ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

- Naturaleza dual del electrón
- Principio de Incertidumbre
- Modelo cuántico del átomo
- Átomos hidrogenoides
- Orbitales atómicos

Los físicos quedaron fascinados con la teoría de Bohr. Pero… ¿Por qué el electrón del átomo de Bohr está forzado a girar en órbitas fijas alrededor del núcleo?

Ni el mismo Bohr pudo responder a esta pregunta.

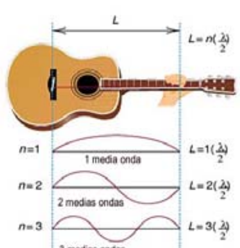
En 1924, de Broglie resolvió el enigma

Razonó que si la ondas luminosas se comportan como una corriente de partículas (fotones), tal vez las partículas también tengan propiedades ondulatorias.

Louis-Victor de Broglie
(1892-1987)
físico francés

Premio Nobel de Física (1929)

*Según de Broglie un e- en un átomo (enlazado al núcleo) se comporta como una **onda estacionaria**, del mismo modo que pasa con las cuerdas en una guitarra.*



La onda no se puede desplazar libremente, está confinada a la longitud de la cuerda (fija, condiciones de contorno).

Hay puntos de la cuerda que no se mueven, tienen amplitud cero, a estos puntos se les llama nodos.

En cada extremo hay un nodo y entre ellos puede haber otros. Mientras menor es λ, mayor es la frecuencia y el número de nodos.

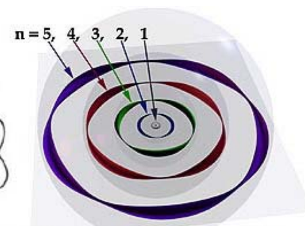
Estructura electrónica | *Estructura*

de Broglie

La dualidad onda-partícula de la luz no es exclusiva de esta, se manifiesta también en los e- , protones y neutrones.

Las trayectorias de los e- alrededor del núcleo se corresponden a las de ondas estacionarias ∴ el perímetro de las orbitas tiene que ser múltiplo de la λ asociada al movimiento del e-.

$$2\pi r = n\lambda$$



Diferentes órbitas diferente # de nodos

La longitud de onda será inversamente proporcional a la masa de la partícula

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{m\,v}}$$

v → velocidad

Estructura electrónica | *Estructura*

de Broglie

Calcular la longitud de onda de De Broglie (en nanómetros) asociada a una pelota de ping-pong de 2.5 g que viaja a una velocidad de 15.6 m/s

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{m\,v}}$$

$$\lambda = \frac{6.63\text{x}10^{-34}\,J\bullet s}{(2.5\text{x}10^{-3}kg)(15.6\frac{m}{s})} = 1.7\text{x}10^{-32}m$$

λ= 1.7 x 10^{-32} m = 1.7 x 10^{-23} nm

Recordando
1 átomo de carbono ~0.34 nm

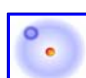
~10^{22} veces más pequeña

Imposible medir λ

En el mundo macroscópico el comportamiento ondulatorio de la materia no es observable

λ << dimensiones de interés

Mecánica Clásica



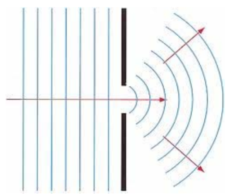
$\lambda \cong$ dimensiones de interés

~~Mecánica Clásica~~

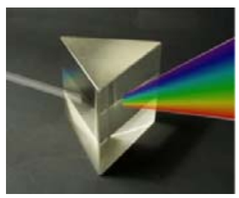
Mecánica Cuántica

Si el comportamiento ondulatorio de la materia no es observable en el mundo macroscópico…. entonces ¿cómo podemos estar seguros del comportamiento ondulatorio de la materia en el mundo microscópico?

