

XX

POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

Por RAFAEL GRINFELD

Alumno del doctorado en Ciencias Fisicomatemáticas

RÉSUMÉ

Potentiel de ionization de la molécule d'eau. — La méthode employée est celle de Lenard par chocs avec électrons. Nous avons trouvé ainsi un potentiel critique de 18,0 volts.

En discutant les divers cas possibles, il résulte que cette valeur doit correspondre à l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'édifice moléculaire.

POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA ⁽¹⁾

I

CONSIDERACIONES GENERALES

En comparación con los conocimientos que hoy se poseen del átomo, los cuales provienen del estudio de los espectros de emisión y absorción y de las investigaciones de la ionización y excitación por choque con electrones, con la luz dada por la teoría de Bohr, puede afirmarse que los conocimientos de los espectros y de la mecánica de las moléculas, son sumamente pequeños ⁽²⁾. Solamente en pocos casos se tiene una descripción segura de los términos espectrales y aun en ellos la descripción se refiere a un parte muy pequeña de un espectro muy extendido.

Sin duda alguna el conocimiento de la estructura de una molécula dada en estado gaseoso, podrá ser desentrañado por el estudio de sus espectros de bandas, y quizás, del conocimiento de los potenciales de ionización.

En lo que a los espectros de bandas se refiere, su estudio se facilitaría, grandemente, investigando antes los potenciales de excitación e ionización por los métodos eléctricos, y luego estudiando los espectros que se producen cuando las moléculas son excitadas por electrones de velocidades bien determinadas, elegidas en concordancia con los resultados obtenidos en el estudio precedente. Enunciamos así el pensamiento que nos guió al iniciar la investigación cuyos primeros resultados referimos.

En el caso de los átomos el fenómeno del choque inelástico de los electrones de ciertas velocidades (velocidades críticas) no tiene otra interpre-

⁽¹⁾ Agradezco a mi profesor doctor Ramón G. Loyarte, por su dirección en mi trabajo.

⁽²⁾ J. FRANCK Y JORDAN, *Auregung von Quanten sprüngen Durch Stösse*, página 247, Berlin, 1926.

tación que esta : o es debido a una *excitación* del átomo, vale decir al pasaje de un electrón de un estado cuantista a otro, dentro del seno del átomo mismo, o a la *ionización*, vale decir al arrojamiento de uno o más electrones al infinito, en cuyo caso el átomo queda con una o más cargas elementales positivas. Si se trata de moléculas de más de un átomo, el choque inelástico puede significar el arranque de un electrón del edificio molecular, como en el caso del átomo, como también, la disociación de la molécula con formación de iones y esto de diversas maneras. Así, por ejemplo, en las combinaciones de los halógenos, que indicaremos con Z, con el hidrógeno los primeros potenciales de ionización observados corresponden a la formación del ión H^+ y del ión Z^- . En el caso $ZnCl_2$, por ejemplo, la ionización observada puede ser de los siguientes tipos ⁽¹⁾ : a) formación $ZnCl_2^+$ y un electrón ; b) formación de $ZnCl^+$, Cl y un electrón ; y c) formación $ZnCl^+$ y Cl^- ⁽²⁾.

En las combinaciones de los halógenos con el hidrógeno y con los metales alcalinos, el conocimiento de diversos datos físicos — experimentales los más importantes — permiten afirmar que la ionización es la indicada ; en los demás casos, dado que no se tiene aún una teoría de la mecánica interna de las moléculas, nada puede afirmarse sobre cuál es el proceso producido. No queda otro recurso que el análisis de los rayos positivos.

Estas breves consideraciones hacen, por otra parte, notoria la enorme importancia que tiene el estudio eléctrico y espectroscópico de la ionización y excitación de las moléculas complejas.

Diversos experimentadores ⁽³⁾ se han ocupado de las determinaciones eléctricas de los potenciales de ionización y excitación, pero a excepción de Duffendack nadie, que sea a lo menos de nuestro conocimiento, se ha ocupado de la investigación espectroscópica. Por otra parte, ni aun Duffendack parece haber estado animado por la idea directriz que nos guía en este trabajo, según ya lo consignamos.

