

ESTRUCTURA DE LA MATERIA

ANTECEDENTES

I. ONDAS Y ESPECTRO DE LOS ELEMENTOS.

Descubrimiento del electrón. Ondas y espectro electromagnético. Espectro del hidrógeno: series espectrales.

II. CUANTIZACION, FUNCION DE ONDA Y ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Cuantización de la energía: fórmula de Planck. Cuantización de la radiación : fórmula de Einstein para la energía del fotón. Ondas Materiales y función de onda. Ecuación de Schrödinger. Principio de Incertidumbre de Heisenberg. Interpretación de Born en términos de probabilidad.

Aplicaciones : i) partícula en un pozo de potencial en 1 y 3 dimensiones, ii) Potencial armónico.

ATOMOS

III. EL ATOMO DE HIDROGENO.

El átomo de hidrógeno. Funciones radiales y angulares. Números cuánticos n, l, m . Tamaño y forma de los orbitales. Número cuántico de espín. Densidad de probabilidad radial.

IV. ATOMOS POLIELECTRONICOS Y PROPIEDADES PERIODICAS.

Principio de exclusión. Aproximación orbital. Regla de construcción progresiva. Regla de Hund. Naturaleza de la Tabla Periódica. Apantallamiento. Carga efectiva. Radio de orbitales. Energía del átomo. Propiedades periódicas : potencial de ionización, afinidad electrónica., electronegatividad (Mulliken y Pauling), radio atómico.

MOLECULAS

V. ESTRUCTURA MOLECULAR.

Enlace covalente según Lewis. Regla del octeto. Regla de los 18 electrones. Acido-base de Lewis. Cargas formales. Resonancia y mesómeros. Geometría de las moléculas : método VSEPR. Momento dipolar.

VI. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

Orbitales moleculares (OM). Moléculas diatómicas homonucleares. Energía de los OM. Construcción de los OM. Moléculas diatómicas heteronucleares.

VII. FUERZAS INTERMOLECULARES.

Puente de hidrógeno. Interacción dipolo-dipolo. Interacción dipolo-dipolo inducido. Interacción tipo Lennard-Jones.

BIBLIOGRAFIA.

1. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University press (1978).
2. I. Casabó, J. Gispert, "Estructura Atómica y Enlace Químico" Editorial Reverté, S.A.(1996).
3. Ira N., Levine, Fisicoquímica, 4ta. Edición, McGraw-Hill, Madrid, (1996).
4. P.A. Cox, "Introduction to Quantum Theory and Atomic Structure", Oxford University Press, Oxford, (1996).

Libros de Consulta:

1. D.F. Shriver, P.W. Atkins y C.H. Langford, Inorganic Chemistry, second edition, OUP, 1994.
2. D.A. McQuarrie, "Quantum Chemistry", University Science Books, CA, 1983.

Propósito.

Estas notas del curso de Estructura de la materia constituyen un resumen del material impartido en la Facultad de Química de la UNAM. Tiene el propósito de servir como un *recordatorio* de la materia, en el sentido que están resumidos los aspectos más importantes del temario de la asignatura. Cuenta con ejercicios resueltos y con problemas que deben ayudar a profundizar los temas expuestos. Para un desarrollo completo de cada tema se debe consultar la bibliografía recomendada.

Facultad de Química, UNAM, enero de 2009.

UNIDAD I

ANTECEDENTES

1.1 Descubrimiento del electrón

El descubrimiento del electrón se le atribuye a J. J. Thomson quien en 1897 realizó una serie de experimentos que permitieron determinar el valor e/m carga entre masa, del electrón.

Los antecedentes remontan a 1875 cuando Sir Williams Crookes experimentó con el paso de corriente en tubos al vacío. Las principales conclusiones de los experimentos de Crookes sobre los llamados rayos catódicos fueron:

- en ausencia de un campo magnético, los rayos viajan en línea recta.
- un campo magnético desvía la trayectoria de los rayos.
- los rayos pueden producir reacciones químicas similares a las reacciones producidas por la luz (fotoquímica).

En el experimento realizado por Thomson, se usaron campos, magnético **B** y eléctrico **E**, para desviar a los rayos catódicos y al medir la desviación producida en esos rayos y relacionarla con las constantes físicas (**E**, **B**, velocidad,..) es posible obtener información sobre las características de la partícula.

Las relaciones son las siguientes:

- La magnitud de la fuerza eléctrica que actúa sobre una partícula cargada que se mueve en un campo eléctrico es: $F_e = qE$,

donde q es la carga de la partícula y E el valor del campo eléctrico,

- La magnitud de la fuerza magnética que actúa sobre una partícula cargada que se mueve en un campo magnético es: $F_m = Bvq$,

donde B es la intensidad del campo magnético y v la velocidad de la partícula.

Ahora, si la partícula es desviada por el campo magnético en una trayectoria circular de radio R , estará sometida a una aceleración centrípeta dada por

$$a = v^2/R$$

aplicando la segunda ley de Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, tendremos

$$q/m = \{v/ BR\} \quad (1.1)$$

Si se aplica ahora un campo eléctrico de magnitud tal que equilibre al campo magnético, es decir, de tal manera que la trayectoria final sea una línea recta, $F_m = F_e$, tendremos $qE = Bvq$, y substituyendo en la ecuación (1.1) tendremos finalmente:

$$\{q/ m\} = \{E/ B^2 R\} \quad (1.2)$$

De esta manera se determina que $\{e/m\} = 1.7588 \times 10^{11} \text{ C/Kg}$.

En conclusión, los experimentos de Thomson demostraron que:

- los electrones eran partículas cargadas negativamente.
- los rayos provenientes de los cátodos de diferentes materiales tenían todos el mismo valor de $\{q/ m\}$. Por tanto los rayos catódicos deberían estar hechos de algo común a todos los materiales.

Al comparar el valor de la carga/masa del electrón con la de los iones de hidrógeno (medido en experimentos de electrólisis) Thomson concluyó que la masa de los electrones era mucho menor que la masa del ión de hidrógeno. Pero la masa del H era la más pequeña conocida entonces, por lo que Thomson concluyó acertadamente que los rayos catódicos (electrones) forman parte de todas las clases de materia y sugirió que el átomo no era la última división de la materia y que el electrón era un "bloque " constituyente de los átomos.

El electrón es una de las partículas fundamentales, elementales, de la materia.

Carga del electrón

Entre los años 1909-1916 Robert Millikan midió la carga del electrón, que es una de las cantidades fundamentales de la física. Su experimento de la "gota de aceite" consistió en observar el movimiento de pequeñas gotas de aceite cargadas eléctricamente y suspendidas en el aire. El aceite se dispersaba en una cámara que contenían dos placas paralelas horizontales cargadas de tal manera que existía un campo eléctrico uniforme entre ellas. El campo se ajustaba de tal manera que

$$F_{el} = mg,$$

de donde,

$$q = mg/E.$$

De esta manera encontró que la carga eléctrica que contenían las gotas era siempre un múltiplo de una carga más pequeña, que identificó con la carga del electrón, $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C. Esta cantidad es muy pequeña, por ejemplo una corriente de un ampere es equivalente al flujo de 6.25×10^{18} electrones/segundo.

Combinando el valor encontrado por Millikan de e con el valor de Thomson de $\{e/m\}$ se puede calcular la masa del electrón. El valor es $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ Kg.

1.2 Descubrimiento de los rayos X

En 1895 Röntgen descubrió los llamados rayos X. Al estudiar las propiedades de los rayos catódicos (había recubierto un tubo con cartón negro y mantenía oscuro el lugar para verificar la opacidad del papel) notó que florecía una muestra de platino cianuro de bario que se encontraba al lado. Se sabía entonces que este material fluoresce (emite luz visible) cuando se iluminaba con luz ultravioleta. Pero no había ninguna fuente de tal luz en el lugar. Por lo que el concluyó que la fluorescencia era provocada por rayos, X, formados en el tubo de rayos catódicos.

En sus conclusiones:

- los rayos X viajan en línea recta.
- ennegrecen una placa fotográfica.
- penetran diferentes sustancias (papel, madera, aluminio, platino, hierro).
- mostró fotografías de los huesos de una mano.
- los rayos X no eran desviados por un campo magnético y no mostraban los fenómenos de reflexión, refracción o de interferencia en aparatos ópticos ordinarios.

Röntgen fué el primer científico al que se le concedió el premio Nobel de física.

1.3 Ondas.

Todo mundo ha observado en alguna ocasión una onda. Por ejemplo las que se forman en un lago cuando se deja caer una piedra, o cuando cerramos bruscamente una puerta de un automóvil y sentimos una "onda de choque", etc. También se habla de una "onda fría" o de una "onda de calor" para los cambios bruscos de temperatura. El movimiento o perturbación ondulatoria puede considerarse pues como un transporte de energía desde un punto del espacio hasta otro sin transporte de materia. Por ejemplo al provocar una onda en una cuerda, la fuente es el tirón sobre la cuerda y la cuerda misma es el medio en el cual se mueven las ondas. Hay ondas en medios que no podemos ver (como en el aire) pero sí detectar por otros medios como el oído (ondas sonoras). En las llamadas ondas electromagnéticas, la energía y la cantidad de movimiento son transportadas por los campos eléctrico y magnético.

Se pueden clasificar las ondas en: transversales y longitudinales, dependiendo de que la perturbación sea perpendicular o en la dirección del movimiento de la onda. También una onda puede ser torsional si corresponde a una combinación de las anteriores.



¿Cómo se puede describir matemáticamente dicha perturbación? Imaginemos una cuerda en movimiento, podemos representar la forma de la cuerda en el instante que iniciamos un pulso por $y = f(x)$. Después de un cierto tiempo el pulso se ha propagado y si suponemos que ha viajado con una velocidad v , tendremos que el desplazamiento de la cuerda puede describirse en el tiempo como:

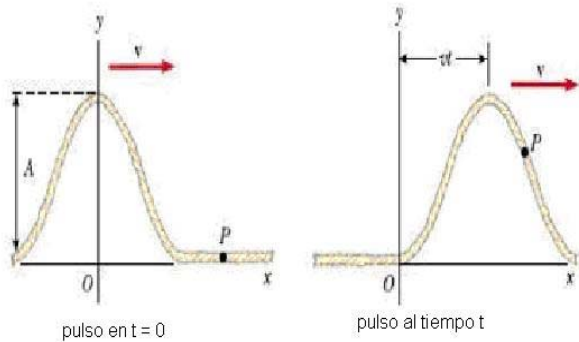
$$y = f(x \pm vt) \quad (1.3)$$

donde el signo menos aplica si la onda se mueve hacia la derecha y el + si es hacia la izquierda. La forma explícita de f depende de la onda particular. Así, si se trata de una onda armónica desplazándose hacia la derecha, la expresión que describe su movimiento es:

$$y(x,t) = y_0 \sin k(x - vt) \quad (1.4)$$

y_0 es la llamada amplitud, que es el desplazamiento máximo y k es el número de onda. Este último número está definido en términos de la llamada *longitud de onda* λ , que es la distancia en la que la onda tiene una oscilación completa.

$$k = \{ 2 \pi / \lambda \} \quad (1.5)$$



Pulso unidimensional viajando con velocidad v . Al tiempo $t=0$ la forma del pulso es $y = f(x)$, en un tiempo posterior la posición de un elemento P está dado por $y = f(x - vt)$

Otra cantidad que es útil para caracterizar al movimiento ondulatorio es el llamado *periodo* τ , o tiempo en el cual la onda se ha movido una distancia igual a λ .

Se satisface pues la relación

$$v/\tau = \nu \tag{1.6}$$

El inverso del período es el número de longitudes de onda que se trasladan por unidad de tiempo, la llamada frecuencia ν . La llamada frecuencia angular ω se encuentra relacionada con la frecuencia de vibración ν por la relación

$$\omega = 2 \pi \nu \tag{1.7}$$

El número de onda k y la frecuencia ω son cantidades angulares y las unidades de ambos implican radianes (por ejemplo rad/m y rad/seg, respectivamente). También se acostumbra llamar número de onda a la cantidad $\nu = 1/\lambda$, que tiene unidades de cm^{-1} .

Un par de observaciones importantes:

Existen puntos en los cuales la función $f(x,t)$ se anula. Estos puntos se llaman **nodos**. Existen puntos, llamados **antinodos** donde la función tiene máximos o mínimos.

Ondas estacionarias

Imaginemos ahora que tenemos una cuerda atada en sus dos extremos, tal como sucede en una cuerda de guitarra. Si pulsamos la cuerda se generará una onda que al viajar y chocar con el otro extremo se reflejará. Tendremos pues una situación donde existan ondas que se muevan en ambos sentidos y por tanto interferirán en su movimiento. Veamos su descripción matemática.

La onda resultante será la suma de la onda que viaja a la derecha y la que viaja a la izquierda (suponemos que no hay disipación para que el movimiento se mantenga). La suma será pues:

$$y(x,t) = y_0 \sin(kx - \omega t) + y_0 \sin(kx + \omega t) \quad (1.8)$$

Si la cuerda está atada en los puntos $x = 0$ y $x = L$, entonces la función $y(x,t)$ se debe anular en esos puntos. Debemos tener pues que:

$$y(L,t) = 2y_0 \cos \omega t \sin(kL) = 0 \quad (1.9)$$

que se cumple si

$$\sin(kL) = 0 \quad (1.10)$$

lo cual se verifica si

$$kL = n \pi \quad (1.11)$$

para cualquier número entero n , es decir $n = 1,2,3,\dots$

De la ecuación (1.11) vemos pues que tendremos un conjunto de valores de k (uno para cada n) para el cual se satisface la ecuación (1.9). Es decir, tenemos una relación

$$k_n L = n\pi,$$

ó

$$2\pi L/\lambda_n = n\pi,$$

ó lo que es lo mismo

$$\lambda_n = \{2 L/ n\} \quad (1.12).$$

Ecuación de onda

No toda onda tiene que ser armónica. Pero en general el movimiento de la onda estará descrito, si se propaga solo en la dirección de x , por una función $y(x,t)$. La llamada *ecuación de onda* es una expresión que satisfacen todas las ondas y que relaciona el cambio de $y(x,t)$ en el tiempo y el espacio. En una dimensión esta ecuación es :

$$\partial^2 y / \partial x^2 = (1/v) \partial^2 y / \partial t^2 \quad (1.13)$$

Si y es el desplazamiento de una cuerda vibrante, la ecuación describe las ondas en la cuerda. Si y es la variación de la presión en un gas, la ecuación describe las ondas sonoras. Las ondas electromagnéticas son descritas también por la misma ecuación.

1.4 Ondas Electromagnéticas.

La propagación ondulatoria de campos eléctricos y magnéticos a través del espacio son las llamadas *ondas electromagnéticas*. El campo electromagnético se propaga en el vacío con una velocidad $c = 2.9979 \times 10^8$ m/s. que corresponde a la velocidad de la luz en el vacío.

Algunos resultados muy importantes son los siguientes:

- Las ondas electromagnéticas planas son transversales, con los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{B} perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación de las ondas.
- Una carga oscilante produce en el espacio un campo eléctrico y un campo magnético que viajan a la velocidad de la luz, i.e., genera una onda electromagnética.
- En general, cualquier carga acelerada (por ejemplo en un movimiento circular) produce ondas electromagnéticas, con lo cual pierde energía.

Otras observaciones finales sobre las ondas:

La velocidad de propagación de las ondas depende del medio físico en que se propagan. Así, la velocidad de las ondas elásticas depende del módulo de elasticidad y de la densidad del medio. La velocidad de las ondas electromagnéticas depende de la permitividad y de la permeabilidad del medio. Todo esto da lugar a los fenómenos de reflexión y refracción. Es decir, cuando una onda viaja por dos medios diferentes, una parte se refleja y otra se refracta. La onda refractada es la que se transmite al segundo medio.

Otras características importantes son los fenómenos de interferencia y difracción. La primera ocurre cuando los movimientos oscilatorios coinciden en el tiempo y el espacio. La difracción se observa cuando se distorsiona una onda por un obstáculo cuyas dimensiones son comparables a la longitud de onda de la onda incidente. Los obstáculos pueden ser por ejemplo una pantalla con una abertura pequeña, una rendija que solo deje pasar una parte del frente de onda, o un objeto pequeño como un alambre (¿han visto la difracción de la luz por un cabello?).

1.5 Espectro Electromagnético.

Las ondas electromagnéticas cubren un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencias. J. C. Maxwell demostró en 1865 que la luz es radiación electromagnética. La luz que es visible al ojo humano es solo una parte del espectro electromagnético. Así, se llama luz roja a la que tiene una longitud de onda comprendida entre 7800 -6220 Å (o una frecuencia de $3.84 - 4.82 \times 10^{14}$ Hz). La llamada luz blanca contiene el intervalo completo de longitudes de onda del visible y se puede descomponer en sus componentes a través de un prisma.

El espectro electromagnético comprende radiaciones con longitudes de onda de varios kilómetros (radiofrecuencia) hasta la llamada radiación γ (rayos γ) con $\lambda \sim 10^{-10}$ m. Véase la figura en la hoja siguiente.