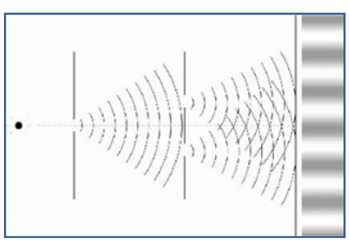
Sabemos que al pasar ondas por una rendija pequeña (tamaño similar a su longitud de onda) ocurre el fenómeno de difracción:

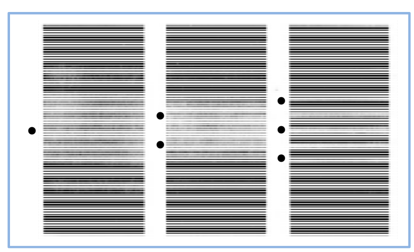


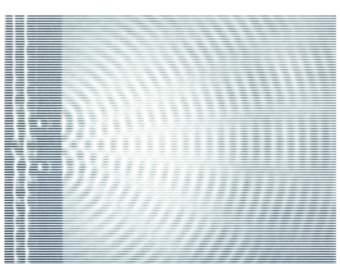
En el caso de la luz:

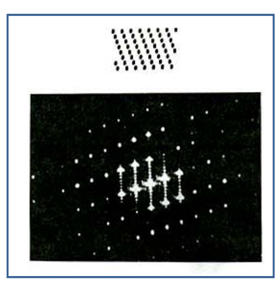


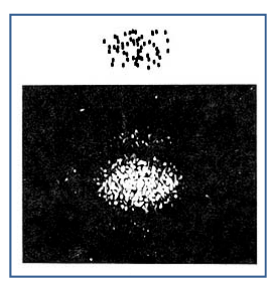
Cuando en lugar de una sola rendija (o ranura) hay varias, entonces se observa lo que se conoce como patrón de difracción y éste cambia dependiendo de cómo estén ubicadas las rendijas:





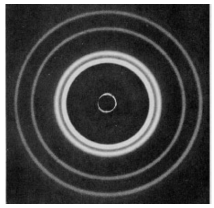




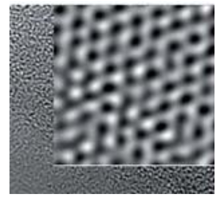


Estructura electrónica — *Estructura*

Rayos X

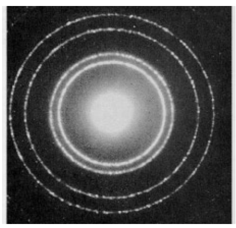


Patrón de difracción rayos X al pasar por una lámina de aluminio

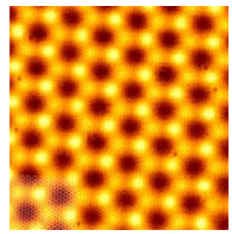


EDS o *EDX* (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) de una lámina de grafeno

Electrones



Patrón de difracción electrones al pasar por una lámina de aluminio



STM (Scanning Tunneling Microscopy) de una lámina de grafeno

Estructura electrónica — *Estructura*

Ejercicios

$$\lambda = \frac{h}{m\,\mathrm{v}}$$

1- Calcule la longitud de onda (en nm) de un electrón que tiene una velocidad de 2.17×10^{8} m/s (la masa del electrón es 9.11×10^{-28} g).

2- Calcule la longitud de onda (en nm) de una pelota de tenis, de masa 6.0×10^{-2} kg que viaja a 62 m/s.

3- Compare los resultados de los ejercicios anteriores.

4- Calcule la longitud de onda (en nm) de un átomo de H (masa = 1.674×10^{-27} kg) que se mueve a 7.0×10^{2} cm/s .

5- ¿A qué velocidad (en m/s) debe moverse un neutrón para exhibir una longitud de onda de 500 pm? (masa del neutrón = 1.675×10^{-24} g)

6- ¿En qué porción del espectro electromagnético se encuentran los casos anteriores?

$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s

$1\text{J} = 1\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$

La teoría de Bohr explicaba el espectro de emisión del H pero no podía explicar los espectros de emisión de átomos con más de un electrón como por ej. He y Li.

Aunque sí la de sus iones He+ y Li2+. Estos, como el H, tienen un solo e-. O sea la teoría de Bohr funciona para átomos parecidos al H o ***átomos hidrogenoides***.

Con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones surgió otro problema: ¿cómo precisar la posición de una onda?

Para objetos macroscópico esto no es un problema, por ejemplo para una pelota que se mueve siempre podemos calcular exactamente su posición, velocidad y dirección de movimiento. Pero…

¿Para un electrón, que tiene propiedades ondulatorias, podremos hacer lo mismo?

Una onda se extiende en el espacio, por lo tanto su posición no está definida con precisión, entonces querrá esto decir que es imposible conocer la posición de los electrones ???

Principio de incertidumbre

En 1927 Heisenberg concluyó que la doble naturaleza de las partículas subatómicas (onda-partícula) impone una limitación a la precisión con la que podemos medir simultáneamente ciertos pares de variables, como la posición y el momento (*p=mv*).

