

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO - QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.ª

TOMO XIV

FASCICULO 1.º



1959

INDICE

Propiedades angulares de los sistemas heterogonales, por Antonio Plans	5
Series asintóticas débiles, por Diego Ramírez Duró	19
Estudio en los coloides de oro de la relación entre la actividad browniana y la histéresis de las fluctuaciones temporales de concentración micelar, por José Serrallonga	63
Contribución al cálculo de las combinaciones ópticas, por J. Casas, J. Lacasta y J. de F. Moneo	179

SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA ECUACION FUNCIONAL

$$f(x + y) = f(x) + f(y)$$

por BALTASAR R. SALINAS

Si f es una función real medible sobre la recta real \mathbf{R} que satisface

$$|f(x + y) - (f(x) + f(y))| < \varepsilon$$

para todo par de puntos x, y de \mathbf{R} , HYERS ⁽¹⁾ ha demostrado que existe un número real α tal que

$$|f(x) - \alpha x| \leq \varepsilon$$

para todo $x \in \mathbf{R}$. Esta cuestión había sido planteada anteriormente por ULAM ⁽²⁾.

En este trabajo vamos a generalizar este resultado demostrando:

TEOREMA. — Dadas las funciones reales $\varepsilon_1 \geq 0$ y $\varepsilon_2 \geq 0$, sumables sobre cada intervalo finito de \mathbf{R} y tales que:

1. $\varepsilon_1(x) = o(x)$ para $x \rightarrow \infty$
2. $\varepsilon_1^* = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x \varepsilon_1(t) dt < +\infty$.
3. $\varepsilon_2^* = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x \varepsilon_2(t) dt < +\infty$.

Si f es una función real, medible sobre \mathbf{R} , que satisface

$$(1) \quad |f(x + y) - (f(x) + f(y))| \leq \varepsilon_1(x) + \varepsilon_1(y) + \varepsilon_2(x + y)$$

para todo par de puntos x, y de \mathbf{R} , existe un número real α tal que

$$(2) \quad |f(x) - \alpha x| \leq \varepsilon_1(x) + \varepsilon_1^* + \varepsilon_2^*$$

⁽¹⁾ HYERS, D. H.: *On the Stability of the Linear Functional Equation*. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 27 (1941), pp. 222-224.

⁽²⁾ ULAM, S. M.: *A Collection of Mathematical Problems*. New York, Interscience Publishers, Inc., 1960, pp. 63-65.

para todo $x \in \mathbf{R}$ y, por consiguiente,

$$(3) \quad \lim_{x \rightarrow \alpha} \frac{f(x)}{x} = \alpha.$$

Para demostrar este teorema vamos a probar antes el siguiente:

LEMA. — Si f es una función real, medible sobre \mathbf{R} tal que

$$f_a : f_a(x) = f(a+x) - f(x) \quad (x \in \mathbf{R})$$

es sumable sobre cada intervalo finito de \mathbf{R} para todo $a \in \mathbf{R}$, resulta

$$(4) \quad \int_0^x [f(y+t) - f(t)] dt = \int_0^y [f(x+t) - f(t)] dt$$

cualesquiera que sean los puntos x e y de \mathbf{R} .

DEMOSTRACIÓN. — Si f es una función acotada resulta inmediatamente la igualdad (4) de

$$\begin{aligned} \int_0^x [f(y+t) - f(t)] dt &= \int_y^{x+y} f(t) dt - \int_0^x f(t) dt \\ &= \int_x^{x+y} f(t) dt - \int_0^y f(t) dt = \int_0^y [f(x+t) - f(t)] dt. \end{aligned}$$

Si f no es acotada y f_n es la función definida en \mathbf{R} poniendo

$$f_n(x) = \begin{cases} n & \text{para } f(x) > n, \\ f(x) & \text{para } -n \leq f(x) \leq n, \\ -n & \text{para } f(x) < -n, \end{cases}$$

para probar (4) es suficiente hacer $n \rightarrow \infty$ en

$$(4)_n \quad \int_0^x [f_n(y+t) - f_n(t)] dt = \int_0^y [f_n(x+t) - f_n(t)] dt$$

aplicando el teorema de LEBESGUE, puesto que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [f_n(x+t) - f_n(t)] = f(x+t) - f(t)$$

y

$$|f_n(x+t) - f_n(t)| \leq |f(x+t) - f(t)|$$

para todo par de puntos x y t de \mathbf{R} .

DEMOSTRACIÓN DEL TEOREMA. — Siendo

$$f_a(x) \equiv |f(a+x) - f(x)| \\ \leq |f(a)| + \varepsilon_1(x) + \varepsilon_1(a) + \varepsilon_2(x+a),$$

f_a es sumable sobre cada intervalo finito de \mathbf{R} para cada $a \in \mathbf{R}$. Por tanto, si aplicamos el lema precedente a f y ponemos

$$\varphi(x,y) = f(x+y) - (f(x) + f(y)),$$

tendremos

$$(5) \quad xf(y) + \int_0^x \varphi(y,t) dt = yf(x) + \int_0^y \varphi(x,t) dt,$$

de donde resulta en virtud de (1) la desigualdad

$$(6) \quad \left| f(x) - \frac{f(y)}{y} x \right| \leq \frac{1}{|y|} \int_0^x |\varphi(y,t) dt| + \frac{1}{|y|} \int_0^y |\varphi(x,t) dt| \\ = |x| \frac{\varepsilon_1(y)}{|y|} + \frac{1}{|y|} \int_0^x |\varepsilon_1(t) dt| + \frac{1}{|y|} \int_y^{x+y} |\varepsilon_2(t) dt| \\ + \varepsilon_1(x) + \frac{1}{y} \int_y^{x+y} \varepsilon_1(t) dt + \frac{1}{y} \int_x^{x+y} \varepsilon_2(t) dt.$$

Por tanto, como evidentemente se puede encontrar una sucesión $\{y_n\}$ de modo que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{y_n} \int_0^{y_n} \varepsilon_1(t) dt = \varepsilon_1^*$$

y $f(y_n)/y_n$ sea convergente hacia un número real α para $n \rightarrow \infty$, si tomamos $y = y_n$ y hacemos $n \rightarrow \infty$ en (6) se obtiene (2). Por consiguiente,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left| \frac{f(x)}{x} - \alpha \right| = 0$$

y

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{x} = \alpha.$$

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

1 de diciembre de 1960

CINEMATICA CUANTICA RELATIVISTA

por L. M. GARRIDO

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CAPITULO III

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

I. INCERTIDUMBRE E INCOMPATIBILIDAD

El valor esperado al medir experimentalmente un observable en un conjunto de sistemas preparados idénticamente puede ser calculado cuando conozcamos cuál es el operador correspondiente al atributo, y el estado en que los aparatos preparan al sistema. Pero para que los resultados experimentales, cuyo valor medio calculamos, coincidan exactamente con el valor esperado obtenido algebraicamente, es preciso realizar infinitas mediciones del valor del observable.

A pesar de que de hecho no podemos repetir experimento alguno un número infinito de veces, calcularemos mediante (2.110) la desviación cuadrática media tan usada en los cálculos estadísticos. Tal desviación no corresponderá a un error en la medida por no haber realizado infinitas mediciones, sino que será consecuencia directa del carácter estadístico peculiar de nuestro conocimiento del microcosmos. Llamaremos incertidumbre $\Delta_{\varphi} A_1$ de A_1 en el estado $|\varphi\rangle$ a esta desviación cuadrática media. Por consiguiente:

$$\Delta A_1 \equiv \sqrt{\langle (A_1 - \langle A_1 \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A_1^2 \rangle - \langle A_1 \rangle^2} \quad (3.1)$$

donde hemos simplificado la notación no indicando explícitamente el estado. Evidentemente, la incertidumbre de A_1 en uno de sus estados propios debe ser nula; es fácil comprobar que así es. La notación completa es

$$\Delta_{\varphi} A_1 = \sqrt{\langle A_1^2 \rangle_{\varphi} - \langle A_1 \rangle_{\varphi}^2} \quad (3.2)$$

Ahora bien, cuando dos observables A_1 y B_1 , son incompatibles y, por consiguiente, no conmutan, no existe estado que sea propio de ambos, ya que si así fuera serían compatibles. Por consiguiente, nunca pueden ser ΔA_1 y ΔB_1 , nulas ambas para el mismo sistema. Este hecho va a ser uti-

lizado para expresar una cierta relación entre incompatibilidad e incertidumbre.

De la definición de incertidumbre deducimos

$$(\Delta A_1)^2 = \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \quad (3.3)$$

donde definimos

$$|\varphi_1\rangle \equiv (A_1 - \langle A_1 \rangle) |\varphi\rangle = \bar{A}_1 |\varphi\rangle \quad (3.4)$$

$$\bar{A}_1 \equiv A_1 - \langle A_1 \rangle \quad (3.5)$$

De la misma forma podemos escribir la expresión correspondiente para el observable B_j

$$(\Delta B_j)^2 = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \quad (3.6)$$

$$|\varphi_2\rangle \equiv (B_j - \langle B_j \rangle) |\varphi\rangle = \bar{B}_j |\varphi\rangle \quad (3.7)$$

$$\bar{B}_j \equiv B_j - \langle B_j \rangle \quad (3.8)$$

y, por consiguiente,

$$(\Delta A_1)^2 (\Delta B_j)^2 = \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \quad (3.9)$$

Utilicemos ahora la desigualdad de Schwarz válida para cualquier álgebra vectorial

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \geq |\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle|^2 \quad (3.10)$$

cuya comprobación es muy fácil si recordamos que $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ son vectores. Evidentemente, el signo igual es válido cuando $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ son paralelos, es decir, cuando se verifica

$$|\varphi_1\rangle = \lambda |\varphi_2\rangle \quad (3.11)$$

donde λ es un parámetro. El producto de las incertidumbres de dos operadores no compatibles verificará

$$(\Delta A_1)^2 (\Delta B_j)^2 \geq |\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle|^2 \quad (3.12)$$

Definamos ahora el conmutador iC_{ij} de los operadores A_1 y B_j , el cual no será nulo puesto que no son compatibles

$$[A_1, B_j] = iC_{ij} \quad (3.13)$$

Se introduce la unidad imaginaria, i , para que el operador C_1 sea hermitico. Es fácil ver que también se verifica

$$[\bar{A}_1, \bar{B}_j] = iC_{ij} \quad (3.14)$$

El producto de dos operadores puede ser escrito en función de su conmutador y de su anticonmutador de la siguiente forma:

$$\bar{A}_1 \bar{B}_j = \frac{1}{2} \{\bar{A}_1, \bar{B}_j\} + \frac{1}{2} [\bar{A}_1, \bar{B}_j] \quad (3.15)$$

con lo cual se tiene

$$\begin{aligned}
 (\Delta A_1)^2 (\Delta B_1)^2 &\geq \left| \left\langle \left(-\frac{1}{2} \{ \bar{A}_1, \bar{B}_1 \} + \frac{1}{2} C_{11} \right) \right\rangle \right|^2 = \\
 &= \left\langle \frac{1}{2} \{ \bar{A}_1, \bar{B}_1 \} \right\rangle^2 + \frac{1}{4} \langle C_{11} \rangle^2
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

La demostración de este último paso es muy fácil de hacer. Los operadores C_{ij} y $\{A_i, B_j\}$ son ambos autohermíticos, por lo cual sus valores esperados en cualquier estado son reales. Ahora bien, si $\langle C_{ij} \rangle$ y $\langle \{ \bar{A}_i, \bar{B}_j \} \rangle$ son reales, la relación (3.16) es inmediata.

Puesto que la incompatibilidad entre dos operadores está esencialmente determinada por su conmutador no nulo, tenemos

$$\Delta A_1 \Delta B_1 \geq \frac{1}{2} | \langle C_{11} \rangle | \tag{3.17}$$

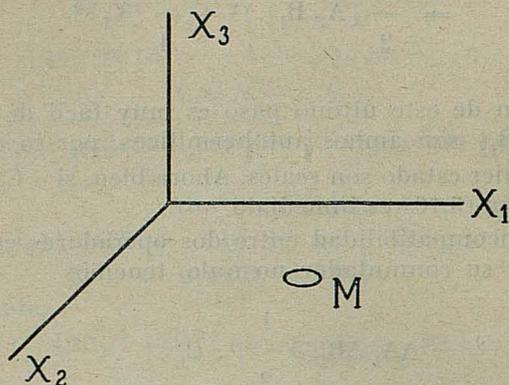
que es la relación buscada entre incertidumbre e incompatibilidad. Tal desigualdad es característica de la Mecánica Cuántica y consecuencia directa del Algebra de la Medida.

2. PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Supongamos que intentamos medir la coordenada X_1 de la posición de un electrón, el cual forma parte de un haz de electrones suficientemente poco denso para que las interacciones entre los mismos sean despreciables. Si el haz se mueve en dirección paralela a X_3 , para medir qué electrones tienen un cierto valor de X_1 haremos que el plano $X_3 = 0$ sea una pantalla totalmente opaca a los electrones; en ella cortamos un orificio M por donde podrán pasar estas partículas, las cuales serán detectadas detrás por medio de placas fotográficas. El diámetro del orificio M es una medida de la incertidumbre, ΔX_1 con que conocemos la coordenada X_1 de los electrones que llegan a la placa. Si M es suficientemente pequeño y observamos en la placa cómo van llegando los electrones, vemos que cuanto menor es ΔX_1 mayor es la dispersión que sufren al atravesar el agujero; no llegan a la placa a lo largo de la línea que paralelamente a X_3 pasa por M, sino que más bien presentan una conducta semejante a la de la luz que sufre dispersión al atravesar orificios pequeños.

De hecho, si un electrón ha llegado a un cierto punto de la placa fotográfica, no podemos predecir dónde llegará el siguiente electrón que atravesase M. Cuando muchos electrones hayan incidido en la placa, los impactos formarán los anillos de dispersión que se estudian en óptica cuando

La luz atraviesa un orificio pequeño. Por consiguiente, vemos que los experimentos nos fuerzan a abandonar el concepto de trayectoria en Mecánica Cuántica, aunque, ciertamente, son compatibles con la idea de probabilidad de que un cierto electrón recorra una trayectoria determinada.



Ahora bien, si el electrón, al atravesar M no sufriera dispersión alguna, la componente P_1 , de su momento lineal sería nula. Si sufre dispersión, lo cual, de hecho, ocurre cuando el diámetro de M es pequeño, el valor de P_1 es desconocido. Así, pues, si queremos conocer X , con pequeña indeterminación, el momento conjugado P_1 , aparece con gran indeterminación.

Si, por otra parte, intentamos medir las posiciones de un mismo electrón a intervalos Δt de tiempo, obtenemos resultados, que aunque interiores a una pequeña región del espacio, están distribuidos en esta región de una forma totalmente irregular. Cuando Δt tiende a cero los resultados de mediciones adyacentes no tienden a formar una línea recta. Y así vemos que en Mecánica Cuántica no existe el atributo "velocidad de una partícula", definido como el límite del cociente del incremento de la posición por el intervalo de tiempo.

Mientras que en la Mecánica Cuántica podemos atribuir a un sistema valores exactos de su posición y de su momento, no ocurre así para los sistemas del microcosmos. Si fijamos las coordenadas, desconocemos totalmente el momento del sistema o viceversa. Este es un hecho experimental; pero también puede verse que las conocidas leyes de la óptica ondulatoria, de la electrodinámica..., estudiadas desde un punto de vista meramente clásico, cierran el camino a una medición exacta simultánea de los pares de variables canónicas conjugadas.

Una descripción completa del estado de un sistema físico del macrocosmos para el que sean válidos los puntos de vista clásicos necesita medir cierto número de pares de variables canónicas conjugadas. Pero para el microcosmos esto no es posible. Una representación completa de un es-

tado de un sistema de microcosmos utiliza menor número de atributos: en la Mecánica Cuántica son observables compatibles solamente uno de cada par de variables canónicas conjugadas de la Mecánica Clásica.

Por consiguiente una variable generalizada de un sistema X, y su momento canónico conjugado P no conmutarán

$$[X, P] = i C \quad (3.18)$$

donde C es un operador hermitico, relación de la cual decimos que

$$\Delta P \cdot \Delta X \geq |\langle C \rangle| \quad (3.19)$$

Podemos fijar el orden de magnitud de $\langle C \rangle$, obteniendo experimentalmente las incertidumbres que de hecho aparecen al medir variables canónicas conjugadas de un sistema. Tal valor es $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ donde h es la constante de acción de Planck. Y así Heisenberg escribió

$$C = i \hbar \quad (3.20)$$

de donde se obtiene inmediatamente la relación fundamental que liga operadores canónicos conjugados de la Mecánica Cuántica.

$$[X, P] = i \hbar \quad (3.21)$$

Y por consiguiente

$$\Delta P \cdot \Delta X \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.22)$$

La relación (3.22), expresión del principio de incertidumbre, es consecuencia de mediciones experimentales; de ellas deducimos el orden de magnitud del conmutador de los observables correspondientes a pares de variables canónicas conjugadas.

La relación entre incertidumbre e incompatibilidad, estudiada por primera vez por Heisenberg, permite establecer una relación entre Mecánica Clásica y Cuántica, llamado Principio de Correspondencia, ya que la Mecánica Cuántica ha de dar la Mecánica Clásica en el límite en que \hbar sea cero, es decir, para los sistemas muy grandes respecto al cuanto de acción de Planck. Para estos sistemas grandes la relación (3.21) se escribe

$$[P, X] \simeq 0 \quad (3.23)$$

Y, por consiguiente, pares de variables conjugadas son compatibles en la Mecánica Clásica como es bien sabido.

Este mismo Principio de Correspondencia permite también la operación inversa, o sea, "cuantificar" la Mecánica Clásica. Supongamos que hayamos de estudiar un sistema físico cuya acción sea del orden de \hbar y al que, por consiguiente, haya de aplicarse la Mecánica Cuántica. Para determinar cuáles son los observables que hemos de utilizar plantearémos el problema como la haríamos si fuera válido aplicar la Mecánica Clásica,

y determinaremos los pares de variables conjugadas. El paso a la Mecánica Cuántica lo hacemos considerando que esas variables conjugadas son operadores que satisfacen la relación (3.21).

No se crea, sin embargo, que esta correspondencia entre ambos puntos de vista —clásico y cuántico—, existe siempre, pues hay algunos aspectos, tales como la distinguibilidad entre los sistemas, que son totalmente diferentes en ambas Mecánicas. Pero a su vez este Principio de Correspondencia tiene un significado mucho más profundo que el de ser una mera regla práctica para construir la Mecánica Cuántica; parece indicar una dependencia de esta última del punto de vista clásico. Así es, ya que es imposible hablar de Mecánica Cuántica sin la existencia de sistemas físicos para los que no sea válida; estos "sistemas clásicos" son los aparatos con que realizamos el proceso de medida.

El término Mecánica Clásica lo utilizamos aquí para indicar la mecánica de los cuerpos del macrocosmos. Si intentáramos construir la Mecánica Cuántica a partir de la formulación más general de la clásica por medio del Principio de Correspondencia, utilizaríamos la Mecánica Clásica Relativística como modelo a partir del cual se formulará una Mecánica Cuántica también covariante relativista, de acuerdo con las ideas de la Relatividad Restringida que fueron presentadas en el capítulo primero. No se ha construido aún una Mecánica Cuántica de acuerdo con las ideas de la Relatividad General. Sin embargo, una Mecánica Cuántica Relativista mezcla los aspectos cinemáticos y dinámicos de toda mecánica, motivo por el cual no es conveniente pedagógicamente comenzar presentando el caso más general. Además, algunos aspectos relativistas de la Mecánica Cuántica exigen una presentación más cuidadosa que la expuesta aquí del Algebra de la Medida. Por consiguiente, comenzamos con la formulación no relativista de la Mecánica Cuántica, indicando en algunos casos cómo se pueden incluir los aspectos relativistas. Y así, lo expuesto más arriba justifica las relaciones de incertidumbre de una coordenada X_j de un sistema y de la componente correspondiente P_j del momento lineal mientras que las de energía y tiempo han de ser deducidas más adelante a partir del principio dinámico.

3. SOPORTE CONTINUO

Vimos en (2.96) cómo los valores propios de un observable, obtenidos experimentalmente, eran los valores propios de un operador. Pero no se estableció que tal correspondencia entre los resultados experimentales y las soluciones de (2.96) fuera biunívoca. Estudiamos ahora algunos casos particulares.

Las relaciones (3.21) de conmutación de variables canónicas conjugadas implican ciertas condiciones sobre las dimensiones de nuestra Algebra y sobre el espectro de valores propios de los operadores que contie-

nen. En efecto, consideremos dos operadores observables, P y X, que satisfagan la relación

$$[P, X] = -i \hbar \quad (3.24)$$

Tomando trazas de ambos miembros llegamos a

$$\text{tr} PX - \text{tr} XP = -i \hbar N \quad (3.25)$$

puesto que $\text{tr} I = N$, el número de dimensiones de nuestra Algebra. Ahora bien, si introducimos la representación matricial de los operadores

$$\text{tr} PX = \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \langle a^{\beta} | P | a^{\alpha} \rangle \langle a^{\alpha} | X | a^{\beta} \rangle \quad (3.26)$$

mientras que

$$\text{tr} XP = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle a^{\alpha} | X | a^{\beta} \rangle \langle a^{\beta} | P | a^{\alpha} \rangle \quad (3.27)$$

Ambas trazas sólo difieren en el orden en que realizamos la sumación doble; si N fuera finito, los valores de las mismas serían iguales. Puesto que según (3.25) no pueden ser iguales, el Algebra de la Medida tiene infinitas dimensiones. En este caso, las sumas son series y ya no podemos invertir el orden en que las realizamos, a no ser que sean uniformemente convergentes. Luego para dos observables, en general, se tendrá

$$\text{tr} PX \neq \text{tr} XP \quad (3.28)$$

Supongamos la existencia de un estado propio del operador X

$$X | x^{\alpha} \rangle = x^{\alpha} | x^{\alpha} \rangle \quad (3.29)$$

y supongamos que tenga sentido la operación de P sobre $| x^{\alpha} \rangle$; evidentemente se tiene

$$(I + i_{\epsilon}P) X | x^{\alpha} \rangle = x^{\alpha} (I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle \quad (3.30)$$

Por medio de la relación de conmutación (3.24) de los operadores P y X la ecuación anterior se convierte en

$$X(I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle = \epsilon \hbar | x^{\alpha} \rangle + x^{\alpha} (I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle \quad (3.31)$$

Ahora bien, suponiendo que ϵ es muy pequeño, (3.31) es equivalente a

$$X(I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle = (x^{\alpha} - \epsilon \hbar) (I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle \quad (3.32)$$

Luego si X tiene un valor propio x^{α} también tiene otro valor propio $x^{\alpha} - \epsilon \hbar$ tan próximo a él como se quiera. Por consiguiente, si los estados $(I + i_{\epsilon}P) | x^{\alpha} \rangle \equiv | x^{\alpha} - \epsilon \hbar \rangle$ existen, el espectro del observable X no solamente tiene infinitos valores propios, sino que su espectro es continuo.

Para describir la realidad física no necesitamos una infinidad tan

grande; sería suficiente un número infinito, pero numerable, de valores propios, ya que, según indicamos, el continuo carece de sentido físico, ningún experimento de medida puede llegar a diferenciar los puntos del continuo. Ciertamente no tendremos inconveniente de utilizarlo como lo hacemos en la Mecánica Clásica. Pero espacios de un número infinito numerable de dimensiones son esencialmente distintos de espacios de un número infinito no numerable de dimensiones y el paso al límite, en este caso, puede modificar esencialmente el sentido físico del Algebra de la Medida. Ambos espacios no son isomorfos.

En la Mecánica Clásica usamos el continuo; pero no manejamos espacios de un número no numerable de dimensiones. De hecho casi todo puede ser expresado en un espacio cartesiano, de tres dimensiones. El continuo aparece como el soporte de ciertas funciones, por ejemplo la corriente eléctrica $j(x)$, que representa la realidad física. Pero no entran en nuestros cálculos un número no numerable de funciones.

De forma semejante en la Mecánica Cuántica utilizamos el continuo como el soporte de un número numerable de funciones que serán las funciones de onda. Este espacio funcional puede ser isomorfo con el Algebra de la Medida. El soporte que introducimos será el espacio continuo de tres dimensiones. A partir de ahora x_j ($j = 1, 2, 3$) serán parámetros que de alguna forma darán las posiciones del sistema en el espacio. Pero no implicarán que habiendo medido la posición de una partícula, o sea, el observable X_j hayamos obtenido el valor x_j . En los párrafos siguientes veremos cuál es el significado de medir la posición de una partícula en este espacio.

Nuestra dificultad surge por haber hecho la elección (3.20). Los datos experimentales dan el orden de magnitud del operador C_{c_v} pero no nos obligan a hacer que tal operador sea múltiplo de la unidad; si no lo hubiéramos elegido múltiplo de la unidad es de esperar que hubiéramos obtenido una cuantificación del espacio.

Sin embargo las reglas de conmutación de observables canónicos conjugados (3.21) tienen que ser, si no son totalmente ciertas, una aproximación muy buena de las verdaderas, ya que con ellas obtenemos consecuencias de acuerdo con la realidad. El mismo Heisenberg mantiene que la Mecánica Cuántica conocida hoy en día es una aproximación de otra Mecánica más perfecta y defiende también la existencia de una longitud elemental, el cuanto de espacio, que limita la validez del presente formulismo. De la misma forma que la Mecánica Cuántica se convierte en clásica para sistemas cuya acción sea grande respecto a \hbar según (3.23), la futura Mecánica Cuántica degenerará en la formulación actual para sistemas que sean mayores que ese cuanto de espacio. Pero desconocemos el valor de tal longitud y la forma de modificar nuestro formulismo para incluirlo.

Para terminar este apartado, diremos que la demostración de la existencia del espectro continuo es heurística, como veremos al estudiar el espectro del momento angular.

4. ESPACIO DE HILBERT. PAQUETE DE ONDAS

En el capítulo segundo hemos logrado establecer una relación entre los estados físicos de un sistema y los elementos de un espacio al cual llamaremos ahora espacio de Hilbert. Es un espacio vectorial, métrico, completo, de infinitas dimensiones. El carácter vectorial se obtuvo al estudiar el cambio de representación de los símbolos que correspondían a cada estado físico; al introducir el producto escalar entre estos vectores —elementos— apareció su carácter métrico; el principio de superposición (2.103) según el cual cualquier elemento puede ser escrito como una combinación lineal de un sistema completo de elementos ortonormales —vectores unidad— del espacio, justifica el apelativo de completo que le hemos dado; y el principio de indeterminación de Heisenberg indicó la necesidad de que tal espacio contuviera un número infinito de elementos linealmente independientes, es decir, que su número de dimensiones fuera infinito.

Ahora bien, para representar la realidad física sólo necesitamos un número numerable de dimensiones. Al espacio de Hilbert que cumple esta última condición le llamaremos espacio de Hilbert propio o separable. Podemos enunciar uno de los postulados fundamentales de la Mecánica Cuántica: existe una correspondencia biunívoca entre los elementos del espacio de Hilbert propio y los estados de los sistemas físicos. Este postulado permite otra forma de presentar la Mecánica Cuántica; en efecto, pudimos haber introducido axiomáticamente el espacio de Hilbert propio, y luego presentar una interpretación física del mismo con ayuda del postulado anterior.

La ecuación de valores propios (3.29) cuando el espectro —soporte— es continuo, no puede ser satisfecha en el espacio de Hilbert propio ya que por definición este último no es suficientemente grande. Por consiguiente, en el espacio de Hilbert propio hay que tratar el espectro continuo y el discreto de forma totalmente diferente, con lo cual se pierde la unidad formal de la exposición, ya que no existe razón física alguna por la que el medir la posición de un sistema sea una operación esencialmente distinta de la que mide su momento angular, por ejemplo. Dentro del espacio de Hilbert propio muchas de las propiedades atribuidas a los operadores y a los vectores y funciones de onda no son ciertas para el caso de espectro continuo. Y así, al no existir en él estados unidad que satisfagan

$$X|x\rangle = x|x\rangle$$

tampoco podríamos hablar de una función de ondas en representación $|x\rangle$ definida mediante el producto escalar

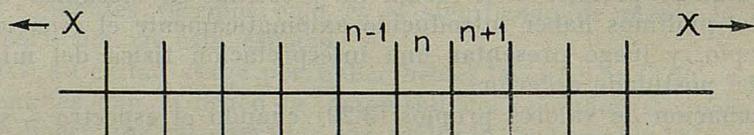
$$\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle \quad (3.33)$$

por lo cual habríamos de presentar otra forma de tratar con las funciones de onda para espectro continuo.

A fin de mantener todas las relaciones y definiciones introducidas al presentar el Algebra de la Medida, utilizamos un espacio de Hilbert impropio o no-separable, permitiendo que contenga un número infinito no-numerable de dimensiones. En tal espacio es posible la ecuación de valores propios (3.29) para espectro continuo, y, por consiguiente, los operadores de espectro continuo podrán ser tratados formalmente como lo hicimos en el capítulo segundo. El espacio de Hilbert no separable es, sin embargo, impropio, aunque muy conveniente, pues es demasiado grande para corresponder a la realidad física; no todo elemento del espacio de Hilbert no-separable representa un estado físico del sistema.

En lo que sigue manejaremos el espacio de Hilbert impropio, puesto que permitirá utilizar formalmente el Algebra de la Medida tal como fue presentada; pero hemos de aprender a construir elementos del mismo que tengan sentido físico.

Supongamos que intentamos medir el atributo X cuya ecuación de valores propios (3.32) da espectro continuo; interpretaremos estos valores propios, x , como parámetros, como soporte, para describir la realidad física. Hacemos corresponder cada valor de x con cada punto de una recta de longitud infinita, y luego dividimos esta recta en intervalos de longitud dx finita, tan pequeña como se quiera. El conjunto de tales intervalos es numerable y, consiguientemente, podemos atribuir un número entero a cada intervalo.



Medir la posición del sistema equivale a medir en cuál de esos intervalos se halla; si nuestros aparatos son muy precisos dx es muy pequeño, pero nunca podrá ser cero. Llamaremos $|x_n\rangle$ el estado del sistema que se halla en el intervalo n . Un sistema del cual no sabemos con toda certeza en qué intervalo se halla, está en un estado $|\varphi\rangle$ dado por el principio de superposición

$$|\varphi\rangle = \sum_n \varphi(x_n) |x_n\rangle \quad (3.34)$$

donde la función de ondas

$$\varphi(x_n) = \langle x_n | \varphi \rangle \quad (3.35)$$

es la amplitud de la probabilidad de que tal sistema esté en el intervalo n .

Para dx suficientemente pequeño, es evidente que tal probabilidad ha de ser proporcional a la longitud dx del intervalo. De este supuesto aprendemos la forma de construir los estados $|x_n\rangle$, con sentido físico, a partir de los $|x\rangle$, que no lo tienen.

$$|x_n\rangle \equiv \sqrt{dx} |x\rangle \quad (3.36)$$

para dx suficientemente pequeño. El principio de superposición se escribirá, al convertir la serie en integral, de la siguiente forma:

$$|\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) dx |x\rangle \quad (3.37)$$

donde la función $\varphi(x)$ es

$$\varphi(x) \equiv \langle x | \varphi \rangle \quad (3.38)$$

que llamaremos función de onda para operadores de espectro continuo, aunque, en verdad, difiere de (3.35) en el factor \sqrt{dx} . Para obtener estados físicos hemos asociado los elementos del espacio de Hilbert impropio de la forma expresada en (3.37), es decir, hemos formado "paquetes" de estados impropios.

El operador unidad se escribirá así:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle dx \langle x| \quad (3.39)$$

lo cual indica la manera cómo generalizar todas las relaciones del Algebra de la Medida con sólo afirmar que las sumas que aparezcan respecto a los índices de valores propios de operadores de espectro continuo, se convierten en integrales respecto al parámetro correspondiente.

La relación de ortonormalidad (2.32) que en el caso de espectro discreto se expresa mediante la delta de Kronecker tendrán en el espacio de Hilbert impropio un sentido distinto cuando tratamos con operadores de espectro continuo. En efecto, a partir de los estados físicos $|x_n\rangle$ formados por paquetes de estados impropios tenemos

$$\langle x_m | x_n \rangle = \delta_{m,n} \quad (3.40)$$

o también

$$\langle x' | x \rangle = \frac{\delta_{x',x}}{dx} \quad (3.41)$$

cuyo significado es evidente. El producto $\langle x' | x \rangle$ será nulo si $x' \neq x$; esto será así siempre que $dx \neq 0$. Pero si queremos estudiar el caso $x = x'$, hemos de hacer $dx \rightarrow 0$ y entonces $\langle x' | x \rangle$ es infinito. Escribimos

$$\langle x' | x \rangle \equiv \delta(x' - x) \quad (3.42)$$

introduciendo la llamada delta de Dirac cuyo valor es cero para $x' \neq x$ e infinito para $x' = x$.

Puesto que las sumaciones sobre índices de espectro discreto se convierten en integrales para el caso continuo, la propiedad siguiente de la delta de Kronecker

$$\sum_{\alpha} f(a^{\alpha}) \delta_{\alpha,\beta} = f(a^{\beta}) \quad (3.43)$$

se traduce en

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \delta(x - x') = f(x') \quad (3.44)$$

Como caso particular se tiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x') = 1 \quad (3.45)$$

De la misma forma en que $\langle a^\alpha | a^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ es la función de onda de $|a^\beta\rangle$ en su misma representación, $\langle x' | x \rangle = \delta(x' - x)$ puede ser interpretada formalmente como una función de onda impropia del estado impropio $|x\rangle$ en su misma representación. Sin embargo, aunque tal delta de Dirac sea impropia, ya que no corresponde a situación física alguna, la manejaremos en nuestros cálculos siempre que sepamos interpretar luego los resultados obtenidos y extraer de ellos su contenido físico, para lo cual bastaría construir paquetes de ondas (de estados impropios).

La definición (3.36) puede ser considerada como un caso particular de (3.37) en el caso en que $\varphi(x)$ sea nula fuera del intervalo

$$\left(x + \frac{\Delta x}{2}, x - \frac{\Delta x}{2} \right)$$

Entonces (3.37) se convierte en

$$|\varphi\rangle = \int_{x - \frac{\Delta x}{2}}^{x + \frac{\Delta x}{2}} \varphi(x) dx |x\rangle \quad (3.46)$$

Ahora bien, si Δx es pequeño, $|\varphi\rangle$ será el estado en que sabemos con certeza que el sistema se encuentra alrededor de x , es decir, $|\varphi\rangle = |x_n\rangle$ si x está en el intervalo n . Entonces

$$|\varphi\rangle = |x_n\rangle = \varphi(x) dx |x\rangle \quad (3.47)$$

sin olvidar que $\Delta x \simeq dx$, es decir,

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{dx}} \quad (3.48)$$

y la relación de normalización (3.40) es

$$\langle x_m | x_n \rangle = dx \delta(x' - x) = \delta_{x'x} \quad (3.49)$$

expresión simbólica que debe ser interpretada también como el límite de

(3.45), según la cual, una vez hechos los cálculos necesarios para resolver un problema determinado, la función delta $\delta(x' - x)$ debe ser substituída por $\frac{\delta_{x',x}}{dx}$, donde dx es la imprecisión con que de hecho hemos medido el valor del atributo X .

En general, tendremos más de un observable de espectro continuo. El soporte espacio-tiempo con el cual construimos el espacio de Minkowski siempre aparecerá en los estudios de la Mecánica Cuántica. De la misma forma que en (2.19) definimos la delta de Kronecker correspondiente a un conjunto completo de observables, hemos de introducir aquí una delta de Dirac más complicada que también será producto de deltas de Dirac. Y así, si ahora $x = x_j$, $j = 1, 2, 3$, es un punto universo (con cuatro componentes) la correspondiente delta de Dirac será:

$$\delta(x' - x) \equiv \delta(x'_1 - x_1) \delta(x'_2 - x_2) \delta(x'_3 - x_3) \quad (3.50)$$

Para que un vector estado tenga sentido ha de ser normalizable a uno; tal hecho se expresaba diciendo que su módulo ha de ser finito. Para el caso de soporte continuo la función de ondas (3.38) ha de ser cuadráticamente integrable y verificar

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) dx \varphi(x) < \infty \quad (3.51)$$

si ha de representar situaciones físicas.

5. DISTRIBUCION DELTA DE DIRAC

Hace ya más de medio siglo que Heaviside (1) introdujo sus reglas para el cálculo simbólico. Con ellas, mediante cálculos matemáticos poco rigurosos y muy audaces, obtenía soluciones válidas de problemas físicos. Después Dirac (2) presentó su famosa delta que contenía ideas aún más inaceptables para los matemáticos (3) pero cuyos resultados estaban justificados por su éxito. Cuando tal situación contradictoria aparece, nace, generalmente, como consecuencia de la misma, una nueva teoría matemática que justifica y da rigor al lenguaje de la Física; tales contradicciones aparentes son importantes fuentes de progreso.

L. Schwartz (3) ha conseguido formular una síntesis por medio de su "Teoría de Distribuciones" que engloba de una forma a la vez sencilla y matemáticamente rigurosa todos los resultados obtenidos por los físicos. Para ello ha tenido que generalizar los conceptos de función y medida, y presentar una buena definición de derivada aplicable a estos nuevos do-

(1) HEAVISIDE, «ON OPERATORS IN MATHEMATICAL PHYSICS», Proc. Roy. Soc. 52, 504 (1893) y 54, 105 (1894).

(2) P. A. M. DIRAC. — «THE PHYSICAL INTERPRETATION OF QUANTUM DYNAMICS». — Proc. Roy. Soc. 113 621 (1926).

(3) L. SCHWARTZ. — «Theorie des Distributions», I y II, París, Hermann & Cie. — 1950, 1951.

minios matemáticos. Pero, desgraciadamente, todas las partes de su tratado requieren cierto conocimiento de la topología general y del análisis funcional. Nos limitaremos, pues, a estudiar las propiedades de la distribución delta de Dirac heurísticamente, utilizando métodos semejantes a los usados por Dirac inicialmente aunque sabiendo que los resultados que obtengamos son válidos, y están libres de la crítica de Von Neumann (4), pues pueden ser demostrados rigurosamente (5).

La delta de Dirac es una generalización de la delta de Kronecker para el caso de soporte continuo; $\delta(x)$ es nula para todo x excepto para $x = 0$, punto en el que se hace infinita, de forma que se verifique la relación fundamental

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x) = f(0) \quad (3.52)$$

supuesta la existencia de $f(0)$.

Las propiedades que vamos a atribuir a la distribución delta serán obtenidas operando formalmente bajo el signo integral; y solamente bajo el signo integral tendrán por consiguiente auténtica validez.

Así, por ejemplo, decimos que $\delta(x)$ es par porque se verifica

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(-x) \delta(x) = f(0) \quad (3.53)$$

Cambiando $x \Leftrightarrow -x$ se convierte en

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(-x) = f(0) \quad (3.54)$$

que comparada con (3.53) nos lleva a la conclusión de que

$$\delta(x) = \delta(-x) \quad (3.55)$$

Puesto que $f(0)$ existe ha de ser acotada. De

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx xf(x) \delta(x) = 0 \quad (3.56)$$

deducimos

$$x\delta(x) = 0 \quad (3.57)$$

Si en (3.52) hacemos el cambio $x \Leftrightarrow \lambda x$ llegamos a

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\lambda| dx f(\lambda x) \delta(\lambda x) = f(0) \quad (3.58)$$

(4) J. VON NEUMAN. — «Fundamentos Matemáticos de la Mecánica Cuántica». — Trad. R. Ortiz. C.S.I.C. 1949.

(5) Rigurosamente la delta de Dirac es una medida y no una función, mientras que su derivada es una distribución y no una medida.

y, por consiguiente,

$$|\lambda| \delta(\lambda x) = \delta(x) \quad (3.59)$$

puesto que la delta es par.

De forma semejante podemos justificar las siguientes propiedades de mucha aplicación en los cálculos necesarios para los estudios nucleares.

$$\begin{aligned} f(x) \delta(x - a) &= f(a) \delta(x - a) \\ \delta(x^2 - \lambda^2) &= \frac{1}{2} |\lambda|^{-1} \{ \delta(x - \lambda) + \delta(x + \lambda) \} \end{aligned} \quad (3.60)$$

Introducimos ahora la derivada de la delta de Dirac mediante

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta'(x) = -f'(0) \quad (3.61)$$

donde $f'(0)$ es la derivada de $f(x)$ respecto a x en el origen. Justificamos esta definición integrando formalmente por partes la relación (3.52), con lo cual queda

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx f'(x) \delta(x) &= \left[f(x) \delta(x) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta'(x) \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta'(x) \end{aligned} \quad (3.62)$$

pero la distribución derivada $\delta'(x)$ no debe ser interpretada con el significado que damos a la derivada de una función diferenciable. Establece, sencillamente, una relación cuya demostración rigurosa sale de los límites de este tratado.

Mediante la igualdad

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) x \delta'(x) = -f(0) \quad (3.63)$$

deducimos

$$x \delta'(x) + \delta(x) = 0 \quad (3.64)$$

que puede ser obtenida también derivando (3.57).

La función paso de Heaviside $\varepsilon(x)$ se define haciéndola idénticamente nula para argumento negativo e igual a uno para argumento positivo

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (3.65)$$

Evidentemente, se verifica la siguiente relación

$$\int_{-\infty}^y dx \delta(x) = \varepsilon(y) \quad (3.66)$$

que puede ser interpretada formalmente diciendo que la derivada de la función de Heaviside es la delta de Dirac

$$\varepsilon'(y) = \delta(y) \quad (3.67)$$

La delta de Dirac admite representaciones que son el límite de funciones ordinarias. Tales expresiones sólo adquieren sentido bajo el signo integral; y la forma de justificar su validez nos muestra cómo hemos de utilizarlas en los casos prácticos. Así, por ejemplo, escribiremos

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + x^2} \quad (3.68)$$

cuyo significado aparece al calcular

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + x^2} = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \int dt f(\varepsilon t) \frac{1}{1 + t^2} = f(0) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{1 + t^2} = f(0) \quad (3.69) \end{aligned}$$

después de hacer el cambio $x = \varepsilon t$. Esta forma heurística de justificar (3.68) indica que hemos de hacer primero las operaciones algebraicas suponiendo $\varepsilon \neq 0$ y luego pasar al límite.

Otro ejemplo que resultará muy práctico es

$$\delta(x) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-T}^T e^{ixt} dt \quad (3.70)$$

Evidentemente tal límite no existe; pero sin embargo vamos a darle sentido. Antes de pasar al límite se tiene

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-T}^T e^{ixt} dt = \frac{\text{sen } xT}{\pi x} \quad (3.71)$$

y entonces la integral I es

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dy f\left(\frac{y}{T}\right) \frac{\text{sen } y}{\pi y} = \\ &= f(0) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\text{sen } y}{\pi y} = f(0) \quad (3.72) \end{aligned}$$

A pesar de que hemos llamado impropio el espacio de Hilbert no separable, porque carece de sentido físico, hemos de advertir que únicamente por medio del contenido total de experiencia y teoría física pueden ser definidos de una manera apropiada los conceptos en Física. Niels

Bohr cree que cualquier intento para definir rigurosamente los conceptos físicos viola necesariamente su verdadero significado físico. Por consiguiente el deseo del matemático de una presentación deductiva de la teoría física no puede en principio ser satisfecho. La Física no puede olvidar que la imagen que presenta del mundo real es obra del hombre, capaz de ser perfeccionada. No existe teorema alguno que demuestre que tal imagen es necesaria y suficiente; más bien creemos lo contrario. Por esto el postulado enunciado según el cual el espacio de Hilbert separable es el "propio" para representar la realidad física puede ser revisado cuando se logre presentar una teoría coherente de la Física Nuclear ultra-relativista.

6. REPRESENTACION DE MOMENTO Y DE COORDENADAS

Evidentemente puesto que operadores canónicos conjugados no conmutan, cada uno de ellos ha de estar incluido en distinto conjunto completo de observables compatibles dando origen a distintas representaciones del sistema físico. Aquí "representación" es utilizada en el sentido de determinación o medida de los atributos del sistema. En particular podemos hablar de una representación de momentos y otra representación de coordenadas.

Veamos cuáles son las propiedades algebraicas de dos operadores cualesquiera que satisfacen la relación (3-24). Consideremos una función $f(X)$ del operador coordenada X y la función derivada $f'(X)$. Para definir $f(X)$ hemos de considerar la existencia de $f(x)$, donde x es un parámetro, y la función derivada, $f'(x) \equiv \frac{df(x)}{dx}$ respecto a x . Los valores de las cantidades $f(X)$ y $f'(X)$ en un sistema han de ser calculados de forma distinta a partir de los datos que dé un mismo aparato capaz de medir X .