⁽¹⁾ Véase más adelante la consideración que se hace a propósito de la opinión de Franck.

⁽²⁾ K. T. COMPTON Y F. L. MOHLER, *Ionisierungs und Anregungsspannungen*, página 125, Berlin, 1925.

⁽³⁾ K. T. COMPTON Y F. L. MOHLER, *loc. cit.*, páginas 121 y siguientes.

II

EL MÉTODO EMPLEADO

El método empleado es el de Lenard. Los electrones arrancados de un filamento incandescente, figura 1, por la fuerza eléctrica proveniente del campo eléctrico que reina entre él y una fina red R , se mueven en el seno del vapor de agua que llena un recinto cerrado, que contiene además una placa P . Entre ésta y la red se establece un campo eléctrico tal que se oponga al movimiento de los electrones. La diferencia de potencial entre P y R se elige suficientemente elevada para que ningún electrón pueda llegar a P . Cuando los electrones cruzan la red R con cierta velocidad ionizan por choque las moléculas; los iones positivos son acelerados por el campo eléctrico reinante entre R y P y, a partir de este momento, desvía el galvanómetro, aumentando luego muy rápidamente la desviación con el aumento del « voltaje » con que los electrones llegan a la red.

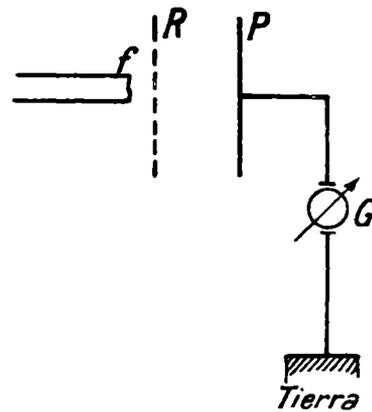


Figura 1

El tubo usado está representado en la figura 2. Esquemáticamente consiste en un filamento f de platino (recubierto de óxido), dos rejas R_1 y R_2 (de malla de platino) y una placa P .

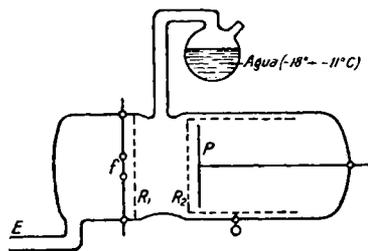


Figura 2

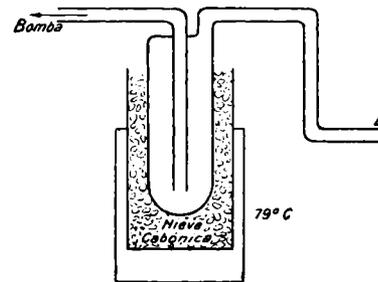


Figura 3

Los electrones emitidos por el filamento son acelerados por el potencial V_1 entre f y R_1 . La región R_1R_2 es la de choque. En R_2 y P (unidos) ponemos un potencial retardador V_2 .

Nuestro tubo lleva dos redes, pues está destinado también a la investi-

gación de los potenciales de resonancia; pero, para observar la ionización unimos la segunda red a la placa.

La parte metálica del tubo es, como se vió, toda de platino, con lo que quedan eliminados los potenciales de contacto.

El vapor de agua se precipita entre las dos redes, moviéndose rápidamente hacia el filamento, por efecto de la destilación y por la acción de la bomba que funcionaba continuamente durante las observaciones. Para ello el extremo E del tubo estaba unido a la bomba, por intermedio de un recipiente (fig. 3) sumergido en nieve carbónica (-79°C), eliminándose así la posibilidad del pasaje de vapor de mercurio de la bomba al tubo.