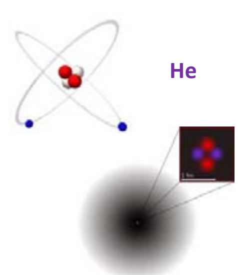
Werner Karl Heisenberg
(1901-1976)
físico alemán

Premio Nobel de Física (1932)

El producto de las incertidumbre asociada a dichas mediciones que tiene un valor mínimo: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

Una consecuencia directa de este principio es que no es adecuado imaginar a los electrones moviéndose en órbitas circulares bien definidas alrededor del núcleo como proponía Bohr.



Si determinamos la posición y el momento de una partícula cuántica (ej. e-), los resultados fluctúan en torno a valores medios y lo que cobra sentido es hablar de la probabilidad de encontrar al e- en una región del espacio, en lugar de hablar de su posición.

Mecánica Cuántica — *Estructura*

Principio de incertidumbre

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \qquad\qquad p = mv$$

Un cálculo simple demuestra las grandes implicaciones de este principio:

El electrón tiene una m = 9.11×10^{-31} kg, y se mueve en un átomo de H a una velocidad promedio de 5.11×10^{6} m/s. Supongamos que sabemos que la incertidumbre con la que conocemos la velocidad es del 1%, y que ésta es la única fuente importante de incertidumbre para el momento. Entonces:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) = \Delta x \cdot m\Delta v \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v}$$

$$\Delta x \geq \frac{\left(6.626\times10^{34}\,Js\right)}{4\pi\left(9.11\times10^{31}\,kg\right)\left(5\times10^{4}\,m/s\right)}$$

$$\Delta x \geq 1\times10^{-9}\,m$$

El diámetro del átomo de H es de aproximadamente 10^{-10} m

¡La incertidumbre en la posición del e- es mayor que el tamaño del átomo!

∴ Realmente no tenemos idea de la ubicación del e- dentro del átomo

Mecánica Cuántica — *Estructura*

La ecuación de Schrödinger

En 1926 Schrödinger, mediante un desarrollo matemático complejo, formuló una ecuación que describe el comportamiento y la energía de las partículas subatómicas (onda y partícula).

Es el análogo en mecánica cuántica a las leyes de Newton para la mecánica clásica (objetos macroscópicos)

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger
(1887-1961)
físico austriaco

Premio Nobel de Física (1933)

Resolver esta ecuación implica realizar cálculos avanzados que no se estudian este curso. Lo que sí es importante saber es que esta ecuación incorpora tanto el comportamiento de partícula (en términos de la m) como el de onda (mediante la ***función de onda*** Ψ).

La función de onda no tiene significado físico directo, pero su cuadrado (Ψ^2) es proporcional a la ***probabilidad*** de encontrar al e- en cierta región del espacio (alrededor del núcleo).

A Ψ^2 también se le llama ***densidad de probabilidad*** *o* ***distribución de densidad electrónica***.

Con la ecuación de Schrödinger nace una nueva era en la física y en la química, ya que dio origen a un nuevo campo: la ***mecánica cuántica*** o ***mecánica ondulatoria***.

Mecánica Cuántica — *Estructura*

La ecuación de Schrödinger

Expresión general simplificada $i\hbar \dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$

Expresión independiente del tiempo $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Reemplaza las trayectorias (enfoque clásico)
por funciones de onda (enfoque cuántico)

Las predicciones de la mecánica cuántica
tienen carácter probabilístico

Paradoja:

Mecánica Cuántica — *Estructura*

La interpretación probabilística de la mecánica cuántica fue difícil de aceptar, incluso por científicos que habían contribuido a su desarrollo.

Einstein: "Dios no juega a los dados con el Universo"

Bohr: "Einstein, deje de decirle a Dios lo que tiene que hacer"

"Dios no sólo juega a los dados con el Universo; sino que a veces los arroja donde no podemos verlos."

Stephen Hawking respondiendo a Einstein.