Algebraicamente se tiene por medio de (3.24).

$$[P, X^2] = PX^2 - X^2P = (XP - i\hbar)X - X^2P = X(XP - i\hbar) - i\hbar X - X^2P = -2i\hbar X \quad (3.73)$$

y, en general, puede verse por inducción, que

$$[P, X^n] = -in\hbar X^{n-1} \quad (3-74)$$

Si, pues, $f(x)$ es desarrollable en serie de potencias y derivable término a término, por ejemplo, si es analítica, llegamos a las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} [P, f(X)] &= -i\hbar f'(X) \\ [P, [P, f(X)]] &= (-i\hbar)^2 f''(X) \\ [P, [P, \dots [P, f(X)] \dots]] &= (-i\hbar)^n f^{(n)}(X) \end{aligned} \quad (3.75)$$

donde $f^{(n)}(x)$ es la derivada enésima de $f(x)$ respecto a x . Hemos de hacer ahora una advertencia sobre la validez de las ecuaciones (3-75). En el caso en que $f(X)$ contenga explícitamente el parámetro x , es decir, cuando

$$f(X) = F(X,x) \quad (3.76)$$

evidentemente $f^{(1)}(X)$ que entra en (3-75) no es obtenida de $\frac{dF(x,x)}{dx}$ sino que hemos de tomar $\frac{dF(y,x)}{dy}$ es decir, el operador P no genera la parte

de la derivada correspondiente a la aparición explícita del parámetro x en la definición de $f(X)$ sino solamente la parte que pudiéramos llamar física que se caracteriza porque el valor de $f(X)$ cambiará cuando haya cambiado el valor de X medido en el sistema, es decir, en este caso, cuando el sistema físico haya sufrido una traslación. Supongamos pues que $f(X)$ no depende explícitamente de x , y realicemos entonces una traslación infinitesimal del sistema, δx , en la dirección de la coordenada X . La $f(X)$ se convertirá en $f(X + \delta x)$. Con ayuda de (3.75) se tiene, linealmente en δx

$$\begin{aligned} f(X + \delta x) &\cong f(X) - \frac{1}{i\hbar} \delta x [P, f(X)] \simeq \left(I - \frac{\delta x}{i\hbar} P \right) f(X) \left(I + \frac{\delta x}{i\hbar} P \right) \cong \\ &\cong e^{-\frac{\delta x}{i\hbar} P} f(X) e^{+\frac{\delta x}{i\hbar} P} \end{aligned} \quad (3.77)$$

Interpretamos esta relación diciendo que P genera el movimiento en X , o sea, el momento es el generador de las traslaciones. Más adelante estudiaremos este punto más detalladamente. Cabe generalizar (3.77) para el caso en que la función dependa de los tres X_j ($j = 1, 2, 3$). Se tendrá

$$f(X_1 + \delta x_1, X_2 + \delta x_2, \dots) \cong e^{-\frac{1}{i\hbar} \delta x_j P_j} f(X_1, X_2, \dots) e^{+\frac{1}{i\hbar} \delta x_j P_j} \quad (3.78)$$

Podemos también demostrar que el operador coordenada es el generador de los cambios de momento. Bastaría para ello calcular $[X, f(P)] = i\hbar f^{(1)}(P)$ y seguir un desarrollo semejante.

En general P no depende de x , pero hay casos en que así ocurre. Por ejemplo el hamiltoniano puede ser una función explícita del tiempo. En tales casos el operador P que figura en (3-75) debe estar particularizado para el valor de x correspondiente.

Un ejemplo, clarificará lo anterior. Podemos volver a aplicar la misma traslación infinitesimal a ambos miembros de (3.77), obteniendo

$$f(X + 2\delta x) = e^{-\frac{\delta x}{i\hbar} P_{(2)}} e^{-\frac{\delta x}{i\hbar} P_{(1)}} f(X) e^{+\frac{\delta x}{i\hbar} P_{(1)}} e^{+\frac{\delta x}{i\hbar} P_{(2)}} \quad (3.79)$$

donde hemos indicado explícitamente cuál de estos operadores genera cada una de las dos traslaciones infinitésimas. Si P es independiente de x

$$P_{(1)} = P_{(2)} = P \quad (3.80)$$

y los exponentes pueden sumarse, teniendo, en general, para una traslación finita

$$f(X + x) = e^{-\frac{xP}{i\hbar}} f(X) e^{+\frac{xP}{i\hbar}} \quad (3.81)$$

Pero cuando P dependa explícitamente de x , $P_{(2)}$ estará particularizado para un valor de x que difiere en δx del valor en que lo está $P_{(1)}$. Por consiguiente, en general, tales operadores no conmutarán, y no podremos multiplicar las exponenciales sumando los exponentes. Para una traslación finita habremos de conservar el orden que aparecen los operadores que producen las traslaciones infinitésimas.

Veamos ahora cuál es la acción de P sobre un estado $|\varphi\rangle$ en representación de coordenadas. Nos interesa, pues, calcular $\langle x | P | \varphi \rangle$. Para conseguirlo, escribimos P de la siguiente forma

$$P \equiv \frac{+i\hbar}{\delta x} \left[\left(1 + \frac{\delta x}{i\hbar} P \right) - 1 \right] \quad (3.82)$$

lo cual, mediante el uso de la hermítica conjugada de la ecuación (3.32), da

$$\langle x | P | \varphi \rangle = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{i\hbar}{\delta x} \left(\langle x - \delta x | \varphi \rangle - \langle x | \varphi \rangle \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \quad (3.83)$$

donde $\varphi(x)$ es la función de ondas del estado $|\varphi\rangle$ en representación de coordenadas. Esto indica que en representación de coordenadas el operador P , relacionado con X mediante (3.24), produce el efecto de derivar la función de ondas. De aquí que frecuentemente se escriba

$$P_j \sim -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (3.84)$$

Si introducimos ahora el continuo de P , caso de que exista, mediante

$$P | p \rangle = p | p \rangle \quad (3.85)$$

vemos que la función de ondas de $P | \varphi \rangle$ en representación de momen-

tos es $p\varphi(p)$, donde $\varphi(p) \equiv \langle p | \varphi \rangle$. De igual forma podríamos demostrar que en representación de momentos la coordenada X_j es

$$X_j \sim i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j} \quad (3.86)$$

para el espacio de tres dimensiones.

Queda por estudiar la forma cómo pasamos de la representación de momentos a la de coordenadas. Para ello hemos de calcular $\langle p | x \rangle$. Introducimos el elemento de matriz $M \equiv \langle p | P | x \rangle$; si lo consideramos como el producto de $\langle p | P$ por $| x \rangle$ la ecuación conjugada hermitica de (3.85) da $M \equiv p \langle p | x \rangle$; si lo vemos como el producto de $\langle p |$ por $P | x \rangle$ mediante (3.82) y la ecuación (3.32) resulta

$$\begin{aligned} M &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle p | x \rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle p | x \rangle &= p \langle p | x \rangle \end{aligned} \quad (3.87)$$

y, por consiguiente,

$$\begin{aligned} \langle p | x \rangle &= ce^{+\frac{px}{i\hbar}} \\ \langle x | p \rangle &= c^* e^{-\frac{px}{i\hbar}} \end{aligned} \quad (3.88)$$

Puesto que una fase constante no modifica en nada el contenido físico de la teoría, según indicamos en el capítulo segundo, elegimos

$$c = c^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi i\hbar}} \quad (3.89)$$

como consecuencia de comparar (3-70) con

$$\delta(x' - x) \equiv \langle x' | x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x' | p \rangle dp \langle p | x \rangle = c^2 \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{p(x' - x)}{i\hbar}} \quad (3.90)$$

Establecemos ahora la relación entre las funciones de onda en ambas representaciones

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \langle p | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle p | x \rangle dx \varphi(x) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) e^{\frac{px}{i\hbar}} dx \end{aligned} \quad (3.91)$$

lo cual indica que las funciones de onda del mismo estado en las representaciones de momentos y coordenadas están relacionadas por medio de una transformación de Fourier. Los términos función de onda y paquete de ondas justificados ahora al ver que de hecho están formados por combinaciones lineales de ondas elementales.

En general cuando trabajamos con las tres dimensiones del espacio ordinario.

$$\varphi(p) = \varphi(p_1, p_2, p_3) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3x \varphi(x) e^{i\frac{p_j p_j}{\hbar}} \quad (3.92)$$

Observemos que el operador P tiene dos representaciones distintas mediante derivadas respecto al soporte continuo. La relación (3.83) dio la representación (3.84) cuando la dedujimos utilizando la ecuación hermítica conjugada de (3.32); mientras que en (3.87) obtenemos una expresión semejante pero con el signo cambiado. Por esto es preciso expresar la forma como han de actuar estas derivadas y escribir

$$P_j \sim i\hbar \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial x_j} \sim i\hbar \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_j} \quad (3.93)$$

con lo cual (3.87) es

$$\langle p | x \rangle \left(i\hbar \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial x} \right) = p \langle p | x \rangle$$

Como ejercicio de gran interés práctico vamos a calcular el siguiente elemento de matriz $\langle x | P^m | \varphi \rangle$. Ya conocemos por (3.83) que la función de onda del estado $P | \varphi \rangle$ es igual a $-i\hbar$ veces la derivada respecto a x de la función de onda de $|\varphi\rangle$. Siguiendo el mismo procedimiento utilizado entonces, llegaremos a la conclusión de que $\langle x | P^2 | \varphi \rangle$, o sea, la función de onda de $P^2 | \varphi \rangle$ en $-i\hbar$ veces la derivada respecto a x de la función de onda de $P | \varphi \rangle$. De esta forma, pues, se demuestra fácilmente que

$$\langle x | P^m | \varphi \rangle = (-i\hbar)^m \frac{\partial^m \varphi(x)}{\partial x^m} \quad (3.94)$$

7. PRINCIPIO DE COMPLEMENTARIEDAD DE BOHR

Ya hemos indicado que no debemos buscar el origen de las relaciones de incertidumbre de Heisenberg en los errores cometidos al realizar los experimentos de medida debidos a que los instrumentos de medida nunca son perfectos y no permiten determinar los valores de los observables

con una precisión infinita. En todos los razonamientos anteriores hemos supuesto que esta clase de errores es despreciable. El fundamento físico de las relaciones de incertidumbre es la modificación que el estado del sistema medido sufre como consecuencia de la intervención del aparato de medida, modificación que hasta cierto punto es incontrolable. Decimos hasta cierto punto pues la perturbación imprevisible sufrida por un sistema físico cuando en él realizamos una medida es suficientemente fuerte para que siempre se cumpla el principio de Heisenberg.

Los postulados fundamentales de la Mecánica Cuántica fueron formulados hace más de treinta años. La Física del siglo XIX sólo conocía la Mecánica Clásica. La representación de un sistema cuántico por medio de los elementos del espacio de Hilbert llama la atención por su carácter abstracto. Además la interpretación estadística es difícil de captar intuitivamente. Ahora bien, si intentamos representar los fenómenos cuánticos por medio de las imágenes que el hombre obtiene del macrocosmos, es decir, de una manera concreta y más accesible a la intuición, llegamos siempre a contradicciones. Este es el origen de la dualidad partícula-onda de los sistemas cuánticos, los cuales presentan los aspectos contradictorios de partículas y de ondas. Esto no quiere decir que no sea posible construir una imagen coherente de los fenómenos cuánticos; lo único que afirmamos es que nadie lo ha hecho aún.

Pero es preciso advertir que ningún requisito lógico exige que los conceptos más o menos abstractos de una teoría física puedan ser expresados en lenguaje concreto, capaces de ser aprehendidos por nuestra imaginación. La ausencia de unas imágenes que ayuden a nuestra intuición no es una insuficiencia de la teoría cuántica. Desde el punto de vista lógico, la aparente contradicción que nace en la cinemática cuántica al considerar los sistemas físicos que estudia bajo los aspectos contradictorios de partículas y de ondas fue resuelta mediante el principio de complementariedad desarrollado en 1927 por Bohr. Llamamos principio de complementariedad al nuevo instrumento lógico que liga conceptos que se excluyen mutuamente y que no pueden, por consiguiente, ser aplicados al mismo tiempo porque son contradictorios aunque, en verdad, ambos son necesarios para obtener una descripción completa de la realidad física.

Según Bohr, para estudiar los fenómenos físicos siempre es necesario utilizar la terminología clásica —del macrocosmos— aunque el fenómeno pertenezca al microcosmos. Además, puesto que hay una fuerte interacción en el dominio cuántico entre el fenómeno físico y el instrumento con el que se le observa no existe la distinción natural y clara entre ambos que exige el concepto ordinario de observación y, por consiguiente los resultados de observaciones efectuadas en el mismo sistema bajo distintas condiciones experimentales no pueden alcanzar su unidad en una imagen única, sino que aparecen con aspectos contradictorios.

Para evitar los errores que aparecen al utilizar sin cuidado tales imágenes contradictorias —las de partícula y de onda— hemos de delimitar

claramente sus dominios de validez. El principio de incertidumbre de Heisenberg expresa las restricciones con que podemos utilizar ambos puntos de vista. Este principio contiene de una manera cuantitativa muchos aspectos del de complementariedad de Bohr si enunciamos este último diciendo que la descripción por medio del lenguaje clásico de las propiedades físicas de sistemas cuánticos utiliza necesariamente pares de variables canónicas conjugadas, de forma que el conocimiento de cada una de estas variables está restringido por el principio de incertidumbre.

El principio de incertidumbre es, pues, el precio que pagamos por intentar describir fenómenos físicos mediante conceptos contradictorios, pero simultáneamente hemos de observar que el mecanismo lógico contenido en el principio de complementariedad implica una ampliación considerable de los medios humanos para describir los fenómenos naturales. Mientras que la Física de los siglos precedentes se rige por un sistema lógico estrecho, del cual es pieza fundamental el principio de contradicción, los fenómenos cuánticos establecen una conexión entre varios conceptos contradictorios mediante el principio de complementariedad, el cual constituye un definitivo avance lógico para estudiar los fenómenos físicos.

La dualidad partícula-onda es mantenida por el principio de complementariedad pero bajo su luz deja de ser paradójica: los aspectos ondulatorios y corpusculares de los sistemas cuánticos son dos aspectos complementarios que no pueden manifestarse más que por medio de dispositivos experimentales que se excluyen mutuamente. Todo intento de observar uno de los dos aspectos implica una modificación del dispositivo experimental que destruye cualquier posibilidad de observar el otro aspecto.

8. TEORIA DE TRANSFORMACIONES

Hemos utilizado la palabra representación en dos sentidos distintos. En primer lugar llamamos "representación" del sistema físico al conjunto completo de observables compatibles cuya medición da el máximo conocimiento posible del mismo. Obtenemos entonces sistemas completos de estados ortonormales correspondientes a cada conjunto completo de observables compatibles. Surge el segundo concepto de "representación" al representar los estados de un sistema y los operadores por medio de los distintos sistemas completos de estados ortonormales. Sin embargo, no cabe confusión alguna ya que en un caso se trata de representar el sistema físico, y en otro de representar los estados y observables.

Realizar una transformación en un sistema físico es reemplazar cada uno de sus observables X por un nuevo observable \bar{X} , cada uno de sus estados vectores $|\varphi\rangle$ por un nuevo estado $|\bar{\varphi}\rangle$, de forma que se conserven las propiedades físicas del sistema. Por hipótesis, el observable trans-

formado \overline{X} debe tener el mismo espectro de valores propios que el original X , y los estados propios de cada valor propio de \overline{X} han de ser los transformados de los estados propios del mismo valor propio de X . Estas son las dos condiciones que expresan la conservación de las propiedades físicas al realizar la transformación. Como ejemplo de transformaciones podemos citar las rotaciones, translaciones, simetrías.

Es preciso, sin embargo, pasar del concepto físico de transformación al matemático, y hallar la expresión matemática de los operadores que realizan tales transformaciones. Para alcanzar este objetivo vamos a estudiar las transformaciones que cambian la representación de estados y observables. Siendo las representaciones distintas formas de expresar el mismo contenido físico, tales transformaciones conservarán las propiedades físicas del sistema.

En el capítulo anterior llegamos a la conclusión de que la transformación que lleva de una representación de un operador a otra, es una transformación de semejanza, como era de esperar, ya que no es más que un cambio de ejes. El operador que realiza tal transformación tiene por elemento de matriz las funciones de transformación.

Supongamos que nos referimos en particular a las representaciones A, B, C... Tratamos de hallar los operadores que realizan el paso de una representación a otra. Para lograrlo, establecemos arbitrariamente una correspondencia biunívoca entre los distintos estados unidad de cada representación; lo cual es posible, ya que según vimos el número de estados unidad de una representación es independiente de la representación, es decir, es el mismo en todas las representaciones. Fijamos, pues, que estado $|b^\alpha\rangle$ corresponde a un cierto estado $|a^\alpha\rangle$

$$|b^\alpha\rangle \longleftrightarrow |a^\alpha\rangle \quad (3.95)$$

y así sucesivamente para cada par de representaciones.

El operador U_{BA} que realiza la transformación de la representación A a la representación B es

$$U_{BA} = \sum_{\alpha} |b^\alpha\rangle \langle a^\alpha| \quad (3.96)$$

Sus elementos de matriz en la representación A son

$$\langle a^\gamma | U_{BA} | a^\delta \rangle = \langle a^\gamma | b^\delta \rangle \quad (3.97)$$

y en la representación B son

$$\langle b^\gamma | U_{BA} | b^\delta \rangle = \langle a^\gamma | b^\delta \rangle \quad (3.98)$$

es decir, son iguales en ambas representaciones.

Tal operador actuando en un estado unidad $|a^\gamma\rangle$ de la representación A lo transforma en el correspondiente $|b^\gamma\rangle$ de la representación B

$$U_{BA} |a^\gamma\rangle = |b^\gamma\rangle \quad (3.99)$$

Llamamos transformación unidad aquella que no cambia la representación. El operador que la realiza es el operador unidad

$$U_{AA} = \sum_{\alpha} |a^{\alpha}\rangle \langle a^{\alpha}| = I \quad (3.100)$$

Dada una transformación generada por U_{BA} podemos también considerar la transformación recíproca que deshaga el cambio de representación que hizo la primera; el operador correspondiente será

$$U_{AB} = \sum_{\alpha} |a^{\alpha}\rangle \langle b^{\alpha}| \quad (3.101)$$

Evidentemente, se verifica

$$\begin{aligned} U_{AB} U_{BA} &= U_{AA} = I \\ U_{BA} U_{AB} &= U_{BB} = I \end{aligned} \quad (3.102)$$

equivalente a

$$U^{-1}_{BA} = U_{AB}$$

También es una transformación la realización sucesiva de dos o más transformaciones. Por ejemplo, podemos considerar el paso de la representación A a la B, y luego de la B a la C. La transformación resultante será el paso de la representación A a la C generada por el operador U_{CA} . Puesto que se verifica

$$U_{CB} U_{BA} = \left(\sum_{\beta} |c^{\beta}\rangle \langle b^{\beta}| \right) \left(\sum_{\alpha} |b^{\alpha}\rangle \langle a^{\alpha}| \right) = \sum_{\alpha} |c^{\alpha}\rangle \langle a^{\alpha}| = U_{CA} \quad (3.103)$$

vemos que a la realización sucesiva de dos transformaciones corresponde un operador U_{CA} que es el producto de los que generaban dichas transformaciones.

Hallando el hermitico conjugado del operador U_{BA} se tiene el U_{AB} que es U^{-1}_{BA} , es decir,

$$U^{+}_{BA} = U^{-1}_{BA} \quad (3.104)$$

Los operadores cuyo hermitico conjugado es su recíproco se llaman unitarios si pueden ser aplicados a un estado cualquiera. Tal es el caso con los operadores que generan la mayoría de las transformaciones.

Veamos cómo se transforma un estado cualquiera bajo la acción de estos operadores unitarios. Sea $|\varphi\rangle$ tal estado que en representación A es

$$|\varphi\rangle = \sum_{\alpha} \varphi(a^{\alpha}) |a^{\alpha}\rangle \quad (3.105)$$

Aplicando el operador U_{BA}

$$|\psi\rangle = U_{BA} |\varphi\rangle = \sum_{\alpha} \varphi(a^{\alpha}) |b^{\alpha}\rangle$$

Luego estas transformaciones, al operar sobre un estado cualquiera $|\varphi\rangle$ dan otro distinto $|\psi\rangle$ cuya función de onda en la nueva representación

tiene igual valor, $\varphi(a^\alpha) = \psi(b^\beta)$, que la función de ondas del estado primitivo en la representación original.

De la relación evidente para el elemento de matriz de un operador cualquiera X

$$\langle a^\alpha | X | a^\beta \rangle = \langle b^\alpha | U^{-1}_{BA} X U_{BA} | b^\beta \rangle \quad (3.107)$$

deducimos que el operador $\bar{X} \equiv U X U^{-1}$ tiene los mismos elementos de matriz en una nueva representación que el operador X en la primitiva, si U es el operador que realiza la transformación de la nueva a la primitiva representación. Y puesto que los elementos de matriz son los que llevan el sentido físico de la teoría, en una transformación en que los estados se transformen en $|\bar{\varphi}\rangle = U |\varphi\rangle$ los operadores sufren una transformación de semejanza $\bar{X} = U X U^{-1}$.

La propiedad fundamental de la transformación de semejanza con operadores lineales es la de conservar las relaciones algebraicas. Si

$$\bar{X} = U X U^{-1} \quad \bar{Y} = U Y U^{-1} \quad \bar{Z} = U Z U^{-1} \quad (3.108)$$

y se verifica

$$X + Y = Z$$

también se tiene $\bar{X} + \bar{Y} = \bar{Z}$. De forma idéntica llegamos a $\bar{X}\bar{Y} = \bar{Z}$ si tuviéramos $XY = Z$. En general, si una ecuación $f(X, Y, Z, \dots) = 0$ expresa una ley física en una cierta representación, la ecuación $f(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}, \dots) = 0$ es otra expresión de la misma ley pero en distinta representación siempre que tomemos el operador de transformación de la forma indicada.

Evidentemente si X es un observable, \bar{X} también ha de serlo, para que corresponda a la misma realidad física. Tal hecho está asegurado por la unitariedad del operador que realiza los cambios de representaciones. En efecto si X es observable $X = X^\dagger$ y entonces

$$\bar{X}^\dagger = (U X U^{-1})^\dagger = U X^\dagger U^{-1} = U X U^{-1} = \bar{X} \quad (3.109)$$

Si tenemos un conjunto completo de observables A formado por los operadores A_i , es condición necesaria para que todo $\bar{A}_i = U A_i U^{-1}$ sea hermitico que U sea unitario. En efecto se verifica

$$\bar{A}_i U = U A_i \quad \bar{A}_i^\dagger = \bar{A}_i \quad (3.110)$$

lo que implica, tomando la hermitica conjugada de aquella relación

$$U^\dagger \bar{A}_i = A_i U^\dagger \quad (3.111)$$

que multiplicada por U da

$$U^\dagger \bar{A}_i U = A_i U^\dagger U = U^\dagger U A_i \quad (3.112)$$

Por consiguiente U^+U conmuta con todos los operadores de un conjunto completo de operadores compatibles; si no es un operador del conjunto, ha de ser un múltiplo de la unidad. De hecho tomamos

$$U^+U = I \quad (3.113)$$

si tal transformación ha de conservar la longitud de los vectores como se ve a continuación

9. GRUPO UNITARIO

Queremos estudiar las propiedades de los operadores lineales unitarios, U , o sea de los que definidos para todo elemento del espacio de Hilbert verifican

$$U^+ = U^{-1} \quad (3.114)$$

La totalidad de tales operadores forman grupo respecto a la operación de multiplicación. El operador unidad es unitario; si U es unitario también lo es U^{-1} ; si U_1 y U_2 son unitarios, también lo es U_1U_2 .

La propiedad fundamental de los operadores lineales unitarios es la de corresponder a transformaciones bajo las cuales el producto escalar es invariante. Si definimos los estados transformados mediante

$$|\bar{\varphi}_1\rangle = U |\varphi_1\rangle \quad |\bar{\varphi}_2\rangle = U |\varphi_2\rangle \quad (3.115)$$

se verifica

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \bar{\varphi}_1 | \bar{\varphi}_2 \rangle \quad (3.116)$$

Enversamente toda transformación E bajo la cual el producto escalar de dos estados permanece constante es una transformación unitaria. Pues si se ha de verificar

$$\langle \varphi_1 | E^+E | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \quad (3.117)$$

para todo par de estados, deducimos

$$E^+E = I \quad (3.118)$$

Los operadores que conservan el producto escalar entre ciertos estados únicamente se llaman isométricos.

La relación (3.107) para operadores unitarios cualesquiera se generaliza en

$$\langle \bar{\varphi}_1 | \bar{X} | \bar{\varphi}_2 \rangle = \langle \varphi_1 | X | \varphi_2 \rangle \quad (3.119)$$

para un operador \bar{X} definido en (3.108).

Es fácil comprobar que un operador unitario U puede ser la expre-

sión matemática de una transformación física si definimos su operación sobre estados y observables como sigue

$$|\bar{\varphi}\rangle = U|\varphi\rangle \quad \bar{X} = UXU^{-1} \quad (3.120)$$

puesto que los nuevos estados y observables cumplen las dos condiciones suficientes para asegurar que la transformación conserva las propiedades físicas del sistema. Ahora bien, el operador unitario U que corresponde a la transformación física no está unívocamente determinado por la relación entre los estados y observables antes y después de verificar la transformación. Pues si U es el operador que de acuerdo con (3.120) realiza la transformación, también $U' = Ue^{i\alpha}$, donde α es real, puede realizar la misma transformación. En efecto, se verifica

$$\bar{X}' = U'XU'^{-1} = \bar{X} \quad (3.121)$$

y, además, $|\bar{\varphi}'\rangle = U'|\varphi\rangle$ solo difiere de $|\bar{\varphi}\rangle$ en un factor de fase, lo cual no modifica el contenido físico del estado. Así llegamos a la conclusión de que a cada transformación física corresponde un operador unitario que, exceptuado un factor de fase, está definido completamente por las leyes de transformación de las variables dinámicas del sistema.

Si A es un operador hermitico, el operador $U = e^{iA}$ es unitario como puede comprobarse inmediatamente. Mediante los valores y estados propios de A el operador unitario correspondiente puede escribirse así

$$U = e^{iA} = \sum_{\alpha} e^{ia\alpha} |a^{\alpha}\rangle \langle a^{\alpha}| \quad (3.122)$$

Puesto que los operadores unitarios forman grupo, en el caso de grupos continuos, tendrá especial interés el estudio de los operadores unitarios infinitesimales, ya que podremos formar operadores unitarios que correspondan a transformaciones finitas como producto de un número suficientemente grande de operadores unitarios infinitesimales. Y, así, para estudiar las transformaciones continuas que sufre un sistema físico bastará hacerlo con las transformaciones infinitesimales. Las traslaciones, rotaciones... son transformaciones continuas.

Si G_{λ} es un operador hermitico y λ es un parámetro, el operador

$$U = I + \frac{1}{i\hbar} \delta\lambda G_{\lambda} \quad (3.123)$$

es un operador unitario infinitesimal si $\delta\lambda$ es suficientemente pequeño. Para comprobarlo basta calcular su hermitico conjugado

$$U^{\dagger} = I - \frac{1}{i\hbar} \delta\lambda G_{\lambda} = U^{-1} \quad (3.124)$$

cuando despreciamos potencias de $\delta\lambda$ superiores a la primera. La importancia de los operadores unitarios infinitesimales radica precisamente

en que en todos los cálculos el parámetro $\delta\lambda$ entra linealmente. Al operador G_λ se le llama generador de la transformación continua caracterizado por el parámetro λ . Sus dimensiones son las de acción, \hbar , divididas por las de λ .

El operador G_λ ha de ser hermitico y ha de tener sentido actuando sobre cualquier elemento del espacio de Hilbert para que (3.123) sea unitario.

Bajo la acción del operador (3.123) un estado $|\varphi\rangle$ se transformará en un nuevo estado $|\bar{\varphi}\rangle$ por medio de

$$\left(1 + \frac{1}{i\hbar} \delta\lambda G_\lambda\right) |\varphi\rangle = |\bar{\varphi}\rangle \quad (3.125)$$

Si definimos la variación en el estado $\delta|\varphi\rangle$ generada por (3.123) así

$$\delta|\varphi\rangle \equiv |\bar{\varphi}\rangle - |\varphi\rangle \quad (3.126)$$

se verifica

$$i\hbar \delta|\varphi\rangle = \delta\lambda G_\lambda |\varphi\rangle \quad (3.127)$$

Un observable cualquiera X bajo la transformación generada por (3.123) se convertirá en \bar{X} de acuerdo con (3.119),

$$\bar{X} = UXU^{-1} = \left(1 + \frac{1}{i\hbar} \delta\lambda G_\lambda\right) X \left(1 - \frac{1}{i\hbar} \delta\lambda G_\lambda\right) \quad (3.128)$$

Definimos ahora la variación del operador mediante

$$\delta X \equiv \bar{X} - X \quad (3.129)$$

lo cual nos da

$$\delta X = \frac{\delta\lambda}{i\hbar} [G_\lambda, X] \quad (3.130)$$

relación en la que figura el conmutador del generador con el operador. No es difícil comprobar que los conmutadores satisfacen las mismas relaciones formales que el álgebra de las diferencias. Esta última da

$$\delta(XY) = (\delta X)Y + X\delta Y \quad (3.131)$$

donde no podemos cambiar el orden de los factores, pues, en general, δX no conmutará con Y . Pero se tiene

$$\delta(XY) = \frac{\delta\lambda}{i\hbar} [G_\lambda, XY] = \frac{\delta\lambda}{i\hbar} \left\{ [G_\lambda, Y]Y + X[G_\lambda, Y] \right\} = (\delta X)Y + X\delta Y \quad (3.132)$$

Para hallar la variación de $f(X)$ definida así $\delta f(X) = f(\bar{X}) - f(X)$ escribimos $\delta f(X) = \frac{\delta\lambda}{i\hbar} [G_\lambda, f(X)]$. Si queremos relacionar $\delta f(X)$ con la

variación δX desarrollaremos $f(X)$ en potencias de X y obtendríamos la variación de cada término aplicando sucesivamente (3.131), teniendo en cuenta que δX no conmutará, en general, con X . Por ejemplo,

$$\delta(X^3) = \delta\{(X^2)X\} = (\delta X^2)X + X^2\delta X = (\delta X)X^2 + X(\delta X)X + X^2(\delta X) \quad (3.133)$$

La validez de

$$\delta f(X) = \frac{\delta\lambda}{i\hbar} \left[G_\lambda, f(X) \right] \quad (3.134)$$

es consecuencia de lo dicho en (3.108), según lo cual

$$f(\bar{X}) = f(UXU^{-1}) = Uf(X)U^{-1} \quad (3.135)$$

Si X es un operador que tiene recíproco X^{-1} es particularmente interesante el cálculo de la variación del operador recíproco que resulta

$$\delta X^{-1} = -X^{-1}(\delta X)X^{-1} \quad (3.136)$$

La función de transformación $\langle a^\alpha | b^\beta \rangle$ bajo la acción de un operador unitario infinitesimal sufre una variación nula

$$\delta \langle a^\alpha | b^\beta \rangle \equiv \langle \bar{a}^\alpha | \bar{b}^\beta \rangle - \langle a^\alpha | b^\beta \rangle = 0 \quad (3.137)$$

dándonos una de las propiedades características de los operadores unitarios: la de conservar la ortonormalidad.

Observemos aquí que para realizar la transformación infinitesimal correspondiente al operador unitario infinitesimal (3.123) hemos de variar simultáneamente los estados y los observables de acuerdo con (3.127) y (3.130) a fin de conservar las propiedades físicas del sistema. Al estudiar la dinámica veremos que también el movimiento es una transformación continua con $\lambda = t$, el tiempo, pero entonces será suficiente variar o bien los estados o bien los observables, ya que en los distintos instantes de tiempo el sistema tiene distintas propiedades físicas.

10. GRUPOS DE TRANSFORMACIONES

Con las distintas transformaciones que podemos realizar en un sistema físico se pueden formar ciertos grupos de transformaciones. Llamaremos transformación producto de otras dos a la realización sucesiva, y en un orden determinado, de cada una de ellas. Evidentemente, el operador unitario que corresponderá a la transformación producto será, exceptuado un factor de fase, el producto de los operadores correspondientes a cada una de las transformaciones. Si es posible, elegiremos las fases de los operadores unitarios de forma que al grupo de transformaciones corresponda un grupo de operadores unitarios. Esta propiedad existe, efectivamente, para ciertos grupos, pero no para todos. En todos los casos encontrados hasta ahora en la Mecánica Cuántica siempre es

posible encontrar o bien un solo operador para cada transformación del grupo o bien dos operadores de signo contrario. Esto último tiene lugar en el caso de rotaciones de un sistema compuesto de un número impar de spines semi-enteros.

En mecánica clásica las transformaciones aquí estudiadas corresponden a las transformaciones canónicas.

Los grupos de transformaciones más importantes son las transformaciones del espacio (traslaciones, reflexiones, rotaciones) y sus distintos subgrupos. Otro grupo de transformaciones interesantes es el de permutaciones, que adquiere gran importancia al estudiar sistemas formados por subsistemas.

11. OPERADORES ANTIUNITARIOS

A toda transformación no siempre corresponde un operador unitario del espacio de Hilbert. Hay algunos casos en que la transformación, aunque preservando las propiedades físicas del sistema, transforma las relaciones algebraicas entre los observables del sistema en la relación compleja conjugada, lo cual no puede conseguirse por medio de operadores lineales unitarios, ya que según hemos visto en (3.108) éstos conservan las relaciones algebraicas entre los observables.

A tales transformaciones corresponden operadores antiunitarios K que son operadores unitarios antilineales. Por consiguiente, satisfacen la relación de unitariedad

$$K^* K = K K^* = I \quad (3.138)$$

y la de antilinearidad

$$K(\lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle) = \lambda_1^* (K |\varphi_1\rangle) + \lambda_2^* (K |\varphi_2\rangle) \quad (3.139)$$

donde λ_1 y λ_2 son parámetros complejos. No es tarea fácil interpretar físicamente la acción de operadores antilineales aunque son necesarios para representar la acción de ciertas transformaciones tales como la inversión temporal, es decir, el intercambio de futuro y pasado.

Un operador antiunitario K define una transformación antiunitaria de los operadores lineales y de los vectores del espacio de Hilbert, de acuerdo con las siguientes leyes de transformación

$$|\widehat{\varphi}\rangle = K |\varphi\rangle \quad \widehat{X} = K X K^{-1} \quad (3.140)$$

Entonces, si X es un observable, el operador \widehat{X} también es otro observable que tiene el mismo espectro de valores propios que X , y, además, el sub-espacio de cada valor propio de X se transforma en el correspondiente del mismo valor propio de \widehat{X} . Bajo una transformación anti-

unitaria los productos escalares se transforman en su complejo conjugado; y así (3.107) debe ser substituida por

$$\langle \widehat{\varphi}_2 | \widehat{X} | \widehat{\varphi}_1 \rangle = \langle \varphi_2 | X | \varphi_1 \rangle^* \quad (3.141)$$

Si a los parámetros λ les aplicamos la misma ley de transformación que a los operadores, obtenemos

$$K \lambda K^{-1} = \lambda^* \quad (3.142)$$

Por consiguiente, la transformada bajo un operador antiunitario de cualquier relación entre vectores y observables es la relación entre los vectores y observables transformados que se obtiene al reemplazar cada coeficiente por su complejo conjugado. Como ejemplo particular hacemos notar que las relaciones de conmutación (3.21) se convierten en

$$[\widehat{P}, \widehat{X}] = i \hbar \quad (3.143)$$

No queremos seguir desarrollando el estudio de los operadores antiunitarios, ya que su aplicación es limitada: aparecen esencialmente al estudiar la reversibilidad temporal de las ecuaciones del movimiento.

CAPITULO IV

PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI

1. SISTEMAS COMPUESTOS DE PARTES IDENTICAS

Los sistemas del microcosmos, objeto de estudio de la Mecánica Cuántica, que hemos considerado hasta ahora, no tenían estructura interna, pues no estaban formados por el conjunto de sus partes sino que los considerábamos como un todo. Sin embargo, existen sistemas en el microcosmos, tales como el núcleo atómico, formados a su vez por otros sistemas —protones y neutrones para el núcleo— para cuyo estudio hemos de aplicar también la Mecánica Cuántica; llamaremos a estos últimos, subsistemas. El objeto del presente capítulo es construir los estados y observables de un sistema compuesto por subsistemas idénticos entre sí a partir de los estados observables de los subsistemas que lo constituyen.

Apenas estudiamos sistemas formados por subsistemas distintos entre sí. En el apartado 3 introducimos el producto directo o topológico de espacios de Hilbert para presentar la cinemática del sistema tomando como base la de los subsistemas. Dos subsistemas son idénticos si sus propiedades físicas son rigurosamente iguales; ningún experimento permite distinguirlos. Podemos estudiar cada uno de ellos utilizando el mismo conjunto de observables. Citemos como ejemplo a dos electrones, o en general, un conjunto de partículas elementales de una clase determinada.

Hemos de advertir que para aplicar los resultados de este capítulo a casos prácticos es preciso que la interacción mutua entre los subsistemas sea despreciable, de forma que el estado del sistema esté perfectamente determinado conociendo los estados de los subsistemas que lo forman. Si la interacción entre los subsistemas es muy fuerte no podemos hablar de subsistemas ni de sus estados y hemos de representar al sistema como un todo o por medio de otro conjunto de subsistemas que cumplan la condición de ser casi independientes.

La diferencia entre sistema y subsistema es meramente lógica: el subsistema es parte del sistema, pero ambos caen en el dominio de la Mecánica Cuántica. El sistema tiene estructura interna y queremos estudiar sus propiedades precisamente a partir de la misma. Al subsistema lo consideramos como un todo, sin estructura, pero muy bien pudiera, a su vez, tenerla.

Evidentemente este capítulo será de gran transcendencia para la formulación relativista de la Mecánica Cuántica, pues para altas energías tiene

importancia física la posibilidad de crear o aniquilar partículas y, por consiguiente, para describir tal proceso, desarrollar un formalismo en el que podamos incluir varias partículas simultáneamente.

2. INDISTINGUIBILIDAD DE SUBSISTEMAS IDENTICOS

Consideremos un conjunto de subsistemas idénticos entre sí; por ejemplo, un conjunto de electrones. En Mecánica Clásica, los subsistemas idénticos no pierden su individualidad a pesar de tener propiedades físicas idénticas. Esto es así puesto que en Mecánica Clásica podemos numerar los subsistemas en un instante, y seguir el movimiento de cada uno de ellos en su trayectoria; y así en cualquier instante de tiempo después podemos identificarlos de nuevo.

En Mecánica Cuántica la situación es totalmente distinta como consecuencia del principio de incertidumbre. El concepto de trayectoria no tiene sentido aquí. Si conocemos exactamente la posición de un subsistema en un cierto instante, sus coordenadas no tienen valores perfectamente definidos incluso en un instante infinitamente próximo. Por consiguiente, aunque numeremos los subsistemas en un instante, no podemos identificarlos en instantes siguientes, y así no podemos decir cuál de los subsistemas ha pasado por un cierto lugar en un cierto instante.

En Mecánica Cuántica no hay posibilidad alguna, en principio, de distinción entre subsistemas idénticos, los cuales pierden su individualidad. La identidad de los subsistemas respecto a sus propiedades físicas tiene aquí consecuencias que no aparecen en Mecánica Clásica: son completamente indistinguibles.

Y así, ningún cambio físico debe tener lugar en las propiedades del sistema cuando intercambiamos dos cualesquiera de estos subsistemas idénticos. Esta circunstancia es el origen de ciertas propiedades peculiares de los sistemas cuánticos que no ocurren en el dominio clásico. Las transiciones que resultan al intercambiar dos subsistemas idénticos no pueden ser observados por procedimiento alguno, y, consiguientemente, los estados correspondientes del sistema han de ser exactamente el mismo estado, y hemos de negar que tal transición ha ocurrido, puesto que no podemos observarla.

Los observables del sistema serán, en general, funciones de los observables de sus subsistemas. Así, por ejemplo, si despreciamos la energía de interacción entre los subsistemas, la energía del sistema será la suma de las energías de cada uno de los subsistemas. La indistinguibilidad de los subsistemas implica que *todos los observables del sistema han de ser funciones simétricas de los observables de sus subsistemas*, es decir, tales observables han de ser invariantes respecto al intercambio de los observables de dos cualesquiera de sus subsistemas. Esta condición debe ser cierta cualquiera que sean las perturbaciones a que sometemos nuestro sistema

3. PRODUCTO DIRECTO O TOPOLOGICO DE ESPACIOS DE HILBERT

Consideremos dos espacios de Hilbert, ${}_1H$ y ${}_2H$ cuyos elementos son $|{}_1\varphi\rangle$ y $|{}_2\varphi\rangle$ respectivamente. Diremos que el producto $|{}_1\varphi\rangle, |{}_2\varphi\rangle$, respetando el orden de los factores, define un elemento $|{}_{12}\varphi\rangle$ de otro espacio de Hilbert, ${}_{12}H$, al que llamaremos producto directo o topológico de los anteriores, cuando para dos elementos cualesquiera de ${}_1H$ y ${}_2H$ se verifica

$$\begin{aligned} \{ |{}_1\varphi\rangle + |{}_1\varphi'\rangle \} \{ |{}_2\varphi\rangle + |{}_2\varphi'\rangle \} &= |{}_{12}\varphi\rangle + |{}_{12}\varphi'\rangle \\ \langle {}_1\varphi' | {}_1\varphi \rangle + \langle {}_2\varphi' | {}_2\varphi \rangle &= \langle {}_{12}\varphi' | {}_{12}\varphi \rangle \\ |\lambda {}_1\varphi\rangle | \lambda {}_1\varphi \rangle &= | \lambda {}_{12}\varphi \rangle \end{aligned} \quad (4-1)$$

donde definimos $| \lambda {}_1\varphi \rangle = \lambda | {}_1\varphi \rangle$. Es fácil ver que el espacio producto es también otro espacio de Hilbert. Utilizaremos la siguiente notación:

$${}_{12}H = {}_1H \otimes {}_2H \quad (4-2)$$

El procedimiento seguido no es más que una generalización del que se emplea para describir el plano —dos dimensiones— a partir de dos ejes de coordenadas rectangulares: el plano es el producto directo de dos espacios de una dimensión, de dos líneas rectas.

Podemos también definir de forma análoga el producto directo de un número finito de espacios de Hilbert. Un espacio de Hilbert, ${}_1H$, puede ser siempre considerado como contenido en otro espacio de Hilbert ${}_{12}H$ más amplio. Este hecho tiene una gran importancia física. En el Algebra de la Medida definíamos un conjunto completo de observables compatibles basándonos en la idea de que tales observables daban la máxima información de datos no contradictorios que podemos tener acerca de un sistema físico. Pero evidentemente, el número de observables que formen el conjunto dependerá del número de datos que nos interesa o que nuestras máquinas sean capaces de obtener acerca del sistema físico. Cuando, por cualquier motivo, deseemos que el Algebra de la Medida contenga más información, no estamos obligados a eliminar el álgebra construída antes para el estudio del sistema concreto, sino que podemos considerarla como contenida en un espacio de Hilbert mayor que aquel utilizado inicialmente para fijarla, de forma que las nuevas dimensiones del nuevo espacio, se emplean para incluir la información extra que ahora podemos o queremos incluir para completar nuestro estudio del sistema físico. El proceso es exactamente el mismo que el utilizado en Mecánica Clásica para representar los fenómenos físicos en espacios de una, dos, ... n dimensiones según convenga.

4. OPERADORES DE CREACION

Al introducir en el capítulo segundo el concepto de operador de creación (2,90), nos limitamos a considerar la posibilidad de obtener los estados unidad de una representación A por medio de los operadores de creación según indica la relación (2,89). Queremos ampliar ahora este proceso, y hallar los operadores unidad que actuando sobre el vacío generen estados cualesquiera que sean sus funciones de onda.

Sea $A \equiv \{A_r\}$, donde "r" va desde 1 hasta h, un conjunto completo de observables compatibles capaces de describir los estados físicos de uno cualquiera de los subsistemas que componen el sistema, es decir, el conocimiento de los valores de cada uno de los observables del conjunto A en un determinado subsistema es información suficiente para determinar el estado del mismo. Puesto que los subsistemas son idénticos entre sí, este mismo conjunto A sirve para representar los estados de cualquier subsistema del sistema.

