir la configuración que tendrá el siguiente elemento.

Otro tratado de gran difusión entre nuestros estudiantes, por la claridad con que resume y trata las cuestiones fundamentales es la Física teórica de *Palacios* (3) que en las págs. 374 y sig. nos dice que después del Ar ($Z=18$) se presenta una anomalía. Más adelante, nos dice que «anomalías» (el entrecómillado es del autor de este artículo) como ésta, se presentan en diversas ocasiones.

No ganamos mucho en claridad cuando recurrimos a textos más modernos. En la más reciente edición del *Eggert* (4) que tenemos a mano, vemos en las págs. 146 y sig. que después del Ar no

(1) Lehrbuch der physikalischen Chemie, Leipzig, 1931.

(2) Química física-Traducción de *Izagirre* y *Fresno* -Barcelona, 1941.

(3) Física teórica.—B. Cabrera, J. Cabrera, J. Palacios-1.^a parte-Calor y constitución de la materia por J. Palacios, Toledo, 1935.

(4) *Eggert-Castelfranchi*, Milano, 1941.

continúa llenándose la capa M sino que se pasa a la N con el K y el Ca. Una «pausa» más notable (el entrecomillado es ahora del libro) la encuentran en las tierras escasas, que atribuyen a la deformación de las capas electrónicas sin dar ninguna prueba concreta.

Sin pretender entrar en detalles acerca de los niveles energéticos, o mejor dicho de la probabilidad energética que ofrecen las diferentes zonas que pueden ocupar los electrones, considero sumamente sencillo dar una regla práctica (que puede fundarse en razonamientos teóricos) que permite seguir de una manera continua la formación del sistema periódico de los elementos.

Basta para ello considerar que la energía del átomo es tanto menor, esto es, el átomo es más estable, cuanto menor sea el valor cuántico de la capa en que se aloja el electrón, o sea, cuanto menor sea $S=n+l$, en que S es, como vemos, la suma del número cuántico principal n y secundario $l \leq (n-1)$. Como el mismo valor de S se puede conseguir con valores distintos de n y l , la probabilidad de que un electrón se acomode con el mismo valor de S será tanto mayor cuanto menor sea el número cuántico principal n .

Tomando como base de nuestra clasificación el valor de $S=n+l$, el sistema periódico se nos presenta sin «anomalías», originándose los períodos allí donde aparecen electrones en una zona más externa, esto es, donde se presentan electrones con un nuevo valor, superior, de n .

Si con arreglo a estas consideraciones, teniendo siempre en cuenta el principio de exclusión de *Pauli*, procedemos a agrupar los electrones en los átomos a medida que aumenta la carga nuclear, nos encontramos con la siguiente distribución:

Con $S=1$, no podemos tener más que $n=1$, $l=0$, lo que corresponde a dos elementos (H y He) ambos con términos espectrales s .

Con $S=2$, no podemos tener más que $n=2$, $l=0$, lo que corresponde a otros dos elementos (Li, Be) también con términos espectrales s .

Para $S=3$ tendremos las posibilidades:

$$n=2, \quad l=1$$

$$n=3, \quad l=0$$

de las cuales la primera es la más favorable, o sea que se cubrirán primero las seis posiciones (2, 1) que corresponden al segundo período (B, C, N, O, F, Ne). A continuación de éstos vendrán los términos (3, 0), pero estos dos elementos (Na, Mg) por tener ya $n=3$ formarán parte del tercer período, y tendrán también términos espectrales s .

Con $S=4$ podemos tener las combinaciones:

$$n=3, \quad l=1$$

$$n=4, \quad l=0$$

la primera, con menor n , será la más favorable y se nos podrán formar otros seis elementos (Al, Si, P, S, Cl, Ar) pertenecientes al tercer período. A continuación se ocuparán los lugares (4, 0) pero habremos entrado en el cuarto período ($n=4$) con dos elementos (K, Ca) también con términos s .

Para $S=5$ son posibles las combinaciones:

$$n=3, \quad l=2$$

$$n=4, \quad l=1$$

$$n=5, \quad l=0$$

La primera será la más favorable y a ella corresponden diez elementos, (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) con términos espectrales d . A continuación se ocuparán las plazas (4, 1) con seis elementos (Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) que tendrán términos espectrales p . Con estos se cerrará el período, pues los siguientes elementos con $S=5$ serán los (5,0) que pertenecerán al quinto período. Serán también dos elementos (Rb, Sr) otra vez con términos espectrales s .

Agotadas las posibilidades con $S=5$ vendrá después la ocupación de los puestos con $S=6$. Para este valor tenemos también tres posibilidades:

$$n=4, \quad l=2$$

$$n=5, \quad l=1$$

$$n=6, \quad l=0,$$

de las que por ser más favorable la primera, será la que primero se llene, en los siguientes diez elementos (Y, Zr, Nb, Mo, Ma, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd). Luego se ocuparán los puestos (5, 1) con los seis elementos (In, Sn, Sb, Te, I, X), que cerrarán el período, pues la combinación (6, 0), da comienzo al sexto período con dos elementos (Cs, Ba) nuevamente con términos espectrales en s .