Mecánica Cuántica *Estructura*

Ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$\hat{H}$ Operador Hamiltoniano Operador de la energía

$$E = T + V$$
$$= \frac{1}{2}mv^2 + V \qquad p = mv \;\therefore\; v = \frac{p}{m}$$
$$= \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} + V \qquad \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$
$$E = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V$$
$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi + V\Psi$$
$$E\Psi = \Bigg(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V}_{\hat{H}}\Bigg)\Psi$$

En un átomo la V tiene 2 componentes como resultado de las interacciones electrostáticas entre cargas de diferente signo:

-atracciones núcleo – electrón

-repulsiones electrón – electrón

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}\right)\Psi = E\Psi$$

Soluciones: E y Ψ

Mecánica Cuántica *Estructura*

Modelo atómico de Schrödinger

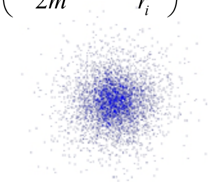
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right)\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

n- Número cuántico principal

l – número cuántico de momento angular

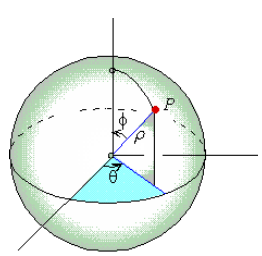
m_l - número cuántico magnético



H

Ψ^2

Consecuencia del movimiento restringido de los electrones en el átomo



ρ, r: radio

ϕ: angulo polar (latitud)

θ: angulo azimutal (longitud)

Cuarto número cuántico
Número cuántico de espín
m_s

Orbitales atómicos *Estructura*

Orbitales atómicos y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger es exacta para el átomo de H (y otros átomos hidrogenoides) y produce un conjunto de funciones de onda, con sus correspondientes energías. A estas funciones de onda se les conoce como ***orbitales***.

Un orbital atómico es la función de onda de un electrón en un átomo.

Esta función se corresponde a un espacio tridimensional (NO es una órbita).

Se emplean tres números cuánticos para describir cada orbital (n, ℓ, m_ℓ)

Número cuántico	Nombre	Valores	Define
n	principal	Números enteros positivos ≥1	Energía y tamaño del orbital
ℓ	angular o azimutal	Números enteros desde 0 hasta n-1	Forma del orbital
m_ℓ	magnético	Números enteros desde -ℓ hasta +ℓ Incluyendo 0	Orientación espacial del orbital

Cada orbital se etiqueta como: Ψ_{n,ℓ,m_ℓ}

$\ell = \mathbf{0} \rightarrow$ orbital **s**
$\ell = \mathbf{1} \rightarrow$ orbital **p**
$\ell = \mathbf{2} \rightarrow$ orbital **d**
$\ell = \mathbf{3} \rightarrow$ orbital **f**

Orbitales atómicos *Estructura*

Al conjunto de orbitales con igual n, se les llama ***capa electrónica***.
Ej. Todos los orbitales con n=3 pertenecen a la tercera capa

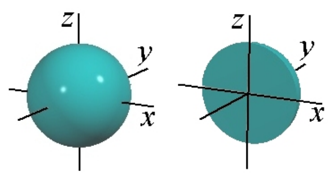
Cada capa está formada por ***subcapas*** (con igual valor de n y ℓ)
Ej. Los orbitales de la tercera capa con ℓ=2 (subcapa 3d)

El número de orbitales en cada subcapa viene dado por la cantidad de valores posibles de m_ℓ.

n	Posibles valores de ℓ	Subcapa	Posibles valores de $\mathbf{m}_\ell$	Número de orbitales en la subcapa	Número total de orbitales en la capa
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	
	1	2p	-1, 0, 1	3	4
3	0	3s	0	1	
	1	3p	-1, 0, 1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	9
4	0	4s	0	1	
	1	4p	-1, 0, 1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	16

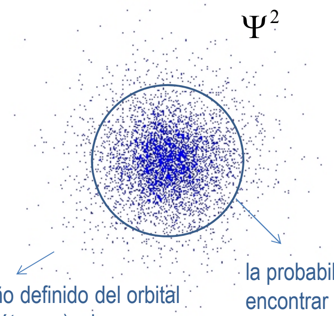
Orbitales atómicos *Estructura*

Orbitales **1s** **n=1, ℓ=0, m_ℓ=0**



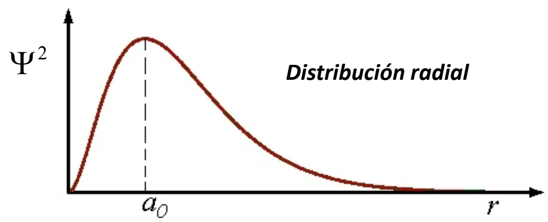
1 solo valor de m_ℓ, 1 sola orientación espacial

Ψ_{1s}



No se puede hablar de un tamaño definido del orbital (y por lo tanto tampoco para los átomos) y los bordes de la densidad electrónica son difusos.