Los estados unidad de la representación A son los estados propios (2-96). En general el subsistema se hallará en un estado de función de onda φ^t

$$|\varphi^t\rangle = \sum_{\beta} \varphi^t(a^\beta) |a^\beta\rangle \quad (4-3)$$

Evidentemente cualquier otro subsistema del conjunto también puede estar individualmente en este estado. Y por consiguiente con ayuda de (2,89) deducimos que el operador que crea el estado (4,3) a partir del vacío es

$$\chi^+(\varphi^t) = \sum_{\beta} \varphi^t(a^\beta) \chi^+(a^\beta) \quad (4-4)$$

Este estado no tiene sentido más que cuando sabemos qué subsistema está en él. Y esto sólo puede ocurrir cuando el sistema contiene un solo subsistema, ya que en cualquier otro caso, por ser los subsistemas indistinguibles, no podemos determinar qué subsistema está en (4-3). Así, pues, el estado del sistema con un solo subsistema es

$$|\varphi^t\rangle = \chi^+(\varphi^t) |0\rangle \quad (4-5)$$

Queremos que este método de construir los estados del sistema sea válido independientemente del número de subsistemas que contenga. El estado del sistema con dos subsistemas debe ser

$$|\varphi^t, \varphi^s\rangle = C_2 \chi^+(\varphi^t) \chi^+(\varphi^s) |0\rangle \quad (4-6)$$

donde C_2 es una constante de normalización que fijaremos más adelante. La expresión anterior (4-6) representa el estado formado por dos subsistemas; de ella no podemos decir cuál de estos se halla en el estado $|\varphi^t\rangle$, y cuál en el $|\varphi^s\rangle$. Solamente indica que uno de los dos está en $|\varphi^t\rangle$ y el otro en $|\varphi^s\rangle$, de acuerdo con la indistinguibilidad de los subsistemas.

Ahora bien, para que el coeficiente C_2 esté bien definido en (4-6) es

preciso exigir que los estados $|\varphi^t\rangle$ y $|\varphi^s\rangle$ estén normalizados, ya que de lo contrario la expresión (4-4) no define adecuadamente a los operadores $\chi^t(\varphi^t)$, sino que deja en libertad la constante de normalización. Evidentemente, (4-6) es un elemento de un espacio de Hilbert que es producto directo de los de cada subsistema.

El operador de aniquilación correspondiente es

$$\chi(\varphi^t) = \sum_{\beta} \varphi^{t*}(a^{\beta}) \chi(a^{\beta}) \quad (4-7)$$

Pasemos ahora a estudiar la forma general del estado formado por n subsistemas idénticos.

5. ESPACIO DE FOCK

Supongamos que queremos hallar el estado del sistema que contiene n_1 subsistemas en el estado $|\varphi^1\rangle$, n_2 subsistemas en el estado $|\varphi^2\rangle$, n_s subsistemas en el estado $|\varphi^s\rangle$ y así sucesivamente. El número de subsistemas del mismo será n donde

$$n = \sum_s n_s \quad (4-8)$$

Conocida la sucesión de estados individuales de los subsistemas $|\varphi^s\rangle$ ($S = 1, 2 \dots$) y los números n_s de subsistemas idénticos que están en cada uno de ellos, el estado del sistema está completamente determinado. No lo estaría si los subsistemas no fueran idénticos, pues además de la información anterior para determinar el estado del sistema deberíamos saber qué subsistemas —y no sólo cuántos— se hallan en cada uno de los estados $|\varphi^s\rangle$, pero si los subsistemas son idénticos, no es posible distinguirlos y no cabe hacer esta última pregunta.

Los números enteros n_s reciben el nombre de números de ocupación. Si fijamos los estados $|\varphi^s\rangle$, el estado del sistema puede ser representado de la siguiente forma:

$$|n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle \quad (4-9)$$

vector en el que figuran únicamente los números de ocupación; así, por ejemplo, el estado (4-6) de dos subsistemas introducido en el apartado anterior, en esta notación se escribe así:

$$|0_1, 0_2 \dots 1_s, \dots 1_t \dots\rangle \quad (4-10)$$

o más sencillamente

$$|1_s, 1_t\rangle \quad (4-11)$$

suponiendo que todos los números de ocupación que no figuren expresamente son cero.

Para que la notación (4-9) no sea ambigua, hemos de suponer que todos

los estados individuales $|\varphi^t\rangle$ han de ser ortogonales entre sí dos a dos. Puesto que están normalizados a la unidad han de cumplir

$$\langle \varphi^t | \varphi^s \rangle = \delta_{ts} \quad (4-12)$$

(t, s = 1, 2 ...)

Si este requisito no fuera impuesto podríamos desarrollar $|\varphi^s\rangle$ en una combinación lineal de los demás, entre ellos el $|\varphi^t\rangle$, y entonces (4-6), por ejemplo, indicaría que más de un subsistema está en el estado $|\varphi^s\rangle$ y menos de uno en el estado $|\varphi^t\rangle$, lo cual complica la interpretación física. La restricción (4-12) puede ser eliminada, según indicaremos más adelante. Esta limitación implica que los estados $|\varphi^s\rangle$ (S = 1, 2 ...) son estados unidad de una representación desconocida.

Evidentemente, la notación (4-9) determina el estado del sistema si fijamos previamente el conjunto $|\varphi^s\rangle$ de estados ortonormales, como supondremos que hemos hecho, a partir de ahora, siempre que la utilicemos.

El espacio formado por los estados (4-9), que difieren en los valores de los números de ocupación, se llama espacio de Fock. El espacio de Fock no fija, pues, el número de subsistemas que componen el sistema. De aquí que sea muy apropiado para representar los fenómenos relativistas en Mecánica Cuántica.

El estado vacío de subsistemas es

$$|O_1, O_2 \dots O_s \dots\rangle = |O\rangle \quad (4-13)$$

El estado formado por un solo subsistema es, según (4-7), el siguiente

$$|1_t\rangle = \chi^+(\varphi^t) |O\rangle \quad (4-14)$$

Ya indicamos que queremos ampliar la definición de operadores de creación o de aniquilación, de forma que esencialmente modifiquen los números de ocupación del sistema sobre el que actúan. Esto es una generalización de la definición (2-22) del operador de creación y del de aniquilación que hasta ahora sólo podían actuar en el vacío. Esta generalización impondrá sobre los operadores de creación y de aniquilación ciertas restricciones que vamos a determinar.

La generalización debe hacerse siguiendo el sentido físico, de forma que

$$\begin{aligned} \chi^+(\varphi^s) |n_1 \dots n_s \dots\rangle &= \eta_s \sqrt{n_s + 1} |n_1 \dots n_s + 1 \dots\rangle \\ \chi(\varphi^s) |n_1 \dots n_s, \dots\rangle &= \eta_s \sqrt{n_s} |n_1, \dots n_s - 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (4-15)$$

La expresión de las constantes $\eta_s \sqrt{n_s + 1}$ y $\eta_s \sqrt{n_s}$ que figuran en el segundo miembro se introduce para hacer más fácil la normalización de los nuevos estados. El número η_s es un número real que cumple la relación.

$$\eta_s^2 = 1 \quad (4-16)$$

Veremos más adelante la necesidad de introducirlo.

Para estudiar el estado general del sistema con $n_1, n_2, n_3, \dots, n_s, \dots$ sub-

sistemas en los estados de función de onda $\varphi^1, \varphi^2, \varphi^3, \dots, \varphi^s, \dots$ respectivamente, hemos de considerar las variables dinámicas número de subsistemas N_s como observables. Sus valores propios son 0, 1, 2, 3 ..., es decir, el conjunto de los números naturales.

El estado general (4-9) será simultáneamente un estado propio de todos los operadores N_s como indica la expresión

$$N_s | n_1, n_2 \dots n_s, \dots \rangle = n_s | n_1, n_2 \dots n_s \dots \rangle \quad (4-17)$$

El número total de subsistemas en el sistema (4-17) es

$$n = \sum_s n_s \quad (4-18)$$

y, por consiguiente, el operador número de subsistemas del sistema es

$$N = \sum_s N_s \quad (4-19)$$

Los distintos estados (4-17) forman un conjunto completo de estados unidad del sistema formado por un número arbitrario de subsistemas. Ahora bien, si tenemos un conjunto de observables tales que sus estados propios forman un conjunto completo de estados unidad con el significado de que cualquier estado del sistema puede ser escrito como una combinación lineal de tales estados unidad, de acuerdo con el principio de superposición, tales observables conmutan. Por consiguiente, todos los operadores N_s conmutan.

$$N_s N_t = N_t N_s \quad (4-20)$$

Además, sólo tenemos un estado (4-17) para cada conjunto de números de ocupación $n_1, n_2 \dots n_s \dots$; por consiguiente, los observables N_s forman un conjunto completo de observables compatibles para el espacio de Fock, puesto que el conocimiento de sus valores en un sistema es suficiente para determinar completamente el estado del sistema.

Las propiedades de normalización y ortogonalidad entre estos estados del espacio de Fock están incluídos en la siguiente relación:

$$\langle n'_1, n'_2 \dots n'_s \dots | n_1, n_2 \dots n_s \dots \rangle = \prod_s \delta_{n_s, n'_s} \quad (4-21)$$

Evidentemente, esta representación de los estados del sistema en el espacio de Fock tiene extraordinaria importancia para la Mecánica Cuántica relativista en que, por haber suficiente energía, el proceso de creación o aniquilación de subsistemas es importante. Relativísticamente la estructura de los sistemas puede, pues, cambiar cuando, según las ideas de Einstein, la energía se convierte en un subsistema o, un subsistema desaparece produciendo cierta energía.

Si no hay interacción entre los subsistemas y los estados individuales de cada uno de ellos, son estados propios del operador energía, puesto que entonces la energía total del sistema es la suma de las energías de sus componentes, y los estados (4-9) serán también estados propios del opera-

dor energía total. Cuando hay interacción entre los subsistemas del problema es más difícil de estudiar.

Esta representación de los sistemas en el espacio de Fock considerando su estructura interna, es aplicable para los fenómenos no relativistas. En este caso el número total de subsistemas permanecerá constante durante los procesos dinámicos, aunque podían variar los valores de los distintos números de ocupación siempre de forma que su suma total sea el número fijo n .

Hubiera sido suficiente escribir una de las dos ecuaciones que figuran en (4-15); la otra es consecuencia de esta única al exigir que los operadores de creación y aniquilación de un mismo subsistema sean operadores mutuamente hermíticos conjugados.

6. OPERADOR NUMERO. ESTADOS DEL SISTEMA

Tratemos ahora de escribir los operadores N_s en función de los de creación y aniquilación introducidos en (4-4). El operador $\chi^+(\varphi^s) \chi(\varphi^s)$ actuando sobre el estado (4-9) debe, evidentemente, multiplicarlo por una constante, puesto que deja invariante todos los números de ocupación: el operador $\chi(\varphi^s)$ disminuye n_s en una unidad, mientras que $\chi^+(\varphi^s)$ lo restaura a su valor inicial. Haciendo uso sucesivo de las definiciones (4-15) y de la limitación (4-16) se ve inmediatamente que $\chi^+(\varphi^s) \chi(\varphi^s)$ es el operador que, actuando en un sistema, da el número de subsistemas en el estado $|\varphi^s\rangle$ de acuerdo con la relación (4-17). Por consiguiente, el operador N_s es

$$N_s = \chi^+(\varphi^s) \chi(\varphi^s) \quad (4-22)$$

El operador número total de subsistemas N del sistema será, evidentemente, la suma de los distintos operadores N_s para todo s , es decir, estará definido por

$$N = \sum_s \chi^+(\varphi^s) \chi(\varphi^s) \quad (4-23)$$

pues cuando se aplica a un sistema con n subsistemas idénticos entre sí, da el número n de subsistemas que lo integran. Sea $|n\rangle$ un estado genérico de ese sistema; evidentemente, de esta manera no está completamente determinado, pues debíamos indicar los estados en que se hallan los subsistemas del mismo; pero tal notación es suficiente para nuestros propósitos presentes. La propiedad esencial del operador N es

$$N |n\rangle = n |n\rangle \quad (4-24)$$

Supongamos que $|n\rangle$ contenga al menos un subsistema en el estado $|\varphi^s\rangle$. Si el estado $|n\rangle$ contiene n subsistemas de forma semejante $\chi(\varphi^s) |n\rangle$ ha de contener $n-1$ subsistemas, mientras que el $\chi^+(\varphi^s) |n\rangle$

contendrá $n-1$ subsistemas. Ambas relaciones se expresan, de acuerdo con (4-24), así:

$$N \chi^+(\varphi^s) | n \rangle = (n+1) \chi^+(\varphi^s) | n \rangle \tag{4-25}$$

$$N \chi(\varphi^s) | n \rangle = (n-1) \chi(\varphi^s) | n \rangle$$

Ahora nos interesa hallar las limitaciones que estas hipótesis imponen en los operadores de creación y aniquilación de un subsistema indistinguible. Las relaciones (4-25) pueden escribirse también así:

$$\begin{aligned} [N, \chi^+(\varphi^s)] | n \rangle &= \chi^+(\varphi^s) | n \rangle \\ [N, \chi(\varphi^s)] | n \rangle &= -\chi(\varphi^s) | n \rangle \end{aligned} \tag{4-26}$$

y puesto que $| n \rangle$ puede ser un estado cualquiera de un sistema con un número arbitrario de componentes, deducimos que las relaciones anteriores han de ser válidas entre operadores también

$$\begin{aligned} [N, \chi(\varphi^s)] &= -\chi(\varphi^s) \\ [\chi^+(\varphi^s), N] &= -\chi^+(\varphi^s) \end{aligned} \tag{4-27}$$

que, mutuamente, son hermíticos conjugados, puesto que N es autohermítico. Supongamos ahora que (4-27) se verifique, lo cual implica la validez de (4-25). Evidentemente, $\chi^+(\varphi^s) | 0 \rangle$ es el estado de un solo subsistema. El sistema con dos subsistemas será, según lo anterior,

$$C_2 \chi^+(\varphi^s) \chi^+(\varphi^t) | 0 \rangle \tag{4-28}$$

Aquí sólo sabemos que un subsistema está en el estado $|\varphi^s\rangle$ y el otro en estado determinado por $|\varphi^t\rangle$; pero no podemos decir cuál es el estado en que está cada uno de los dos subsistemas. El estado general del sistema formado por n subsistemas, por consiguiente, es:

$$| n \rangle = C_n \prod_{s=1}^n \chi^+(\varphi^s) | 0 \rangle \tag{4-29}$$

Estos estados deben ser normalizados a la unidad para lo cual introducimos la constante C_n .

7. FERMIONES Y BOSONES

Es muy importante observar que el estado del sistema no puede depender en absoluto del orden con que escribimos los operadores de creación en el producto (4-29) que actúa sobre el estado vacío, puesto que los subsistemas son idénticos entre sí y, por consiguiente, indistinguibles. Y así, por ejemplo, $\chi^+(\varphi^t) \chi(\varphi^s) | 0 \rangle$ ha de representar el mismo estado que (4-28)

y, por consiguiente, no puede diferir de él más que en un factor de fase. Si λ es una constante se debe verificar.

$$\chi^+(\varphi') \chi^+(\varphi^*) = \lambda \chi^+(\varphi^*) \chi^+(\varphi') \quad (4-30)$$

Repetiendo la permutación de los operadores de creación una vez más, llegamos a

$$\lambda^2 = 1$$

o sea

$$\lambda = \pm 1 \quad (4-31)$$

Puesto que λ es real, una relación semejante a (4-30) se verifica con los operadores de aniquilación.

Tenemos dos clases de subsistemas físicos. Las variables dinámicas de la primera clase corresponden a $\lambda = 1$. Los operadores de creación correspondientes conmutan entre sí; lo mismo hacen los operadores de aniquilación según se deduce de hacer $\lambda = 1$ en (4-30). Los subsistemas de esta clase se llaman de Bose-Einstein. Como ejemplo podemos mencionar el fotón. Los operadores de creación de esta primera clase suelen designarse así:

$$\chi^+(\varphi^*) \equiv \Phi^+(\varphi^*) \quad (4-32)$$

Para ellos se verifica

$$\begin{aligned} [\Phi(\varphi'), \Phi(\varphi^*)] &= 0 \\ [\Phi^+(\varphi'), \Phi^+(\varphi^*)] &= 0 \end{aligned} \quad (4-33)$$

La segunda clase está caracterizada por la raíz $\lambda = -1$. Los operadores de creación correspondientes anticonmutan entre sí; también anticonmutan entre sí los de aniquilación. Los subsistemas de esta clase se distinguen con el nombre de Fermi-Dirac. A ella pertenecen la mayoría de las partículas elementales como los electrones, protones, neutrones... Los operadores de creación de los subsistemas de Fermi-Dirac suelen escribirse de la siguiente forma:

$$\chi^+(\varphi') \equiv \psi^+(\varphi') \quad (4-34)$$

y si $\{A, B\}$ es el anticonmutador de A y B se verifica

$$\begin{aligned} \{\psi(\varphi'), \psi(\varphi^*)\} &= 0 \\ \{\psi^+(\varphi'), \psi^+(\varphi^*)\} &= 0 \end{aligned} \quad (4-35)$$

El estado (4-28) formado por dos subsistemas idénticos es simétrico o antisimétrico respecto al intercambio de los mismos según sean bosones—subsistemas de Bose-Einstein— o fermiones. Este resultado puede ser generalizado inmediatamente a sistemas formados por un número finito cualquiera de subsistemas idénticos. Pues si cualquier par de ellos ha de ser descrito por medio de un estado simétrico, por ejemplo, cualquier otro par, debe tener la misma propiedad. De aquí que el estado de subsistemas

idénticos, o bien, no cambie cuando cualquier par de subsistemas es intercambiado, o bien, cambie su signo, al realizar en él la misma operación. En el primer caso el estado es simétrico; y en el segundo, antisimétrico. Este mismo resultado es obtenido cuando trabajamos con la expresión (4-29) para el estado del sistema y las propiedades de conmutación (4-33) y (4-35). También deducimos de esta forma que a un conjunto de fermiones corresponde un estado antisimétrico, mientras que a uno de bosones corresponde uno simétrico.

Supongamos que los subsistemas fueran a su vez compuestos: La simetría o antisimetría de los estados que correspondan a estos subsistemas dependerá del número de fermiones que entren en su composición, ya que el intercambio de dos subsistemas compuestos idénticos es equivalente al intercambio simultáneo de varios pares de componentes idénticos. El intercambio de bosones no modifica el estado del subsistema, mientras que lo hace el intercambio de fermiones. Por consiguiente, subsistemas compuestos formados por un número impar de fermiones, se comportan como fermiones, mientras que los que contengan un número par de fermiones pertenecen a la clase de Bose-Einstein. Y así, los núcleos atómicos cuyo peso atómico sea impar, son de la clase Fermi-Dirac, y los que tienen un peso atómico par, son bosones.

Como colofón de este apartado examinamos las consecuencias que las propiedades de conmutación (4-33) y (4-35) implican en las relaciones (4-27). Para la clase de Bose-Einstein, después de unas pocas manipulaciones algebraicas, tenemos

$$[\Phi(\varphi^s), \Phi^+(\varphi^t)] = \delta_{s,t} \tag{4-36}$$

mientras que para los fermiones llegamos a

$$\{ \psi(\varphi^s), \psi^+(\varphi^t) \} = \delta_{s,t} \tag{4-37}$$

Si existen operadores que verifiquen (4-33) y (4-36), o bien (4-35) y (4-37), la expresión (4-29) da el estado del sistema correspondiente y (4-23) es el operador número.

Para que las relaciones (4-36) y (4-37) sean válidas, es preciso que φ^s y φ^t sean funciones de onda de estados ortogonales, o iguales. Sin embargo, (4-29) es válida incluso cuando las distintas funciones de onda no lo sean. En efecto, limitémonos al caso de dos subsistemas idénticos, uno de los cuales está en el estado $|\varphi_1\rangle$ y el otro en el $|\varphi_2\rangle$. Por el principio de superposición escribiremos $|\varphi_2\rangle$ en la base completa que forman los estados ortogonales $|\varphi^s\rangle$.

$$|\varphi_2\rangle = \sum_s R_s |\varphi^s\rangle \tag{4-38}$$

donde R_s son constantes. Y supongamos, para simplificar, que $|\varphi_1\rangle = |\varphi^s\rangle$. Decimos que

$$\chi^+(\varphi_2) \chi^+(\varphi^s) |0\rangle \tag{4-39}$$

es el estado de esos dos subsistemas indistinguibles. El operador $\chi^+(\varphi_2)$ según (4-4) se escribirá así:

$$\chi^+(\varphi_2) = \sum_s R_s \chi^+(\varphi^s) \quad (4-40)$$

y, por consiguiente, (4-39) es

$$\sum_s R_s \chi^+(\varphi^s) \chi^+(\varphi^s) |0\rangle \quad (4-41)$$

lo cual corresponde al sentido físico que hemos dado al hacer la descomposición (4-40).

Hemos indicado anteriormente que (4-29) debe ser normalizado a la unidad. Supongamos que, de acuerdo con (4-12), $|\varphi^s\rangle$ describan estados normalizados a uno. El factor C_n de normalización del estado (4-29) que contiene n bosones es

$$C_n^B = (n_1! n_2! \dots n_h!)^{-1/2} \quad (4-42)$$

$$\sum_s n_s = n$$

dado en función de los números de ocupación n_1, n_2, \dots, n_h . Para deducirlo hallamos el valor del cuadrado del módulo del estado $\chi^{+n_1}(\varphi^1) |0\rangle$. De acuerdo con la ley de recurrencia

$$\langle 0 | \chi^{n_1}(\varphi^1) \chi^{+n_1}(\varphi^1) | 0 \rangle = n_1 \langle 0 | \chi^{n_1-1}(\varphi^1) \chi^{+n_1-1}(\varphi^1) | 0 \rangle$$

por lo cual

$$\langle 0 | \chi^{n_1}(\varphi^1) \chi^{+n_1}(\varphi^1) | 0 \rangle = n_1! \quad (4-43)$$

de donde se obtiene inmediatamente (4-42).

Si dos subsistemas jamás pudieran estar en el mismo estado —como ocurre si son fermiones, según vamos a ver inmediatamente— tal factor de normalización se convierte en

$$C_n^F = 1 \quad (4-44)$$

8. PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI

Consideremos un sistema formado por n fermiones en estados cuyas funciones de onda sean $\varphi^1, \varphi^2, \dots, \varphi^s, \dots, \varphi^n$. El estado del sistema tenida en cuenta su normalización, es

$$|n\rangle = \psi^+(\varphi^1) \dots \psi^+(\varphi^1) \dots \psi^+(\varphi^s) \dots \psi^+(\varphi^n) |0\rangle \quad (4-45)$$

Supongamos ahora que dos cualesquiera de estos fermiones estén en el mismo estado, es decir, que $\varphi^t = \varphi^s$: La relación de anticonmutación (4-35) para los correspondientes operadores de creación se convierte en

$$\psi^+(\varphi^t) \psi^+(\varphi^s) = -\psi^+(\varphi^s) \psi^+(\varphi^t) \quad (4-46)$$

o sea, un operador es igual al mismo con el signo cambiado. Tal operador ha de ser nulo

$$\psi^+(\varphi^t) \psi^+(\varphi^s) = 0 \quad t = s \quad (4-47)$$

y, por consiguiente, (4-45) es igual a cero. Este es el principio de exclusión de Pauli que podemos enunciar de la siguiente manera: *Dos fermiones no pueden ocupar el mismo estado cuántico en un sistema.* La importancia de este principio es enorme: ha permitido estudiar la estructura del átomo y explicar muchas observaciones hechas en química. El principio de exclusión no es aplicable a bosones: pueden existir en un sistema un número cualquiera de bosones en el mismo estado, según deducimos de las reglas de conmutación.

Experimentalmente observamos que el carácter fermiónico o bosónico de un subsistema está en correspondencia biunívoca con su spin, que es el momento angular intrínseco del mismo, y que estudiaremos con detalle más adelante. De hecho, existe una regla general por la cual subsistemas de spin semi-entero son fermiones, mientras que aquellos de spin entero son bosones. Y esta regla no tiene excepción alguna.

Dada la antisimetría de (4-45), independientemente de su normalización, queda el problema del signo que va delante del estado, el cual queda determinado cuando fijemos una ordenación de los operadores de creación. De aquí la existencia del número η_s que aparecía en (4-15). Esta dificultad no aparecía en el caso de bosones, puesto que, dada la simetría del estado, su signo, una vez elegido, era conservado bajo toda permutación de las partículas. Para bosones, pues, $\eta_s = 1$, mientras que para fermiones η_s será determinado más adelante.

9. SIMETRIZACION O ANTISIMETRIZACION

Consideremos un sistema formado por n subsistemas idénticos, por ejemplo, n electrones: Puesto que los electrones son fermiones, su estado será antisimétrico respecto al intercambio de dos cualesquiera de los mismos, de acuerdo con cuanto precede. Pero estos n electrones no son los únicos que hay en el universo. Hay muchos más que también son idénticos a los n que consideramos, y, por consiguiente, indistinguibles de los mismos. No sabemos, pues, cuáles son esos n electrones. Y así, estrictamente, hemos de considerar sistemas que contengan todos los electrones del universo para poder antisimetrizar adecuadamente los estados correspondientes. Ignorar los otros, y tratar el sistema de n electrones como un sistema formado por electrones distintos del resto, supone que las propiedades de esos electrones son distintas de las de los demás electrones del universo. Podemos preguntarnos si hay casos en que esta última hipótesis sea válida, o, si la identidad de los subsistemas nos obliga a admitir siempre una misteriosa correlación entre todos los electrones del universo.

Investiguemos las consecuencias de la identidad de los subsistemas en

el caso cuando la conducta de los componentes del sistema es conocida aproximadamente. De hecho, los n electrones del sistema estudiado se hallan todos en el interior de un cierto dominio D del espacio; y las interacciones posibles entre éstos y cuantos se hallan en el exterior de D son despreciables. Si estos últimos no pueden penetrar en D , podemos afirmar que los n electrones de nuestro sistema son perfectamente distinguibles de los del resto del universo aunque sean indistinguibles entre sí. En este caso las consideraciones teóricas que nos forzaban a formar estados antisimétricos para fermiones (o simétricos para bosones) dejan de existir para todos los electrones del universo aunque siguen siendo válidas para los n electrones de nuestro sistema. Y así podemos ignorar, a efectos de construir el estado del sistema, cuantos electrones se hallan fuera de D .

La condición de distinguibilidad la hemos expresado así: todos los electrones del sistema son interiores a D ; los electrones exteriores al dominio D no pueden penetrar en él. Esto es equivalente a decir que las funciones de ondas de los electrones interiores a D se anulan en el exterior, mientras que las correspondientes a electrones exteriores a D se anulan en el interior de D . Genéricamente podemos establecer que cuando las funciones de ondas de subsistemas idénticos no se superponen, no es preciso aplicar el principio de indistinguibilidad a todos los subsistemas del universo; hemos de limitarnos a simetrizar o antisimetrizar, según convenga, los estados formados por subsistemas cuyas funciones de onda se superponen.

Los resultados anteriores son de gran importancia práctica ya que, de no ser ciertos, tendríamos que considerar en cualquier problema siempre todos los subsistemas idénticos que hay en el universo; lo cual es, a todas luces, imposible.

10. FUNCIONES DE ONDA

El estado general de un sistema formado por un solo subsistema —sistema y subsistema coinciden— es

$$|\varphi^s\rangle = \sum_{\beta} \varphi^s(a^{\beta}) |a^{\beta}\rangle \quad (4-48)$$

A tal sistema, en representación A , corresponde una función de onda $\varphi^s(a^{\beta})$, puesto que en efecto se verifica

$$\langle a^{\gamma} | \varphi^s \rangle = \sum_{\beta} \varphi^s(a^{\beta}) \langle a^{\gamma} | a^{\beta} \rangle = \varphi^s(a^{\gamma}) \quad (4-49)$$

Queremos obtener ahora la función de onda que corresponde a un sistema formado por n subsistemas idénticos entre sí, en función de las funciones de onda de cada uno de los componentes del sistema. Hagamos todo en representación A , como hasta aquí. El estado general será construido por medio de operadores de creación actuando en el estado vacío tal como es-

cribimos en (4-29). Para comenzar limitémonos al caso $n=2$. El estado del sistema será

$$|1_1, 1_2\rangle = C_2 \chi^+(\varphi^1) \chi^+(\varphi^2) |0\rangle \quad (4-50)$$

φ^1 y φ^2 no tienen por qué ser estados ortogonales entre sí. Pueden ser cualesquiera, pero los elegimos ahora, ortonormales.

Para obtener su función de onda hemos de definir las bases sobre las cuales hemos de proyectar. Tales bases serán los estados de un sistema formado por dos subsistemas indistinguibles, los cuales están en los estados unidad de la representación A. Es decir, las bases que hemos de elegir serán

$$C \chi^+(a^\gamma) \chi^+(a^\alpha) |0\rangle \quad (4-51)$$

y, por consiguiente, la función de onda que buscamos es

$$\begin{aligned} \varphi_{12}(a^\gamma, a^\alpha) &= C \langle 0 | \chi(a^\alpha) \chi(a^\gamma) \chi^+(\varphi^1) \chi^+(\varphi^2) | 0 \rangle = \\ &= C \sum_{\beta, \delta} \varphi^1(a^\beta) \varphi^2(a^\delta) \langle 0 | \chi(a^\alpha) \chi(a^\gamma) \chi^+(a^\beta) \chi^+(a^\delta) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (4-52)$$

Hemos de calcular el elemento de matriz vacío a vacío de un producto de operadores de creación y aniquilación. Para ello hacemos uso de la propiedad según la cual un operador de aniquilación actuando en el vacío ha de dar cero, pues nada tiene que aniquilar.

$$\chi |0\rangle = 0 \quad (4-53)$$

Por consiguiente, haciendo uso de (4-36) y (4-37) válidas en este caso, puesto que los estados unidad son ortonormales dos a dos, conmutamos los operadores hasta que los de aniquilación actúen directamente en el vacío.

Comencemos por el caso de Bose-Einstein: Entonces

$$\begin{aligned} &\langle 0 | \Phi(a^\alpha) \Phi(a^\gamma) \Phi^+(a^\beta) \Phi^+(a^\delta) | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \Phi(a^\alpha) (\delta_{\beta, \gamma} + \Phi^+(a^\beta) \Phi(a^\gamma)) \Phi^+(a^\delta) | 0 \rangle = \\ &= \delta_{\beta, \gamma} \langle 0 | (\delta_{\alpha, \delta} + \Phi^+(a^\delta) \Phi(a^\alpha)) | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | \Phi(a^\alpha) \Phi^+(a^\beta) (\delta_{\gamma, \delta} + \Phi^+(a^\delta) \Phi(a^\gamma)) | 0 \rangle = \\ &= \delta_{\beta, \gamma} \delta_{\alpha, \delta} + \delta_{\gamma, \delta} \delta_{\alpha, \beta} \end{aligned} \quad (4-54)$$

y, por consiguiente, la función de onda que buscamos, haciendo la constante de normalización $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$, es

$$\begin{aligned} \varphi_{21}^B(a^\gamma, a^\alpha) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\beta, \delta} \varphi^1(a^\beta) \varphi^2(a^\delta) \{ \delta_{\beta, \gamma} \delta_{\alpha, \delta} + \delta_{\gamma, \delta} \delta_{\alpha, \beta} \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi^1(a^\gamma) \varphi^2(a^\alpha) + \varphi^1(a^\alpha) \varphi^2(a^\gamma)) = \varphi_{12}^B(a^\alpha, a^\gamma) \end{aligned} \quad (4-55)$$

que es simétrica respecto a intercambio de los subsistemas como era de esperar.

Para el caso de fermiones podemos seguir el mismo procedimiento. Pero la relación de anticonmutación entre los operadores de creación y de aniquilación produce el siguiente resultado:

$$\langle 0 | \psi(a^\alpha) \psi(a^\gamma) \psi^\dagger(a^\beta) \psi^\dagger(a^\delta) | 0 \rangle = \delta_{\beta,\gamma} \delta_{\alpha,\delta} - \delta_{\gamma,\delta} \delta_{\alpha,\beta} \quad (4-56)$$

y, por consiguiente, la función de onda del estado de dos fermiones indistinguibles es

$$\varphi_{12}^F(a^\gamma, a^\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi^1(a^\gamma) \varphi^2(a^\alpha) - \varphi^1(a^\alpha) \varphi^2(a^\gamma)) = -\varphi_{12}^F(a^\alpha, a^\gamma) \quad (4-57)$$

es decir, el determinante de las funciones de onda de los estados de los mismos.

Tal función de onda es antisimétrica respecto al intercambio de los subsistemas.

Estudiemos ahora cuál es la función de onda en el caso en que los subsistemas sean o bien distintos o bien idénticos aunque dotados de una propiedad que nos permite distinguirlos, tal como que uno está —aquel cuyo estado es $|\varphi^1\rangle$ en el dominio D_1 , y el otro en el dominio D_2 , exterior al dominio D_1 : La función de onda $\varphi^1(a^\gamma)$ se anulará para valores de a^γ que correspondan a puntos exteriores de D_1 ; lo mismo ocurrirá a $\varphi^2(a^\alpha)$ con respecto a D_2 . Si a^γ es interior a D_1 y a^α es interior a D_2 , ambas funciones de ondas, φ_{12}^B o φ_{12}^F , se convierten en

$$\varphi_{12}(a^\alpha, a^\gamma) = \varphi^1(a^\gamma) \varphi^2(a^\alpha) \quad (4-58)$$

que es nula para todo otro conjunto de valores de a^γ y de a^α que no sean los anteriores como lo son φ_{12}^B y φ_{12}^F . Por consiguiente, cuando los subsistemas son distinguibles entre sí, la función de onda del sistema es el producto de las funciones de ondas de los componentes.

Todas estas conclusiones son válidas cualquiera que sea el número n de subsistemas que forman el sistema, como es fácil de comprobar por los procedimientos expuestos en los párrafos anteriores. La función de onda de n bosones idénticos es la combinación simétrica de las funciones de onda de cada uno de ellos. Supongamos que cada subsistema puede estar en uno de h estados, y que los números de ocupación correspondientes son

$n_1, n_2 \dots n_h$ de forma que $\sum_{s=1}^h n_s = n$: Entonces

$$\varphi_{1, 2 \dots h}^B(a^1, a^2 \dots a^n) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots n_h!}{n!}} \text{sim} \{ \varphi^1(a^1) \varphi^2(a^2) \dots \varphi^s(a^s) \dots \varphi^h(a^n) \} \quad (4-59)$$

con lo cual expresamos la suma de todos los productos posibles de las h funciones de onda con distintos argumentos. El número total de términos

en la suma es $\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_n!}$, El factor que aparece ha sido elegido de forma que $\varphi_{1_2 \dots n}^F$ esté normalizado a uno cuando los estados de los subsistemas verifiquen (4-12).

La función de ondas de n fermiones idénticos es la combinación antisimétrica de las funciones de ondas de cada uno de ellos:

$$\varphi_{1_2 \dots n}^F(a^1 \dots a^n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \left\{ \begin{matrix} \varphi^1(a^1) & \varphi^1(a^2) & \dots & \varphi^1(a^n) \\ \varphi^2(a^1) & \varphi^2(a^2) & \dots & \varphi^2(a^n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi^n(a^1) & \varphi^n(a^2) & \dots & \varphi^n(a^n) \end{matrix} \right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi^1(a^1) & \varphi^1(a^2) & \dots & \varphi^1(a^n) \\ \varphi^2(a^1) & \varphi^2(a^2) & \dots & \varphi^2(a^n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi^n(a^1) & \varphi^n(a^2) & \dots & \varphi^n(a^n) \end{vmatrix} \quad (4-60)$$

El factor $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ es el de normalización a la unidad del estado del sistema si las funciones de onda de cada fermión lo están.

El principio de Pauli también aparece aquí de una forma clara, pues si dos de estos fermiones idénticos están en el mismo estado tal determinante, al tener dos filas iguales es nulo, y, por consiguiente, no hay probabilidad alguna de que eso ocurra.

La función de onda del estado de n subsistemas distinguibles entre sí, es el producto de las funciones de onda de cada uno de ellos.

Por medio de las funciones de onda obtenidas podemos representar los estados del sistema en las bases (4-51) utilizadas para calcularlas. Así, el estado normalizado de n fermiones será

$$|\varphi_{1_2 \dots n}^F\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \int da^1 \dots da^2 \varphi_{1_2 \dots n}^F(a^1, \dots a^n) \psi^+(a^n) \dots \psi^+(a^1) |0\rangle \quad (4-61)$$

La integral debe ser suma si los valores propios de los operadores A fueran discretos.

La dificultad del planteamiento presentado hasta ahora reside en hallar los estados en que se hallan cada uno de los subsistemas. Generalmente conocemos los subsistemas y las interacciones que los ligan, pero no los estados de cada uno de ellos. Por eso a veces no es posible escribir el estado del sistema. Esta dificultad se acentúa cuanto mayor es n .

Casos como éste, en que no tenemos la máxima información compatible con los postulados de la Mecánica Cuántica, se estudian por medio del operador densidad. La solución general del problema que ahora planteamos, será estudiada en otro capítulo.

El estado general $|\varphi^F\rangle$ con un número no fijo de fermiones debe inscribirse, de acuerdo con el principio de superposición de la siguiente forma:

$$|\varphi^F\rangle = \varphi_0 |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{1!}} \int da^1 \varphi_{1^F}(a^1) \psi^+(a^1) |0\rangle + \dots$$

$$+ \dots + \frac{1}{\sqrt{n!}} \int da^1 \dots da^n \varphi_{12^F} \dots_n(a^1, \dots, a^n) \psi^+(a^1) \dots \psi^+(a^n) |0\rangle \quad (4-62)$$

de manera que la normalización de este estado es

$$\langle \varphi^F | \varphi^F \rangle = |\varphi_0|^2 + \int da^1 |\varphi_{1^F}(a^1)|^2 + \dots + \int da^1 \dots da^n |\varphi_{1,2^F} \dots_n(a^1 \dots a^n)|^2 \quad (4-63)$$

II. REPRESENTACION DE LOS OPERADORES DE CREACION Y ANIQUILACION EN EL ESPACIO DE FOCK

No es necesario conocer cuanto sigue en este apartado para las aplicaciones prácticas. En él queremos hallar las matrices que representan a los operadores de creación y de aniquilación para bosones y para fermiones en el espacio de Fock. Esencialmente hemos de exigir que tales matrices satisfagan las relaciones de conmutación (4-33) (4-36) para bosones y las de anticonmutación (4-35) (4-37) para fermiones. Este requisito es el que determina el valor que ha de tomar la constante real η_s de (4-15) que hasta ahora solamente sabemos que ha de valer ± 1 según la restricción (4-16) que hemos utilizado para calcular la expresión (4-22) del operador número N_s .

Para bosones es suficiente hacer $\eta_s = 1$. Los elementos de matriz del operador de aniquilación se obtienen de (4-15) y de las relaciones (4-21). Y así tenemos que los únicos elementos no nulos son

$$\langle n_1, n_2 \dots n_s - 1, \dots | \Phi(\varphi^s) | n_1, n_2 \dots n_s \dots \rangle = \eta_s \sqrt{n_s} = \sqrt{n_s} \quad (4-64)$$

que podemos escribir más sencillamente así:

$$\langle n_s - 1 | \Phi(\varphi^s) | n_s \rangle = \sqrt{n_s} \quad (4-65)$$

y añadiendo que la matriz es diagonal en todos los otros números de ocu-

pación. Si nos fijamos en los distintos valores de n_s la matriz que representa al operador $\Phi(\varphi^s)$ es:

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots\dots\dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots\dots\dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots\dots\dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots\dots\dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (4-66)$$

El operador $\Phi^+(\varphi^s)$ es el hermítico conjugado del $\Phi(\varphi^s)$ y, por consiguiente, sus elementos de matriz han de verificar la relación (2-78).

$$\langle n_s | \Phi^+(\varphi^s) | n_s - 1 \rangle = \langle n_s - 1 | \Phi(\varphi^s) | n_s \rangle^* = \sqrt{n_s} \quad (4-67)$$

expresión que también se obtiene de la segunda ecuación en (4-15). Por medio del producto de estas dos matrices podemos ver que el operador $\Phi^+(\varphi^s)\Phi(\varphi^s)$ está representado como esperábamos, por una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son n_s . Esto quiere decir que se verifica

$$\Phi^+(\varphi^s)\Phi(\varphi^s) = N_s \quad (4-67')$$

De forma idéntica encontramos que

$$\Phi(\varphi^s)\Phi^+(\varphi^s) = N_s + 1 \quad (4-68)$$

y, por consiguiente,

$$[\Phi(\varphi^s), \Phi^+(\varphi^s)] = 1 \quad (4-69)$$

Los operadores $\Phi(\varphi^t)$ y $\Phi(\varphi^s)$ con $t \neq s$ actúan en distintas variables (N_t y N_s) y, por consiguiente, conmutan. Lo mismo puede decirse de sus hermíticos conjugados, con lo cual vemos que la elección $\eta_s = 1$ es la apropiada para bosones, ya que (4-66) satisface (4-36).

Tratemos ahora de estudiar la representación de los operadores de creación y de aniquilación correspondientes a fermiones. Los números de ocupación n_s sólo pueden adquirir dos valores: a saber, el cero y la unidad. De la misma forma que antes vemos que los únicos elementos no nulos son

$$\langle n_1, n_2 \dots n_t, 0_s \dots | \Phi(\varphi^s) | n_1, n_2 \dots n_t, 1_s \dots \rangle = \eta_s \sqrt{1} = \eta_s \quad (4-70)$$

y así los operadores $\psi(\varphi^s)$, con relación a cada número de ocupación, vienen representados por matrices de dos filas y dos columnas, diagonales respecto a $n_t (= 0, 1)$ $t \neq s$, mientras que respecto a n_s tienen la forma

$$\psi(\varphi^s) \rightarrow \eta_s \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \psi^+(\varphi^s) \rightarrow \eta_s \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-71)$$

donde la primera fila y columna siempre se refieren al valor $n_s = 0$, y la segunda al $n_s = 1$. Como antes es fácil ver que

$$\psi^+(\varphi^s)\psi(\varphi^s) = N_s \quad (4-72)$$

$$\psi(\varphi^s)\psi^+(\varphi^s) = 1 - N_s \quad (4-73)$$

es decir, que satisfacen las relaciones de anticonmutación

$$\{\psi^+(\varphi^s), \psi(\varphi^s)\} = 1 \quad (4-74)$$

Queda aún por probar cómo estos operadores pueden satisfacer las relaciones (4-35) y (4-37) para $t \neq s$. Para conseguir esto es preciso establecer una ordenación entre los estados $|\varphi^s\rangle$ ($s = 1, 2, \dots$). Esta ordenación es arbitraria pero debe ser mantenida una vez establecida. Y entonces debemos hacer η_s igual a $+1$ ó a -1 según el número de estados ocupados con $t < s$ sea par o impar. Es decir, elegimos para fermiones

$$\eta_s = (-1)^{\sum(1, s-1)} \quad (4-75)$$

donde el factor -1 está elevado a una potencia igual a la suma de los números de ocupación de todos los estados hasta el s , excluyendo este último, es decir, que

$$\sum(1, s-1) = \sum_{t=1}^{s-1} n_t \quad (4-76)$$

Con esta elección es fácil probar que existen operadores que pueden representar a los de creación o aniquilación de fermiones según mostraron por primera vez Jordan y Wigner (1).

El contenido de este apartado es de poca importancia física. Para las aplicaciones físicas sólo nos interesa saber que los operadores de creación y de aniquilación existen y que, consiguientemente, no estamos manejando símbolos carentes de sentido desde el punto de vista matemático. Es muy raro tener que utilizar estas representaciones de los mismos. Sin embargo, no es fácil fijar la representación cuando el número de números de ocupación es infinito (2). Esta es una de las dificultades que aparecen en la Teoría Cuántica de Campos, la cual utiliza un número infinito de subsistemas.

12. OPERADORES DE VARIOS SUBSISTEMAS INDISTINGUIBLES

Supongamos que los subsistemas idénticos que integran el sistema se hallen en estados propios de su energía, es decir, que si llamamos hamiltoniano, H_r , al operador que representa la energía del subsistema r , en primer lugar, por ser todos ellos idénticos entre sí, H_r ha de ser independiente del subíndice r

$$H_r = H \quad (4-77)$$

(1) JORDAN y WIGNER: *Z. Phys.* 47,631 (1928).