1.6 Energía transportada por una onda electromagnética.

El promedio de flujo de energía por unidad de área y de tiempo (expresada en W/m^2 se llama intensidad de la onda. La intensidad de una onda electromagnética es:

$$I = c \epsilon_0 E^2 \quad (1.14)$$

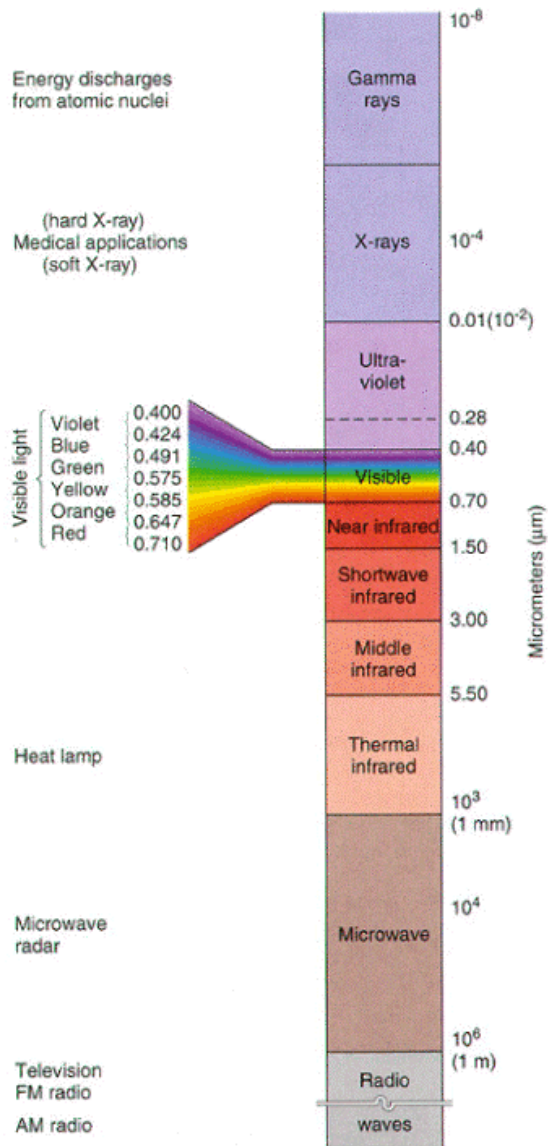
donde E es el campo eléctrico.

Tenemos pues las relaciones

Energía $\propto (E_0)^2 \propto$ intensidad

Ahora bien, cuando un cuerpo se calienta, imaginen por ejemplo un lingote de Fe, emite radiación y se pone primero rojo, luego naranja, amarillo y después blanco. Esto quiere decir que un cuerpo caliente emite luz de cierta frecuencia. En realidad hay emisión de muchas frecuencias y decimos pues que hay una distribución de las frecuencias de la luz emitida, que cambia con la temperatura del cuerpo. Analizando la luz con un espectrómetro podemos averiguar cómo radia a diferentes longitudes de onda (o frecuencias). Así, la fracción de la densidad de

energía radiante de longitud de onda λ comprendida en el intervalo $d\lambda$ se denomina distribución espectral $f(\lambda, T)d\lambda$. Esto es muy importante para el análisis de la radiación de un objeto, como se verá más adelante.



source: Christopherson (2000) *Geosystems*

Fig. Espectro electromagnético

1.7 Espectro de los Elementos.

Cuando un gas es excitado (por medio del calentamiento ó haciendo pasar una corriente eléctrica a baja presión), emite luz. Si esta luz se examina, por medio de un prisma por ejemplo, lo que se observa es que cada sustancia presenta diferentes señales diferentes. Por ejemplo el Na presenta un par de líneas amarillas brillantes en el visible, pero el Fe presenta como 6000 líneas brillantes. Este es un espectro de emisión. Fue Kirchhoff quién demostró que si se hace pasar luz de un cuerpo caliente a través de una capa de gas frío y se dispersa la luz por un prisma, el espectro muestra líneas oscuras en el mismo lugar que el gas excitado presenta líneas brillantes, es decir, que la λ correspondiente a cada línea de absorción es igual a la λ de una línea brillante en el espectro de emisión del mismo gas. La conclusión fue, pues, que un gas solo puede absorber luz de una longitud de onda igual a la que emite cuando se excita.

El estudio del espectro del H fue muy importante para el desarrollo de un modelo del átomo. Desde 1885, Johan Jacob Balmer había desarrollado una fórmula empírica para las longitudes de onda de las cuatro líneas más brillantes (las únicas observables en la época) del espectro visible de emisión del H:

$$\frac{1}{\lambda} = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \quad (1.15)$$

donde $b = 3645.6 \text{ \AA}$ y $n = 1, 2, 3, 4$. Utilizando la fórmula anterior para los diferentes valores de n se encuentran las líneas H_α , H_β , H_γ , H_δ .

Al irse mejorando los instrumentos de medición se encontró que en realidad el espectro del H contenía muchísimas más líneas. Rydberg y Ritz generalizaron la fórmula de Balmer para incluir a otros elementos y la fórmula puede expresarse como:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (1.16)$$

con $n < p$ y donde $R_H = 109\,677.57 \text{ cm}^{-1}$, el valor n es fijo para cada serie espectral y $p = n + 1, n + 2, \dots, \infty$. Las unidades de ν en espectroscopia son cm^{-1} y se llaman números de onda. Los nombres de cada serie son:

$n = 1$, $p = 2, 3, 4, \dots$ Serie de Lyman

$n = 2$, $p = 3, 4, \dots$ Serie de Balmer

$n = 3$, $p = 4, 5, \dots$ Serie de Paschen

$n = 4$, $p = 5, 6, \dots$ Serie de Brackett

$n = 5$, $p = 6, 7, \dots$ Serie de Pfund

Ejercicios

1. Mostrar que la expresión (1.8) se simplifica a:

$$y(x,t) = 2y_0 \cos \omega t \sin kx$$

2. Dibujar las ondas estacionarias correspondientes a $n = 1, 2, 3, 4$.

¿ Cuántos nodos y antinodos existen en cada caso ?

3. Encontrar la primera y última línea de la serie de Lyman

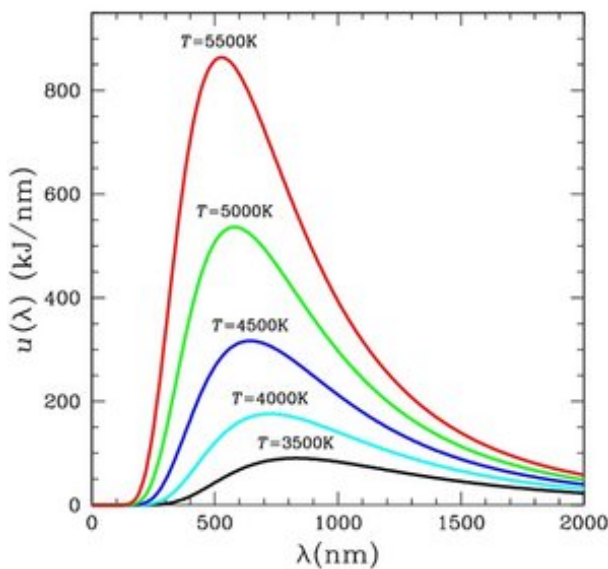
4. ¿a que dominio electromagnético corresponde una señal emitida por una galaxia a la frecuencia $\nu = 1420 \text{ MHz}$?

UNIDAD II

CUANTIZACIÓN, FUNCION DE ONDA Y ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

2.1 Radiación de cuerpo negro.

Una curva como la mostrada anteriormente para la distribución de energía sí tiene dependencia del material sobre el cual se ha hecho el análisis. Es decir, el detalle explícito de la curva variará, dependiendo de si el cuerpo es de W, Ta o Mo, por citar algunos. Lo importante es que la forma de la curva es muy parecida en todos los casos. Los científicos de principios de siglo se percataron de que si a un bloque de un material dado se le hace un agujero y se calienta el cuerpo, entonces la radiación examinada (que está en equilibrio) procedente del interior del cuerpo es la misma para diferentes objetos. Es decir, a una temperatura dada, la radiación del agujero es idéntica para radiadores hechos de materiales distintos, es decir $f(\lambda, T)d\lambda$ solo depende de T y es independiente del material, forma y tamaño de la cavidad. A esta cavidad se le denomina *cuerpo negro*.



La figura muestra la densidad de energía de un cuerpo negro, en función de la longitud de onda de la radiación emitida.

La teoría clásica del electromagnetismo permitía calcular la función $f(\lambda, T)$ y compararla con los resultados experimentales. La llamada *Fórmula de Rayleigh-Jeans* daba el siguiente resultado:

$$f(\lambda, T) = \{8 \pi kT / \lambda\} \quad (2.2a)$$

o en términos de frecuencias:

$$f(\nu, T) = \{8 \pi \nu^2 kT / c^3\} \quad (2.2b)$$

Las unidades de $f(\lambda, T)$ son de $J m^{-4}$; La fórmula daba buenos resultados comparados con los obtenidos experimentalmente en la región de longitudes de onda largas (frecuencias cortas) pero falla para longitudes cortas. En efecto, de la fórmula (2.2a) vemos que si λ tiende a cero, $f(\lambda, T)$ tiende a infinito, pero experimentalmente se sabe que debe tender a cero. Este resultado se conoció como *catástrofe del ultravioleta*.

Además de esta misma figura se ve que el área bajo la curva (energía total) debe ser finita, pero vemos que la expresión

$$u(T) = \int_0^{\infty} f(\nu, T) d\nu$$

es infinita si se usa la expresión (2.2b), lo que es físicamente absurdo. Como veremos en una unidad posterior, este problema no se resolvió satisfactoriamente hasta la formulación de la Teoría Cuántica.

Para terminar, mencionaremos solamente que en 1893, Wilhelm Wien encontró que la función $f(\lambda, T)$ tiene un valor máximo para una longitud de onda dada por:

$$\lambda_m = \{\beta / T\} \quad (2.3)$$

donde β es una constante determinada experimentalmente y que toma el valor $\beta = 2.90 \times 10^{-3} \text{ mK}$. A esta relación se le llama *ley de*

desplazamiento de Wien, esto debido a que el máximo se va desplazando a medida que cambia la temperatura.

2.2 Explicación de Planck.

En 1900 (octubre) Max Planck propuso inicialmente una fórmula empírica que se ajustaba a los datos experimentales y posteriormente (diciembre de 1900) formuló la teoría para poder justificar su fórmula. La expresión es:

$$f(\lambda, T) = \{8 \pi hc / \lambda^5\} \{1 / (\exp(hc / \lambda kT) - 1)\} \quad (2.4a)$$

ó

$$f(\nu, T) = \{8 \pi hc / c^3\} \{\nu / (\exp(h\nu / kT) - 1)\} \quad (2.4b)$$

donde c es la velocidad de la luz y h una constante a ajustar. Analicemos dos casos límites

i) longitudes de onda grandes. En este caso la exponencial es pequeña y se puede desarrollar en serie de potencias :

$$\exp\{hc / \lambda kT\} \approx 1 + \{hc / \lambda kT\}$$

y entonces

$$f(\lambda, T) \approx \{8 \pi kT / \lambda^4\} \quad (2.5)$$

que es justamente la fórmula de Rayleigh-Jeans y que reproduce bien los resultados experimentales en la región de ondas largas.

ii) longitudes de onda pequeñas. En ese caso la exponencial en la ecuación (1a) es grande y podemos aproximar :

$$f(\lambda, T) \approx \{8 \pi hc / \lambda^5\} \exp\{-hc / \lambda kT\} \quad (2.6)$$

que tiene la virtud de hacer cero cuando $\lambda \rightarrow 0$. El valor de h encontrado por el ajuste de los datos fué $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js.

La hipótesis de Planck para formular su teoría constituye el fundamento de la Teoría cuántica y es la siguiente:

- Planck supuso que los átomos de las paredes se comportaban como osciladores electromagnéticos. Cada oscilador solo puede poseer una energía dada por

$$E = nh\nu \quad (n = 0,1,2,\dots) \quad (2.7)$$

donde ν es la frecuencia de un oscilador.

- los osciladores no radian energía de manera continua, sino en forma de "paquetes" de energía o "cuantos". Estos "cuantos se emiten cuando un oscilador pasa de un estado con cierta energía a otro estado con energía diferente. Si un oscilador no cambia de estado (es decir se encuentra en un estado estacionario), no emite energía.

Bajos estas suposiciones Planck fue capaz de deducir su fórmula (2.7). Las hipótesis enunciadas anteriormente son revolucionarias en su concepto, pues rompía la idea de la continuidad de la radiación, o sea, se pensaba que un cuerpo emitía energía de manera continua y no en forma de "paquetes".

2.3 Efecto Fotoeléctrico.

El llamado *efecto fotoeléctrico* fue descubierto por Heinrich Hertz en 1887. Descubrió que una superficie metálica puede emitir corriente eléctrica cuando es iluminada por luz de cierta longitud de onda. Imaginemos por ejemplo que tenemos un tubo de rayos catódicos, entonces se registraría una corriente con solo iluminar, sin necesidad de aplicar un potencial positivo. Los resultados pueden resumirse en lo siguiente :

1. Solo se exhibe el efecto fotoeléctrico si la radiación incidente tiene una frecuencia mayor a una frecuencia límite llamada frecuencia umbral.

2. la corriente producida de esta manera es proporcional a la intensidad de la luz.
3. si se produce el efecto este es inmediato, es decir, no hay que esperar un tiempo iluminando antes de que se produzca la fotocorriente.
4. la energía cinética de los electrones se incrementa en proporción directa a la frecuencia de la luz incidente y es independiente de la intensidad de dicha luz incidente.

Einstein propuso en 1905 (en ese mismo año publicó sus artículos sobre movimiento browniano y relatividad especial) que la luz está *cuantizada*, es decir que la energía en un haz luminoso viaja en el espacio en "paquetes", llamados fotones, que tienen una energía igual a :

$$E = h\nu \quad (2.8)$$

Entonces el efecto fotoeléctrico se explicaría de la siguiente manera:

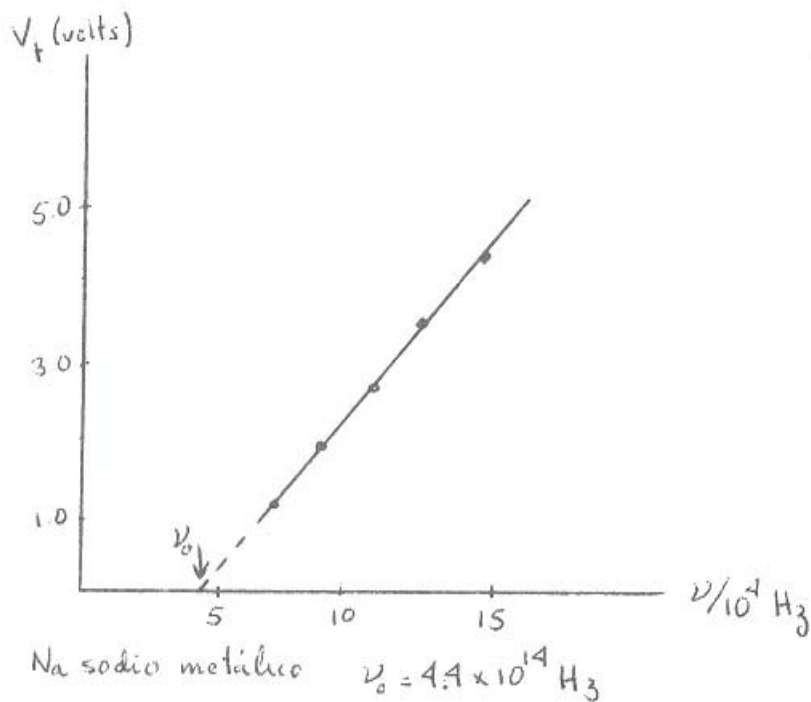
Parte de la energía de un fotón (W) se usa en llevar el electrón del metal a la superficie, y el resto está en forma de energía cinética. La fórmula para la máxima energía que se le puede comunicar a un electrón es:

$$E_{\{c.max\}} = h\nu - W = e V_{\text{frenado}} \quad (2.9)$$

W se llama la función trabajo y V_{frenado} se refiere al potencial (negativo) que hay que aplicar en contra para que no se genere corriente, es decir, para que no viajen electrones del cátodo al ánodo. De la fórmula anterior tenemos que:

$$V_{\text{frenado}} = \{h/e\}v - \{W/e\} \quad (2.10)$$

Al hacer una gráfica de V_{frenado} vs v , obtenemos una línea recta, que corta al origen en $\{-W/e\}$ y tiene de pendiente $\{h/e\}$, como se aprecia en la figura siguiente.



La frecuencia mínima para quitar un electrón es precisamente la frecuencia requerida para vencer la función trabajo del metal : $h\nu_0 = W$. Todo esto está de acuerdo con los experimentos y al obtener la pendiente se puede encontrar el valor de h , que está de acuerdo con el valor encontrado de la fórmula de radiación de Planck.

El trabajo de Einstein vino a reforzar las ideas sobre cuantización expresadas originalmente por Planck.

2.4 El modelo Atómico de Bohr.

Bohr asoció la frecuencia ν de una línea emitida del espectro del H con la frecuencia del electrón girando en una órbita circular a través de la idea de Planck de que la absorción y emisión de energía tienen lugar en forma cuantizada. Tomó pues por un lado el concepto clásico de

electrones girando alrededor de un núcleo en órbitas (modelo de Rutherford) y la idea de cuantización de la energía de Planck. De acuerdo con Bohr la radiación de energía solo ocurre cuando el átomo hace una transición de un estado con energía E_i a otro con energía E_f y la radiación debe ser tal que:

$$h\nu = E_i - E_f \quad (2.11)$$

Bohr propone además que el *momento angular* \mathbf{L} está cuantizado, lo que le permite llegar a las fórmulas siguientes para el radio de las órbitas permitidas y las energías asociadas o niveles de energía:

$$r_n = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 \kappa m e^2} \right) n^2 = a n^2 \quad (2.12a)$$

$$E_n = - \left(\frac{2\pi\kappa^2 m e^4}{h^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (2.12b)$$

- cuando el átomo no emite ni absorbe radiación, se encuentra en un estado estacionario.

Bohr pudo demostrar entonces que la fórmula de Rydberg-Ritz se podía deducir y todas las líneas en la serie de Balmer, por ejemplo, correspondían simplemente a transiciones de diferentes estados iniciales al mismo estado final (donde $n = 2$).

El radio de la primera órbita de Bohr es $a = 5.29 \times 10^{-11} \text{m}$ ó 53 nm, se llama *radio de Bohr* y se utiliza como unidad de medida de longitud en cantidades microscópicas.