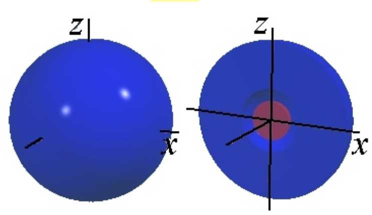
la probabilidad de encontrar al electrón dentro de una esfera de 100 pm es de 90%.

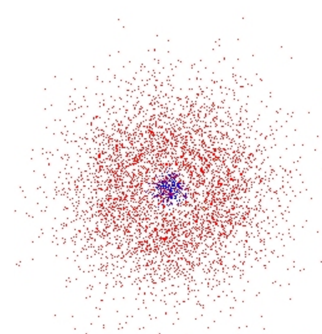


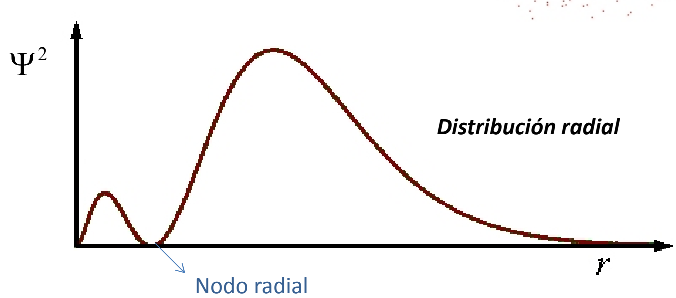
Orbitales atómicos *Estructura*

Orbitales **2s** **n=2, ℓ=0**

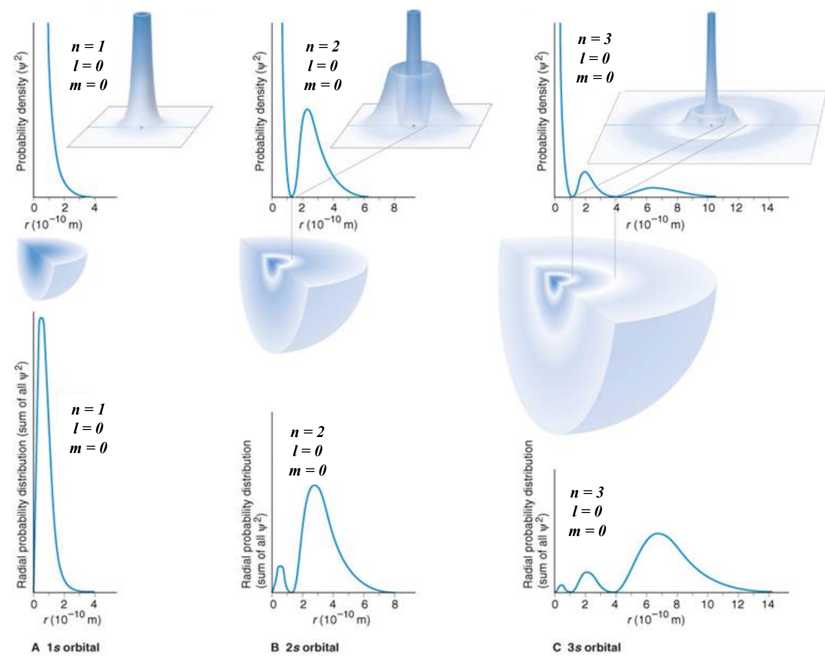
Ψ_{2s}







Orbitales atómicos | Estructura



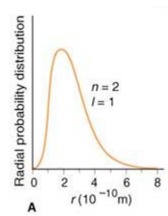
Orbitales atómicos | Estructura

Orbitales ***2p*** **n=2, ℓ= 1**

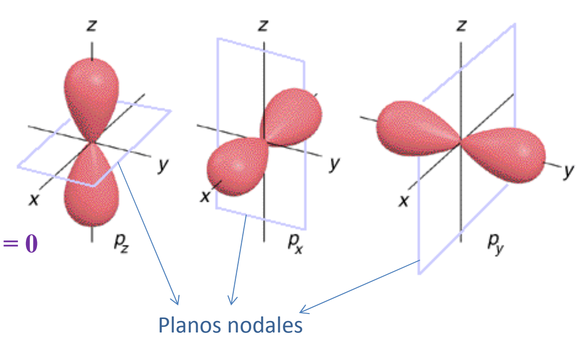
m_ℓ= -1, 0, 1

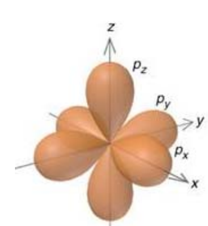
$\Psi_{2p,0}$ $\Psi_{2p,-1}$ $\Psi_{2p,1}$