(2) R. HAAC: *Kong. Dan. Vid. Sele. Mat-fy.* 29,12 (1955).

y además los estados $|\varphi^s\rangle$ que representan el estado individual de un subsistema cualquiera verifican

$$|\varphi^s\rangle = |E^s\rangle \quad (4-78)$$

donde $|E^s\rangle$ son soluciones de la siguiente ecuación de valores propios:

$$H |E^s\rangle = E^s |E^s\rangle \quad (4-79)$$

Las cantidades E^s son los distintos valores propios de la energía de cada subsistema. Tales estados propios suelen también designarse con el nombre de estados estacionarios.

Si los subsistemas no interactúan entre sí, la energía total E_T del sistema tendrá por valores propios

$$E_T = \sum_s E^s n_s \quad (4-80)$$

lo cual indicará que el estado del sistema será estado estacionario de un operador H_T tal que

$$\begin{aligned} H_T &= \sum_s E^s N_s = \sum_s \chi^s(\varphi^s) E^s \chi(\varphi^s) = \\ &= \sum_{s,t} \chi^s(\varphi^s) \langle \varphi^s | H | \varphi^t \rangle \chi(\varphi^t) \end{aligned} \quad (4-81)$$

puesto que en este caso

$$\langle \varphi^s | H | \varphi^t \rangle = E^s \delta_{ts} \quad (4-82)$$

Y así hemos escrito el operador hamiltoniano del sistema H_T a partir del operador hamiltoniano del subsistema $H_s = H$. Fijémonos en que para calcular $\langle \varphi^s | H | \varphi^t \rangle$ hemos supuesto que sólo existía un solo subsistema cuyos estados estacionarios calculábamos en (4-79).

Hemos deducido esta fórmula intuitivamente con sólo suponer que la energía del sistema era la suma de las energías de los subsistemas.

Queremos ver que la expresión (4-80) es completamente general. Designemos por B_T un operador del conjunto de subsistemas definido como la suma del observable B_r de un solo subsistema.

$$B_T = \sum_r B_r \quad (4-83)$$

Los elementos de matriz de B_r en la representación cuyos estados unidad sean $|\varphi^s\rangle$ verificarán

$$\langle \varphi^t_r | B_r | \varphi^s_r \rangle = \langle \varphi^t | B | \varphi^s \rangle \quad (4-84)$$

y serán independientes de r dada la identidad de los subsistemas, aunque para calcular el valor de (4-84) hayamos de trabajar como si sólo existiera el subsistema r . El operador $B_r = B$ sólo puede ser definido cuando imaginemos que cada subsistema es distinguible.

Supongamos, aunque sólo sea como hipótesis de trabajo a la que hemos

de renunciar más tarde, que cada subsistema es distinguible. El estado del sistema es

$$|n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle_D \quad (4-85)$$

símbolo que no solamente da los números de ocupación de cada estado $|\varphi^s\rangle$, sino que, además, dice cuáles son los subsistemas que están en cada uno de esos estados, información que hemos señalado por medio de subíndice D . Dado un estado como (4-85) podemos determinar de una manera unívoca, el estado correspondiente de subsistemas idénticos con los mismos números de ocupación, es decir, existe un operador, T , tal que actuando en (4-85) da el estado correspondiente de la clase (4-9) en que los subsistemas son indistinguibles. Por consiguiente,

$$|n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle = T |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle_D \quad (4-86)$$

Tal operador T produce la simetrización o la antisimetrización de (4-85) según que tratemos con bosones o con fermiones. Sin embargo, no podemos definir el operador recíproco de T , pues partiendo de un estado en que los subsistemas son indistinguibles podemos encontrar muchos estados del sistema en que los subsistemas sean distinguibles con los mismos números de ocupación.

Supongamos que en (4-85) el subsistema r sea uno de los n_s que están en el estado $|\varphi^s\rangle$: El operador $B_r = B$ actúa sobre él únicamente. Por consiguiente,

$$B_r |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle_D = \sum_m |n_1, n_2, \dots, n_s - 1, r_m, \dots\rangle_D \langle \varphi_r^m | B_r | \varphi_r^s \rangle \quad (4-87)$$

donde $|n_1, n_2, \dots, n_s - 1, r_m, \dots\rangle_D$ es el estado del sistema con subsistemas distinguibles en que el subsistema r se halla en el estado $|\varphi_r^m\rangle$; todos los demás subsistemas permaneciendo en el estado en que estaban en (4-85).

Sumando esta ecuación para todo valor de r y aplicando el operador de indistinguibilidad T se tiene

$$\begin{aligned} T B_T |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle_D &= B_T T |n_1, n_2, \dots, n_s\rangle_D = \\ &= B_T |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle = \sum_{r,m} T |n_1, n_2, \dots, n_s - 1, r_m, \dots\rangle_D \langle \varphi_r^m | B_r | \varphi_r^s \rangle \end{aligned} \quad (4-88)$$

puesto que B_T es operador simétrico en los subsistemas y, por consiguiente, se verifica

$$T B_T = B_T T \quad (4-89)$$

De esta forma obtenemos

$$B_T |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle = \sum_{r,m} \chi^+(\varphi_r^m) \chi^{+1}(\varphi_r^s) |n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle \langle \varphi_r^m | B_r | \varphi_r^s \rangle \quad (4-90)$$

donde $\chi^{+1}(\varphi_r^s)$ significa que un factor $\chi^+(\varphi_r^s)$ que creaba el estado del subsistema debe ser omitido en el estado $|n_1, n_2, \dots, n_s, \dots\rangle$.

Ahora bien, de la relación (4-53) y de las relaciones de conmutación de los operadores de creación y de aniquilación

$$\chi(\varphi^s) | n_1, n_2, \dots, n_s, \dots \rangle = \chi^{+1}(\varphi^s) | n_1, n_2, \dots, n_s, \dots \rangle \quad (4-91)$$

y, por consiguiente,

$$B_T | n_1, n_2, \dots, n_s, \dots \rangle = \sum_{m,s} \chi^+(\varphi^m) \langle \varphi_r^m | B_r | \varphi_r^s \rangle \chi(\varphi^s) | n_1, n_2, \dots, n_s, \dots \rangle \quad (4-92)$$

y puesto que los estados $| n_1, n_2, \dots, n_s, \dots \rangle$ forman un conjunto completo, llegamos a la conclusión de que la anterior es una ecuación entre operadores de forma que se tiene

$$\begin{aligned} B_T &= \sum_{m,s} \chi^+(\varphi^m) \langle \varphi_r^m | B_r | \varphi_r^s \rangle \chi(\varphi^s) = \\ &= \sum_{m,s} \chi^+(\varphi^m) \langle \varphi^m | B | \varphi^s \rangle \chi(\varphi^s) \end{aligned} \quad (4-93)$$

expresión para el operador que actúa sobre un subsistema cualquiera de los que forman el sistema. Hemos hecho uso de la importante ecuación (4-84) que indica la manera cómo calcular $\langle \varphi^m | B | \varphi^s \rangle$; a saber, hemos de calcular el valor de este elemento de matriz, como si sólo existiera un único subsistema, el r.

Intentemos ahora comprender el significado físico de esta fórmula para B_T . La acción de B_r sobre el estado del sistema es fácil de imaginar. Tal operador debe aplicar la acción de $B = B_r$ sobre cualquier subsistema del conjunto; ahora bien, B toma un subsistema en el estado $|\varphi^s\rangle$ y lo deja en el estado $|\varphi^m\rangle$, y la amplitud de la probabilidad de que esta modificación tenga lugar es $\langle \varphi^m | B | \varphi^s \rangle$. El operador B_T dado por la expresión (4-93) toma un subsistema cualquiera en estado $|\varphi^s\rangle$, lo hace desaparecer, y luego lo crea en el estado $|\varphi^m\rangle$; y la amplitud de que esto tenga lugar es $\langle \varphi^m | B | \varphi^s \rangle$. Y así vemos el buen sentido de esta fórmula.

Extendamos esta representación de operadores en el espacio de Fock a otros casos más complicados. Imaginemos, por ejemplo, un operador $V_{r,r'}$ que actúe entre los estados de dos subsistemas determinados del conjunto a los que designamos con las letras r y r'. Por ejemplo, si los subsistemas son cargados, $V_{r,r'}$ puede ser la energía de Coulomb generada por sus cargas. Puesto que todos subsistemas son idénticos $V_{r,r'}$ no puede depender de los subíndices r y r'.

(4-94)

El operador que representa la acción de todos los V actuando entre cualquier par de subsistemas es

$$V_T = \sum_{r,r'} V_{r,r'} \quad (4-95)$$

Siguiendo procedimientos algebraicos semejantes a los empleados para hallar (4-93) llegaríamos a demostrar

$$V_T = \sum_{m,n,s,t} \chi^+(\varphi^m) \chi^+(\varphi^n) \langle \varphi^m, \varphi^n | V | \varphi^t, \varphi^s \rangle \chi(\varphi^s) \chi(\varphi^t) \quad (4-96)$$

donde $\langle \varphi^m, \varphi^n | V | \varphi^t, \varphi^s \rangle$ es el elemento de matriz de $V_{r,r'}$ entre los

estados que se indican calculados como si sólo existieran estos dos subsistemas únicamente y fueran distinguibles, es decir, de forma

$$\langle \varphi^m, \varphi^n | V | \varphi^t, \varphi^s \rangle = \\ = \int \varphi^n(a)^* \varphi^m(a')^* da' \langle a, a' | V | a'', a''' \rangle da'' da''' \varphi^t(a'') \varphi^s(a''')$$

en que la función de onda de $|\varphi^t, \varphi^s\rangle$ en representación A sea el producto $\varphi^t(a) \varphi^s(a')$ de las funciones de onda de cada uno de los subsistemas, es decir, sin simetrizar.

Este método permite escribir por medio de operadores de creación y de aniquilación un operador cualquiera que actúa entre un número fijo de los subsistemas indistinguibles que compongan el sistema. Tales fórmulas tienen gran importancia práctica.

13. EL OPERADOR DENSIDAD

Consideremos un subsistema que forma parte de un sistema cerrado: Para que el estado del sistema pueda ser descrito por medio de los productos de las funciones de onda de los subsistemas que lo forman, es preciso que el aparato que mida o produzca este sistema describa completamente el subsistema considerado y todo el resto del sistema también, es decir, describa completamente los estados de los subsistemas que forman el sistema. Pero, a veces, es imposible realizar tal experimento por la gran cantidad de datos que hay que recoger. La situación es, en principio, semejante a la que ocurre en el dominio clásico donde es imposible hacer un estudio riguroso de las propiedades de un cuerpo macrocósmico a partir de sus componentes dada la imposibilidad, de hecho, de considerar todas las propiedades y condiciones iniciales de estas partes constituyentes.

Desde un punto de vista meramente mecánico el problema de explicar las propiedades de los cuerpos macrocósmicos a partir de la Mecánica Cuántica es tan insoluble como lo es si pretendiéramos hacerlo mediante la Mecánica Clásica.

En ambas mecánicas hemos de conocer un número infinito de datos, suficientes para determinar el estado de cada partícula que compone el cuerpo macrocósmico, lo cual es de hecho imposible de conseguir.

Por consiguiente, tenemos que decir que, en general, no dispondremos de la información máxima compatible con los postulados de la Mecánica Cuántica acerca del estado de un sistema formado por un número muy grande de subsistemas, sencillamente porque no sabremos en qué estado se encuentra cada subsistema. Estudiemos otro ejemplo en que tampoco disponemos de la información máxima.

Para construir el estado de cada subsistema hemos de medir los valores de un conjunto completo de observables. Pero hay muchos casos en que nuestros experimentos no analizan todas los observables necesarios para obtener la información máxima consistente con la Mecánica Cuántica. Así,

por ejemplo, para conocer el estado del protón hemos de saber la orientación del observable llamado spin; pero a veces estudiamos las propiedades de una gota de agua —en cuya constitución entran los protones— sin saber nada acerca de las orientaciones de los spines de los mismos, es decir, disponemos de “menos información” acerca de los protones que la que en verdad nos permite adquirir la Mecánica Cuántica sobre los mismos.

El estado dinámico de un sistema cuántico está completamente determinado cuando, según vimos, podemos medir con toda precisión los valores de los observables que forman un conjunto completo para tal sistema. A tal estado corresponde un vector del espacio de Hilbert. Si la información que podemos obtener sobre un sistema es incompleta, es decir, menor que la máxima permitida por la Mecánica Cuántica, nos contentamos con decir que el sistema tiene ciertas probabilidades, P_s ($s = 1, \dots, N$.) de encontrarse en los estados dinámicos representados respectivamente por los vectores ortogonales $|s\rangle$. Sin embargo, al estado físico del sistema no corresponde ningún vector del espacio de Hilbert. Tal estado sólo puede ser correspondido por la superposición incoherente de vectores del mismo espacio; pero esta correspondencia no es única en general, pues de la misma forma como utilizamos para describir la situación física, las probabilidades P_s y los vectores ortogonales $|s\rangle$, pudiéramos utilizar otro conjunto de probabilidades, y de vectores.

Superposición incoherente quiere decir, por definición, que para calcular la probabilidad de encontrar un cierto resultado experimental con un sistema del que no poseemos máxima información, hemos de calcular la probabilidad para cada uno de los estados $|s\rangle$, y luego hallar el valor medio atribuyendo a cada vector $|s\rangle$ un peso P_s asignado previamente. La superposición sería coherente si en lugar de las probabilidades conociéramos las amplitudes de las mismas y de esta forma pudiéramos hallar mediante el principio de superposición el estado del sistema que será único.

Y así supongamos que se efectúa, en tal sistema, la medición de un cierto observable L : El valor medio, \bar{L} , de los resultados de tales mediciones, será el valor medio de los valores esperados de L en cada estado $|s\rangle$. Y, por consiguiente, supuestos normalizados a la unidad los vectores $|s\rangle$ será

$$\bar{L} = \sum_s P_s \langle s | L | s \rangle \quad (4-97)$$

El valor medio \bar{L} contiene aquí dos cálculos estadísticos: uno correspondiente a la misma naturaleza estadística del conocimiento que dan los vectores $|s\rangle$ y que se expresa por medio del valor esperado $\langle s | L | s \rangle$; y otro originado al calcular el valor medio de estos valores esperados. Sin embargo, es preciso tener en cuenta el hecho de que estos dos elementos estadísticos no pueden ser separados conceptualmente; el proceso estadístico completo debe ser hecho simultáneamente en una sola operación y no debe ser representado como el resultado de aplicar consecutivamente un promedio puramente mecánico cuántico y luego otro

promedio puramente estadístico. Y esto es así a pesar de la forma cómo para ayudar nuestra imaginación, hemos calculado el valor medio.

Una descripción mecánico-cuántica de un sistema basada en una información incompleta acerca del mismo puede ser obtenida por medio del operador densidad. El conocimiento del operador densidad, al que designaremos con la letra ρ , permite calcular el valor medio de cualquier observable del sistema y también las probabilidades de obtener en un experimento los distintos valores propios de estos observables. Desde el punto de vista estadístico, la insuficiencia de la descripción de un sistema proporcionada por el operador densidad, reside en el hecho de que los distintos resultados de nuestras mediciones que pueden ser predichos con cierta aproximación mediante el operador ρ , podrían ser predichos con mayor exactitud o incluso con certeza —si se tratara de un estado propio— si al estado físico del sistema descrito por ρ le correspondiera un vector estado del espacio de Hilbert.

La definición de operador densidad se hace por medio de la siguiente relación:

$$\bar{L} = \text{Tr}(\rho L) \quad (4-98)$$

es decir, es el operador tal que la traza de su producto con el observable, da el valor medio del mismo en el sistema considerado. Representa el conjunto mínimo de datos que necesitamos para calcular el valor medio de un observable. Comparando ambas expresiones de \bar{L} deducimos que

$$\rho = \sum_s |s\rangle P_s \langle s| \quad (4-99)$$

En efecto, calculemos $\text{Tr}(\rho L)$. Se tiene, puesto que $S(s) = |s\rangle \langle s|$ es un selector,

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho L) &= \sum_s P_s \text{Tr}(S(s) L) = \sum_s P_s \text{Tr}(S^2(s) L) = \\ &= \sum_s P_s \text{Tr}(S(s) L S(s)) = \sum_s P_s \text{Tr}(|s\rangle \langle s| L |s\rangle \langle s|) = \\ &= \sum_s P_s \text{Tr}\langle s| L |s\rangle |s\rangle \langle s| = \sum_s P_s \langle s| L |s\rangle \text{Tr}(|s\rangle \langle s|) = \\ &= \sum_s P_s \langle s| L |s\rangle = \bar{L} \end{aligned} \quad (4-100)$$

Pero hemos de hacer constar que la expresión (4-99) no puede ser la definición del operador densidad ρ . Pues sólo tiene un valor muy limitado el mecanismo de hallar el promedio sobre los distintos estados $|s\rangle$, los cuales han sido introducidos únicamente para aclarar la transición entre las descripciones completas —información máxima compatible con los postulados de la Mecánica Cuántica— e incompletas, de los sistemas físicos. En particular sería erróneo suponer que la descripción por medio del operador densidad corresponde al hecho de que el subsistema tiene cierta probabilidad de estar en cada estado $|s\rangle$, y que el calcular el valor medio es pro-

mediar sobre estos estados con estas probabilidades. Tal supuesto contradiría los principios básicos de la Mecánica Cuántica.

Muchas veces se realizan cálculos en Mecánica Cuántica sin el uso de los operadores densidad, aun en casos en que no se dispone de la máxima información posible. Y así, por ejemplo, se supone que disponemos de información máxima y que, por consiguiente, se han medido los valores de todos los observables que forman el conjunto completo y luego se halla el promedio de los valores esperados sobre las variables que en verdad no fueron medidas. Pero si conociéramos el operador densidad los cálculos pueden llevarse a cabo más rápidamente, ya que evitamos la introducción de variables superfluas, lo cual es de gran importancia para estudiar el sistema formado por muchos subsistemas. Entre las variables que no utilizamos usando el operador densidad, figura la fase del estado del sistema.

14. USO Y PROPIEDADES DEL OPERADOR DENSIDAD

Si S_D es el operador selector que selecciona los estados vectores combinación de los vectores unidad $|a^\alpha\rangle$ donde α puede tomar ciertos valores que forman cierto dominio D entre los posibles de los vectores propios del conjunto de observables A (S_D , hablando matemáticamente, es el proyector del subespacio generado por los vectores unidad cuyos índices están en D), la probabilidad W_D para que al realizar un experimento encontremos al sistema físico en un estado cualquiera de los anteriores es

$$W_D = \text{Tr } \rho S_D \quad (4-101)$$

En particular, la probabilidad de hallar el sistema en el estado $|\alpha\rangle$, debidamente normalizado a la unidad, es

$$W_\alpha = \text{Tr } (\rho |\alpha\rangle \langle \alpha|) = \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle \quad (4-102)$$

Estos sistemas físicos, de los que tenemos menos información que la máxima compatible con los postulados de la Mecánica Cuántica, están exacta y completamente definidos por su operador densidad. Con él podemos calcular los valores medios de los observables y la distribución estadística de los resultados de las mediciones que hagamos en tal sistema. Por consiguiente, consideraremos idénticos los sistemas que tengan el mismo operador densidad.

A fin de aclarar nuestras ideas vamos a estudiar la diferencia que existe entre el conocimiento que obtenemos de un sistema físico cuando a su estado corresponde un estado vector del espacio de Hilbert, y cuando, como máximo, podemos obtener un operador densidad sin que exista vector que represente el estado físico del sistema. Aunque la terminología puede conducirnos a error, llamaremos puro al estado del sistema en el primer caso, y mezcla, cuando como máximo existe el operador densidad. Un estado puro está caracterizado por la existencia de un experimento que da un resultado,

predicho con completa certeza, cuando lo realizamos en un sistema que está en ese y sólo en ese estado. Matemáticamente esto equivale a decir que el estado vector es vector propio de cierto operador. Por ejemplo, la polarización lineal de un haz luminoso en un plano dado está caracterizada por el paso, con toda certeza, de "cada foton" que la constituyen, a través de un prisma de Nicol convenientemente orientado; ningún otro estado de polarización es completamente transmitido por el mismo prisma. El paso a través de un prisma de Nicol define completamente el estado de polarización porque haces filtrados así, se comportan de la misma forma con respecto a cualquier otro experimento que analice polarizaciones. Este experimento da la máxima información posible; y así un estado puro puede ser identificado describiendo el experimento completo que lo caracteriza.

A veces no es conveniente determinar el estado puro por medio del experimento que repetido cuantas veces queramos siempre da el mismo resultado, es decir, por el observable del que el estado puro es estado propio. En ese caso caracterizamos el estado puro por una combinación lineal o superposición de estados propios de un conjunto completo de observables. Pero aun en los casos en que utilizamos el principio de superposición, es posible, si queremos, hallar el observable del que el estado puro es estado propio. Observemos que en este principio de superposición los coeficientes de la combinación lineal tienen el significado de amplitud de probabilidad y no son probabilidades.

Pero hay sistemas en la Mecánica Cuántica para los cuales ningún experimento que dé información completa de los mismos da un resultado único capaz de ser predicho con certeza. Por ejemplo, ningún polarizador admite o rechaza con certeza fotones de un haz luminoso que esté parcialmente polarizado. Tenemos menos información que la máxima posible. La descripción de un estado mezcla como una superposición de estados puros, a cada uno de los cuales corresponde un estado vector, no es única. Y así no hay razón alguna porque luz no polarizada debe ser descrita como mezcla de dos polarizaciones lineales, en lugar de dos polarizaciones circulares. Al no existir ese experimento que da el mismo valor cuantas veces repetimos la medición, el estado físico del sistema no puede estar representado por un vector en el espacio de Hilbert.

Consideramos definido el estado de un sistema, sea puro o no, por su historia previa, es decir, por el método de obtenerlo: El conocimiento del método cómo un sistema físico fue preparado puede ser reemplazado por experimentos apropiados en un conjunto de sistemas físicos preparados idénticamente.

El estado puro es descrito por medio de un estado vector, mientras que el estado mezcla lo es por un operador densidad. Evidentemente, el operador densidad debe admitir el caso límite de medir algo con toda certeza para así dar lugar al estado puro.

Podemos dar dos interpretaciones distintas al contenido físico del operador densidad: El primer punto de vista considera el sistema como un conjunto de subsistemas idénticos, es decir, como un conjunto estadístico

de subsistemas mecánico-cuánticos cuyos estados sean puros aunque distintos, y pretende hallar el valor medio de una propiedad del subsistema sobre todos los del conjunto. En este caso cada subsistema está preparado por distintos experimentos puesto que se hallan en estados puros distintos. Esta interpretación es la que conviene a la estadística cuántica. Y podemos, en segundo lugar, considerar un sistema formado por subsistemas idénticos cuyo estado no es puro sino que es descrito, para todos los subsistemas, por el mismo operador densidad. Aquí preparamos todos los subsistemas por medio de los mismos experimentos y el sistema no es sino un conjunto de subsistemas idénticos en el mismo estado mezcla por lo cual el cálculo del valor esperado de un observable del subsistema, se hace considerando un solo subsistema y un operador densidad. Este segundo punto de vista es el que hemos utilizado al presentar ρ . Pero ambas maneras de concebir el contenido físico dan los mismos resultados.

El punto de vista estadístico permite al físico hacer predicciones sobre las propiedades de un sistema aunque conozca el valor de un número muy pequeño de parámetros. Predecir la realidad física de esta manera es posible porque el científico utiliza la idea de conjuntos representativos (1). Tales conjuntos representativos son un sistema, formado por subsistemas idénticos tales que los valores de los parámetros conocidos son los mismos para todos los subsistemas del conjunto, mientras que los otros parámetros tienen valores distribuidos de una manera adecuada para los distintos subsistemas. De hecho, los sistemas físicos tendrán muchos grados de libertad, aunque sólo nos interesará el conocimiento de unos pocos. Y así siempre que tenemos el estado de un sistema con muchos grados de libertad, obtenemos el operador densidad hallando el promedio sobre todos los grados de libertad que no nos interesan. Por consiguiente podemos decir que la descripción más general de un sistema cuántico se obtiene mediante el operador densidad.

Vemos, pues, que no es posible dar una sola definición del operador densidad. Tal definición depende completamente del punto de vista que adoptemos; considerado estadísticamente es el que en Mecánica Cuántica hace los efectos de la función de distribución del dominio clásico; desde el punto de vista cuántico, es la forma más general de describir un sistema... Y finalmente aún podríamos darle una tercera interpretación, ya que también es el método más conveniente para manejar todos los parámetros de interés en un cierto experimento y describir la conducta del mismo.

El operador densidad ρ es un operador hermítico definido positivo, y cuya traza es igual a la unidad. Recíprocamente, todo operador hermítico, definido positivo y de traza unidad, puede ser considerado como un operador densidad. La condición de que el valor medio de un observable sea un número real, requiere que ρ sea hermítico; la condición de que el valor medio del operador identidad, I , sea la unidad, requiere que la traza de ρ sea uno; la condición de que todo operador observable de valores propios no negativos, tenga un valor medio no negativo, precisa que el operador

(1) D. TER HAAR. — Reports on Progress in Physics. Vol. XXIV, pág. 305.

densidad sea definido positivo, esto es, que todo elemento diagonal de ρ , en cualquier representación, ha de ser no negativo.

Es fácil comprobar algebraicamente que el operador densidad (4-99) introducido anteriormente satisface estas propiedades. Así, por ejemplo, la traza del mismo es

$$\text{Tr } \rho = \sum_s P_s \text{Tr} \{ |s\rangle \langle s| \} = \sum_s P_s = 1 \quad (4-103)$$

y su carácter de positivo definido aparece al calcular sus elementos diagonales en una representación cualquiera,

$$\langle a^\alpha | \rho | a^\alpha \rangle = \sum_s P_s | \langle a^\alpha | s \rangle |^2 \geq 0 \quad (4-104)$$

La hermiticidad del operador (4-99) es evidente.

A veces conviene desarrollar el operador densidad en función de otros operadores más conocidos. Para ello necesitamos un conjunto de operadores hermíticos U_i ($i = 1, 2, \dots, k, \dots, h$) tales que dos a dos verifiquen la siguiente relación:

$$\text{Tr} (U_i U_k) = \delta_{ik} \quad (4-105)$$

Para sistemas cuyo conjunto completo de observables poseen N estados unidad ortonormales, de forma que ρ es una matriz cuadrada de N columnas y N filas, necesitamos N^2 operadores U_i ortogonales según (4-105).

* Cualquier operador L del sistema puede ser desarrollado como una combinación lineal de U_i

$$L = \sum_i \text{Tr} (L U_i) U_i = \sum_i L_i U_i \quad (4-106)$$

y para el operador densidad

$$\rho = \sum_i \rho_i U_i \quad \rho_i = \text{Tr} (\rho U_i) \quad (4-107)$$

y, por consiguiente,

$$\bar{L} = \text{Tr} (\rho L) = \sum_i L_i \rho_i \quad (4-108)$$

Una elección apropiada de los operadores U_i sirve en muchos casos para simplificar los cálculos.

15. EJEMPLOS DE OPERADORES DENSIDAD

Si se sabe con certeza que un sistema se encuentra en un estado puro $|\alpha\rangle$, el operador densidad para el mismo es

$$\rho_\alpha = |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (4-109)$$

que verifica

$$\rho^2_\alpha = \rho_\alpha \quad (4-110)$$

si $|\alpha\rangle$ está normalizado a la unidad. Recíprocamente si el operador densidad de un sistema es un selector (proyector) representa el estado puro; exactamente, el que tal operador selecciona.

Los operadores densidad de estados puros verifican

$$\text{Tr } \rho^2 = 1 \quad (4-111)$$

Recíprocamente, para que un operador densidad represente un estado puro, es necesario y suficiente que se verifique (4-111). Para cualquier otro operador densidad se tiene

$$\text{Tr } \rho^2 < 1 \quad (4-112)$$

como puede comprobarse inmediatamente. Tal propiedad puede proporcionar una medida de la información que el operador densidad contiene acerca del sistema que representa.

Estudiamos ahora cuál es el operador densidad que corresponde al estado de un sistema una vez hemos realizado una medición en el mismo. Si la observación realizada indica que el sistema se halla en uno de los estados que el operador S_D antes definido, selecciona, el operador densidad después de hecha esta medición, es, salvo constante, la proyección $\rho^1 = S_D \rho S_D$ del operador densidad ρ que tenía el sistema antes de realizar el experimento. La constante se fija por la condición de que el operador ρ^1 tenga una traza igual a uno; por consiguiente, tal constante es el recíproco de $\text{Tr } \rho^1 = \text{Tr } \rho S_D = W_D$.

La variación acausal del operador densidad al realizar una medición es

$$\rho \rightarrow \frac{S_D \rho S_D}{\text{Tr } \rho S_D} \quad (4-113)$$

En muchos casos el valor de las probabilidades P_s se deduce de principios o consideraciones que salen del marco de la Mecánica Cuántica. Así por ejemplo, la Mecánica Estadística prueba que el estado de un sistema a temperatura T debe ser representado por una superposición incoherente de estados propios de la energía $|E^s\rangle$ con pesos proporcionales al factor $\exp\left\{-\frac{E^s}{KT}\right\}$ de la función de distribución de Boltzmann. A fin de que la suma de todos los pesos correspondientes a todos los valores propios de la energía sea igual a 1, el peso de cada estado debe ser igual al factor $\exp\left\{-\frac{KT}{E^s}\right\}$ dividido por la suma de todos ellos sobre los distintos estados $Z(T) = \sum_s \exp\left\{-\frac{E^s}{KT}\right\}$. Por consiguiente, el operador densidad es diagonal en la representación que incluye al operador hamiltoniano H

entre el conjunto completo de observables compatibles que la generan. Sus elementos de matriz en esta representación son

$$\langle E^s, \Gamma | \rho | E^{s'}, \Gamma \rangle = \frac{e^{-E^s/KT}}{Z(\Gamma)} \delta_{ss'} \quad (4-114)$$

donde Γ son los índices correspondientes a los otros observables que con H forman el conjunto completo. En general el operador densidad en Mecánica Estadística, es

$$\rho = \frac{e^{-H/KT}}{\text{Tr}(e^{-H/KT})} \quad (4-115)$$

que es una función del operador hamiltoniano exclusivamente (1).

(1) U. FANO: *Rev. Mod. Phys.* 29,74 (1957).

REACTORES TERMONUCLEARES

por FRANCISCO GASCON LATASA

CÁTEDRA DE FÍSICA MATEMÁTICA, FACULTAD DE CIENCIAS, ZARAGOZA

INTRODUCCION

El gran desarrollo industrial conseguido en la primera mitad del siglo xx tenía como base la utilización de combustibles fósiles: carbón, petróleo y derivados. Sin embargo, es bien conocida la desigual distribución de estas materias primas en la superficie terrestre. Hay muchas naciones que carecen de estos elementos básicos y, las restantes, ven cómo sus reservas disminuyen rápidamente.

El descubrimiento de la fisión nuclear, y posterior control de las reacciones, vino a poner remedio a esta situación. Hoy en día, naciones como Inglaterra, están explotando esta nueva fuente de energía en escala industrial. España deberá tener en marcha sus reactores antes de diez años.

La siguiente tabla según Palmer Putnam (1953) puede darnos una idea del consumo y reservas de combustibles.

TABLA 1

<i>Consumo</i>	{	Hasta 1850	6.9 Q
		En 1850-1950	4 Q
		Hasta 2.000	25 Q
		Hasta 2.050	100 Q
		En el momento presente	10 Q por centuria.
<i>Reservas</i>	{	Carbón	32 Q
		Petróleo	6 Q
			38 Q
		Nuclear	575 Q

donde $Q = 25 \cdot 10^{20}$ calorías. El cálculo del consumo se ha realizado extrapolando el crecimiento de población y consumo individual, y el de las reservas contando las explotaciones económicamente posibles hasta un precio doble del actual. Las reservas de uranio son de 50 millones de Kg., o sea que pueden producir algo más de 10 veces la energía de todo el carbón que nos queda. En un período de 100 ó 150 años, quizá hayamos acabado con los dos tipos de combustible.

El precio de la energía producida por fisión tiende a ser aproximadamente el mismo que la que se obtiene por procedimientos hidráulicos.

Sin embargo, estos reactores de fisión, tienen un inconveniente extraordinario: las cenizas radioactivas. El conseguir la energía que hoy en día se consume, con reactores de este tipo, supondría una cantidad de cenizas radioactivas equivalente a la explosión de 200.000 bombas atómicas por año. Teniendo en cuenta el aumento de las necesidades de energía, el proceso de fisión, para el año 2000, originaría una radioactividad equivalente a ocho millones de bombas atómicas. Esto representa un verdadero peligro para la humanidad, teniendo en cuenta que todavía no se ha resuelto el problema de deshacerse de las cenizas radioactivas.

Todo esto, nos obliga a emprender la rápida carrera que han comenzado todas las naciones para lograr una nueva forma de obtener energía: el aprovechamiento de la enorme cantidad de energía desarrollada en la bomba de hidrógeno.

Igual que se conguió domar y controlar la bomba atómica, intentamos hacerlo con la bomba de hidrógeno, es decir, fabricar un aparato que llamamos reactor de fisión controlada, que produzca energía barata, controlada y sin peligro.

Aunque históricamente se conoció antes la existencia de estas reacciones en las estrellas, que el descubrimiento de la fisión, quizá por motivos psicológicos no se intentó producir en la Tierra estas reacciones de tipo astronómico.

La información sobre los estudios realizados en este campo ha sido muy escasa hasta hace poco tiempo. Los primeros trabajos se deben a Rutherford y Oliphant en 1934. Sin embargo, hasta 1951 no se vio la importancia de la fusión y entonces pasó a ser investigación secreta. Empezaron a publicarse algunos trabajos en 1957 y, posteriormente, se dieron muchísimos más datos en la Conferencia de Ginebra para usos pacíficos de la energía atómica.

La investigación sobre las formas de control y puesta en marcha de reactores es un problema fascinante, difícil y potencialmente muy importante. Esperamos que la predicción del físico indio H. J. Bhabha, en 1955 en la primera Conferencia de Ginebra, de que el problema estaría resuelto antes de 20 años, se confirme para bien de la humanidad.

Haremos un resumen de la teoría, dificultades y ventajas de la fusión controlada.

FISION Y FUSION

El núcleo está formado por un conjunto de protones Z (número atómico) de masa M_p y un conjunto de neutrones N de masa M_n . A la suma de los números de protones y neutrones se le llama número másico, $A = Z + N$.

La diferencia entre la masa de los nucleones (protones y neutrones) y la masa de núcleo M :

$$(Z M_p + N M_n) - M$$

multiplicada por la velocidad de la luz al cuadrado, recibe el nombre de energía de ligadura, B .

La energía de ligadura por nucleón, $\frac{B}{A}$, es una magnitud de particular interés. Tiene un valor máximo para los elementos situados en el centro del sistema de períodos. Todos los elementos pesados y ligeros tienen tendencia a transformarse en elementos donde la relación $\frac{B}{A}$ sea máxima, con desprendimiento de energía.

La fisión o escisión de los núcleos pesados se produce al incidir un neutrón en un núcleo pesado (U_{235} ó Pu). Como el neutrón no tiene carga puede penetrar fácilmente en el núcleo; éste, se vuelve altamente inestable y se fragmenta (Fig. 1), en dos núcleos de A intermedio y cierto número de neutrones, que en condiciones especiales puede producir una reacción en cadena. La mayor parte de la energía liberada (200 MeV por núcleo) * aparece en forma de energía cinética de los fragmentos de fisión, pudiendo convertirse en trabajo útil mediante un ciclo térmico.

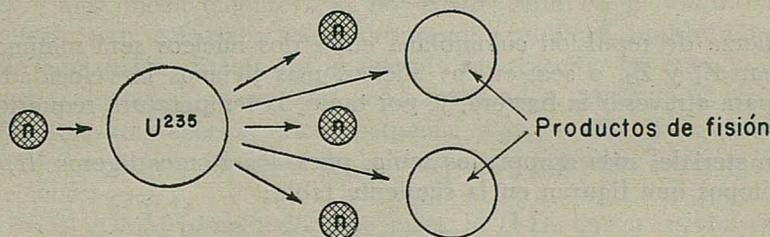


Fig. 1

PROCESO DE FUSION

Es en cierto modo inverso del anterior. Aquí, los núcleos ligeros se unen (fusionan) para dar dos núcleos más pesados (Fig. 2). Este fenómeno se supone ocurre en las estrellas, aunque como veremos, las condiciones en que se realiza en ellas no pueden practicarse en la Tierra.

El proceso de fusión es análogo al fenómeno producido al poner en contacto dos gotas de agua; las gotas se unen formando una gota única, cuya temperatura es mayor que las de las dos separadas; se ha producido pues, una liberación de energía.

Como los núcleos son positivos, se repelen con la fuerza $F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$,

por tanto, será preciso comunicarles una gran velocidad inicial para que puedan salvar esta barrera de potencial. Para alcanzar estas velocidades tan

* 1 eV = 1.60×10^{-12} erg.

altas es preciso calentar los materiales que han de producir la fusión a altas temperaturas.

Las reacciones de fusión son análogas a los procesos de combustión ordinarios. Para que se inicie este fenómeno, el combustible debe calentarse hasta alcanzar la temperatura de ignición; para que sea continuo, es decir, se automantenga, es preciso que el calor desarrollado por la combustión de una partícula sea suficiente para elevar la temperatura de otra partícula próxima, hasta alcanzar su punto de ignición. Por tanto, es preciso evitar las pérdidas de calor, bien en forma de radiación, bien en forma de partículas calientes que salen del núcleo de reacción.

Precisamente en estas dos condiciones estriba el problema de los reactores de fusión. La temperatura de ignición es de varios centenares de millones de grados y, para evitar pérdidas de calor, será preciso aislar el material a reaccionar de las paredes del recipiente que lo contiene. La denominación de reacciones termonucleares proviene de ser un proceso esencialmente térmico.

COMBUSTIBLES

La fuerza de repulsión culombiana entre dos núcleos será mínima cuando lo sean Z_1 y Z_2 , o sea, en los núcleos mas livianos la velocidad inicial precisa para atravesar la barrera, y, por tanto, la temperatura requerida, será mínima.

Los materiales más apropiados serán, pues, los átomos ligeros, H , He , Li y sus isótopos que figuran en la siguiente tabla:

TABLA II

Elemento	Isótopos	Electrones corticales	Protones	Neutrones
H	H^1 ó P	1	1	0
	H^2 ó D			1
	H^3 ó T			2
He	He^3	2	2	1
	He^4			2
Li	Li^6	3	3	3
	Li^7			4

y las reacciones a que den lugar:

- 1) $4p \rightarrow He^4 + Ze^+ + 26.7 \text{ MeV}$
- 2) $D + D \rightarrow \begin{cases} T (1.0) + p (3.0) + 4 \\ He^3 (0.8) + n (2.5) + 3.25 \end{cases}$
- 3) $T + D \rightarrow He^4 (3.5) + n (14.1) + 17.6$
- 4) $T + T \rightarrow He^4 (3.8) + 2n (7.6) + 11.4$

- 5) $He^3 + D \rightarrow He^4 (3'6) + p (14'7) + 18'3$
- 6) $He^3 + He^3 \rightarrow He^4 (4'3) + 2p (8'5) + 12'8$
- 7) $Li^6 + D \rightarrow 2He^4 + 22'4$
- 8) $Li^7 + p \rightarrow 2He^4 + 17'3$

donde los números entre paréntesis indican la energía que acarrea cada partícula resultante, y los números últimos, la energía total desprendida en MeV.

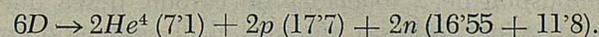
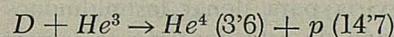
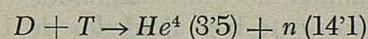
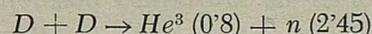
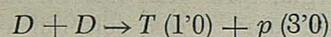
La 1) es impracticable por su pequeña sección eficaz y solo se origina en las estrellas con gran lentitud, a través de dos procesos, igualmente probables a la temperatura de las estrellas, denominados ciclo del carbono y cadena protón-protón.

La 2) da lugar a dos reacciones de igual probabilidad, realizándose simultáneamente.

La 3) es muy interesante por desprender gran energía; sin embargo, tiene dos gravísimos inconvenientes: el no existir tritio en la naturaleza y ser su obtención muy costosa, y el no desprender protones, imposibilitando una probable conversión directa de la energía de reacción en energía eléctrica. Los mismos inconvenientes, pero más acentuados, presenta la 4).

La 5) tiene una sección eficaz pequeña, y ya en ella, aunque más acentuado en las restantes, el efecto de la barrera de potencial hace muy difíciles las reacciones.

La reacción más prometedora es, pues, la $D-D$, que a su vez puede desencadenar una serie de reacciones secundarias en la siguiente forma:



Esta reacción completa, equivalente a la fusión de seis deuterones, no es fácil conseguirla por lo dicho sobre la reacción 3). Si la consiguiésemos obtendríamos una energía que no escaparía del núcleo de reacción (protones) de 4'4 MeV por deuterón, y una energía adicional que escaparía (neutrones) de 2'76 MeV por deuterón. La energía total sería de 7'2 MeV y, si no ocurre la reacción $D - He^3$, solamente 4'7 MeV por nucleón.

Aunque en la fisión la energía desarrollada por núcleo (200 MeV) es mayor que para la fusión (3'6 MeV de promedio en el caso de la $D - D$ única), la energía por unidad de masa es mayor en la $D - D$ (100 millones de $Kw-h$ por Kg) que en la fisión (20 millones de $Kw-h$ por Kg).

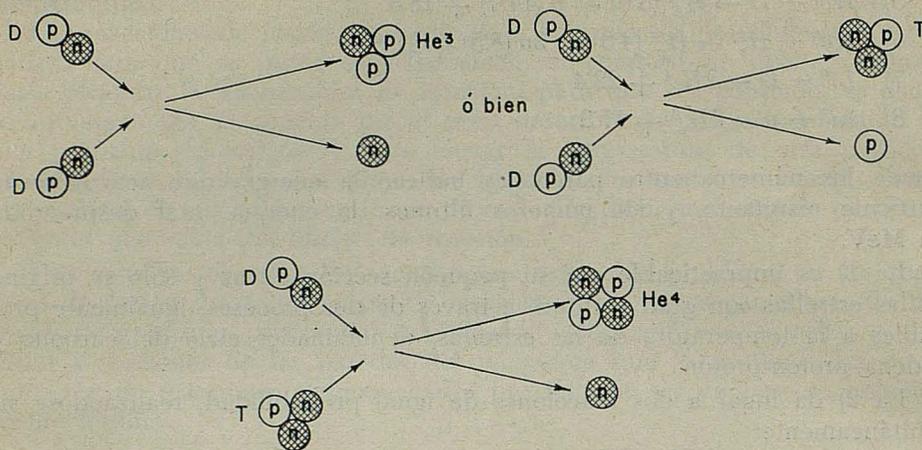


Fig. 2

ABUNDANCIA Y PRECIO DEL COMBUSTIBLE

El *D* se encuentra mezclado con el *H* en todos sus compuestos en una parte en seis mil de *H*. El tritio es un isótopo radioactivo, prácticamente inexistente en la Tierra. La cantidad de deuterio que existe en el agua de los océanos, fácilmente separable por electrolisis y destilación fraccionada, se calcula en $4.5 \cdot 10^{16}$ Kg. de la que se puede obtener una energía de 10^{20} Kw-año. Dado el actual consumo de energía, $5 \cdot 10^9$ Kw, hay en la Tierra combustible de *D* para 20.000 millones de años, o sea, seis mil veces la edad que se calcula al sistema solar.

Para hacernos una idea más familiar de estas magnitudes diremos, que en el agua que cabe en un cubo corriente hay alrededor de 1/5 de gramo de *D*, que aproximadamente serviría para llenar los pulmones de un hombre; la energía liberada en la fusión de este deuterio es semejante a la producida en la combustión de 2 toneladas de carbón, o sea que una familia podrá calentarse y cocinar todo un año con el *D* contenido en un cubo de agua.

Por otra parte el coste del combustible es una pequeña fracción del precio de los combustibles convencionales. En un litro de agua hay $\frac{1}{30}$ de gramo de *D* y el coste de extracción menor es de 250 pesetas. Si se emplease en un reactor, la energía producida equivaldría a la de la combustión de 300 litros de gasolina.