2.5 Ondas Materiales.

Hemos visto anteriormente que Einstein propuso que la energía transportada por los fotones era $E = h\nu$. Si consideramos además su

expresión $E = mc^2$, que sale de la teoría de la relatividad especial, tendremos

$$h\nu = mc^2$$

y usando la relación para el momento lineal $p = mc$, tendremos

$$h\nu = pc,$$

y finalmente

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.13)$$

De Broglie propuso en 1924 que esta relación es válida para todas las partículas materiales. "Una partícula que viaja con momento lineal p tiene asociada una onda de longitud de onda $\lambda = \{h/p\}$."

La onda asociada se conoce como *función de onda* de la partícula.

Así, por ejemplo, la λ asociada al movimiento de un electrón que se mueva con una velocidad $v = 5.9 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ es de 1.2 \AA , que es del orden de las dimensiones de un átomo ($\sim 10 \text{ \AA}$). Por otro lado la λ asociada a una pelota de béisbol, con masa $m = 140 \text{ g}$ y velocidad $v = 200 \text{ km/h}$ es de $8.5 \times 10^{-35} \text{ m}$. De este ejemplo nos damos cuenta que el carácter ondulatorio de la materia solo es relevante para los objetos microscópicos.

De Broglie derivó además la condición de cuantización de Bohr para el momento angular,

$$L = \frac{nh}{2\pi}$$

aplicando condiciones de frontera apropiadas a las ondas materiales en el átomo. Si hacemos que la órbita de radio r contenga un número entero n de ondas materiales, tendremos:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{2\pi r}{h/p} = n \quad (2.14)$$

$$L = pr = \frac{n}{2\pi} \quad (2.15)$$

En conclusión, podemos decir que la idea del dualismo onda-partícula, postulada primero por Einstein para los fotones, fue extendida por Louis de Broglie a toda la materia.

2.6 Función de Onda y Ecuación de Schrödinger.

La *función de onda* de un sistema, $\Psi(x,y,z,t)$, es la función que contiene toda la información acerca de sus propiedades dinámicas. Erwin Schrödinger descubrió la ecuación diferencial cuyas soluciones son precisamente las ondas de de Broglie. La llamada ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (en una dimensión) es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x,t)}{dx^2} + V(x)\psi(x,t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} \quad (2.16)$$

donde $V(x)$ es el potencial (que no depende de t) al que se encuentra sometida la partícula (por ejemplo un potencial eléctrico). Hay una clase especial de soluciones de la ecuación de Schrödinger que se llaman *estados estacionarios*. Estas son soluciones que se pueden expresar en forma de un producto, uno de cuyos factores solo depende de las coordenadas espaciales (x,y,z) , y el otro factor solo depende de la coordenada tiempo t . De manera general, podemos escribir esta propiedad en tres dimensiones como:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.17)$$

donde $\hbar = \{h/2\pi\}$. Consideremos el caso simple de una dimensión. Sustituyendo la ecuación (2.17) en la (2.16) obtenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.18)$$

que es la llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula. Así, dada una partícula que se mueve en un potencial $V(x)$ que solo dependa de la posición y no dependa del tiempo (por ejemplo un potencial eléctrico o de cualquier tipo), su movimiento estará dado por la solución de la ecuación (2.18).

Una manera abreviada de escribir la ecuación (2.18) es por medio de un *operador*, que es una operación ó conjunto de operaciones matemáticas que deben realizarse sobre una función determinada. Así, por ejemplo, hablamos del operador derivada, d/dx . Si se define al operador hamiltoniano como

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2.19)$$

entonces la ecuación (2.18) queda :

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.20)$$

Esta expresión condensada para la ecuación de Schrödinger, también es generalizada para el caso de tres dimensiones, pero en este caso el operador hamiltoniano involucra a las tres derivadas espaciales y el potencial también depende de las tres coordenadas espaciales.

2.7 Interpretación de $\psi(x,y,z)$.

Born sugirió que ψ en un punto está relacionada con la probabilidad de que la partícula esté en ese punto. O sea, dado que ψ es una función imaginaria, interpretó el producto de la función de onda y su conjugado, multiplicado por el elemento diferencial de volumen,

$$\psi^*(r)\psi(r)dV = |\psi(r)|^2dV \quad (2.21)$$

como la probabilidad que una partícula, como un electrón, se encuentre en un estado particular, descrito por la función de onda, en el lugar r y en el volumen de espacio dV .

De acuerdo con Born, el cuadrado $|\psi(r)|^2$ es una *densidad de probabilidad* (probabilidad por unidad de volumen) de que se pueda encontrar una partícula de materia en un estado particular de movimiento en una medición realizada en un experimento. Además, esta densidad de probabilidad debe de estar normalizada:

$$\int \psi(x)\psi^*(x)dx = 1 \quad (2.22)$$

De acuerdo con la interpretación de Born, las variables fundamentales de los elementos de la materia son estas funciones de probabilidad, que reemplazan a las variables de posición y velocidad de la mecánica clásica Newtoniana.

Resumamos todo lo anterior :

1. A un electrón libre se le asocia una onda plana, cuya frecuencia ω y número de onda k están determinados por la energía E y el momento lineal p , por las relaciones:

$$E = \frac{h\omega}{2\pi} = h\nu, \quad p = \frac{hk}{2\pi} \quad (2.23)$$

2. Si un electrón está sujeto a una energía potencial $V(x,t)$, el electrón estará descrito por la función $\Psi(x,t)$, que es solución de la ecuación:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x,t)}{dx^2} + V(x)\psi(x,t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}$$

3. Si la energía potencial no depende del tiempo, $V = V(x)$, el electrón se puede encontrar en un estado estacionario. La función que describe este estado estacionario es (en 3 dimensiones):

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}$$

y la energía queda determinada, junto con $\psi(x)$, por la ecuación estacionaria:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

escrita de manera condensada la ecuación es:

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

4. La densidad de probabilidad, o sea la probabilidad de encontrar al electrón en la unidad de volumen alrededor del punto x , en el instante t es:

$$\rho(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$$

y está normalizada :

$$\int \psi(x,t)\psi^*(x,t)dx = 1$$

2.8 Partícula en una Caja de Potencial.

En este caso el potencial está definido por:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } 0 < x < L \\ \infty, & \text{si } x < 0 \text{ o } x > L \end{cases} \quad (2.24)$$

donde L es el ancho del potencial.

La ecuación de Schrödinger que hay que resolver es:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

La solución es:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{8\pi^2mE}{\hbar^2}}x\right) \quad (2.25)$$

por la condición de frontera $\psi(x=L) = 0$, tenemos que se debe cumplir:

$$\operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{8\pi^2mE}{\hbar^2}}x\right) = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

lo que nos lleva a la condición de cuantización de la energía dentro de la caja:

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2}, \quad (2.26)$$

La energía del nivel más bajo o estado base corresponde a $n = 1$:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2},$$

Finalmente, la constante A se determina de la condición de normalización de la densidad de probabilidad. La integral de la ecuación (2.22) se extiende a todo el espacio donde se mueva la partícula, en este

caso va de $x = 0$ a $x = L$. Substituyendo este resultado y la ecuación (2.26) en la ecuación (2.25) tenemos finalmente:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (2.27)$$

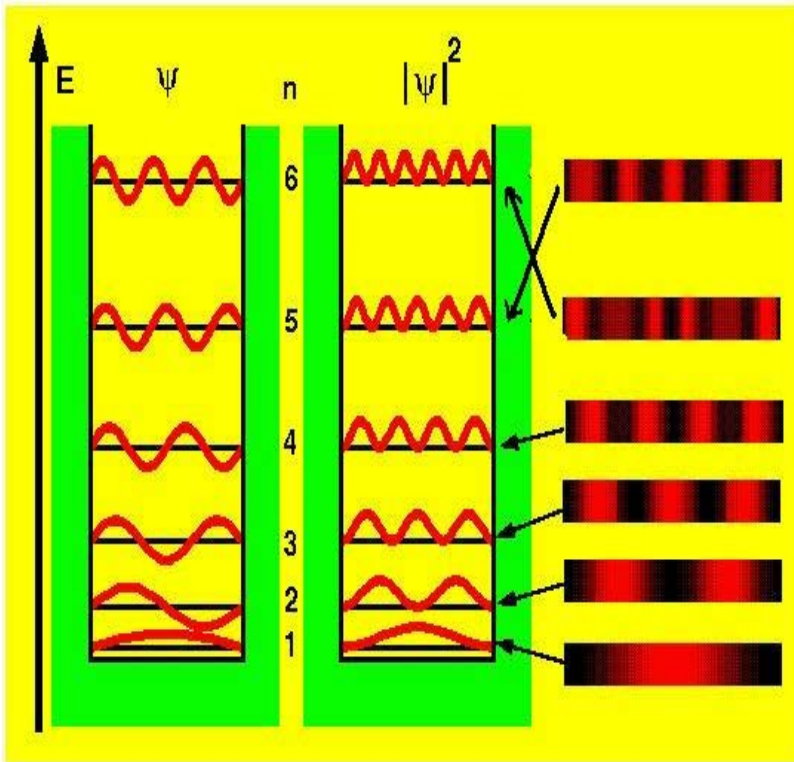


Figura. Representación de la función de onda y la densidad de probabilidad de una partícula en una caja de potencial unidimensional.

2.9 Principio de Incertidumbre.

Heisenberg mostró que no es posible medir simultáneamente la posición y velocidad de un electrón con una precisión ilimitada. Este llamado *Principio de Incertidumbre*, se expresa cuantitativamente por la fórmula

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}, \quad (2.28)$$

donde Δx es la incertidumbre en la medición de la posición y Δp en la medición del momento lineal.

Existe una relación análoga entre el tiempo y la energía

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.29)$$

Como ejemplo demos que la incertidumbre en la energía de una partícula confinada en una caja de potencial unidimensional es comparable con la energía mínima permitida.

En efecto si $\Delta x \Delta p \sim h/2\pi$ y dado que $E = p^2/2m$ ó $\Delta p^2 = 2m \Delta E$, tendremos

$$\Delta E \approx \frac{h^2}{8m\pi L^2}$$

2.10 Caja de potencial cúbica.

Para considerar un problema más real, por ejemplo moléculas gaseosas confinadas en una región del espacio, tenemos que considerar las tres dimensiones espaciales. Los valores de la energía permitidas para una partícula en una caja cúbica de potencial son:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.30)$$

El nivel de más baja energía está dado por los números cuánticos (1,1,1). El siguiente nivel corresponde a los estados (1,1,2), (1,2,1), (2,1,1). Debido a que son tres estados diferentes con la misma energía, se dicen que están *degenerados*.

2.11 Oscilador armónico.

El modelo de oscilador armónico es muy útil en química en conexión con la vibración de las moléculas. Para encontrar los niveles permitidos de energía en este caso, hay que resolver la ecuación de Schrödinger con el llamado potencial armónico, $V = -kx^2/2$, donde k es la constante asociada con la molécula, que en el caso clásico (por ejemplo dos partículas unidas por un resorte) corresponde a la constante del resorte. En este caso la frecuencia de oscilación está dada por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$$

El conjunto de energías permitidas para el oscilador armónico cuántico es:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

Esta fórmula muestra que la diferencia entre niveles sucesivos de energía es $\Delta E = h\nu$, que es la fórmula de Einstein de la energía de un fotón.

Ejercicios

1. ¿ porqué el efecto fotoeléctrico no podía ser explicado por la teoría clásica del electromagnetismo?

2. ¿Cómo explica el modelo de Bohr las líneas de absorción del espectro del H?
3. Encontrar el valor de λ para el cual se tiene el máximo de la distribución de Planck. Comparar con el resultado de la Ley de desplazamiento de Wien.
4. Se define al potencial de ionización como la energía mínima requerida para arrancar un electrón. Los valores de la energía para un átomo hidrogenoide son $E_n = R_y Z^2/n^2$, donde $R_y = -13.6\text{eV}$. Calcular (en eV) los potenciales de ionización de los iones He^+ y C^{5+} en su estado fundamental. (esto es, la energía entre el nivel 1 y un nivel a distancia infinita).
5. Calcular la energía de los tres primeros niveles de un electrón confinado en una caja de potencial 1D (unidimensional) de 10 \AA de longitud.
6. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los dos primeros niveles energéticos de un electrón confinado en una caja de potencial cúbica de 1 radio de Bohr de arista? ¿cuál es la frecuencia de la radiación capaz de excitar a este electrón desde el primer nivel al segundo?
7. Si un electrón, que se mueve en una dimensión, está sujeto a una energía potencial $V(x,t)$, el electrón estará descrito por la función $\Psi(x,t)$, que es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} + V(x)\psi(x,t) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

Si la energía potencial no depende del tiempo, $V = V(x)$, el electrón se puede encontrar en un estado estacionario. La función que describe este estado estacionario es:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

Substituya ésta ecuación en (1) y encuentre la ecuación estacionaria, o ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

8. La probabilidad de encontrar al electrón en el intervalo dx alrededor del punto x , en el estado estacionario $\psi_n(x)$ es:

$$\Psi_n^*(x,t)\Psi_n(x,t)dx$$

y está normalizada :

$$\int \psi(x,t)\psi^*(x,t)dx = 1$$

Si tenemos a un electrón en una caja de potencial unidimensional, las funciones de onda correspondientes son:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Encontrar la probabilidad de que el electrón se encuentre en un intervalo $\pm 0.002L$ centrado en $x = L/2$ si su estado es el correspondiente a $n = 2$.

9. Los valores de la energía permitidas para una partícula en una caja cúbica de potencial son

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Calcular la diferencia de energías entre los dos primeros niveles energéticos de un electrón encerrado en una caja cúbica de 1 \AA de arista.

UNIDAD III

ATOMO DE HIDROGENO

3.1 Función de onda y números cuánticos.

Vimos en la Unidad II que si la energía potencial no depende del tiempo, $V = V(x)$, el electrón se puede encontrar en un estado estacionario. La función que describe este estado estacionario es, en una dimensión, $\psi(x)$ y la energía queda determinada, junto con $\psi(x)$, por la ecuación estacionaria

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.1)$$

En el caso particular de un átomo con un solo electrón, el átomo de H, el potencial V será el llamado Potencial Coulombiano, dado por:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\kappa \frac{e^2}{r} \quad (3.2)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición del electrón, es decir es el punto con coordenadas (x, y, z) y de magnitud

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (3.3)$$

Hay que considerar por lo tanto la ecuación de Schrödinger estacionaria para el electrón en tres dimensiones

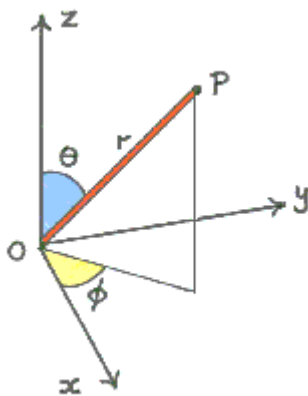
$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.4)$$

donde ahora

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] + V(x) \quad (3.5)$$

En realidad un átomo de hidrógeno está constituido de un núcleo (el protón) de masa m_p y el electrón. El resultado es que hay que reemplazar m por la llamada masa reducida μ y las coordenadas (x,y,z) son las coordenadas relativas de las dos partículas.

Para resolver la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones es necesario usar coordenadas esféricas polares, en vez de las coordenadas cartesianas. Estas coordenadas están definidas a través del siguiente dibujo:



relación entre coordenadas cartesianas y esféricas:

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (3.6)$$

el elemento de volumen en cartesianas es $dV = dx \, dy \, dz$, y en coordenadas esféricas:

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \quad (3.7)$$

En esas coordenadas la función de onda se expresa pues en términos de las variables (r, θ, ϕ) . El resultado importante, es que la solución se puede separar, es decir, escribir como el producto de tres funciones:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.8)$$

la función $R(r)$, se le llama la Parte radial de la función de onda, ya que solo depende de r . La forma explícita de esta función está dada por las llamadas funciones asociadas de Laguerre (R_{nl}) y solo puede resolverse la ecuación asociada cuando

$$E_n = -\left(\frac{2\pi\kappa^2 m e^4}{h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.9)$$

que es justamente la misma fórmula de Bohr. A n se le llama el *número cuántico principal*. y sus valores pueden ser los siguientes :

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

El otro factor de la ecuación (3.8) expresa la parte angular :

$$\Theta(\theta)\Phi(\phi) = Y(\theta, \phi) \quad (3.10)$$

y se llaman armónicos esféricos y quedan determinados por los números cuánticos l y m . Las funciones $\Theta_{l,m}$, son las llamadas funciones asociadas de Legendre y las funciones $\Phi_{lm} = A e^{im\phi}$.

l es el *número cuántico de momento angular*; m es el *número cuántico magnético*, y sus valores pueden ser los siguientes :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

también se expresa la variación de m en la forma:

$$m = 0, \pm 1, \pm 1, \dots, \pm l$$

Resumiendo, las funciones propias del átomo de hidrógeno correspondientes a una energía dada E_n están dadas por:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.11)$$

Las funciones de onda del hidrógeno reciben también el nombre de **orbitales atómicos**. La notación que se usa para designar el momento angular es:

si $l = 0$ se le denota un estado s.

si $l = 1$ se le denota un estado p.

si $l = 2$ se le denota un estado d.

si $l = 3$ se le denota un estado f.

Así, un orbital 1s, es una función de onda con $n = 1, l = 0$.

Ejemplo. Las funciones de onda que pueden construirse si $n = 2$, son:

$$\Psi_{\{2,0,0\}}, \Psi_{\{2,1,-1\}}, \Psi_{\{2,1,0\}}, \Psi_{\{2,1,1\}}$$

Nota. En mecánica clásica el momento angular se expresa como

$$L = mvr$$

y en el caso cuántico como :

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

3.2 Tamaño y Forma de los Orbitales.

Las formas y tamaños de los orbitales atómicos son importantes en la química. Se enlistan a continuación las funciones de onda de átomos hidrogenoides (Z es el número atómico) para los primeros números cuánticos. Como se puede ver, las funciones con $m = 1, -1$, son imaginarias. Por ello se construye la función de onda χ , que es una función real, combinación lineal real, de los armónicos esféricos Y_{lm} y que también es solución de la ecuación de Schrödinger. El parámetro a es el llamado radio de Bohr, $a = 5.3 \times 10^{-11}$ m.