3 valores de m_ℓ, 3 orientaciones espaciales



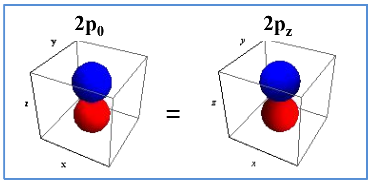
$m_\ell = 0$

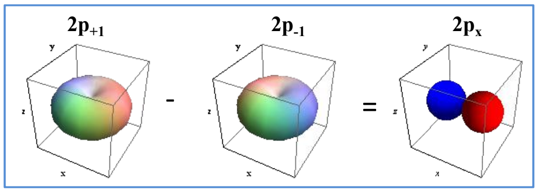


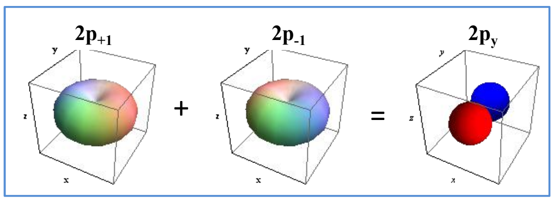


Orbitales atómicos *Estructura*

Orbitales **2p**







Las soluciones originales de la ecuación de Schrödinger para $\ell \geq 1$ (orbitales *p*, *d*,…) tienen términos imaginarios.

En Mecánica Cuántica si varias funciones degeneradas (que tienen la misma energía) son soluciones de la ecuación de Schrödinger sus combinaciones lineales también lo son:

$$\Psi_{CL} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3$$

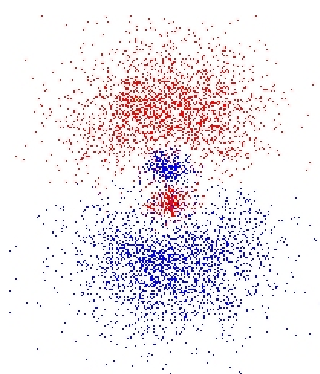
A efectos prácticos y de representación es conveniente usar combinaciones lineales de los orbitales p que sean funciones reales, así surgen los conocidos orbitales px, py y pz (en lugar de 2p-1, 2p0 y 2p1).