La instalación. — Hemos empleado el dispositivo que muestra la figura 4. Para obtener el potencial de ionización, hemos unido, como ya dijimos, la segunda red a la placa, dándoles un potencial de -40 volt, estando unida a tierra la primera red. Veamos cómo se produce el proceso. Los

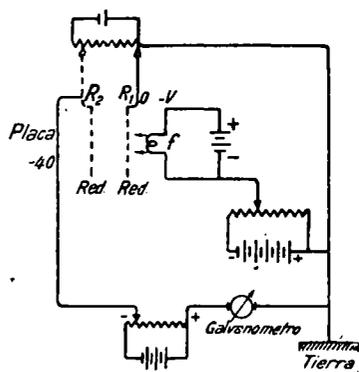


Figura 4

electrones son acelerados por el campo entre f y R_1 , llegando con cierta velocidad a la región entre R_1 y R_2 , si su velocidad es inferior a la velocidad crítica de ionización, en su choque con las moléculas del vapor de agua no forman nuevos centros de ionización y como se les opone un potencial superior al acelerador, antes de llegar a la segunda red han perdido su energía cinética. El galvanómetro no indica ningún paso de corriente. Si se aumenta el potencial acelerador llega un momento en

que los electrones adquieren suficiente energía cinética para ionizar a las moléculas del vapor de agua con las que chocan. Los iones así formados (iones positivos) son atraídos fuertemente por la placa y el galvanómetro, si la corriente es suficientemente grande, se desvía.

El galvanómetro empleado es del tipo Desprez-D' Arsonval de sensibilidad $0,5 \cdot 10^{-9}$.

Siendo fundamental que en la instalación todos los potenciales sean perfectamente definidos, es necesario que la aislación del circuito sea perfecta. Nosotros hemos usado como aisladores, sobre los que tiramos los hilos, soportes de madera recubiertos con azufre; además todos los interruptores, acumuladores, etc., los hemos colocado sobre ebonita. También es imprescindible soldar todas las uniones de los hilos.

Para hacer el vacío empleábamos una bomba del tipo Langmuir de dos cuerpos, cuya velocidad de aspiración es de 10 litros por segundo. La bomba preliminar es una rotativa Gaede, construcción Leybolds.

Las medidas. — Hemos hecho una serie de medidas, con diversas temperaturas del filamento y a diferentes presiones del vapor de agua. Todas las curvas obtenidas son características del fenómeno de la ionización y todas son equivalentes a las dos que publicamos obtenidas con la máxima temperatura del filamento y a tensiones del vapor de agua iguales a 1,03 y 1,78 milímetros correspondientes a las temperaturas de -17°C a -11°C , respectivamente.

Valores correspondientes a la curva I		Valores correspondientes a la curva II	
Diferencia de potencial en volt entre red y filamento	Elongación del galvanómetro en mm	Diferencia de potencial en volt entre red y filamento	Elongación del galvanómetro en mm
15,0	0,0	15,0	0,0
16,0	4,8	16,0	4,8
17,0	18,0	16,9	18,2
18,0	55,0	18,0	79,0
18,6	156,0	18,5	149,0
19,0	233,0	18,9	208,0
20,0	540,0	19,9	350,0

Temperatura del agua -17°C Temperatura del agua -11°C

Determinación del valor del potencial. — Como es conocido la primera parte cóncava de una curva de ionización es debida al efecto fotoeléctrico de la luz que emiten las moléculas excitadas, emisión que aumenta a medida que los electrones se acercan al voltaje que corresponde a la ionización. Esas ondas, situadas por lo general en el ultravioleta profundo, arrancan electrones de la placa, lo cual produce una corriente a través del galvanómetro del mismo sentido que la que determinan iones positivos que llegan a la placa. Contribuyen, también, aunque en mucho menor grado, a las desviaciones situadas en esa región de la curva, aquellos electrones cuya velocidad de salida del filamento es tal que superpuesta a la que determinan las caídas de potencial dan una velocidad, justamente igual o mayor que la velocidad crítica de ionización.

Damos a continuación una tabla que enseña cómo están distribuidas las velocidades de salida o lo que es equivalente, los potenciales iniciales

de los electrones, debido al calentamiento de un filamento de Tungsteno a una temperatura de 2400° C (1).

Porcentaje de electrones de diverso potencial inicial	Potencial inicial
90 % tienen un potencial mayor que	0,022 volt
75 %	0,059
50 %	0,143
10 %	0,29
1 %	0,48
0,1 %	1,42
0,0001 %	2,85

Resulta, entonces, que debe tomarse como potencial de ionización, no el punto para el cual se inician las elongaciones, sino aquel para el cual la desviación comienza a crecer muy bruscamente.