FUNCIONES DE ONDA HIDROGENOIDES.

n	l	m	R(r)	Y(θ,φ)	ψ
1	0	0	$2(Z/a)^{3/2} e^{-Zr/a}$	$(1/4\pi)^{1/2}$	1s
2	0	0	$(Z/2a)^{3/2} (2 - Zr/a) e^{-Zr/2a}$	$(1/4\pi)^{1/2}$	2s
2	1	0	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2} (Zr/a) e^{-Zr/2a}$	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	2p ₀
2	1	1	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2} (Zr/a) e^{-Zr/2a}$	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$	2p ₁
2	1	-1	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2} (Zr/a) e^{-Zr/2a}$	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$	2p ₋₁

FUNCIONES P REALES

n	l	m	R(r)	$\chi(\theta, \varphi)$	ψ
2	1	0	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2}(Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	$2p_z$
2	1	1	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2}(Zr/a) e^{-Zr/2a}$	$(3/8\pi)^{1/2} \text{sen } \theta \cos \varphi$	$2p_x$
2	1	-1	$(1/\sqrt{3})(Z/2a)^{3/2} (Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(3/8\pi)^{1/2} \text{sen } \theta \text{sen } \varphi$	$2p_y$

Función 1s.

1. No depende de los ángulos θ y φ sino solo de r: simetría esférica.
2. La función se representa por una esfera.

Función 2s.

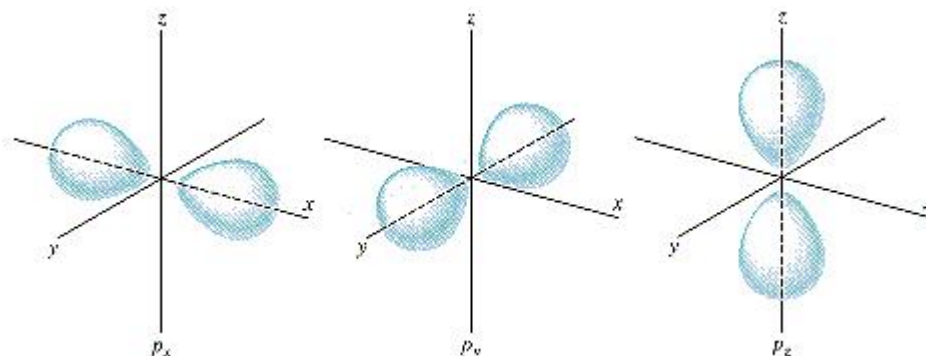
También tiene simetría esférica pero se anula en $r = 2a$

1. La probabilidad de encontrar al electrón a esa distancia del núcleo es cero (esfera nodal). La función cambia de signo al atravesar la esfera nodal.

Funciones 2p.

1. Todas tienen la misma parte radial pero diferentes partes angulares.
2. La función $2p_z$ tiene simetría cilíndrica alrededor del eje z. La función es nula en el plano xy (plano nodal).
3. La función $2p_x$ tiene simetría cilíndrica alrededor del eje x. La función es nula en el plano yz (plano nodal).

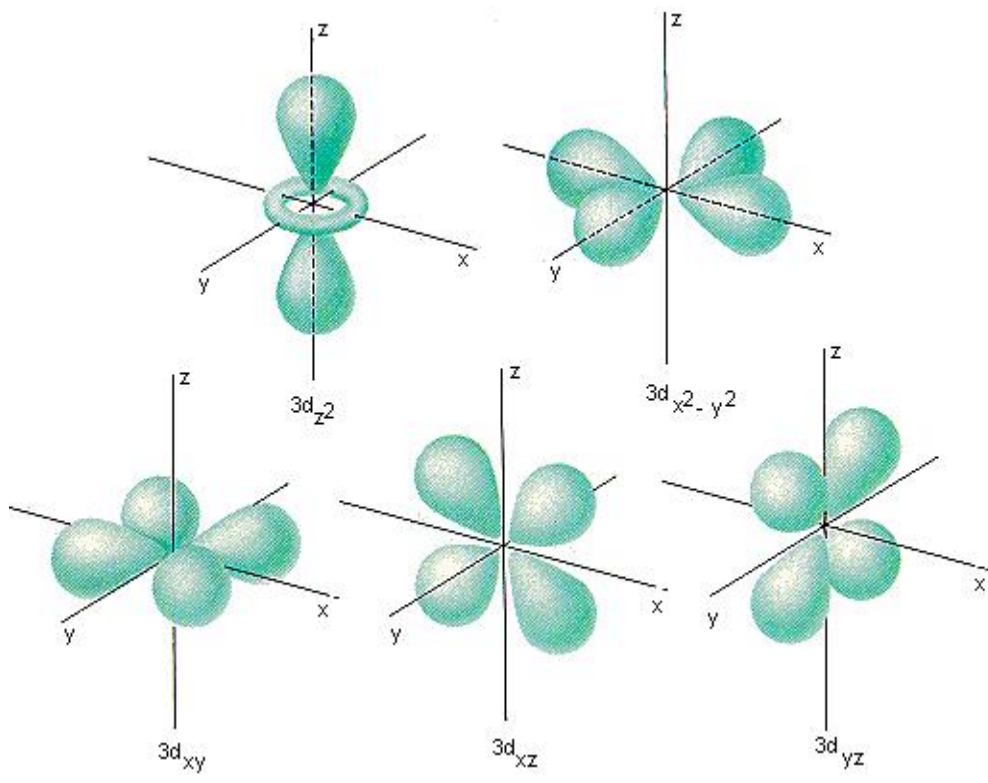
4. La función $2p_y$ tiene simetría cilíndrica alrededor del eje y . La función es nula en el plano xz (plano nodal).



Orbitales d.

Hay cinco orbitales d , que siguen una notación que usa la relación entre coordenadas esféricas y cartesianas. Por ejemplo en d_{z^2} , d_{xz} , al sustituir x , z por su expresión en coordenadas esféricas, recuperamos las expresiones de la tabla anterior. Los orbitales d son:

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$



3.3 Densidad de probabilidad radial.

La probabilidad de encontrar al electrón a una distancia del núcleo comprendida entre r y $r+dr$, cualesquiera que sean los valores de los ángulos (θ , φ) está dada por:

$$dS = R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (3.12)$$

Se define entonces la densidad de probabilidad radial por la expresión:

$$\frac{dS}{dr} = R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (3.13)$$

Ejemplo.

Consideremos un orbital 1s. De la Tabla anterior tenemos que

$$\psi = Ce^{-r/a}$$

La probabilidad de encontrar al electrón en un volumen dV es:

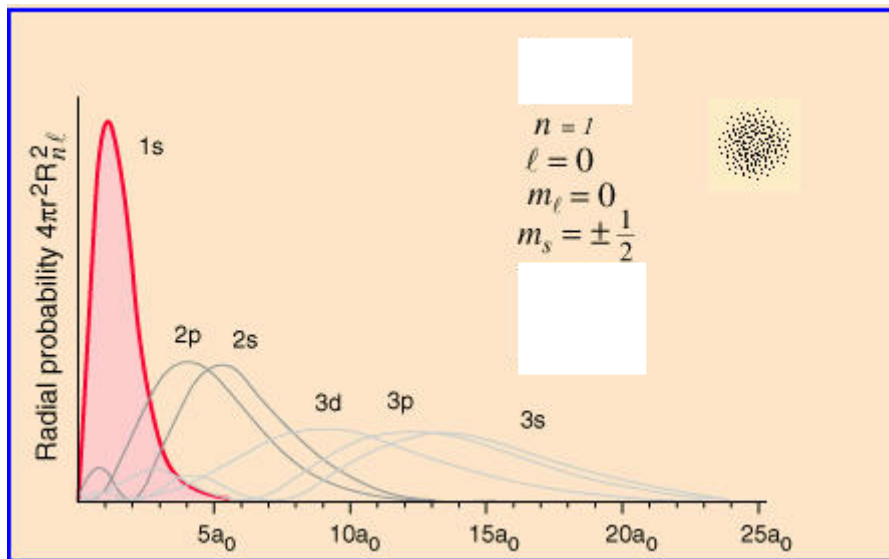
$$dP = \psi^2 dV$$

Si consideramos una esfera de radio r y dado que $V = \{4 \pi r^3 / 3\}$, tendremos

$$dV = 4\pi r^2 dr, \text{ por lo que la densidad de probabilidad es:}$$

$$\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \psi^2 = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}$$

Si se grafica esta función, se observa que tiene un máximo en $r = a$, que corresponde justamente al radio de Bohr (es la distancia de la primera órbita en el modelo de Bohr). Al graficar $R^2 r^2$ vs r se observa que un orbital 2s presenta dos máximos, un orbital 3s, tres máximos, etc. Se concluye que un orbital ns tiene n-1 *nodos radiales*, o puntos donde esa función se hace cero.



Al analizar gráficamente a los orbitales p_x , p_y , p_z nos damos cuenta que presentan *planos nodales* o planos donde la función respectiva es nula. Las funciones d tienen dos planos nodales.

Resumiendo : un orbital con (n,l) dados tiene l nodos angulares (planos nodales) y $(n-l -1)$ nodos radiales y en total son $(n-1)$ nodos.

3.4 Espín del electrón.

Los tres números cuánticos vistos hasta el momento, (n,l,m) , no son suficientes para dar una descripción completa del electrón. El electrón posee un momento magnético permanente μ que es de naturaleza cuántica, está cuantizado y solo puede tomar los valores siguientes

$$\mu = - 2m_s \mu_B$$

donde μ_B es la unidad de medida del momento magnético (magnetón de Bohr) y

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

es el llamado número cuántico de espín.

Hacen falta pues cuatro números cuánticos (n, l, m, m_s) para caracterizar completamente el estado de un electrón.

Ejercicios.

1. Nombre el número de funciones propias asociadas a la energía $E_1/16$ en el átomo de hidrógeno y en el caso del catión He^+ .
2. La función de distribución radial se define por

$$f_{n,l} = R_{n,l}^2(r)r^2dr$$

(f nos da la probabilidad de encontrar al electrón a la distancia comprendida entre r y $r + dr$ del núcleo, sin importar las variables

angulares. Calcule los valores de r para los cuales esta función es máxima en el caso de las funciones $2s, 2p$ del átomo de hidrógeno.

3. Compare los orbitales $3p$ y $4d$ de un átomo de hidrógeno con respecto a: a) el número de nodos radiales y angulares, b) la energía del átomo correspondiente.

4. ¿Cuál es la energía de ionización del átomo de hidrógeno?

Preguntas.

1. ¿Cuál es la combinación de números cuánticos de un electrón $5p$? y de un electrón $3d$?

2. ¿Cuál es el número de orbitales o funciones de onda diferentes en cada uno?

3. ¿Cuál es la relación entre las energías del estado fundamental de los iones He^+ y Be^+ ?

4. ¿Cuál es la probabilidad de encontrar un electrón $2p_x$ en los puntos del plano yz ?

Ponga Verdadero o Falso:

1. La función Ψ representa la densidad de probabilidad asociada al electrón.

2. El número cuántico l varía de $-n$ a n .

3. La energía del electrón en el átomo de hidrógeno no depende más que del número cuántico principal n .

4. Para un electrón, el número cuántico m_s solo puede tomar los valores $+1/2$ ó $-1/2$.

UNIDAD IV

ATOMOS POLIELECTRONICOS Y PROPIEDADES PERIODICAS

4.1 Introducción.

La existencia de la interacción coulombiana entre los electrones hace más difícil la solución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas que contienen varios electrones. La llamada aproximación orbital consiste en describir la función de onda como un producto de funciones dependientes cada una de las coordenadas de un solo electrón:

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \chi_1(e_1)\chi_2(e_2)\dots\chi_N(e_N) \quad (4.1)$$

donde χ_i denota un orbital atómico (OA) hidrogenoide que satisface la ecuación:

$$H\psi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (4.2)$$

Es posible entonces describir cada electrón por medio de una función de onda hidrogenoide que está caracterizada por los tres números cuánticos $\{n, l, m\}$, y la carga real Z del núcleo se reemplaza por un parámetro Z^* , ($Z^* < Z$) que juega el papel de carga nuclear efectiva:

$$Z^* = Z - \sigma$$

donde σ es la llamada constante de apantallamiento. El espín electrónico se puede tomar en cuenta introduciendo una función de espín que se puede desarrollar sobre la base de dos funciones, α y β , caracterizadas por un número cuántico de espín m , que vale $\pm 1/2$. El producto de un orbital y de una función de espín constituye un espín-orbital.

En los átomos polielectrónicos la energía de los OA depende de dos números cuánticos n y l . Una capa agrupa los OA con el mismo número

n. Un grupo de orbitales degenerados (mismos valores de n , l) constituye una subcapa.

Establecer la *configuración electrónica* de un átomo consiste en dar la repartición de los electrones en las diferentes subcapas. Para ello se debe aplicar el **Principio de Pauli** y la **regla de construcción progresiva** o regla de Klechkowsky.

4.2. Principio de Pauli y Regla de construcción progresiva.

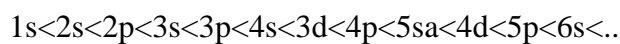
El Principio de Pauli estipula que dos electrones no pueden ser descritos por un mismo espín-orbital. O dicho de otra manera:

Dos electrones en un átomo difieren en al menos un número cuántico

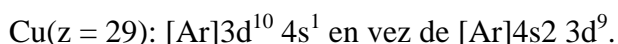
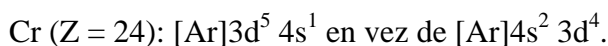
Regla de Construcción Progresiva (Klechkowsky) para la configuración electrónica fundamental:

"Las subcapas se llenan por valores crecientes de $n+l$. Para dos valores iguales $n+l$, se llena primero la subcapa con el menor valor de n ".

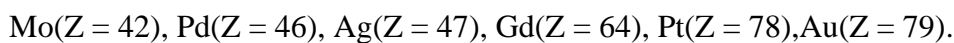
De esta manera la ordenación de los niveles de energía queda:



La configuración electrónica de la mayoría de los elementos en el estado fundamental se puede obtener utilizando el Principio de Pauli y la regla de construcción progresiva, sin embargo a medida que Z crece hay excepciones a la regla. Ejemplos:



Las siguientes excepciones ocurren para:



El modelo de los OA permite racionalizar la clasificación periódica de los elementos.

Los electrones más externos de un átomo se denominan *electrones de valencia*. Ellos condicionan su valencia química. Por ejemplo, los elementos alcalinos son monovalentes, los alcalino térreos son básicamente divalentes.

Principales características electrónicas

El primer período solo contiene a los elementos H, He (configuración $1s$, $1s^2$).

En el segundo período tiene ocho elementos, del Li(valencia: $2s^1$) al Ne (valencia: $2s^2 2p^6$).

En el tercer período se llenan sucesivamente los orbitales $3s, 3p$, del Na al Ar.

El cuarto período comienza con el llenado de la subcapa $4s$ (K y Ca) y se termina con el llenado de la subcapa $4p$ (Ga a Kr). Entre estos dos grupos se sitúa una serie de transición donde se llenan progresivamente los orbitales $3d$. Esta primera serie de transición comprende diez elementos.

La estructura del quinto período es análoga a la de la cuarta. Se llenan las subcapas $5s, 5p$ y en medio hay otra serie de transición, que corresponden al llenado progresivo de la subcapa $4d$.

El sexto período contiene dos series de transición. Las subcapas $4f$ corresponden a los lantánidos.

Familias:

Columna 18: Tienen configuración $ns^2 np^6$ (gases raros). Tienen capas llenas, son químicamente inertes.

Columna 17: Halógenos (F, Cl, Br, I). Tienen configuración $ns^2 np^5$. Todos los dímeros (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) son moléculas estables. Se asocian

con H para formar los halogenuros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, HI). Captan fácilmente un electrón para formar un anión (F⁻, Cl⁻, ...).

columna 1: metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs). Tienen configuración ns¹, forman con los halógenos sales solubles en agua. Se desprende fácilmente su electrón externo.

Regla de Hund.

Por ejemplo en el C (1s²2s²2p²) los dos electrones de la subcapa 2p pueden ocupar el mismo OA o repartirse en dos OA diferentes. La regla de Hund permite determinar la situación más estable.

"Cuando varios electrones ocupan OA degenerados, la configuración más estable se obtiene cuando es máximo el número de electrones con espines idénticos".

4.3 Reglas de Slater.

La carga nuclear efectiva se puede calcular restándole a la carga real Z una carga ficticia σ llamada *constante de apantallamiento*, de tal forma que:

$$Z^* = Z - \sigma \quad (4.3)$$

Esta constante debe depender del orbital ocupado por el electrón considerado. Slater propuso un método para calcular estas constantes. En primer lugar se separan los orbitales atómicos (OA) en diferentes grupos:

(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p), etc.

La constante σ se calcula sumando las diferentes contribuciones σ de cada electrón, según las siguientes reglas:

- para un electrón que ocupe un OA 1s, el apantallamiento del otro electrón 1s es igual a 0.30

- para un electrón que ocupe un OA ns o np, el apantallamiento debido a otro electrón situado en un OA cuyo número cuántico principal es n' es:

$$\sigma_i = 1 \text{ si } n' < n - 1 \text{ (apantallamiento total)}$$

$$\sigma_i = 0.85 \text{ si } n' = n - 1 \text{ (apantallamiento grande)}$$

$$\sigma_i = 0.35 \text{ si } n' = n \text{ (apantallamiento débil)}$$

$$\sigma_i = 0 \text{ si } n' > n \text{ (apantallamiento nulo)}$$

- para un electrón que ocupe un OA nd o nf, el apantallamiento vale 0.35 para un electrón del mismo grupo y 1 para los electrones internos.