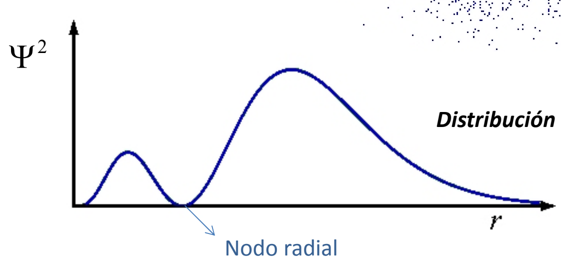
Orbitales atómicos *Estructura*

Orbitales

3p $n=3, \ell= 1$

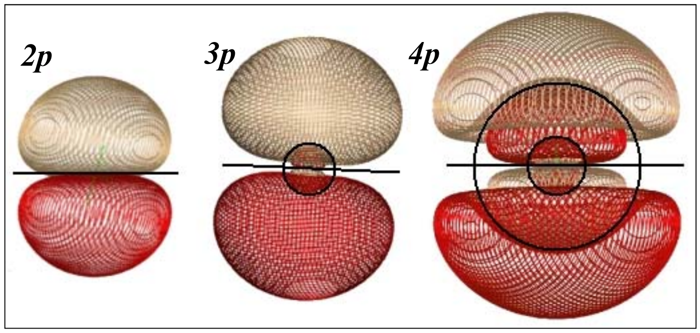
$m_\ell= -1, 0, 1$





Orbitales atómicos | Estructura

Orbitales p

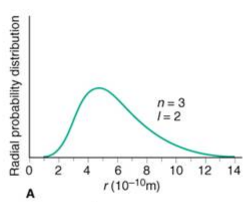


n=2
ℓ=1
nodos tot.=n-1=1
nodos no esf.=ℓ=1
nodos esf.=0

n=3
ℓ=1
nodos tot.=n-1=2
nodos no esf.=ℓ=1
nodos esf.=1

n=4
ℓ=1
nodos tot.=n-1=3
nodos no esf.=ℓ=1
nodos esf.=2

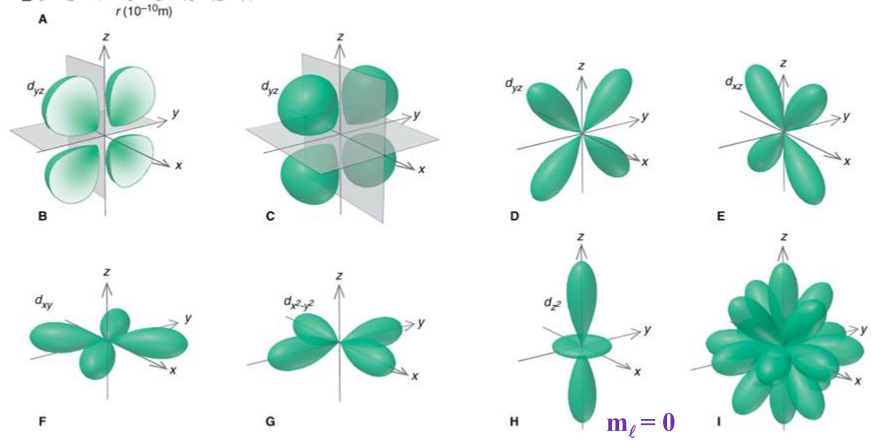
Orbitales atómicos | Estructura



3d **n=3, ℓ= 2**

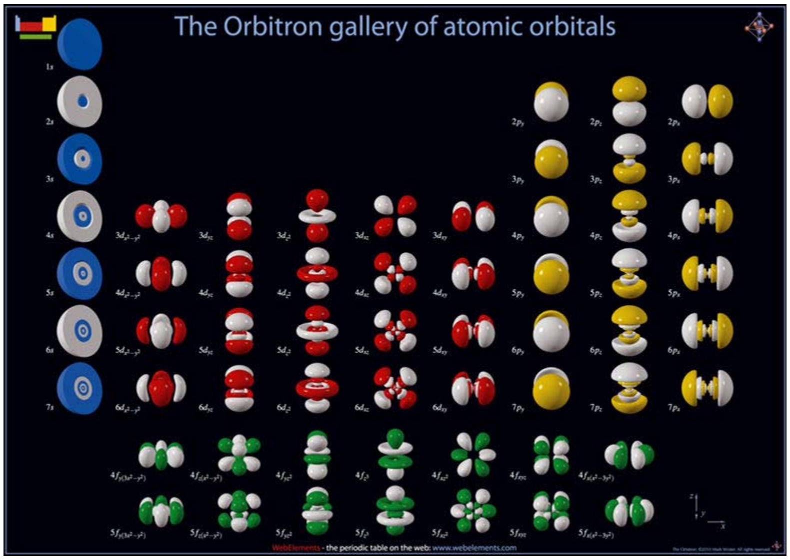
m_ℓ= -2, -1, 0, 1, 2

5 valores de m_ℓ, 5 orientaciones espaciales



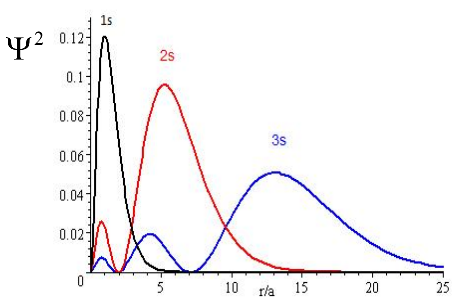
$m_\ell = 0$

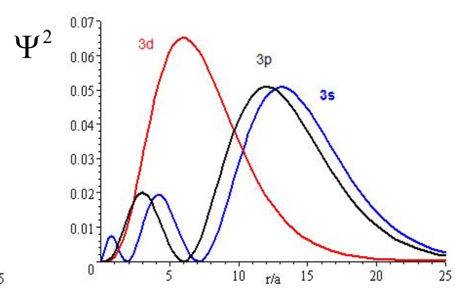
Orbitales atómicos *Estructura*



Galería de Orbitales Atómicos en la Universidad de Shefield:
http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/