Aun cuando en el caso de moléculas complejas no puedan aplicarse sin más los criterios que rigen para los átomos, supondremos, lo que nos parece por demás plausible, que también en el caso de la molécula de agua, esa primer parte de la curva es debida a los dos efectos arriba anotados.

El examen de las curvas enseña que el potencial para el cual la curva crece bruscamente es sumamente vecino a 18.0 volt., que adoptaremos como valor no corregido. La determinación de la corrección la dejamos para otra oportunidad, pues para librar de agua al tubo,

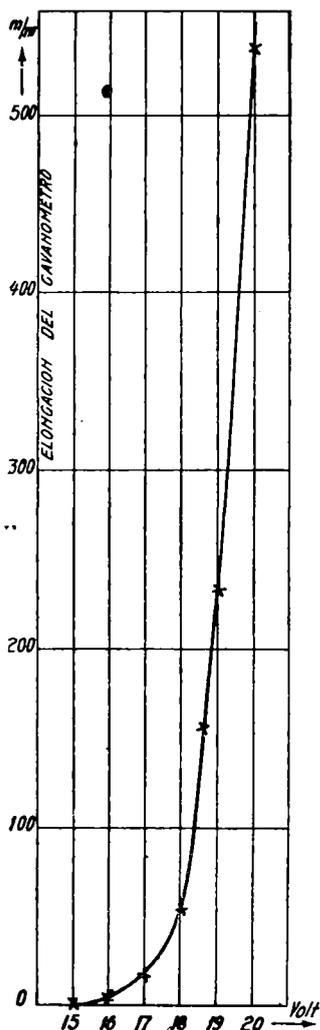


Figura 5. — Curva I

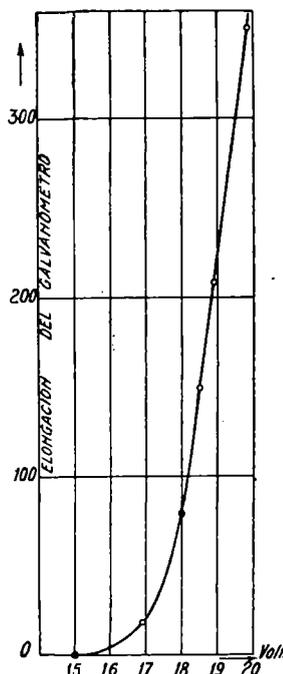


Figura 6. — Curva II

(1) J. FRANCK Y P. JORDAN, *loc. cit.*, página 55.

después de haber estado lleno de vapor saturado durante más de dos meses, sería menester calentarlo bastante. Además debemos determinar aún los potenciales de resonancia. La corrección debe ser, necesariamente muy pequeña ya que siendo todas las partes internas metálicas de platino no existen potenciales de contacto y la corrección de la velocidad inicial de los electrones difícilmente pasará de 0,5 volts.

Discusión del resultado. — Es necesario ahora que tratemos de averiguar cuál es la naturaleza del proceso que se cumple en la molécula.

Consideremos para ello las posibilidades anotadas en el siguiente cuadro :

En el acto del choque de un electrón con la molécula de agua ésta puede ionizarse de la siguiente manera

	ión positivo	ión negativo	Electrón	Átomo neutro
1.....	(H ₂ O) ⁺	ninguno	uno	—
2.....	H ₂ ⁺	O ⁻	ninguno	—
3.....	H ₂ ⁺	ninguno	uno	O
4.....	HO ⁺	H ⁻	ninguno	—
5.....	H ⁺	O ⁻	ninguno	H
6.....	H ⁺	(OH) ⁻	ninguno	—
7.....	H ⁺	H ⁻	ninguno	O
8.....	H ⁺	ninguno	uno	OH

1) Si el proceso fuese el indicado con el número 2, la energía del electrón debe ser igual a la suma de las energías de disociación de la molécula en H₂ y O, más la energía necesaria para ionizar la molécula de hidrógeno, menos la energía que se pone en libertad cuando un átomo neutro de oxígeno capta un electrón.