Estas reglas se resumen en la tabla siguiente:

	n' < n-1	n' = n-1	n' = n	n' > n
1s	-	-	0.30	0
ns, np	1	0.85	0.35	0
nd, nf	1	1	0.35	0

TABLA I. Reglas de Slater para el cálculo de σ .

Ejemplo : átomo de fósforo ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$).

- un electrón 1s solo está apantallado por el otro electrón 1s:

$$\sigma_{1s} = 1 \times 0.30 = 0.30$$

- un electrón 2s o 2p está apantallado por los dos electrones 1s y por los otros siete electrones 2s ó 2p:

$$\sigma_{2s,2p} = 2 \times 0.85 + 7 \times 0.35 = 4.15$$

- los electrones 3s o 3p están apantallados por los dos electrones 1s, los ocho 2s o 2p y los cuatro 3s ó 3p:

$$\sigma_{3s,3p} = 2 \times 1 + 8 \times 0.85 + 4 \times 0.35 = 10.2$$

Las cargas efectivas resentidas por los diferentes electrones son pues:

$$Z_{\{1s\}}^* = 15 - 0.3 = 14.7$$

$$Z_{\{2s,2p\}}^* = 15 - 4.15 = 10.85$$

$$Z_{\{3s,3p\}}^* = 15 - 10.2 = 4.8$$

de donde se aprecia que la carga efectiva resentida por los electrones de valencia es mucho menor que la resentida por los electrones del core ó núcleo electrónico.

4.4 Radio de Orbitales y Energía del átomo.

Un valor aproximado del radio de un orbital está dado por la fórmula:

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0 \quad (4.4)$$

este radio depende al mismo tiempo de la carga efectiva y del número cuántico principal n asociado al orbital. Se tiene una estimación del radio atómico tomando el radio de los orbitales de valencia.

Ejemplo. Calcular el radio atómico del átomo de P.

Sol. De los datos anteriores y con $n=3$, obtenemos $\rho_{3s}=\rho_{3p}=99.5$ pm.

En el átomo polielectrónico la contribución de un electrón i , con número cuántico principal n_i a la energía total del átomo es:

$$E_i = R_y \frac{(Z_i^*)^2}{n_i^2} \quad (4.5)$$

donde $R_y = -13.6$ eV y Z_i^* se refiere a la carga nuclear efectiva resentida por el electrón i .

La energía total es por tanto:

$$E = \sum E_i = R_y \sum \frac{(Z_i^*)^2}{n_i^2} \quad (4.6)$$

4.5 Evolución de las propiedades atómicas.

En lo que sigue nos referiremos a la evolución de algunas propiedades atómicas de los elementos de los primeros cinco períodos de la tabla periódica (exceptuando por el momento a los elementos de transición).

4.5.1 Cargas Efectivas.

La aplicación de las reglas de Slater permite el cálculo de la carga efectiva resentida por los electrones de valencia. El resultado se muestra en la Tabla 2. Cuando nos desplazamos en un mismo período lo que se hace es ir llenando progresivamente un grupo de orbitales (ns,np) y hay un aumento en la carga nuclear Z que solo se compensa parcialmente por un aumento en la constante de apantallamiento σ .

"En un mismo período, la carga efectiva Z^* resentida por un electrón de valencia crece con Z".

Hay además un cambio brusco cuando se cambia de grupo, p. Ej. en el Ne (5.85) al Na(2.20). Esto se debe al cambio del número cuántico principal del electrón de valencia.

"La carga efectiva resentida por los electrones de valencia disminuye bruscamente cuando se pasa del final de un período al inicio del siguiente".

TABLA II. Cargas efectivas de los electrones de valencia, de los cinco primeros periodos, según Slater.

H(1.0)								He(1.70)
Li(1.30)	Be(1.95)	B(2.60)	C(3.25)	N(3.90)	O(4.55)	F(5.20)	Ne(5.85)	
Na(2.20)	Mg(2.85)	Al(3.50)	Si(4.15)	P(4.80)	S(5.45)	Cl(6.10)	Ar(6.75)	
K(2.20)	Ca(2.85)	Ga(5.00)	Ge(5.65)	As(6.30)	Se(6.95)	Br(7.60)	Kr(8.25)	
Rb(2.20)	Sr(2.85)	In(5.00)	Sn(5.65)	Sb(6.30)	Te(6.95)	I(7.60)	Xe(8.25)	

4.5.2 Radio atómico.

El radio atómico es la distancia ρ para la cual la densidad de probabilidad radial asociada a los electrones externos es máxima y está dado por la fórmula de Slater. El comportamiento se muestra en la tabla 3. Cuando nos desplazamos de izquierda a derecha sobre un mismo período, n es constante pero Z^* aumenta.

"El radio atómico disminuye cuando nos desplazamos de izquierda a derecha sobre un mismo período (p. Ej. de Li a Ne)".

"El radio atómico aumenta bruscamente cuando se pasa del final de un período al inicio del siguiente (p. Ej. de Ne a Na)"

Esto se debe principalmente al aumento del número cuántico principal y la disminución de Z^* .

TABLA III. Radios atómicos (en pm) de los cinco primeros periodos, según Slater.

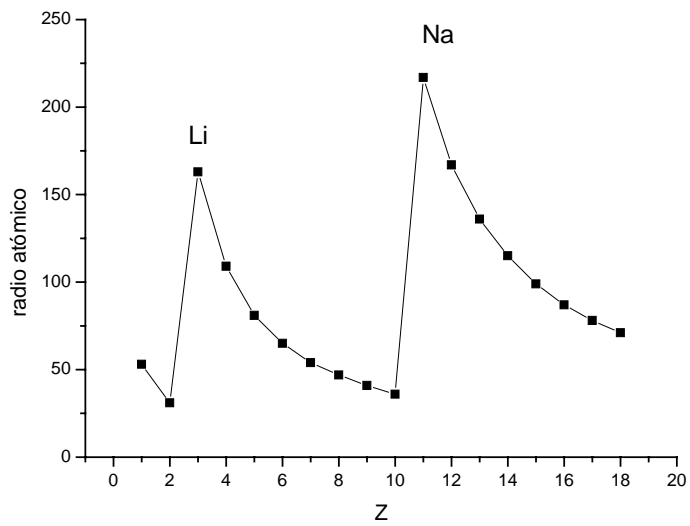
H(53)								He(31)
Li(163)	Be(109)	B(82)	C(65)	N(55)	O(47)	F(41)	Ne(36)	
Na(217)	Mg(168)	Al(137)	Si(115)	P(100)	S(88)	Cl(78)	Ar(71)	
K(332)	Ca(256)	Ga(146)	Ge(129)	As(116)	Se(105)	Br(96)	Kr(88)	
Rb(386)	Sr(300)	In(171)	Sn(151)	Sb(135)	Te(122)	I(112)	Xe(103)	

Problema. Calcular el radio atómico para los electrones de valencia de los elementos de los primeros tres períodos de la tabla periódica y sacar una conclusión.

Resp. Se utiliza la fórmula de Slater $\rho = an^2/Z^*$

B	Z^*	ρ (pm)
H	1.00	53
He	1.70	31
Li	1.30	163
Be	1.95	109

B	2.60	81
C	3.25	65
N	3.90	54
O	4.55	47
F	5.20	41
Ne	5.85	36
Na	2.20	217
Mg	2.85	167
Al	3.50	136
Si	4.15	115
P	4.80	99
S	5.45	87
Cl	6.10	78
Ar	6.75	71



4.5.3 Energía de los orbitales.

La energía depende básicamente del radio del orbital y de la carga efectiva resentida por el electrón que lo ocupa. La energía del orbital es más baja a medida que la interacción entre núcleo y electrón es fuerte. En la Tabla IV se muestran las energías de los orbitales de valencia ocupados por elementos de los cuatro primeros períodos.

"La energía de los orbitales de valencia s y p bajan cuando se desplaza uno de izquierda a derecha sobre un mismo período ó de abajo hacia arriba en un mismo grupo".

Por ejemplo el nivel 2s pasa de -5.4 eV en el Li a -19.4 eV en el C, esto es debido a que la carga efectiva aumenta y el radio del orbital disminuye. Por Ej. el nivel 2s del Ne está a -48.4 eV y el nivel 3s del Na está a - 5.2 eV. Este cambio brusco se explica en que al pasar del Ne al Na la carga efectiva resentida por un electrón s de valencia disminuye (5.85 para el Ne y 2.20 para el Na) y al mismo tiempo aumenta el radio del orbital pues el número cuántico principal aumenta en una unidad.

TABLA IV. Energías de los orbitales de valencia (eV) de los cuatro primeros periodos, según Slater.

	H								He
1s	- 13.6								-24.6
	Li		Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	- 5.4	-9.4	-14.7	-19.4	-25.6	-32.4	-40.1	- 48.4	
2p	-	-	-5.7	-10.7	-12.9	-15.9	-18.6	-21.6	
	Na		Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3s	- 5.2	- 7.6	-11.3	-15.0	-18.4	-20.9	-25.3	-29.2	
3p	-	-	-6.0	-7.8	-9.8	-11.7	-13.7	-15.8	
	K		Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4s	- 4.4	- 6.1	-12.6	-15.6	-17.7	-20.9	-24.5	- 27.2	
4p	-	-	- 6.0	-7.5	-9.2	-10.9	-12.6	-14.0	

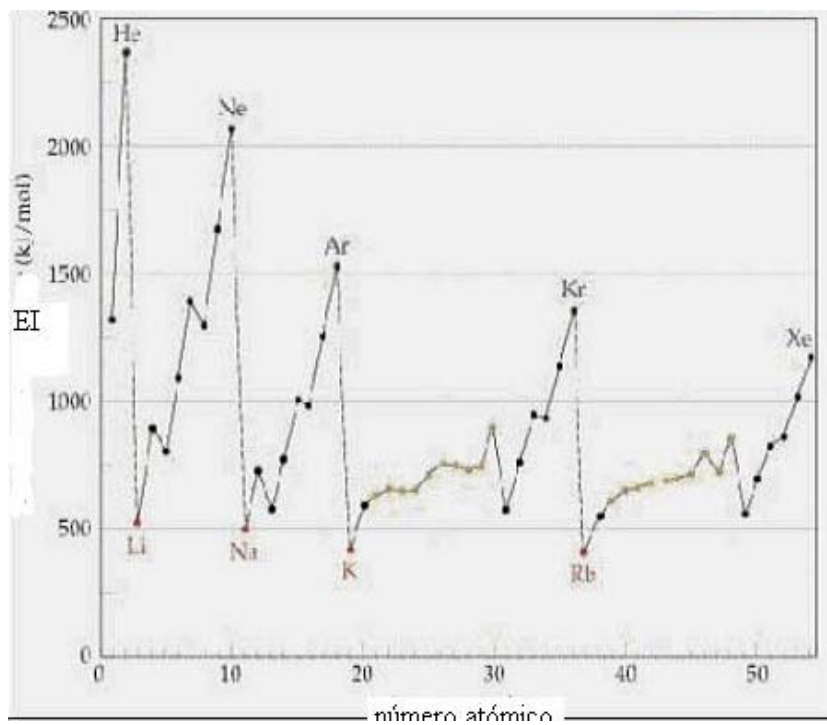
4.5.4 Energía ó Potencial de ionización.

En la Tabla V se muestran los valores de los potenciales de ionización (PI) de los primeros cinco períodos. Estos valores experimentales son análogos a las energías de los orbitales de la tabla 5 y siguen la misma evolución.

"El potencial de ionización aumenta de izquierda a derecha sobre un mismo período y de abajo hacia arriba en un mismo grupo".

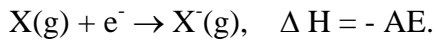
TABLA V. Potenciales de ionización (en eV) de los cinco primeros periodos, según Slater.

H(13.6)								He(24.6)
Li(5.4)	Be(9.3)	B(8.3)	C(11.3)	N(14.5)	O(13.6)	F(17.4)	Ne(21.6)	
Na(5.1)	Mg(7.6)	Al(6.0)	Si(8.2)	P(10.5)	S(10.4)	Cl(13.0)	Ar(15.8)	
K(4.3)	Ca(6.1)	Ga(6.0)	Ge(7.9)	As(9.8)	Se(9.8)	Br(11.8)	Kr(14.0)	
Rb(4.2)	Sr(5.7)	In(5.8)	Sn(7.3)	Sb(8.6)	Te(9.0)	I(10.5)	Xe(12.1)	

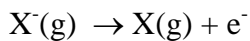


4.5.5. Afinidad Electrónica.

La afinidad electrónica (AE) se refiere al proceso por el cual se adiciona un electrón a un átomo con la creación consecuente de un ión negativo. Por simplicidad y para seguir la notación seguida en termoquímica, se toma $AE = -\Delta H$, i.e., en la reacción

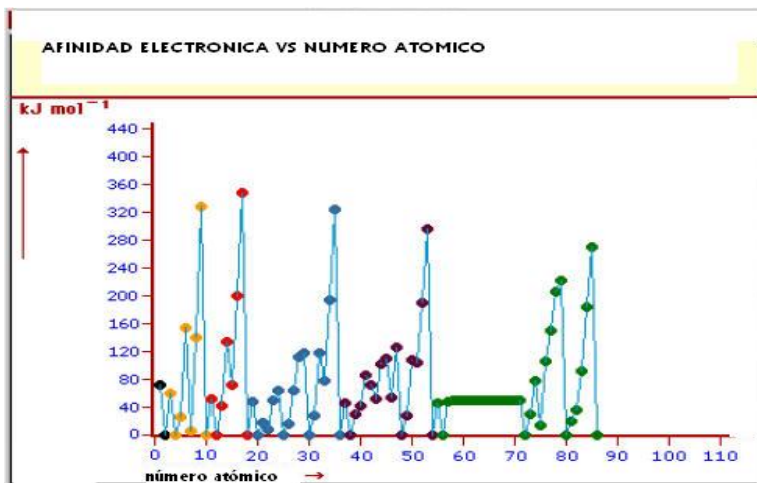


Nótese que de acuerdo con esta definición, la AE de X es lo mismo que la energía de ionización de X^- , i.e., es ΔE para el proceso



Las AE pueden ser positivas o negativas, dependiendo del elemento. Un valor negativo significa que el e^- debe ser forzado a unirse al átomo y se separará de manera espontánea. Los elementos con mayor AE son los halógenos. Los gases nobles tienen AE negativa.

La AE aumenta a lo largo de un período (exceptuando los gases nobles). Los elementos de carácter metálico son los que tienen pequeñas energías de ionización y AE. Al contrario, los no metálicos tienen EI y AE grandes.



4.5.6 Electronegatividad

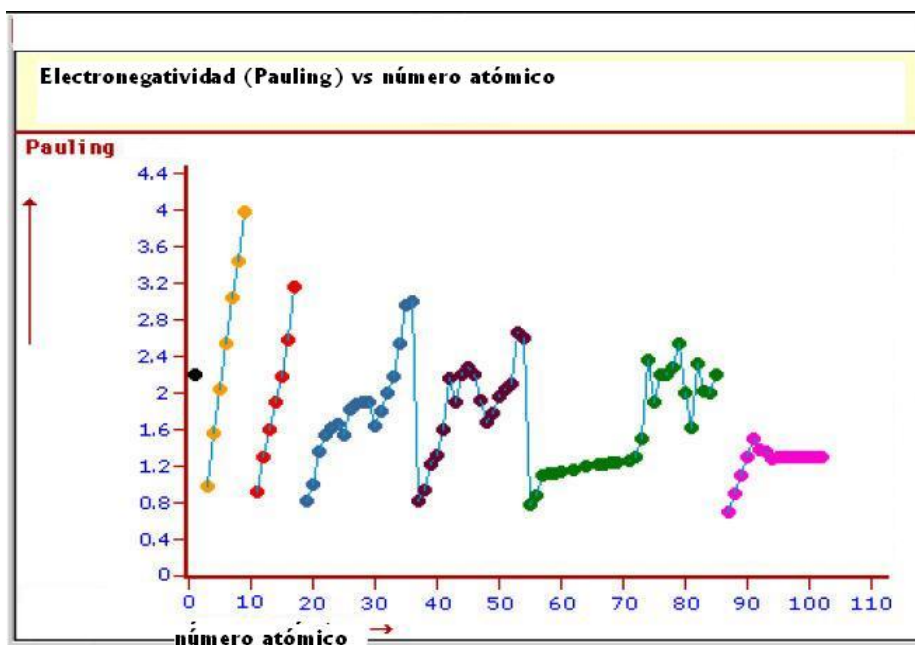
La electronegatividad es una medida de la tendencia de un átomo ó molécula a atraer un electrón en un enlace químico.

Mulliken define directamente la electronegatividad de un elemento a partir de su AE y EI

$$\chi_M = k \frac{AE + EI}{2}$$

En el modelo de Pauling la diferencia entre las electronegatividades de dos elementos se expresa por medio de las energías de disociación de las moléculas diatómicas correspondientes:

$$\Delta\chi_P = |\chi_P(A) - \chi_P(B)| = k\sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$$



Problema. Determinar la electronegatividad de los halógenos tomando los siguientes datos para las energías de disociación (kJ/mol).

H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	HF	HCl	HBr	Hi
436	159	243	193	151	570	432	366	298

Suponer que $\chi_P(H) = 2.2$

Resp.