Orbitales atómicos *Estructura*





A mayor número cuántico n, mayor es el radio de máxima probabilidad (más lejos del núcleo)

Para igual número cuántico n, a mayor número cuántico ℓ menor es el radio de máxima probabilidad (más cerca del núcleo)

Tamaño: por ej. 90% probabilidad

59.- Considera los siguientes niveles de energía de un átomo hipotético:

E_4 ________________ - 1.0 x 10^{-19} J,
E_3 ________________ - 5.0 x 10^{-19} J,
E_2 ________________ - 10 x 10^{-19} J,
E_1 ________________ - 15 x 10^{-19} J.

a) ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) del fotón requerido para excitar un electrón del nivel E_1 al nivel E_4?
b) ¿Cuál es la energía (en joules) que debe tener un fotón para excitar un electrón del nivel E_2 al nivel E_3?
c) Cuando un electrón baja del nivel E_3 al nivel E_1 se dice que el átomo experimenta una emisión. Calcula la longitud de onda del fotón emitido en este proceso.

60.- La energía necesaria para remover un electrón de un átomo es su energía de ionización. En términos del modelo atómico de Bohr, la ionización puede considerarse como el proceso en el que el electrón se mueve a una órbita de radio infinito. Por tanto, podemos calcular la energía de ionización de un átomo de hidrógeno en estado basal suponiendo que el electrón sufre una transición del estado n_i = 1 al estado n_f = infinito.

a) Calcula la energía de ionización del átomo de hidrógeno (en kJ/mol).
b) Determina la longitud de onda máxima de la luz que podría causar la ionización del átomo de hidrógeno.
c) ¿Se absorbe o se emite luz durante el proceso de ionización?
d) Calcula la energía de ionización (en kJ/mol) del hidrógeno en estado excitado con n_i = 2.

61.- Calcula la energía, frecuencia y longitud de onda de la radiación asociada a cada una de las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno:

a) De n = 5 a n = 2.
b) De n = 4 a n = 1.
c) De n = 2 a n = 6.

Indica la naturaleza de cada transición (absorción o emisión).

72.- Calcula la longitud de onda asociada a:

a) Un electrón (masa = 9.11x10^{-28} g) moviéndose a 100 km/s.
b) Un colibrí de 10 g moviéndose a 100 cm/s.
c) Una persona de 85 kg esquiando a 60 km/hr.
d) Un átomo de helio (masa = 4 uma) que tiene una velocidad de 1.5 x 10^5 m/s.
e) Considerando que longitudes de onda menores a 10^{-12} m (rayos gamma) son no detectables, ¿qué longitudes de onda de las arriba calculadas son detectables?

73.- La difracción de neutrones es una técnica importante para determinar las estructuras de las moléculas. Calcula la velocidad de un neutrón (masa = 1.0087 uma) que tiene una longitud de onda característica de 0.88 Å.

75.- En condiciones apropiadas, el molibdeno emite rayos X que tienen una longitud de onda característica de 0.771 Å. Estos rayos X se emplean en experimentos de difracción para determinar las estructuras de moléculas. ¿Con qué rapidez tendría que moverse un electrón (masa = 9.11x10^{-28} g) para tener la misma longitud de onda que estos rayos X?

Estructura

Problemario

UNIDAD 1

MECÁNICA CUÁNTICA Y ÁTOMOS HIDROGENOIDES

77.- ¿Qué es un orbital atómico? ¿En qué difiere un orbital atómico de una órbita?

78.- ¿Cuál es:

a) El valor mínimo de n para ℓ=3?

b) La letra usada para designar el subnivel con ℓ=3?

c) El número de electrones en un subnivel con ℓ=3?

d) El número de diferentes subcapas cuando n=4?

79.- Dar los valores de los números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ) y el número de orbitales en cada subnivel para:

a) 3p.
b) 3d.
c) 2d.
d) 5f.

80.- Conteste lo siguiente:

a) Escriba los valores posibles de ℓ y m_ℓ cuando n = 4.
b) Indique qué significa cada término de la expresión 3d.
c) ¿Qué subcapa está indicada por el conjunto de números cuánticos: n = 5, ℓ = 3, m_ℓ = -2?
d) ¿Cuál de las siguientes combinaciones de números cuánticos no es posible?

i) 3p ii) 2d iii) 1s