El valor de la energía de disociación de un gramo molécula de agua en H₂ y $\frac{1}{2}$ O₂ es de 68380 gramo-calorías ⁽¹⁾ de modo que, calculado en volts, la energía necesaria por molécula está dada, como es conocido, por la expresión :

$$V_1 = \frac{\text{gr.-cal. por mol.}}{23070} = \frac{68380}{23070} = 2,96 \text{ volt.}$$

⁽¹⁾ LANDOLT, *Tabellen*, quinta edición, página 1490.

El trabajo en volts, necesario para disociar una molécula de oxígeno es, de acuerdo con los resultados de Sponer, Birge y Leifson (¹), $V_2 = 7,1$ volt.

El potencial de formación de iones H_2^+ es $V_3 = 16,1$ volt:

El oxígeno tiene afinidad para electrones. De acuerdo con diversos datos físico-químicos Grimm y Hersfeld (²) encuentran que la energía de disociación de O_2 , menos la afinidad electrónica tiene el valor de 5 ± 1 volt. Siendo la energía de disociación, como ya se dijo, $7,1$ volt, resulta que la energía de afinidad del O para un electrón es $2,1 \pm 1$. En los halógenos se calcula para esa energía, por la teoría de las redes de Born, valores que van de $3,5$ a $4,1$.

La energía necesaria para que se produzca aquella ionización es

$$V = 16,1 + 3,0 + 7,1 - 2,1 \pm 1 = 24,1 \pm 1 \text{ volt.}$$

Mackay (³) ha encontrado para el agua un potencial de 13 volt; al pretender explicar su resultado olvida el calor de disociación del O_2 y supone, además, un valor de 5 volt para el trabajo de afinidad del oxígeno para el electrón.

Ahora bien, el valor de 24 ± 1 volt es demasiado grande en relación al medido, de suerte que no cabe suponer que sea ese el proceso.

II) En el caso (3), el potencial de ionización sería

$$V = 16,1 + 3,0 + 7,1 = 26,2 \text{ volt.}$$

Los casos restantes darían aún valores mayores.

Franck (⁴) por consideraciones teóricas, llega a la conclusión de que, en las moléculas heteropolares, en el primer acto del choque no se produce la separación en iones y pretende corroborarla con los resultados experimentales de Mohler (⁵), pero nos parece que del mismo peso experimental son las observaciones de Kondratjeff y Seménoff (⁶), sobre los rayos positivos que se producen, observaciones que parecen demostrar lo contrario.

El potencial observado, no puede, pues, corresponder sino al primer tipo de ionización. Se tendría así un ejemplo manifiesto de que una mo-

(¹) J. FRANCK Y P. JORDAN, *loc. cit.* (literatura), página 273.

(²) H. G. GRIMM Y K. F. HERZFELD, *Z. für Phys.*, **19**, página 149, 1923.

(³) C. A. MACKAY, *Physikal Review*, **24**, página 327, 1924.

(⁴) FRANCK Y MOHLER, *loc. cit.*, página 284 y 285.

(⁵) F. L. MOHLER, *Physikal Review*, **26**, página 614, 1925.

(⁶) KONDRATJEFF Y SEMENOFF, *Z. für Phys.*, **22**, página 1, 1924.

lécua puede absorber, como lo sostenían diversos físicos, Franck entre ellos, energías de excitación superiores a la energía que corresponde a la disociación.

Si ese potencial, como lo suponemos, corresponde al arranque de un electrón del edificio molecular, el límite de la serie del espectro de bandas de la molécula de agua tendría el valor (¹)

$$\lambda = \frac{12345}{V} = \frac{12345}{18} = 676 \text{ \AA}.$$

CONCLUSIONES

1^a Se ha investigado la ionización por choque con electrones de la molécula de agua, encontrándose un potencial $V_1 = 18,0$ volts.

2^a De la discusión de los diferentes casos de ionización que podrían presentarse se llega a la conclusión de que corresponde a la energía necesaria para arrancar un electrón del edificio molecular.

RAFAEL GRINFELD.

(Entregado a la Secretaría de la Facultad el 27 de agosto de 1927; impreso en enero de 1928.)

(¹) L. Bloch, *Ionisation et Resonance des gaz et des vapeurs*.