De acuerdo con la definición de Pauling, $\Delta\chi_P = |\chi_P(A) - \chi_P(B)|$

$$= 0.102 \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} D_{BB}}}$$

En el caso del Flúor tendremos:

$$\chi_P(F) = \chi_P(H) + 0.102 \sqrt{D_{HF} - \sqrt{D_{H_2} D_{F_2}}}$$

$$\chi_P(F) = 3.99$$

De la misma manera, se obtiene:

$$\chi_P(Cl) = 3.25$$

$$\chi_P(Br) = 3.09$$

$$\chi_P(I) = 2.86$$

Electronegatividad en la Tabla Periódica

	Grupo																	
Periodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.1																	He 0
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne 0
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar 0
4	K 0.82	Ca 1	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 0
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2	At 2.2	Rn 0
7	Fr 0.7	Ra 0.89	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
	Lantánidos			Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27	
	Actínidos			Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr	

Problema.

En su modelo de enlace químico Pauling determinó el carácter iónico I_{AB} de un enlace A-B a partir de la electronegatividad de dos elementos por medio de la fórmula:

$$I_{AB} = 100 \left[1 - \exp \left[- \frac{|\chi_A - \chi_B|^2}{4} \right] \right]$$

1. precisar los valores de $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$ para que el carácter iónico se sitúe en las clases mencionadas enseguida:

I_{AB}	<10	10-40	40-60	60-90	>80
Clase	1	2	3	4	5

Sol.

$\chi_A - \chi_B$	<0.65	0.65-1.43	1.43-1.91	1.91-2.54	>2.54
Clase	1	2	3	4	5

La clase 1 corresponde a los compuestos covalentes, la 2 a los compuestos covalentes con un cierto carácter iónico, la clase 3 son compuestos iónico-covalentes. La clase 4 son iónicos con carácter covalente. La clase 5 se denominan compuestos iónicos.

2. Precise y comente la evolución del carácter iónico-covalente de los siguientes carburos, nitruros, óxidos y fluoruros:

Al_4C_3	BN	MgO	NaF	Li_2C_2	Li_3N
SiO_2	FeF_2	SiC	Be_3N_2	K_2O	AlF_3

Solución.

Clase	carburo	nitruro	óxido	fluoruro
1	SiC	BN		
2	Al_4C_3		SiO_2	
3	Li_2C_2	Be_3N_2	MgO	
4		Li_3N	K_2O	FeF_2, AlF_3
5				NaF

El carácter iónico se incrementa cuando la posición del anión evoluciona hacia la derecha del período, consecuencia directa de la electronegatividad de los elementos. En el estado sólido los carburos nunca son iónicos, los nitruros a veces, mientras que este comportamiento es muy dominante con los óxidos y general en los fluoruros.

PROBLEMAS.

1. Cual es la configuración electrónica general de los elementos halógenos?
2. Ordenar los siguientes elementos en orden creciente de su afinidad electrónica: Cl, P, S, Na y Cs.
3. La primera energía de ionización del Sr, Ba y Ra es 5.69 eV, 5.21 eV y 5.28 eV, respectivamente. Explicar la anomalía observada al pasar del Ba al Ra.
4. Evaluar la primera energía de ionización del átomo de C.
5. Estime la carga nuclear efectiva y las constantes de apantallamiento de las capas internas en Na^+ y Cl. ¿Hay alguna tendencia en las constantes de apantallamiento en estos dos átomos?
6. Indicar entre las siguientes configuraciones la que representa el estado fundamental del C:
 - a) $1s \ 2s \ 2p_x \ 2p_y \ 2p_z$
 $\uparrow\downarrow \ \uparrow \ \uparrow \ \uparrow \ \uparrow$
 - b) $\uparrow \ \uparrow \ \uparrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow$
 - c) $\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow \ \uparrow \ \uparrow$
 - d) $\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow$
 - e) $\uparrow\downarrow \ \uparrow\downarrow \ \uparrow \ \uparrow$
7. Escribir las configuraciones electrónicas de los elementos siguientes: Cr, Cu, Mo, Pt, Pd.

UNIDAD V

ESTRUCTURA MOLECULAR

En esta unidad estudiaremos enlaces entre moléculas. El conocimiento de la estructura electrónica de las moléculas es necesario para entender sus propiedades fisicoquímicas. La mecánica cuántica es la herramienta más completa para su estudio pero su complejidad es muy grande. Abordaremos primero el estudio de enlace entre moléculas por medio de la teoría de Lewis (G. N. Lewis, 1915) que la desarrolló a principios del siglo XX, Su modelo se denomina *enlace por pares de electrones*.

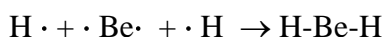
5.1 Teoría de Lewis

El enlace entre dos átomos proviene de compartir electrones de valencia

El ejemplo más sencillo es el del hidrógeno, H_2 , formada por dos núcleos y dos electrones (estructura : $1s^1$).

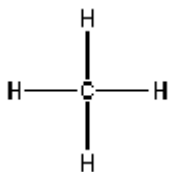


La formación de la molécula BeH_2 (Be: $1s^2 2s^2$) se expresa :

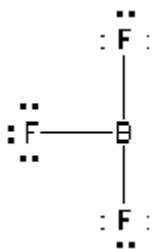
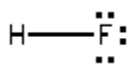


Fórmula de Lewis - Fórmula química en la cual se representan los electrones de valencia como pares de puntos o líneas entre dos átomos cuando éstos son compartidos y como pares de puntos cuando no son compartidos.

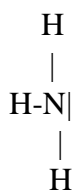
El C puede formar cuatro enlaces con el H:



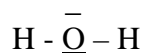
Otros ejemplos :



Se pueden formar **pares libres**, cuando un átomo tiene menos enlaces que los que le permiten sus electrones de valencia, como por ejemplo en el amoníaco, NH₃ :



Lo mismo ocurre H₂O : el oxígeno tiene 6 electrones de valencia y solo comparte dos con los átomos de H, por tanto tiene dos pares libres :

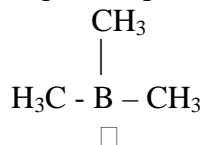


Estructura de Lewis de átomos

- El símbolo químico tiene puntos alrededor que simbolizan electrones de valencia

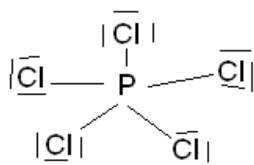
Electrones de valencia	1		2		3	4	5	6	7	8
Ejemplo	Hidrógen	grupo I	Helium	grupo II	grupo III	grupo IV	grupo V	grupo VI	grupo VII	grupo VIII
Estructura de Lewis	H [•]	Li [•]	He ^{••}	Be ^{••}	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•

Algunos compuestos como el trimetilboro, $B(CH_3)_3$ no cumplen con la regla del octeto : el B tiene tres electrones de valencia que forman enlace con el C pero le hace falta un par para que cumpla con la regla.



Es un compuesto **deficiente en electrones**.

Otros compuestos como el P en PCl_5 , están rodeados de más de cuatro pares de electrones :



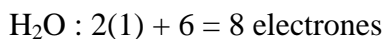
Son compuestos llamados **hipervalentes**.

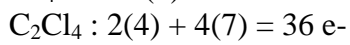
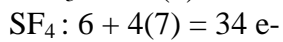
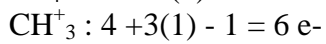
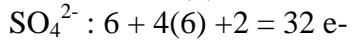
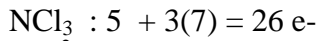
Regla del Octeto: La estabilidad máxima de una molécula se obtiene cuando cada átomo se rodea de cuatro pares de electrones (libres o ligados).

Esto es válido para átomos del 2do. y 3er. período. En el caso del primer período (H, He) solo se rodean de un par de electrones.

El número de enlaces covalentes puros, x , es función del número de los electrones de valencia en total, N_V : $x = 8 - N_V$.

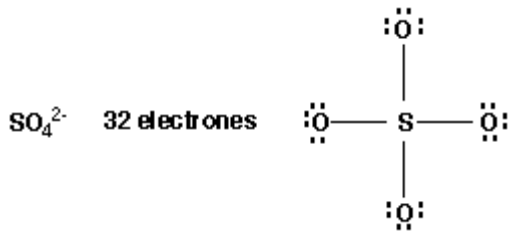
Ejemplos. Calcular el número total de electrones de valencia.

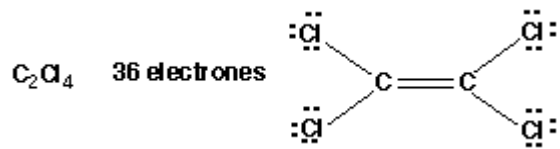
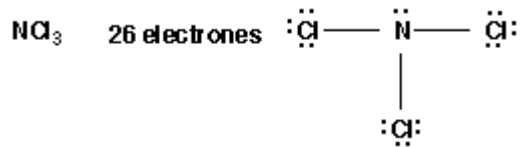




Para construir una estructura de Lewis se siguen los siguientes pasos:

1. Seleccionar el átomo central alrededor del cual se colocan los átomos más electronegativos.
2. Escribir el esqueleto conectando los átomos con pares de electrones o líneas.
3. Distribuir los electrones en los átomos que rodean al átomo central para satisfacer el octeto.
4. Colocar los electrones restantes alrededor del átomo central. Si le faltan electrones para completar su octeto al átomo central, se pueden formar enlaces dobles o triples.





Una vez que se termina la distribución de los electrones de valencia se debe determinar y asignar carga formal a cada átomo. Para resaltar las transferencias electrónicas, se atribuye a cada átomo en la molécula un número de electrones calculado entre el número aparente en la estructura y el número real de electrones de valencia.

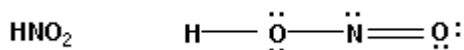
La carga formal es la carga hipotética que se obtiene al asignar los electrones de valencia y los que tiene cada átomo en la estructura.

La carga formal es igual al número de electrones de valencia menos los electrones asignados. Cuando la carga formal es cero no se escribe.

$$C_F = e (N_V - N_a)$$

La suma de las cargas formales de los átomos de una especie es igual a la carga de ésta.

Ejemplos:

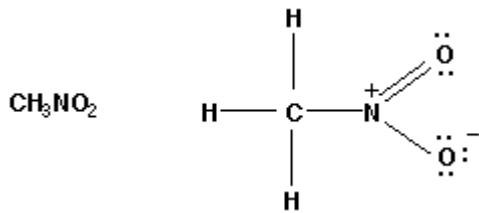


Carga Formal de H = 1 - 1 = 0

Carga Formal de O (enlace sencillo) = 6 - (2 + 4) = 0

Carga Formal de O (enlace doble) = 6 - (2 + 4) = 0

Carga Formal de N = 5 - (3 + 2) = 0



Carga Formal de H = $1 - 1 = 0$

Carga Formal de N = $5 - 4 = +1$

Carga Formal de O (enlace doble) = $6 - (2 + 4) = 0$

Carga Formal de O (enlace sencillo) = $6 - (1 + 6) = -1$

Carga Formal de C = $4 - 4 = 0$

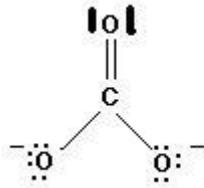
Acido-base de Lewis. Resulta de la transferencia electrónica entre dos especies. Un ácido es un aceptador de electrones y una base un donador de electrones.

Regla de los 18 electrones. A partir del cuarto período ($Z > 18$) los átomos tienden a formar pares covalentes en número tal que confieren 18 electrones a su capa de valencia.

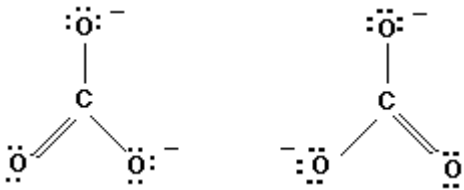
En este caso el número de enlaces covalentes puros es $x = 18 - N_v$.

Resonancia y Mesómeros.

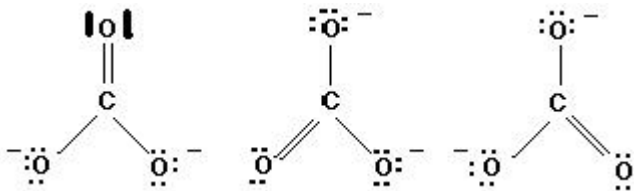
Existen moléculas en donde la descripción por una sola estructura de Lewis no es cualitativamente correcta. Es el caso del ión carbonato, CO_3^{2-} . En este ión el átomo de carbono puede formar cuatro enlaces con los átomos de oxígeno. Con ellos puede formar dos enlaces simples y uno doble :



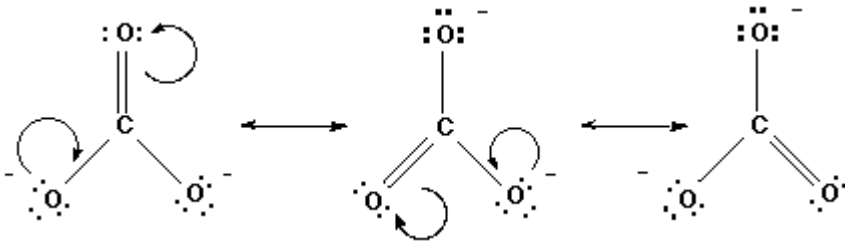
En esta estructura los oxígenos no son equivalentes. Pero los datos experimentales muestran que todos los enlaces C-O tienen la misma longitud (129 pm). Por lo tanto la descripción anterior no puede ser correcta. Una forma de describir el ión es por tres estructuras equivalentes que se construyen colocando el doble enlace sucesivamente con cada oxígeno.



Lo mismo que hemos discutido para la primera representación ocurrirá para estas dos. Veamos que pasa si comparamos las tres representaciones.



En realidad, difieren en la posición del doble enlace, es decir, en la posición de los electrones. Podríamos visualizar este movimiento de electrones de la siguiente manera:

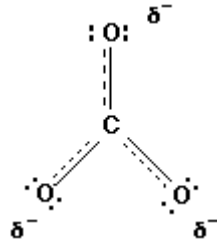


Esta flecha



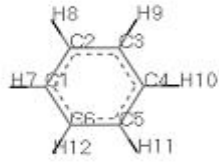
implica el movimiento de un par electrones.

Por otra parte, \leftrightarrow ésta implica que entre las estructuras existe una relación de estructuras de resonancia. Es decir, la representación real no es ninguna de ellas sino todas. Por lo tanto, puede representarse como un híbrido de resonancia en donde los electrones están deslocalizados a través de los átomos del ión o de la molécula.

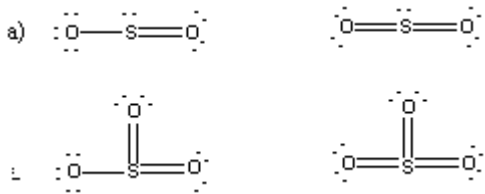


El híbrido de resonancia sirve para representar que la estructura real de cualquier molécula o ión es más estable que cualquier estructura de resonancia de la molécula o ión. Lo mismo ocurre con el ión nitrato, NO_3^- .

Un ejemplo importante es la resonancia del benceno, las formas mesómeras son : C_6H_6 .



Ejemplos de diferentes estructuras de SO_2 y SO_3 :

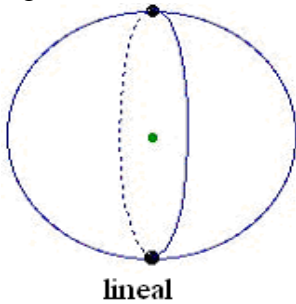


Ejercicios

1. Mostrar que la estructura de Lewis del ión amonio hace aparecer cargas formales. Dar además su geometría.
2. Para el caso del monóxido de carbono, CO, mostrar que:
 - a. existe una estructura de Lewis que respeta la regla del octeto, pero hace aparecer cargas formales.
 - b. existe una estructura de Lewis que no respeta la regla del octeto y no hace aparecer cargas formales.
3. Escribir dos estructuras de Lewis de la molécula H_2BNH_2 , una de ellas con separación de cargas y otra con cargas formales nulas sobre cada átomo.
4. Dar las estructuras de Lewis del ácido nítrico, indicando las cargas formales de cada átomo.
5. Calcular el enlace iónico de los enlaces H-X (X = F, Cl, Br, I).
6. El ión nitrosilo NO^+ deriva del monóxido de nitrógeno NO.
 - c. dé la representación de Lewis de las dos especies.
 - d. Explique el carácter magnético y la gran aptitud a la dimerización del NO.
7. ¿cuál es la estructura de Lewis del metanal, H_2CO ? y ¿cuál es su estructura más probable?
8. Las moléculas cloradas conocidas de los elementos del segundo período de la Tabla Periódica son : LiCl, BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , NCl_3 , OCl_2 , FCl. Dar la representación de Lewis y precisar quienes cumplen la regla del octeto.

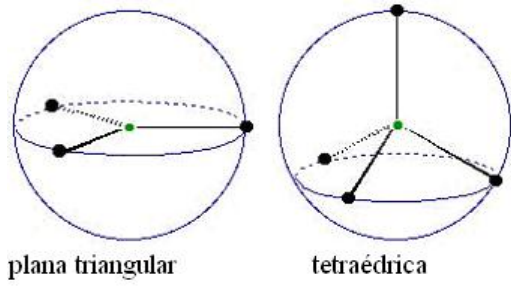
GEOMETRÍA DE LAS MOLÉCULAS – METODO VSEPR

VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsión (teoría de las repulsiones entre pares de electrones de la capa de valencia). Esta teoría intenta describir la geometría o disposición espacial de los átomos de la molécula. Fue desarrollada por R.J. Gillespie en 1957 siguiendo las ideas de N.V. Sidgwick y H.E. Powell en 1940.

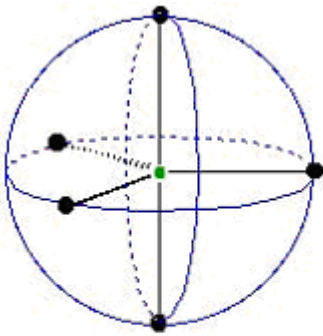


Para dos pares de electrones el arreglo es simple y la energía mínima es cuando los pares de electrones forman un arreglo lineal con el núcleo:

Tres pares de electrones se pueden arreglar “trigonalmente” (i.e. con ángulos de 120° entre ellos). Esta es una estructura llamada plana triangular. Para cuatro pares la estructura tetraedral (con ángulos de $109^{\circ} 28'$) es la conveniente. Para propósitos de ilustración, los pares de electrones se pintan como puntos.