APROVECHAMIENTO DE LA ENERGIA

En la reacción $D-T$ el 80 % de energía aparece como energía cinética de los neutrones; éstos son moderados en el exterior y, por sus sucesivos intercambios caloríficos, se consigue transportar la energía a un ciclo térmico ordinario.

En la reacción $D-D$, solo el 33 % aparece en forma de energía cinética de los neutrones; el resto de los productos de reacción tienen carga eléctrica. Imaginemos rodeando al D un campo magnético creciente; estudiaremos cómo se puede comprimir el D con este campo, aumentando su densidad y entonces la energía generada aumentará con el cuadrado de la densidad, elevándose la temperatura y presión, y originándose una expansión contra el campo; estas variaciones del campo pueden inducir corrientes aprovechables, aunque tal vez resulten antieconómicas. Otros procedimientos se han ideado con el fin de conseguir la transformación directa de la energía de reacción en eléctrica.

S E G U R I D A D

Para evitar accidentes se requiere que la cantidad de combustible en el reactor sea pequeña, con el fin de prevenir una explosión o reacción descontrolada.

No presentan el inconveniente de los reactores de fisión, pues los productos resultantes no son radioactivos. Sin embargo, hay que tener presente que el intenso flujo de neutrones desprendido choca contra la estructura del reactor, pudiendo convertirla en radioactiva, por lo que deberán tomarse precauciones.

PLASMA TERMONUCLEAR

Los diversos estados de la materia corresponden a ciertos valores de la energía de ligadura entre las partículas constitutivas. Si la energía de una partícula es superior a la energía de ligadura en un determinado estado, la materia cambia de estado. Los estados ordinarios son por orden de energía por partícula, sólido, líquido y gaseoso. Ahora bien, si a un gas le incrementamos su energía, puede llegar a exceder la energía de ionización del átomo, hecho que sucede normalmente con unos pocos eV; entonces el átomo pierde sus electrones y aparece un nuevo estado de la materia que difiere de los tres clásicos en varios aspectos. Este estado de la materia, cuarto estado o plasma, corresponde a una energía cinética media por partícula W_4 comprendida aproximadamente entre

$$0.01 < W_4 < 2000 \text{ KeV}$$

Al aumentar la energía sobre este límite, definimos el quinto estado, como el que tiene una energía W_5 tal que:

$$2 < W_5 < 200 \text{ MeV}$$

este estado "nugas", está formado por nucleones y electrones libres. El sexto estado lo definimos igualmente por

$$0.2 < W_6 < 4 \text{ GeV}$$

conteniendo electrones, nucleones mutilados y mesones.

El plasma es, pues, el estado de la materia formado por electrones y núcleos completamente ionizados.

Probablemente más del 99.9 % de la materia del Universo existe en forma de plasma. Sin embargo, en nuestro planeta tiene que producirse bajo condiciones especiales, por requerir mucha energía, es decir, temperatura.

El campo de estudio del plasma es muy amplio, por serlo la gama de energías que abarca. Puede considerarse desde el punto de vista estadístico, hidrodinámico, etc.

Nos limitaremos a hacer un estudio restringido, teniendo como mira los reactores termonucleares.

TEMPERATURA CINÉTICA

En el plasma no cabe hablar de temperatura en el sentido ordinario de acuerdo con la teoría cinética por estar lejos del equilibrio térmico.

Introducimos el concepto de temperatura cinética T_c en función de la energía cinética media de translación de las partículas a partir de la expresión:

$$E_c = \frac{3}{2} KT_c$$

luego $T_c = \frac{2}{3} \frac{E_c}{K}$, así pues llamaremos temperatura cinética de un plas-

ma la temperatura que tendría un gas en equilibrio térmico, cuyas partículas tuviesen la energía cinética media del plasma.

La equivalencia es: $1 \text{ eV} = 1.16 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$. Mediremos la temperatura indistintamente en grados o en eV.

A la temperatura ambiente la velocidad del D es de 5.000 Km/h . A 100.000°K los átomos pierden sus electrones formando el plasma con una velocidad para el D de $20.000.000 \text{ Km/h}$. A $100.000.000 \text{ }^\circ\text{K}$ empieza la fusión y a $400.000.000 \text{ }^\circ\text{K}$ la reacción D-D es automantenida.

SECCION EFICAZ DE REACCION

Las reacciones de fusión consisten en el choque de dos cuerpos; esta colisión mutua se realiza entre todas las partículas del plasma. Supongamos un grupo de iones combustibles, de dos tipos diferentes 1 y 2, con una temperatura cinética T en mutuas colisiones. La probabilidad por unidad de tiempo de que un ion del tipo 1 reaccione, es decir, pase por dentro de la sección eficaz σ , variable con la velocidad relativa V_{12} , con otra del tipo 2, siendo n_2 la densidad del tipo 2, o sea el número de iones 2 por cm^3 , será para cada partícula del tipo 1:

$$R_1 = n_2 \langle \sigma V_{12} \rangle$$

siendo $\langle \sigma V_{12} \rangle$ el producto promedio de una distribución de velocidades apropiada a la temperatura cinética del plasma.

El número total de reacciones por segundo será

$$R_{12} = n_1 R_1 = n_1 n_2 \langle \sigma V_{12} \rangle \text{ reacciones/cm}^3 \text{ sg.}$$

siendo n_1 la densidad de iones del tipo 1.

Si W_{12} es la energía desprendida por reacción, la potencia desarrollada por estas reacciones será:

$$P = n_1 n_2 \langle \sigma V_{12} \rangle W_{12}$$

Si los iones 1 y 2 son iguales, como en el caso de la reacción $D-D$, tendremos:

$$R_{11} = \frac{1}{2} n^2 \langle \sigma V \rangle \qquad P = \frac{1}{2} n^2 \langle \sigma V \rangle W_d \qquad (9)$$

Pueden usarse expresiones analíticas para el cálculo de $\langle \sigma V \rangle$ para bajas y medias energías, donde se supone una distribución de velocidades de Maxwell.

La expresión general de la reacción eficaz calculada teóricamente para estas energías es en el caso de la $D-D$

$$\sigma_{DD} = \frac{288}{W} e^{-45.8 W^{-\frac{1}{2}}}$$

en donde, si la energía de los deuterones viene expresada en KeV, σ viene expresada en *barn* ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

La gráfica adjunta (Fig. 3) corresponde a medidas de la sección eficaz para las reacciones 2), 3) y 5) en función de la energía relativa de las partículas.

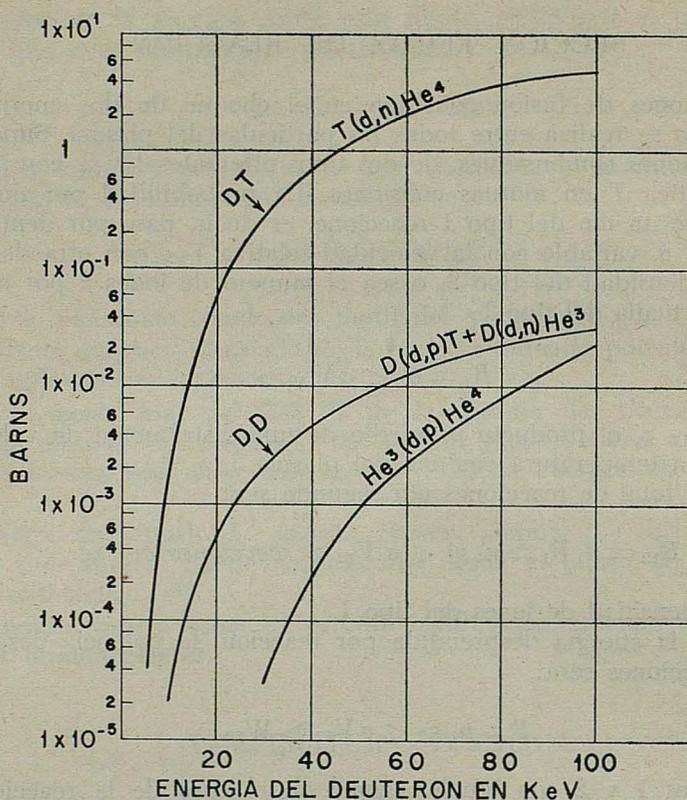


Fig. 3

El valor de $\langle \sigma V \rangle$ puede obtenerse a partir de la expresión de σ y de la ley de distribución de velocidades adecuada. Para una distribución de Maxwell de velocidades, con T en KeV, se obtiene para $T < 50$ KeV:

$$\langle \sigma V_{DD} \rangle = 260 \times 10^{-16} T - \frac{2}{3} e^{-18.76 T} - \frac{1}{3}$$

Una expresión similar se obtiene para la reacción $D-T$.

Estos valores son los que figuran en la fig. 4 para energías de 1 a 100 KeV.

Debe notarse que para energías menores que 5 KeV, los valores de $\langle \sigma V \rangle$ son debidos únicamente a las partículas con energías varias veces mayor que la media, pues para pequeñas energías la sección eficaz de reacción σ es muy pequeña, o sea que a bajas temperaturas, la contribución máxima se debe a las partículas cuya velocidad se encuentra en la "cola" de la gráfica de distribución de velocidades de Maxwell.

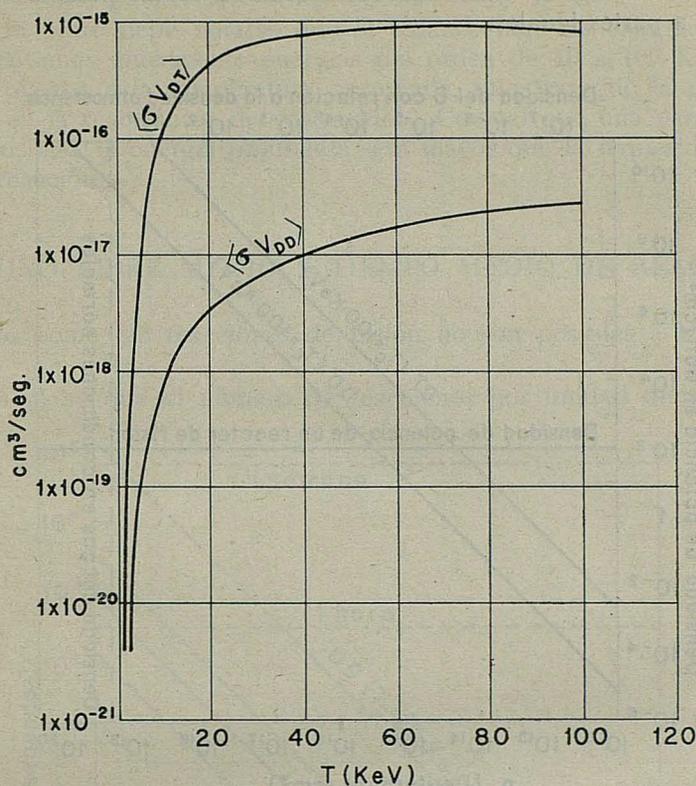


Fig. 4

DENSIDAD DE POTENCIA DE REACCION

Supongamos un plasma de D a una temperatura de 100 KeV, elegida por ser en ella σ suficientemente grande y poco variable con la temperatura.

En la figura 3 vemos que a esta temperatura corresponde un $\langle \sigma V_{DD} \rangle \simeq 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{sg.}$ y teniendo en cuenta que la energía por reacción para la $D-D$ única es $W_{DD} = 3.6 \text{ MeV} \simeq 6 \cdot 10^{-13} \text{ joule/reacción}$, la (9) toma la forma:

$$P_t = \frac{1}{2} n_D^2 (3 \cdot 10^{-17}) \cdot (6 \cdot 10^{-13}) = 9 \cdot 10^{-30} n_D^2 \text{ watt/cm}^3 \quad (10)$$

(para $T = 100 \text{ KeV}$)

luego a una temperatura dada, la densidad de potencia de reacción es función del cuadrado de la densidad de deuterones.

En la gráfica, fig. 5, vemos los valores de $P_t = f(n)$ para las reacciones DD y DT a partes iguales.

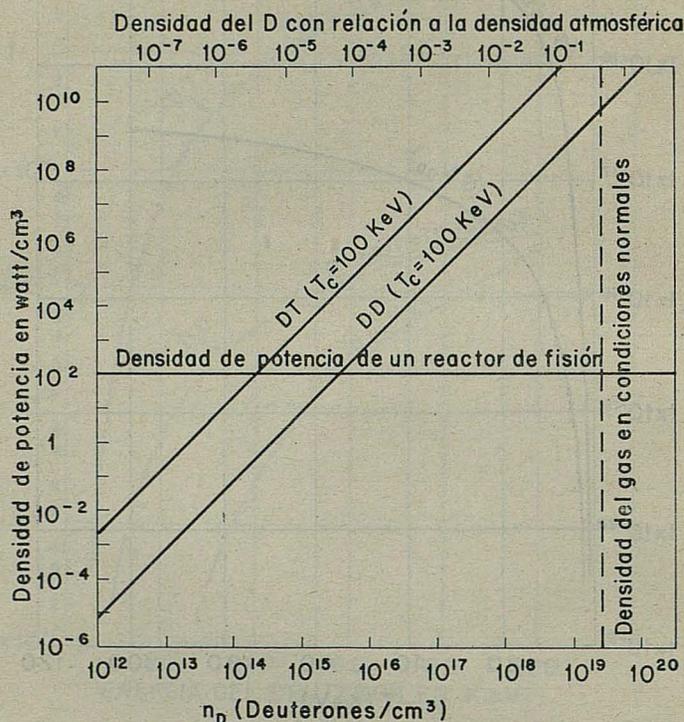


Fig. 5

La línea de 100 watt/cm^3 está indicada por ser la densidad de potencia típica en los reactores de fisión de potencia. La línea $n_D = 2.7 \cdot 10^{19}$ indica la densidad de partículas de un gas en condiciones normales.

Las líneas de potencia se calculan en general mediante la expresión general de P_t y la gráfica $\langle \sigma V \rangle$.

Debemos fijar la atención en un hecho realmente asombroso: para obtener densidades de potencia apreciables, solamente hacen falta densidades del orden de 10^{15} partículas por cm^3 , o sea de 10^{-4} a 10^{-5} veces la densidad atmosférica, equivalente a 10^{-3} mm. de mercurio, en condiciones normales.

Si consiguiésemos un reactor con una densidad de D, n_D , igual a la densidad atmosférica y a 100 KeV de temperatura, en solo un volumen de 0.03 cm^3 obtendríamos una potencia de 500.000 Kw. , equivalente a la potencia que produce una central eléctrica de grandes dimensiones. Sin embargo, la presión que alcanzaría el plasma sería enorme, unas 10^7 atmósferas.

Si la densidad del plasma es pequeña, el reactor se hace antieconómico, por ser pequeña la densidad de potencia; por tanto, debemos pensar en den-

sidades del orden de 10^{15} partículas/cm³ para hacerlo rentable y evitar las altas presiones originadas al calentar el plasma.

Por otra parte debe notarse que el balance neto de energía es grande, pues necesitamos únicamente energías del orden de 10 a 100 KeV para calentar el plasma a la temperatura apropiada, mientras que la energía desarrollada en la reacción es de varios MeV. Con tal que una parte del combustible fusione, la energía producida será mayor que la requerida para producir la reacción.

CAMINO LIBRE MEDIO Y TIEMPO MEDIO DE REACCION

Veamos cómo las reacciones de fusión no son posibles a bajas temperaturas.

Hemos dicho que el número de reacciones por unidad de tiempo para

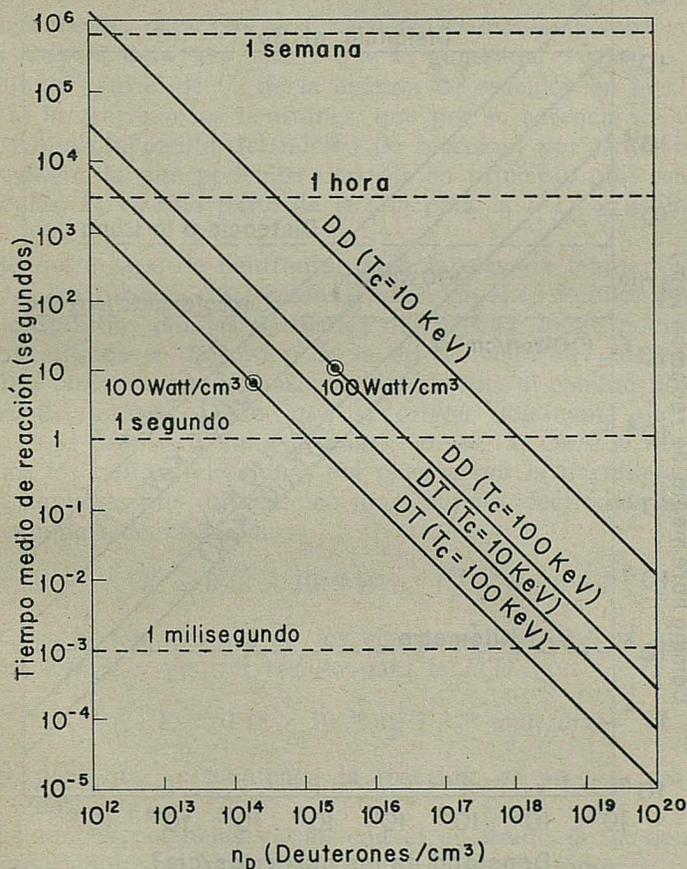


Fig. 6

una partícula es $R_1 = n \langle \sigma V \rangle$, luego el tiempo medio que transcurre entre dos reacciones es

$$\tau = \frac{1}{R_1} = \frac{1}{n \langle \sigma V \rangle}$$

La gráfica adjunta, fig. 6, nos da los valores de τ , en función de la densidad de partículas, de las reacciones DD y DT , a las temperaturas de 10 y 100 KeV.

Los puntos negros indican los valores de las diversas magnitudes para los que la potencia de un reactor es apropiada. De la gráfica se desprende que el tiempo medio τ es de varios segundos, o sea, que los iones deben

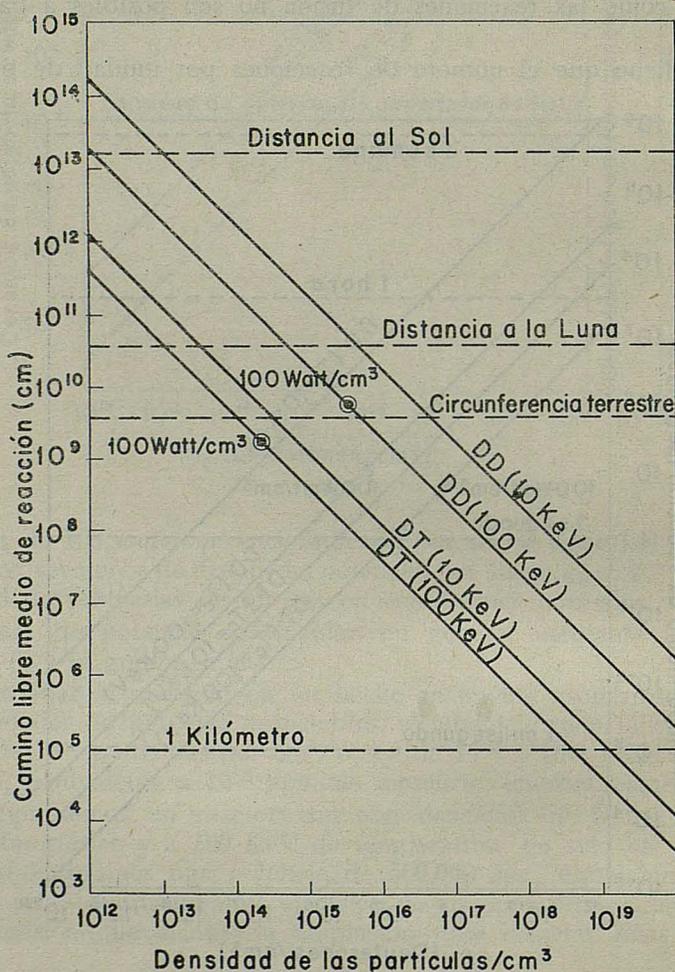


Fig. 7

permanecer en la región de reacción un tiempo que no sea demasiado corto comparado con τ para lograr el balance de potencia adecuado.

El significado del tiempo medio se ve mejor en la gráfica, fig. 7, que da el camino libre medio $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ que una partícula recorre entre dos choques.

No debe sorprendernos la magnitud de λ , pues ya dijimos, que a estas temperaturas la velocidad de las partículas es extraordinaria.

Dada la dificultad que existe para el confinamiento del plasma durante largo tiempo, será preciso alcanzar muy altas temperaturas para que τ pueda ser pequeño.

TEMPERATURA MINIMA PARA UNA REACCION AUTOMANTENIDA

Evidentemente, para que una reacción se mantenga una vez iniciada, la potencia radiada debe ser menor que la generada.

Ya dijimos que el 34 % de la energía de reacción en la DD y el 80 % en la DT , la acarrearán los neutrones, que por su carencia de carga eléctrica escapan irremisiblemente del núcleo de reacción; por tanto, la potencia interna, es decir, la que podemos impedir en principio que escape en forma de partículas, P_i , es solo parte de la (10) para la DD , y análogamente para la DT .

Aparte del escape de neutrones, dada la elevada temperatura del núcleo del reactor, se produce una intensa radiación. Los fotones producidos pueden ser absorbidos por las partículas del plasma, luego podemos decir que la energía radiada es del orden de la de radiación del cuerpo negro disminuida en la razón de las dimensiones del sistema al camino libre medio para absorción de fotones. Dado, que el origen dominante de estos fotones, rayos X, es el *bremstrahlung* ordinario, o sea, la emisión de fotones al ser reflectados los rápidos electrones del plasma por la barrera coulombiana de los iones, supuesta una distribución maxwelliana electrónica, se ha calculado para la potencia de radiación:

$$P_r = 0.48 \times 10^{-30} Z^2 n_e^2 T_e^{1/2} \text{ watt/cm}^3$$

donde T_e es la temperatura de los electrones en KeV. Si el plasma es de hidrógeno, $Z = 1$, y neutro, resulta para la DD

$$P_r = 0.48 \times 10^{-30} n_D^2 T_e^{1/2} \text{ watt/cm}^3$$

Luego para que se mantenga la reacción, es preciso que P_r sea como máximo igual a P_i .

Aunque ambas potencias varían con el cuadrado de la densidad, afortunadamente P_i aumenta más deprisa que P_r con la temperatura, por lo que hay una temperatura en la que ambas son iguales, valor que se obtiene,

suponiendo que la temperatura de electrones e iones es la misma haciendo $\frac{P_i}{P_r} = 1$. Para la DD contando también la reacción secundaria DT se tiene:

$$\frac{P_i}{P_r} = 1.83 \times 10^4 T^{-\frac{7}{6}} e^{-18.76 T^{-\frac{1}{3}}} = 1$$

resultando para la temperatura de ignición o crítica, $T_c = 35$ KeV. De un modo análogo se obtiene para la DT una temperatura crítica de 4 KeV.

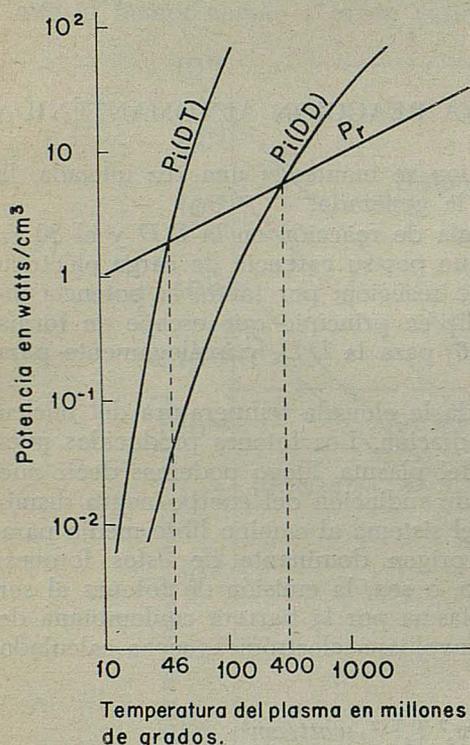


Fig. 8

En la gráfica adjunta, fig. 8, están representadas las potencias producidas en las reacciones DD y DT , y la potencia radiada, en función de la temperatura, para una densidad de 10^{15} partículas por cm^3 .

Así, pues, habrá que producir en el plasma una temperatura mínima de 46 millones de grados para la DT y 400 millones de grados para la DD .

Para darnos idea de la magnitud de estas temperaturas, recordemos, que la temperatura de la superficie solar es de 6.000° y la de su centro se estima en 15 millones de grados.

Teniendo presente que antes de 1950 la temperatura máxima alcanzada en el laboratorio fue de 30.000 grados, resulta una aventura difícil pero sugestiva el querer alcanzar tantos millones de grados.

Como P_r es directamente proporcional al cuadrado del número atómico Z , la presencia de pequeñas cantidades de partículas con alto Z (desprendimiento de paredes, impurezas, etc.) aumenta considerablemente el

valor de P_r y, por tanto, la temperatura crítica. En consecuencia el plasma debe ser puro.

CONFINAMIENTO

El camino libre medio para colisiones entre partículas del plasma a la temperatura de fusión, y, por tanto, el tiempo medio de reacción τ , son grandes. En la gráfica, fig. 5, se observa que la cantidad τn_D debe ser del orden

de 10^{16} para producir densidades de potencia prácticas. Así, pues, o bien debemos hacer grande la densidad o bien el tiempo de confinamiento.

Un caso límite del primer tipo es la bomba de hidrógeno en la que la densidad es muy alta y se consigue la alta temperatura durante un tiempo corto mediante una explosión atómica. Por ejemplo, si la densidad es de 10^{18} partículas/cm³ es suficiente un tiempo de confinamiento de una centésima de segundo.

El segundo método consiste en unas densidades bajas, del orden de 10^{15} partículas/cm³, y entonces el período debe ser grande, 10 segundos o más. En este método debemos interponer entre la región de reacción y las paredes del recipiente un campo de fuerzas capaz de ejercer una presión tal, que el calor de reacción no pase inmediatamente a la pared para evitar el enfriamiento del plasma (hay que observar que, estando el plasma a

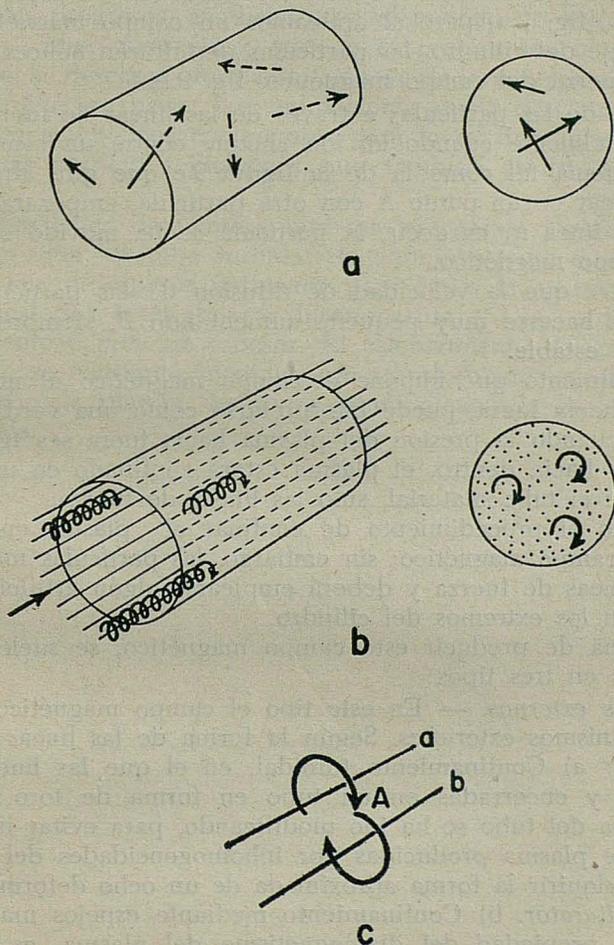


Fig. 9

tan baja presión, la cantidad de calor que puede ceder es muy pequeña; por ejemplo, un litro de plasma a 400 millones de grados, apenas podría calentar una taza de café; por tanto, no puede evaporar, al ponerse en contacto con la pared, sino una cantidad pequeñísima de ella, aunque esta parte evaporada envenenaría al plasma haciéndole subir su temperatura crítica).

La presión que origina el plasma a alta temperatura, aún con baja densidad, es grande; por ejemplo, con $n = 6 \cdot 10^{15}$ partículas/cm³ y $T = 100$ kev la presión llegaría a 10^3 atmósferas. El campo gravitatorio terrestre es demasiado débil para soportar esta presión; en cambio en las estrellas sí que puede llegar a contrarrestarla.

En los reactores termonucleares conseguiremos este propósito con un campo magnético que actúe sobre las partículas. Si consideramos, por ejemplo, un cilindro que contiene plasma, las partículas se moverán en todas las direcciones, fig. 9 a, pero si aplicamos un campo magnético uniforme y paralelo al eje del cilindro, las partículas describirán hélices alrededor de las líneas de fuerza del campo magnético, fig. 9 b.

La difusión de las partículas a través de las líneas de fuerza, se producirá fundamentalmente cuando un ion choque contra un electrón; en este caso, una partícula tal como la de la figura 9 c que gira alrededor de la línea *a*, al chocar en un punto A con otra partícula, empezará a girar alrededor de otra línea *b*, es decir, la partícula se ha movido o difundido a través del campo magnético.

Se demuestra que la velocidad de difusión de las partículas hacia las paredes, podrá hacerse muy pequeña aumentando *B*, siempre que el confinamiento sea estable.

Este impedimento que impone el campo magnético al movimiento de las partículas hacia fuera, puede interpretarse como una verdadera presión magnética, y cuando la presión del plasma hacia fuera sea igual a la presión magnética hacia dentro, el plasma estará confinado en un tubo cuyas paredes no son el tubo material, sino las líneas de fuerza.

Hemos visto el procedimiento de confinar el plasma en la dirección transversal al campo magnético; sin embargo, las partículas marcharán a lo largo de las líneas de fuerza y deberá emplearse algún artificio para evitar las pérdidas en los extremos del cilindro.

Por la forma de producir este campo magnético, se suelen dividir los procedimientos en tres tipos:

1.º *Campos externos*. — En este tipo el campo magnético está producido por mecanismos exteriores. Según la forma de las líneas de fuerza se subdividen en: a) Confinamiento toroidal, en el que las líneas de fuerza son circulares y encerradas en un tubo en forma de toro, aunque esta forma primitiva del tubo se ha ido modificando, para evitar inestabilidades y corrientes de plasma producidas por inhomogeneidades del campo magnético, hasta adquirir la forma aproximada de un ocho deformado como en el aparato *Stellarator*. b) Confinamiento mediante espejos magnéticos, que aprovechan la propiedad del diamagnetismo del plasma, es decir, el ser repelido por campos intensos, para confinarlo en un campo cuyas líneas

de fuerza recuerdan la forma de una botella con dos cuellos, uno en cada extremo, por lo que se llama a esta configuración "botella magnética"; un aparato de este tipo es el *Ogra*. c) Confinamiento mediante radiofrecuencia, o sea ondas radioeléctricas, que parece tiene poco porvenir.

2.º *Campos autoproducidos*. — En ellos las propias corrientes del plasma engendran campos magnéticos que autocontraen la vena del plasma. Este fenómeno es análogo a la atracción de corrientes eléctricas paralelas. Las pérdidas en los extremos se evitan cerrando los extremos de la descarga sobre sí mismos en forma de toro. El aparato más representativo es el *Zeta*.

3.º *Campo magnético producido por una corriente relativista de electrones* con pocas probabilidades de éxito.

Pese a todos los procedimientos, el problema fundamental de confinamiento, que es la estabilización, no se ha resuelto todavía, aunque se han hecho grandes progresos, añadiendo, en el método de autoconstricción, por ejemplo, un campo magnético, que no es preciso sea muy intenso, en la dirección de la descarga, formando una verdadera "espina dorsal" magnética, que impide, en parte, las ondulaciones de la descarga. El empleo de materiales no magnéticos conductores para la fabricación del tubo, origina en ellos unas corrientes imágenes que también estabilizan algo las descargas.

Indiquemos como dato interesante que el aparato inglés *Zeta*, el primer intento de reactor, el tubo toroidal de aluminio tenía dos paredes, la exterior, de 3 *cm.* de espesor, suficiente para evitar la rotura por causa de la presión atmosférica exterior, y la interior, que era la verdadera pared del tubo, solamente 6 *mm.* de espesor. El calentamiento del plasma encerrado en este tubo se consiguió mediante un transformador cuyo secundario era el propio tubo de plasma. La temperatura alcanzada fue de varios millones de grados.

CONCLUSIÓN

El descubrimiento de la fusión termonuclear y el deseo de controlarla, ha abierto un amplio campo de trabajo para la investigación teórica y aplicada.

El diseño de reactores requiere gran ingenio, aunque hay que tener cuidado en no caer en absurdos. De antemano debemos deshechar los proyectos tales como el lanzar un chorro de deuterones contra un blanco de deuterio, pues la energía del haz incidente se disipa en gran parte por radiación, ionización y transferencia de energía a los electrones del blanco, resultando rendimientos pequeñísimos; asimismo debe desecharse por ilógico el confinamiento de un plasma de iones dentro de una esfera cargada negativamente, etc.

Si después de varios años de trabajos, se consiguiese realizar el reactor de fusión termonuclear, cosa que parece muy probable, nos compensaría con creces todos los esfuerzos económicos e intelectuales realizados.

BIBLIOGRAFIA

Gran número de referencias de trabajos norteamericanos se encuentran copilados por: THOMAS W. SCOTT. — Controlled Thermonuclear Processes, U. S. A. E. C. Technical information service Tid-3072. (1958)., y en los trabajos y libros:

BISHOP. — Project Sherwood, Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, New York (1960).

RICHARD F. POST. — Controlled Fusion Research - An Application of the Physics of high temperature plasmas - Proceeding of the IRE, Vol. 45, N.º 2 (1957).

ALBERT SIMON. — An introduction to Thermonuclear Research, Pergamon Press, London (1959).

J. G. LINHART. — Plasma Physics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1960).

S. CHANDRASEKHAR. — Plasma Physics, University of Chicago Press, Chicago (1960).

L. SPITZER, JR. — Physics of fully ionized gases, Interscience Publisher, Inc., New York (1956).

PREPARACION DE TETRATIONATOS

por LUIS LOSTAO CAMON

INTRODUCCION

Siguiendo el estudio de la química de los compuestos de azufre, desarrollada en los Laboratorios de Química Inorgánica de Zaragoza y que llevó a la preparación por primera vez de algunos tiosulfatos, argentotiosulfatos y aurotiosulfatos, pensamos sería de interés la preparación de algunos tetracionatos todavía no conocidos.

Un método seguido frecuentemente en la preparación de tetracionatos, consiste en la oxidación del tiosulfato correspondiente con yodo. Esta operación se realiza triturando en un mortero el tiosulfato con yodo y, fundándose en ella, R. Portillo prepara (1-a) los tetracionatos de bario y estroncio, y J. Martín Sauras (1-b), el de calcio.

En nuestro caso, la preparación de los tetracionatos de aluminio, berilio, indio, hierro II y talio I, todavía no descritos en la bibliografía consultada (1-c), no ha podido realizarse por este procedimiento, puesto que en la mayor parte de los casos (Be, In y Tl) no se conoce el tiosulfato correspondiente, y los tiosulfatos de aluminio (1-d) y hierro II (1-e) son de difícil preparación y poca estabilidad el primero, y fácilmente oxidable el segundo.

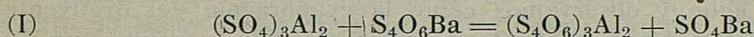
Por ello, empleamos en nuestros intentos de preparación de los tetracionatos antes mencionados la reacción entre el tetracionato de bario y el sulfato del metal cuyo tetracionato queremos preparar, colocados ambos en solución acuosa. De esta forma, después de filtrar los precipitados de sulfato de bario, nos quedarán las disoluciones en agua de los tetracionatos deseados que intentaremos cristalizar.

P R I M E R A P A R T E

PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TETRATIONATO DE ALUMINIO

I. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE TETRATIONATO DE ALUMINIO. ESTABILIDAD.

Preparamos las disoluciones acuosas de tetrionato de aluminio, mezclando disoluciones de tetrionato de bario y sulfato de aluminio en agua y filtrando el precipitado de sulfato bórico formado:



El tetrionato de bario lo preparamos según R. Portillo (1) a partir de tiosulfato de bario y yodo, y el tiosulfato de bario según R. Usón (2), haciendo reaccionar tiosulfato sódico y cloruro bórico.

Pesamos cantidades estequiométricas de sulfato de aluminio cristalizado con dieciocho moléculas de agua, y de tetrionato de bario cristalizado con dos moléculas de agua, disolvemos en agua por separado, mezclamos las soluciones y separamos por filtración el precipitado de sulfato de bario formado. El líquido filtrado es solución acuosa de tetrionato de aluminio.

La solución acuosa así preparada se observa que con el tiempo se descompone, dando reacción de iones sulfato y depositándose azufre a la vez que se desprende dióxido de azufre.

Esta descomposición se aprecia inmediatamente si la solución es concentrada, mientras que trabajando con soluciones más diluidas, pasa más tiempo hasta que se observan síntomas de descomposición.

II. — ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE LA SOLUCIÓN ACUOSA.

A partir de la disolución acuosa intentamos cristalizar el tetrionato de aluminio de las siguientes maneras:

1.º Por acción de agentes precipitantes.

2.º Por evaporación del disolvente:

a) Elevando la temperatura.

b) Disminuyendo la presión.

1.º *Por acción de agentes precipitantes.*

La adición de diversos agentes precipitantes sobre las soluciones acuosas de tetrionato de aluminio, obtenidas como hemos indicado, no produce la cristalización de éste, aun agregando grandes cantidades de los mismos. Empleamos alcohol absoluto, benceno, éter, etc.

2.º *Por evaporación del disolvente.*

a) Elevando la temperatura.

Colocando disolución de tetrionato de aluminio en baño de agua, se observa cómo en seguida comienza la descomposición. Se desprende dióxido de azufre, a la vez que se deposita azufre. El sólido que queda está constituido por sulfato de aluminio, además de azufre.

b) Disminuyendo la presión.

Estas experiencias las realizamos colocando la disolución acuosa de tetrionato de aluminio, en una cápsula plana que introducimos en un desecador de vacío de cloruro cálcico. Extraemos el agua por medio de una trompa de agua y observamos cómo la evaporación del disolvente origina la formación de un producto de color amarillo, que en agua da una disolución turbia. Filtramos y el líquido filtrado da reacción de iones sulfato, mientras que con nitrato mercurioso da un precipitado negro, en lugar del precipitado amarillo característico de los tetrionatos. En el filtro queda la parte insoluble en agua y que identificamos como azufre.

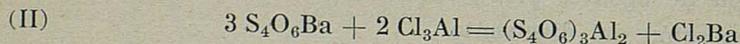
Como resultado de estas experiencias, no se ve posibilidad de cristalizar la sal, por adición de agentes precipitantes, mientras que la evaporación del agua nos lleva en todos los casos a la descomposición del producto dando azufre, dióxido de azufre y sulfato de aluminio.

III. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ALCOHÓLICA DE TETRIONATO DE ALUMINIO. ESTABILIDAD.

Al no lograr la cristalización del tetrionato de aluminio a partir de su disolución acuosa, intentamos la preparación de la solución alcohólica del mismo.

Suponemos que el tetrionato de aluminio será soluble en alcohol, cosa que deducimos al no producir el alcohol efecto precipitante sobre la disolución acuosa de tetrionato de aluminio.

Partimos de tetrionato de bario y cloruro de aluminio anhidro y la reacción será:



Empleamos cloruro de aluminio anhidro, como sal de aluminio de partida, en vez de sulfato, por ser soluble en alcohol. El tetrionato de

bario es poco soluble en alcohol, pero pensamos que el equilibrio se desplazará hacia la derecha, es decir, hacia la formación de tetratiónato de aluminio, si lo empleamos en exceso, puesto que el cloruro de bario que se forme también es insoluble en este disolvente, y, por tanto, no podremos separar por filtración.

Realizamos esta operación, mortereando las cantidades precisas de tetratiónato de bario y cloruro de aluminio, en un mortero de vidrio.

Más cómodamente se puede realizar este mortereo en un aparato análogo a un molino de bolas (3), constituido por un frasco de vidrio de paredes gruesas donde colocamos el alcohol, tetratiónato de bario y cloruro de aluminio, junto con unas bolas de vidrio. La agitación mecánica de este frasco, introducido en un cilindro metálico al que se le hace girar, realizan más rápidamente la operación de mortereo.

Después de algunas horas de agitación se filtra para eliminar el cloruro de bario insoluble formado, y sobre el filtrado agregamos nueva cantidad de tetratiónato de bario. Repetimos la agitación y filtrado del cloruro de bario, hasta agregar el tetratiónato de bario necesario para que el filtrado no dé reacción de cloruros. Esta reacción necesita todas estas precauciones porque el cloruro de bario precipitado entrapa tetratiónato de bario e impediría que la reacción continúe. Debido a esto la cantidad de tetratiónato de bario requerida es mucho mayor que la que corresponde a la estequiometría de la reacción, puesto que al filtrar el cloruro de bario, se elimina también tetratiónato de bario que no ha reaccionado todavía y es preciso agregar de nuevo al líquido filtrado.

Después de unos diez días de agitación y filtrado de los compuestos insolubles en alcohol, conseguimos que la solución resultante no dé reacción de iones cloruro y solamente dé reacción de iones tetratiónato y aluminio. De esta manera conseguimos tener disolución alcohólica de tetratiónato de aluminio.

Contrariamente a lo que sucede con las disoluciones acuosas de tetratiónato de aluminio, que recién preparadas comienzan a descomponerse en azufre, dióxido de azufre y sulfato de aluminio, las soluciones alcohólicas son muy estables, de manera que pueden guardarse meses sin que se adviertan descomposiciones.

IV.—ENSAYOS DE LA CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE LA SOLUCIÓN ALCOHÓLICA.

Análogamente a lo realizado con la disolución acuosa intentamos ahora, a partir de la disolución alcohólica, cristalizar el tetratiónato de aluminio. Realizamos los ensayos:

- 1.º Por acción de agentes precipitantes.
- 2.º Por evaporación del disolvente:
 - a) Elevando la temperatura.
 - b) Disminuyendo la presión.

1.º *Por acción de agentes precipitantes.*

La adición de acetona o de benceno a la disolución alcohólica de tetratiónato de aluminio, no produce ningún efecto precipitante.

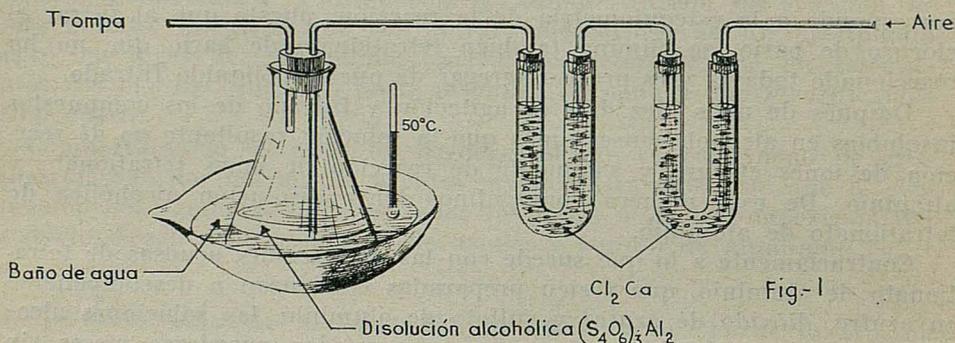
Agregando éter anhidro a las disoluciones alcohólicas de tetratiónato de aluminio, lo único que se consigue es la formación de capas de las cuales no se puede llegar a la cristalización del producto por mucho que sea el éter agregado.

2.º *Por evaporación del disolvente.*

a) *Aumentando la temperatura.*

Colocando la disolución alcohólica de tetratiónato de aluminio sobre un baño de agua y calentando, se llega a una descomposición del producto, de manera análoga a la que se produce a partir de la disolución acuosa.

Lo mismo sucede si se realiza calentando a más baja temperatura, 50°C, y operando en corriente de aire mediante un dispositivo como el indicado en la figura 1.