Para el valor $S=7$ tenemos cuatro posibilidades:

$$n=4, \quad l=3$$

$$n=5, \quad l=2$$

$$n=6, \quad l=1$$

$$n=7, \quad l=0$$

de las que la primera debiera ser la más favorable energéticamente, pero aquí se produce una pequeñísima «pausa», puesto que primero se forma el La, con un electrón (5, 2), y términos espectrales $d \ 3/2, 5/2$ lo que no deja lugar a dudas sobre la posición del nuevo electrón. No entran sin embargo, a continuación nuevos electrones en la posición (5, 2), sino que se cubren los catorce puestos que corresponden a (4, 3), que en lugar de ocupar los puestos 57-70 del sistema periódico, se presentan en los lugares 58-71 ambos inclusive (Ce, Pr, Nd, Il, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Ib, Cp o Lu). Después de estos, se ocupan los nueve puestos que corresponden a (5, 2) y que quedaban vacantes, ya que únicamente el La se había situado a «destiempo». Corresponden éstos a los elementos Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg y después de estos empiezan a cubrirse los términos (6, 1) con otros seis elementos (Tl, Pb, Bi, Po, 85, Em). Todavía para $S=7$ nos queda la combinación (7, 0) en la que son posibles dos elementos (87, Ra) pero estos pertenecen ya al séptimo período.

Con el valor $S=8$ serían posibles las combinaciones (5, 3),

(6, 2), (7, 1) y (8, 0), pero en el séptimo período, a parte de los dos elementos indicados antes, solo conocemos con exactitud otros cuatro tipos de átomos (Ac, Th, Pa, U) que corresponden como era de esperar a la condición (5, 3) que hemos considerado como más estable.

El siguiente cuadro resume las consideraciones anteriores y permite darse cuenta rápidamente de la distribución electrónica en los diversos átomos.

S	NUMEROS CUANTICOS		NUMERO DE ELEMENTOS EN EL			Período
	n	l	grupo	período	total	
1	1	0	2	2	2	primero
2	2	0	2			segundo
3	2	1	6	8	10	
3	3	0	2			tercero
4	3	1	6	8	18	
4	4	0	2			cuarto
5	3	2	10			
5	4	1	6	18	36	
5	5	0	2			quinto
6	4	2	10			
6	5	1	6	18	54	
6	6	0	2			sexto
7*	5	2	1*			
7	4	3	14			
7	5	2	9			
7	6	1	6	32	86	
7	7	0	2			séptimo
8	5	3 (daría 14)	4	6	92	

Entre los 92 elementos conocidos, únicamente se presenta un caso excepcional con el lantano, (no con los elementos de las tierras escasas), pues por lo demás el relleno de las diversas capas electrónicas se hace siguiendo los menores valores de S y dentro de estos los de menor n .

No debemos ocultar, sin embargo, que la aplicación estricta de este criterio a base del valor de S ofrece alguna dificultad,

aunque como vemos se cumple con exactitud completa cuando se presenta el caso de iniciar la ocupación de una capa determinada. Al finalizar la acomodación de electrones en una zona interior (menor valor de n puede ocurrir que la estabilidad de los electrones ya colocados en la capa interna requiera por razones energéticas, en este caso basadas en la simetría del conjunto, la conveniencia de un nuevo electrón que puede tomarse de la capa más exterior, que en condiciones normales resulta más estable. Este caso se nos presenta en el Ca , que debiera tener nueve electrones (3, 2) y dos electrones (4, 0), pero que en su estado fundamental se nos presenta con diez electrones (3, 2) y un sólo electrón (4, 0). El mismo caso se nos presenta en la plata (Ag) y en el oro (Au) y ello nos recuerda la afinidad electrónica, la apetencia de electrones, que presentan los elementos a los que en su zona exterior les falta un electrón para completarla, como ocurre con los halógenos. En estos, la admisión de un electrón en el edificio atómico resulta un proceso exoenergético y captan el electrón necesario tan pronto como lo encuentran en el exterior al alcance de su esfera de acción. En los metales que acabamos de citar (Cu, Ag, Au) la capa interna con nueve electrones no necesita para completarse acudir a electrones extraños al átomo, pues con que pase a su «piso» uno de los dos que hay más exteriores se mejora la simetría del conjunto. Respecto del paladio (Pd) al que muchos autores le asignan diez electrones (4, 2) y ninguno (5, 0) creemos debe existir algún error de interpretación, pues si no tiene ningún electrón con el valor $n=5$, debía pertenecer al cuarto período, lo cual es inadmisibles para los químicos. Las propiedades del Pd, especialmente su volumen atómico, indican la existencia de electrones en la capa $n=5$, pero además su término espectral en el estado fundamental es S_0 , lo que parece indicar la existencia de dos electrones en la posición $l=0$ en la capa más exterior de su edificio atómico.

OVIEDO, abril de 1943.