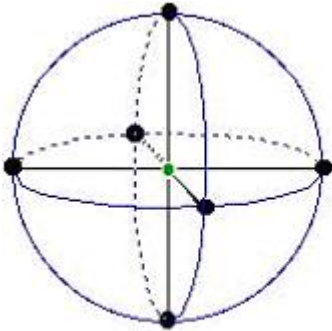


El caso de coordinación 5 es más complicado. La mayoría de las moléculas tienen estructura *bipiramidal con base triangular*



bipiramidal con base triangular

Para sistemas con coordinación seis, la geometría *octaédrica es la más importante*.



< octaedro

Una molécula se representa por la fórmula **AX_mE_n**: A es el átomo central, X representa a los átomos o moléculas ligados a A y m es el número de ellos, E representa a los n pares libres.

Ejemplo: H₂O tiene la representación AX₂E₂ en el método VSEPR.

La geometría básica de la molécula estará dada por la suma m+n.

m+n	geometría básica	fórmula	fórmula derivada
2	lineal	AX ₂ E ₀	
3	plana triangular	AX ₃ E ₀	AX ₂ E ₁
4	tetraedro AX ₂ E ₂	AX ₄ E ₀	AX ₃ E ₁
5	bipirámide con base triangular AX ₃ E ₂ AX ₂ E ₃	AX ₅ E ₀	AX ₄ E ₁
6	octaedro	AX ₆ E ₀	AX ₅ E ₁ AX ₄ E ₂

Ejemplos.

AX₂E₀ : BeCl₂, CO₂

AX₃E₀: BF₃, AlCl₃

AX₄E₀: CH₄, POCl₃

AX₅E₀: PCl₅, PF₅

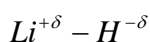
MOMENTO DIPOLAR

Proviene de la existencia de dos cargas $+q$ y $-q$ localizadas en dos puntos distintos del espacio y se define como

$$\left| \vec{\mu} \right| = qd$$

y la unidad es el Debye = 3.34×10^{-30} C.m. Por definición, dos cargas $-e$ y $+e$ separadas una distancia de 1 Å constituyen un dipolo de momento 4.8 D. Por ejemplo en H_2 y Cl_2 , $\mu = 0$, pues los dos electrones están distribuidos igualmente entre los dos núcleos, pues los átomos tienen aproximadamente la misma electronegatividad.

Cuando hay un exceso de electrones ($-\delta$) sobre el átomo más electronegativo y una deficiencia ($+\delta$) en el menos electronegativo, se dice que el enlace es polar.



En las moléculas diatómicas, el carácter iónico parcial del enlace crece con la diferencia en electronegatividad, como se aprecia en la tabla siguiente:

Moléculas	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
δ	0.41	0.17	0.12	0.05
d(nm)	0.092	0.127	0.141	0.161
$\Delta\chi_P$	1.8	0.9	0.7	0.4
$\mu(D)$	1.82	1.04	0.79	0.42

El momento dipolar de una molécula poliatómica es, en primera aproximación, la suma vectorial de los momentos dipolares de sus enlaces:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

y por tanto depende de la geometría de la molécula.

Ejemplo. Calcular el momento dipolar de la molécula de H₂O.

Es una molécula triangular (enlace HOH=104°) y el momento dipolar del enlace O-H es de 1.50 D.

Por tanto

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{H_2O} &= \vec{\mu}_{OH(1)} + \vec{\mu}_{OH(2)} \\ \vec{\mu}_{H_2O} &= 2 \times 1.50 \times \cos(104^\circ / 2) = 1.84D \end{aligned}$$

HIBRIDACIÓN

Para explicar la existencia de la estructura de los átomos y moléculas que corresponden a las geometrías predichas por la teoría VSEPR ha sido necesario desarrollar el concepto de hibridación, que dice que los átomos implicados en la formación de moléculas enlazadas covalentemente llevan a cabo cambios estructurales en sus orbitales atómicos de valencia. La teoría de la hibridación es una variación de la Teoría de orbitales moleculares, que se verá en la siguiente unidad.

Por lo tanto “hibridación es el proceso de combinar dos o más orbitales atómicos para crear nuevos orbitales, llamados híbridos, que satisfacen las demandas geométricas del sistema”.

Al nivel básico, los átomos en la mayoría de los sistemas covalentes tratarán de obtener una de las siguientes geometrías: lineal, plana triangular o tetragonal.

-Para una geometría lineal, un átomo producirá dos orbitales híbridos.

-Para una geometría plana triangular, un átomo producirá tres orbitales híbridos.

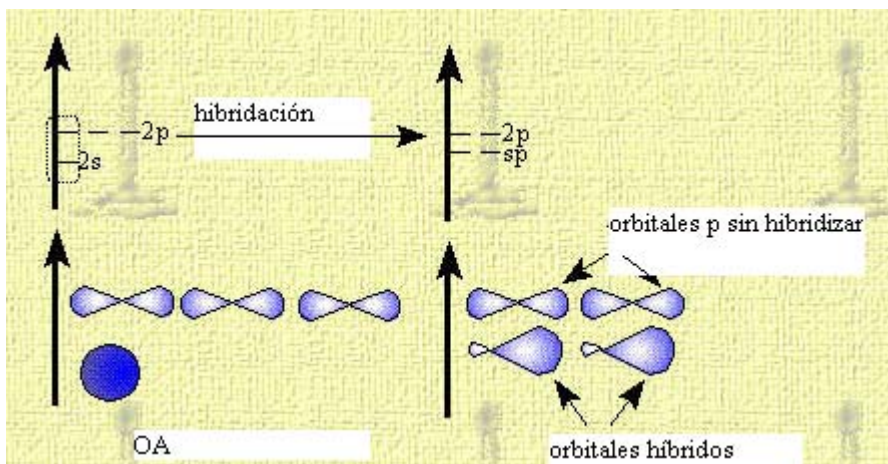
-Para una geometría tetragonal, un átomo producirá cuatro orbitales híbridos.

Ejemplos:

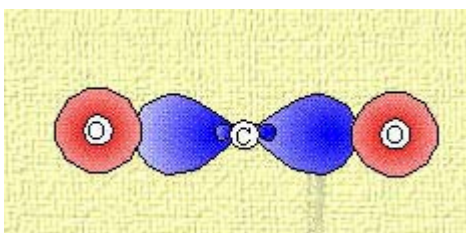
1. Dióxido de carbono: CO_2

La estructura de Lewis implica dos dobles enlaces alrededor del átomo de carbono. Un orbital s se mezcla con un orbital p. Los otros dos orbitales p no participan en la hibridación.

Los nuevos híbridos tienen 50% de carácter s y 50% de carácter p.

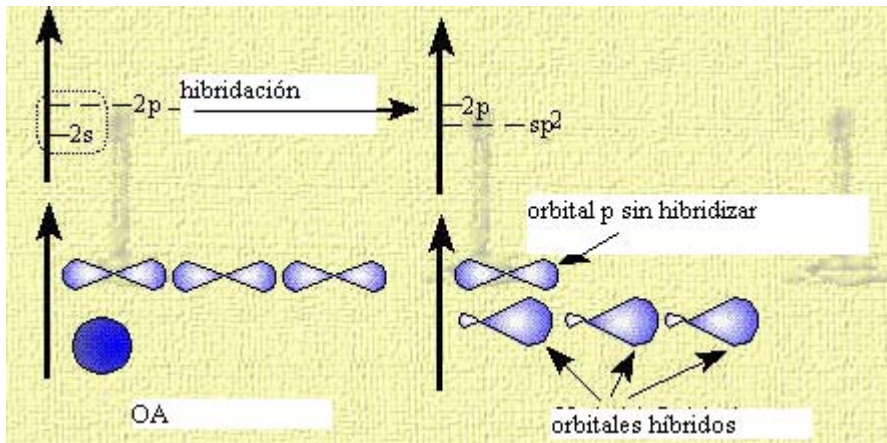


Los orbitales apuntan en direcciones opuestas haciendo un ángulo de 180° entre ellos. El diagrama final del sistema que muestra a los dos oxígenos unidos al carbono será como sigue:

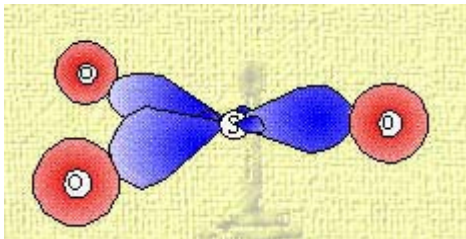


2. Oxido de azufre: SO_3

La estructura de Lewis muestra que el azufre está en el centro con tres átomos a su alrededor. La forma geométrica es plana triangular, por lo que el azufre debe hibridizar sus OA para acomodar los ángulos de 120° . Un orbital s se mezcla con dos orbitales p. Los híbridos tienen 66.6% de carácter p y 33.3% de carácter s. Y hay un orbital p que permanece puro.



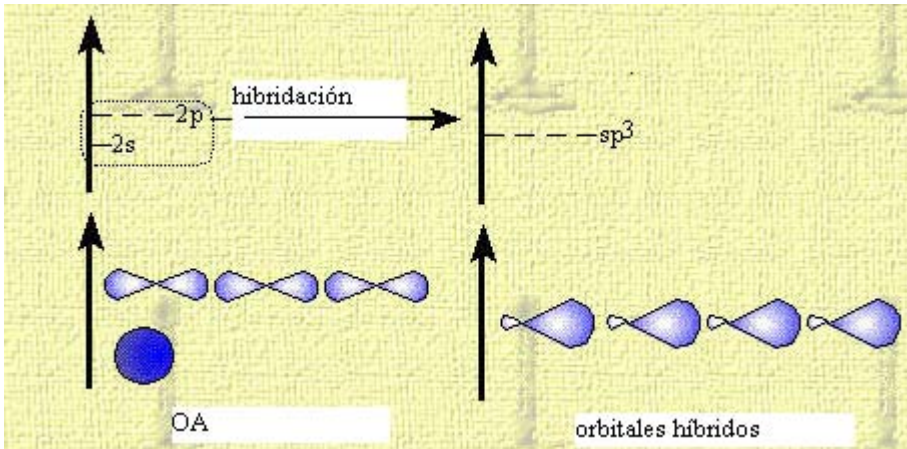
El diagrama final de la molécula SO_3 , es el siguiente:



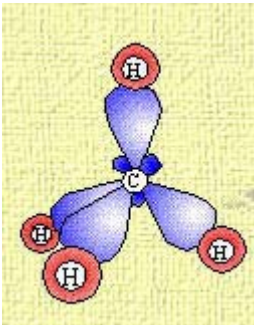
3. Metano: CH_4

La estructura de Lewis nos indica que tenemos cuatro H alrededor del carbono y la molécula forma una gírfura tetragonal, con un ángulo de 109.5° entre el carbono central y los hidrógenos. El sistema necesita

producir cuatro orbitales que apunten a las esquinas del tetraedro. Es necesario hibridizar cuatro orbitales, un s y tres p. Los nuevos orbitales se llaman sp^3 y tienen 75% de carácter p y 25% de carácter s.



Y la estructura final será la siguiente:



Problemas.

1. Escribir la estructura de Lewis:
 3. del diclorocarbano, Cl_2C , con y sin cargas formales,
 4. H_2BNH_2 , con y sin cargas formales.
2. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes es verdadera:
la estructura de Lewis correspondiente al anión CO_3^{2-} presenta:
 - A) Al C como átomo central y 3 dobles enlaces con O.
 - B) Al C como átomo central, 2 dobles enlaces con O, 1 enlace simple con O y presenta 2 estructuras resonantes.
 - C) Al C como átomo central, 3 dobles enlaces con O y 3 estructuras resonantes.
 - D) Al C como átomo central, 1 doble enlace con O, 2 enlaces simples con O y presenta 3 estructuras resonantes.
 - E) Al C como átomo central, 1 doble enlace con O, 2 enlaces simples con O y no presenta resonancia.
5. ¿cuál es la estructura geométrica más probable del N_2O_2 ?
6. Escribir la estructura de Lewis de la acetona y su geometría más probable.
7. Escribir la estructura de Lewis del metanol y del ácido etanoico y su geometría más probable.
8. Dar las estructuras de Lewis del ácido nítrico.
7. ¿En cuál de los siguientes grupos todas las moléculas presentan un momento dipolar diferente de cero:
 - A) H_2O , O_2 y CO_2
 - B) HBr , H_2O , F_2
 - C) NH_3 , O_3 , HBr
 - D) O_2 , H_2O_2 , F_2
 - E) NH_3 , Cl_2 , H_2O_2

UNIDAD VI

ORBITALES MOLECULARES

En esta parte del curso estudiaremos la teoría de orbitales moleculares (OM) que nos da una descripción de los niveles electrónicos de las moléculas. Esta teoría es un modelo covalente que asocia los electrones de valencia de una molécula a los OM contruidos por combinación lineal de los orbitales atómicos (OA).

6.1 Moléculas diatómicas

Consideremos la molécula de hidrógeno, H_2 . Podemos considerar que antes de su formación los dos átomos se encuentran alejados y descritos por su función de onda respectiva, por ejemplo la 1s:

$$C_A \psi_{1s}^A, C_B \psi_{1s}^B \quad (6.1)$$

donde C_A, C_B son los factores de normalización de las funciones de onda.

Recordemos que la probabilidad de encontrar al electrón es proporcional al cuadrado de la función:

$$\text{prob} = C_A^2 (\psi_A\{1s\})^2 + C_B^2 (\psi_B\{1s\})^2 \quad (6.2)$$

Una vez que la molécula se forma, la teoría de OM la describe por la combinación lineal de los OA:

$$\psi\{OM\} = C_A \psi_A\{1s\} + C_B \psi_B\{1s\} \quad (6.3)$$

como la molécula es simétrica tendremos que

$$|C_A| = |C_B|, \text{ que nos da las posibilidades}$$

$$C_A = C_B, C_A = -C_B \quad (6.4)$$

que nos permite formar dos funciones de onda para la descripción de la molécula:

$$\sigma = C (\psi\{1s\}^A + \psi\{1s\}^B) \tag{6.5}$$

$$\sigma^* = C (\psi\{1s\}^A - \psi\{1s\}^B) \tag{6.6}$$

Si se grafican σ^2 , $(\sigma^*)^2$ se compara con la ecuación (6.2) veremos que en el primer caso la probabilidad de encontrar al electrón se incrementa en la zona internuclear, mientras que se disminuye en el segundo caso. Al primer OM, ecuación (5) se le llama enlazante y al segundo, ecuación (6.6), antienlazante.

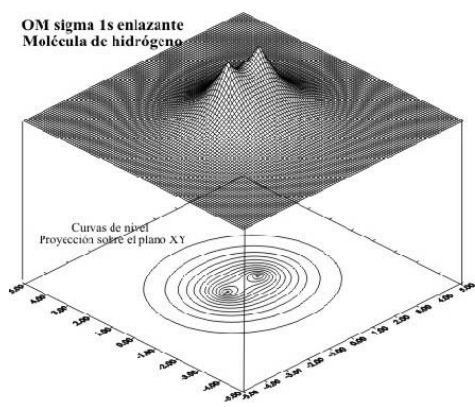


Fig 2

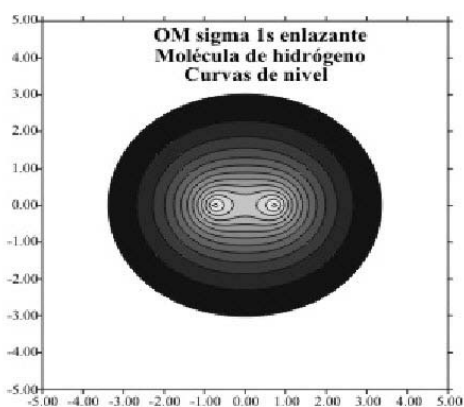


Fig 3

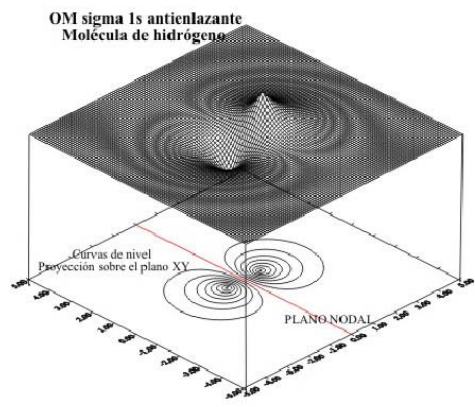
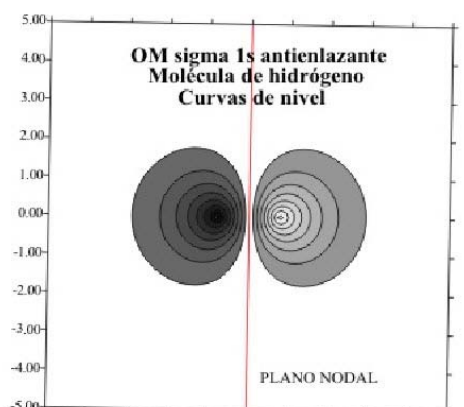


Fig 4



6.2 Energía de los OM

Un diagrama de OM constituye la representación de los niveles energéticos de la molécula. El número de OM formados es igual al número de OA que interaccionan. La posición relativa de los OM depende de las energías de los OA iniciales. En el caso del H_2 como los dos OA son idénticos, los dos OM se sitúan exactamente a la misma distancia (arriba y abajo) de los OA iniciales. En un diagrama de correlación denotamos a estas distancias por ΔE^+ , ΔE^- . Estas cantidades son proporcionales al llamado traslape ó recubrimiento.