Colocamos en el matraz Erlenmeyer la disolución alcohólica de tetratiónato de aluminio, y por medio de una trompa de agua hacemos pasar una corriente de aire seco, con objeto de acelerar la evaporación del alcohol. Se va concentrando la solución, hasta que llega un momento en que el tetratiónato de aluminio se descompone totalmente en azufre, dióxido de azufre y sulfato de aluminio.

b) *Disminuyendo la presión.*

Colocando en un desecador a vacío de cloruro cálcico la solución alcohólica de tetratiónato de aluminio y conectándolo a una trompa de agua, vemos cómo la solución se va concentrando, pero como en los casos anteriores, se llega a una concentración tal que el tetratiónato de aluminio se descompone totalmente en la forma indicada anteriormente.

V. — COMPROBACIÓN DE LA INSOLUBILIDAD DEL TETRATIONATO DE ALUMINIO EN ÉTER ANHIDRO.

En éter suponemos que no será soluble el tetracionato de aluminio, debido a la formación de capas que se originan al agregar éter sobre las soluciones acuosas o alcohólicas del mismo.

Para comprobarlo, y dados los resultados negativos obtenidos para la recristalización del tetracionato de aluminio a partir de sus soluciones en alcohol y agua, intentamos preparar su solución en éter, ya que preparada ésta, estimamos que simplemente al aire y por evaporación del éter, nos sería posible obtener los cristales de tetracionato de aluminio. Para ello procedemos de análoga manera a la preparación de la solución alcohólica, basándonos en que el cloruro de aluminio anhidro es soluble al éter anhidro. Operamos en el agitador mecánico de bolas de vidrio, y observamos cómo después de varios días de agitación, el filtrado de lo que suponíamos mezcla de cloruro y de tetracionato de bario, no da todavía reacción de iones tetracionato, lo que nos hace suponer que el tetracionato de aluminio es insoluble en éter, y, por lo tanto, no podemos preparar su disolución en él.

Esta insolubilidad del tetracionato de aluminio en éter confirmó nuestra sospecha, deducida de que la acción del éter sobre las disoluciones acuosas o alcohólicas originaba la formación de capas.

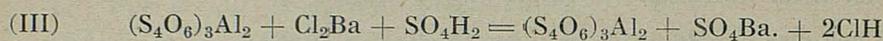
VI. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE TETRATIONATO DE ALUMINIO ACIDULADO CON CLORHÍDRICO. CRISTALIZACIÓN.

Cuando intentamos preparar por primera vez la disolución alcohólica de tetracionato de aluminio, a partir de la reacción (II) era nuestro objetivo lograrlo sin necesidad de mortereo, es decir, disolviendo el tetracionato de bario y el cloruro de aluminio anhidro en alcohol, mezclando las dos soluciones y eliminando el cloruro de bario formado, insoluble en alcohol, por filtración. De esta manera el líquido filtrado sería únicamente disolución alcohólica de tetracionato de aluminio. Sin embargo, tropezamos con el inconveniente de ser el tetracionato de bario insoluble en alcohol y hubimos de operar como hemos expuesto anteriormente.

Más adelante y, como no pudimos cristalizar el tetracionato de aluminio de sus disoluciones acuosas o alcohólicas, con objeto de evitarnos los diez días de mortereo, y dada la pequeña solubilidad del tetracionato de bario en alcohol, disolvimos éste, en mezcla de agua-alcohol 1:1, con objeto de aumentar su solubilidad, y el cloruro de aluminio en alcohol.

Mezclábamos entonces las soluciones y, como el cloruro de bario era soluble en el líquido acuo-alcohólico resultante, teníamos una solución de tetracionato de aluminio y cloruro bórico. Para eliminar éste, pensamos tratar esta solución con ácido sulfúrico, para precipitar el sulfato bórico insoluble, quedando entonces después de filtrar, la disolución de tetracionato de aluminio acidulada con el ácido clorhídrico formado.

La reacción sería:



y, por tanto, al precipitar el sulfato de bario, la disolución de tetratio-
nato de aluminio vendría acidulada con el ácido clorhídrico que queda
en libertad.

Las cantidades de partida empleadas en un primer ensayo fueron:
Tetratio-nato de bario cristalizado con dos moléculas de agua, 4,46
gramos; cloruro de aluminio anhidro, 1 gramo; ácido sulfúrico concen-
trado ($d = 1,84$), 0,65 mls. Empleamos ácido sulfúrico concentrado con
objeto de diluir la solución lo menos posible.

El tetratio-nato de bario se disolvía en mezclas de alcohol-agua 1:1
y el cloruro de aluminio anhidro en alcohol. Mezclábamos las dos solu-
ciones y agregábamos los 0,65 mls. de ácido sulfúrico concentrado, can-
tidad justa para precipitar todo el bario. Eliminábamos el sulfato de
bario por filtración y nos quedaba, como ya hemos indicado, la disolu-
ción acuo-alcohólica de tetratio-nato de aluminio acidulada con ClH.

Pensamos entonces, evaporar a vacío el disolvente en un desecador
de hidróxido sódico. No obstante, comoquiera que el tetratio-nato de bario
es poco soluble aun en las disoluciones acuo-alcohólicas empleadas (el
tetratio-nato de bario se precipita de su disolución acuosa por adición
de un volumen igual de alcohol (4), este método, si bien tenía la ven-
taja de una mayor rapidez, tenía el inconveniente de obtener disolucio-
nes muy diluidas, pues hubimos de disolver el tetratio-nato de bario em-
pleando bastante volumen de agua-alcohol. Por ello, al tratar de crista-
lizar el tetratio-nato de aluminio de estas disoluciones, con objeto de
ganar tiempo, las concentramos primeramente por destilación a vacío,
antes de introducir las en desecador.

La destilación a vacío, se hace calentando suavemente la disolución
en baño de agua y, una vez concentradas las soluciones, las colocamos en
un desecador a vacío sobre hidróxido sódico, para terminar de evaporar
el disolvente.

Operando de esta manera, al cabo de tres o cuatro días, aparecen
unos cristales blancos, que cuando están completamente secos los saca-
mos del desecador y disolvemos en agua. Se observa que los cristales
formados son muy higroscópicos y se disuelven fácilmente en agua. La
solución acuosa de estos cristales da bien las reacciones del ion tetratio-
nato, con nitrato de plata y nitrato mercurioso, y también da reacción
de aluminio con amoniaco. Además presenta una débil reacción de iones
sulfato. Estos cristales, identificados cualitativamente como tetratio-nato
de aluminio, impurificado con muy poco sulfato de aluminio y, por lo
tanto, con azufre, no fueron analizados cuantitativamente, la primera
vez que se obtuvieron.

Sin embargo, dado que la investigación cualitativa fue favorable, este
método lo hemos realizado repetidas veces, y, en definitiva, nos ha lle-
vado a la preparación del tetratio-nato de aluminio.

Naturalmente, hemos introducido diversas modificaciones, debido a las observaciones hechas a lo largo de su desarrollo.

Así, hemos comprobado, cómo al concentrar la solución por destilación a vacío, la temperatura del baño exterior no debe pasar de 55-60° C., puesto que por encima de esta temperatura se acelera mucho la descomposición. Además, y como siempre tiene lugar una cierta descomposición, al destilar, es conveniente filtrar el líquido concentrado antes de ponerlo en el desecador de vacío, con objeto de obtener productos de mayor pureza.

En sucesivas preparaciones, hemos sustituido la mezcla alcohol-agua 1:1 que empleábamos para disolver el tetratiónato de bario, por agua destilada. De esta manera, preparábamos soluciones acuosas concentradas de tetratiónato de bario y se lograba disminuir mucho el volumen de líquido a concentrar.

Además y, con este mismo objeto, de hacer la destilación a vacío, calentando el menor tiempo posible, la solución de tetratiónato de aluminio, hemos empleado algunas veces el cloruro de aluminio disuelto en éter. De esta forma, al mezclar la solución de tetratiónato de bario en agua, con la de cloruro de aluminio anhidro en éter, se forman dos capas, acuosa la inferior y etérea la superior. Se agregaba el sulfúrico para precipitar el bario, y el sulfato de bario formado quedaba en la capa inferior. Entonces separábamos la capa etérea superior por decantación y la despreciamos, puesto que, como es lógico, no da reacción ni de tetratiónatos ni de aluminio, ya que, como hemos anotado anteriormente, el tetratiónato de aluminio es insoluble en éter. Una vez separada la capa superior, con la capa acuosa seguimos el método como de ordinario. De esta forma conseguimos agregar el cloruro de aluminio sin aumentar la cantidad de disolventes.

No obstante, más adelante hemos preparado la disolución de cloruro de aluminio en agua, sustituyendo, entonces, el cloruro de aluminio anhidro, por cloruro de aluminio cristalizado con seis moléculas de agua.

Finalmente, operando con disoluciones saturadas en agua de tetratiónato de bario y de cloruro de aluminio, hemos, incluso, eliminado la concentración primero por destilación a vacío, que se verificaba antes de introducir el líquido a cristalizar en el desecador de hidróxido sódico.

En definitiva, el método que hemos empleado en las últimas preparaciones de tetratiónato de aluminio, con buenos resultados, es el siguiente:

- 1.º Preparación de las soluciones acuosas saturadas de tetratiónato de bario cristalizado con dos moléculas de agua y de cloruro de aluminio cristalizado con seis moléculas de agua, en las cantidades correspondientes a la estequiometría de la reacción.
- 2.º Mezcla de estas dos soluciones y adición del ácido sulfúrico necesario para precipitar todo el bario.
- 3.º Filtración del sulfato de bario formado.

4.º Evaporación de la solución filtrada de tetrionato de aluminio en desecador a vacío y sobre hidróxido sódico.

Operando de esta forma en un plazo variable de cuatro a seis días, dependiendo de la cantidad de líquido a concentrar, y haciendo el vacío por medio de una bomba de aceite, obtenemos siempre el tetrionato de aluminio cristalizado, en forma, como hemos dicho anteriormente, de cristales blancos, muy higroscópicos y fácilmente solubles en agua.

El rendimiento de la operación, oscila en todos los ensayos realizados, de un 80-85 %.

Como veremos más adelante, el tetrionato de aluminio cristalizado, como indicamos, va siempre acompañado de algo de azufre y de sulfato de aluminio. Entonces, para lograr por este método productos más blancos, es conveniente filtrar el líquido a cristalizar, poco antes de que la cristalización comience, es decir, cuando el líquido está bastante concentrado. De esta manera se logra eliminar el azufre. No se puede obtener, a pesar de esta filtración, tetrionato de aluminio puro, puesto que siempre va acompañado de sulfato de aluminio que no podemos eliminar por filtración. Se logra, sin embargo, purificarlo algo, al eliminar parte del azufre, y además los cristales obtenidos presentan color más blanco y mejor aspecto.

VII. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES.

Antes de proceder al análisis cuantitativo de los cristales obtenidos, pensamos sería conveniente ponerlos de nuevo en desecador sobre hidróxido sódico (ahora sin vacío) con objeto de secarlos hasta un peso constante. Se emplea hidróxido sódico para eliminar las últimas trazas de ácido clorhídrico, pues los cristales recién obtenidos huelen fuertemente a clorhídrico y su solución acuosa da reacción de cloruros.

Al ir haciendo pesadas se observa cómo no llegamos nunca a un peso constante, es decir, los cristales colocados sobre hidróxido sódico, pierden de peso continuamente. Creemos será debido a pérdidas de agua de cristalización, y por ello tomamos muestras del producto antes de alcanzar la constancia de peso, para realizar con ellas el análisis. Observamos que todas estas muestras ya parcialmente desecadas no se disuelven bien en agua, ni en alcohol, aun cuando ambos disolventes se acidulen con ácido clorhídrico. Pensemos que pudiera ser debido a una hidrólisis del producto en el momento de agregar el agua para disolver, pero esto no es probable, puesto que el producto recién obtenido se disolvía bien. Suponemos entonces, que lo que ha ocurrido es la descomposición del tetrionato de aluminio, dando azufre insoluble en agua que deja la solución turbia, y esto se confirma por el hecho de que las disoluciones en alcohol son más claras y transparentes que en agua, como corresponden a la mayor solubilidad del azufre en el primero de estos disolventes.

Comprobamos también la presencia de sulfato de aluminio en los

cristales puestos a secar, lo que nos indica que la acción del hidróxido sódico como agente deshidratante, simultáneamente a la pérdida de agua, lleva consigo la descomposición del producto sólido, análoga a la que hemos observado en disolución dando azufre, dióxido de azufre y sulfato de aluminio.

Por esta razón, procedemos a hacer los análisis de los cristales, sin someterlos a un nuevo secado, y los realizamos tan pronto como se ha eliminado todo el ácido clorhídrico que los acompañaba.

La determinación de aluminio la hacemos precipitando con amoníaco, el hidróxido de aluminio, calcinando y pesando Al_2O_3 . También hemos realizado algunas veces la determinación del aluminio con oxina (5) y pesando el oxinato de aluminio correspondiente.

Ultimamente, hemos realizado la determinación de aluminio, con resultado satisfactorio, por calcinación directa de los cristales de tetratio-nato de aluminio y pesando el Al_2O_3 resultante. Este método, reúne las mejores condiciones de comodidad, rapidez y exactitud.

La determinación del azufre se ha realizado en todos los casos, tratamos la disolución acuosa de tetratio-nato de aluminio con bromo, y precipitando el sulfato resultante, con cloruro de bario, en forma de sulfato bórico.

Los resultados de los análisis efectuados a los cristales de tetratio-nato de aluminio, obtenidos en las distintas preparaciones, son los si-guientes, reseñados en la Tabla I.

T A B L A I

Preparación n.º	Aluminio %	Azufre %
3	6,34	46,55
4	5,98	34,10
5	6,30	33,20
6	7,43	31,20
7	5,68	—
8	5,45	—
12	7,90	33,25
13	5,63	34,85
14	5,74	33,10
15	5,98	—

Los % de aluminio y azufre correspondiente a distintos hidratos po-sibles de tetratio-nato de aluminio, vienen reflejados en la Tabla II.

T A B L A II

	Aluminio %	Azufre %
$(S_4O_6)_3Al_2$	7,43	52,98
$(S_4O_6)_3Al_2.6H_2O$	6,47	46,04
$(S_4O_6)_3Al_2.18H_2O$	5,14	36,57

VIII. — DESCOMPOSICIÓN PARCIAL DEL PRODUCTO DE LA CRISTALIZACIÓN

La comparación de los análisis efectuados a las muestras de nuestro producto, con los % teóricos correspondientes a distintos hidratos posibles de tetratiónato de aluminio, nos indica, que excepto en el caso de la preparación número 3, que nos dio el análisis correspondiente al tetratiónato de aluminio con seis moléculas de agua, en todos los demás casos, los % de aluminio y azufre están comprendidos entre los del tetratiónato de aluminio anhidro y los del cristalizado con dieciocho moléculas de agua.

Si tuviésemos en cuenta solamente los % obtenidos para la determinación del aluminio, parecería que los análisis habían sido practicados a productos en distinto grado de hidratación, cosa en cierto modo lógica, puesto que es difícil parar el secado del producto en el mismo grado de hidratación, ya que únicamente tenemos en cuenta para ello el que no den reacción de iones cloruro. Sin embargo, teniendo en cuenta que conforme aumenta el % de aluminio obtenido en los análisis no sólo no aumenta, sino que disminuye el % de azufre, resulta lógico pensar que, como ya habíamos indicado antes de una forma meramente cualitativa, la deshidratación del producto lleva consigo su descomposición, siendo esta descomposición la que influye más en los resultados de los análisis. Por tanto, los cristales que analizamos están impurificados con sulfato de aluminio, cosa que ya determinamos experimentalmente; y esta formación de sulfato de aluminio origina simultáneamente una pérdida de azufre en forma elemental impurificando también los cristales y en forma de dióxido de azufre que se va del medio. Esto hace, como se ve en las Tablas I y II, que el producto analizado dé un contenido de aluminio mayor y un % de azufre menor que los correspondientes.

Así, pues, parece ser que la cristalización del tetratiónato de aluminio lleva consigo cierta descomposición, y únicamente en un caso excepcional, no repetido posteriormente, fue analizado un producto correspondiente al hidrato con seis moléculas de agua.

En vista de los resultados obtenidos en estos análisis, y para tener la certeza de que el producto cristalizado era principalmente tetratiónato de aluminio, hicimos una disolución en alcohol de los cristales obtenidos, evitando de esta forma que se disuelva el sulfato de aluminio que acompaña al tetratiónato. Filtramos y en el filtrado determinamos azufre y aluminio, para ver si la relación S/Al resultante corresponde a la teórica.

El resultado de análisis dio una relación S/Al en el producto analizado igual a 6,03, mientras que la relación teórica S/Al en el tetratiónato de aluminio es igual a 6. Esto nos indica que, efectivamente, el producto obtenido es principalmente tetratiónato de aluminio, aunque no podemos precisar las moléculas de agua con que cristaliza.

IX. — COMPROBACIÓN DE LA DESCOMPOSICIÓN PARCIAL DEL PRODUCTO EN LA CRISTALIZACIÓN

Hemos visto, cómo la cristalización del tetrionato de aluminio de su solución acuosa acidulada con clorhídrico, realizada por evaporación del agua en desecador a vacío sobre hidróxido sódico, lleva consigo una descomposición del producto. Para comprobarlo y tener certeza absoluta de que la reacción de ion sulfato que dan los cristales, es debida a la descomposición del producto y no a una adición excesiva de ácido sulfúrico, al precipitar el bario, cosa por otra parte no difícil, al emplear sulfúrico 36 N, planteamos la siguiente experiencia, realizando paralelamente la preparación de cuatro muestras distintas de tetrionato de aluminio.

Operamos en todos los casos de la misma manera, variando únicamente las cantidades de partida.

Preparación "A"

A partir de:

2 gramos de $S_4O_6Ba.2H_2O$
 0,81 gramos de $Cl_3Al.6H_2O$
 0,49 gramos de $SO_4H_2 = 5,7$ c.c. de SO_4H_2 1,75 N

Preparación "B"

A partir de:

6 gramos de $S_4O_6Ba.2H_2O$.
 2,43 gramos de $Cl_3Al.6H_2O$
 1,47 gramos de $SO_4H_2 = 17,3$ c.c. de SO_4H_2 1,75 N

Preparación "C"

A partir de:

12 gramos de $S_4O_6Ba.2H_2O$
 4,86 gramos de $Cl_3Al.6H_2O$
 2,95 gramos de $SO_4H_2 = 34,6$ c.c. de SO_4H_2 1,75 N

Preparación "D"

A partir de:

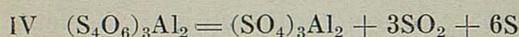
24 gramos de $S_4O_6Ba. H_2O$
 9,72 gramos de $Cl_3Al. 6 H_2O$
 2,95 gramos de $SO_4H_2 = 69,3$ c.c. de SO_4H_2 1,75 N

Una vez filtradas las soluciones para eliminar el sulfato bórico se introducen en distintos desecadores de hidróxido sódico, a los que se

les hace el vacío. Las soluciones correspondientes a las preparaciones A. y D. presentan un ligero exceso de iones bario, mientras que las correspondientes a las preparaciones B. y C. presentan ligero exceso de iones sulfato.

Se analizan los cristales obtenidos en cada caso y nos encontramos con que todos ellos dan reacción de iones sulfato. Además, los cristales correspondientes a las preparaciones B. y C. dan en agua una disolución más clara y transparente que los obtenidos en A. y D. De aquí, se deduce, que en todos ellos ha habido descomposición del producto para dar iones sulfato, y la mayor turbidez de las soluciones preparadas con cristales de las preparaciones "A" y "D" se debe únicamente a la formación de sulfato de bario, a partir del sulfato originado en la descomposición del tetrionato y del bario en exceso.

De esta experiencia se deduce ya, sin lugar a dudas, que la cristalización del tetrionato de aluminio va acompañada de una descomposición del producto para formar sulfato de aluminio y, por lo tanto, azufre y dióxido de azufre, según la reacción:



Como consecuencia, para la preparación del tetrionato de aluminio puro, tendremos que efectuar una cristalización:

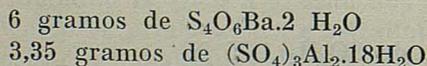
X. — PREPARACIÓN DE TETRIONATO DE ALUMINIO A PARTIR DE SULFATO DE ALUMINIO

Hemos observado hasta ahora, el distinto comportamiento que presentan al concentrar en desecador a vacío, las soluciones acuosas de tetrionato de aluminio, según se obtengan a partir de cloruro o de sulfato de aluminio. Ambas soluciones se diferencian únicamente en que la 1.^a, es decir, la preparada a partir de cloruro de aluminio, cuando se pone el desecador está fuertemente acidulada con ácido clorhídrico.

Por tanto, es de suponer que será el clorhídrico la causa de que la solución preparada a partir del cloruro de aluminio se descomponga muy poco al cristalizar, mientras que la obtenida a partir del sulfato se descomponga totalmente.

Para comprobar el papel del clorhídrico, planteamos la experiencia que reseñamos a continuación:

Preparamos disolución acuosa de tetrionato de aluminio, a partir de sulfato, de acuerdo con la reacción (I), y con las siguientes cantidades de partida:



que disolvemos en agua por separado, en forma de soluciones saturadas. Mezclamos las dos soluciones y separamos el precipitado de sulfato de

bario por filtración. El filtrado lo separamos en dos partes, una de las cuales se acidula con un mililitro de ácido clorhídrico concentrado.

Pasadas doce horas, la parte de solución no acidulada con clorhídrico aparece con un precipitado bastante grande de azufre y no es transparente. La parte acidulada con clorhídrico tiene también un ligero precipitado, pero no huele a SO_2 , y es transparente.

Filtramos nuevamente las dos disoluciones y las colocamos en cápsulas planas, en desecadores de vacío, sobre hidróxido sódico, y hacemos vacío por medio de una bomba de aceite.

Pasados cuatro o cinco días, empiezan a formarse los primeros cristales y, cuando están totalmente secos los productos de ambos desecadores, se observa cómo el tetratiónato de aluminio de la solución no acidulada con clorhídrico se ha descompuesto casi totalmente. Esta solución no acidulada, da un producto muy amarillo que huele fuertemente a dióxido de azufre, deja gran residuo insoluble de agua, y no da las reacciones características de los iones tetratiónatos. Es decir, se descompone no sólo al evaporar a vacío, sino, como ya se dijo anteriormente, incluso en solución.

Por el contrario, de la parte de solución acidulada con clorhídrico, cristaliza un producto blanco, soluble en agua, higroscópico y que da las reacciones características de los iones tetratiónatos, con nitrato de plata y nitrato mercurioso, y, por lo tanto, completamente análogo al obtenido a partir de la solución preparada con cloruro de aluminio.

Esta experiencia se repitió varias veces con los mismos resultados, lo que nos lleva a explicar lo que ocurre de la manera siguiente:

Hemos observado, que la disolución acuosa de tetratiónato de aluminio, preparada a partir de sulfato de aluminio, presenta el mismo pH (papel indicador) antes y después de ser acidulada con clorhídrico. Esto nos indica, que como corresponde a una sal de ácido fuerte y base débil, el tetratiónato de aluminio se hidroliza dando reacción ácida.

Al evaporar la solución, lo que sucede es que, por efecto de la hidrólisis, se precipita primeramente hidróxido de aluminio (precipita a $\text{pH} = 3,8$), quedando ácido tetratiónico en libertad. Este es incapaz de disolver el hidróxido de aluminio formado y llega un momento en que se descompone dando azufre, dióxido de azufre y ácido sulfúrico. Sabemos que, a determinadas concentraciones, el ácido tetratiónico se descompone (6), en la forma indicada.

Cuando la solución a evaporar se acidula con ácido clorhídrico, o bien se prepara a partir del cloruro de aluminio, pues entonces queda clorhídrico en la solución, lo que ocurre es que este ácido impide la precipitación del hidróxido de aluminio y, por lo tanto, lo que se "seca" es tetratiónato de aluminio y no ácido tetratiónico como en el caso anterior. De esta manera la adición del clorhídrico impide la descomposición del producto a cristalizar.

Hemos indicado, que ya en solución, la presencia de ácido clorhídrico estabilizaba la descomposición de tetratiónato de aluminio. Si nosotros

filtramos solución acuosa de tetrionato de aluminio, sobre tubos de ensayo en uno de los cuales se ha colocado una gota de ácido clorhídrico, se observa cómo en los tubos no acidulados comienza en seguida la descomposición, mientras que en aquél que tiene ClH, la solución permanece clara.

Los análisis de los cristales obtenidos a partir de la disolución acuosa de tetrionato de aluminio, preparada con sulfato de aluminio y acidulada con clorhídrico, son totalmente análogos a los realizados sobre muestras de tetrionato de aluminio, preparadas a partir de la solución acuosa obtenida con cloruro de aluminio y que han sido reseñados anteriormente. Es decir, dan un producto impurificado con algo de azufre y de sulfato de aluminio.

La cantidad de ácido que se agrega a sucesivas preparaciones de tetrionato de aluminio hechas por este método, es la que corresponde al ClH que queda en libertad cuando eliminamos con sulfúrico, el bario procedente del tetrionato de bario empleado, cuando la disolución se hace a partir de cloruro de aluminio.

XI. — RECRISTALIZACIÓN

Dividimos los ensayos realizados, para lograr la recristalización del tetrionato de aluminio, en varios grupos, según sea el disolvente empleado en la solución de partida.

1) *Partiendo de soluciones acuosas de tetrionato de aluminio.*

El tetrionato de aluminio preparado hasta ahora, va siempre acompañado de azufre y sulfato de aluminio, y lo hemos descrito como muy fácilmente soluble en agua. Con objeto de purificarlo intentamos su recristalización, y para hacerlo de su solución acuosa, con objeto de preparar las soluciones lo más concentradas posibles, determinamos aproximadamente su solubilidad en este disolvente, resultando ser del orden de 1 gramo de tetrionato de aluminio por 1. c.c. de agua.

Para intentar la recristalización, partimos siempre de soluciones que tienen 1 gramo/c.c. y sobre ellas agregamos distintos agentes precipitantes, como alcohol, acetona, etc.

Debido a la solubilidad del tetrionato de aluminio en alcohol, que nos llevó a preparar de manera indirecta su disolución en este disolvente, esperamos que la acción del alcohol, sobre la disolución acuosa de tetrionato de aluminio, no tendrá ningún efecto precipitante, como así sucede. Únicamente, logramos precipitar de esta manera, el sulfato de aluminio que impurificaba los cristales de partida.

Los mismos resultados se obtienen, cuando tratamos con acetona. Sólo logramos precipitar el sulfato de aluminio. Esto parece indicar que el tetrionato de aluminio será también soluble en acetona.

La adición de éter sobre la disolución acuosa de tetrionato de alu-

minio, da lugar a la separación de dos capas, etérea la superior y acuosa la inferior. De esta segunda capa no se logra cristalizar tetratationato ni aun agregando el éter en grandes cantidades.

La misma formación de dos capas sucede, cuando a las soluciones acuosas previamente tratadas con alcohol o acetona, o con la mezcla de los dos, se les agrega éter.

Sin embargo, la recrystalización del tetratationato de aluminio de su disolución acuosa se ha logrado por adición de éter en tratamientos sucesivos. Después de un primer tratamiento con éter y, una vez que la solución está libre de iones sulfato, se filtra para eliminar el sulfato de aluminio cristalizado primeramente, y a continuación se decanta el éter de la capa superior. Agregamos nuevas cantidades de éter y separamos la capa etérea superior cada vez, hasta que llega un momento, después de cuatro o cinco tratamientos, que de la capa inferior se separan cristales de tetratationato de aluminio.

2) *Partiendo de soluciones de tetratationato de aluminio en acetona.*

Antes de intentar la recrystalización del tetratationato de aluminio de su disolución en acetona, estimamos conveniente un estudio de su solubilidad en este disolvente. Al preparar distintas soluciones de tetratationato de aluminio en acetona, nos encontramos con que éstas no dan las reacciones características de los iones tetratationatos y con el tiempo originan productos de olor desagradable, depositándose sulfato de aluminio, mientras que la solución que se colorea de amarillo, no da reacción de aluminio y contiene azufre en disolución.

Si sobre las disoluciones, recién preparadas, agregamos éter, únicamente provocamos la cristalización de sulfato de aluminio.

De todos los ensayos realizados, con las disoluciones de tetratationato de aluminio en acetona, deducimos que la acetona provoca la descomposición del tetratationato de aluminio, dando lugar a la formación de sulfato de aluminio y de azufre, además probablemente de SO_2 , y este azufre y dióxido de azufre producen con la acetona productos de olor desagradable y cuyo color, primeramente amarillo, va oscureciéndose con el tiempo. Posiblemente, se trata de la formación de tiocetona y productos de polimerización.

3) *Partiendo de disoluciones de tetratationato de aluminio en alcohol.*

Estudiamos primeramente la solubilidad del tetratationato de aluminio en alcohol, al objeto de preparar soluciones saturadas, para sobre ellas agregar los distintos agentes precipitantes. Dentro de los errores posibles, al estar impurificados los cristales a recrystalizar por sulfato de aluminio, determinamos su solubilidad, siendo del orden de 0,5 gramos de tetratationato de aluminio, por cada mililitro de alcohol.

Esta concentración, de 0,5 gramos/mls., es la que empleamos en todas las experiencias de cristalización que vamos a realizar, tanto cuando se emplea alcohol de 96°, como cuando hacemos la solución en alcohol absoluto.

PRIMERA EXPERIENCIA

Disolvemos un gramo de tetrionato de aluminio en dos mililitros de alcohol de 96° y filtramos para separar el sulfato de aluminio, insoluble en alcohol que acompañaba al tetrionato. Sobre el líquido filtrado, agregamos 7 mls. de éter anhidro. Al ir cayendo el éter, se va formando una turbidez blanca, que desaparece al agitar. Cuando se han agregado ya los siete mililitros de éter permanece la turbidez blanca y se va separando en el fondo del tubo, en que se hace la operación, una capa de un volumen igual al primitivo de alcohol, a la vez que la capa superior se va quedando transparente.

Decantamos la capa superior de éter, y observamos que da reacción positiva de tetrionatos.

A la capa inferior le agregamos otros siete mls. de éter y agitamos. Vuelven a separarse dos capas, con las que hacemos el mismo tratamiento, es decir, decantamos la capa superior, que sigue dando reacción positiva de tetrionatos, y sobre la inferior, cada vez de menos volumen, agregamos nuevamente éter.

Al repetir por tercera vez este tratamiento con éter, siguen formadas las dos capas, pero al cabo de algunos días desaparece la inferior, apareciendo en su lugar un precipitado blanco.

Este precipitado blanco, da las reacciones características de los iones tetrionato y aluminio, mientras que el éter que decantamos la última vez y que estaba ahora en contacto con los cristales de tetrionato de aluminio formados, no da las reacciones de los mismos.

Resumiendo esta experiencia, repetida varias veces, podemos decir:

Los tratamientos sucesivos con éter, producen una reducción de la capa alcohólica inferior, hasta que llega un momento en que se produce la cristalización. El éter de la capa superior da siempre reacción positiva de iones tetrionato, excepto la última vez, cuando han aparecido ya los cristales.

SEGUNDA EXPERIENCIA

La realizamos empleando diferentes concentraciones de tetrionato de aluminio en alcohol; sobre las disoluciones agregamos distintas cantidades de éter.

Las cantidades de tetratonato, alcohol y éter, empleadas en cada caso, vienen reflejadas en la Tabla III.

T A B L A I I I

(S ₄ O ₆) ₂ Al ₂ (")		Alcohol	Eter anhidro
1	2 gramos	4 c.c.	8 c.c.
2	2 gramos	12 c.c.	24 c.c.
3	2 gramos	20 c.c.	40 c.c.
4	2 gramos	12 c.c.	24 c.c.

La disolución de los 2 gramos de tetratonato de aluminio, se hace empleando alcohol de 96° en todos los tubos, excepto en el n.º 4 (igual concentración que el n.º 2), que se prepara con alcohol absoluto.

Una vez zechas las distintas disoluciones, filtramos para eliminar el sulfato de aluminio, insoluble en alcohol, que acompañaba al tetratonato, y colocamos las disoluciones filtradas en matraces Erlenmeyer. Sobre cada una de ellas agregamos las cantidades de éter indicadas.

La acción del éter sobre la disolución n.º 1, produce la formación de capas. Lo mismo sucede en la solución n.º 2, con la diferencia de que en este caso la capa inferior es de menor volumen. En el n.º 3, no hay, por el contrario, separación de capas, mientras que en el n.º 4, preparado con alcohol absoluto, vuelve a haber formación de capas, pero en este caso la capa inferior es de volumen bastante mayor que la formada en el n.º 2, de igual concentración, pero preparada con alcohol de 96°.

En todos los casos, al caer el éter sobre la disolución alcohólica de tetratonato de aluminio se forma una turbidez blanca, que desaparece rápidamente al agitar en el n.º 3, es decir, en el que no hubo formación de capas, y, más lentamente, en las demás soluciones. En éstas la desaparición de la turbidez lleva consigo la separación de capas, que al cabo de algunas horas están completamente transparentes. Únicamente la capa inferior del n.º 1 permanece turbia y con el tiempo se deposita un pequeño precipitado.

La adición de 20 c.c. más de éter sobre la disolución n.º 3, provoca ahora, la separación de capas.

Todas las capas superiores, etéreas, dan reacción positiva de ion tetratonato, observándose que precisamente la del n.º 2 (con volumen de capa inferior más pequeño), es la que da una reacción más fuerte de S₄O₆ =.

Por nuevas adiciones de éter sobre las disoluciones no se precipita el tetratonato de aluminio, mientras que si se decontan las capas superiores y se agrega éter nuevo en todos los casos, al cabo de tres o cuatro tratamientos cristaliza siempre tetratonato de aluminio.

(") Se trata de (S₄O₆)₂Al₂.xH₂O, no pudiendo calcular el número de moléculas de agua de cristalización, por no tener todavía un producto puro.

De esta experiencia podemos sacar la conclusión, que la formación de la capa inferior no depende de la relación alcohol/éter, pues para una misma cantidad de tetrionato (2 gramos en este caso), conforme aumenta la cantidad de alcohol en que se ha disuelto, la relación necesaria para que se forme capa disminuye.

Así, con la relación alcohol/éter igual a $1/2$, se forma capa en el tubo n.º 1, que había 4 mls. de alcohol; también se forma, pero de volumen menor, en el n.º 2, en el que se emplearon 12 mls. de alcohol, pero no se forma en el n.º 3, con 24 mls. de alcohol empleado. Sin embargo, aparece en este tubo, cuando por adición de 20 mls. más de éter la relación alcohol/éter se hace igual a $1/3$.

Se deduce también de esta experiencia, que empleando alcohol absoluto, n.º 4, la relación alcohol/éter igual a $1/2$ produce un volumen de capa inferior, para la disolución de 2 gramos de tetrionato en 12 mls. de alcohol, mayor que en el n.º 2, en que se emplea alcohol de 96°.

TERCERA EXPERIENCIA

En esta experiencia, al contrario que en la anterior, se mantiene la misma concentración de tetrionato en alcohol, variando, únicamente, la cantidad de éter agregada en cada caso.

Preparamos tres disoluciones que contienen, cada una, dos gramos de tetrionato de aluminio disueltos en cuatro mililitros de alcohol. Filtramos, como siempre, para eliminar el sulfato de aluminio insoluble y las disoluciones filtradas las colocamos en tubos de ensayo graduados, con objeto de medir las capas que se formen, cuando agreguemos éter.

Las cantidades de éter agregadas sobre cada tubo, así como el volumen de las capas formadas, vienen dadas en la Tabla IV, donde la columna TETRIONATO, corresponde al volumen que resulta después de filtrar la solución de tetrionato de aluminio en alcohol, y que casualmente es algo mayor en el tubo n.º 3. La columna ÉTER corresponde a la cantidad de éter agregada en cada caso, y las columnas CAPA SUP. y CAPA INF. son el volumen de los capas superior e inferior, que resultan después de la adición del éter.

T A B L A I V

Tubo	Tetrionato	Eter	Capa sup.	Capa inf.
1	2,6 c.c.	4 c.c.	3,10 c.c.	3,6 c.c.
2	2,6 c.c.	8 c.c.	8,4 c.c.	2,2 c.c.
3	3,0 c.c.	16 c.c.	17,0 c.c.	2,0 c.c.

Al agregar el éter, se forman enturbiamientos en los tres tubos, y éstos son mayores y más persistentes conforme aumenta la cantidad de éter

agregada. Se agitan los tubos y, una vez tapados, se dejan en reposo hasta que se separan perfectamente las capas y éstas son completamente transparentes, en cuyo momento se hacen las lecturas de los volúmenes de las capas formadas.

A las doce horas de agregar el éter, aparecen pequeños precipitados de tetrionato de aluminio en todos los tubos, siendo mayor la cantidad de precipitado conforme la adición de éter es mayor.

Las capas superiores de los tres tubos, dan reacción positiva de tetrionato, siendo menos intensa la reacción cuando la adición de éter es mayor.

Se deduce de esta experiencia que, para una misma concentración de tetrionato de aluminio en alcohol (2 grs/4mls), al aumentar la cantidad de éter agregada y, por tanto, disminuir la relación alcohol/éter de 1 a 1/2, y a 1/3, la cantidad de tetrionato de aluminio que queda en la capa éterea superior disminuye; también disminuye el volumen de la capa alcohólica inferior, mientras que aumenta la cantidad de tetrionato de aluminio que se separa de esta capa.

CUARTA EXPERIENCIA

En la experiencia anterior se ha visto cómo aumentando la cantidad de éter agregada, el precipitado formado de tetrionato de aluminio era mayor y la capa éterea daba menos intensa la reacción de ion tetrionato.

Con objeto de fijar la cantidad de éter necesaria, para trabajando con disoluciones alcohólicas saturadas de tetrionato de aluminio, re-cristalizar totalmente éste en una sola operación, sin necesidad de tratamientos sucesivos con éter, planteamos esta experiencia, que nos permitirá determinar la relación alcohol/éter, requerida para ello.

Se trata de preparar distintas mezclas de alcohol/éter y, sobre ellas, agregar siempre la misma cantidad de tetrionato de aluminio, con el fin de llegar a obtener mezclas de alcohol éter, en las que la solubilidad del tetrionato sea mínima.

Operamos con las cantidades de alcohol, éter y tetrionato de aluminio reflejadas en la Tabla V, de la manera siguiente:

Preparamos en tubos de ensayo (a partir del n.º 5 en matraces Erlenmeyer) las distintas mezclas de alcohol/éter indicadas y que, naturalmente, producen un líquido homogéneo. Sobre cada una de estas mezclas agregamos un gramo de tetrionato de aluminio sólido. Agitamos y, la turbidez que se forma, tarda más en desaparecer, cuanto más éter tiene la mezcla.

T A B L A V

Tubo	Alcohol 96°	Eter	(SiO ₂) ₂ Al ₂
1	2 c.c.	2 c.c.	1 gramo
2	2 c.c.	4 c.c.	1 gramo
3	2 c.c.	8 c.c.	1 gramo
4	2 c.c.	16 c.c.	1 gramo
5	2 c.c.	24 c.c.	1 gramo
6	2 c.c.	32 c.c.	1 gramo
7	2 c.c.	64 c.c.	1 gramo
8	2 c.c.	110 c.c.	1 gramo
9	0 c.c.	20 c.c.	1 gramo

Los resultados son:

N.º 1.— En este tubo se ha disuelto todo el tetratonato agregado (queda el residuo de sulfato de aluminio que acompaña a los cristales de tetratonato). No se forman capas.

N.º 2.— Se observa la aparición de dos capas. En la superior de éter-alcohol, hay reacción positiva de tetratonatos. La capa inferior es más rica en tetratonato de aluminio y, además, de sulfato de aluminio tiene tetratonato de aluminio sin disolver.

N.os 3, 4 y 5. — Análogos al n.º 2, con las siguientes diferencias. La capa superior va aumentando en volumen y su concentración en tetratonato va disminuyendo. La capa inferior va disminuyendo de volumen, teniendo concentración similar de tetratonato, y va aumentando la cantidad de tetratonato de aluminio no disuelta.

N.º 6.— Desaparece, en este tubo, la capa inferior, notándose, sin embargo, un cierto reblandecimiento del sólido, por acción del disolvente.

N.os 7 y 8. — Parece ser que en estas mezclas no se ejerce acción disolvente sobre el tetratonato de aluminio, ya que el producto sólido está completamente suelto.

N.º 9.— El líquido (éter anhidro), de este tubo no da reacción de tetratonatos, lo que nos confirma que el tetratonato de aluminio es totalmente insoluble en éter anhidro.

De estos resultados deducimos que, trabajando con disoluciones alcohólicas saturadas de tetratonato de aluminio, la cantidad de éter que debe agregarse para que se produzca la cristalización total, es la correspondiente a la relación alcohol/éter, del tubo n.º 7, y, por tanto, igual a 1/32.

QUINTA EXPERIENCIA

Repetimos la experiencia CUARTA, pero empleamos alcohol absoluto, con el fin de ver si logramos también la recristalización del tetratonato de aluminio empleando menor cantidad de éter.

Como en la experiencia anterior, preparamos primeramente las mezclas alcohol absoluto-éter indicadas en la Tabla VI y, sobre ellas, agregamos en todos los casos 1 gramo de tetratonato de aluminio sólido.

T A B L A V I

Tubo	Alcohol abs.	Eter	Tetratonato
1	2 c.c.	16 c.c.	1 gramo
2	2 c.c.	32 c.c.	1 gramo
3	2 c.c.	48 c.c.	1 gramo

En este caso los resultados son:

Tubo n.º 1.— Este tubo, análogo en la proporción alcohol-éter al n.º 4 de la experiencia anterior, deja sin disolver bastante más cantidad de tetratonato de aluminio que el preparado con alcohol de 96°. Se separan capas y la superior da reacción de tetratonatos.

Tubos 2 y 3.— Dan también reacción positiva de tetratonatos, aunque muy débil, especialmente en el n.º 3. En estos tubos, no hay capas, y únicamente en el n.º 2 hay cierto reblandecimiento del sólido por acción de la mezcla disolvente. En el n.º 3 no se aprecia, aparentemente, ninguna disolución del tetratonato de aluminio.

Cómo consecuencia, empleando disoluciones saturadas en alcohol absoluto de tetratonato de aluminio, podremos recristalizar totalmente éste, empleando el éter necesario para formar la relación alcohol-éter correspondiente al tubo n.º 3, es decir, igual a 1/24.

El resultado de las experiencias *cuarta y quinta* nos llevó, al efectuarlas a la inversa, a la recristalización del tetratonato de aluminio. Para ello disolvimos el tetratonato de aluminio en alcohol de 96° o en alcohol absoluto, en forma de disoluciones saturadas y agregábamos las cantidades de éter necesarias para formar las relaciones 1/32 ó 1/24, respectivamente, en las cuales es mínima la solubilidad del tetratonato de aluminio:

- a) Partiendo de disoluciones en alcohol de 96°.
- b) Partiendo de disoluciones en alcohol absoluto.

A) *Partiendo de disolución en alcohol de 96°*

Disolvemos un gramo de tetratonato de aluminio en 2 c.c. de alcohol de 96° y filtramos, como siempre, para eliminar el sulfato de alu-

minio insoluble. Sobre el líquido filtrado, agregamos 64 mls. de éter anhidro, agitamos, y se produce la separación de capas. La capa inferior, alcohólica y muy viscosa, al cabo de dos días aparece en forma de un sólido muy blanco compacto, sobre el fondo y paredes del Erlenmeyer en que se realizó el ensayo.

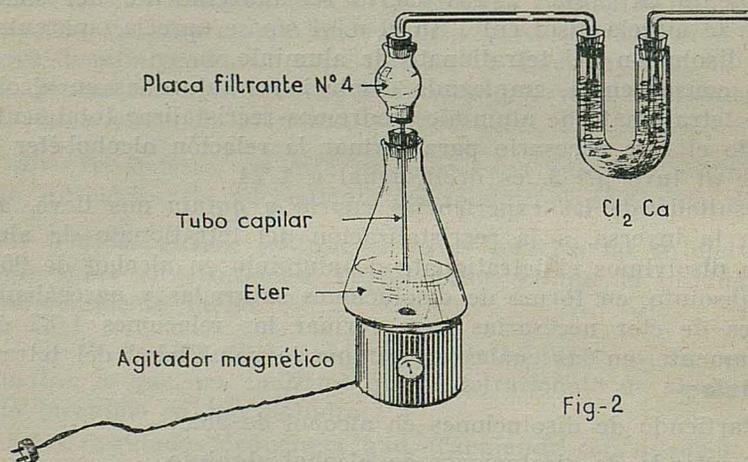
Repetimos esta experiencia, pero agregando sobre los 64 c.c. de éter anhidro, el filtrado de la solución de tetraionato de aluminio en alcohol. Operamos dejando caer gota a gota la solución alcohólica filtrada del tetracionato, sobre el éter, y, esta vez, sin agitar. La capa inferior, tarde ahora 3 ó 4 días en transformarse en sólido.