Por ejemplo consideremos al OM descrito por

$$\phi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 \quad (6.7)$$

Recordemos que ϕ^2 nos da una medida de la probabilidad de encontrar al electrón, y su integral debe estar normalizada a 1. A la integral

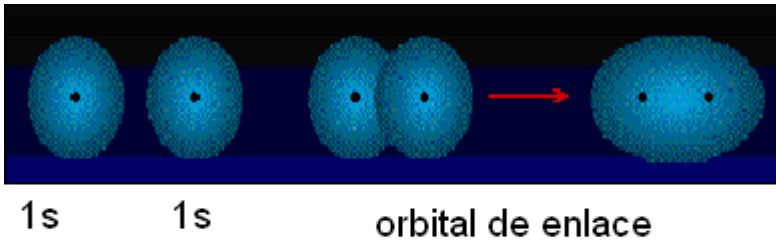
$$\int \chi_1 \chi_2 d\tau = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = S \quad (6.8)$$

se le denomina la integral de traslape. Por tanto en un diagrama de interacción, la separación de energía entre los dos OM es mayor si el recubrimiento es grande.

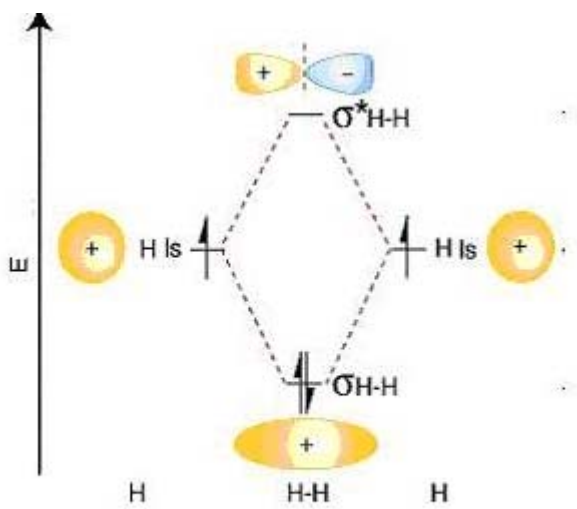
Si los OA son diferentes, caso de una molécula heteronuclear AB, el diagrama de interacción ya no es simétrico.

Los OM se llenan por orden creciente de energía. Cada OM solo puede tener dos electrones, sus espines son opuestos.

Ejemplo : H_2



Otra manera de visualizarlo:



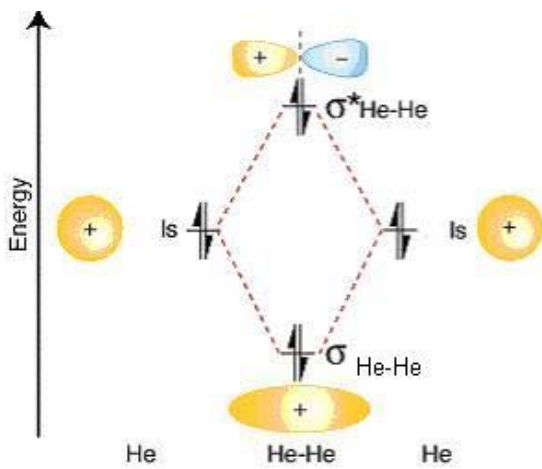
La teoría de OM tiene cinco reglas básicas:

1. El número de OM = el número de OA combinados
2. De los dos OM, uno es de enlace (más baja energía) y uno es de antienlace (mayor energía)

3. Los electrones entran al nivel más bajo disponible
4. El número máximo de electrones en un orbital es 2 (Principio de Exclusión de Pauli)
5. Los electrones siguen la regla de Hund

Ejemplo. Sistema de dos electrones (átomos diferentes): He-H⁺.

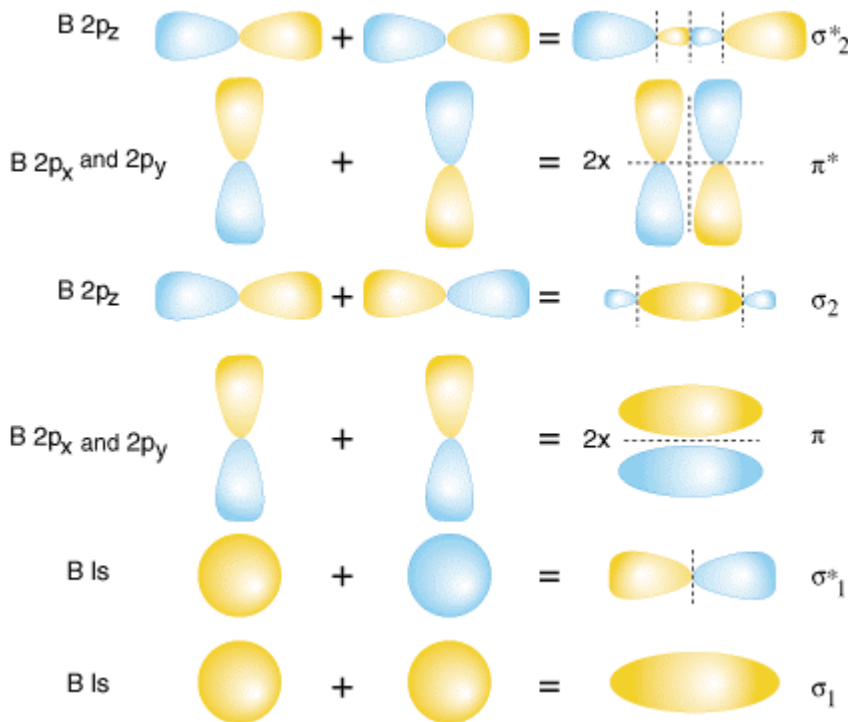
Ejemplo. Sistema de cuatro electrones: Se colocan dos electrones en el orbital enlazante y dos en el antienlazante. Pero como $\Delta E^- > \Delta E^+$, el factor desestabilizante es mayor y la molécula no es estable. Es el caso de las moléculas He₂, HeH.



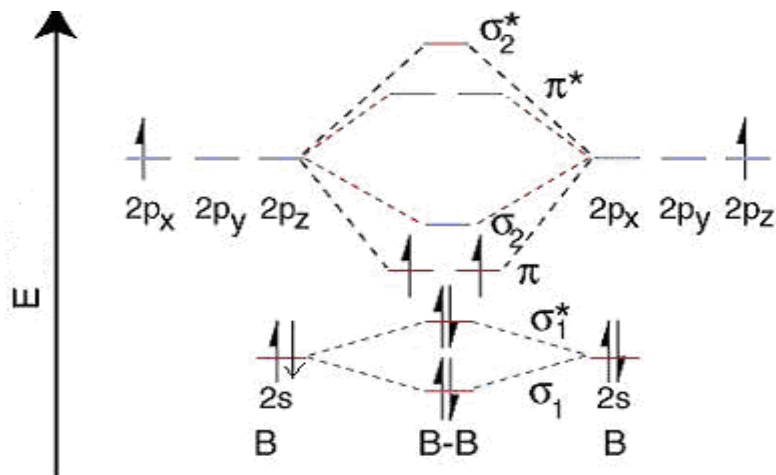
El cálculo de orden de enlace muestra que es de orden cero, que es lo que se predice dado que el He es un gas noble y no forma compuestos covalentes.

Una molécula diatómica más compleja, diboro, B_2 . Estructura electrónica, $B:1s^2 2s^2 2p^1$.

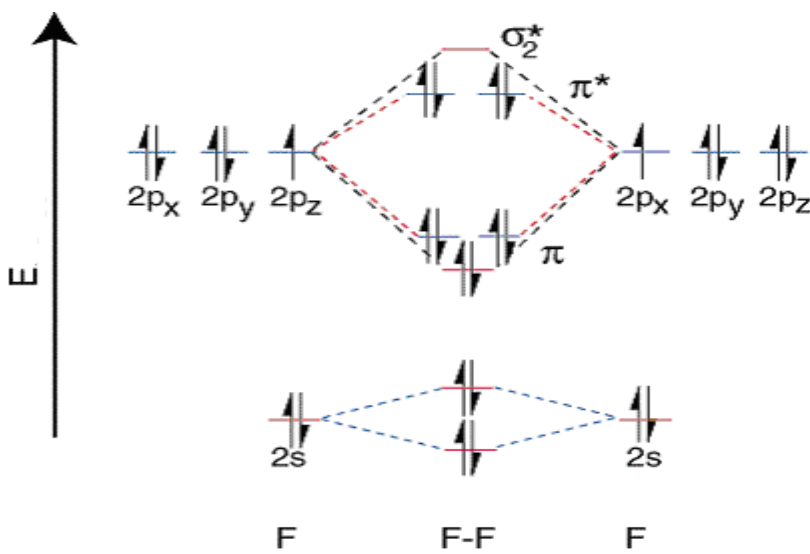
Gran diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p, por tanto ignoramos el traslape entre estos orbitales. Los OM compuestos de los OA 2s tendrán menor energía que los compuestos por 2p.



y su diagrama de energía queda:



El siguiente diagrama para el F_2 es representativo de las moléculas diatómicas homonucleares con $Z > 7$.



Un diagrama de OM **no correlacionado** se construye a partir de los OAs, np cuyos niveles de energía no interfieren entre ellos. Los niveles energéticos de los OM resultantes siguen la secuencia:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z, (\pi_x, \pi_y) < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

Un diagrama de OM **correlacionado** se construye a partir de los OAs, np cuyos niveles de energía están muy próximos entre ellos. Los niveles energéticos de los OM resultantes siguen la secuencia:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < (\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

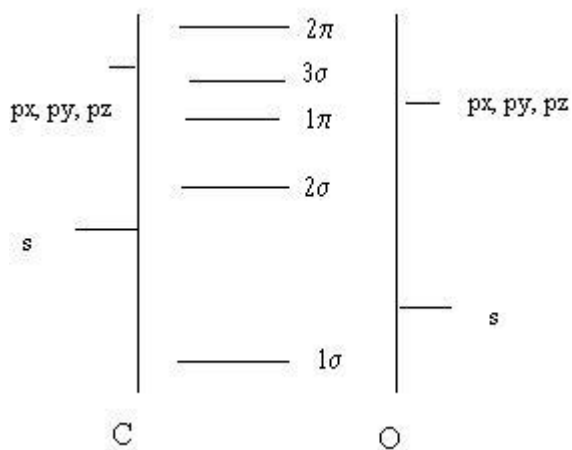
Las moléculas diatómicas homonucleares del segundo y tercer período tienen un diagrama de OM correlacionado, con excepción del O₂, F₂, Ne₂.

A continuación se enlistan los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del 2do. Período:

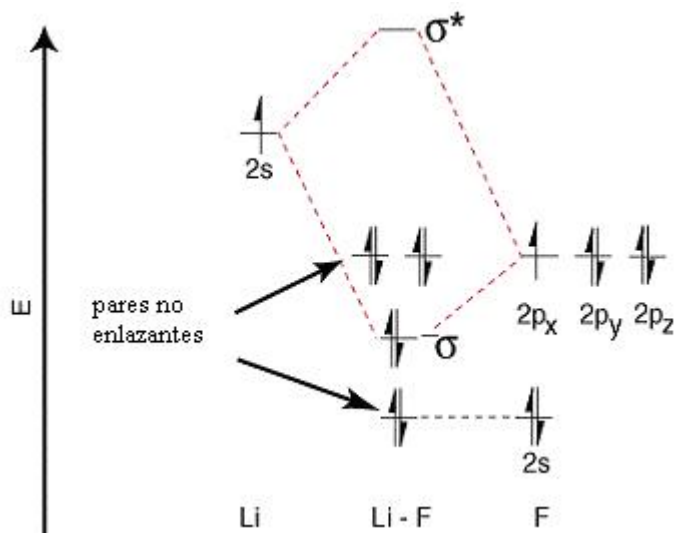
H ₂	σ_{1s}^2
He ₂	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$
Li ₂	σ_{2s}^2
Be ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$
B ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2$
C ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$
N ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_z^2$
O ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}$
F ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4}$
Ne ₂	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4} \sigma_z^{*2}$

MOLÉCULAS DIATOMICAS HETERONUCLEARES.

El monóxido de carbono, CO, es una molécula diatómica heteronuclear de mucho interés debido a su actividad contaminante y venenosa para el ser humano. Los átomos de C y O aportan los orbitales s y p de su capa de valencia y pueden formar los diferentes OM. Pero a diferencia de los OM de moléculas homonucleares, los orbitales atómicos tienen ahora distinta energía, ya que el oxígeno es más electronegativo que el carbono.



Ejemplo : LiF



Como el Li solo tiene un e de valencia, solo se pueden formar un orbital de enlace y uno de antienlace. Los electrones en orbitales en F que no se pueden enlazar con Li permanecen en F como pares solitarios. Como se ve, los electrones en el enlace σ Li-F están muy próximos en energía a los orbitales 2p del Flúor. Entonces, el orbital de enlace está compuesto principalmente de un orbital 2p del F, entonces el diagrama OM predice que el enlace debe estar polarizado hacia el F lo cual se encuentra al

medir el dipolo de enlace. Tal polarización representa una transferencia de un e del Li al F y la creación de un compuesto iónico.

PROBLEMAS.

1. Determine

- las configuraciones electrónicas moleculares del F_2 y F_2^+ .
- dé el orden de enlace de cada especie.
- prediga cual especie es paramagnética.
- prediga que especie tiene la mayor energía de disociación.

2. Explicar porque existe la molécula H_2 pero no la He_2 .

3. En base a la teoría anterior, predecir la forma geométrica más probable de las siguientes moléculas:

- Cl_2O .
- $[ClO_3]^-$
- BrF_5 .

4. De acuerdo con la teoría de orbitales moleculares ¿para cuáles de las moléculas diatómicas homonucleares B_2 , N_2 y O_2 se predice un comportamiento paramagnético?

- A)** sólo N_2 **B)** B_2 y O_2 **C)** N_2 y B_2
D) sólo O_2 **E)** N_2 y O_2

5. Usando la teoría de orbitales moleculares, dé la configuración electrónica del metano y prediga su carácter magnético.

6. Escriba los orbitales moleculares de las moléculas CO y NO .

UNIDAD VII

FUERZAS INTERMOLECULARES

Existen cuatro tipos de enlaces químicos:

1. enlace metálico, que proviene de la interacción coulombiana electrostática entre los núcleos positivos de los átomos y una carga negativa debido al desplazamiento de los electrones de valencia.
2. Enlace covalente, resulta de compartir un par electrónico por dos átomos.
3. Enlace iónico, se debe a fuerzas atractivas y repulsivas entre iones y a las fuerzas repulsivas de corto alcance entre capas electrónicas.
4. Enlace molecular, están condicionadas por la existencia de interacciones electrostáticas dipolo-dipolo de diferentes orígenes, que se describen como de Keesom, Debye y London.
5. Enlace hidrógeno, es creado por la interacción entre un átomo de hidrógeno ligado a un átomo electronegativo A (A=N,O,F,...) y un átomo electronegativo B portador de un par libre (B=N,O,halógeno,...).

1. Energía coulombiana.

La energía e_C de interacción entre dos iones 1 y 2, de cargas q_1 y q_2 , separados una distancia d_{12} , está dada por la expresión:

$$e_C = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon d_{12}} \quad (7.1)$$

ϵ representa la permitividad absoluta y es igual al producto de la permitividad del vacío, ϵ_0 por la permitividad relativa ϵ_r , del medio, que se denomina la constante dieléctrica. Se expresa en $F.m^{-1}$.

Se toma generalmente el valor de la permitividad de un sólido como el del vacío, mientras que para el agua a 298 K, la constante dieléctrica es igual a 78.5.

Calcular la energía molar de disociación, en solución acuosa, de un catión C^+ y de un anión A^- , separados una distancia de 250 pm.

Solución. Expresamos las cargas como: $q_i = z_i e$, introducimos el número de Avogadro, N_A y los factores de conversión 10^{-3} (J en kJ), 10^{-12} (distancia en pm) y obtenemos:

$$E_C = - \frac{N_A z_1 z_2 e^2 10^{-3}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d_{12} 10^{-12}} = 1.389 \times 10^5 \frac{z_1 z_2}{\epsilon_r d_{12}}$$

de donde obtenemos:

$$E_{\text{dis}} (C^+ - A^-) = 7.1 \text{ kJ/mol.}$$

2. Interacción ión-dipolo,

La energía de interacción entre un dipolo \mathbf{p} y un ión de carga q es:

$$E = - \frac{q p}{4\pi\epsilon d} \cos \theta$$

donde

$$\theta = (\vec{p}, \vec{d})$$

y d es la distancia del ión al centro del dipolo.

3. Interacción dipolo-dipolo.

La cohesión entre especies moleculares proviene esencialmente de las interacciones entre dipolos permanentes o inducidos. De esta manera, cuando dos moléculas dipolares de momentos p_1 y p_2 están fijas en una orientación dada, la energía de interacción es de la forma:

$$E = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon d^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos \phi]$$

Aquí, ϕ es el ángulo que hacen los vectores de los dipolos entre sí:

$$\phi = (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

Existe una relación entre los tres ángulos:

$$\theta_1 = \theta_2 + \phi$$

4. El conjunto de energías de atracción se pueden escribir de la forma

$$E_a = -\frac{A}{d^6}$$

y el conjunto de energías de repulsión se pueden escribir de la forma:

$$E_r = +\frac{B}{d^{12}}$$

Todas las interacciones se llaman genralmente *interacciones de Van der Waals*. La energía potencial de Van der Waals se escribe:

$$E_W = E_a + E_r = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}}$$

Al graficar E_w vs d , la función tiene un mínimo que representa la estabilidad del sistema. Esta distancia en el mínimo representa la distancia de equilibrio entre los dos dipolos.

5. El llamado *potencial de Lennard-Jones*, es una expresión para la energía potencial de interacción de dos átomos o moléculas no polares:

$$V_{L-J}(d) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right]$$

ε es la distancia al mínimo y σ es la distancia donde $V(d)$ pasa por cero.