En los dos casos el producto sólido es muy blanco, higroscópico y fácilmente soluble en agua. Da las reacciones características de los iones tetracionato y aluminio y no de iones sulfato.

B) Partiendo de disolución en alcohol absoluto

Realizamos en este caso la recristalización de forma análoga, pero empleando en el mismo el éter necesario para la formación de la relación 1/24 de alcohol/éter. Como en el caso anterior, se obtiene tetracionato de aluminio, libre de sulfato.

Una más rápida cristalización se logra sometiendo a agitación el éter una vez que se le ha agregado la disolución alcohólica de tetracionato. Esto que hemos comprobado por una simple agitación manual, lo llevamos a la práctica realizando la agitación por medio de un agitador magnético, operando con un aparato que describe en la figura 2.



En el matraz Erlenmeyer se coloca el éter necesario y se cierra con un tapón de goma perforado, por cuyo orificio hacemos pasar la caña de una placa filtrante, que nos servirá para verificar la filtración de la disolución alcohólica de tetracionato de aluminio. Tapamos igualmente

esta placa y a través del tapón hacemos pasar un tubo de cloruro cálcico con el fin de evitar la hidratación del producto. La caña de la placa filtrante acaba en un tubo capilar y éste reposa exactamente sobre la superficie del éter, con el fin de que las pequeñas gotas de la disolución que caen se difundan rápidamente por el éter que está agitándose por medio de un agitador magnético.

De esta forma se logra una cristalización más rápida, obteniéndose una masa cristalizada compacta.

Si, por el contrario operamos sin ninguna agitación y dejamos completamente en reposo las dos capas que en principio se forman, la cristalización tarda más tiempo y entonces se observa cómo poco a poco van apareciendo cristales, en algunos puntos de la capa alcohólica inferior, formando como agujas cristalinas, hasta que con el tiempo la cristalización se extiende a toda la masa del aceite.

En diversos trabajos llevados a cabo en estos laboratorios, se ha visto cómo al intentar cristalizar una sal por cambio de disolventes, se originaba la separación de capas. Así, R. Usón (7), al hablar de la cristalización del tiosulfato de manganeso a partir de su disolución acuosa por adición de acetona o éter, indica que de las dos capas formadas "la superior no tienen ninguna característica especial", mientras que "la inferior se asemeja a un aceite por su aspecto y viscosidad". En nuestro caso la capa inferior formada cuando a las soluciones acuosas o alcohólicas de tetrionato de aluminio se les agrega éter, tiene también este aspecto y viscosidad que le asemeja a un aceite, sobre todo cuando bien por diversos tratamientos de éter, o bien por agregar de una vez el éter requerido para la recristalización, la capa inferior está próxima a cristalizar.

La concordancia de propiedades de los aceites formados en nuestro caso, con los del tiosulfato de manganeso en cuanto a que toda la sal a cristalizar está en la capa inferior, y que ésta disminuye de volumen cuando se agrega un agente precipitante, nos lleva a explicar la formación de aceites de análoga manera a como lo hace R. Usón en el trabajo citado.

Según esto, los aceites no son sino solvatos de la sustancia disuelta (tetrionato de aluminio) con moléculas de disolvente, en nuestro caso agua y alcohol, pues hemos visto que para una misma concentración de tetrionato de aluminio, el aceite era mayor con una misma cantidad de alcohol absoluto que cuando se emplea alcohol de 96°. El solvato que es insoluble en éter y se separa al agregar este disolvente, constituye un estado intermedio entre la disolución de partida y el sólido cristalizado, de tal manera que sólo conseguimos romperlo y, por lo tanto, cristalizar la sal, cuando el éter que agregamos es suficiente para eliminar las moléculas de solvatación que rodean a los iones de tetrionato de aluminio. Como hemos visto, al agitar, se logra la cristalización más rápida del aceite, ya que en este caso, el éter está más en contacto con las moléculas solvatadas.

XII. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

Antes de proceder al análisis del producto cristalizado, y puesto que el tetrationato de aluminio, colocado en decantador pierde constantemente de peso, descomponiéndose, procedemos al secado de los cristales, por medio de una corriente de aire seco.

La operación la realizamos por medio de un aparato como el que se describe en la fig. 3. Se separan primeramente por filtración los cristales, se lavan con éter y a continuación se conecta la placa filtrante con el resto del aparato. El aire pasa a través de cloruro cálcico, hidróxido sódico, sulfúrico y pentóxido de fósforo, antes de pasar a través de los cristales de tetrationato de aluminio, colocados en la placa filtrante.

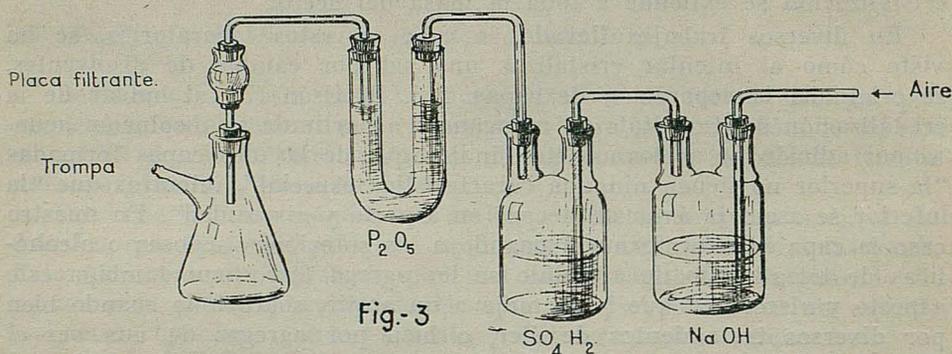


Fig-3

Los resultados de los análisis efectuados sobre el producto recristalizado y seco, vienen reunidos en la Tabla VII.

T A B L A V I I

% Aluminio	% Azufre	Promedio Al.	Promedio S.
5,14	36,52		
5,27	36,90	5,19 %	36,65 %
5,28	36,46		
5,09	36,72		

Los % de aluminio y de azufre calculado para el tetrationato de aluminio cristalizado con 18 moléculas de agua son:

5,14 % de aluminio y 36,57 % de azufre.

Esta concordancia de resultados nos lleva a la conclusión de que el producto preparado por nosotros corresponde a la fórmula: $(S_4O_6)_3Al_2 \cdot 18H_2O$.

XIII. — ESTABILIDAD DE LOS CRISTALES DE TETRATIONATO DE ALUMINIO

Los cristales de tetracionato de aluminio, dejados al aire, con el tiempo toman color amarillo y su disolución acuosa da reacción de sulfatos.

Si se someten a la acción de agentes deshidratantes como sulfato de cobre anhidro, cloruro cálcico, hidróxido sódico, los cristales pierden de peso constantemente, originándose la descomposición del producto dando azufre, dióxido de azufre y sulfato de aluminio. Esta pérdida de peso es más rápida conforme aumenta el poder deshidratante del desecante empleado, lo que nos indica que la molécula estable del tetracionato de aluminio, corresponde a la cristalizada con 18 moléculas de agua. Por ello la deshidratación del producto sucede simultáneamente con la descomposición del mismo.

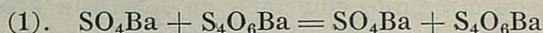
S E G U N D A P A R T E

PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TETRATIONATO DE BERILIO

I. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE TETRATIONATO DE BERILIO.
ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN

Tratamos de preparar la disolución en agua de tetracionato de berilio, por acción del tetracionato de bario sobre el sulfato de berilio, ambos en solución acuosa.

Según la reacción (1)



nos precipitará sulfato de bario, quedándonos solución acuosa de tetracionato de berilio.

Empleamos, puesto que la reacción es de mol a mol, como cantidades de partida, las correspondientes a 0,01 mol de cada uno de los productos, lo que equivale a emplear 1,77 gramos de sulfato de berilio cristalizado con cuatro moléculas de agua y 3,97 gramos de tetracionato de bario cristalizado con dos moléculas de agua.

Preparamos soluciones saturadas, de estas cantidades de productos, en agua, las mezclamos, y separamos por filtración el precipitado de sulfato bárico formado. El líquido filtrado, constituye la disolución acuosa de tetracionato de berilio, cosa que comprobamos experimentalmente, puesto que da las reacciones características de los iones tetracionato y berilio y solamente éstas.

La adición a esta solución acuosa de tetracionato de berilio, de alcohol de 96°, alcohol absoluto, acetona, benceno y éter, no produce, como era de esperar, una analogía con el tetracionato de aluminio la precipitación del compuesto.

II. — CRISTALIZACIÓN

Al no poder cristalizar el tetracionato de berilio a partir de su disolución acuosa por adición de otros disolventes, intentamos hacerlo por evaporación del agua, y para ello empleamos el método que mejor resultados nos dio en la cristalización del tetracionato de aluminio, es decir, efectuándola a la temperatura ordinaria y en desecador a vacío sobre hidróxido sódico.

De acuerdo también con el distinto resultado que se obtiene, cuando la disolución acuosa del tetrionato de aluminio se somete a este tratamiento, la disolución acuosa de tetrionato de berilio se divide en dos partes, cada una de las cuales se somete por separado a la acción deshidratante del hidróxido sódico en desecador de vacío y acidulando una de ellas con ácido clorhídrico.

Al ir concentrándose ambas soluciones, aparecen cristales blancos, sin notarse, una vez que ambas han cristalizado totalmente, diferencia apreciable, en los cristales obtenidos a partir de cada una de ellas.

Tanto los cristales obtenidos a partir de la solución acidulada, como de la no acidulada con clorhídrico, presentan el mismo aspecto: son blancos, muy higroscópicos, fácilmente solubles en agua, y en ella dan reacción positiva los iones tetrionato y berilio y también, aunque menos intensa de sulfato, pero sin que se advierta, mayor cantidad de sulfatos, y, por lo tanto, mayor descomposición, en la cristalización obtenida a partir de la solución no acidulada con ClH.

Comparando estos resultados, con los obtenidos en la cristalización del tetrionato de aluminio, coinciden en que este proceso va siempre acompañado de cierta descomposición, pero, sin embargo, en este caso, no hay diferencia de comportamiento en la cristalización, realizada con solución acidulada con ClH, o sin acidular.

Al explicar los efectos del ClH, en la cristalización del tetrionato de aluminio, decía que actúa evitando la hidrólisis, y, por lo tanto, caso de no agregarle a la solución a cristalizar, ocurría la precipitación del hidróxido de aluminio y, como consecuencia, al no poder existir ácido tetratiónico libre, sino en solución, la evaporación del agua nos originaba la descomposición de este ácido, en azufre, dióxido de azufre y ácido sulfúrico.

En la cristalización del tetrionato de berilio, no ocurre esto; ambas soluciones aciduladas y sin acidular, dan productos análogos y, por lo tanto, sin que el ácido clorhídrico juegue un papel importante en la cristalización de este producto.

La diferencia de estas dos cristalizaciones estriba en el distinto pH de precipitación de los hidróxidos correspondientes. Sabemos que el hidróxido de aluminio precipita a pH 3,8, mientras que el hidróxido de berilio lo hace a pH 6. En ambos casos, la disolución de tetrionato de aluminio o berilio en agua da un pH medido con papel indicador comprendido entre 3 y 4. De esta manera observamos, cómo al concentrar las soluciones respectivas, precipitará el hidróxido de aluminio, mientras que el de berilio no lo hace por necesitar un pH más alcalino para ello, de suerte que en este segundo caso no es necesaria la adición de clorhídrico, para evitar la precipitación del hidróxido y, por lo tanto, la cristalización puede efectuarse sin acidular la solución de partida.

Los cristales obtenidos, en ambos casos, blancos, muy higroscópicos y fácilmente solubles en agua, están, como hemos dicho, impurificados

por sulfato de berilio, puesto que la solución acuosa de los mismos da con cloruro de bario, precipitado blanco de sulfato de bario.

El análisis cuantitativo nos indica que así es en realidad, puesto que, como se observa en la Tabla I, los cristales obtenidos dan un contenido de berilio mayor y de azufre menor, que los correspondientes al tetratiónato de berilio.

T A B L A I

Cristales obtenidos	39,66 % de S	3,94 % de Be.
$S_4O_6Ba.4H_2O$	41,96 % de S	2,95 % de Be.

Esto nos indica que la aparición en los cristales de impurezas de sulfato de berilio va acompañada de la pérdida de azufre en forma de dióxido de azufre y azufre elemental, que hace aumentar el % de berilio en el producto analizado y disminuir el % de azufre.

La determinación cuantitativa de berilio, se realiza por precipitación del hidróxido (8) y calcinación a óxido, y con mayor rapidez y comodidad por calcinación directa del producto obtenido y pesada del óxido de berilio formado.

El azufre lo determinamos por precipitación del sulfato con cloruro de bario, en la disolución previamente tratada con agua de bromo, para oxidar al tetratiónato a sulfato.

III. — RECRISTALIZACIÓN

El tetratiónato de berilio, análogamente al de aluminio se disuelve fácilmente en alcohol, y por ello al intentar su recristalización partimos ya de su disolución alcohólica.

La adición de éter anhidro, a la disolución alcohólica de tetratiónato de berilio, produce la formación de una turbidez y, más tarde, la separación de un aceite, del que aún con enfriamiento no cristaliza al compuesto. Sin embargo, si decantamos el éter de la capa superior y agregamos nueva porción de éter anhidro, el aceite se vuelve más viscoso y al cabo de tres o cuatro adiciones de éter desaparece el aceite y cristaliza el tetratiónato de berilio. El éter que sucesivamente se va decantando, da siempre, excepto la última vez, es decir, cuando ya ha cristalizado el compuesto, reacción de iones tetratiónato.

Con objeto de efectuar la recristalización más rápidamente y en una sola operación, estudiamos la solubilidad del tetratiónato de berilio, en distintas mezclas de alcohol absoluto-éter anhidro, para emplear en la recristalización la proporción de alcohol-éter en la cual la solubilidad del tetratiónato sea mínima, ya que entonces al emplear la relación requerida se formarán los cristales directamente, o, en caso contrario, el tiempo de duración del aceite sin cristalizar será muy pequeño.

Preparamos las mezclas de alcohol absoluto-éter anhidro indicadas en la Tabla II, y en cada una de ellas, 0,5 gramos del tetrationato a cristalizar, para ver en cuál de ellas la solubilidad es nula.

T A B L A I I

Tubo	Alcohol	Eter	S ₂ O ₆ Ba
1	1 c.c.	4 c.c.	0,5 gr.
2	1 c.c.	8 c.c.	0,5 gr.
3	1 c.c.	16 c.c.	0,5 gr.
4	1 c.c.	32 c.c.	0,5 gr.
5	1 c.c.	64 c.c.	0,5 gr.
6	1 c.c.	128 c.c.	0,5 gr.
7	10 c.c.	—	0,5 gr.
8	—	10 c.c.	0,5 gr.

Pasadas 48 horas, se observa que la disolución es menor conforme la cantidad de éter de la mezcla aumenta. A la vez, mientras disminuye la solubilidad, disminuye el volumen del aceite o capa inferior.

La solubilidad es prácticamente nula en el tubo n.º 5 en el cual los cristales agregados se mueven libremente al agitar. Lo mismo sucede en los tubos 6 y 8, mientras que en el 7, preparado con alcohol absoluto únicamente, la solubilidad ha sido total, salvo el pequeño residuo de sulfato de berilio insoluble.

Vemos también cómo al aumentar la cantidad de éter de los tubos, la reacción de ion tetrationato de la capa superior disminuye, siendo ya prácticamente nula en el n.º 5.

De acuerdo con estos resultados, preparamos la recrystalización del tetrationato de berilio a partir de la disolución saturada en alcohol absoluto, agregando el éter necesario para formar la relación alcohol-éter igual a 1/64.

Determinamos la solubilidad del tetrationato de berilio en alcohol absoluto y, aproximadamente, es del orden de 1 gramo por mililitro. Empleamos siempre esta concentración de 1 gramo de producto a recrystalizar por cada ml. de alcohol, que nos garantiza, después de filtrar para eliminar el sulfato de berilio insoluble, el trabajo con soluciones saturadas.

Operamos, análogamente a la recrystalización del tetrationato de aluminio, preparando disoluciones saturadas, filtrando y agregando sobre el filtrado la cantidad de éter calculada.

En todos los casos se forma primeramente el aceite, que con el tiempo se transforma en una masa cristalina que se mueve libremente al agitar.

Los cristales obtenidos, se filtran a través de una placa filtrante, se lavan con éter y se secan en corriente de aire seco, que pasa a través de cloruro, calcio, hidróxido sódico, sulfúrico concentrado y pentóxido de fósforo.

El tetrationato de berilio forma cristales de color blanco, muy higroscópicos y fácilmente solubles en agua, alcohol y alcohol absoluto. Las disoluciones en acetona de este producto se descomponen con el tiempo.

IV. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

Los resultados de los análisis realizados a muestras del producto recristalizado, vienen dados en la Tabla III, y coinciden con los % correspondientes al tetrationato de berilio cristalizado con cuatro moléculas

T A B L A I I I

% Berilio	% Azufre	Promedio Be.	Promedio S.
3,01	42,55		
2,94	41,62	2,91 %	41,79 %
2,79	41,20		

de agua: 2,95 % de Ba. y 41,96 de S., de donde deducimos que al producto preparado y recristalizado por nosotros corresponde la fórmula: $S_4O_6Ba.4H_2O$.

T E R C E R A P A R T E

PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TETRATIONATO DE INDIO

I.—PREPARACIÓN DE SULFATO DE INDIO

El primer paso para la aplicación del método usado en la preparación de otros tetratonatos, constituye en este caso la obtención de sulfato de indio, ya que el indio de que disponemos está en forma de óxido de indio trivalente In_2O_3 .

La preparación de sulfato de indio (9), se efectúa por disolución del óxido en ácido sulfúrico 1 : 1, y cristalización, realizada por evaporación del agua o bien por adición de ácido sulfúrico concentrado. En ambos casos, es preciso lavar los cristales de sulfato de indio obtenidos, con objeto de eliminar el sulfúrico que entrapan.

En relación con la preparación de sulfato de indio realizada varias veces por nosotros, podemos hacer las siguientes observaciones:

1.^a Para la disolución total del óxido de indio trivalente, en ácido sulfúrico diluido 1 : 1 es preciso calentar.

2.^a Si la cristalización del sulfato de indio se hace por adición de ácido sulfúrico concentrado, se forman rápidamente cristales muy pequeños, que tienen un aspecto análogo al del sulfato de bario.

3.^a La cristalización lenta originada por evaporación del agua de la solución, realizada, tanto por calentamiento, como sometiendo la misma en frío, a la acción de un agente deshidratante en desecador, produce cristales grandes.

4.^a El lavado de los cristales, para eliminar el ácido sulfúrico que entrapan, se realiza empleando un agente que no disuelva el sulfato de indio. Lo realizamos, empleando éter anhidro, ya que, además de su solubilidad en agua, los cristales de sulfato de indio son solubles en alcohol.

5.^a El sulfato de indio cristalizado y lavado, como se indica, es de color blanco e higroscópico.

6.^a El análisis cuantitativo realizado a los cristales de sulfato de indio, da una composición, Tabla I, que corresponde a la fórmula: $(\text{SO}_4)_3\text{In}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dada por R. E. MEYER (10).

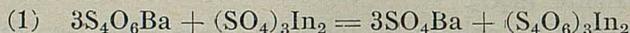
T A B L A I

Calculado	30,21 % de Indio	50,82 % de SO ₄
Encontrado	30,64 % de Indio	50,67 % de SO ₄

Para la preparación de tetratonato de indio, emplearemos como producto de partida el sulfato de indio que corresponde a la fórmula arriba indicada.

II. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE TETRATONATO DE INDIO. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN

La preparación de la solución acuosa de tetratonato de indio, la realizamos de acuerdo con la reacción:



y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, empleamos las siguientes cantidades de partida: tetratonato de bario cristalizado con dos moléculas de agua 7,83 gramos, y sulfato de indio 5 gramos.

Operamos disolviendo estas cantidades en la menor cantidad de agua posible y mezclamos las soluciones. Se produce el precipitado de sulfato de bario que separamos por filtración y, el líquido filtrado, constituye la solución acuosa de tetratonato de indio, cosa que comprobamos haciendo con resultado positivo las reacciones características de los iones tetratonato e indio trivalente.

Esta disolución acuosa se somete a la acción deshidratante de hidróxido sódico, en desecador de vacío, con objeto de lograr la cristalización del tetratonato de indio, ya que, como ocurre con los otros tetratonatos estudiados, el de indio debe ser también muy soluble en agua, puesto que de su disolución acuosa no se precipita por adición de éter.

La disolución acuosa de tetratonato de indio colocada en un desecador de hidróxido sódico a vacío para cristalizarla, se acidula con ácido clorhídrico, puesto que el pH de precipitación del hidróxido de indio es 3,4.

Después de tres o cuatro días, la solución acuosa colocada en el desecador se ha transformado en un sólido de color blanco o ligeramente amarillento, que, disuelto en agua, da bien las reacciones de los iones tetratonato e indio y también de iones sulfato, además de apreciarse la presencia de azufre. Por otra parte, al sacar la cápsula del desecador donde se realizó la cristalización, se nota olor a dióxido de azufre. Todo esto nos indica que, análogamente a lo que sucede con otros tetratonatos, el de indio también se descompone parcialmente al cristalizar, para dar azufre, dióxido de azufre y sulfato de indio; y, por tanto, para obtenerlo en estado de pureza será preciso verificar su recristalización.

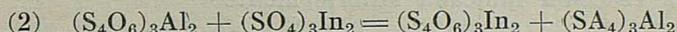
Para ello, disolvemos el producto obtenido en alcohol e intentamos, de la disolución alcohólica, precipitar el tetratiónato de indio por adición de éter anhidro. Ahora bien, en este caso tenemos el inconveniente de que tanto el sulfato como el tetratiónato de indio son solubles en alcohol y, por tanto tendremos que llevar a cabo una cristalización fraccionada.

Operamos agregando éter poco a poco, a la disolución alcohólica de la mezcla de sulfato y tetratiónato de indio, con objeto de eliminar primeramente el sulfato, al que suponemos menor solubilidad en alcohol. Sin embargo, por mucho que sea el éter agregado, nunca conseguimos eliminar el sulfato de tetratiónato, es decir, que tanto el precipitado como la solución formada después de cada adición de éter, da siempre, su análisis, una mezcla de los dos.

III. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ALCOHÓLICA DE TETRATIÓNATO DE INDIO. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN

Siendo negativos los resultados de nuestros intentos de separar por adición de éter, la mezcla de sulfato de tetratiónato de indio, intentamos ahora realizar la separación del tetratiónato de indio del sulfato de aluminio, ya que éste es insoluble en alcohol.

Esto equivale, a preparar la disolución alcohólica de tetratiónato de indio, por disolución por separado en alcohol de tetratiónato de aluminio y sulfato de indio, y mezcla de estas dos soluciones, con posterior filtración para separar el sulfato de aluminio producido según la reacción



Siendo solubles en alcohol el tetratiónato de aluminio y el sulfato de indio, productos de partida, y el tetratiónato de indio, producto final, la reacción se desplazará hacia la formación de éste, por ser el sulfato de aluminio insoluble en alcohol.

Disolvemos, pues, las cantidades estequiométricas de la reacción en alcohol y mezclamos las soluciones. Filtramos para eliminar el sulfato de aluminio insoluble formado, y, sobre el líquido filtrado, agregamos éter anhidro. Se forma un precipitado que da reacción de iones sulfato y tetratiónato, quedando la solución nuevamente filtrada, dando reacción positiva también de sulfato y tetratiónato. El hecho de que por sucesivos tratamientos con éter, los precipitados formados, después de lavados, den siempre reacción de sulfato y tetratiónato, lo mismo que las soluciones resultantes, después de filtrar para separar los precipitados, nos lleva a la conclusión de que tampoco podemos separar perfectamente el tetratiónato de indio, del sulfato de aluminio.

Antes de seguir adelante en el estudio de la preparación del tetratiónato de indio, hicimos un estudio de la solubilidad del sulfato de indio y del tetratiónato de indio en distintos disolventes, con objeto de encontrar uno, en el que la solubilidad sea positiva solamente para uno cualquiera de los dos productos con que trabajamos.

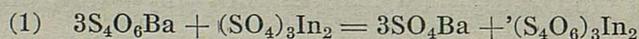
Colocamos en tubos de ensayo 0,1 gramos de sulfato de indio y sobre cada uno agregamos un disolvente distinto. Empleamos además alcohol de 96° y éter anhidro, éter de petróleo, benceno, butano, acetona, tetracloruro de carbono, etc. En todos estos disolventes la solubilidad del sulfato de indio es negativa excepto para el alcohol de 96°, en el cual, como ya hemos visto anteriormente, es soluble el sulfato de indio.

Repetimos la experiencia, pero empleando, como soluto, el producto cristalizado por nosotros, y constituido, por tanto, por mezcla de sulfato y tetratiónato de indio. Nuestra idea era encontrar algún disolvente de los anteriores, en que el sulfato no era soluble, que disolviese el tetratiónato, con el fin de tratar con él, el producto que cristalizamos. Sin embargo, no obtuvimos resultado positivo, ya que todos los disolventes, excepto el alcohol, dieron reacción nula de tetratiónato. Únicamente, pues, se disolvía el tetratiónato de indio en alcohol, pero ya hemos visto cómo de la solución alcohólica, no lo podemos separar del sulfato de indio que le acompaña.

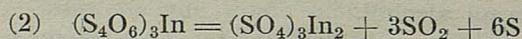
IV. — PREPARACIÓN DE TETRATIÓNATO DE INDIO EN SOLUCIÓN ALCOHÓLICA LIBRE DE SULFATOS. RECRISTALIZACIÓN.

Pensamos obtener tetratiónato de indio en solución alcohólica libre de sulfatos, operando a partir de sulfato de indio y tetratiónato de bario y empleando exceso de este último producto.

Según la reacción indicada anteriormente



y la de descomposición del tetratiónato de indio que se produce mientras se realiza la cristalización



tenemos, una vez terminada ésta, tetratiónato de indio impurificado con sulfato de indio y azufre, pues el dióxido de azufre se va del medio. El sulfato de indio puede eliminarse de la disolución que termine la cristalización, empleando tetratiónato de bario en exceso, que hará se precipite en forma de sulfato de bario. De esta manera todo el sulfato de indio producido según (2) se precipitará en forma de sulfato de bario, y quedará de nuevo en solución el indio en forma de tetratiónato, ya que se volverá a realizar la reacción (1). En definitiva, no hacemos sino producir la reacción (1) entre sulfato de indio y tetratiónato de bario, constantemente, mientras se está secando el producto.

Una vez evaporada toda el agua, tendremos cristales de sulfato de bario y tetratiónato de bario (todavía en exceso), además de los de tetratiónato de indio y, siendo únicamente éstos solubles en alcohol, tratando el cristalizado obtenido con este disolvente, podremos llegar a obtener disolución alcohólica de tetratiónato de indio, libre de sulfatos, y

de ella y por adición de éter, conseguiremos ya cristalizar el tetratonato de indio puro.

Operamos disolviendo cinco gramos del sulfato de indio cristalizado por nosotros en agua, al que agregamos la disolución en agua de 13 gramos de tetratonato de bario, en lugar de los 7,83 gramos que corresponden de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Filtramos para eliminar el precipitado de sulfato de bario formado, y el filtrado da reacción positiva de iones tetratonato, indio y bario, y se coloca en una cápsula en desecador a vacío sobre hidróxido sódico. A los tres aparece todo cristalizado en forma de una masa de color blanco. El producto seco es higroscópico, lo que nos demuestra la higroscopicidad del tetratonato de indio, ya que los otros dos productos que le acompañan, sulfato y tetratonato de bario, no lo son. La disolución acuosa de este producto cristalizado, después de filtrar para separar el sulfato de bario insoluble, da, además de reacción positiva de tetratonato y de indio, reacción de bario, lo que nos garantiza haber empleado suficiente exceso de tetratonato de bario.

A partir de este producto seco, preparamos la disolución alcohólica de tetratonato de indio por adición de alcohol. La cantidad de alcohol que se agrega es la que correspondería para la preparación de una solución saturada, suponiendo que la solubilidad del tetratonato de indio en alcohol es análoga a la del tetratonato de aluminio. La disolución se hace añadiendo el alcohol en un matraz Erlenmeyer en el que se había colocado el cristalizado obtenido. Una vez cerrado el matraz se agita por medio de un agitador magnético.

Después de una hora de agitación, al intentar filtrar, para separar la solución de tetratonato de indio, del residuo insoluble de sulfato y tetratonato de bario, nos encontramos con que al hacerlo por placa filtrante n.º 4 ó papel de filtro de poro estrecho, no conseguimos que pase a través del sistema filtrante ni una sola gota de líquido. Si, por el contrario, filtramos por placa de vidrio o papel de filtrar de poro más ancho, el líquido pasa a su través exactamente igual que el puesto a filtrar.

Esto se debe probablemente a la descomposición que ha habido a lo largo del proceso de secado, que ha originado azufre (2), que al agregar alcohol queda en forma de disolución coloidal y no es posible separarlo por filtración. Tampoco se consiguen resultados satisfactorios cuando la solución alcohólica se centrifuga antes de filtrar.

Por ello, repetimos la experiencia, pero ahora filtrando cada doce horas el líquido puesto a cristalizar, con objeto de ir eliminando poco a poco el sulfato de bario formado y, con él, el S. De esta manera, después de cada filtración colocamos en el desecador una solución acuosa transparente (libre de azufre) de los tetratonatos de indio y de bario y, por esta razón, una vez que se ha realizado la cristalización, tenemos los cristales exentos de mayor parte de azufre, que trabajando como anteriormente les acompañaba. Después de cada filtración se comprueba si

la disolución que se coloca de nuevo a cristalizar presenta todavía exceso de iones bario.

Una vez que se ha evaporado totalmente el agua, el producto seco se disuelve en agua y alcohol y, en ambos casos después de filtrar el sulfato de bario, nos queda una solución clara. La primera presenta una reacción positiva para los iones tetrionato, indio y bario, lo que nos garantiza un exceso de bario, mientras que la segunda, es decir, la disolución alcohólica, presenta reacción solamente de tetratonatos e indio y no de sulfato ni de bario. Esta disolución alcohólica es, pues, únicamente de tetrionato de indio.

Para lograr la recristalización de este producto procedemos a agregar la disolución alcohólica sobre gran exceso de éter anhidro, para lograr su pronta cristalización, impidiendo a la vez su descomposición, posible si el tiempo de duración de aquélla fuese grande.

Operamos agregando la disolución de tetrionato de indio en 5 mls. de alcohol, sobre 90 mls. de éter; entonces se forma una turbidez y, rápidamente, se separan cristales de tetrionato de indio. Estos cristales se separan por filtración, se lavan con éter y se secan en corriente de aire seco. Son blancos, higroscópicos y fácilmente solubles en agua y alcohol.

V. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

La determinación cuantitativa se hace por disolución en agua y precipitación de su solución del indio en forma de hidróxido, y calcinando a óxido, y del azufre en forma de sulfato de bario.

La determinación del indio se ha realizado también por calcinación directa del tetrionato de indio y pesada de óxido.

T A B L A I I

<u>% de indio</u>	<u>% de Azufre</u>	<u>Promedio in.</u>	<u>Promedio S.</u>
22,25	35,95		
21,47	35,67	21,98 %	36,01 %
20,13	36,42		

Los resultados de los análisis se resumen en la Tabla II y coinciden con los del tetrionato de indio, cristalizado con nueve moléculas de agua; cuya composición es: In = 21,5 %; S = 36,10 %, de donde para el producto recristalizado por nosotros se deduce la siguiente fórmula: $(S_4O_6)_3In_2 \cdot 9H_2O$.

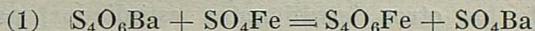
C U A R T A P A R T E

PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TETRATIONATO FERROSO
INTENTOS DE PREPARACION DE TETRATIONATO FERRICO

I. — PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE TETRATIONATO FERROSO

Preparamos las soluciones acuosas de tetrionato ferroso, haciendo reaccionar disoluciones en agua de tetrionato de bario y sulfato ferroso y filtrando para separar el precipitado de sulfato de bario que se forma.

El procedimiento es el mismo que se ha seguido para la preparación de las soluciones acuosas de los tetrionatos de aluminio y berilio, y en este caso la reacción es:



Operamos, como siempre, preparando las soluciones acuosas saturadas de las cantidades estequiométricas de la reacción, mezclando las soluciones y filtrando el precipitado de sulfato bórico. Trabajamos con tetrionato de bario cristalizado con 2 moléculas de agua y sulfato ferroso cristalizado con siete moléculas de agua.

La solución acuosa filtrada da únicamente reacción de iones tetrionato y ferroso y está constituida, por tanto, únicamente, de tetrionato ferroso. Es de color débilmente verde, como las soluciones de otras sales ferrosas.

Análogamente a lo que sucede con los otros tetrionatos estudiados, el ferroso no se precipita de su disolución acuosa por adición de otros disolventes, como alcohol, etc.

II. — CRISTALIZACIÓN

La realizamos, como de ordinario, colocando la disolución acuosa a cristalizar, dentro de un desecador de vacío y sobre hidróxido sódico.

Vimos la diferencia de comportamiento en la cristalización de los tetrionatos de aluminio y berilio, ya que mientras que el primero necesitaba ser acidulado para evitar su descomposición, el segundo no precisaba este tratamiento con ácido clorhídrico para lograrlo. Lo explicábamos diciendo que el clorhídrico añadido en el primer caso evitaba

la hidrólisis y, por lo tanto, la precipitación del hidróxido de aluminio, mientras que en el segundo debido a un pH más elevado de precipitación de hidróxido de berilio, no precipitaba éste, y, por tanto, no era preciso acidular.

Operando en el caso de la cristalización del tetrionato ferroso por duplicado, es decir, poniendo dos soluciones a cristalizar y estando una de ellas acidulada con clorhídrico, tampoco, análogamente al de berilio, se observan diferencias. De ambas disoluciones se obtienen los mismos cristales de tetrionato ferroso. Naturalmente, que en los dos casos ha habido algo de descomposición, pero no se advierten diferencias apreciables entre ellos. El hecho de que el pH de precipitación del tetrionato ferroso, sea 5,8, nos confirma en la idea de que el papel del ácido clorhídrico en la cristalización del tetrionato de aluminio, era simplemente de evitar la hidrólisis y, por tanto, la precipitación de hidróxido.

Acabamos de decir, que obtenemos cristales de tetrionato ferroso, siempre que la solución acuosa se coloca en un desecador a vacío sobre hidróxido sódico. Los cristales, que tardan en formarse tres o cuatro días dependiendo de la concentración de la solución de partida y del vacío que se logre en el desecador, son de color verde débil, y están impurificados por algo de azufre y sulfato ferroso. Es decir, la cristalización del tetrionato ferroso va acompañada de cierta descomposición, análoga a la de los otros tetratonatos estudiados, para dar, además de azufre y sulfato ferroso, dióxido de azufre.

Realizamos el análisis cuantitativo de estos cristales determinando azufre total y hierro y en algunos casos determinamos la cantidad de S que se encuentra, como sulfato y como tetrionato.

La determinación cuantitativa se realiza, a partir de la disolución acuosa de los cristales, tratando con agua de bromo para oxidar los tetratonatos a sulfatos y a la vez los iones ferrosos a férricos, precipitando el hierro férrico con amoníaco y los sulfatos con cloruro de bario.

Las determinaciones del azufre presente en forma de sulfatos se hacen, precipitando el sulfato de bario, antes de tratar con bromo, aunque en este caso no son totalmente correctas por no haber eliminado antes el hierro de la disolución.

La determinación de hierro se realiza también por calcinación directa de los cristales obtenidos y pesando Fe_2O_3 . En esta calcinación, como ocurre en las de los demás tetratonatos estudiados, se produce primeramente una masa de color amarillo, azufre, que se quema, quedando finalmente el óxido correspondiente.

Los resultados de los análisis vienen reseñados en la Tabla I, mientras que los % de azufre y hierro de distintos hidratos posibles de tetratonatos ferroso se expresan en la Tabla II.

La no constancia de los resultados de la Tabla I, unido a que la comparación de éstos con los de la Tabla II nos muestran un contenido de hierro mayor y de azufre menor, nos confirma que la idea de que en

la descomposición parcial del tetratiónato ferroso, que se produce al cristalizar la sal, hay una pérdida de azufre en forma de óxido, además del que se queda en forma elemental.

T A B L A I

S como SO ₄ =	S como S ₄ O ₆ =	S total	Hierro
—	—	30,01 %	14,77 %
—	—	29,32 %	14,12 %
3,34 %	25,34 %	28,68 %	15,56 %
—	—	28,36 %	17,58 %
—	—	—	17,26 %
—	—	—	15,73 %

T A B L A I I

	% de azufre	% de hierro
S ₄ O ₆ Fe	45,70	19,95
S ₄ O ₆ Fe.2H ₂ O	40,52	17,67
S ₄ O ₆ Fe.4H ₂ O	36,37	15,87
S ₄ O ₆ Fe.7H ₂ O	31,53	13,76

No teniendo en cuenta el azufre que se va del medio en forma de dióxido de azufre y, considerando que, como veremos más adelante, el tetratiónato ferroso cristaliza con 7 moléculas de agua, el rendimiento de la cristalización de todas las preparaciones efectuadas, es del orden del 70 %.

III. — RECRISTALIZACIÓN

Para llegar a la obtención del tetratiónato ferroso puro, tendremos que proceder a su recristalización, que realizaremos a partir de su disolución alcohólica, ya que como deducíamos del comportamiento de la solución acuosa con el alcohol, los cristales obtenidos en la cristalización son solubles en este disolvente.

PRIMEN ENSAYO

Sobre 1 gramo del producto cristalizado, agregamos 5 c.c. de alcohol de 96°. A las cuatro horas, queda un residuo sin disolver, que separamos por filtración. El filtrado, incoloro y transparente, da perfectamente las

reacciones de tetratonatos y hierro divalente y no da reacción de sulfato, como corresponde a la no solubilidad de sulfato ferroso en alcohol.

Colocamos 1 c.c. de esta disolución alcohólica de tetratonato, en cuatro tubos de ensayo, sobre los que agregamos a continuación las cantidades de éter anhidro indicadas en la Tabla III.

T A B L A I I I

Tubo	S_4O_6Fe , en alcohol	Eter anhidro
1	1 c.c.	4 c.c.
2	2 c.c.	9 c.c.
3	1 c.c.	14 c.c.
4	1 c.c.	24 c.c.

Al ir agregando el éter sobre cada uno de los tubos, se observa una turbidez intensa, que al principio desaparece al agitar, y que después permanece. Con el tiempo va desapareciendo, dando a la formación de un aceite. La turbidez dura más tiempo, conforme aumenta la cantidad de éter agregada en cada tubo.

La viscosidad de los aceites aumenta con la cantidad de éter agregada, de tal suerte que al agitar el tubo n.º 4 se queda parte del aceite por las paredes del tubo de ensayo casi cristalizado, mientras que en el fondo queda el resto semisólido.

La cantidad de aceite de cada tubo, disminuye al aumentar el volumen de éter agregado.

El aceite formado en todos los tubos, es primeramente incoloro, después amarillo y, finalmente, al cabo de dos horas, rojo. Esto nos hizo sospechar que se había producido una oxidación del hierro ferroso a férrico.

A los dos días de comenzada esta experiencia siguen todos los aceites de los tubos de color rojo, y únicamente las partes de aceite que quedaron en las paredes del tubo n.º 4 cuando se agitó, han cristalizado, dando un sólido blanco. Este disuelto en agua da bien las reacciones de los iones tetratonato y ferroso, pero por su pequeña cantidad no se le pudo hacer análisis cuantitativo.

Algunos días después, todos los aceites siguen de color rojo intenso y están casi cristalizados (sólidos), siguiendo de color blanco únicamente los que cristalizaron en las paredes del tubo n.º 4.

Al mes de comenzada la experiencia, todos los aceites de los tubos están perfectamente cristalizados, y presentan color blanco. En ellos está el hierro en forma ferrosa, pero dan reacción de sulfatos en vez de tetratonatos.

SEGUNDO ENSAYO

Se realiza este ensayo, preparando mezclas de alcohol-éter, con el fin de estudiar en cuál de ellas es insoluble el tetrationato ferroso.

Las mezclas de alcohol de 96°-éter anhidro, que se reseñan en la Tabla IV, se colocan en matraces Erlenmeyer y, sobre cada una de ellas, agregamos en todos los casos, 0,250 gramos de tetrationato ferroso.

T A B L A I V

Tubo	Alcohol	Eter	S ₄ O ₆ Fe
1	1 mls.	4 mls.	0,250 grs.
2	1 mls.	8 mls.	0,250 grs.
3	1 mls.	16 mls.	0,250 grs.
4	1 mls.	32 mls.	0,250 grs.
5	1 mls.	64 mls.	0,250 grs.
6	10 mls.	—	0,250 grs.
7	—	10 mls.	0,250 grs.

Al agregar el tetrationato ferroso sobre estas mezclas, se observa en seguida disolución en los tubos n.º 1, 2 y 6, y no en los demás.

Doce horas después de comenzada esta experiencia tenemos:

Tubos 1 y 2. — Aparecen con aceite formado de color rojo, por lo que creímos se había producido la oxidación del hierro. Las capas superiores, dan bien la reacción de ion tetrationato.

Tubo 3. — La acción disolvente de la mezcla de este tubo ha sido muy pequeña. La capa superior da débil reacción de tetrationato.

Tubos 4 y 5. — No se aprecia ninguna disolución. Las capas superiores de estos tubos no dan reacción de tetrationato.

Tubo 6. — Ha habido bastante disolución, pero no se ha producido cambio de color y, por lo tanto, lo que creímos era oxidación.

Tubo 7. — No hay disolución ni cambio de color.

De acuerdo con los resultados, para la recrystalización del tetrationato ferroso empleamos la concentración correspondiente al tubo n.º 4 en el que no hay disolución. La relación alcohol de 96°-éter anhidro es, pues, en este caso, igual a 1/32.

Operamos como sigue:

Se disuelven 3 gramos de tetrationato ferroso en 6 mls. de alcohol de 96°, queda residuo de sulfato sin disolver que separamos por filtración a través de una placa filtrante recogiendo el filtrado sobre 182 mls.

de éter anhidro. Se forma al principio un precipitado blanco, que desaparece al agitar en forma de una turbidez, en toda la masa de éter. En seguida desaparece la turbidez y se separa un aceite incoloro. Para evitar que este aceite con el tiempo se vuelva rojo, como ha ocurrido en otras experiencias, y, por lo tanto, se produzca lo que creíamos era una oxidación de hierro ferroso a férrico, agregamos un exceso de éter, hasta 200 mls., con el fin de lograr rápidamente la ruptura de solvato y, por lo tanto, la cristalización. De esta manera, al cabo de media hora aproximadamente el aceite ha cristalizado totalmente y, los cristales separados por filtración, lavados con éter y secados en corriente de aire seco, dan reacción una vez disueltos en agua solamente de iones tetratiónato y ferroso.

IV. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

Los resultados de los análisis cuantitativos realizados a diferentes muestras de tetratiónato ferroso recristalizado, están reflejados en la Tabla V, y coinciden

T A B L A V

% Hierro	% Azufre	Promedio Fe	Promedio S.
13,84	—		
13,95	—		
14,03	31,38	13,97 %	31,31 %
14,12	31,48		
13,95	31,08		

con los % correspondientes al tetratiónato ferroso, cristalizado con siete moléculas de agua: 13,76 de Fe y 31,53 % de S.

Por tanto, deducimos para el tetratiónato ferroso que hemos preparado la siguiente fórmula: $S_4O_6Fe \cdot 7H_2O$.

V. — ESTABILIDAD DEL TETRATIÓNATO FERROSO

El tetratiónato ferroso recristalizado, se presenta de color blanco o débilmente verdoso, y no es higroscópico. Su solución acuosa se conserva sin descomponerse durante bastante tiempo.

Recién cristalizado, toma color amarillo-rojizo en algunos puntos, lo que nos llevó a la idea de que era inestable, por producirse la oxidación del hierro ferroso a férrico. Sin embargo, guardado en pesasustancias cerrado al aire, no se nota al destaparlo olor a SO_2 , como ocurre con otros tetratiónatos preparados. Es de notar que el color pardo-rojizo que toman los cristales, es únicamente en aquéllos que están formando aglomerados, mientras que el resto del producto, que está más pulve-

rizado, sigue con su color débilmente verdoso. El hecho de que la coloración rojiza, la tomen únicamente los cristales que, por estar más aglomerados, no están quizás totalmente secos (con algo de éter), y que solamente en los tubos que había disolución, pero había también éter, se producía, al hacer las experiencias de cristalización, coloración roja u oxidación, nos lleva a la conclusión de que esta coloración roja no es una oxidación, sino originada por la formación de un complejo con el éter. Así vimos, que la disolución acuosa o alcohólica de tetratiónato ferroso, nunca tomaba color rojo, y únicamente se advertía éste, al agregar éter. También vimos, que en la experiencia primera de recristalización, al mes de preparada, posiblemente (era verano) ha desaparecido todo el éter por evaporación, siendo ésta la causa de que los cristales originados por los aceites rojos sean otra vez blancos o ligeramente verdosos.

Esto, queda también confirmado por el hecho de que, como veremos más adelante, son los iones férricos los que se reducen a ferrosos en presencia de tetratiónatos.

Así, pues, el tetratiónato ferroso es muy estable, de tal suerte, que a los cuatro meses de estar preparado, los cristales guardados en pesasustancias cerrado al aire no presentan ningún olor a dióxido de azufre, y aunque dan una solución ligeramente turbia al disolver en agua, esta disolución da bien las reacciones de los iones tetratiónato y ferroso, pero no se aprecia precipitado de sulfato de bario y, por tanto, descomposición, al agregar cloruro bórico.

VI.—INTENTOS DE PREPARACIÓN DE TETRATIÓNATO FÉRRICO

Pretendemos preparar el tetratiónato férrico de manera análoga a la realizada para la preparación de los otros tetratiónatos estudiados y para ello intentamos preparar la solución acuosa primeramente.

Operamos, como siempre, haciendo reaccionar tetratiónato de bario con sulfato férrico y filtrando el precipitado de sulfato bórico formado. Sobre la solución acuosa así preparada, no ejercen ninguna acción precipitante otros disolventes, lo que nos lleva a la idea que el tetratiónato férrico también es muy soluble en agua y alcohol. Por eso intentamos cristalizarlo, por evaporación del agua en desecador de vacío sobre hidróxido sódico y, teniendo en cuenta que el hidróxido férrico precipita a pH 2,2, se coloca la solución a cristalizar acidulada con ácido clorhídrico.

Una vez obtenidos los cristales, éstos en solución acuosa dan reacción de iones sulfato; es decir, como siempre, el proceso de cristalización va acompañado de cierta descomposición, y, por tanto, para llegar a obtener un producto puro, será preciso realizar una recristalización del mismo.

Para efectuar la recristalización, tenemos en este caso el inconveniente de que no sólo el tetratiónato, sino también el sulfato férrico, son solubles en alcohol. Por ello, tratamos de encontrar un disolvente de uno

solo de estos productos, pero sin conseguirlo, ya que en alcohol son los dos solubles, en benzol y en éter los dos insolubles, y en acetona se produce la descomposición del tetrationato.

Por ello, estudiamos la solubilidad de la mezcla de sulfato y tetrationato férricos obtenidos en la cristalización en distintas mezclas de alcohol-éter encontrando que el tetrationato es más soluble que el sulfato y que, por lo tanto, de la disolución alcohólica de los dos, podremos separarlos, por adición de cantidades adecuadas de éter en distintos tratamientos.

Así, disolvemos 3 gramos de la mezcla de sulfato y tetrationato férricos en 6 milímetros de alcohol y filtramos para separar parte del sólido sin disolver. Sobre el filtrado agregamos éter anhidro de 5 en 5 mls., filtrando cada vez el precipitado de sulfato férrico formado y estudiando la reacción de iones sulfato en el líquido filtrado. Esta reacción es positiva, hasta que se agregan 30 mls. de éter, momento en que el filtrado da únicamente reacción de iones tetrationato y de hierro y no de sulfatos. Entonces, al último filtrado se le agrega el éter necesario para completar 192 mls., que es la cantidad calculada para que del aceite, que había ya comenzado a formarse en las últimas adiciones de éter que se hicieron para eliminar el sulfato férrico, cristalice el tetrationato férrico. En este aceite está contenido prácticamente todo el tetrationato férrico, ya que la capa superior, de éter, no da sino una reacción de iones tetrationato muy débil. De este aceite, primeramente de color amarillo y que rápidamente se vuelve incoloro, cristaliza una masa de color blanco, que separamos por filtración, lavamos con éter, secamos en corriente de aire seco y analizamos. Es de notar que estos cristales no son higroscópicos.

Los cristales preparados de esta forma, se disuelven bien en agua, dando una solución transparente, ausencia de azufre, que con nitrato mercurioso y con nitrato de plata da las reacciones características de los iones tetrationatos. Sin embargo, con sulfocianuro y ferrocianuro potásico, no da las reacciones características de los iones férricos, y solamente se produce la coloración roja y el precipitado de azul de prusia, que forman estos reactivos con el hierro trivalente, cuando se trata de soluciones previamente con agua oxigenada u otro oxidante. Esto nos indica que el hierro en el producto preparado por nosotros está en estado ferroso y, por consiguiente, dado que la reacción de iones tetrationato es positiva, lo único que hemos logrado ha sido preparar de nuevo el tetrationato ferroso ya descrito anteriormente.

Esta experiencia se repite varias veces con el mismo resultado de preparación de tetrationato ferroso, que comprobamos al hacer los análisis cuantitativos de los cristales obtenidos. Estos están reseñados en la Tabla VI y coinciden con bastante aproximación, con los % correspondientes al tetrationato ferroso cristalizado con siete moléculas de agua.

T A B L A V I

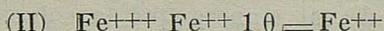
Producto cristaliza-	13,45 % de Fe	33,84 % de S
do por nosotros ...	14,04 % de Fe	31,36 % de S
S ₄ O ₆ Fe.7H ₂ O	13,76 % de Fe	31,53 % de S

VII. — ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL HIERRO FÉRRICO, EN PRESENCIA DE TETRATIONATOS.

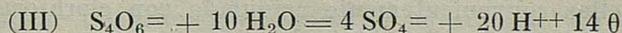
El hecho de que el producto cristalizado y que en principio supusimos como mezcla de tetrionato y sulfato férricos, dé, con el tiempo únicamente reacción de iones ferrosos, nos lleva a pensar que es el mismo ion tetrionato el que produce esta reducción. Según esto, ya desde el principio de la operación tendremos iones ferrosos en el medio, cosa que operando como hasta ahora, no apreciamos hasta el momento en que realizábamos la última recrystalización. Con objeto de comprobarlo, verificamos algunas nuevas experiencias de preparación de tetrionato férrico controlando desde el principio la existencia de iones ferrosos y férricos en el medio en que trabajamos. La determinación de los iones férricos, se hace cualitativamente utilizando sulfocianuro y ferrocianuro potásicos, y la de iones ferrosos con ferrocianuro potásico.

Antes de efectuar estas experiencias, realizamos un estudio de las reacciones posibles:

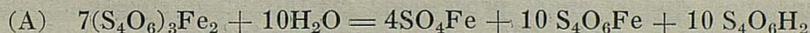
En primer lugar, tendremos la reducción del hierro trivalente a divalente según:



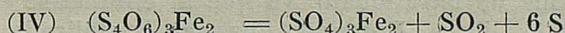
y la oxidación consiguiente del tetrionato para dar sulfatos:



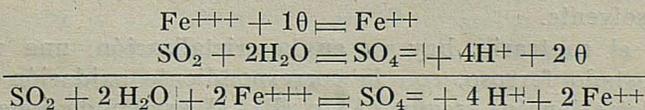
siendo el proceso total suma de los dos:



Pero además, tendremos el proceso normal de descomposición de todos los tetrionatos:

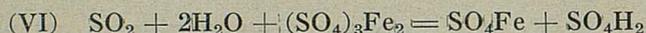
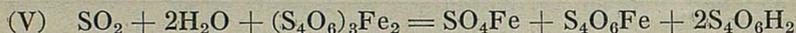


y así, podemos suponer que la reducción del hierro trivalente a divalente, se hace por intermedio del SO₂, ya que sabemos que es posible el proceso:

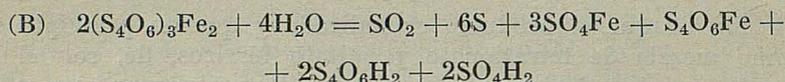


Este último proceso será el verdadero, caso de que el potencial de oxidación del Fe^{+++} a Fe^{++} , no sea suficiente para producir la oxidación del tetratiónato de sulfato.

Ahora bien, sabemos que la reducción del hierro férrico a ferroso es total; luego, tanto el F^{+++} en forma de tetratiónato, como el que esté en forma de sulfato (IV), reaccionará con el SO_2 . Luego:



y sumando (IV), (V) y (VI) tendremos después de simplificar



Estos dos procesos totales (A) y (B) que hemos descrito, aún podrían ampliarse, teniendo en cuenta que si el potencial de oxidación $\text{Fe}^{+++} + 10 \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$, es capaz de oxidar al tetratiónato, éste podría pasar, no sólo a sulfato, sino también y a dióxido de azufre y entonces el número de procesos posibles sería mayor.

Para aclarar, dentro de lo posible, estas cuestiones, hacemos las experiencias siguientes:

PRIMERA

Procedemos a un nuevo intento de preparación de tetratiónato férrico, en solución acuosa como anteriormente, pero agregando exceso de tetratiónato de bario, de tal manera que la solución, después de filtrar para eliminar el sulfato bórico, presenta además de iones tetratiónato y férrico exceso grande de iones bario. Esta solución se divide en dos partes: una de ellas convenientemente acidulada con clorhídrico se coloca a cristalizar en desecador de hidróxido sódico a vacío, y la segunda se guarda en un matraz Erlenmeyer cerrado.

Pensamos, que si en el proceso de cristalización sucede únicamente la descomposición según (IV), al ir transformándose el tetratiónato férrico para dar sulfato férrico, éste precipitará en forma de sulfato bórico, con el bario en exceso, quedando, por tanto, el hierro férrico nuevamente en forma de tetratiónato, ya que al eliminarse el bario quedan iones tetratiónatos libres. Entonces una vez cristalizado todo el contenido de la disolución, tendremos cristales de sulfato de bario, de tetratiónato de bario en exceso y de tetratiónato férrico, y de ellos podremos extraer el tetratiónato férrico con alcohol, por ser éste el único soluble en este disolvente.

Si, por el contrario, hay ya en la cristalización, una reducción del hierro al estado ferroso, con la correspondiente oxidación a sulfato de los iones tetratiónatos, según (A) o (B), el exceso de iones bario hará

que este proceso de óxido-reducción, sea rápido, al eliminarse el sulfato en forma de sulfato de bario, y, por lo tanto, desplazarse el equilibrio. Entonces, una vez seco el producto, todo el hierro estará prácticamente en estado ferroso.

Colocamos, pues, parte de la disolución acuosa de tetratiónato férrico, preparada con gran exceso de tetratiónato de bario en un desecador sobre hidróxido sódico y hacemos el vacío. La disolución, presenta el color amarillo característico de las sales férricas. Al ir concentrándose, aparece en el líquido un depósito blanco, indudablemente de sulfato de bario, y la solución va tomando un color verdoso característico de los iones ferrosos. A los cuatro días se ha evaporado todo el agua, y el sólido resultante, presenta el color característico de las sales ferrosas. Se disuelve bien en agua, quedando un residuo sin disolver constituido por sulfato bórico. La disolución filtrada de estos cristales, da bien las reacciones características de los iones tetratiónato, con nitrato mercurioso y nitrato de plata, y no da reacción de iones bario, sino de sulfato. Además, prácticamente todo el hierro está ahora en forma de iones ferrosos.

La segunda parte de la solución de tetratiónato férrico preparada con exceso grande de tetratiónato de bario, se colocó en un matraz Erlenmeyer cerrado y se dejó estar. Al cabo de diez días todo el hierro se ha reducido también al estado ferroso, dando la solución reacción de iones sulfato. Además, esta solución presenta fuerte olor a SO_2 .

De esta experiencia se deduce claramente, que se produce siempre la reducción de Fe^{+++} a Fe^{++} , a la vez que se oxida el tetratiónato, aunque sin poder precisar cuál es exactamente el mecanismo de la reducción, si el (A) o el (B), o lo que es más probable, los dos simultáneamente.

S E G U N D A

Al cristalizar la disolución acuosa de tetratiónato férrico (sin exceso de tetratiónato de bario), obtenemos, no como creíamos al principio y como sucede trabajando con otros tetratiónatos, mezcla de tetratiónato férrico con sulfato férrico, sino además de éstos, sulfato y tetratiónato ferrosos. Este sólido, con el tiempo, igual que ocurre en la experiencia anterior, da únicamente reacción de iones ferrosos.

En esta experiencia y a partir de un cristalizado reciente, es decir, que todavía da coloración amarilla y, por lo tanto, predominio de iones férricos, repetimos la recristalización que, como vimos, nos llevó a cristalizar el tetratiónato ferroso.

La disolución alcohólica constará, pues, de la mezcla de tetratiónatos ferrosos y férricos y de sulfato férrico, ya que el sulfato ferroso que acompañaba a los anteriores en el cristalizado es insoluble en alcohol. Por adiciones sucesivas de éter, se consigue la eliminación total de los iones sulfato, a la vez que comienza a formarse un aceite de color amarillo. Cuando la solución no da reacción de sulfatos, se

filtra para eliminar el precipitado de sulfato férrico formado, y al filtrado se agrega el éter necesario para la cristalización del tetratonato. Entonces el aceite que presentaba color amarillo y daba prácticamente sólo reacción de iones férricos, rápidamente se vuelve incoloro. Estudiando entonces las reacciones, se observa que el aceite no da iones férricos, sino ferrosos, a la vez que vuelve a dar reacción de sulfatos además de tetratonatos. Es decir, al eliminar completamente los iones sulfato del medio, la reacción se ha desplazado rápidamente hacia la formación de los mismos, resultando, por tanto, los iones sulfato como producto de oxidación de los iones tetratonatos. En esta experiencia no se advierte la presencia de SO_2 , por lo que el proceso (A) parece ser ahora el responsable de la oxidación de los tetratonatos.

Si a una porción del aceite se le agrega acetona, antes de cristalizar, ésta, como hemos dicho anteriormente, destruye a los tetratonatos; entonces el hierro vuelve a estar en estado férrico, lo que nos confirma que son los tetratonatos los que producen la reducción del Fe^{+++} .

Resumiendo estas dos experiencias, podemos decir que en la recristalización, la oxido-reducción se efectúa según el proceso (A), pues además, como ya hemos visto al recristalizar otros tetratonatos, su velocidad de descomposición para dar SO_2 y sulfato, es lo suficientemente pequeña para poder obtener productos muy puros, lo que nos confirma que el proceso (B) no interviene. En la cristalización que se realiza más lentamente, y en la que produce siempre la descomposición parcial de los tetratonatos, es lógico que la reacción total dependa de los procesos (A) y (B).

VIII. — OTRAS EXPERIENCIAS.

Hemos visto, al estudiar las posibles reacciones de oxidación de los iones tetratonatos, cómo siempre nos quedaba parte de éste sin oxidar, no sólo como tetratonato ferroso, sino también incluso como ácido tetratiónico libre.

Según la reacción (A), por ejemplo, de 21 moles de $\text{S}_2\text{O}_6=$ solamente uno era oxidado por 14 átomos gramo de ion férrico. Por lo tanto, queda la solución con prácticamente todo el tetratonato de partida.

Entonces la adición de sal férrica, a una solución de este tipo, llevará consigo la reducción de la misma sal ferrosa, con la consiguiente oxidación del tetratonato a sulfato, y se realizará mientras haya iones $\text{S}_4\text{O}_6=$ en la misma. Esto podría ser un método volumétrico de valoración de sal férrica y, por tanto, de tetratonatos.

La comprobación de esta idea se realiza utilizando como solución de iones $\text{S}_4\text{O}_6=$, la solución filtrada de la cristalización de los aceites, y en la que, por tanto, había ácidotetratiónico libre, ya que el tetratonato ferroso había cristalizado de los mismos. Era, pues, disolución en alcohol-

éter de ácido tetratiónico. Como sal férrica agregamos disolución de cloruro férrico diluida.

Tomamos un volumen cualquiera de esta solución y, sobre él, y con una bureta, agregamos la disolución de cloruro férrico. Después de cada adición de esta sal, comprobamos la existencia de iones férricos, a la vez que se estudia la presencia de iones $S_4O_6 =$.

Agregamos, pues, unas gotas de cloruro férrico diluido a la solución de $S_4O_6H_2$ y vemos cómo al momento no da ésta reacciones de iones férricos sino ferrosos. Como se había previsto, se sigue produciendo la reducción de hierro férrico a ferroso y el proceso es instantáneo.

Seguimos agregando cloruro férrico hasta que ya no se reduce a Fe^{++} , momento en que coincide con la desaparición de todos los iones de $S_4O_6 =$ del medio.

Se repite la experiencia varias veces, y siempre se gasta la misma cantidad de cloruro férrico; es decir, para un mismo volumen de la solución de tetratiونات, se emplea la misma cantidad de ion férrico en oxidarlo.

Estas valoraciones se pueden hacer, incluso, empleando SCNK como indicador interno. Entonces se observa, cómo al caer la gota de cloruro férrico la solución se pone de color rojo, en el punto donde cae, pero este color rojo desaparece al agitar. El punto final de la valoración viene dado por la formación del color rojo permanente.

Este indicador es reversible, de tal forma que si una vez que se ha agregado el suficiente cloruro férrico para que la solución tome color rojo, se agrega más solución de iones tetratiونات, vuelve a perder el color rojo, por reducirse de nuevo el Fe^{+++} añadido en exceso. Nuevamente vuelve a tomar color rojo cuando se procede a otra adición de sal férrica.

Hemos realizado también algunas experiencias de valoraciones, utilizando como solución de iones tetratiونات, tetratiونات de bario y ácido tetratiónico, disuelto en agua y en alcohol. En todos los casos hay una reducción del cloruro férrico agregado, pero en estos casos el proceso de reducción del Fe^{+++} es mucho más lento.

De todas las experiencias llevadas a cabo para cristalizar y recristalizar el tetratiونات férrico, se deduce, pues, que este tetratiونات férrico no puede tener existencia más que en forma metastable, ya que siempre los iones férricos en presencia de iones tetratiونات, con el tiempo, y dependiendo éste de las condiciones en que encuentren se reducen a iones ferrosos, produciendo la oxidación del tetratiونات.

Q U I N T A P A R T E

I N T E N T O D E P R E P A R A C I O N D E T E T R A T I O N A T O T A L I C O
P R E P A R A C I O N Y P R O P I E D A D E S D E L T E T R A T I O N A T O T A L I O S O

I. — I N T E N T O D E P R E P A R A C I O N D E T E T R A T I O N A T O T Á L I C O

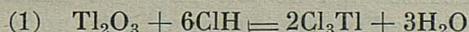
Hemos visto, al describir nuestros intentos para la preparación del tetratiónato férrico, cómo siempre que se encontraban en presencia iones hierro trivalentes, y iones tetratiónato, se produce una reducción del hierro férrico a ferroso con la consiguiente oxidación del tetratiónato a sulfato. El hecho de que el potencial normal de oxidación de la reacción: $Tl^{+++} + 2\theta \rightleftharpoons Tl^+$ sea superior al de la reacción $F^{+++} + 1\theta \rightleftharpoons Fe^{++}$, nos indica que el talio trivalente es más oxidante que el hierro trivalente y que, por lo tanto, la preparación del tetratiónato tálico no será posible, puesto que en este caso también se producirá la oxidación de los iones tetratiónato a sulfato.

Sin embargo, para comprobarlo experimentalmente, planteamos una experiencia de preparación de tetratiónato tálico.

Como producto de partida, disponemos de óxido tálico Tl_2O_3 , y con él preparamos primeramente una sal tálica que posteriormente trataremos con tetratiónato de bario.

Las sales tálicas son todas muy inestables. El sulfato se descompone en solución acuosa (11). Los haluros, debido a la gran tendencia del talio trivalente a pasar al estado talioso, son relativamente inestables. El cloruro es estable en solución acuosa, perdiendo cloro a $40^\circ C$. (12) y por ello lo utilizaremos como producto de partida.

Para su preparación empleamos la reacción:

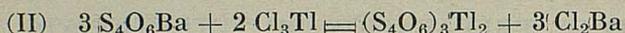


que realizamos con las siguientes cantidades de partida: 0,45 gramos de Tl_2O_3 y 0,219 gramos de ClH. Los 0,219 gramos de ClH corresponden a 0,51 mls. de clorhídrico concentrado de 36 % en peso de ClH y densidad 1,18. Con estas cantidades de partida se obtendrán 0,62 gramos de cloruro tálico.

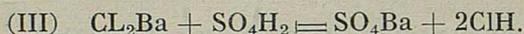
Sobre los 0,45 gramos de óxido tálico, colocados en un tubo de ensayo, agregamos los 0,51 mls de ácido clorhídrico. La disolución es rápida y, cuando se ha logrado, agregamos agua destilada para aumentar el volumen. Queda entonces una solución transparente de ligero color amarillo y que da, como es lógico, reacción de iones Tl^{+++} .

Con objeto de no disminuir el rendimiento, a la vez que se evitan operaciones, no procedemos a la cristalización del cloruro tálico, sino que empleamos su disolución así obtenida, para intentar la preparación del tetratiónato tálico.

La preparación de éste la haremos análogamente a la del tetratiónato de aluminio según la reacción:



con tratamiento posterior de sulfúrico para eliminar el bario, quedando entonces ClH en libertad:

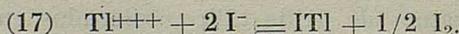


Como suponemos, por otra parte, que el tetratiónato reducirá al talio trivalente a monovalente y éste precipitará al estado de cloruro talioso insoluble, entorpeciendo la marcha de la experiencia, hacemos la reacción a la inversa, es decir, tratando la solución de cloruro tálico con ácido tetratiónico, lo que equivale a tratar primeramente el tetratiónato de bario con sulfúrico para eliminar el bario y obtener así la disolución acuosa de ácido tetratiónico.

La solución del cloruro tálico que tenemos es de 0,62 gramos; para reaccionar con la misma se necesitan 1,19 gramos de tetratiónato de bario y, por lo tanto, los 0,411 gramos de bario que hay en él, se precipitarán con 0,294 gramos de sulfúrico, que equivalen a 0,16 mls. de sulfúrico 36 N.

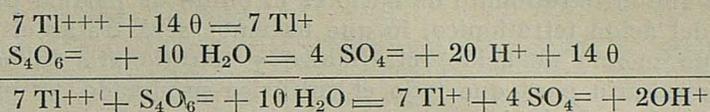
Preparamos solución saturada en agua de los 1,19 grs. de tetratiónato de bario y sobre ella agregamos los 0,16 mls. de sulfúrico concentrado; centrifugados para separar el precipitado de sulfato de bario formado y el líquido que sobrenada lo filtramos sobre la disolución de los 0,62 gramos de cloruro tálico. En seguida se forma un precipitado blanco, que se deposita en el fondo del tubo de ensayo en que se realiza la operación, y sobre él queda un líquido incoloro y transparente.

Este líquido da reacción positiva de iones $S_4O_6=$ y Tl^+ , y no da reacción de Tl^{+++} . La reducción ha sido, pues, completa y muy rápida, ya que si quedase algo de ion Tl^{+++} al añadir yoduro potásico, quedaría yodo en libertad y, sin embargo, éste no se reconoce con engrudo de almidón. La identificación cualitativa de los iones Tl^{+++} y Tl^+ , se realiza tratando la solución que se estudia con yoduro potásico. En ambos casos se produce un precipitado amarillo de yoduro talioso, pero si hay talio trivalente se produce además yodo libre que se puede reconocer por el color azul que toma con el engrudo de almidón:

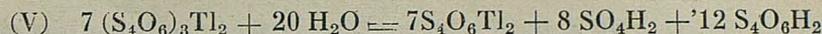


El hecho de que la solución dé positiva la reacción de Tl^+ al tratar con IK, se debe a que el yoduro talioso es todavía más insoluble que el cloruro.

La reacción Redox de este proceso habrá sido:



o bien:



según la cual, y análogamente a lo que ocurre con el hierro férrico, de 21 moles de $\text{S}_4\text{O}_6=$ solamente dos son oxidados por 14 átomos gramos de talio trivalente, quedando también ácido tetratiónico en libertad.

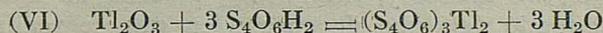
De esta experiencia deducimos la imposibilidad de preparación del tetratiónato tálico.

II. — EXPERIENCIA PARA LA PREPARACIÓN DEL TETRATIÓNATO TALIOSO.

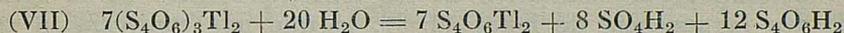
Puesto que en el producto de partida, Tl_2O_3 , tenemos el talio en estado trivalente y hemos de preparar el tetratiónato talioso, emplearemos el mismo ion tetratiónato para reducir el talio de partida.

Primera experiencia

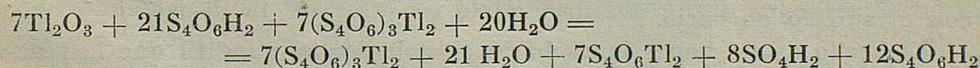
Tratamos de disolver directamente el Tl_2O_3 en ácido tetratiónico. La reacción será:



y como hemos visto, se producirá seguidamente la reducción del talio trivalente a monovalente, con la correspondiente oxidación de los iones tetratiónato a sulfato:



Sumando (VI) y (VII), teniendo en cuenta que, como todo el tetratiónato tálico producido en (VI), se descompone en (VII), tendremos que multiplicar la primera (VI) por 7, y tendremos el proceso total:



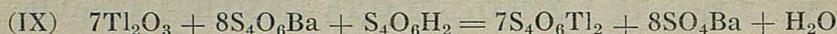
que simplificado quedará:



Según esta reacción (VIII) al disolver óxido tálico en ácido tetratiónico nos quedará una solución acuosa de tetratiónato talioso acidulada con sulfúrico. Este sulfúrico lo podríamos eliminar con iones, Ba^{++} , pe-

ro con objeto de no introducir otros iones en la solución y teniendo en cuenta que el tetrionato de bario es el punto de partida para la preparación del ácido tetratiónico, lo que haremos será tratar el óxido tálico con una mezcla de ácido tetratiónico y tetrionato de bario en la cantidad necesaria para que todo el sulfúrico producido, se precipite en forma de sulfato de bario.

La reacción será:



y de esta manera, partiendo en vez de con nueve moles de ácido tetratiónico, con ocho moles de tetrionato de bario y un mol de ácido tetratiónico, conseguiremos eliminar todo el sulfúrico producido en forma de sulfato de bario.

Esta reacción la realizamos, pues, tratando el óxido tálico con la cantidad necesaria de tetrionato de bario, del cual se ha eliminado la 1/9 parte del bario con ácido sulfúrico y filtrando el sulfato de bario formado. Operamos como sigue:

Sobre 0,35 gramos de tetrionato de bario disuelto en agua, agregamos 0,11 mls. de ácido sulfúrico 1,75 N. y filtramos para separar el sulfato de bario formado. El filtrado mezcla de tetrionato de bario y ácido tetratiónico en la proporción de 8:1, se agrega sobre 0,31 gramos de óxido tálico en suspensión acuosa. Se agita fuertemente, y se observa al dejar en reposo cómo el líquido que sobrenada se va poniendo turbio, lo que indica que se precipita sulfato de bario y que la reacción marcha. Poco a poco se va decolorando la masa parda formada por el sulfato de bario y el Tl_2O_3 sin atacar y, finalmente, al cabo de unas cinco horas, tenemos en el fondo del tubo de ensayo en que se realiza la reacción, una masa parda de óxido tálico sin atacar y sobre ella un precipitado blanco de sulfato bárico. La solución acuosa que queda deberá ser, por tanto, únicamente de tetrionato talioso.

La determinación cualitativa de los iones, presentes en la solución, nos indica la ausencia de iones Tl^{+++} , lo que nos confirma la reducción total del talio, y la presencia de iones Tl^+ y S_4O_4^- , además de pequeña cantidad de iones SO_4^- . La determinación de sulfatos la realizamos agregando hidróxido de bario, pues la adición de Cl_2Ba podría dar lugar a la formación de cloruro talioso insoluble que precipitaría con el sulfato de bario.

El hecho de no haber iones bario en solución nos indica que la reacción ha terminado y, por tanto, que todo el tetrionato de bario ha reaccionado. La velocidad de disolución del óxido tálico fue en principio pequeña, puesto que la mezcla de sulfato de bario y óxido tálico sin disolver, permaneció bastante tiempo de color pardo. Más adelante y, como era de esperar, ya que al precipitarse el SO_4^- originado en la oxidación del tetrionato, el equilibrio debe de desplazarse hacia la formación de sulfato, aumentó la velocidad de reacción y rápidamente el precipita-

do quedó de color blanco, excepto la pequeña cantidad de cristales de óxido tálico puestos en exceso.

Separamos por filtración el líquido del precipitado y estudiamos por separado ambas partes.

Precipitado

En un principio pensamos que el precipitado de color blanco era únicamente sulfato bárico. El hecho de que al agitarlo con agua tomase un aspecto análogo al de las sales de plata insolubles, nos llevó a pensar que, junto con el sulfato de bario formado, tuviésemos también, tetratiónato talioso, según esto, poco soluble en agua.

Por ello, lavamos con agua el precipitado colocado en una placa filtrante, hasta que las aguas de lavado, que recogemos sobre alcohol, no dan reacción de iones talio monovalente. Al caer sobre el alcohol, se origina un precipitado que supusimos era tetratiónato talioso.

Filtrado

Al filtrado le agregamos alcohol, formándose también un precipitado que, como el anterior, supusimos era de tetratiónato talioso.

De esta experiencia deducimos que el tetratiónato talioso era poco soluble en agua e insoluble en alcohol. Esto nos llevó a realizar una experiencia según la reacción (VIII), es decir, haciendo reaccionar ácido tetratiónico con Tl_2O_3 , pues de esta manera obtendríamos un único precipitado de tetratiónato talioso, del que se podría eliminar el sulfúrico entrapado por lavados con alcohol.

Segunda experiencia

La realizamos disolviendo 1 gramo de óxido tálico, colocando en un tubo de ensayo, en ácido tetratiónico, obtenido a partir de 1,12 gramos de tetratiónato de bario y 3,23 mls. de sulfúrico 1,75 N. La disolución es muy lenta al principio, siendo total al cabo de unas cinco horas. Entonces, además de una disolución que da reacción positiva de $S_4O_6^{=}$, $SO_4^{=}$ y Tl^+ , nos queda el precipitado de color blanco y aspecto análogo al de las sales de plata insoluble y que suponíamos tetratiónato talioso.

La disolución filtrada se agrega sobre alcohol y se origina un precipitado, que identificamos como sulfato talioso, en vez de tetratiónato, y que nos llevó a estudiar los precipitados formados por adición de alcohol en la experiencia primera y que igualmente son sulfato talioso; mientras que los líquidos acuo-alcohólicos de las dos experiencias daban reacción positiva de tetratiónatos. De aquí deducimos que el precipitado formado ahora no será tampoco tetratiónato talioso. Intentamos investigarlo, pero debido a que la cantidad formada era muy pequeña, no pudo

hacerse. Únicamente vimos que daba reacción positiva de Tl^+ , por lo que pensamos que podría tratarse, por analogía con las sales de plata, de sulfuro talioso, originado en la descomposición parcial del tetratiónato.

Con objeto de ver si hay alguna concordia mayor entre los tetratiónatos de plata y talioso hacemos algunas experiencias.

En primer lugar, si sobre disoluciones de ácido tetratiónico o de tetratiónatos solubles agregamos sulfato talioso en solución acuosa, no se produce ningún precipitado, de donde deducimos la solubilidad en agua del tetratiónato talioso. Esto no ocurre cuando se agrega nitrato de plata, pues entonces se forma un precipitado blanco que se descompone dando lugar a la formación, finalmente, de sulfuro de plata.

Pensamos que podría ocurrir, en el caso de la plata, de manera análoga a cuando trabajamos con Tl^+ , solamente la descomposición parcial del tetratiónato para dar sulfuro quedando, por tanto, parte del tetratiónato de plata sin descomponer en solución. Para comprobarlo, agregamos nitrato de plata sobre solución de tetratiónato de bario e inversamente agregamos disolución de tetratiónato de bario sobre nitrato de plata. En el primer caso, en el que tenemos exceso de tetratiónatos, se confirma nuestra hipótesis con la presencia de iones plata en la solución, mientras que en el segundo, hecho en exceso de plata, la presencia de tetratiónatos nos serviría de confirmación. Sin embargo, no sucede esto, y en el primer caso toda la plata ha precipitado, quedando sólo exceso de tetratiónatos, mientras que en el segundo caso todo el tetratiónato ha precipitado quedando únicamente exceso de iones plata.

De todas estas experiencias llegamos a la conclusión del distinto comportamiento de los tetratiónatos de plata y de talio monovalente. El primero insoluble en agua y soluble el segundo. El tetratiónato de talio monovalente es también soluble en alcohol, puesto que la adición de éste sobre su solución acuosa no ejerce sobre él acción precipitante (vimos que al agregar alcohol era sulfato talioso lo que en principio creíamos sería tetratiónato talioso) y, además, se descompone parcialmente al formarse para dar lo que creemos se trata de sulfato talioso.

Tercera experiencia

Los resultados de la experiencia anterior nos llevaron a realizar ésta como la primera, es decir, a partir de la reacción (IX). Operamos exactamente igual que en ésta con la única variación de agregar la mezcla de ácido tetratiónico y tetratiónato de bario sobre Tl_2O_3 sin ponerlo en suspensión acuosa.

Una vez que la reacción ha terminado tenemos: Un líquido que da reacción positiva de iones $S_4O_6^{=}$ y Tl^+ y no da Ba^{++} ni $So_4^{=}$. Al no dar reacción de bario se deduce que la reacción ha terminado y que, por tanto, todo el tetratiónato de bario ha reaccionado.

Un sólido, constituido por Tl_2O_3 colocado en exceso y que ya no se podrá disolver, por no haber en el medio tetratiónato de bario para re-

ducirlo y disolverlo, y un precipitado de color blanco mezcla de sulfato de bario y de lo que creemos es sulfuro talioso.

Centrifugamos para separar el sólido del líquido y filtramos para separar las últimas trazas de sólido. El filtrado constituido únicamente por disolución de tetratiónato talioso se coloca a cristalizar en desecador a vacío sobre hidróxido sódico.

Una vez formados los cristales, éstos se presentan de color amarillo débil y son fácilmente solubles en agua. No son higroscópicos y parece que son muy estables puesto que no presentan olor a SO_2 . El hecho de que en su disolución acuosa no dé reacción de sulfatos, nos indica que en su cristalización no hay, como en los otros tetratiónatos preparados, ningún proceso de descomposición.

El rendimiento de la preparación es del orden del 52 %.

III. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES.

La determinación cuantitativa del talio se realiza precipitando el talio en forma de Tl_2O_3 siguiendo las indicaciones de Browning y Palmer (13) y la del azufre en forma de sulfato de bario.

Los resultados vienen expresados en la Tabla I y coinciden con los % de talio y azufre calculados para un tetratiónato talioso cristali-

T A B L A I

<u>% Talio</u>	<u>% Azufre</u>	<u>Promedio Talio</u>	<u>Promedio S.</u>
62,45	19,60	62,63 %	19,70 %
62,82	19,81		

zando con una molécula de agua: 19,68 % de azufre y 62,81 % de talio. De aquí deducimos para el tetratiónato preparado por nosotros, la siguiente fórmula: $\text{S}_4\text{O}_6\text{Tl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

S E X T A P A R T E

¡CALCULO DEL POTENCIAL NORMAL DE OXIDACION DEL SISTEMA $S_4O_6=$ A $SO_4=$ Y DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE REDUCCION DE IONES FERRICOS Y TALICOS POR LOS IONES TETRATIONATO

I. — CÁLCULO DEL POTENCIAL NORMAL DE OXIDACIÓN.

Al intentar la preparación de los tetratonatos de hierro y talio trivalentes, nos encontramos con que estos iones se reducen a hierro divalente y talio monovalente, provocando la oxidación de los iones tetratonato para dar sulfatos.

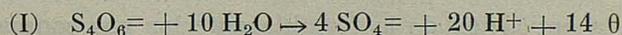
Los potenciales normales de oxidación de las reacciones:



son perfectamente conocidos, mientras que en la literatura sólo hemos encontrado un trabajo de B. V. Ptitayn y otros (14), en el que se indica que el potencial normal de oxidación del tetratonato para dar sulfatos y azufre es 0,550 voltios.

Con objeto de comprobar teóricamente, la reducción de los iones férricos y tálicos observada experimentalmente, hacemos el cálculo de los potenciales normales de oxidación de los distintos procesos posibles de oxidación de los tetratonatos, a partir de los calores de formación de las sustancias que intervienen, con los datos de Wiberg (15).

Así, para la reacción:



tenemos:

Calor de formación de $S_4O_6=$ en sol. acuosa	=	-240 Kcal/mol	
" " " $SO_4=$ "	=	-176,1 "	
" " " H_2O "	=	- 56,69 "	
" " " H^+ "	=	0 "	

Con estos datos calculamos la energía libre de la reacción, teniendo en cuenta que ésta la hemos escrito con los electrones en el segundo miembro sumados.

$$A_0 = \sum nA_{0\text{prod.}} - \sum nA_{0\text{react.}}$$

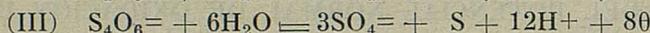
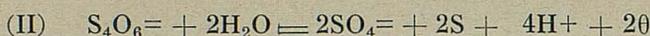
y en nuestro caso:

$$A_0 = \sum 4(176,1) - (-240 - 10(56,69)) = 102,5 \text{ Kcal.}$$

y de aquí.

$$E_0 = 102,5/14 \times 23,061 = + 0,317 \text{ voltios.}$$

Se podría considerar que la oxidación del ion tetrationato pudiese seguir otros caminos; p. e.:



Ahora bien, en la reducción del Tl_2O_3 por tetrattonatos no se advierte la presencia de azufre, y ya hemos dicho al hablar de nuestros intentos de preparación de tetrattonato férrico, cómo, cuando en el aceite amarillo se produce la reducción del hierro férrico a ferroso, no aparecería tampoco este elemento. De aquí deducimos que solamente la reacción (I) interviene en el proceso de reducción de los iones férricos y tálicos.

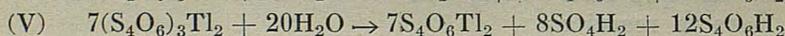
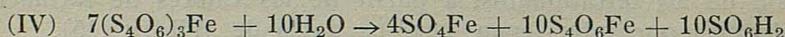
II. — CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Conociendo los potenciales normales de oxidación de los dos sistemas que intervienen en las reducciones de los iones férricos y tálicos y oxidación de los iones tetrattonato, podemos calcular las constantes de equilibrio de los dos procesos, ya que el potencial de la pila E_0 , es en cada caso

$$E_0 = E_1 - E_2 = -0,059 \cdot \log K/n$$

de donde podemos calcular K , constante de equilibrio de la reacción, puesto que los demás datos son conocidos.

Así, para los procesos redox que estudiamos, tenemos las reacciones (IV) y (V) dadas anteriormente en las páginas 95 y 108, respectivamente:



en las cuales la aplicación de la fórmula anterior nos conduce a:

$$E_0 = 0,317 - 0,771 = -0,454 = -0,059 \cdot \log K_1/14 \text{ para (LV)}$$

$$E_0 = 0,317 - 1,32 = -1,023 = -0,059 \cdot \log K_2/14 \text{ para (V)}$$

de donde resultan los valores de K_1 y K_2 del orden de 10^{107} y 10^{242} respectivamente, que nos indican que ambas reacciones están completamente desplazadas hacia la formación de iones ferrosos y taliosos, cosa confirmada por los hechos experimentales.

Una prueba más de la gran capacidad de oxidación de los iones tálicos se puede deducir de que su potencial normal de oxidación es mayor que el del proceso Br a Br (1,08 voltios), y sabemos que el bromo oxida cuantitativamente los tetrattonatos a sulfatos, y, como tal, se emplea para la determinación analítica de dicho ion.

C O N C L U S I O N E S

1. Hemos preparado por primera vez los tetratonatos de aluminio, berilio, indio, hierro y talio y a los que corresponden las siguientes fórmulas: $(S_4O_6)_3Al_2 \cdot 18H_2O$; $S_4O_6Ba \cdot 4H_2O$; $(S_4O_6)_3In_2 \cdot 9H_2O$; $S_4O_6Fe \cdot 7H_2O$ y $S_4O_6Tl_2 \cdot H_2O$.

2. Estos tetratonatos son de color blanco, muy solubles en agua y alcohol e insolubles en éter. Las disoluciones alcohólicas son más estables que las acuosas.

3. Los tetratonatos de aluminio, berilio e indio son muy higroscópicos, mientras que no lo son los de hierro y talio que, por otra parte, son más estables.

4. No es posible la preparación de los tetratonatos de hierro y talio trivalentes, puesto que estos iones oxidan a los iones tetratonatos a sulfatos.

5. La cristalización de los tetratonatos de hierro II, berilio y talio I, se realiza por evaporación de sus disoluciones acuosas en desecador a vacío sobre NaOH. Para cristalizar los tetratonatos de aluminio e indio, es preciso acidular la solución a evaporar, para evitar la precipitación de los hidróxidos correspondientes, y la descomposición del ácido tetratiónico formado por hidrólisis.

6. Paralelamente a la cristalización, se produce en todos los casos, excepto en la preparación del tetratonato talioso, la descomposición parcial del tetratonato, para dar azufre, dióxido de azufre y el sulfato correspondiente.

7. La recristalización necesaria para la obtención de productos puros, se realiza por adición de éter a las soluciones alcohólicas saturadas del tetratonato respectivo, separándose aceites (solvatos) que, con el tiempo, originan los cristales. Esta recristalización no es preciso efectuarla para el tetratonato talioso, puesto que ya su primera cristalización da lugar a la formación de productos puros.

8. Se determina teóricamente el potencial normal de oxidación de la reacción $S_4O_6=$ a $SO_4=$, que se produce cuando los iones tetratonatos reaccionan con los iones férricos y tálicos, y cuyo valor resulta ser igual a 0,317 voltios.

9. El cálculo teórico de las constantes de equilibrio para las reacciones entre los iones tetratonato y los iones férricos o tálicos, da valores del orden de 10^{107} y 10^{242} , que nos confirman los hechos experimentales estudiados y de los que se deduce que las reacciones están desplazadas hacia la formación de los iones ferrosos y taliosos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1-a) R. PORTILLO: *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* 27, 236, 351, 1929.
(1-b) J. MARTÍN SAURAS: Boletín Univ. Santiago. En-Mar. 1935.
(1-c) *Chemical Abstracts*. 1907-1958.
(1-d) M. SCHMITDT: *Z. anorg. allg. Chem.* 289, 147, 1957.
(1-e) A. VITALLER y R. USÓN: *Rev. Ac. Cienc. Zaragoza IX*, 97, 1954.
(1) R. PORTILLO: *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* 27, 236, 1929.
(2) R. USÓN: *Rev. Ac. Ciencias Zaragoza*, 77, 1950.
(3) V. PALACIO: *Rev. Universidad Zaragoza*, 3, 1950.
(4) R. PORTILLO: *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* 27, 236, 1929.
(5) TREADWELL-HALL: Edición Española. Tomo II, pág. 175.
(6) G. BRAUER: *Química inorgánica preparativa*. Edic. Esp., pág. 254.
(7) R. USÓN: *Rev. Ac. Ciencias. Zaragoza*, 77, 1950.
(8) R. PVRIBL y K. KUCHARSKY: *Coll. Czechos. Chem. C. A.* 3286°.
(9) y (10) MELLOR: *A Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*. Tomo V., página 404.
(11) HODGMAN: *Handbook of Chem. Phys.*, pág. 591.
(12) SIDGWICK: *Los elem. quim. y sus comps*. Ed. Esp. Tomo I, pág. 470.
(13) TREADWELL-HALL: Edic. Esp. Tomo II, pág. 61.
(14) B. V. PTITSYN: *Khin. Akad. Nak. C. A.*, 9833°. 1956.
(15) WIBERG: *Die Chemische Affinitat*. 1951.